

VII Jornada de Actualización y Capacitación
SAMLA-PROINSA. 2018 .

Descubriendo errores habituales en los ensayos de Laboratorio

Facultad de Ciencias Agrarias – UNR
26 de octubre de 2018



Secretaría
de Agroindustria



Ministerio de Producción y Trabajo
Presidencia de la Nación



Ministerio de Agroindustria
Presidencia de la Nación

INFORME FINAL

RONDA INTERLABORATORIO PARA ANÁLISIS DE SUELOS AGROPECUARIOS

NOVIEMBRE DE 2017

SUPLEMENTO

Fecha de emisión: 13 de diciembre de 2017



Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial



AACS
ASOCIACIÓN ARGENTINA
CIENTISTAS DEL SUELO



El presente informe anula la emisión del 1 de diciembre de 2017

PROINSA

Ronda 2017



Secretaría
de Agroindustria



Ministerio de Producción y Trabajo
Presidencia de la Nación

PROINSA - Ronda 2017

Resultados Enviados

Valores correspondientes a la MUESTRA A

PARÁMETRO	VMIL	S*	CV	U
Carbono org. oxidable /(g/100g)	0,9	0,1	15,4%	0,0
Nitrógeno total /(g/100g)	0,1	0,0	16,3%	0,0
Fósforo extraíble /(mg/kg)	59,3	14,2	24,0%	3,8
Cap. inter. Catiónico /(cmolc/kg)	14,9	2,2	14,9%	0,8
Ca ²⁺ /(cmolc/kg)	9,4	1,1	11,7%	0,4
Mg ²⁺ /(cmolc/kg)	2,3	0,7	31,8%	0,2
Na ⁺ /(cmolc/kg)	0,2	0,1	57,6%	0,0
K ⁺ /(cmolc/kg)	2,5	0,5	20,0%	0,2
pH 1:2,5 (agua)	7,4	0,2	2,9%	0,1
Nitratos (muestra seca) /(mg/kg)	74,9	15,8	21,1%	4,7

PROINSA - Ronda 2017

Resultados Enviados

Valores correspondientes a la MUESTRA B

PARÁMETRO	VMIL	SL	CV	U
Carbono org. oxidable /(g/100g)	1,8	0,3	16,0%	0,1
Nitrógeno total /(g/100g)	0,2	0,0	11,2%	0,0
Fósforo extraíble /(mg/kg)	16,7	2,3	13,8%	0,6
Cap. inter. Catiónico /(cmolc/kg)	20,8	2,8	13,3%	1,0
Ca ²⁺ /(cmolc/kg)	11,3	1,5	13,2%	0,5
Mg ²⁺ /(cmolc/kg)	3,7	1,3	34,3%	0,4
Na ⁺ /(cmolc/kg)	0,2	0,1	59,0 %	0,0
K ⁺ /(cmolc/kg)	2,2	0,4	18,8%	0,1
pH 1:2,5 (agua)	6,6	0,2	2,6%	0,0
Nitratos (muestra seca) /(mg/kg)	30,7	9,7	31,8%	3,3

PROINSA - Ronda 2017

SODIO		
Estadísticos Descriptivos		
MUESTRA	A	B
Promedio Sodio (mg/kg)	0,2	0,2
Desvío Estándar (S)	0,1	0,1
Desv. Est. Relativo (Srel. - %)	57,6	59,0
Incertidumbre	0,0	0,0

INFORME

“Puede observarse una alta dispersión para el parámetro Na, esto puede ser atribuido a la baja concentración de dicho analito en la muestra. Debido a esta gran dispersión no se ha evaluado el desempeño de los participantes para este parámetro.”

