

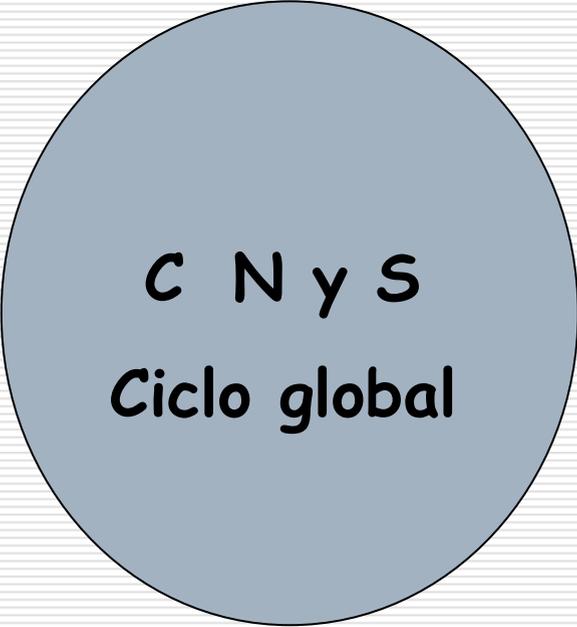
Jornada de Actualización: Gestión de la Calidad Analítica en Laboratorios de Análisis de Suelos Agropecuarios

Fósforo extraíble, técnica de Bray-Kurtz N°1.
NORMA IRAM - SAGyP 29570-1.
Fuentes de variación. Validación de la norma.

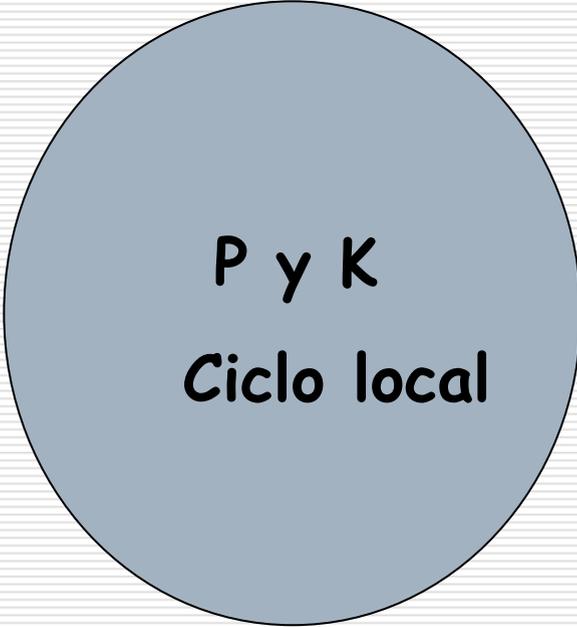
Liliana Marbán



Ciclos biogeoquímicos



C N y S
Ciclo global

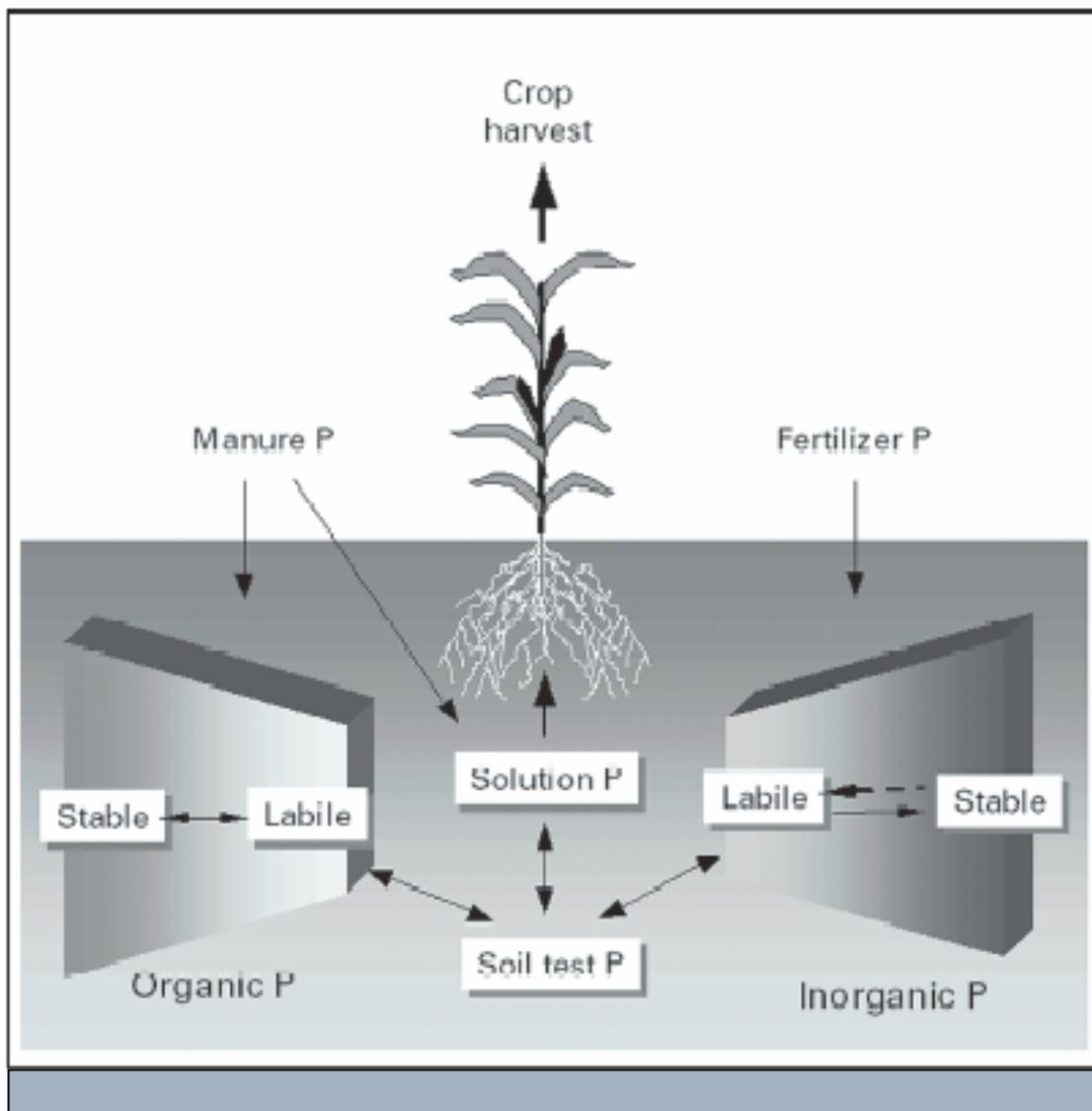


P y K
Ciclo local

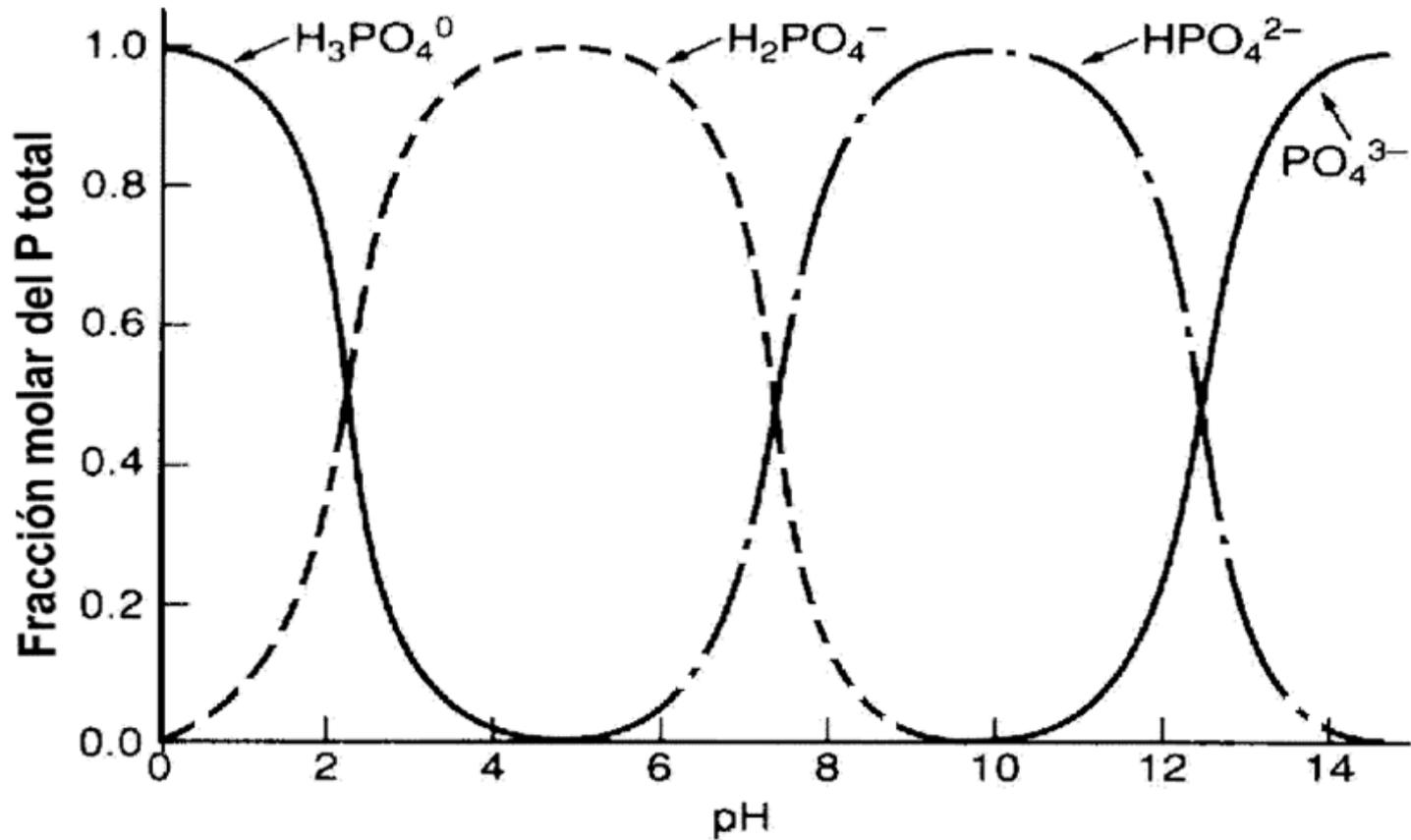
Fosfatos

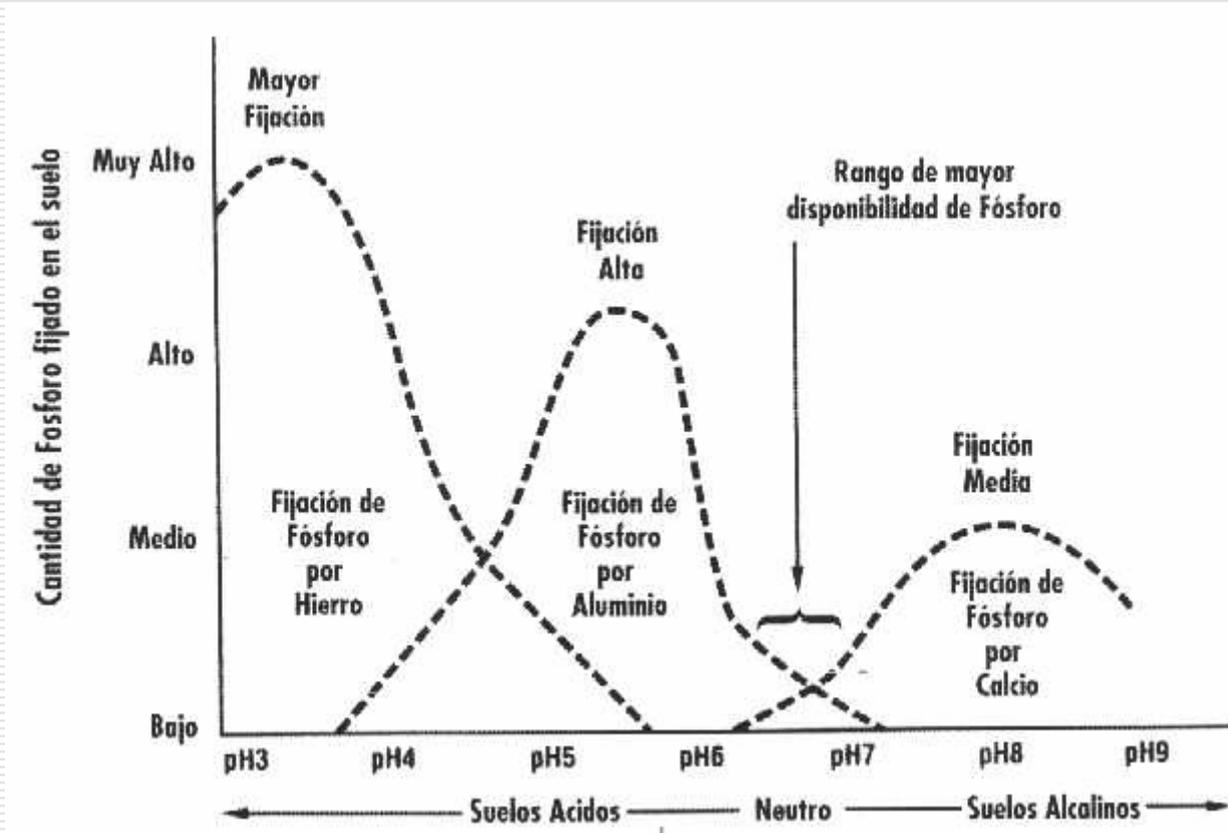


Apatita - $\text{Ca}_5[(\text{OH},\text{F},\text{Cl})|(\text{PO}_4)_3]$



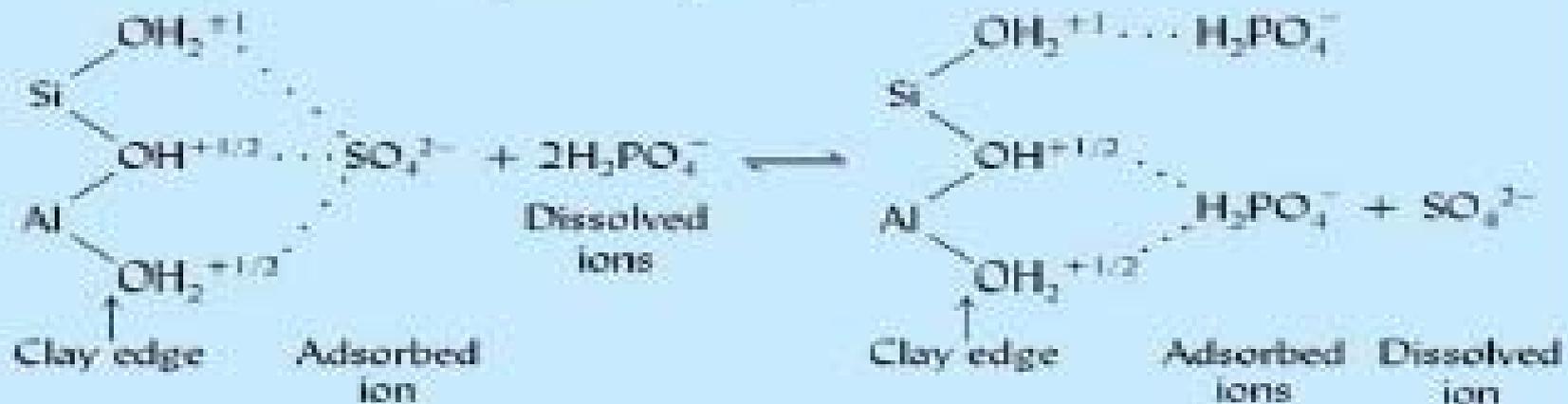
Formas de P en solución en función del pH





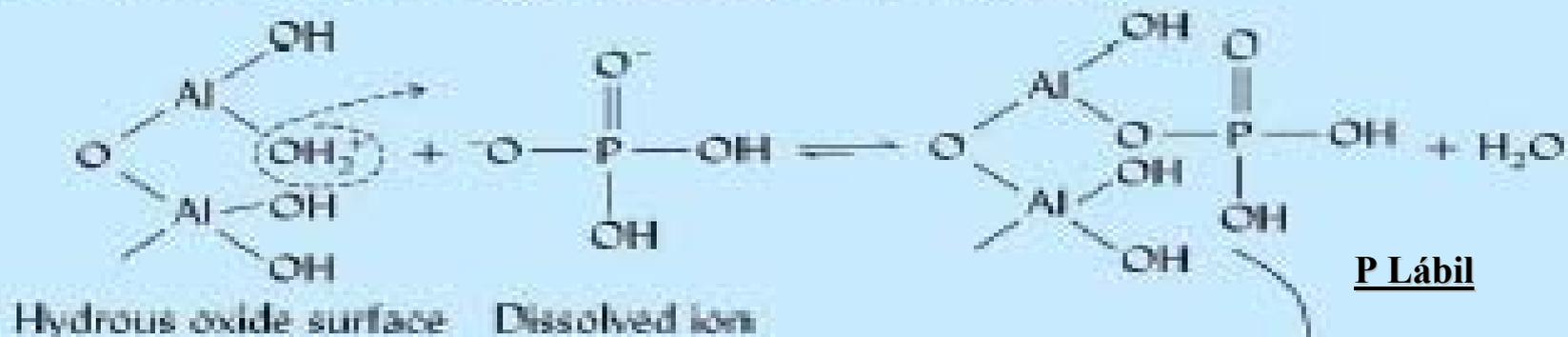
Anion exchange reactions (Outer-sphere)

(b)



Reactions with Al or Fe oxide surfaces (Inner-sphere)

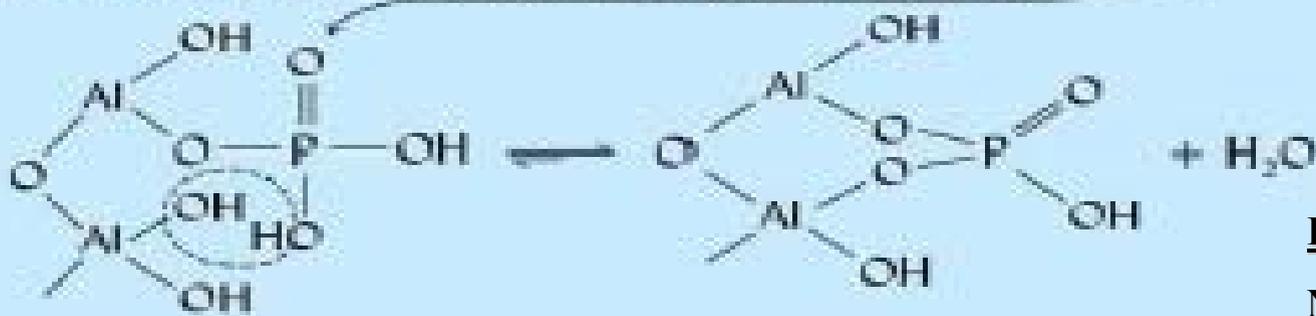
(c)



P intercambiable

Formation of stable binuclear bridge (Inner-sphere)

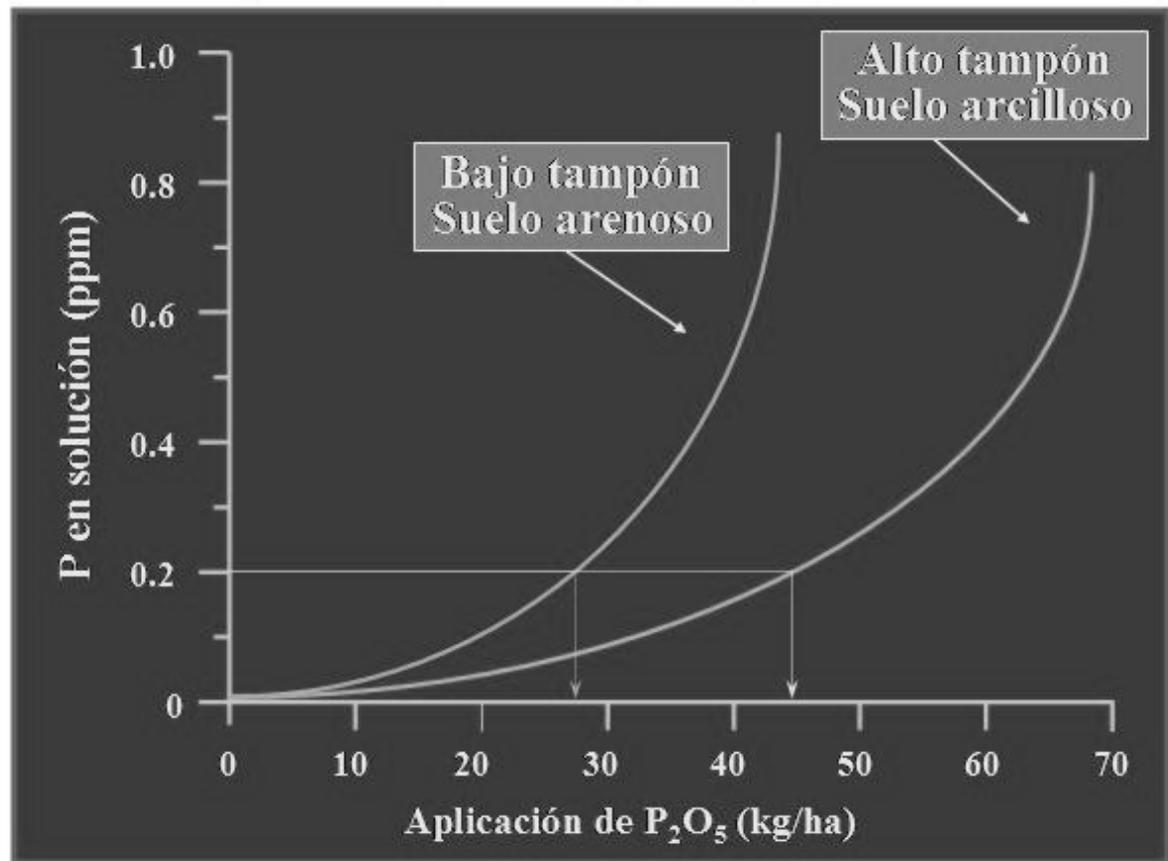
(d)



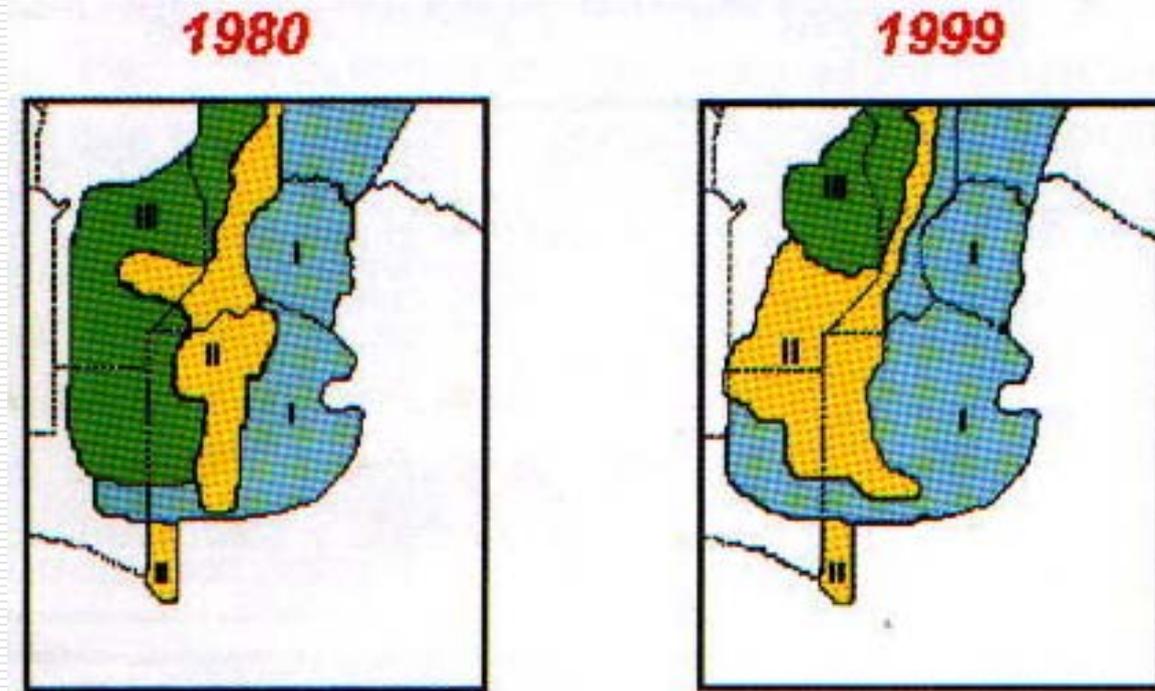
Intensidad de la Retención del fósforo

Variable según las características de los suelos

- Óxidos de hierro: contenido total y reactividad
- Arcilla: contenido total y mineral predominante
- Aluminio intercambiable
- Carbonato de calcio



Tecnología de Análisis de Suelo
Cap. 6 Fósforo
EL FÓSFORO COMO ELEMENTO CRITICO
LIDIA GIUFFRÉ



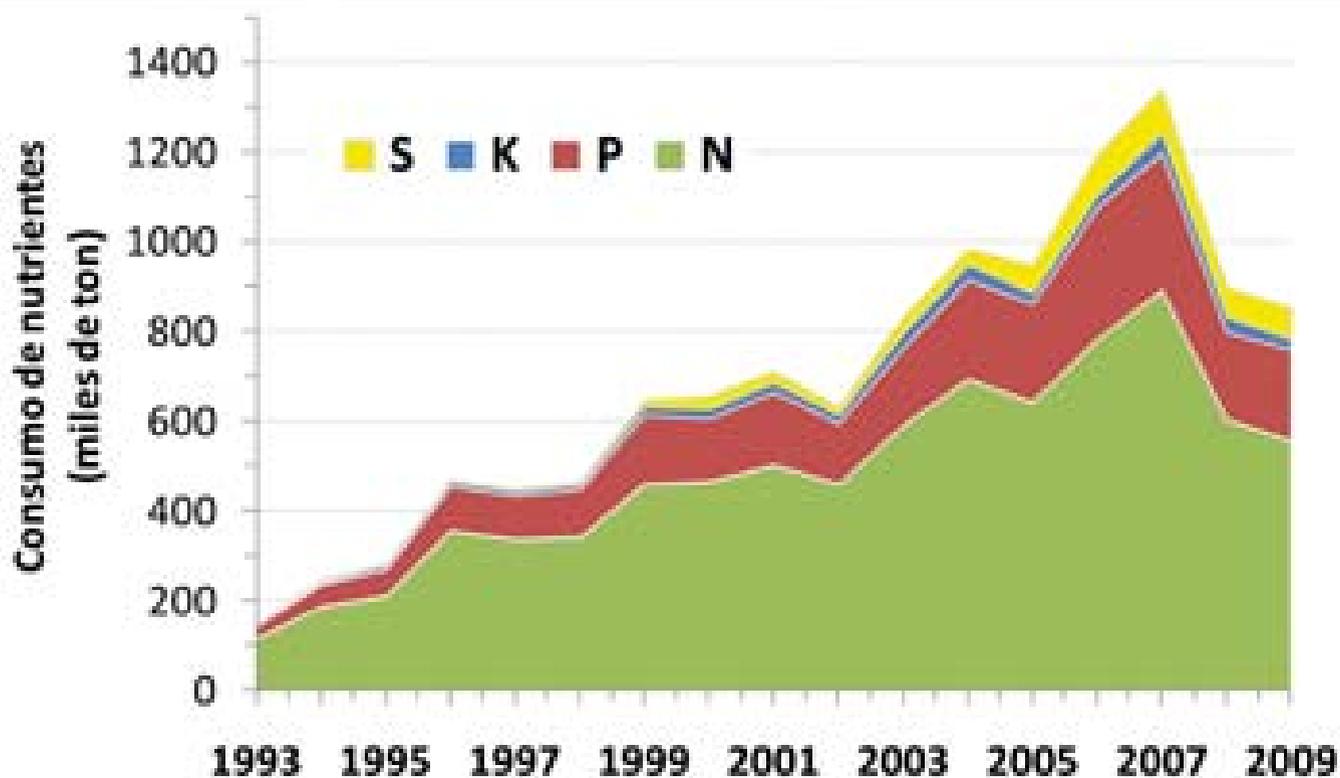
Fernando García, 2002

Area I: baja disponibilidad de fósforo (<10 ppm)

Area II: disponibilidad media de P (10-20 ppm)

Area III: buena disponibilidad de P (> 20 ppm)

Consumo de fertilizantes en Argentina



**Balances de nutrientes en Argentina.
¿Cómo estamos? ¿Cómo mejoramos?**

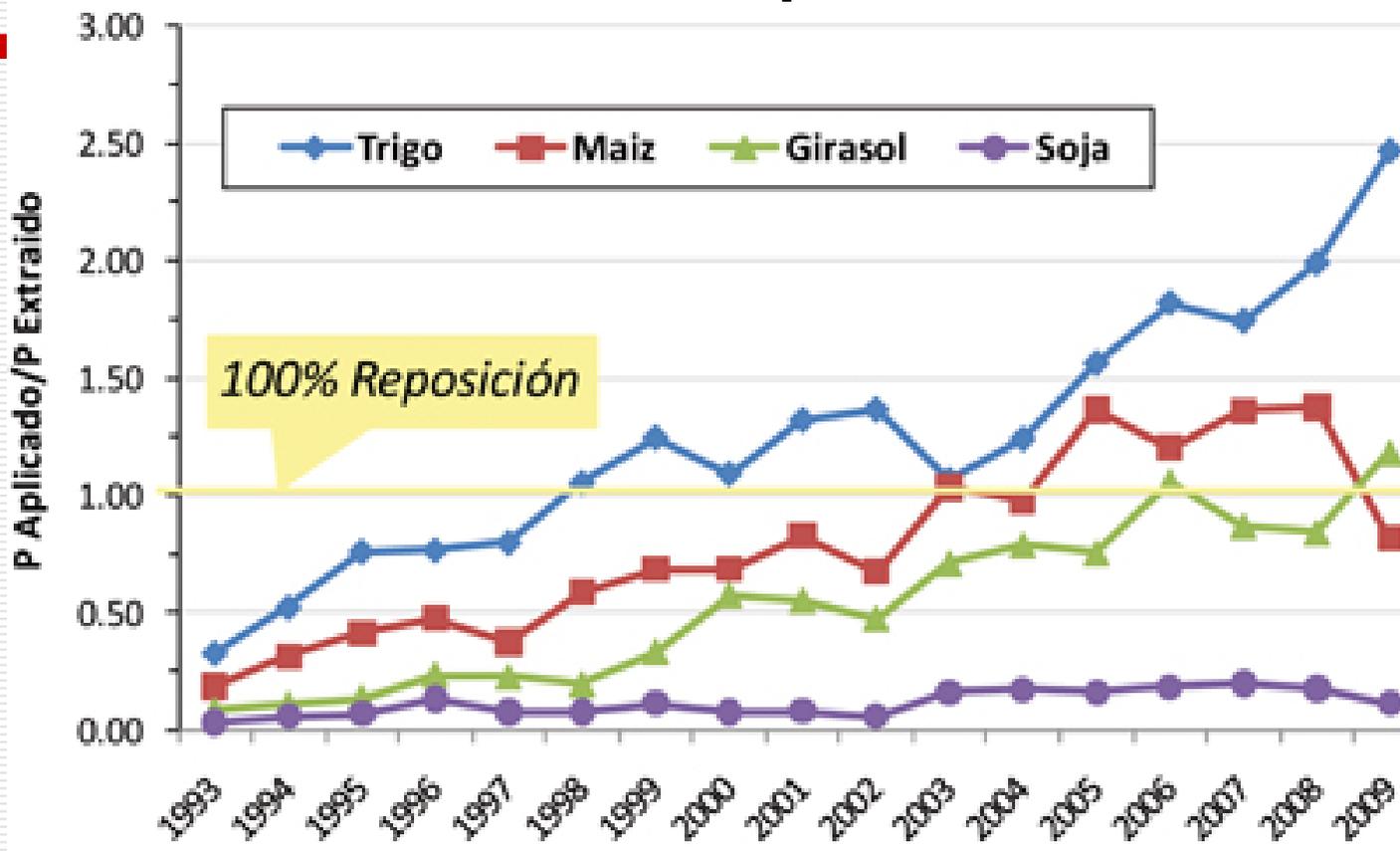
Fernando O. García¹

María Fernanda González Sanjuan²

L Marban

¹ IPNI Cono Sur ² Fertilizar Asoc. Civil <http://publicarg.com/agro/22balances.html>

Evolución de la reposición de P



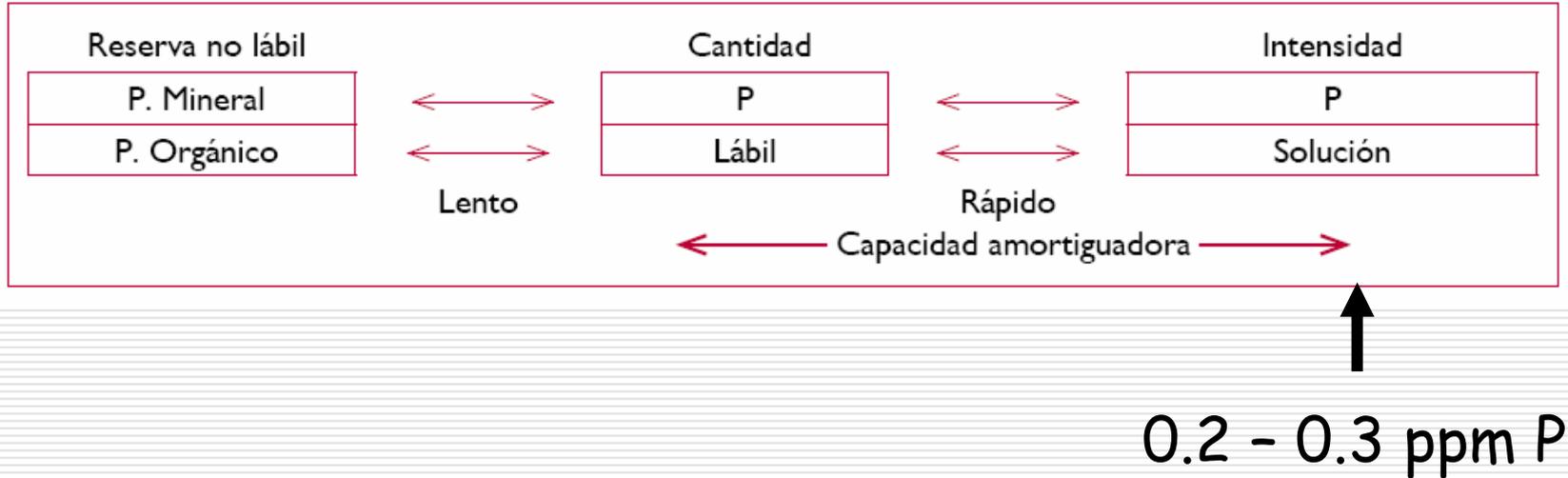
Fernando O. García¹

María Fernanda González Sanjuan²

¹ IPNI Cono Sur ² Fertilizar Asoc. Civil <http://publicarg.com/agro/22balances.html>

Dinámica del P

Figura 1. Modelo simplificado de las formas de fósforo en el suelo (Larsen, 1967).



Métodos de análisis de P disponible

Análisis	Composición del extractante	Comentarios	Fuente
Bray 1	0.03 M NH_4F + 0.025 M HCl	Extractante para P en suelos ácidos	Bray y Kurtz, 1945
Olsen	0.5 M NaHCO_3 – pH 8.5	Extractante para suelos alcalinos, también en suelos neutros a ácidos.	Olsen et al., 1954
Mehlich 1	0.05 M HCl + 0.0125 M H_2SO_4	Extractante multinutriente para suelos ácidos	Mehlich, 1953
Mehlich 3	0.2 M CH_3COOH + 0.25 M NH_4NO_3 + 0.015 NH_4F + 0.013 M HNO_3 + 0.001 M EDTA – pH 2.5	Extractante multinutriente para un rango amplio de suelos. Correlaciona con Bray 1, Mehlich 1 y Olsen.	Mehlich, 1984
AB-DTPA	NH_4HCO_3 + DTPA – pH 7.5	Extractante multinutriente para suelos alcalinos.	Soltanpour y Schwab, 1977
Morgan y Morgan modificado	Morgan: 0.7 M $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ + 0.54 M CH_3COOH – pH 4.8 Modificado: 0.62 M NH_4OH + 1.25 M CH_3COOH – pH 4.8	Extractante multinutriente utilizado en el noreste de EEUU para suelos ácidos. No adaptado a suelos calcáreos.	Morgan, 1941
Egner	0.01 M lactato de Ca + 0.02 M HCl O 0.10 M lactato de Ca + HOAc – pH 3.75	Extractante multinutriente utilizado en Europa	Egner et al., 1960

Métodos alternativos de análisis para P (Métodos "Sink")

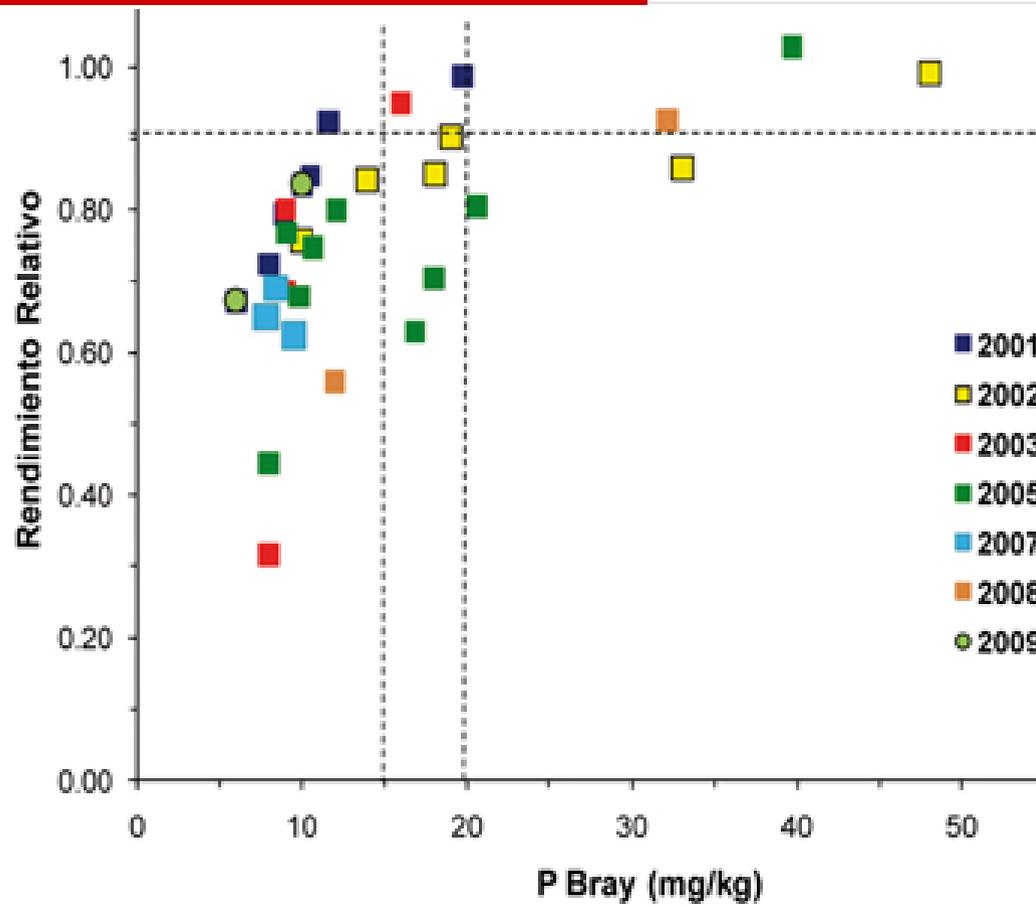
Resinas de intercambio aniónico: Resinas saturadas con HCl;
relación suelo:resina 1:1; 10-100 mL agua por 16-24 horas
(Raij et al., 1986; Kuo, 1996)

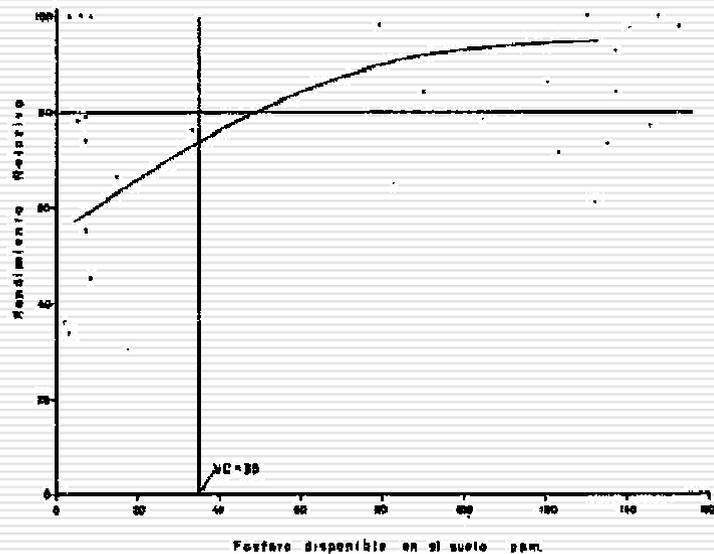
Membranas de intercambio iónico: Facilitan la separación
de la resina del suelo (Qian et al., 1992)

Papel impregnado en óxido de hierro (Sharpley et al., 1993)

Rendimiento relativo de trigo en función del nivel de P Bray 1 (0-20 cm) en la Red de Nutrición Región CREA Sur de Santa Fe. Fuente: CREA Sur de Santa Fe-IPNI-ASP. F García¹ María Fernanda González Sanjuan²

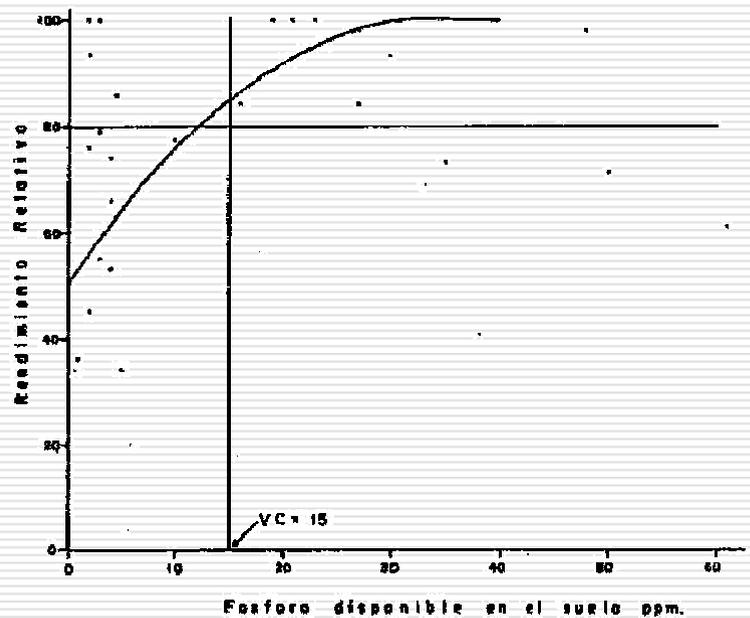
¹ IPNI Cono Sur ² Fertilizar Asoc. Civil <http://publicarg.com/agro/22balances.html>





Relación entre el P disponible del sudo extraído por el método de Mehlich I y el rendimiento relativo del tomate

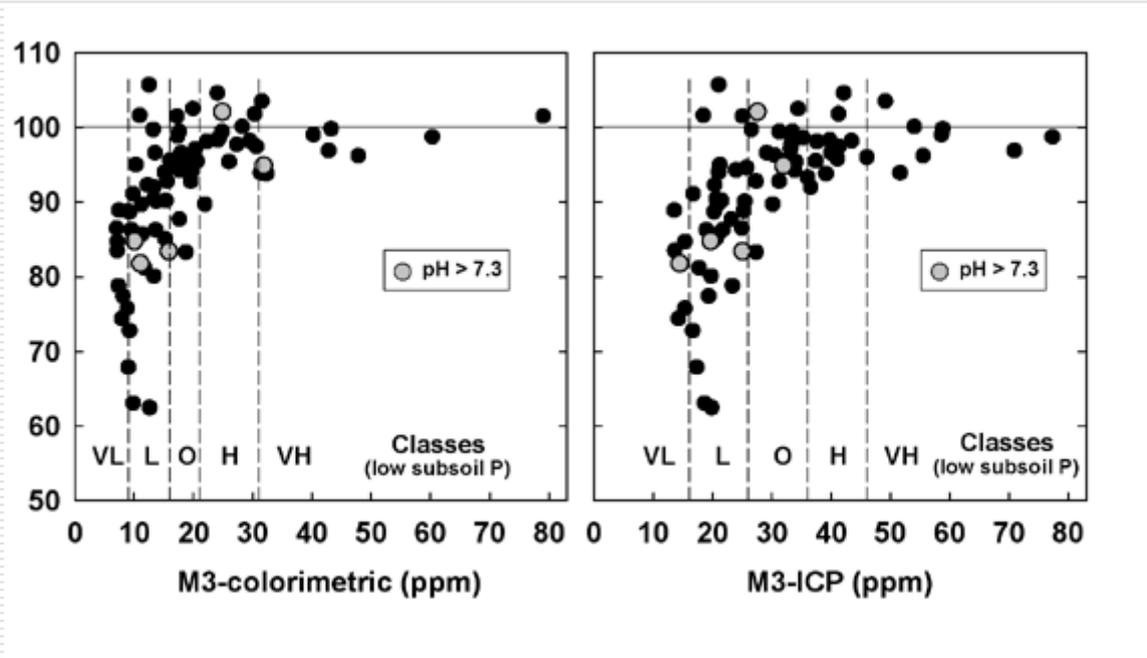
VC = 35 mg/kg



Relación entre el disponible del suelo extraído por el método de. Olsen y el rendimiento relativo del tomate

VC = 15 mg/kg

Iowa State University (ISU)

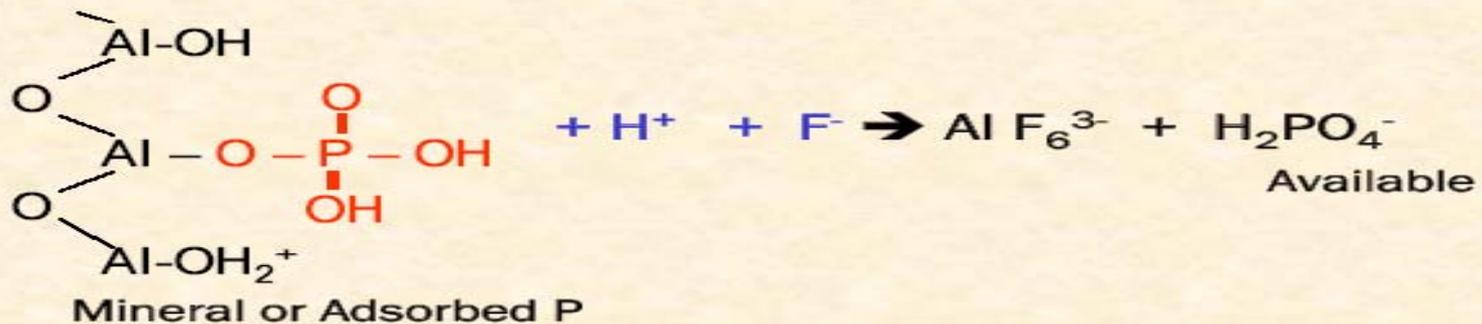


P ↑

P disponible Kurtz y Bray 1

Fundamento

Este método se basa en la extracción de las formas de fósforo fácilmente solubles, principalmente fosfatos de calcio y una fracción de los fosfatos de aluminio y fierro, con la combinación de ácido clorhídrico y fluoruro de amonio. El fluoruro de amonio disuelve los fosfatos debido a la formación de un ión complejo con estos compuestos, cuando se encuentran en solución ácida. Este método ha dado buenos resultados en suelos ácidos y aceptables en suelos con pH neutros.



Norma IRAM-SAGPyA 29570-1

Determinación de fósforo extraíble en suelos

Parte 1: Bray-Kurtz 1 modificado

(Extracción con solución de fluoruro de amonio – ácido clorhídrico)

- Las primeras normativas argentinas de ensayos de suelos tienen su origen en el Programa de Métodos Analíticos de Referencia de la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo ((PROMAR-AACS, 1991). En la actualidad, más allá de la fecha de su publicación, son consideradas un antecedente imprescindible en la elaboración de las normas IRAM-SAGPyA, porque reúnen aquellos procedimientos largamente utilizados en el país para cuantificar los indicadores de calidad y fertilidad edáfica.**
- En el marco del convenio entre el Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM) y la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos (SAGPyA) (2003), la norma IRAM-SAGPyA 29570-1 es el fruto del consenso técnico entre los diversos sectores privados y públicos involucrados, los que a través de sus representantes han intervenido en el Organismo de Estudio de Normas correspondiente**

Problemas potenciales asociados con el análisis de suelo

Fase de preparación	Fase de extracción	Fase analítica
<p>No alcanzar la homogeneidad del suelo</p> <p>Incorporación de una fuente grosera de contaminación (por ej., una fragmento extraño grande de material mineral) dentro de la muestra de ensayo.</p> <p>Pérdida de analitos durante el secado / molido.</p> <p>Contaminación durante el proceso de preparación.</p> <p>Cambio en la forma química como resultado del procedimiento de preparación.</p>	<p>Extracción incompleta del analito.</p> <p>Co-extracción de sustancias que reaccionan con el analito.</p> <p>Problemas para extraer específicamente el analito.</p> <p>Pérdida de analito como resultado del proceso de extracción (por ej., efectos de adsorción, volatilización, etc.).</p> <p>Cambio en la forma química como resultado del procedimiento de extracción.</p> <p>Contaminación durante el proceso de extracción.</p> <p>Uso de extractante inapropiado.</p>	<p>Interferencia con la determinación del analito por sustancias co-extraídas.</p> <p>Pérdida de analito debido al uso de técnicas incorrectas.</p> <p>Uso de un extractante que no es compatible con la determinación analítica.</p>

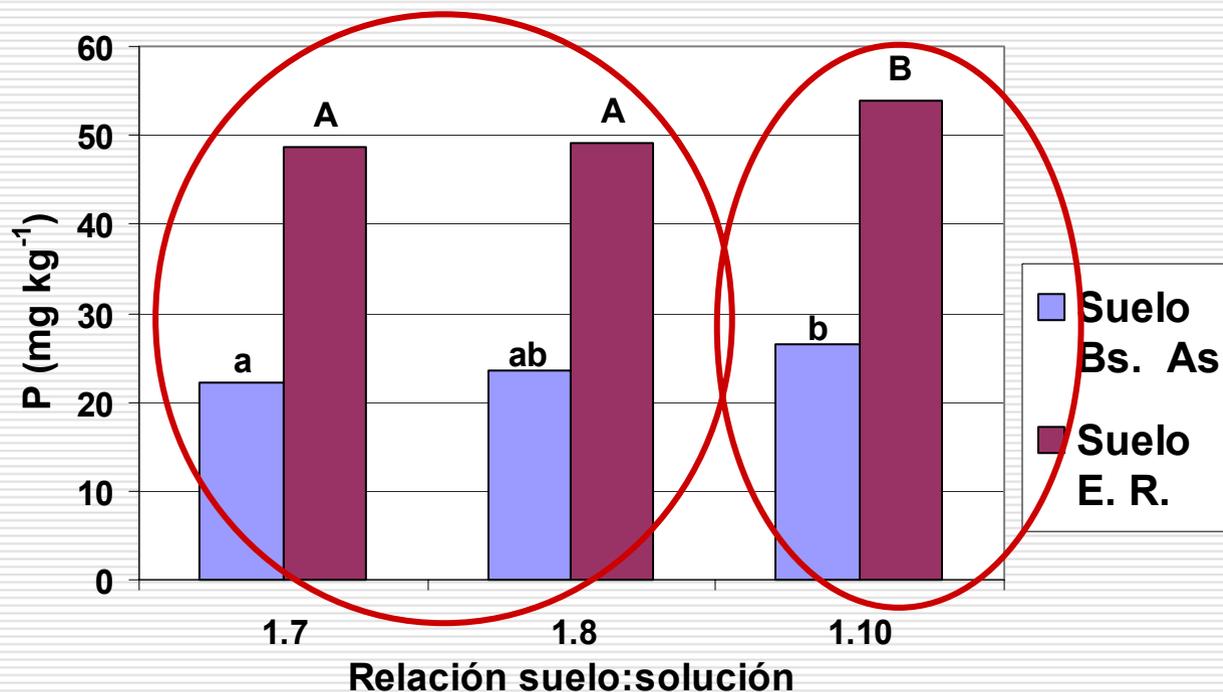
Nota. Para una técnica analítica dada, el error analítico aumenta inversamente con la concentración del analito. Por eso, algunos de los problemas mencionados son más significativos cuando el suelo tiene baja concentración del analito en estudio.

Tecnología de Análisis de Suelo

Cap. 6 Fósforo

EXTRACCIÓN DEL P DISPONIBLE POR EL MÉTODO DE BRAY Y KURTZ N° 1

GRACIELA BOSCHETTI Y CÉSAR QUINTERO UNER

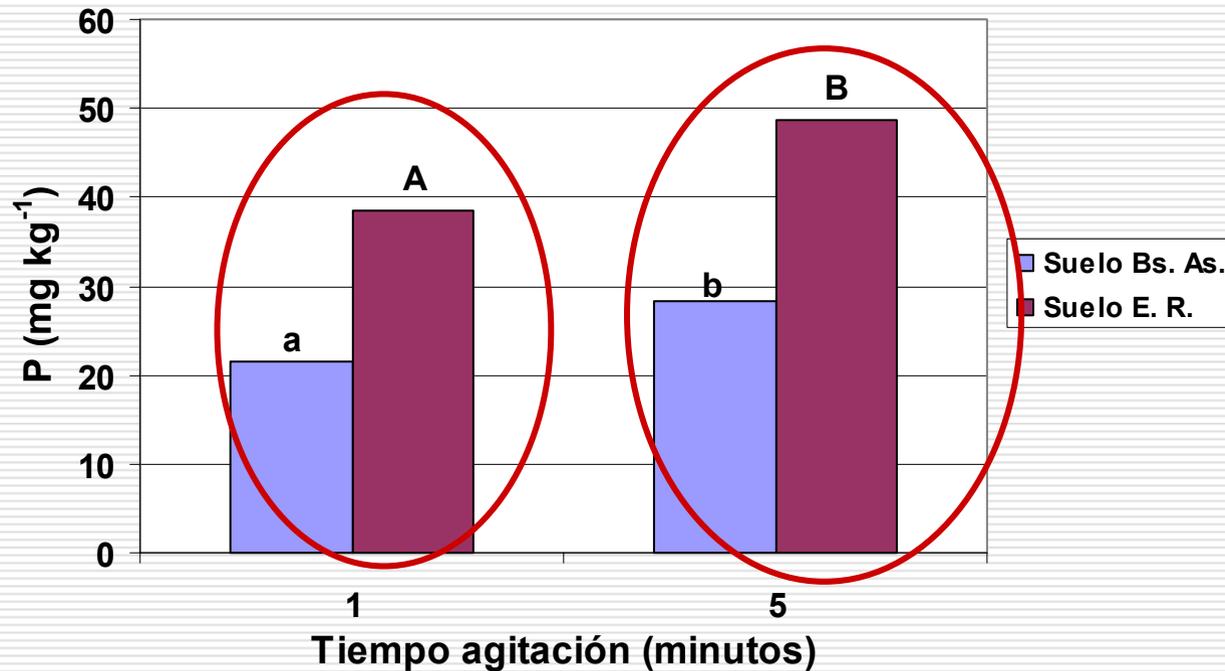


Tecnología de Análisis de Suelo

Cap. 6 Fósforo

EXTRACCIÓN DEL P DISPONIBLE POR EL MÉTODO DE BRAY Y KURTZ N° 1

GRACIELA BOSCHETTI Y CÉSAR QUINTERO UNER

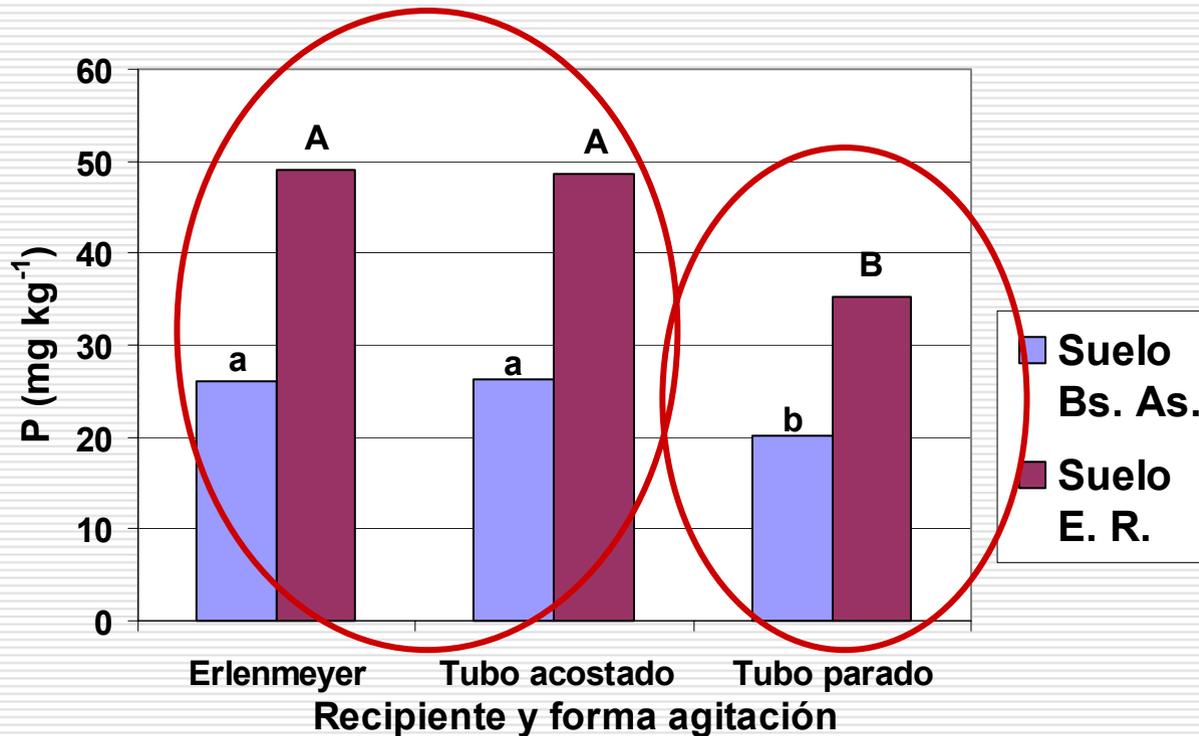


Tecnología de Análisis de Suelo

Cap. 6 Fósforo

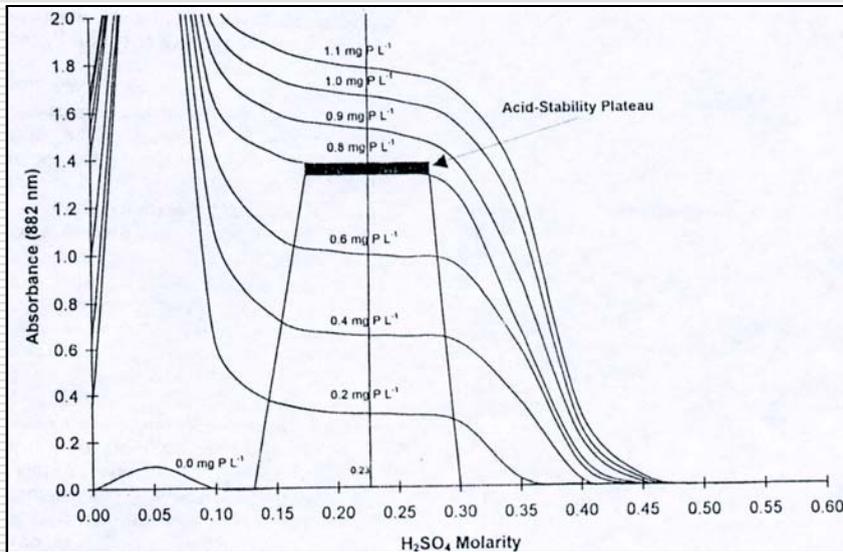
EXTRACCIÓN DEL P DISPONIBLE POR EL MÉTODO DE
BRAY Y KURTZ N° 1

GRACIELA BOSCHETTI Y CÉSAR QUINTERO UNER



Condiciones para el desarrollo del color

Rodriguez *et al.* (1994) concluyeron que la acidez óptima del color azul del complejo fosfomolibdato es la comprendida entre **0,17 y 0,28 M H_2SO_4** .



VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA PARA ANÁLISIS QUÍMICOS

VALIDACIÓN

Es la **confirmación** mediante el suministro de **evidencia objetiva** de que se han **cumplido los requisitos** para una **utilización** o aplicación específica prevista

VERIFICACIÓN

Es la **confirmación** mediante el aporte de **evidencia objetiva** de que se han cumplido los **requisitos especificados**

VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA PARA ANÁLISIS QUÍMICOS

VALIDACION DEL METODO

Es el proceso para establecer las características de funcionamiento y limitaciones del método y la identificación de influencias que pueden cambiar estas características y hasta que punto; cuando el método se desarrolla sin un problema particular previsto

VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA PARA ANÁLISIS QUÍMICOS

SUSTANCIAS que se pueden determinar,
en la presencia de qué interferencias, **MATRICES**
CONDICIONES
NIVELES DE PRECISIÓN y **EXACTITUD** que se
pueden lograr
Proceso para verificar que un método es
ADECUADO para ese **PROPÓSITO**

VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA PARA ANÁLISIS QUÍMICOS

VALIDACIÓN DE INSTRUMENTAL

Proceso para establecer que un instrumento opera según la especificación

Se logra mediante calibración o control del funcionamiento

VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA PARA ANÁLISIS QUÍMICOS

1. Los Métodos de Ensayos deben satisfacer requisito acordado
2. Utilizar Métodos y Equipos que aseguren son aptos para un determinado propósito
3. El Personal que realiza las mediciones debe ser competente y calificado
4. Verificación externa y periódica de la competencia técnica del laboratorio (Ensayos Interlaboratorios)
5. Las Mediciones analíticas realizadas en un laboratorio deben ser consistentes con las que se realizan en otro
6. Quienes efectúan mediciones analíticas deben tener ~~Control Estadístico del Proceso, control de calidad y~~ aseguramiento de la calidad

Razones para validar un método

La validación del método demuestra que el método utilizado es adecuado para el propósito

Implica que se conoce el comportamiento del método, que se evalúa la incertidumbre, de modo que el cliente esté seguro del grado de confianza que puede tener el resultado

Acciones para validar un método

1. El conjunto de pruebas realizadas para establecer que un método es apropiado para un determinado propósito
2. Las pruebas se realizan utilizando equipos cuyo funcionamiento cumplen con las especificaciones, que están calibrados correctamente y que el operador está capacitado para tomar decisiones apropiadas durante las pruebas

Criterios según tipo de método

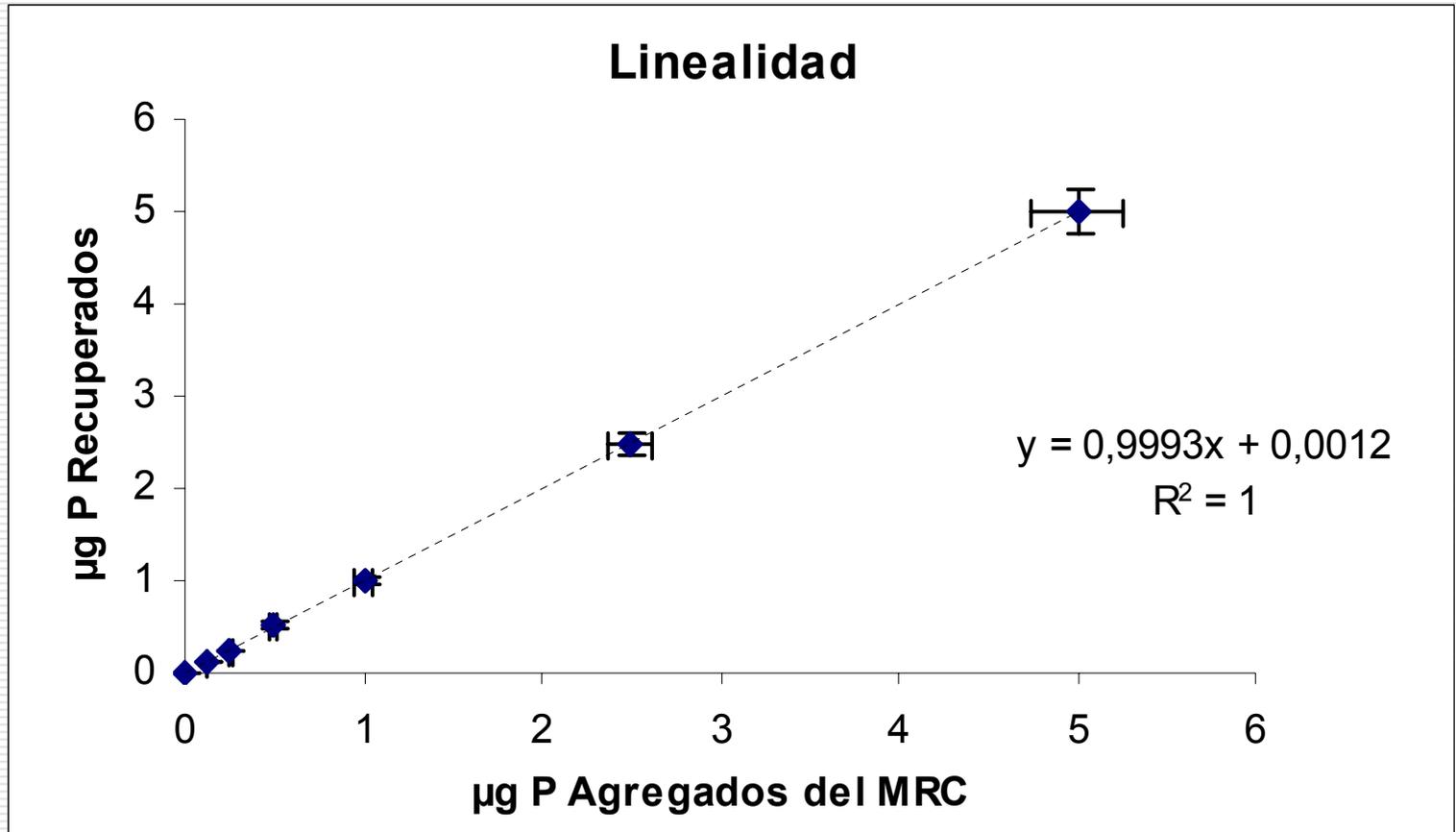
Comprobar que el Laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente

Método Normalizado	Modificación de Método Normalizado	Método Interno
Intervalo de trabajo Linealidad Recuperación Robustez Selectividad Estabilidad Reproducibilidad Incertidumbre	Intervalo de trabajo Linealidad Recuperación Robustez Selectividad Estabilidad Reproducibilidad Incertidumbre	Selectividad Linealidad Exactitud Intervalo de trabajo Repetibilidad Reproducibilidad Estabilidad Límite detección Límite cuantificación Recuperación Robustez Sensibilidad Incertidumbre

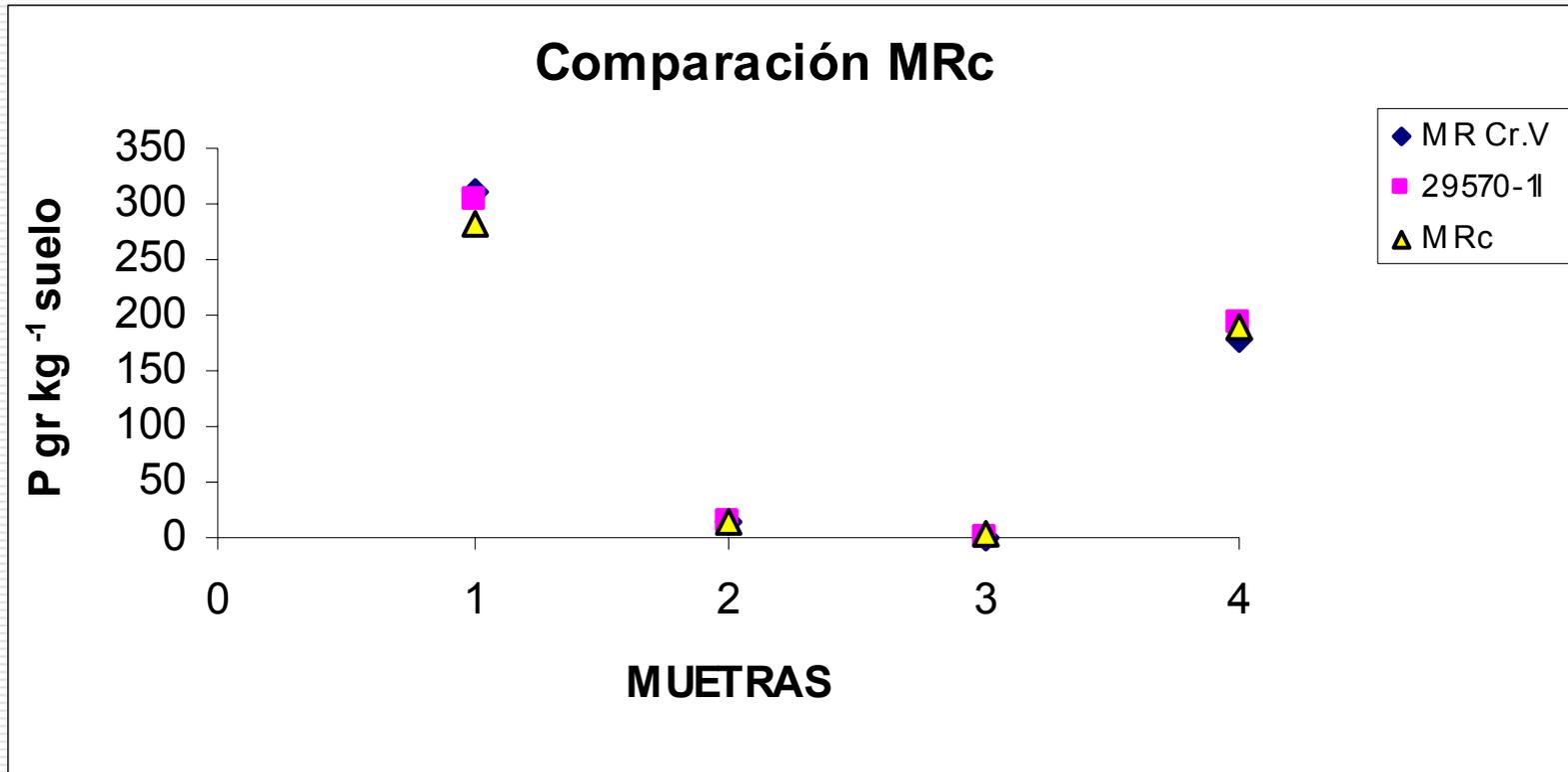
En todos los casos

- Realizar Carta de control con los resultados de materiales de referencia o patrones internos
- Controles intralaboratorios
- Participar en ensayos interlaboratorios

Linealidad y rango en soluciones patrones de P



Estimación del rango en muestras de suelo.



RANGO DEL MÉTODO 3,7 a 283 g P kg⁻¹ suelo WEPAL 2007-2 base Mediana

Limite de detección y cuantificación

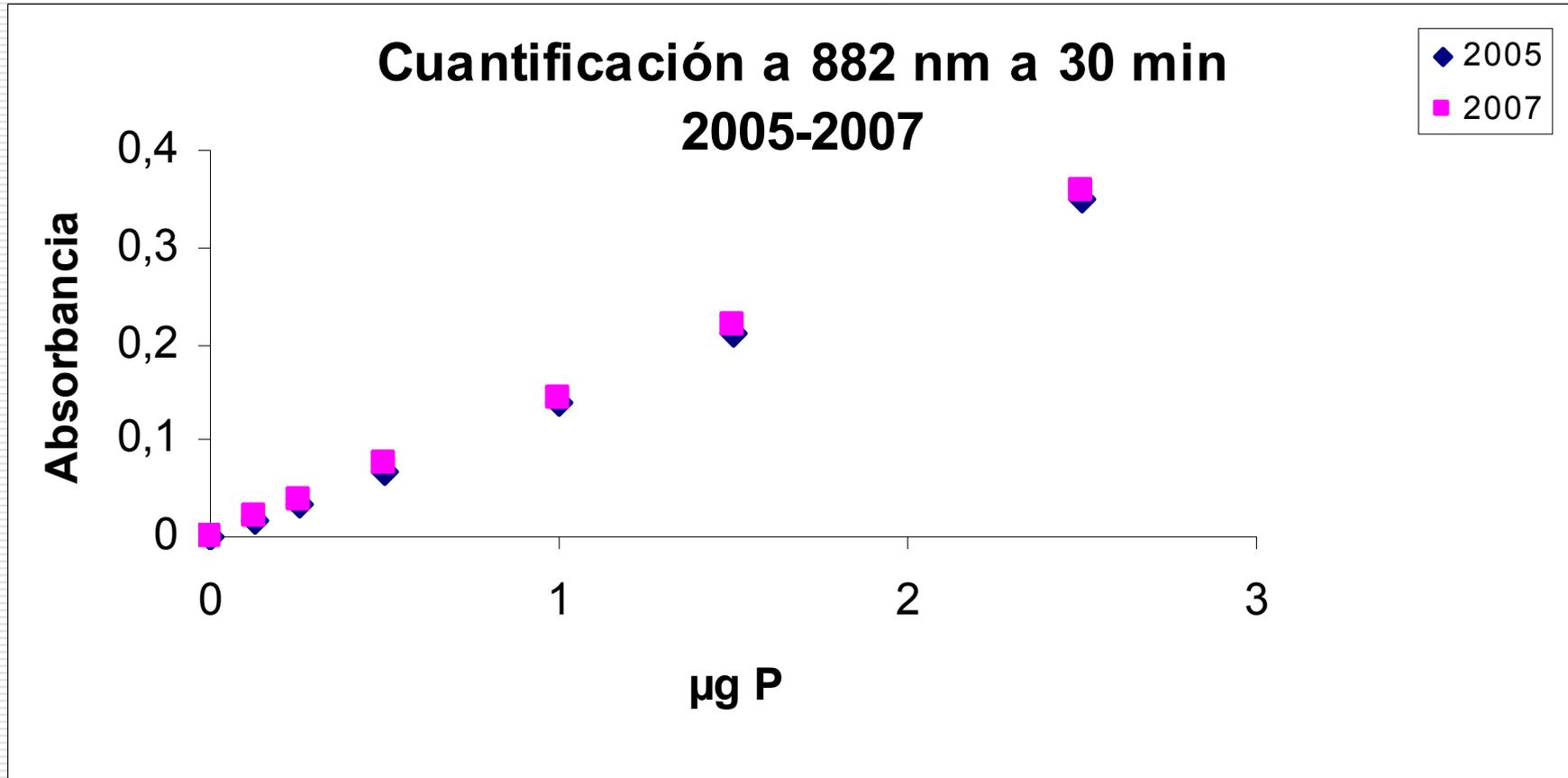
A modo ilustrativo se calculó la desviación estándar (**S**) de los valores estimados por la curva de regresión respecto de los patrones de 0 mg P L^{-1} .

El límite de detección (LD) se calculó multiplicando la **S** por un factor de 3 resultando en un valor de

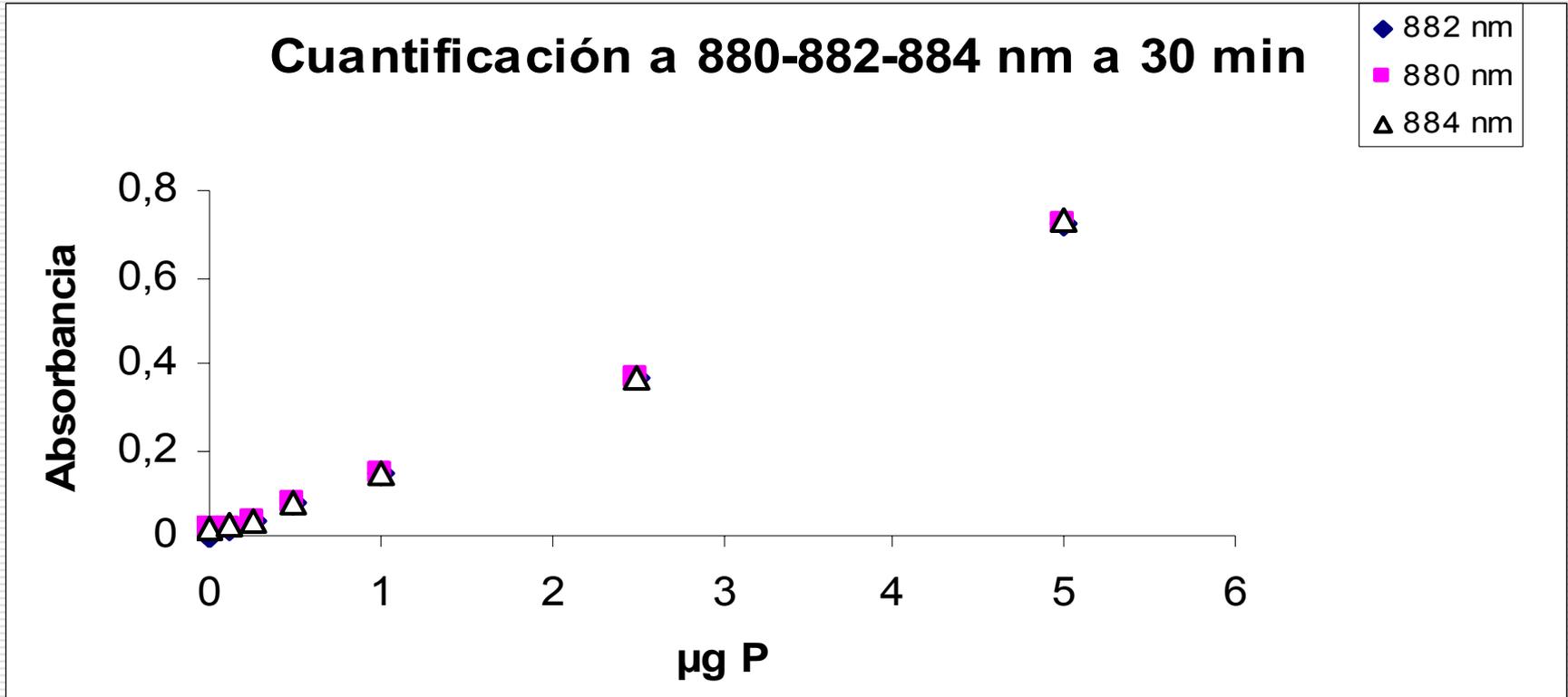
$0.002 \text{ mg P L}^{-1}$ y el límite inferior de cuantificación se calculó en 10 veces el LD, resultando en un valor de $0.016 \text{ mg P L}^{-1}$.

Estos valores sólo pueden ser utilizados por el laboratorio AA-INGEIS ya que son función de la incertidumbre de medición de los instrumentos utilizados en el desarrollo del método.

Reproducibilidad del método en diferentes años

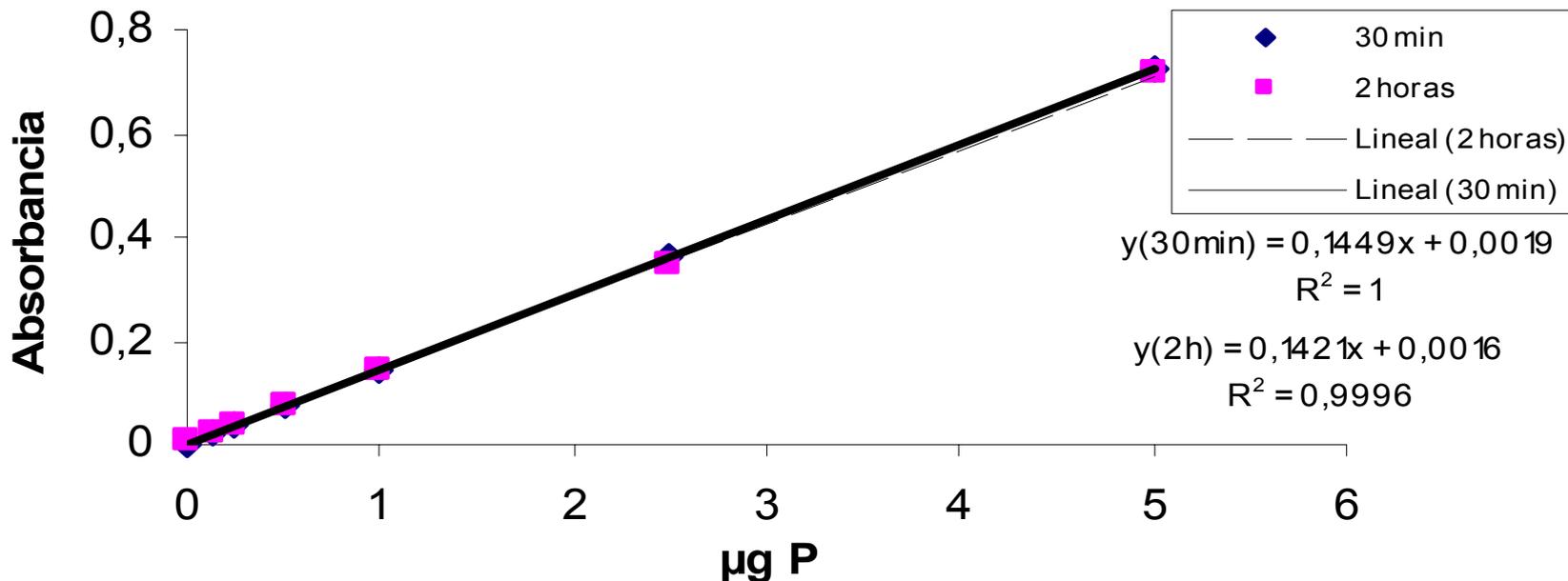


Robustez y fortaleza en la cuantificación ante variaciones de la longitud de onda

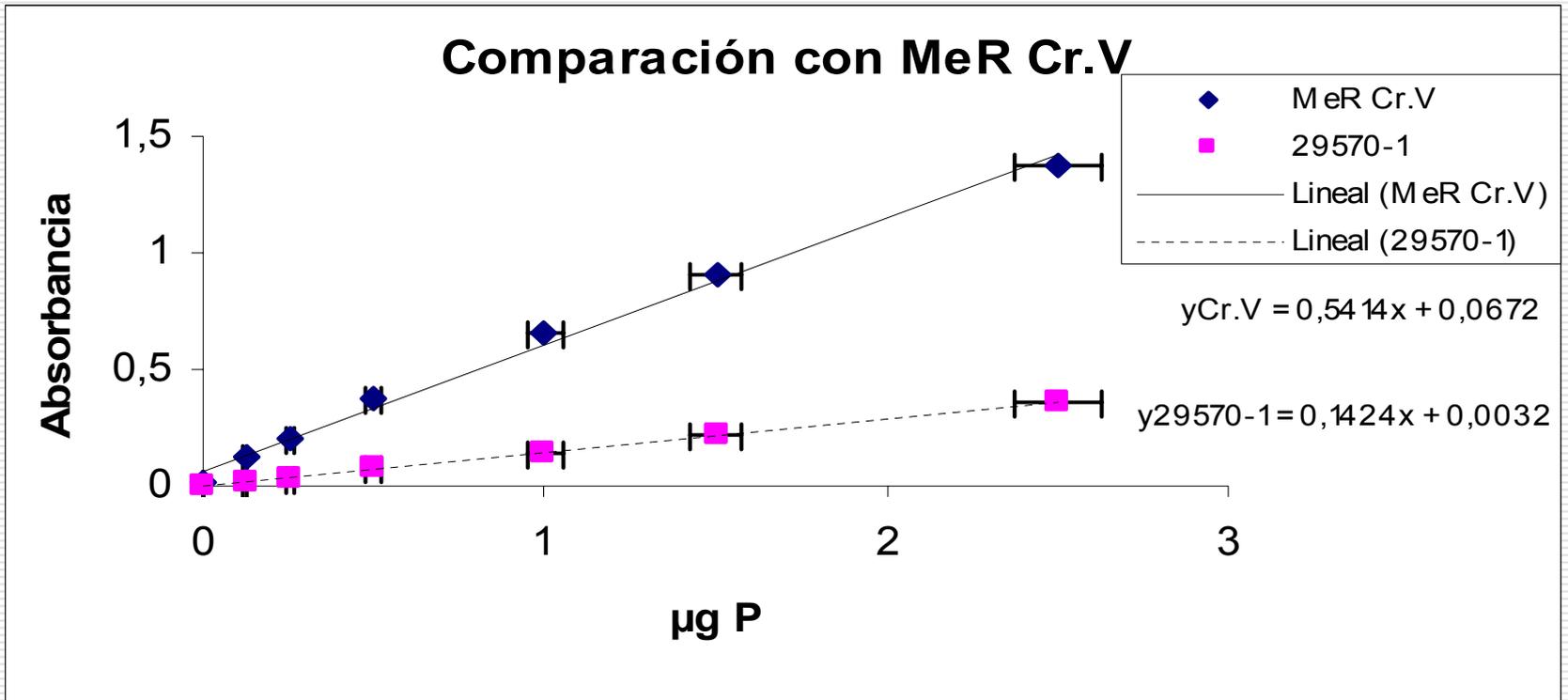


Robustez y fortaleza en la cuantificación ante variaciones en el tiempo de desarrollo del color

Cuantificación 882 nm 30 min - 2 horas

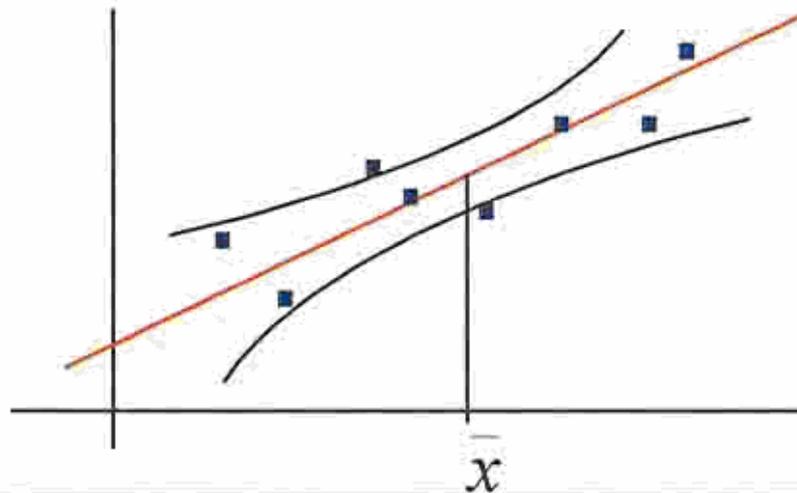


Sensibilidad entre Cr. V y 29570-1



Bandas de confianza para la recta

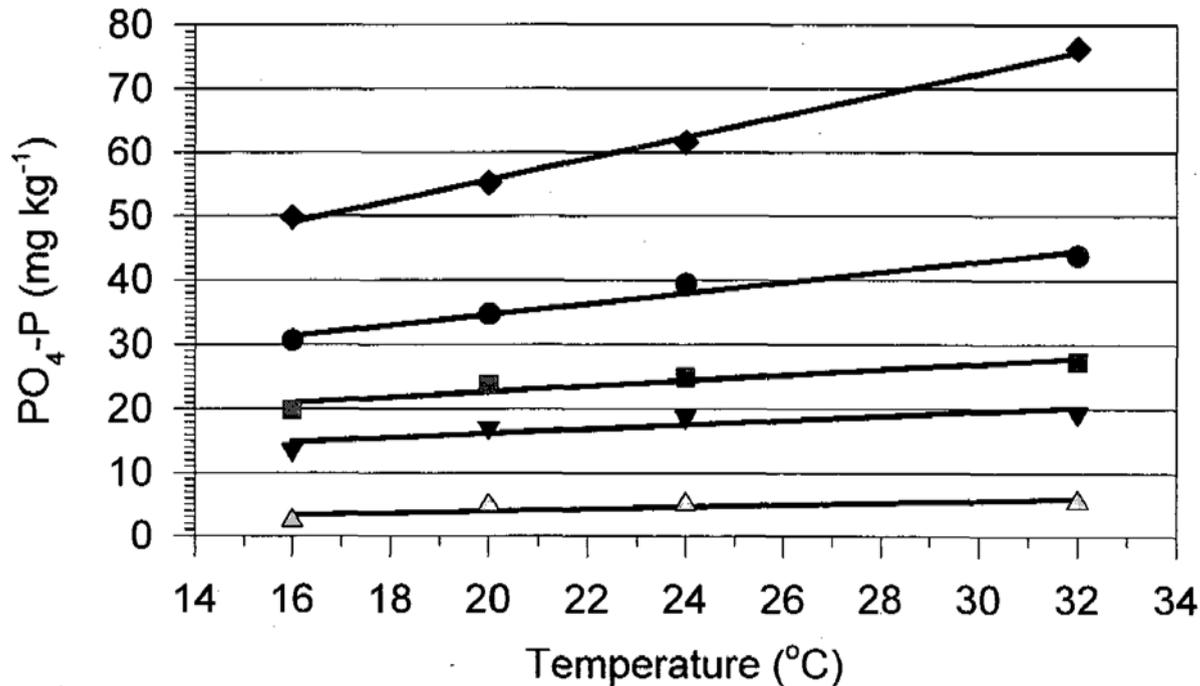
$$a + b x \pm t_{n-2} \cdot s_{res} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{S_x^2}}$$



Efecto de la dilución

Original P mg kg ⁻¹	Dilución P mg kg ⁻¹
66.6	74.8
58.6	74.7
49.3	64.1
55.9	71.1

Efecto de la temperatura de extracción



$$k = Ae^{(-E_a/RT)}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Influencia de la temperatura en 5 MR de suelos Olsen

Problemas potenciales asociados con el análisis de suelo

Fase de preparación	Fase de extracción	Fase analítica
<p>No alcanzar la homogeneidad del suelo</p> <p>Incorporación de una fuente grosera de contaminación (por ej., una fragmento extraño grande de material mineral) dentro de la muestra de ensayo.</p> <p>Pérdida de analitos durante el secado / molido.</p> <p>Contaminación durante el proceso de preparación.</p> <p>Cambio en la forma química como resultado del procedimiento de preparación.</p>	<p>Extracción incompleta del analito.</p> <p>Co-extracción de sustancias que reaccionan con el analito.</p> <p>Problemas para extraer específicamente el analito.</p> <p>Pérdida de analito como resultado del proceso de extracción (por ej., efectos de adsorción, volatilización, etc.).</p> <p>Cambio en la forma química como resultado del procedimiento de extracción.</p> <p>Contaminación durante el proceso de extracción.</p> <p>Uso de extractante inapropiado.</p>	<p>Interferencia con la determinación del analito por sustancias co-extraídas.</p> <p>Pérdida de analito debido al uso de técnicas incorrectas.</p> <p>Uso de un extractante que no es compatible con la determinación analítica.</p>

Nota. Para una técnica analítica dada, el error analítico aumenta inversamente con la concentración del analito. Por eso, algunos de los problemas mencionados son más significativos cuando el suelo tiene baja concentración del analito en estudio.

Bibliografía

Marbán L y S E Ratto 2005. Tecnologías en análisis de suelos.

"Alcance a Laboratorios Agropecuarios"

1ª Edición. Marbán L. y Ratto, S. E. (Ed). Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo. 215 p. ISBN 987-21419-1-6

Marbán L y V Fiorani 2010. CALIDAD DE LABORATORIO DE ENSAYOS DE SUELO: VALIDACION DE LA NORMA IRAM-SAGPyA 29570-1.

Fósforo disponible Bray y Kurtz I. XXI CACS Rosario, Santa Fe.

SAGPyA-SAMLA 2004-PROMAR Fósforo CDRom. ISBN 987-9184-40-8.

<http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2009/05/13/118178>

http://www.spectrumanalytic.com/support/library/ff/Why_Labs_Have_Different_Soil_Test_Results.htm

<http://www.academicjournals.org/ajar/pdf/Pdf2006/Dec/Abdu.pdf>

<http://publicarg.com/agro/22balances.html>

<http://www.naptprogram.org/files/napt/publications/method-papers/2002-bicarbonate-phosphorus-p-troublehooting.pdf>

GRACIAS

