



**III Jornada de Actualización:
Higiene, Seguridad y Gestión de la Calidad en
Laboratorios de Análisis de Suelos Agropecuarios**



**Jornada de Cierre del Programa Nacional de
Interlaboratorios (PROINSA) - Ronda 2013**

Facultad de Ciencias Agrarias - Universidad Nacional de Rosario
25 de octubre de 2013

Variabilidad de resultados en los ensayos de laboratorio.

**Análisis de sus posibles causas en la determinación de
Capacidad de Intercambio Catiónico
y Cationes Intercambiables.**

Resultados Generales PROINSA

Me: Valor medio interlaboratorio

S*: Desviación Estándar Interlaboratorio

S*%: Desviación Estándar Interlaboratorio relativa porcentual

	Ronda 2011			Ronda 2012			Ronda 2013					
							Muestra A			Muestra B		
$\frac{\text{cmolc}}{\text{kg}}$	Me	S*	S* %	Me	S*	S* %	Me	S*	S* %	Me	S*	S* %
CIC	22,4	3,5	15,7	19,0	2,6	13,4	17,6	2,5	14,0	13,7	2,6	18,7
Ca²⁺	14,1	1,8	12,8	10,4	1,5	14,4	9,6	1,2	12,8	7,3	1,0	13,8
Mg²⁺	2,4	0,9	39,2	2,3	1,0	41,0	2,5	0,8	34,2	1,7	0,7	41,6
Na⁺	0,5	0,2	38,8	0,3	0,2	74,0	0,3	0,2	75,1	0,2	0,1	75,0
K⁺	1,9	0,3	18,3	1,8	0,3	18,3	1,9	0,3	17,6	1,1	0,3	24,3



$$Y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \nu_j + \delta_{ij} + u_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} g(\tau_i; \rho_i)$$

Efecto del i-ésimo protocolo

Efecto de la j-ésima sub muestra

Efecto interacción: i-ésimo protocolo, j-ésima submuestra

Efecto aleatorio del k-ésimo laboratorio confundido con el de la submuestra que recibe de la j-ésima muestra en el i-ésimo protocolo

Efecto aleatorio del k-ésimo laboratorio confundido con el de la submuestra que recibe de la j-ésima muestra en el i-ésimo protocolo confundido con el i-ésimo estado anímico del jefe del laboratorio cuando todo sale mal !!

Intercambio Catiónico ?

Es la propiedad que tienen algunos constituyentes del suelo de intercambiar cationes con la solución circundante, a través de una reacción **estequiométrica y reversible**.

Analíticamente se entiende como la **máxima capacidad** que tiene un suelo para adsorber cationes, mediante el intercambio estequiométrico y reversible, **en las condiciones establecidas por el ensayo**.

Se expresa en **meq / 100g** o **cmol₍₊₎ kg⁻¹** de suelo

Qué materiales tienen esa propiedad ?

Aquellos que poseen carga (-) en superficie.....

Arcillas

Permanentes

Cristalinas Grupo 1:1 ..Caolinita ..CIC 20 cmol (+) kg⁻¹
Grupo 2:1 ..Esmectitas e illias ...CIC 60 a 100 cmol (+) kg⁻¹

Amorfas....óxidos /hidróxidos de Fe y Al...

Variables
o pH
dependiente

Materia orgánica

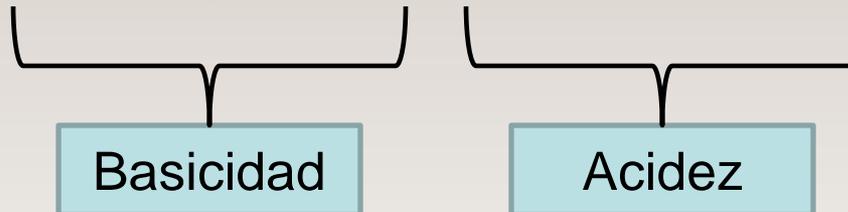
Humus.....100 a 200 cmol (+) kg⁻¹

Importancia agronómica

- Reserva y suministro de nutrientes
- Regulación del pH
- Adsorción de contaminantes

Cationes intercambiables (CI) Bases Intercambiables (BI) Capacidad de Intercambio Cationico (CIC)

CI : **Ca Mg Na K** **H Al Fe Mn etc...**

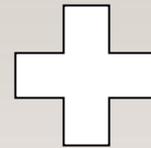


BI : **Ca Mg Na K**

$$\text{CIC} = \sum \text{CI} + \text{Acidez intercambiable}$$

Etapas del ensayo

EXTRACCIÓN



CUANTIFICACIÓN

1. Saturación del complejo de intercambio con un solo tipo de catión
2. (Extracción de Cl y por lo tanto de BI)
3. Eliminación de electrolitos
4. Desplazamiento del catión saturante

1. Determinación del catión saturante.
2. Determinación de Cl (especialmente Ca, Mg, Na y K)

ENSAYO “CIC”

Etapa de saturación y extracción de CI

Cación

- ✓ No ser “absorbido” por los componentes del suelo
- ✓ Estequiometricamente intercambiable
- ✓ Fácil de cuantificar
- ✓ No interferir en la determinación de los CI o BI

Anión acompañante (contra-ión)

- ✓ Formar sales solubles con los CI
- ✓ No interferir en la determinación de los CI
- ✓ Mantener el pH estable (hidrólisis)
- ✓ No solubilizar cationes de otras fuentes

ENSAYO "CIC"

Etapa de saturación y extracción de Cl

Concentración

- Mantener fuerza iónica constante
- Evitar la dispersión de los coloides

pH

- Constante (Tamponada)
- Variable en función al tipo de suelo (CICE)

Relación suelo:solución

- Superior a 1:25
- Suelos arenosos puede ser menor
- Suelos arcillosos 1:40

Tiempo de contacto

- Función del procedimiento utilizado



ENSAYO “CIC”

Etapa de eliminación del electrolito (lavado)

Solvente (Alcohol etílico)

- No polar
- Miscible en todas las proporciones con el agua
- pH neutro
- No dispersivo

Concentración:

- 96° o 70° ?

Relación suelo:solvente

- Superior a 1:25

Sistema de lavado

- Filtración
- Agitación-centrifugación



ENSAYO “CIC”

Etapa de extracción del catión saturante (adsorbido)

Solución desplazante

- Suficiente fuerza iónica
- No interferir con la determinación del catión saturante
- No dispersiva de los coloides del suelo

pH

- dependerá del catión saturante

Relación suelo:solución

- Superior a 1:25

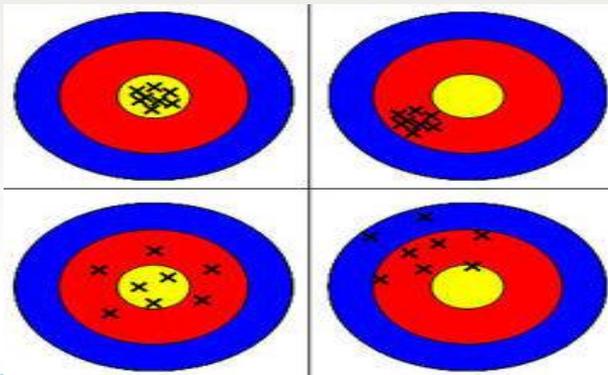
Tiempo de contacto

- Filtración
- Agitación-centrifugación



CIC Ronda 2013

	Muestra A		Muestra B	
	Valor medio	%Var	Valor medio	%Var
Interlab	17.7	14.0	13,6	18.7
Lab A	24,7	1,3	17,9	1,7
Lab B	13,6	1,5	8,6	0,2
Lab X	18.1	10.7	9,3	11,5



Errores sistemáticos

Errores aleatorios

Errores durante la pesada



Equipo adecuado

$1,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$

$1,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$

$1,000 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$



Equipo controlado



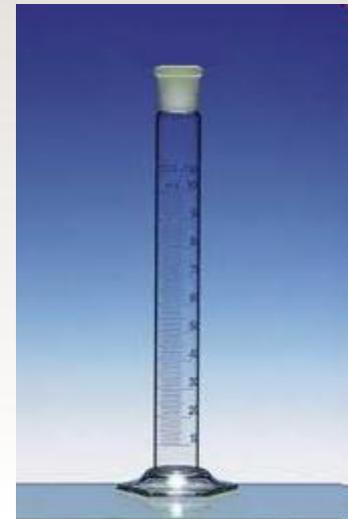
- VERIFICAR ?
- AJUSTAR ?
- CALIBRAR ?

..y al medir volúmenes



Elementos ajustados y calibrados

Elementos adecuados



W3110 - W3260

... o en los CÁLCULOS !!!!!



Ministerio de
Agricultura, Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación



.. durante la saturación..

Los sitios de intercambio no son completamente saturados

- el catión utilizado no desplaza a cationes fuertemente adsorbidos
- *El tiempo de contacto y relación suelo:solución no es el adecuado al tipo de suelo ensayado*
- *El catión es retenido por algunos constituyentes del suelo*
- la presencia de otros cationes compiten con el catión saturante (presencia de carbonatos, yeso, sales)

El pH de la solución saturante no fue controlado

especialmente en suelos que contienen apreciable cantidad de MO y arcillas de carga variables.

El sistema de extracción tiene fallas

- Formación de grietas o canales preferenciales
- Pérdida de material al separar la fases

...durante la eliminación del exceso de solución saturante

- El catión adsorbido puede ser intercambiado por H, producto de hidrólisis, o simplemente desplazado hacia la solución de lavado.
- En suelos con carbonatos la disolución del Ca/Mg pueden desplazar al catión adsorbido
- Puede perderse material fino, principalmente arcilla y MO, si no se mantiene el suelo floculado.

..durante el desplazamiento del catión saturante..

- El catión puede ser retenido por otros fenómenos de adsorción (precipitación, quimiosorción o fijación entre las láminas de arcilla) y luego liberado
- Se pueden extraer cationes no intercambiables desde otros materiales

Saturación : Soluciones sugeridas

□ **AcNH₄ a pH 7.0** (Schollemberger and Simon, 1945)

Suelos neutros a ligeramente ácidos sin carbonatos

□ **AcNa a pH 8.2** (Bower et al, 1952)

Suelos salinos, alcalinos con o sin carbonatos o neutros con pocos materiales intercambiables pH dependiente

□ **AcNa-NaCl-Etanol a pH 8.2** (Polemio and Rhoades, 1977)

Suelos de regiones áridas, con o sin carbonatos y yeso

□ **BaCl₂ – TEA a pH 8.2** (Mehlich, 1953)

Suelos muy ácidos.

Acetato de amonio pH 7 1M

Ventajas:

- Genera un buffer muy estable a pH 7
- Se determina con mucha facilidad y no produce interferencia en la evaluación de las BI.
- Con una concentración 1 M mantiene el suelo floculado.

Desventajas:

- En suelos con alto contenido de MO, o arcillas 1:1 el amonio no desplaza totalmente los H y Al.
- En suelos con arcillas expandibles (especialmente vermiculita y micas alteradas) el NH_4 puede quedar retenido
- Disuelve el Ca y Mg de los carbonatos.

Acetato de sodio 1M pH 8.2

Ventajas:

- No se fija entre las láminas de las arcillas (vermiculita)
- Se determina con mucha facilidad por fotometría de llama.
- Disuelve menor cantidad de Ca/Mg de los carbonatos

Desventajas

- pH de la solución menos estable
- Con altos contenidos de arcilla o MO el suelo tiende a dispersarse.
- Interfiere en la determinación de Na y K intercambiable

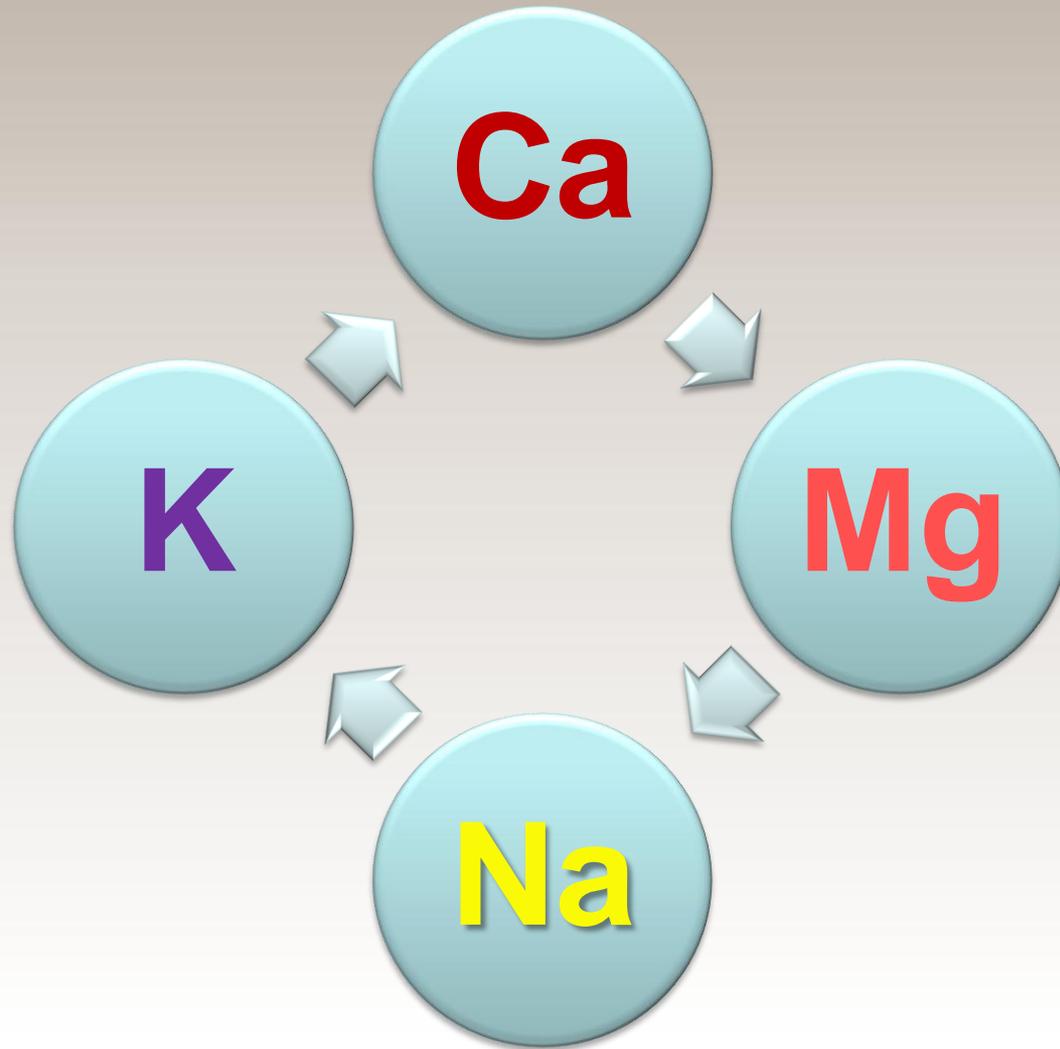
Cloruro de Bario, pH 8.2

Ventajas:

- Gran poder de desplazamiento
- No se fija entre las láminas de las arcillas
- Se determina con facilidad por AA.
- Bloquea las partículas de carbonatos

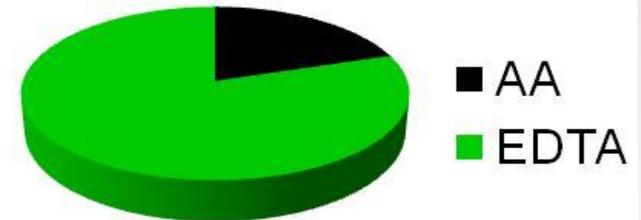
Desventajas

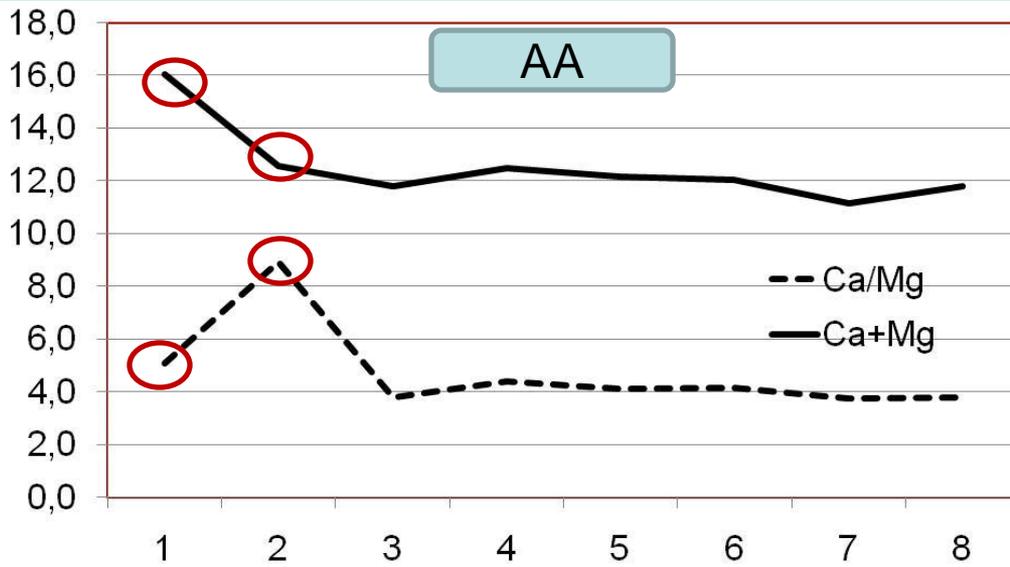
- Elemento tóxico (problemas con el uso y la disposición final)
- Da valores altos de CIC.
- Puede interferir en la determinación del Ca



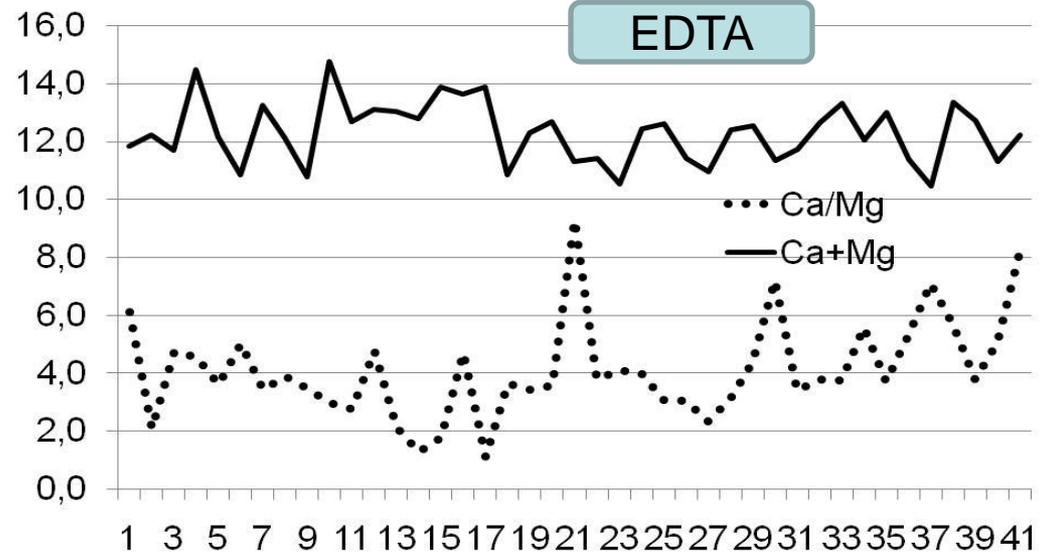
Ca y Mg (AA vs EDTA)

MUESTRA A			
		Ca/Mg	Ca+Mg
Interlab	P	4.6	12
	Lab X	32	12
	Lab Z	1	14
AA	P	4.7	12
	%Var	11.3	12,1
EDTA	P	4.1	12
	%Var	41,1	8,5





AA vs EDTA
Muestra A



Complexometría (EDTA)

Titulación por retorno

Se agrega solución de EDTA en exceso, se forma el complejo con el catión y luego se titula el exceso de EDTA (Ej Cr III)

Titulación indirecta

Utilizada para aniones, por ejemplo Sulfatos; se agrega un exceso de Ba, precipita el sulfato y luego se titula el exceso de Ba

Titulación por desplazamiento.

El complejo Cati3n – Indicador debe ser menos estable que el complejo Cati3n - EDTA

- El EDTA es un agente quelante tetradentado, **no selectivo**.
- Es conveniente usar sal disódica, pudiéndose secar a 80° C.
- Las soluciones de EDTA no **son patrón primario**, deben valorarse.
- Debe usarse agua libre de cationes
- Es conveniente **adicionar Mg** para mejorar el punto final cuando se usa el indicador Negro de Eriocromo T
- Las soluciones muy diluidas deben guardarse en frascos de polietileno (**evitar recipientes de vidrio**)

Interferentes

Cation	Log K	ppm	Elimina
Mg	8.7		pH >12.3
Mn	13.5	> 10	Carbamato
Fe II	14.2	> 20	KCN o pH > 10
Zn	16.2	> 5	KCN
Cd	16.5		KCN
Cu	18.4	> 2	KCN
Fe III	25.1		Ác. Ascórbico
Al			Trietanolamina

Indicadores

- ✓ No son estables en solución, por lo cual es conveniente preparar mezclas perfectamente porfirizadas con sales (NaCl, K₂SO₄)
- ✓ Son poco selectivos

Para Ca

MUREXIDA (purpurato de amonio)..rojo a azulvioleta

CALCON (solochrome dark blue) .rosa a azul

HHSNN o de Patton and Reeder ..rojo “vinoso” al azul

Para Ca + Mg

ERIOCROMO BLACK T (solochrome dark) ..rojo “vinoso” al azul

Titulación de Ca + Mg

1. Tomar una alícuota y agregar supresores de interferencia si fuera necesario. Dejar reposar unos minutos.
2. Realizar un ensayo en blanco para definir el punto final
3. Regular el pH a 10 con buffer $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ para mantener la estabilidad de los complejos EDTA-Ca y EDTA-Mg formados.
4. Agregar Indicador Negro de eriocromo T
5. Titular con EDTA hasta que el color rojo vinoso vire al azul (Cerca del punto final titular lentamente)

Titulación del Ca

1. Tomar una alícuota y agregar supresores de interferencia si fuera necesario. Dejar reposar unos minutos.
2. Regular el **pH a 12.5 – 13.0** con NaOH para precipitar cuantitativamente todo el Mg.
3. Agregar indicador (Murexina o HHSNN)
4. Titular **inmediatamente** con EDTA hasta viraje del indicador
5. Si reaparece el color inicial puede deberse a la solubilización del Mg

Para tener en cuenta

Regular perfectamente el pH

- efecto de la dilución al utilizar alícuotas variables

Determinar adecuadamente el punto final de la titulación

- Utilización del blanco de ensayo
- Experiencia del analista

Valorar periódicamente la solución de EDTA

- Conservación

Ca, Mg, Na y K por AA

Patrones correctamente preparados y conservados

- Reactivos patrones p.a.
- Evitar el vidrio, principalmente en los patrones de Na

Uso de supresores de interferencia

- La, Cs, Sr (Na+K)

Condiciones del Equipo

- Calidad de la señal de la LCH
- Alineación y altura de la llama
- Caudales de aire y acetileno
- Calidad de los gases (aire y acetileno)
- Caudal de succión en el capilar

Na y K por fotometría de llama

Rango dinámico del fotómetro

- Concentración medible de Na, generalmente, < a 10 ppm
- Definir LD y LC del fotómetro

Patrones de calibración

- Calidad de reactivos
- Conservación
- Supresores de ionización

Calibración del fotómetro

- Temperatura de la llama
- Caudal de succión
- Amplitud de la escala

Na y K

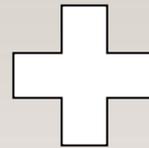
AA vs Fotometría de llama

MUESTRA A			
		Na	K
Interlab	P	0,35	1,9
	Lab X	2,4	3,3
	Lab Z	0.04	1.3
AA	P	0,16	1,8
	%Var	70	17
Fot	P	0,39	2,2
	%Var	127	68

Métodos basados en la comparación del analito problema con un patrón conocido

Resumiendo

EXTRACCIÓN



CUANTIFICACIÓN

Normalizar

Controlar

Por último, **No**
olvidarse de ...

*Participar en
Controles
Interlaboratorios*



*Implementar
BPL - SGC*



*Aplicar
protocolos
normalizados*



Muchas

Gracias!!!

Daniel Carreira

dcarreira@cni.inta.gov.ar

Inst. de Suelos - INTA



Ministerio de
Agricultura, Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación