

V Jornada Anual de Capacitación y Actualización

SAMLA 2015



Metodología Analíticas y Seguridad en Laboratorios de Análisis de Suelos Agropecuarios

NITRATOS

Despejando dudas

Zavalla, 9 de octubre de 2015



Ministerio de
Agricultura, Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación

Objetivo

Analizar los resultados obtenidos mediante distintas técnicas, evaluar la influencia de las mismas sobre la variabilidad en los resultados y las posibles acciones correctivas.

NITRATOS



Muy variable



Muy utilizado



Muestreo



Conservación



Acondicionamiento

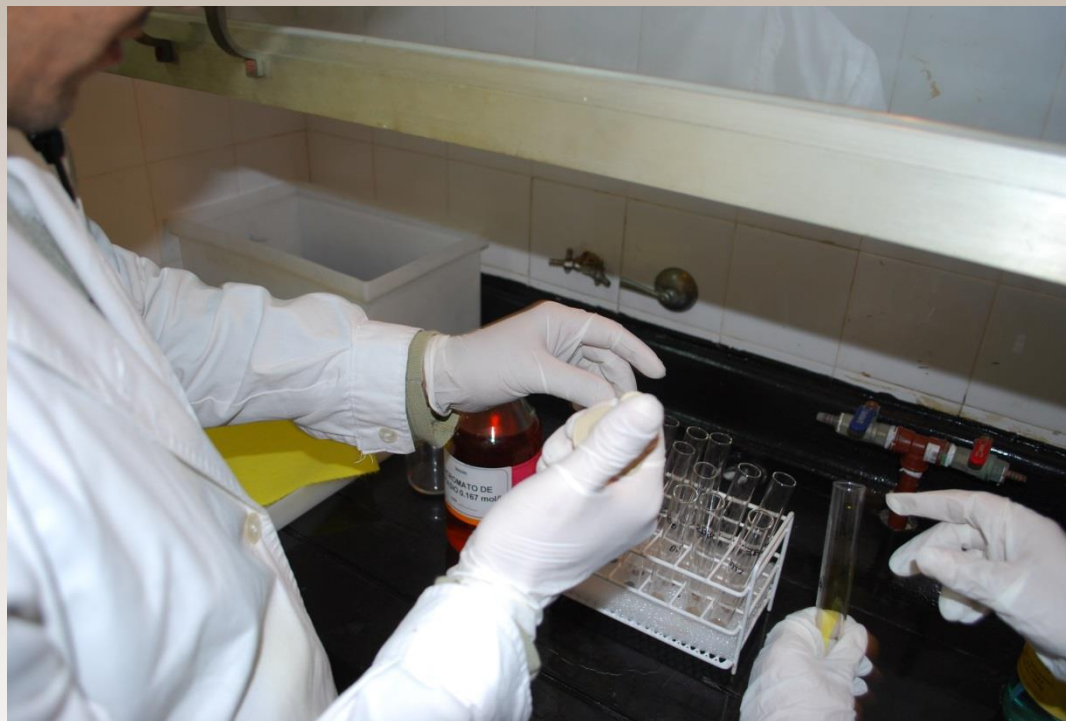


Comparaciones Interlaboratorios



Nitratos PROINSA 2014	
Muestras	CV (%)
A	2,5
B	4,2





Ensayos



Ministerio de
Agricultura, Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación

INFORME FINAL

RONDA INTERLABORATORIO PARA ANÁLISIS DE SUELOS AGROPECUARIOS

NOVIEMBRE DE 2014

Fecha de emisión: 25 de Noviembre de 2014



Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial



AACS
ASOCIACION ARGENTINA
DE CIENTIFICOS Y PROFESIONALES
DE LA SUELO



Página 1 de 133

Resultados



Ministerio de
Agricultura, Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación

PROINSA

NITRATOS

	2011	2012	2013		2014	
Estadísticos Descriptivos			Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B
Prom. interlab. - mg/kg	43,5	19,9	122,6	154,4	18,5	61,6
S - Desv. Est. mg/kg	12,7	12,2	65,5	87,7	10,9	14,7
Srel. / CV Desv. Est. Rel. %	29,3	61,5	53,5	56,8	58,6	23,8

Tabla 1 A

Datos enviados por los participantes - Muestra A

Part. N°	Nitratos (muestra seca) (mg/kg)				Dato 1	Dato 2	Dato 3
	Dato 1	Dato 2	Dato 3				
1	92,77	86,12	81,34				
2	16,35	16,35	19	35	13,68	13,98	14,24
3	72	70	71	36	17,9	15,9	18,3
4	4,3	4	4,3	37	15,53	15,35	14,48
5	16,1	15,65	17	38	np	np	np
6	12,9	12,4	14,6	39	10,3	10,4	10,4
7	36,48	28,16	29,86	40	11	11	11
8	32,6	22,15	21,56	41	71,60076	69,43104	73,77048
9	18,48	19,74	20,3	42	np	np	np
10	60	63	59	43	33,8	31	32,3
11	9,82	9,36	10,82	44	23,9	24,4	23,5
				45	18	18	22
				46	np	np	
							56
							57
							58
							59
							60
							61
							62
							63
							64
							65
							66
							67
							68