Tabla 1. Datos enviados por los participantes

Muestra A: Na⁺ (cmolc/kg)

Código	R1	R2	R3
1	-	-	-
2	-	-	-
3	0,3	0,2	0,4
4	-	-	-
5	0,11	0,12	0,13
6	-	-	-
7	1,1	1,5	1,1
8	0,1	0,1	0,1
9	-	-	-
10	-	-	-
11	0,09	0,08	0,09
12	0,3	0,2	0,2
13	-	-	-
14	0,1	0,1	0,1
15	0,4	0,37	0,32
16	0,1	0,1	0,1
17	0,1	0,1	0,1
18	n,d	n,d	n,d
19	0,2	0,2	0,2
20	-	-	-
21	-	-	-
22	0,2	0,2	0,2
23	0,2	0,2	0,2
24	-	-	-
25	-	-	-
26	0,4	0,4	0,4
27	-	-	-
28	0,6	0,3	0,3
29	0,2	0,2	0,2
30	-	-	-
31	0,2	0,3	0,3
32	-	-	-

Código	R1	R2	R3
33	0,27	0,27	0,24
34	-	-	-
35	-	-	-
36	0,2	0,3	0,3
37	-	-	-
38	-	-	-
39	0,2	0,2	0,2
40	0,3	0,3	0,3
41	0,11	0,11	0,11
42	-	-	-
43	0,08	0,08	0,10
44	0,1	0,1	0,1
45	0,09	0,12	0,11
46	-	-	-
47	-	-	-
48	-	-	-
49	0,3	0,3	0,3
50	0,09	0,08	0,09
51	0,28	0,23	0,25
52	0,2	0,2	0,2
53	0,3	0,2	0,2
54	0,1	0,1	0,1
55	0,3	0,3	0,3
56	0,15	0,18	0,14
57	-	-	-
58	-	-	-
59	0,46	0,46	0,44
60	0,03	0,03	0,03
61	-	-	-
62	0,22	0,22	0,24
63	0,22	0,23	0,2
64	-	-	-

Código	R1	R2	R3
65	0,5	0,5	0,5
66	-	-	-
67	0,08	0,1	0,11
68	-	-	-
69	0,4	0,4	0,3
70	-	-	-
71	0,1	0,1	0,1
72	-	-	-
73	-	-	-
74	-	-	-
75	0,2	0,2	0,2
76	0,124	0,124	0,124
77	0,3	0,4	0,3
78	-	-	-
79	0,3	0,2	0,2
80	-	-	-
81	0,1	0,1	0,1
82	0,39	0,29	0,36
83	0,19	0,12	0,14
84	-	-	-
85	0,4	0,5	0,5
86	0,14	0,14	0,15
87	-	-	-
88	-	-	-
89	-	-	-
90	-	-	-
91	0,3	0,3	0,3
92	-	-	-
93	-	-	-
94	0,8	0,8	0,8
95	-	-	-
96	-	-	-

Tabla 1. Datos enviados por los participantes

Muestra B: Na⁺ (cmolc/kg)

Código	R1	R2	R3
1	-	-	-
2	-	-	-
3	0,3	0,3	0,4
4	-	-	-
5	0,13	0,14	0,15
6	-	-	-
7	1,1	1,1	0,9
8	0,1	0,1	0,1
9	-	-	-
10	-	-	-
11	0,1	0,09	0,11
12	0,2	0,3	0,2
13	-	-	-
14	0,1	0,1	0,1
15	0,35	0,38	0,35
16	0,1	0,1	0,1
17	0,1	0,1	0,1
18	nd	nd	nd
19	0,3	0,3	0,3
20	-	-	-
21	-	-	-
22	0,2	0,2	0,2
23	0,2	0,2	0,2
24	-	-	-
25	-	-	-
26	0,4	0,4	0,4
27	-	-	-
28	0,3	0,4	0,5
29	0,2	0,2	0,2
30	-	-	-
31	0,3	0,2	0,3
32	-	-	-

Código	R1	R2	R3
33	0,3	0,27	0,27
34	-	-	-
35	-	-	-
36	0,3	0,3	0,3
37	-	-	-
38	-	-	-
39	0,3	0,3	0,3
40	0,4	0,4	0,3
41	0,12	0,12	0,12
42	-	-	-
43	0,11	0,11	0,12
44	0,1	0,1	0,1
45	0,08	0,1	0,1
46	-	-	-
47	-	-	-
48	-	-	-
49	0,3	0,3	0,4
50	0,14	0,1	0,11
51	0,25	0,23	0,23
52	0,2	0,2	0,2
53	0,2	0,3	0,3
54	0,1	0,1	0,1
55	0,3	0,3	0,3
56	0,2	0,16	0,16
57	-	-	-
58	-	-	-
59	0,18	0,11	0,42
60	0,04	0,04	0,04
61	-	-	-
62	0,25	0,26	0,28
63	0,12	0,14	0,13
64	-	-	-

Código	R1	R2	R3
65	0,5	0,4	0,5
66	-	-	-
67	0,1	0,13	0,11
68	-	-	-
69	0,2	0,2	0,2
70	-	-	-
71	0,1	0,1	0,1
72	-	-	-
73	-	-	-
74	-	-	-
75	0,4	0,2	0,2
76	0,124	0,124	0,124
77	0,5	0,5	0,5
78	-	-	-
79	0,4	0,5	0,3
80	-	-	-
81	0,1	0,1	0,1
82	0,44	0,34	0,36
83	0,18	0,21	0,2
84	-	-	-
85	0,6	0,5	0,6
86	0,15	0,16	0,14
87	-	-	-
88	-	-	-
89	-	-	-
90	-	-	-
91	0,3	0,3	0,3
92	-	-	-
93	-	-	-
94	0,8	0,7	0,8
95	-	-	-
96	-	-	-

PROINSA - Ronda 2017

Sodio		
Estadísticos Descriptivos		
Muestra	A	B
Unidades	mg/kg	mg/kg
Mínimo	nd / 0,03	nd / 0,04
Máximo	1,23	1,03



Desviación estándar interlaboratorio relativa porcentual (%)

Parámetro	Ronda Piloto 2009	Ronda 2010	Ronda 2011	Ronda 2012	Ronda 2013		Ronda 2014		Ronda 2015		Ronda 2016		Ronda 2017	
					Mtra A	Mtra B	Mtra A	Mtra B	Mtra A	Mtra B	Mtra A	Mtra B	Mtra A	Mtra B
Carbono org. oxidable (g/100g)	10,60	13,70	15,40	15,20	16,20	16,70	14,97	13,57	17,64	17,00	14,67	13,96	15,40	16,03
Nitrógeno total (g/100g)	6,90	14,60	11,30	10,50	14,10	14,40	14,02	14,01	13,85	12,58	10,96	13,34	16,31	11,22
Fósforo extraíble(mg/kg)	12,50	17,40	19,80	14,20	15,60	15,10	17,92	33,55	26,00	18,48	18,68	16,70	23,98	13,78
CIC (cmolc/kg)	---	---	15,70	13,40	14,00	18,70	18,54	20,91	12,71	14,67	16,41	18,22	14,89	13,34
Ca ²⁺ (cmolc/kg)	---	---	12,80	14,40	12,80	13,60	16,69	17,63	11,62	13,15	11,92	13,63	11,68	13,18
Mg ²⁺ (cmolc/kg)	---	---	39,20	41,00	34,20	41,60	30,05	30,47	31,36	31,66	31,28	39,34	31,84	34,34
Na ⁺ (cmolc/kg)	---	---	38,80	74,00	75,10	75,00	52,65	32,69	67,36	66,67	65,92	50,56	58,97	57,62
K ⁺ (cmolc/kg)	---	---	18,30	18,30	17,60	24,30	20,93	21,90	23,82	23,11	23,49	22,16	20,03	18,78
pH 1:2,5 (agua)	2,90	4,20	3,50	3,50	2,90	3,00	3,67	3,69	3,62	3,21	3,16	2,67	2,88	2,58
Nitratos (ms)(mg/kg)	---	---	---	61,5	53,5	56,8	58,6	23,8	32,7	33,20	39,88	30,21	21,07	31,24

SODIO

Desviación Estándar Relativo Porcentual

✓ Nivel del analito en la muestra

Desviación estándar interlaboratorio relativa porcentual														
Parámetro	Ronda Piloto 2009	Ronda 2010	Ronda 2011	Ronda 2012	Ronda 2013		Ronda 2014		Ronda 2015		Ronda 2016		Ronda 2017	
					Mtra A	Mtra B	Mtra A	Mtra B	Mtra A	Mtra B	Mtra A	Mtra B	Mtra A	Mtra B
Na ⁺ (cmolc/kg)	---	---	38,80%	74,00%	75,10%	75,00%	52,65%	32,69%	67,36%	66,67%	65,92%	50,56%	58,97%	57,62%

Valor Medio Interlaboratorio

Na ⁺ (cmolc/kg)	---	---	0,54	0,27	0,26	0,19	0,36	0,99	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2
----------------------------	-----	-----	------	------	------	------	------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

✓ Método de Análisis

Part. N°	Na ⁺
1	np
2	np
3	AC AMONIO/ION
4	np
5	Fotometria de Llama
6	np
7	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7-Complejometría EDTA
8	ni
9	np
10	np
11	Percolación: acetato de amonio pH 7 1N, Emisión.
12	Se cuantifica con fotometro de llama
13	np
14	Ac de Amonio-Fotom de llama
15	acetato de amonio
16	Solución Ac. Amonio 1M – pH7 – AAS

Part. N°	Na ⁺
17	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7,lectura por emisión de llama
18	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7. Cuantificación por fotometría de llama
19	Fotometría de Llama
20	np
21	np
22	Extracción 1M Acetato de Amonio pH 7.Fotometria de llama
23	Fotometria de llama
24	np
25	np
26	Extracción con Acetato de Amonio 1M
27	np
28	Extracción Acetato Amonio - Espectrofotom Abs Atom
29	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7
30	np
31	Ac, NH4 1 M pH 7 Fotometria llama
32	np

Part. N°	Na ⁺
33	ABSORCIÓN ATÓMICA
34	np
35	np
36	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7.Fotometria de llama
37	np
38	np
39	Extracción con sol.de acetato de Amonio a pH 7(fotometria de llama)
40	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7,0 - Fotometria de llama
41	Extr AcNH4, Fotometria de llama
42	np
43	Ac, NH4 1M 4 ciclos: agitac 10min, 168 golpes/min, cent, 10min 4200 rpm Filtr. Whatmann 40, Abs, At
44	Fotometria de llama
45	Espectrofotometria de absorción atómica
46	np
47	np
48	np
49	Mehlich III

Part. N°	Na ⁺
50	Espectrometría AA
51	Fotometría llama
52	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7,
53	Fotometría de llama
54	SAMLA Sat sol.1 M de acetato de amonio pH 7 Absorción atómica
55	AcNH4 FOTOMETRO
56	Fotometría llama
57	np
58	np
59	Acetato de amonio pH 7 y fotómetro de llama
60	Extracción con solución de acetato de amonio 1M regulada a pH 7, Fotometría de llama
61	np
62	Extracción con acetato de amonio, Fotometría de llama
63	Extractiva acetato de amonio 1 N- pH 7 (a)
64	np
65	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH y determinación por fotometría de llama - SAMLA- PROMAR 1995,
66	np
67	Extracción solución 1M Acetato de Amonio pH 7

Part. N°	Na ⁺
68	np
69	Acetato de amonio pH 7
70	np
71	Extracción Mehlich III- Emisión Atómica
72	np
73	np
74	np
75	Ensayo: Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7,
76	Extracción con solución de acetato de amonio 1M regulada a pH 7
77	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7,
78	np
79	Ac amonio pH 7,0 + ion ivo
80	np
81	Extracción rápida con Acetato de amonio 1N regulado pH7, Relación 1/10 suelo:solución, AES
82	Fotometría de llama
83	Acetato de amonio 1 M pH=7
84	np
85	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7
86	Extracción con solución 1 M de

Part. N°	Na ⁺
	regulada a pH 7,
87	np
88	np
89	np
90	np
91	AcNH4 1M pH 7 - Fotometría de llama
92	np
93	np
94	Extracción con solución 1 M de acetato de amonio regulada a pH 7, determinación por
95	np
96	np

np: no participa
ni : no informa

Errores

Sistemáticos

Aleatorios

~~**Grososeros**~~

Reactivos

Calidad / Condiciones

Masa

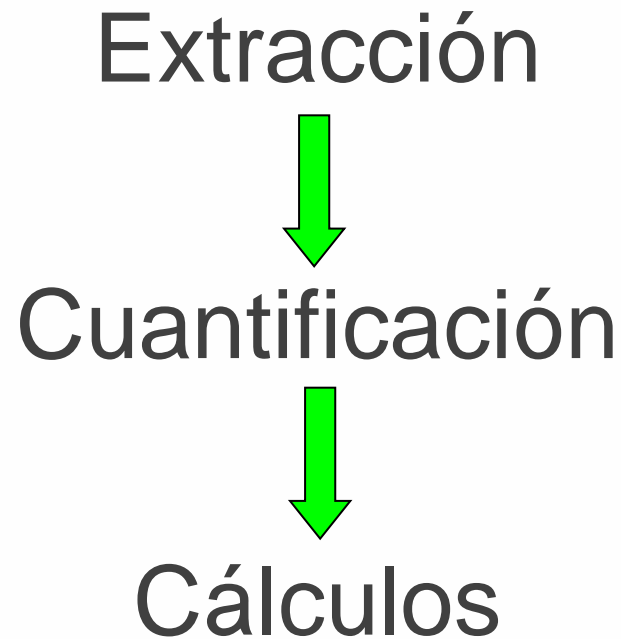
Volumen

Conservación



BLANCO

Métodos de Ensayo



Extracción

Extractantes

Acetato de Amonio 1N/1M a pH 7

Reactivo

Concentración

pH



Contaminantes

BLANCO

Extracción

Método de Extracción

Lavados

(cantidad, tiempo y tipo de agitación, etc.)

Percolación

(características)

Relación de Extracción

1 : 25 a 1 : 50

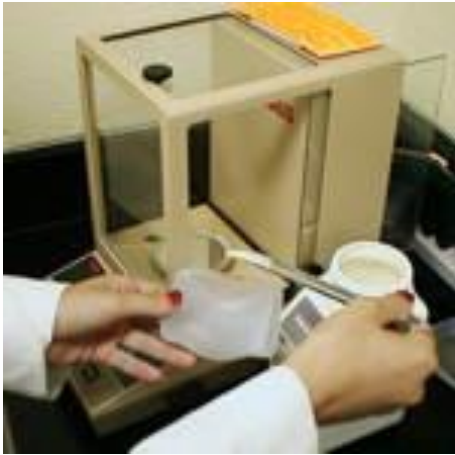
No deberían ser limitante, pero puede validarse



Medida de masas y volúmenes

Error en la pesada

¿Equipo adecuado?



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

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

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



Error en la pesada

¿Dónde está ubicada la balanza ?

En un sector no afectado por:

- ✓ corrientes de aire
- ✓ polución
- ✓ fuentes de calor
- ✓ vibraciones
- ✓ campos magnéticos
- ✓ cambios bruscos de temperatura
- ✓ humedad excesivamente alta o baja



Error en la pesada

¿Equipo controlado?



✓ *¿VERIFICADO ?*

✓ *¿AJUSTADO ?*

✓ *¿CALIBRADO ?*



VERIFICAR

Confirmación mediante examen y suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos especificados



AJUSTAR

Después de determinar la desviación entre el valor medido y el valor real de la magnitud medida en condiciones predeterminadas,
realizar una corrección para eliminar el error sistemático.



CALIBRAR

Determinar la desviación entre el valor medido y el valor de referencia de la magnitud medida en condiciones predeterminadas

Es una operación que permite asegurar la trazabilidad a estándares de referencia internacionales.



Error en la pesada

Cuidados básicos

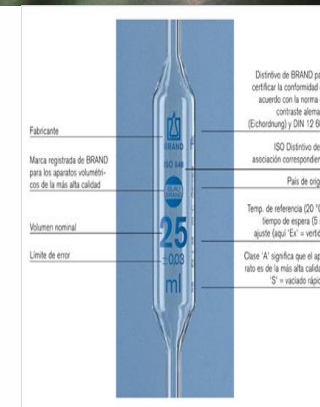
- ✓ Balanza nivelada, conectada y en el modo "stand by"
- ✓ Cámara de medida y plato limpios.
- ✓ Elementos de pesada limpios y secos.
- ✓ Objetos o material a pesar a temperatura ambiente
- ✓ Utilizar pinzas, en lo posible
- ✓ Durante la pesada, mantener cerrada la cámara
- ✓ En balanza mecánica, al cargar o descargar el platillo, mantenerla arrestada
- ✓ No agregar el material a pesar de manera brusca

Error en la medida volumétrica

Material volumétrico (vidrio)

Volumen escurrido "ex"

- Pipetas
- Buretas

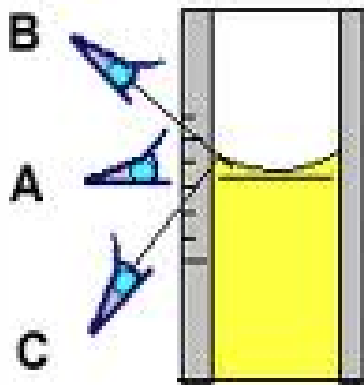


Volumen contenido "in"

- Matraces

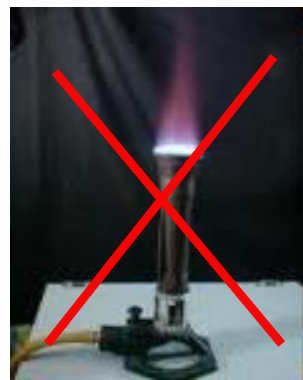
Error en la medida volumétrica

Principales fuente de error



Enrase



Pérdidas



Calor

LIMPIEZA!!!



LabIS - Laboratorio del Instituto Suelos		
	Lavado del Material Ensayo de P Bray I, Olsen o Total	
	Instructivo Operativo	
		

MATERIAL UTILIZADO EN LA EXTRACCION (TUBOS FALCON Y EMBUDOS)

- Lavar con abundante agua corriente utilizando, si fuera necesario, un cepillo para tubos de cerda fina hasta eliminar todo resto de suelo adherido.
- Enjuagar por lo menos tres veces con agua destilada
- Secar al aire manteniendo los elementos "boca abajo" sobre un papel absorbente libre de fosfatos

MATERIAL UTILIZADO EN COLORIMETRIA (TUBOS DE ENSAYO, PROBETAS Y CUBETAS)

- Sumergir todo el material, durante 1 hs., en una cuba plástica que contenga una solución de ácido clorhídrico (aprox. al 5 % v/v).

Nota: si el material fuera nuevo mantenerlo en dicha solución durante 24 hs.

- Lavar con abundante agua corriente.
- Enjuagar por lo menos tres veces con agua destilada.
- Secar al aire manteniendo los elementos "boca abajo" sobre un papel absorbente libre de fosfatos

DISPENSADORES

- Enjuagar con agua destilada todos los componentes de los elementos dispensadores que estuvieron en contacto con los reactivos
- Tapar herméticamente los recipientes contenedores de reactivos.

MESADAS

Mantener el orden y la limpieza en las mesadas de trabajo. Para su limpieza **NO utilizar detergentes**, solamente un paño húmedo.

AMBIENTE DE TRABAJO

Quedan **excluidas** del lugar de trabajo todas las sustancias que contengan apreciables cantidades de fosfatos como, polvo, jabones y detergentes, humo, etc.

	Elaboró	Revisó	Aprobó	Código: LS- Versión: 0 Fecha <u>2011</u> Página 1 de
	Miriam Ostinelli	Daniel Carreira		

LIMPIEZA!!!

Vidrio de borosilicato

- Composición: 70% sílice, 10% óxido bórico, 8% óxido de sodio, 8% óxido de potasio, y 1% óxido de calcio.
- Durabilidad, resistencia calórica y química.
- Coeficiente de dilatación = 1/3 del vidrio común.
- Nombres comerciales: Pyrex, Kimax, Duran o Endural

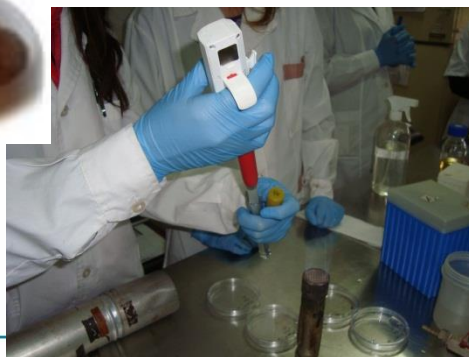
MATERIAL VOLUMÉTRICO NO DEBE CALENTARSE

NO DEBEN CONSERVARSE SOLUCIONES EN VIDRIO



Error en la medida volumétrica

Material volumétrico (automático)



Error en la medida volumétrica

Operación con pipetas automáticas



- ✓ Pipetas ***siempre*** en posición vertical
- ✓ Buen ajuste del tip y sólo sumergir sólo lo necesario
- ✓ Movimientos suaves

Error en la medida volumétrica

Operación con pipetas automáticas

- ✓ No debe ingresar líquido al cilindro de succión
- ✓ Evitar “pipetear” agentes corrosivos fumantes (ácidos nítrico, clorhídrico, etc.) y solventes.
- ✓ Si sucediera, desarmar y limpiar. Calibrar nuevamente
- ✓ En pipetas de volumen variable, calibrar en el rango utilizado y asegurarse que no varíe el volumen seleccionado
- ✓ **Siempre** verificar su funcionamiento antes de usar

Cuantificación: Na por Absorción/Emisión atómica

Patrones de calibración

- ✓ Comerciales o preparados, según BPL (calidad de reactivos, tiempo y forma de conservación, supresores de interferencia,
Evitar conservar patrones en vidrio)

Uso de supresores de interferencia

- ✓ Cs, K, Li

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

Cuantificación: Na por fotometría de llama

Rango dinámico del fotómetro

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

Patrones de calibración

- ✓ Comerciales o preparados, según BPL (calidad de reactivos, tiempo y forma de conservación, supresores de interferencia,

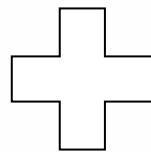
Evitar conservar patrones en vidrio

Calibración/Ajuste del fotómetro

- ✓ Temperatura de la llama
- ✓ Estabilidad de lectura
- ✓ Caudal de succión
- ✓ Amplitud de la escala

Resumiendo

EXTRACCIÓN



CUANTIFICACIÓN

***Normalizar
y Controlar***

Contenido de Na en la masa de suelo
(masa de suelo, volumen extractante,
diluciones, curva, etc.)



Unidades

Decimales

Muchas

Gracias!!!

Miriam Ostinelli

ostinelli,miriam@inta.gob.ar

Inst. de Suelos - INTA



Secretaría
de Agroindustria



Ministerio de Producción y Trabajo
Presidencia de la Nación

Acetato de amonio pH 7 1M

Ventajas:

- Genera un buffer muy estable a pH 7
- No produce interferencia en la evaluación de las BI.
- Con una concentración 1 M mantiene el suelo floculado.

Desventajas:

- Puede contener contaminantes.

Estadísticos descriptivos

Promedio o Media Aritmética:

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n}$$

P
e
s
e
n
c
i
a
n