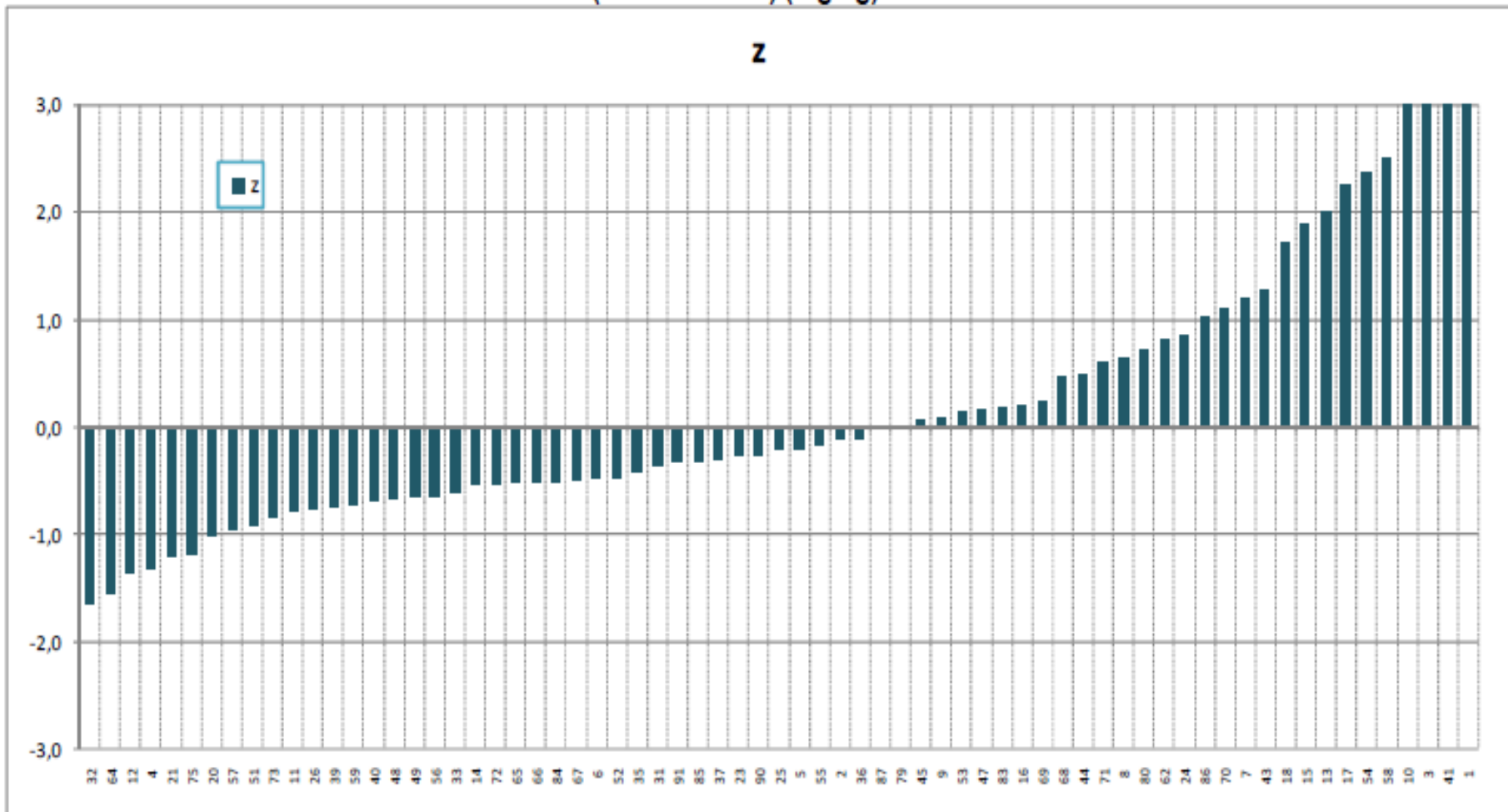
Tabla 1 E

Datos enviados por los participantes - Muestra B

Part. N°	Nitratos (muestra seca) (mg/kg)		
	Dato 1	Dato 2	Dato 3
1	61,99	69,96	64,21
2	68,06	65,41	68,06
3	76	74	74
4	48,9	47,6	52,6
5	68,98	70,59	71,58
6	56,2	55,1	54,5
7	105,55	106,92	108,21
8	56,09	64,01	66,02
9	48,18	47,56	45,05
10	72	77	75
11	48,27	53,88	51,79
12	41,24	44,22	44,16
13	50,79	61,17	53,44
14	51,25	55,02	51,92
15	99,159	99,602	100,93
16	66	66	68
17	76,7	110,6	98
18	104,3	99	101,2

30	np	np	np
31	67	70	69
32	1,4	1,4	1,6
33	58,77	58,25	58,1
34	np	np	np
35	59,75	60,26	61,23
36	64,8	63,1	63,2
37	58,9	58,12	57,96
38	np	np	np
39	62,8	66,8	66
40	45	36	38
41	75,940 2	80,27964	78,10992
42	np	np	np
43	54,9	57,1	60,3
44	77,5	80,2	79,7
45	44	44	49
46	np	np	np
47	65,42	65,42	65,42
48	53,7	59,56	52,6
49	64,860 085	65,68109 87	64,86008 5
50	np	np	np
51	59,767	60,932	66,672
52	10,25	10,5	10
53	73,7	78,2	77,9
54	89,4	87,3	90,1
55	63,92	64,45	64,19
56	58,4	63,54	63,82
57	55,6	58,3	58
58	96,17	93,31	97,96
59	61,5	58	57

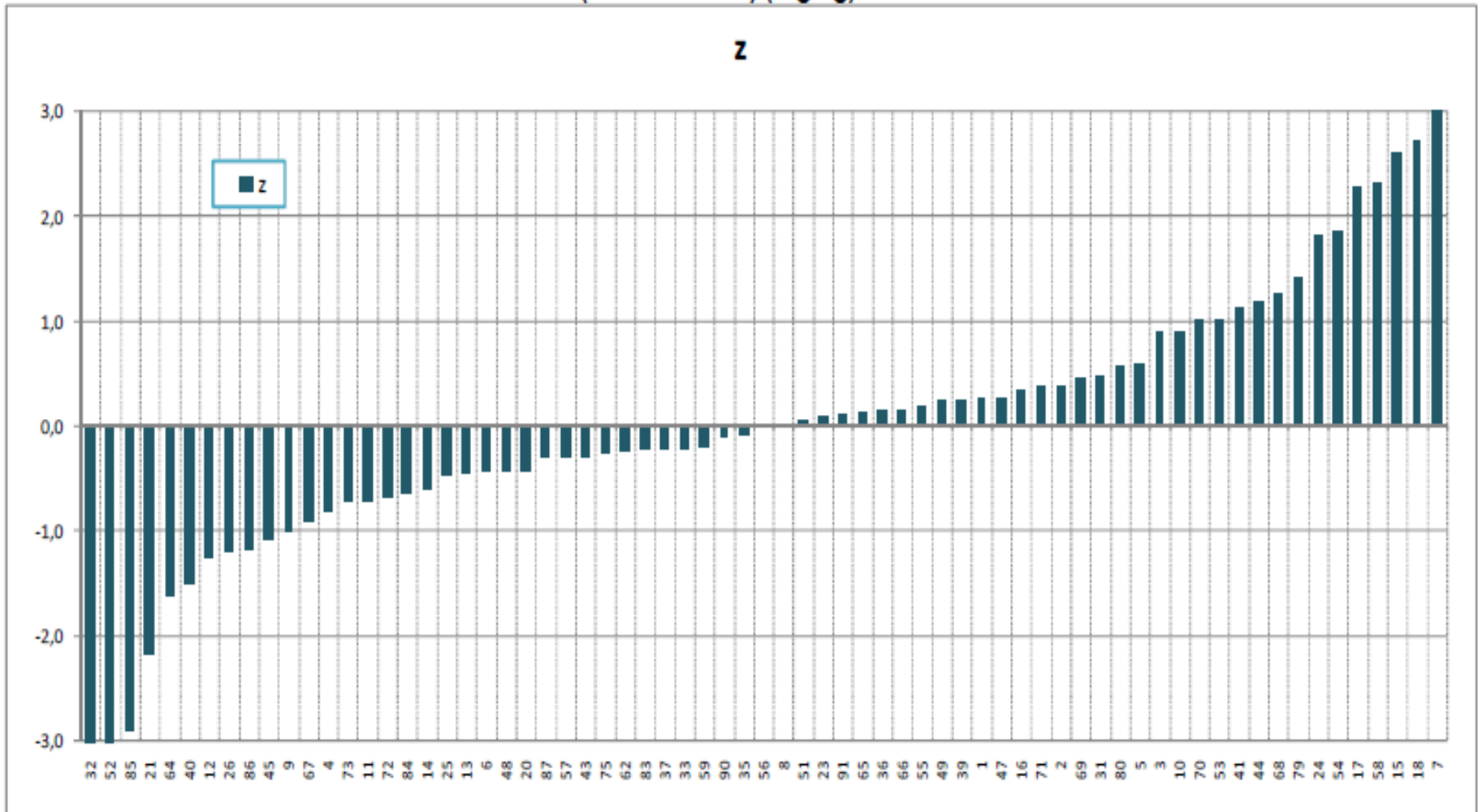
Gráfico 8 B
Parámetro z
Nitratos (muestra seca) (mg/kg) – Muestra A



Datos que exceden los límites del gráfico

Part. N°	z	Part. N°	z
10	3,9	41	4,9
3	4,8	1	6,3

Gráfico 18 B
 Parámetro z
 Nitratos (muestra seca) (mg/kg) – Muestra B



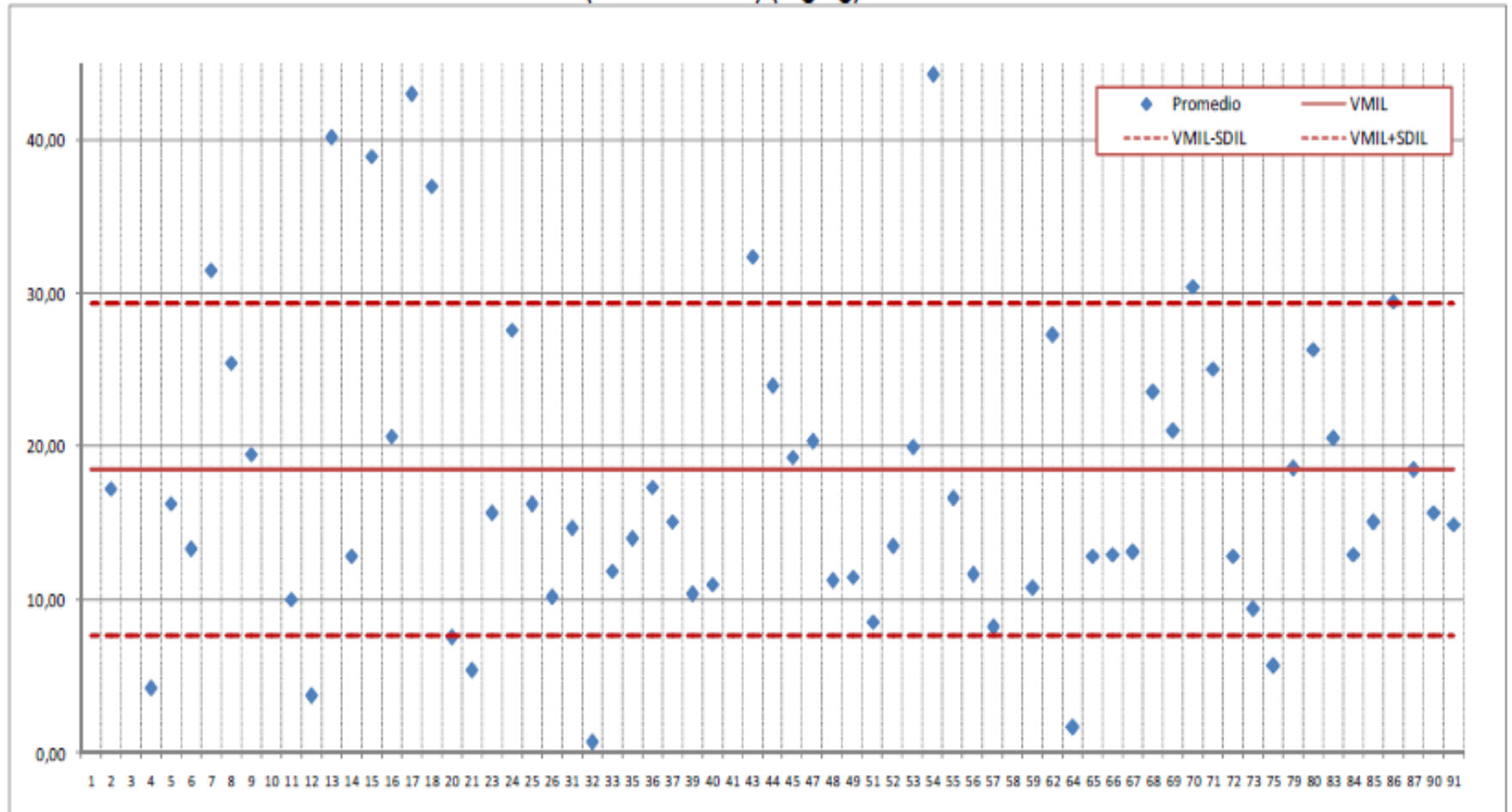
Datos que exceden los límites del gráfico

Part. N°	z	Part. N°	z
32	-4,1	7	3,1
52	-3,5		

PARÁMETRO	Muestra	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$
Nitratos (muestra seca)(mg/kg)	A	89,9%	4,3%	5,8%
	B	87,0%	8,7%	4,3%

¿Cuál es el problema?

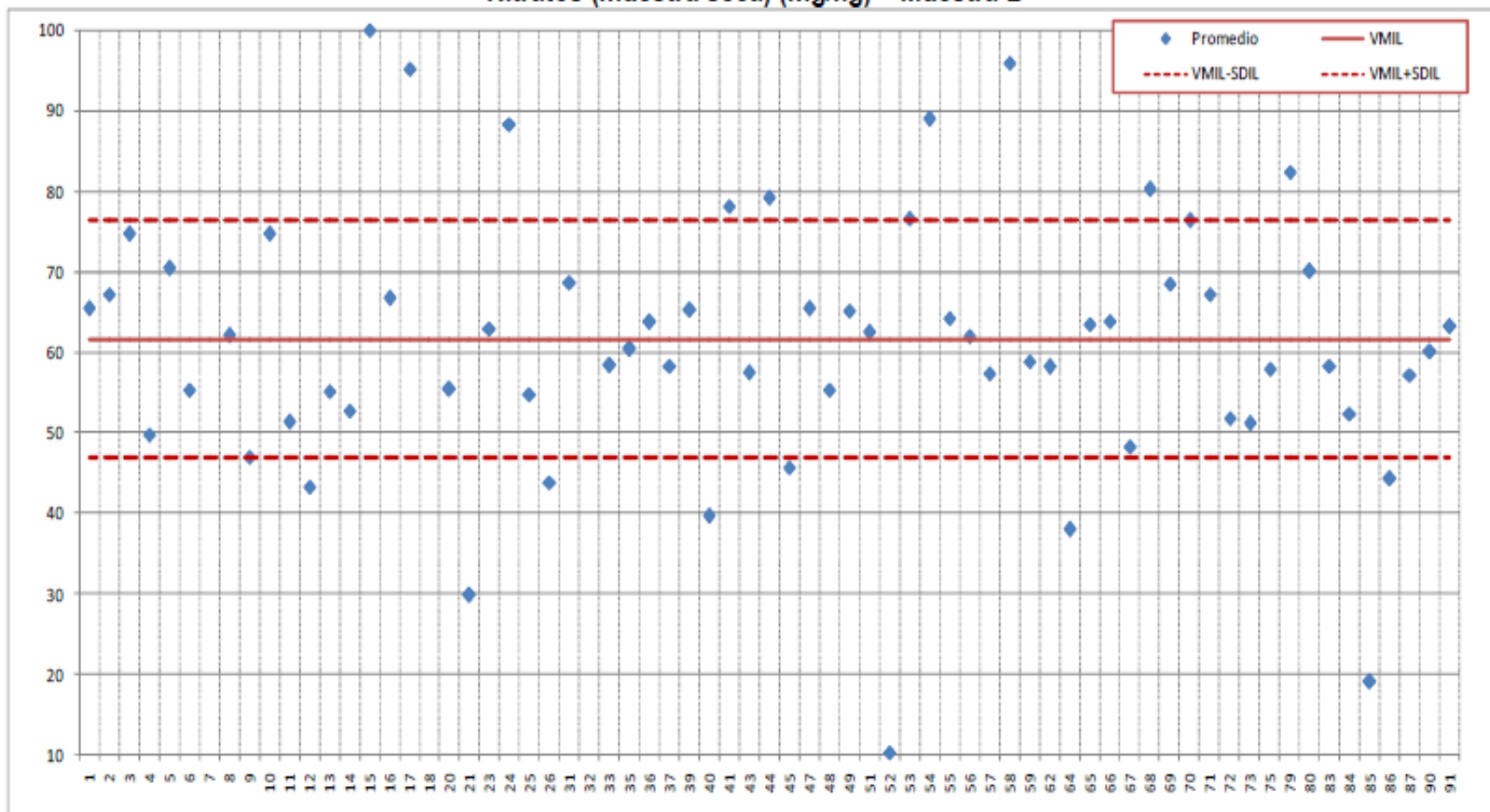
Gráfico 8
Datos enviados por los participantes
Nitratos (muestra seca) (mg/kg) – Muestra A



Datos que exceden los límites del gráfico

Part. N°	Promedio	Part. N°	Promedio
1	86,74	41	71,60
3	71,00	58	45,70
10	60,67		

Gráfico 18
Datos enviados por los participantes
Nitratos (muestra seca) (mg/kg) – Muestra B



Datos que exceden los límites del gráfico

Part. N°	Promedio
7	106,89
18	101,50
32	1,47

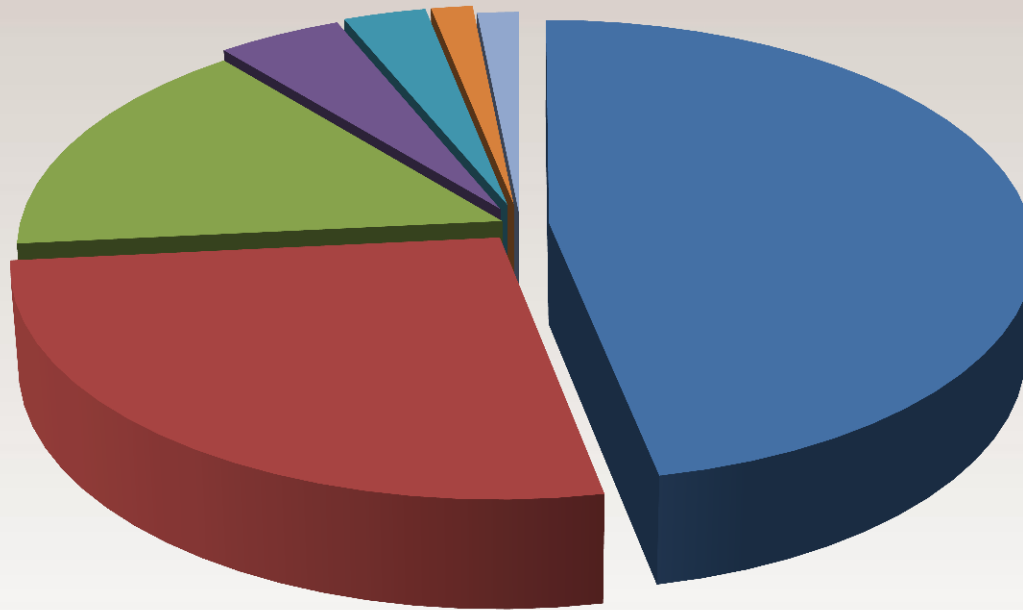
¿Dónde está el problema?



...en el laboratorio

Ronda 2014

Métodos Utilizados



FDS	46,9 %
SNEDD	26,6 %
Bremner	15,6 %
Elect. Select.	4,7 %
Ác. Cromot.	3,1 %
Reduc. Cd	1,6 %
Espect. UV	1,6 %

Concordancia de Métodos

FDS

SNEDD

Destilación Bremner

Concordancia de Métodos

Acondicionamiento

Seco / Húmedo

Conservación / Secado

T° / t

Tamiz

0,5 / 2 / 4 / 8 mm

No Considerados

Concordancia de Métodos

EXTRACCIÓN

Relación suelo/ext.	Masa suelo	Extractantes	Capacidad recipiente	Cond. Agitado	Tiempo agitado (min)
1:2,5	1	K ₂ SO ₄ 0,1N	15	vaivén	1
1:3	5	K ₂ SO ₄ 5N	20	36 rotat.	2 a 5
1:4	10	K ₂ SO ₄ 4%	25	40	5
1:5	20	CuSO ₄ 0,25%	30	42	10
1:10	25	CuSO ₄ 0,25%+H ₃ BO ₃ 0,01M	50	49	15
	40	CuSO ₄ 0,01M+MgCO ₃ +Ca(OH) ₂	100	120	20
	50	CuSO ₄ 0,01M+Ag ₂ SO ₄ 0,06%	125	130	30
		CaSO ₄ 0,5%	200	120/140	35
		CaSO ₄ 1,2%	250	160 g/m	60
		H ₂ O	350	170 g/m	
		CIK 1M	475	180 g/m	
		CIK 2M	500	190 g/m	
			1000	200 g/m	
				180/220 g/m	
				no regula	

Concordancia de Métodos

SEPARACIÓN

Decantación

Centrifugado

Filtrado

Concordancia de Métodos

CUANTIFICACIÓN

DESTILACIÓN		COLORIMETRIA		
DESTILADOR	CONDICIONES	REACTIVOS		LECTURA
Distintos equipos	20'' - 100 ml	FDS	Fenol, H ₂ SO ₄ , NaOH ó NH ₄ OH	5´
(Buchi, Foss,	90'' - 20 ml	FDS	Fenol, H ₂ SO ₄ , conc. y fumante, NaOH 25%	6´
Tecator, Velp)	3´ - 50 ml	FDS	Fenol, H ₂ SO ₄ , NaOH 30 %	10´
Bremner	3,5´ - 100 ml	FDS	Fenol, H ₂ SO ₄ , NaOH 40 %	15´
Arrastre vapor	5´ - 30 ml	FDS	Fenol, H ₂ SO ₄ , NaOH, Ca(OH) ₂ , MgCO ₃	20´
	5´ - 50/60 ml	FDS	Fenol, H ₂ SO ₄ , NH ₄ OH 1:1	30´
	7´	FDS	Fenol, H ₂ SO ₄ , concentrado y fumante, NH ₃	40´
				45´
				60´
		SNEDD	SNEDD, NaOH, Sulfato de hidracina	instantáneo
		SNEDD	SNEDD, CaSO ₄ , Ca(OH) ₂	20´enfriado
		SNEDD	SNEDD, NaOH, Sulfato de hidracina, CuSO ₄	30´ a 3-4 hs
				20´ a 1 hora

Concordancia de Métodos

FDS

SNEDD

Destilación Bremner

¿¿¿Qué versión???

Concordancia de Métodos

Método de Ensayo

Extracción



Cuantificación



Cálculos

Extracción

Recipiente

Tubo (50 ml) - **Frasco** (250 ml)

Tiempos de Agitado

30 y 60 minutos

Relación de Extracción

1 : 2.5 - 1 : 5 - 1 : 10

Extractantes

KCl 2M / KCl 1M / K₂SO₄ 0,05M / CuSO₄ – H₃BO₃

Destilación Bremner

¿Por qué Bremner?

Método de Referencia

Económico, simple y seguro

No presenta interferencias provenientes de constituyentes del suelo

Aplicable a suelos neutros, ácidos o alcalinos

Permite cuantificar NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ en la misma alícuota

Aplicable a extractos coloreados

Aplicable a cualquiera de los extractantes a investigar

Recipiente

NO_3^- - Bremner - KCl 2M - 1:5 - 60'
(mg/kg)

Tubo 50 ml (8g suelo : 40 ml)	Frasco 250 ml (10g suelo:50 ml)	Tubo/Frasco
7,4	7,1	1,03
138,5	169,4	0,82
166,6	205,4	0,81
74,1	87,4	0,85
103,6	120,0	0,86
16,5	21,8	0,76
19,1	21,0	0,91
29,5	37,3	0,79
		Promedio 0,85

Extractante	Suelos								Relación extracción	Tiempo de agitación	T° extracción
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8			
KCl 1M									1:2.5	30'	20 - 30°C
KCl 2M											
K ₂ SO ₄ 0.05M											
CuSO ₄ 0.25% + H ₃ BO ₃ 0.01M											
H ₂ O											
KCl 1M									1:5		
KCl 2M											
K ₂ SO ₄ 0.05M											
CuSO ₄ 0.25% + H ₃ BO ₃ 0.01M											
H ₂ O											
KCl 1M									1:10		
KCl 2M											
K ₂ SO ₄ 0.05M											
CuSO ₄ 0.25% + H ₃ BO ₃ 0.01M											
H ₂ O											
KCl 1M									1:2.5	60'	
KCl 2M											
K ₂ SO ₄ 0.05M											
CuSO ₄ 0.25% + H ₃ BO ₃ 0.01M											
H ₂ O											
KCl 1M									1:5		
KCl 2M											
K ₂ SO ₄ 0.05M											
CuSO ₄ 0.25% + H ₃ BO ₃ 0.01M											
H ₂ O											
KCl 1M									1:10		
KCl 2M											
K ₂ SO ₄ 0.05M											
CuSO ₄ 0.25% + H ₃ BO ₃ 0.01M											
H ₂ O											

Destilación

Bremner

Extracción

Suelos	Relación de extracción (Agitado 60´)								
	1 : 5			1 : 2,5			1:10		
	X	S	CV	X	S	CV	X	S	CV
	Nitrato (mg/Kg)								
Paraná	7,4	1,2	15,6	7,3	0,9	12,3	8,3	0,9	10,8
M. Juárez	138,5	2,7	2,0	147,7	8,5	5,8	151,4	3,2	2,1
Oliveros	166,6	1,6	1,0	173,0	2,7	1,6	174,1	7,8	4,5
Gral. Villegas	74,1	5,3	7,1	69,5	4,5	6,4	76,5	7,6	10,0
Balcarce	103,6	2,5	2,4	102,9	7,4	7,2	99,7	15,7	15,7
Pergamino	16,5	0,9	5,4	17,7	1,2	6,7	17,6	8,0	17,8
Bariloche	19,1	1,2	6,2	20,4	1,8	9,0	20,2	2,7	13,3
Castelar	29,5	2,1	7,0	32,4	3,9	12,0	33,1	3,2	9,8
Promedios	69,4		5,8	71,4		10,5	72,7		7,6

Extracción

Suelos	Relación de extracción (Agitado 30´)								
	1 : 5			1 : 2,5			1:10		
	X	S	CV	X	S	CV	X	S	CV
	Nitrato (mg/Kg)								
Paraná	6,7	1,2	17,6	8,0	0,5	5,6	7,4	0,6	8,2
M. Juárez	135,0	3,9	2,9	131,1	3,5	2,7	121,9	7,0	5,7
Oliveros	175,7	2,4	1,3	169,9	7,2	4,2	162,8	1,6	1,0
Gral. Villegas	72,1	2,8	3,9	64,1	4,3	6,7	65,1	1,6	2,4
Balcarce	98,6	1,2	1,2	99,1	1,6	1,6	109,5	2,4	2,2
Pergamino	16,9	1,6	9,5	19,0	3,0	15,9	23,3	1,6	6,7
Bariloche	17,6	1,6	9,2	19,2	0,2	1,2	16,0	0,9	5,6
Castelar	23,3	1,6	6,7	25,2	1,0	4,1	23,3	3,1	13,3
Promedios	68,2		6,5	66,9		5,6	66,2		5,2

Extracción

Suelos	Extractantes (1:5 – 60´)										
	KCl 2M		KCl 1 M		K ₂ SO ₄		SNEDD		X	S	CV
	X	S	X	S	X	S	X	S			
	mg/Kg								mg/Kg	mg/Kg	%
M. Juárez	138,5	2,7	134,7	5,0	143,9	7,7	137,4	4,3	138,6	4,5	3,3
Oliveros	166,6	1,5	185,7	5,0	179,3	9,2	172,1	5,1	175,9	10,3	5,8
Gral. Villegas	74,1	5,3	68,5	0,4	75,5	6,3	72,1	4,8	72,5	2,8	3,9
Balcarce	103,6	2,5	99,3	4,0	105,4	3,6	104,1	1,2	103,1	2,6	2,5
Pergamino	16,5	0,9	19,9	3,2	23,3	1,6	17,8	1,5	19,4	2,7	13,7
Bariloche	19,1	1,2	19,1	0,4	25,6	1,3	15,0	1,2	19,7	4,4	22,5
Castelar	29,5	2,1	33,6	1,2	30,0	2,9	33,0	1,9	31,5	1,8	5,8

Extracción

Recipiente

Tubo (50 ml) - **Frasco** (250 ml)

Tiempos de Agitado

30 y 60 minutos

Relación de Extracción

1 : 2.5 - 1 : 5 - 1 : 10

Extractantes

KCl 2M / KCl 1M / K₂SO₄ 0,05M / CuSO₄ – H₃BO₃

Destilación Bremner

Cuantificación

Suelos	Métodos (relación 1:5)								
	Bremner (KCl 2M)			SNEDD (CuSO ₄ - H ₃ BO ₃)			FDS (K ₂ SO ₄)		
	X	S	CV	X	S	CV	X	S	CV
	Nitrato (mg/Kg)								
M. Juárez	138,5	2,7	2,0	141,5	1,5	1,0	137,4	7,3	5,3
Oliveros	166,6	1,5	0,9	162,0	4,6	2,9	174,9	2,1	1,2
Gral. Villegas	74,1	5,3	7,1	75,2	2,0	2,6	71,1	0,8	1,2
Balcarce	103,6	2,5	2,4	100,9	6,3	6,2	102,1	2,0	2,0
Pergamino	16,5	0,9	5,4	18,0	1,3	7,1	19,8	0,8	4,2
Bariloche	19,1	1,2	6,2	18,0	1,1	6,1	12,2	0,8	6,8
Castelar	29,5	2,1	7,0	31,5	2,4	7,5	31,9	1,8	5,5
CV Promedio			4,4			4,8			3,7



Cálculos

➤ Fenol disulfónico

➔ Colorimetría

➤ SNEDD

➤ Bremner

➔ Titulación

Errores

Condiciones analíticas

Extracción

Quantificación

Cálculos e informe

Condiciones Analíticas

Reactivos

Controles

Materiales de Referencia

Materiales y Equipos

Condiciones ambientales

Reactivos

Calidad

Condiciones de Conservación

Caducidad

BLANCO

Método de Ensayo

Extracción

Medidas seguras de masa y volumen

Métodos de Ensayo

Cuantificación

Colorimetría

Ácido Fenoldisulfónico

Alícuota del Extracto

Deseccación

Agregado del Ácido

Reacción con el residuo seco

Alcalinización

Reposo

Curva y Lectura en Espectrofotómetro

Colorimetría

SNEDD

Alícuota del Extracto

Agregado del catalizador y reductor

Incubación (t y T)

Formación del Azocompuesto

Reposo

Curva y Lectura en Espectrofotómetro

Destilación - Titulación

Destilación

Limpieza y condiciones del destilador

Blancos / Ácido bórico

Estándar

Alícuota del Extracto

Condición de los reactivos

Flujos (generación de vapor – agua fría)

Destilación - Titulación

Titulación

Título del ácido

Volumen titulado

Indicador

Punto final del viraje / Blanco

Recuperación

CÁLCULOS / INFORME

N-NO₃⁻ ó NO₃⁻

Unidades

Decimales

Software

CÁLCULOS / INFORME

RESULTADOS – MUESTRAS PROINSA						
Ensayo	Muestra A			Muestra B		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
Carbono <u>org.</u> oxidable (g/100g) ³						
Nitrógeno total (g/100g)						
Fósforo extraíble (mg/kg)						
Cap. inter. catiónico (<u>cmolc</u> /kg)						
Ca ²⁺ (<u>cmolc</u> /kg)						
Mg ²⁺ (<u>cmolc</u> /kg)						
Na ⁺ (<u>cmolc</u> /kg)						
K ⁺ (<u>cmolc</u> /kg)						
pH 1:2,5 (agua)						
Nitratos (muestra seca) (mg/kg) ⁴						

³Registre el valor de carbono orgánico oxidable obtenido sin incluir ningún tipo de factor de corrección.

⁴Debe informar la cantidad del anión Nitrato (NO_3^-), NO debe informar la cantidad de Nitrógeno de Nitratos (N-NO_3^-).

Tenemos que CONOCER y verificar
nuestro ensayo!!!!



Ministerio de
Agricultura, Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación



Muchas gracias!!!

Ing. Agr. Miriam Ostinelli

ostinelli.miriam@inta.gov.ar

Instituto de Suelos

CIRN – INTA



Ministerio de
Agricultura, Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación