

Xavier Espí Novell

**VALIDACIÓ D'UN MÈTODE PER A LA DETERMINACIÓ
DELS CATIONS Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} I K^{+} EN SÒLS**

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit pel Dr. F. Xavier Rius i Ferrús

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2014

ÍNDEX

Pàgina

0. Abstract	3
1. Introducció	4
2. Objectius	7
3. Fonaments	7
4. Part experimental	12
5. Resultats i discussió	16
6. Possibles alternatives	33
7. Conclusions	40
8. Bibliografia	41
9. Annex	42

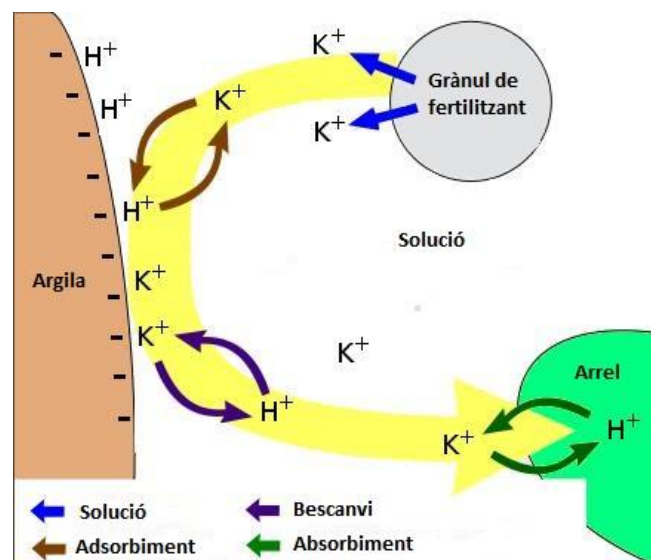
0. Abstract

The determination of exchangeable cations in soil samples is an important issue to know the fertility of this soil. This paper tries to evaluate the validation parameters such as accuracy and reliability of a method for determining calcium, magnesium, sodium and potassium in soil samples by atomic absorption and emission in the case of potassium, using ammonium acetate as extractant. Since finally we could not have validated this method, we have studied different parameters that could affect the experimental procedure. Neither the amount of ammonium acetate nor the stirring time have not been the causes of the results variability. A final conclusion is that ammonium acetate is not the most suitable extractant for basic soils, as in our case. We had better use hexamin-cobalt (III) chloride carrying out successive extractions.

1. Introducció

L'Institut Català de la Vinya i el Vi (INCAVI) és un òrgan pertanyent al Departament d'Agricultura, Ramaderia, Pesca, Alimentació i Medi Natural de la Generalitat de Catalunya. Conté dues estacions enològiques, una a Vilafranca del Penedès i l'altra a Reus, on he fet la meva estada. Una de les seves funcions, entre moltes altres, és l'anàlisi de sòls, vins i derivats i l'expedició del seu pertinent certificat. Treballen en la determinació dels cations Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^{+} i K^{+} , ja que la concentració d'aquests dóna informació del grau de fertilitat que tingui un sòl de vinya. La motivació d'aquest treball ve donada per la variabilitat que han obtingut en els resultats d'aquestes determinacions. Per això, en aquest treball, avaluaré paràmetres de la validació, com la veracitat i la precisió ja que volem assegurar que el mètode amb el qual treballen compleix amb aquests paràmetres.

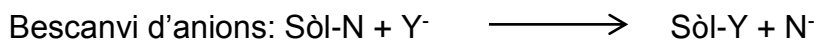
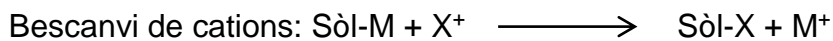
Els cations Na^{+} , K^{+} , Mg^{+2} , i Ca^{+2} (juntament amb d'altres com el Fe^{+3} , Mn^{+2} i Al^{+3}) produeixen al sòl l'anomenat bescanvi iònic. Aquest, es defineix com el conjunt de processos reversibles en els que les partícules sòlides del sòl adsorbeixen ions de la fase aquosa, alliberant alhora altres ions en quantitats equivalents, establint-se, així, un equilibri entre les dues fases.



Imatge 1 Procés del bescanvi iònic

El bescanvi iònic pot ser produït per efectes electrostàtics o per la presència de gradients de concentració. A la imatge 1, l'adsorció del potassi a l'argila es pot explicar per una qüestió de diferències significatives de concentració, ja que la zona propera al fertilitzant és rica en potassi. A prop de la planta, aquesta absorbeix el potassi que té a l'abast i, per tant, la concentració de potassi adsorbit a la terra a la zona de l'arrel, disminuirà de forma important. D'aquesta manera, es produirà un nou gradient de concentració que farà que el potassi sigui bescanviat per un altre catió que es trobi en major concentració a la superfície de l'argila.

Segons el tipus d'ions que es bescanvien, es pot donar un bescanvi d'anions o de cations:



La causa d'aquests bescanvis iònics són els desequilibris elèctrics de les partícules del sòl. Per a neutralitzar les càrregues s'adsorbeixen ions (queden adherits a la superfície de les partícules) i queden en posició assimilable i, per tant, constitueixen una reserva de nutrients per a la planta.

Tenint en compte el concepte de bescanvi iònic, sorgeix el de la capacitat de bescanvi catiònic (CIC, ja que es pot anomenar també Capacitat d'Intercanvi Catiònic), que es pot definir com la capacitat que té un sòl per a produir el bescanvi catiònic i que serà de gran importància per a mesurar la fertilitat d'un sòl. Aquesta capacitat, com ja veurem més endavant, es pot expressar com la suma de les concentracions dels diferents cations i s'expressa en equivalents (o miliequivalents) per cada 100 grams de terra (tot i que hi ha alguns procediments en els quals es calcula directament la total). El pes equivalent es defineix com el pes atòmic dividit pel seu estat d'oxidació. Per exemple, en el calci, de pes atòmic 40,08 i d'estat d'oxidació +2:

$$\text{Pes equivalent (Ca}^{+2}) = 40,08 / 2 = 20,04 \text{ g}$$

$$1 \text{ meq (Ca}^{+2}) = \text{Pes equivalent} / 1000 = 0,02004 \text{ g}$$

A la següent taula podrem veure els valors de les masses de cada miliequivalent dels quatre cations d'interès:

	Pes atòmic	Estat d'oxidació	Pes equivalent	miliequivalent
Sodi (Na⁺)	22,99	1	22,99 g	0,02299 g
Potassi (K⁺)	39,1	1	39,1 g	0,03910 g
Calci (Ca⁺²)	40,08	2	20,04 g	0,02004 g
Magnesi (Mg⁺²)	24,31	2	12,16 g	0,01216 g

Valors de la CIC inferiors a 5 meq/100 g són indicadors de sòls molt poc fèrtils. En canvi, si el valor és superior a 30 meq/100 g voldrà dir que hi ha massa presència de matèria orgànica o un percentatge d'argila excessiu, un fet poc recomanable pel sòl.

Les argiles són partícules (d'un diàmetre inferior a 0,002 mm) que poden estar presents al sòl. Aquestes, estan carregades negativament, així com la matèria orgànica present al sòl provinent de plantes o animals. Per tant, un sòl amb més percentatge d'argila o una alta presència de matèria orgànica (sempre quan no es trobi en excés), serà més fèrtil, ja que serà capaç de bescanviar una quantitat més gran de ions i, per tant, d'aportar més nutrients a la planta, sempre i quan no es trobi en concentracions massa elevades, com ja hem comentat anteriorment.

Un altre factor d'interès, és que valor de la relació de les concentracions de potassi i magnesi (K / Mg) serveix com a referència per mesurar la fertilitat del sòl, ja que ha d'estar sempre entre 0,3 i 0,8.

En aquest treball es pretindrà validar un mètode per a la determinació d'aquests cations utilitzant acetat amònic com a extractant i determinant la concentració per absorció atòmica de flama i, en el cas del potassi, per emissió atòmica. El sodi també es podria determinar per emissió o el potassi per absorció, però els resultats obtinguts fins al moment amb aquests paràmetres, han mostrat una major variabilitat. Com que no hi haurà temps suficient com per afirmar quin dels dos mètodes funciona millor en cada element, treballarem sempre amb el sodi per absorció i el potassi per emissió.

Els paràmetres de la validació que es treballaran seran la precisió i la veracitat. Per a fer-ho, s'ha analitzat durant diferents dies dues mostres de sòl, una utilitzada en un exercici interlaboratori realitzat l'any 2013, on van participar un total de 19 laboratoris i de la qual es té un valor de referència de la concentració, i l'altra, la qual no és de concentració coneguda. Com veurem més endavant, a la primera l'anomenarem "*interlaboratori*" i a la segona "*patró*".

Mitjançant un anàlisi de la variància (ANOVA) es compararan les diferents mitjanes obtingudes entre dies i entre les de cada dia. La precisió del mètode vindrà donada pel resultat obtingut en aquesta anàlisi.

Per a comparar els valors de les concentracions obtingudes amb els valors que es tenen de l'exercici interlaboratori, es realitzarà un test-t que permetrà afirmar si els dos valors difereixen significativament o no. El resultat obtingut en aquest test mostrarà si el mètode es pot considerar veraç o no.

2. Objectius

- Validar un mètode per a la determinació dels cations Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} i K^{+} en sòls per absorció o emissió atòmica utilitzant acetat amònic com a extractant.
- Treballar els paràmetres de la precisió i la veracitat en la validació del mètode
- Cercar experimentalment possibles alternatives, en el cas en què no s'hagi pogut validar el mètode.
- Cercar en fonts bibliogràfiques possibles alternatives que no s'hagin pogut experimentar.

3. Fonament

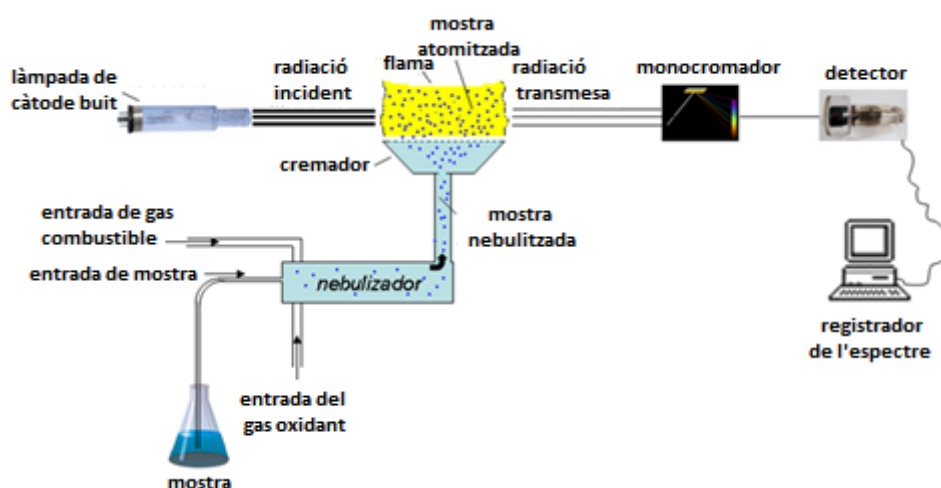
3.1 Extracció amb acetat amònic a pH 7

Aquest mètode es basa en el bescanvi dels cations adsorbits per ions NH_4^+ provinents de la solució d'acetat amònic ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$) 1 M i a pH 7. Al trobar-se a una concentració molt superior a la dels cations, es produeix un gradient de concentració, que causa una saturació de la superfície de la partícula del

sòl. Els cations a analitzar passen a la solució i un cop filtrat, es determinarà la concentració dels cations per espectroscòpia d'absorció atòmica i el potassi per emissió atòmica a partir dels extractes obtinguts.

3.2 Espectroscòpia d'absorció atòmica

L'espectroscòpia d'absorció atòmica (AAS) és un mètode per a la detecció i determinació d'elements químics, particularment metalls. En aquesta tècnica, els compostos a determinar, s'han de trencar en els àtoms que els constitueixen. És un mètode que es basa en el principi de què els àtoms lliures en estat fonamental poden absorbir la llum a una certa longitud d'ona. Aquesta absorció és específica, per tant, cada element absorbeix longituds d'ona úniques. Aquest procés es realitza per una nebulització de la solució en una flama a altes temperatures. La mostra és aspirada, nebulitzada (formant una boira de gotes molt petites) i portada cap a la flama. Un cop atomitzada la mostra, aquesta és irradiada per un feix de llum de la longitud d'ona específica de l'element que es vol determinar. La llum un cop ha passat els àtoms de mostra arriba fins al monocromador i tot seguit fins al detector, que donarà un senyal a partir del qual es podrà mesurar l'energia absorbida i així, es podrà saber la quantitat d'àtoms presents a la mostra. La imatge 2 mostra el procediment seguit en l'anàlisi.



Imatge 2 Esquema del fonament de l'absorció atòmica

3.3 Espectroscòpia d'emissió atòmica

Els fonaments i els funcionaments de l'espectroscòpia d'emissió i d'absorció atòmica són bastant similars. Si bé en l'absorció atòmica s'atomitza la mostra en una flama, aquesta s'irradia amb un feix de llum i es mesura la quantitat d'energia absorbida pels àtoms a l'excitar-se, en l'emissió atòmica la mostra és atomitzada en una flama igualment, però el que es mesura és la radiació proporcionada pels àtoms en passar de l'estat excitat al fonamental. En aquest cas, la flama és capaç d'excitar els àtoms lliures de potassi. Per tant l'únic que varia és la presència de la làmpada i que es mesura la radiació emesa i no l'absorbida.

3.4 Avaluació de la precisió

La precisió es pot definir com el grau de concordança entre assaigs independents obtinguts sota unes condicions estipulades.

Com ja hem comentat anteriorment, la precisió s'avaluarà fent un anàlisi de la variància. Abans de fer aquest anàlisi, cal comprovar si hi ha algun punt discrepant (outlier) que pugui ser eliminat del conjunt de resultats obtinguts. Per a detectar la seva presència ho comprovarem amb el test de Grubbs. El procediment a seguir en aquest test és el següent:

Primer cal ordenar els valors en ordre creixent, per veure si algun dels dos valors extrems pot semblar sospitós:

$$x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_n$$

A continuació s'aplica la següent expressió per al valor que es vulgui comprovar i s'obté la G_{cal} , on al numerador hi va el valor absolut de la diferència entre el valor a comprovar i la mitjana i al denominador, la desviació estàndard.

$$G_{cal} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \qquad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

A continuació, es compara el valor obtingut amb el valor tabulat de G. Aquest últim es podrà trobar a la taula G (veure annex). S'utilitzarà un nivell de significança α del 5 %, que significa que tenim un 5 % d'equivocar-nos al

considerar un punt com a discrepant quan realment no ho és i el valor de n correspondrà al nombre de valors que tinguem.

Si el valor de G_{cal} és superior al de G_{tab} , voldrà dir que el punt considerat és un punt discrepant, per tant, es podrà eliminar del conjunt de dades obtingudes i també a l'hora de calcular la mitjana i la desviació estàndard. En el cas que sigui inferior, no serà un punt discrepant ja que no hi haurà una diferència significativa amb els altres valors.

Un cop eliminats els punts discrepants (en el cas que n'hi hagi), ja es pot dur a terme l'anàlisi de la variància. Aquest, consisteix en comparar les variacions existents en els resultats entre grups (entre dies diferents) i a dins dels grups (entre els resultats obtinguts en un mateix dia). Si aquestes són comparables, voldrà dir que les diferències entre els resultats són pel fet de dur a terme tot un seguit de repeticions i serà la variabilitat associada al mètode.

Per a calcular la variació entre grups, SS_A , utilitzem l'expressió següent:

$$SS_A = \sum_{k=1}^k n_k (\bar{x} - \bar{\bar{x}})^2$$

On n correspon al nombre de mostres analitzades per dia, en el nostre cas sempre serà 2 i la diferència és entre la mitjana obtinguda cada dia i la mitjana global de tots els valors obtinguts en els k dies.

La variació a dins dels grups s'expressa de la següent forma:

$$SS_R = \sum_{K=1}^K \sum_{i=1}^{n_i} (x_{ik} - \bar{x}_k)^2$$

En aquest cas, la diferència és entre cada valor obtingut en un dia i la mitjana obtinguda en aquell dia.

Amb aquests valors, podem obtenir els valors dels quadrats mitjans, els quals ens permetran calcular el valor de F . El terme dels quadrats mitjans entre grups, MS_A , s'expressa com a:

$$MS_A = \frac{\sum_{k=1}^K n_k (\bar{x}_k - \bar{\bar{x}})^2}{K - 1}$$

On K correspon al nombre de dies.

El valor dels quadrats mitjans a dins dels grups es pot calcular a partir de:

$$MS_R = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_i} (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}{N - K}$$

N correspon al nombre total de valors obtinguts.

El valor de F calculat, F_{cal} , es calcula com el quocient de les dues expressions anteriors:

$$F_{cal} = \frac{MS_A}{MS_R}$$

Un cop s'obté aquest valor, s'ha de comparar amb el valor de F donat per la taula de la distribució F de Fisher. Els graus de llibertat n_1 i n_2 tindran el valor de $K-1$ i $N-K$, respectivament. Si de $F_{cal} < F_{tab}$, voldrà dir que les variacions són comparables i es podrà donar el mètode com a precís. En cas contrari, no.

3.5 Avaluació de la veracitat

La veracitat es defineix com el grau de concordança entre el valor mitjà obtingut a partir d'una sèrie de resultats d'assaigs i un valor de referència acceptat.

Per a avaluar la veracitat del mètode, es compararà el valor de la concentració mitjana obtinguda de cada catió amb el valor de la concentració resultant de l'exercici interlaboratori. Utilitzarem les dades de concentració obtingudes partint de 5,00 g de terra, ja que és la pesada amb la que més valors s'han obtingut.

Un cop es té el valor de la concentració, cal aplicar un test-t per a comprovar si existeixen diferències significatives entre els dos valors. Per a fer-ho, caldrà aplicar l'expressió següent:

$$t_{cal} = \frac{|X - X_R|}{s/\sqrt{n}}$$

Al numerador hi va el valor absolut de la diferència entre la concentració obtinguda, X i la concentració de referència, X_R . Al denominador, la s correspon a la desviació estàndard i n al nombre de valors de concentració que s'han obtingut.

Tot seguit es compara el valor de t_{cal} amb el de t a la taula de la distribució t-student. Si $t_{cal} < t_{tab}$, es podrà considerar que les mitjanes no difereixen significativament i es podrà dir que són comparables i, per tant, que el mètode serà veraç.

En els exercicis interlaboratori, també s'avalua un altre factor, l'anomenat z-score o també puntuació estàndard. Quantifica la distància d'un valor a la mitjana en termes de desviació estàndard. En el nostre cas, de la mitjana obtinguda al valor donat per l'exercici interlaboratori. El valor de z-score s'expressa:

$$Z_{score} = \frac{|X - X_R|}{S}$$

A partir del seu valor es podrà considerar si el resultat és satisfactori o no ja que:

Si $|z| < 2$ es considera un valor satisfactori

Si $2 < |z| < 3$ es considera qüestionable

Si $|z| > 3$ es considera insatisfactori

4. Part experimental

4.1 Reactius

- Acetat amònic ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$)
- Solució aquosa d'amoniac al 25% (NH_4OH)
- Àcid acètic glacial (HCOOCH_3)

- Òxid de lantà (La_2O_3)
- Àcid clorhídric concentrat (HCl)
- Solucions patró de Ca, Mg, Na i K:
 - Solució de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de 1000 mg/L de Ca^{+2}
 - Solució de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ de 1000 mg/L de Mg^{+2}
 - Solució de NaNO_3 de 1000 mg/L de Na^+
 - Solució de KNO_3 de 1000 mg/L de K^+

4.1.1 Preparació de la solució d'acetat amònic 1 M

Abans de preparar aquesta solució, cal calcular aproximadament quina quantitat d'acetat necessitarem per a totes les mostres que es realitzaran, ja que totes, a més del blanc, han d'estar preparades amb el mateix acetat.

Es dissolen 77,08 g d'acetat amònic en 1 L d'aigua destil·lada. Un cop dissolt, es mesura el pH de la solució, que ha de ser de 7,0. Si és superior, s'afegeixen unes gotetes d'àcid acètic glacial fins arribar a pH 7,0 o si, en canvi, és inferior, cal afegir unes gotetes d'amoniac.

4.1.2 Preparació de la solució de lantà

La solució de lantà s'utilitza per a evitar interferències que puguin ser degudes a la presència d'elements com l'alumini, grups fosfats i sulfats especialment en la determinació de calci.

Per a preparar la solució de 50 g/L, es pesen 50,00 g de La_2O_3 en un vas de precipitats, s'afegeix una mica d'aigua destil·lada i es remena. Tot seguit s'afegeixen poc a poc 250 mL d'HCl concentrat molt a poc a poc i vigilant que no salti i que es vagi dissolent de mica en mica. Quan ja veiem que està del tot dissolt (ho sabrem perquè queda una solució totalment incolora i transparent) ho transvasem a un matràs d'1 L i enrasem amb aigua destil·lada.

La solució de lantà amb que treballarem al fer les dilucions i els patrons serà d'1 g/L. Aquesta, la prepararem a partir de la de 50 g/L, fent una dilució 1/50,

tenint en compte la quantitat aproximada que necessitarem. N'hi ha d'haver suficient per a preparar les diferents dilucions, preparar els patrons i pel sistema de rentat de l'instrument d'absorció atòmica.

4.1.3 Preparació de les solucions patró

Les solucions patró es preparen a partir de la solució mare de cada element. Com que passar d'una concentració de 1000 ppm a una de, per exemple, 2,00 ppm és una dilució massa gran per fer-la directament, ja que s'hauria d'agafar un volum massa petit de solució patró, es prepara una solució intermèdia, que depenent de l'element pot ser de 10, 20 o 50 ppm. És, aleshores, quan es preparen les diferents solucions que serviran per a fer la recta de calibratge. Cal destacar que a les solucions patró de Mg^{+2} i Ca^{+2} , la solució intermèdia es prepara amb aigua com a dissolvent, però la segona dilució, amb solució de lantà.

4.1.4 Material

- Vasos de precipitats
- Embuts
- Matrassos aforats de 50, 100 i 1000 mL
- pH-metre
- Paper de filtre Whatman n. 42
- Imans agitadors
- Pipetes de 1, 2, 5 i 20 mL
- Diluïdor automàtic
- Tubs de plàstic de 10 i 50 mL
- Parafilm

4.1.5 Procediment

El procediment per a la determinació dels cations^[1] seguit es pot dividir en dues parts: l'extracció i l'anàlisi. Per començar el procés d'extracció, es pesen 5,00 g de la terra passada prèviament pel tamís de 2 mm en un vas de precipitats de 50 mL i s'afegeixen uns 50 mL de la solució d'acetat amònic. Tot seguit, s'agita durant dues hores. Un cop acabada l'agitació, es tapa amb parafilm i es deixa reposar fins el dia següent. L'endemà, es torna a agitar, aquest cop però, durant 30 minuts. A continuació es filtra en un embut i amb paper Whatman n. 42 i es recull l'extracte en un matràs de 100 mL. Cal anar afegint acetat per acabar de netejar la terra fins a arribar a enrasar. Per realitzar el blanc, es filtra l'acetat, com si fos una mostra més fins a enrasar.

Un cop es tenen tots els matrassos de la sèrie, es procedeix a determinar la concentració dels cations per absorció atòmica. Aquest és un anàlisi unielemental, per això per a cada mostra, caldrà fer quatre anàlisis. Abans de fer-ne cadascun, s'ha de fer la recta de calibratge a partir de la solució patró i, també, les dilucions de la mostra, que variaran segons l'element a determinar. A continuació veurem els diferents paràmetres utilitzats per a cada element:

	Ca⁺²	Mg⁺²	Na⁺	K⁺
Dilució	1/100 (lantà)	1/20 (lantà)	1/20 (aigua)	1/20 (aigua)
Recta de calibratge	0 ppm 2,5 ppm 5,0 ppm	0 ppm 0,25 ppm 0,5 ppm 1,0 ppm	0 ppm 0,5 ppm 1,0 ppm	0 ppm 1,0 ppm 2,0 ppm
Longitud d'ona	430 nm	518 nm	589 nm	

El software utilitzat és el programa WinLab 32, una eina que fa una regressió lineal pel mètode dels mínims quadrats a partir de la resposta donada pels

patrons. Genera una recta que passa sempre per l'origen (ja que la resposta obtinguda del blanc de 0,00 ppm, la considera sempre el punt d'absorbància zero) i que segueix l'equació:

$$\text{Absorbància} = \text{Concentració} \cdot \text{Pendent}$$

És important veure que el pendent obtingut és similar al llarg de les rectes obtingudes els diferents dies, ja que una gran variació d'aquest, pot provocar que per a una mateixa absorbància donada per dues mostres diferents, es doni un valor de concentració molt diferent per a cadascuna. Si es veu una gran variació del pendent, cal tornar a preparar les solucions patró.

Un cop obtinguda la recta, el programa interpolerà l'absorbància de cada mostra a dins de la recta i així s'obtindrà el valor de la concentració.

Prèviament a l'anàlisi s'ha d'actualitzar la llista amb la corresponent identificació de cada mostra i la posició de la gradeta on es troba, ja que es tracta d'un sistema automatitzat. Quan ja es té cada tub de mostra al seu lloc, només resta encendre la flama i ordenar a que faci la recta de calibratge en primer lloc.

5. Resultats i discussió

Primerament, es mostraran els resultats obtinguts partint de 5,00 g de mostra ja que, com s'ha comentat anteriorment, són els valors amb els que s'ha avaluat tant la precisió com la veracitat del mètode. El valor que s'obté de concentració amb el programa està expressat en ppm. S'ha de tenir en compte el senyal del blanc i es realitza el següent factor per a passar la concentració a meq/100 g de mostra, que serà la unitat amb la que estaran expressats els resultats a les taules. Partim d'un valor qualsevol, per exemple, el de la concentració de sodi obtingut a l'anàlisi 4 de la mostra *patró*, que va ser el següent:

Concentració Na⁺ a la mostra	Dilució de la mostra	Concentració Na⁺ al blanc	Dilució del blanc
0,217 ppm	1/20	0,104 ppm	1/20

Primer cal restar la concentració del blanc i desfer la dilució:

$$(0,217-0,104) \cdot 20 = 2,26 \text{ ppm Na}^+$$

Després es realitza la conversió d'unitats:

$$\frac{2,26 \text{ mg}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}}{22,99 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ meq Na}}{1 \text{ mmol Na}} \cdot \frac{100 \text{ ml}}{5 \text{ g terra}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 20 = \frac{0,196 \text{ meq Na}}{100 \text{ g terra}}$$

Amb aquest procediment, per a cada concentració obtinguda, s'han elaborat les següents taules. Els valors x_1 i x_2 corresponen a cadascun dels valors obtinguts en cada anàlisi i X , a la mitjana dels dos. En les taules de color taronja es mostraran els valors corresponents a la mostra *interlaboratori* i a les grogues, els de la *patró*.

5.1 Calci

Els valors de concentració de calci obtinguts pesant 5,00 g de mostra han estat els següents:

Anàlisi	x_1	x_2	X
1	40,1	41,8	41,0
2	37,1	37,8	37,4
3	46,0	46,4	46,2
4	43,6	43,5	43,5
5	54,1	46,4	50,2
6	47,1	49,5	48,3
7	40,9	41,7	41,3
8	93,4	42,2	67,8
9	42,8	42,3	42,6
10	42,8	39,0	40,9
11	44,9	44,2	44,6
12	46,4	44,8	45,6
13	45,0	41,0	43,0
Mitjana total			43,7
Desviació estàndard			3,52

Taula 1 Concentracions de calci en meq/100 g a la mostra *interlaboratori*

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	46,5	47,0	46,8
2	41,2	41,4	41,3
3	48,5	48,6	48,5
4	47,8	48,9	48,4
5	47,5	47,1	47,3
6	45,0	45,0	45,0
7	45,0	46,4	45,7
8	49,0	48,9	48,9
9	50,0	50,5	50,3
10	46,5	47,9	47,2
Mitjana total			46,9
Desviació estàndard			2,5

Taula 2 Concentracions de calci en meq/100 g a la mostra *patrò*

5.1.1 Precisió

Mostra interlaboratori

El valor de l'anàlisi 8 s'ha marcat en vermell ja que es considerava sospitós i aplicant el test de Grubbs, s'ha confirmat com a punt discrepant.

37,4 40,9 41,0 41,3 42,6 43,0 43,5 44,6 45,6 46,2 48,3 50,2 67,8

$$G_{cal} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s}$$

$$G_{cal} = \frac{67,72 - 45,38}{7,24} = 3,074$$

$$G_{tab(0.05,13)} = 2.462$$

Veiem com el valor de la mitjana i la desviació estàndard varien de la taula al substituir el valor a l'expressió ja que al considerar-se un punt discrepant, s'han tornat a calcular. Un cop tret aquest punt, es pot tornar a fer el test en el cas que es consideri algun punt com a sospitós. Si no hi ha més punts discrepants, ja es pot realitzar l'anàlisi de la variància.

$$MS_A = \frac{\sum_{k=1}^K n_k (\bar{x}_k - \bar{\bar{x}})^2}{K - 1} \qquad MS_R = \frac{\sum_{K=1}^K \sum_{i=1}^{n_i} (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}{N - K}$$

$$MS_A = \frac{2(41,0 - 43,7)^2 + 2(37,4 - 43,7)^2 + 2(46,2 - 43,7)^2 + \dots}{12 - 1} = 24,82$$

$$MS_R = \frac{(40,1 - 41,0)^2 + (41,8 - 41,0)^2 + (37,1 - 37,4)^2 + (37,8 - 37,4)^2 + \dots}{24 - 12} = 4,30$$

$$F_{cal} = \frac{MS_A}{MS_R} \qquad F_{cal} = \frac{24,82}{4,30} = 5,77$$

$$F_{tab(0,025,11,12)} = 3,32$$

Hem agafat un nivell de significança del 2,5 % ja que al tractar-se d'una distribució d'una sola cua, és l'equivalent a agafar un del 5 %, que és el que hem considerat en tot el treball.

Com veiem, $F_{cal} > F_{tab}$, per tant, podem afirmar que les diferents mitjanes obtingudes no són comparables.

Mostra patró

El valor de l'anàlisi 2, sembla sospitós. Es realitza el test de Grubbs:

$$G_{cal} = \frac{|41,4 - 46,9|}{2,5} = 2,20 \qquad G_{tab(0,05,10)} = 2,29$$

No és, doncs, un punt discrepant.

$$MS_A = 12,63 \qquad MS_R = 0,29$$

$$F_{cal} = 42,76 \qquad F_{tab(0,025,9,10)} = 3,78$$

Les mitjanes obtingudes a la terra *patró* tampoc es poden considerar comparables.

5.1.2 Veracitat

El valor donat per l'exercici interlaboratori, està expressat en mg Ca/kg de terra i té el valor de 6191 mg Ca/kg. Per a fer el canvi d'unitats utilitzem el següent factor de conversió:

$$\frac{43,7 \text{ meq}}{100 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}}{2 \text{ meq}} \cdot \frac{40,08 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} = \frac{8760 \text{ mg Ca}}{\text{Kg}}$$

Quan ja es tenen els valors en les mateixes unitats, s'aplica l'expressió:

$$t_{cal} = \frac{|X - X_R|}{s/\sqrt{n}}$$

$$t_{cal} = \frac{|6191 - 8760|}{706/\sqrt{12}} = 12,61$$

$$t_{tab(0,05,11)} = 2,201$$

Com veiem, $t_{cal} > t_{tab}$, per tant les dues concentracions no seran comparables i no es podrà considerar un mètode veraç.

Calculant el valor de z-score:

$$z = \frac{|6191 - 8170|}{706} = 3,6$$

Veiem com el resultat tampoc es pot considerar com a satisfactori.

5.2 Magnesi

Els valors de concentració de magnesi partint de 5,00g de mostra han estat:

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	1,70	2,05	1,88
2	1,66	1,57	1,62
3	3,76	1,54	2,65
4	2,43	1,72	2,08
5	1,58	1,97	1,77
6	1,72	1,65	1,69
7	1,66	1,66	1,66

8	1,65	1,68	1,67
9	1,71	1,70	1,71
10	1,71	1,78	1,75
11	1,70	1,79	1,75
Mitjana			1,72
Desviació estàndard			0,08

Taula 3 Concentracions de magnesi en meq/100 g a la mostra *interlaboratori*

Anàlisi	x ₁	x ₂	X
1	1,12	1,03	1,08
2	1,10	1,11	1,11
3	0,77	1,67	1,22
4	1,10	1,06	1,08
5	1,10	1,10	1,10
6	1,16	1,16	1,16
7	1,23	1,20	1,22
8	1,22	1,24	1,23
9	1,14	1,16	1,15
Mitjana total			1,15
Desviació estàndard			0,06

Taula 4 Concentracions de magnesi en meq/100 g a la mostra *patró*

5.2.1 Precisió

Mostra *interlaboratori*

Primer s'ha realitzat el test de Grubbs per als valors dels anàlisis 3 i 4:

$$G_{cal} = \frac{|2,65 - 1,84|}{0,30} = 2,70 \quad G_{tab(0,05,11)} = 2,36$$

$$G_{cal} = \frac{|2,08 - 1,75|}{0,13} = 2,53 \quad G_{tab(0,05,10)} = 2,29$$

Punts discrepants

Un cop trets aquests dos valors, s'ha realitzat l'anàlisi de la variància:

$$MS_A = 0,012$$

$$MS_R = 0,017$$

$$F_{cal} = 0,707$$

$$F_{tab(0,025,8,9)} = 4,102$$

Mitjanes comparables

Mostra patró

$$MS_A = 0,008$$

$$MS_R = 0,05$$

$$F_{cal} = 0,168$$

$$F_{tab(0,025,8,9)} = 4,102$$

Mitjanes comparables

5.2.2 Veracitat

1,72 meq/100 g equivalen a 209 mg/kg de magnesi.

$$t_{cal} = \frac{|209 - 150|}{9,72/\sqrt{9}} = 18,21$$

$$t_{tab(0,05,9)} = 2,262$$

Concentracions no comparables

$$z = \frac{|209 - 150|}{9,72} = 6,07$$

Resultat insatisfactori

5.3 Sodi

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	0,21	0,20	0,21
2	0,19	0,18	0,19
3	0,18	0,18	0,18
4	0,16	0,17	0,17
5	0,20	0,20	0,20
6	0,36	0,35	0,36

7	0,37	0,27	0,32
8	0,37	0,39	0,38
9	0,18	0,19	0,19
10	0,39	0,23	0,31
Mitjana			0,25
Desviació estàndard			0,08

Taula 5 Concentracions de sodi en meq/100 g a la mostra *interlaboratori*

Anàlisi	x ₁	x ₂	X
1	0,24	0,23	0,24
2	0,15	0,14	0,15
3	0,14	0,14	0,14
4	0,19	0,20	0,20
5	0,14	0,13	0,14
6	0,21	0,21	0,21
7	0,16	0,15	0,16
8	0,22	0,21	0,22
9	0,18	0,18	0,18
10	0,18	0,16	0,17
Mitjana total			0,18
Desviació estàndard			0,03

Taula 6 Concentracions de sodi en meq/100 g a la mostra *patró*

5.3.1 Precisió

Mostra *interlaboratori*

$$MS_A = 0,0135 \quad MS_R = 0,0018$$

$$F_{cal} = 7,43 \quad F_{tab(0,025,9,10)} = 3,78$$

Mitjanes no comparables

Mostra *patró*

$$MS_A = 0,00242 \quad MS_R = 0,00005$$

$$F_{cal} = 48,49 \quad F_{tab(0,025,9,10)} = 3,78$$

Mitjanes no comparables

5.3.2 Veracitat

El valor de 0,25 meq/100 g equival a 57,5 mg/kg de sodi

$$t_{cal} = \frac{|57,5 - 32,2|}{18,4/\sqrt{10}} = 4,35$$

$$t_{tab(0,05,10)} = 2,228$$

Concentracions no comparables

$$z = \frac{|57,5 - 32,2|}{18,4} = 1,38$$

Tot i obtenir un valor de $z < 3$, podem donar el mètode com a no veraç, ja que aquest valor ha estat obtingut a causa de la gran desviació estàndard resultant d'una gran variabilitat en els resultats obtinguts. Un valor gran de s fa disminuir el valor de z .

5.4 Potassi

Anàlisi	x ₁	x ₂	X
1	0,65	0,68	0,67
2	0,66	0,68	0,67
3	0,68	0,70	0,69
4	0,65	0,69	0,67
5	0,72	0,73	0,73
6	0,70	0,73	0,72
7	0,68	0,70	0,69
8	0,70	0,71	0,71
9	0,75	0,72	0,74
Mitjana			0,70
Desviació estàndard			0,02

Taula 7 Concentracions de potassi en meq/100 g a la mostra *interlaboratori*

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	0,40	0,39	0,40
2	0,32	0,36	0,34
3	0,39	0,39	0,39
4	0,35	0,33	0,34
5	0,38	0,40	0,39
6	0,41	0,38	0,40
7	0,39	0,39	0,39
8	0,38	0,35	0,37
Mitjana total			0,38
Desviació estàndard			0,02

Taula 8 Concentracions de potassi en meq/100 g a la mostra *patró*

5.4.1 Precisió

Mostra interlaboratori

$$MS_A = 0,0013 \quad MS_R = 0,0003$$

$$F_{cal} = 3,975 \quad F_{tab(0,025,8,9)} = 4,102$$

Mitjanes comparables

Mostra *patró*

$$MS_A = 0,0011 \quad MS_R = 0,0003$$

$$F_{cal} = 4,27 \quad F_{tab(0,025,7,8)} = 4,53$$

Mitjanes comparables

5.4.2 Veracitat

El valor obtingut expressat en mg/kg és de 273 mg/kg.

$$t_{cal} = \frac{|273 - 182|}{7,8/\sqrt{9}} = 35$$

$$t_{tab(0,05,9)} = 2,262$$

Concentracions no comparables

$$z = \frac{|273 - 182|}{7,8} = 11,67$$

Resultat insatisfactori

A continuació es mostrarà de forma resumida a quins resultats d'aquests dos paràmetres de la validació s'ha arribat en la determinació en la mostra *interlaboratori*

	<u>Precís</u>	<u>Veraç</u>
Ca	No	No
Mg	Sí	No
Na	No	No
K	Sí	No

I per a la mostra *patró* obtenim que:

	Precís
Ca	No
Mg	Sí
Na	No
K	Sí

Es pot veure com els resultats obtinguts són bastant coherents, ja que per les dues mostres de terra, es pot considerar un mètode precís per a determinar magnesi i potassi, però no per a calci i sodi.

A continuació es mostraran els resultats obtinguts per elements partint de 2,50 g i els càlculs de l'anàlisi de la variància, per a avaluar, tot i que tinguem un nombre força reduït de valors, la precisió i comprovar si és equivalent a la precisió partint de 5,00 g.

○ Calci

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	80,0	85,1	82,5
2	82,0	101,0	91,5
3	77,0	79,5	78,2
4	75,7	75,8	75,8
5	81,0	79,9	80,5
6	74,1	73,9	74,0
Mitjana			80,4
Desviació estàndard			6,2

Taula 9 Concentracions de calci en meq/100 g a la mostra *interlaboratori* partint de 2,50 g

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	79,9	72,5	76,2
2	79,5	88,2	83,9
3	86,3	84,3	85,3
4	85,5	85,4	85,5
5	88,3	90,3	89,3
Mitjana total			84,0
Desviació estàndard			4,8

Taula 10 Concentracions de calci en meq/100 g a la mostra *patró* partint de 2,50 gMostra *interlaboratori*

$$G_{\text{cal}} = \frac{|91,5 - 80,4|}{6,2} = 1,78$$

$$G_{\text{tab}(0,05,6)} = 1,89$$

Punt no discrepant

$$MS_A = 77,75 \quad MS_R = 32,84$$

$$F_{cal} = 2,37 \quad F_{tab(0,025,5,6)} = 5,99$$

Mitjanes comparables

Mostra patró

$$MS_A = 46,07 \quad MS_R = 13,87$$

$$F_{cal} = 3,32 \quad F_{tab(0,025,4,5)} = 7,39$$

Mitjanes comparables

Comparant aquests valors amb la concentració obtinguda pesant 5,00 g a les taules 3 i 4, veiem com la diferència és força gran, gairebé el doble. La primera conclusió que s'extreu és que possiblement pesant 5,00 g no s'ha produït una extracció del calci del 100 %. Més endavant, es partirà d'1,25 g per a veure si, obtenint la mateixa concentració, es pot assegurar que s'ha extret totalment el calci. L'altra conclusió, és que pot haver estat un problema d'interferències.

- Magnesi

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	2,64	4,92	3,78
2	2,30	2,28	2,29
3	2,10	2,22	2,16
4	2,30	2,24	2,27
5	2,30	2,28	2,29
Mitjana			2,25
Desviació estàndard			0,06

Taula 11 Concentracions de magnesi en meq/100 g a la mostra *interlaboratori* partint de 2,50 g

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	2,02	1,68	1,85
2	5,86	2,90	4,38
3	1,50	1,58	1,54
4	1,54	1,58	1,56

5	1,62	1,64	1,63
Mitjana total			1,63
Desviació estàndard			0,14

Taula 12 Concentracions de magnesi en meq/100 g a la mostra *patró* partint de 2,50 g

Mostra interlaboratori

$$G_{cal} = \frac{|4,38 - 2,19|}{1,23} = 1,78 \quad G_{tab(0,05,5)} = 1,71$$

Punt discrepant

$$MS_A = 0,008 \quad MS_R = 0,002$$

$$F_{cal} = 3,31 \quad F_{tab(0,025,3,4)} = 9,98$$

Mitjanes comparables

Mostra patró

$$MS_A = 0,04 \quad MS_R = 0,0016$$

$$F_{cal} = 2,602 \quad F_{tab(0,025,3,4)} = 9,979$$

Mitjanes comparables

A partir d'aquests resultats, podem veure la presència d'un problema similar, però en menor mesura, al del calci. Les conclusions extrems són les mateixes, o és un problema d'extracció o un problema d'interferències.

○ Sodi

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	0,26	0,34	0,30
2	0,16	0,22	0,19
3	0,46	0,50	0,48
4	0,26	0,26	0,26
5	0,26	0,56	0,41
Mitjana total			0,33
Desviació estàndard			0,12

Taula 13 Concentracions de sodi en meq/100 g a la mostra *interlaboratori* partint de 2,50 g

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	0,62	0,32	0,48
2	0,16	0,16	0,16
3	0,50	0,56	0,53
4	0,28	0,22	0,25
5	0,28	0,26	0,27
Mitjana			0,34
Desviació estàndard			0,16

Taula 14 Concentracions de sodi en meq/100 g a la mostra *patró* partint de 2,50 gMostra interlaboratori

$$MS_A = 0,024 \quad MS_R = 0,005$$

$$F_{cal} = 4,52 \quad F_{tab(0,025,4,5)} = 7,39$$

Mitjanes comparables

Mostra patró

$$MS_A = 0,0380 \quad MS_R = 0,0008$$

$$F_{cal} = 49,35 \quad F_{tab(0,025,4,5)} = 7,39$$

Mitjanes no comparables

La variabilitat en els valors veiem com es manté, també, partint de 2,50 g. I això ha provocat una gran diferència de concentració respecte el cas anterior.

- o Potassi

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	0,84	0,96	0,90
2	0,78	0,80	0,79
3	0,74	0,74	0,74
4	0,70	0,76	0,73
5	0,80	0,82	0,81
Mitjana total			0,80
Desviació estàndard			0,06

Taula 15 Concentracions de potassi en meq/100 g a la mostra *interlaboratori* partint de 2,50 g

Anàlisi	X ₁	X ₂	X
1	0,40	0,44	0,42
2	0,40	0,42	0,41
3	0,44	0,44	0,44
4	0,40	0,38	0,39
Mitjana			0,42
Desviació estàndard			0,02

Taula 16 Concentracions de potassi en meq/100 g a la mostra *patró* partint de 2,50 g

Mostra interlaboratori

$$MS_A = 0,0021 \quad MS_R = 0,0004$$

$$F_{cal} = 5,72 \quad F_{tab(0,025,4,5)} = 7,39$$

Mitjanes comparables

Mostra patró

$$MS_A = 0,0009 \quad MS_R = 0,0003$$

$$F_{cal} = 2,89 \quad F_{tab(0,025,3,4)} = 9,98$$

Mitjanes comparables

Veiem com el cas del potassi és considerablement diferent als altres. Veiem com el valor de la concentració s'ha mantingut, gairebé constant en les dues mostres. Una possible causa podria ser pel fet de determinar-lo per emissió. Una alternativa a tenir en compte seria determinar el sodi per emissió, per a comprovar si es poden evitar aquests problemes, però la manca de temps ens impedirà fer-ho.

L'avaluació de la precisió realitzada partint de 2,50 g mostra uns resultats similars als de la precisió a partir de 5,00 g. Podrem considerar aquests resultats com a coherents. Segueix havent-hi una gran variabilitat en el sodi, però les concentracions de tots els elements, excepte el potassi, difereix molt del valor obtingut anteriorment. Es pot tractar, doncs, d'un problema en l'extracció dels cations.

Per a veure si realment s'han extret tots els cations a les determinacions a partir de 2,50 g de mostra, s'han dut a terme dues determinacions partint de 1,25 g. També se n'han fet dues partint de 10,00 g i amb la mateixa quantitat d'acetat per a comprovar que si dóna una concentració més alta que partint de la de 5,00 g, voldrà dir que el problema no serà que hi hagi una quantitat excessivament baixa d'extractant, ja que si fos així, s'extrauria la mateixa quantitat de cations en 5,00, que en 10,00 g de mostra. A les següents taules es mostraran els valors de les concentracions mitjanes, en meq/100 g, obtingudes amb les quatre pesades:

Pesada	Ca	Mg	Na	K
10,00 g	25,4	1,28	0,18	0,59
5,00 g	43,7	1,72	0,25	0,70
2,50 g	80,4	2,25	0,33	0,80
1,25 g	153,2	3,14	0,26	0,78

Taula 17 Resum de les concentracions obtingudes a la mostra *interlaboratori*

Pesada	Ca	Mg	Na	K
10,00 g	30,1	0,93	0,14	0,34
5,00 g	46,9	1,15	0,18	0,38
2,50 g	84,0	1,65	0,34	0,42
1,25 g	158,7	2,26	0,34	0,42

Taula 18 Resum de les concentracions obtingudes a la mostra *patró*

S'observa com el valor partint de 10,00 g és lleugerament inferior als altres en cadascun dels elements. Això pot ser explicat perquè hi hagi una quantitat de terra massa elevada que provoqui que l'acetat amònic no es trobi en la quantitat suficient per a bescanviar la totalitat dels cations. També es pot veure com el problema del calci i del magnesi segueix una constant, i com el sodi segueix presentant força variabilitat. En canvi, del potassi, es pot dir que presenta uns resultats força constants.

6. Possibles alternatives

La primera mesura que s'ha pres, quan encara no s'havia comprovat que el mètode no era precís ni veraç, ha estat realitzar cada blanc per triplicat, ja que des del principi s'ha vist que els seus valors presenten una gran variabilitat. A continuació es mostren els valors (en ppm) obtinguts del blanc per a cada element en un anàlisi realitzat a l'atzar. Aquests valors no corresponen al mateix anàlisi per a tots elements ja que aquesta variabilitat ha estat present en la majoria d'ells.

Blanc	X ₁	X ₂	X ₃
Ca	0,071	0,466	0,021
Mg	0,007	0,002	0,047
Na	0,125	0,072	0,069
K	0,046	0,030	0,113

Taula 19 Valors de concentració en ppm obtinguts en blancs

És per això que de cada blanc s'han realitzat tres repeticions, per poder detectar si un valor difereix significativament dels altres i es pot negligir. Així, amb valors amb menys variacions en cada anàlisi, s'han pogut obtenir resultats més repetitius.

Un cop vist que el mètode no era precís ni veraç, s'han contemplat quines podien ser les causes.

Primer s'ha realitzat un blanc sense filtrar, per a comprovar si aquest procés pot ser el causant de la variabilitat. S'han realitzat tres mesures de cada un i els resultats han estat:

	Blanc sense filtrar	Blanc filtrat
Ca	0,055	0,012
Mg	0,003	0,002
Na	0,034	0,072
K	0,054	0,034

Taula 20 Concentració mitjana en ppm d'un blanc sense filtrar i un filtrat

La conclusió que se'n pot treure és que el fet de filtrar l'acetat no és el causant dels problemes presents en la determinació de calci i magnesi i de la gran variabilitat en el sodi, ja que les diferències entre els seus valors no són gaire significatives.

Uns altres paràmetres que s'han volgut estudiar han estat el volum d'acetat amònic en el procés d'extracció i el temps d'agitació d'aquest. Fins ara s'havia mesclat la mostra amb 50 mL d'acetat (que després de filtrar es passaven a 100 mL fent les rentades) i agitat 2 hores en l'extracció i 30 minuts el dia

següent, abans de filtrar. Ara, s'han analitzat per triplicat les dues mostres d'una banda, afegint 100 mL d'acetat en l'extracció i, de l'altra, agitant durant 3 hores en l'extracció i 1 hora el dia següent, totes partint de 5,00 g. Els resultats obtinguts, expressats en meq/100g, utilitzant 100 mL d'acetat han estat els següents:

	X ₁	X ₂	X ₃	X
Ca	51,6	47,3	48,7	49,2
Mg	1,70	1,71	1,99	1,80
Na	0,21	0,24	0,37	0,27
K	0,65	0,69	0,64	0,66

Taula 21 Concentracions obtingudes utilitzant 100 mL d'acetat en l'extracció a la mostra *interlaboratori*

	X ₁	X ₂	X ₃	X
Ca	55,3	54,1	53,9	54,4
Mg	1,13	1,14	1,13	1,13
Na	0,19	0,17	0,22	0,19
K	0,33	0,33	0,33	0,33

Taula 22 Concentracions obtingudes utilitzant 100 mL d'acetat en l'extracció a la mostra *patró*

Comparant aquests valors, amb els de les taules 17 i 18 per a 5,00 g, es pot veure com en els dos casos les concentracions de calci han augmentat, les de magnesi i sodi s'han mantingut pels mateixos valors i que la de potassi ha disminuït. Per tant, no es pot considerar que el volum d'acetat en l'extracció sigui la causa, ja que els resultats no difereixen gaire.

Variant els temps d'agitació, els resultats, en meq/100 g, han estat:

	X ₁	X ₂	X ₃	X
Ca	51,2	46,8	43,7	47,2
Mg	1,74	1,69	1,71	1,72

Na	0,23	0,33	0,33	0,30
K	0,72	0,73	0,71	0,72

Taula 23 Concentracions obtingudes amb més temps d'agitació a la mostra *inter-laboratori*

	X ₁	X ₂	X ₃	X
Ca	52,8	52,7	56,1	53,9
Mg	1,15	1,15	1,19	1,16
Na	0,16	0,21	0,19	0,19
K	0,34	0,35	0,35	0,35

Taula 24 Concentracions obtingudes amb més temps d'agitació a la mostra *patró*

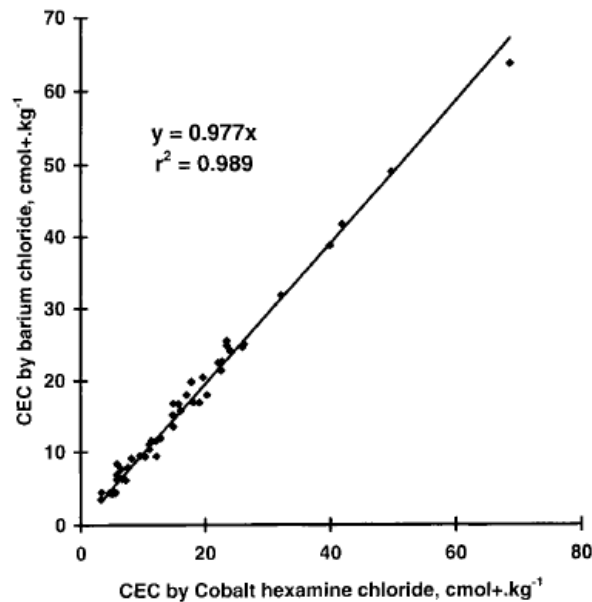
Comparant, també, amb les taules 17 i 18 i amb les 21 i 22, es veu que els valors de concentració no han experimentat cap variació important. Per això, la conclusió que se'n pot treure és que ni la quantitat d'acetat utilitzat en l'extracció ni el temps d'agitació són les causes de la variabilitat dels resultats partint de pesades diferents.

Com que experimentalment no s'ha pogut trobar una solució, s'ha buscat quin/s canvi/s es podrien realitzar al mètode per intentar trobar una millora en els resultats. S'ha consultat alguns estudis sobre els paràmetres que podrien afectar.

El primer que s'ha estudiat ha estat un article de H. Ciesielski i T. Sterckeman^[2], que compara les concentracions obtingudes en 48 mostres utilitzant tres extractants diferents. El primer és utilitzant clorur d'hexamin-cobalt (III) ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$), el segon utilitzant clorur de bari (BaCl_2) i el tercer és amb acetat amònic. La capacitat de la solució d'acetat amònic d'actuar com a solució reguladora del pH, fa que s'hagin tingut en compte el valor de les mostres a l'hora de discutir els resultats.

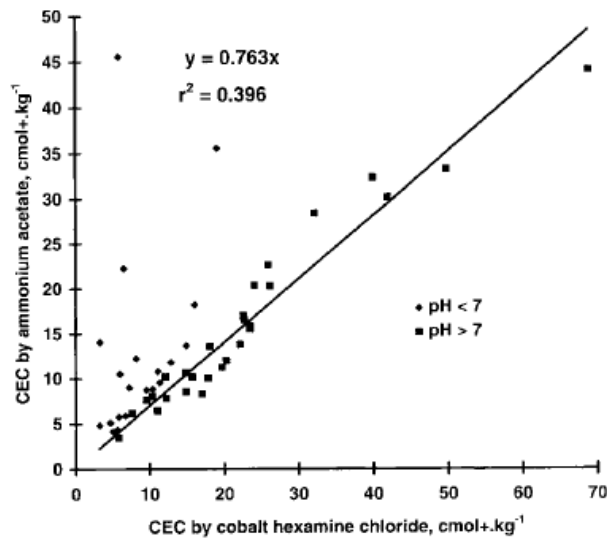
Un cop es tenen els resultats, es comparen els valors obtinguts per a cada mètode i s'estudia el coeficient de correlació i el pendent de la recta obtinguda a partir de la regressió lineal passant per l'origen dels valors. Si té un coeficient

de correlació proper a 1 i un pendent també proper a 1, es pot considerar que els mètodes són equivalents, ja que un pendent igual a 1 significaria que s'han obtingut uns valors idèntics. La correlació dels valors de la CIC obtinguts amb el primer i segon mètode han estat:



Imatge 3 Comparació dels resultats de la CIC utilitzant BaCl₂ i [Co(NH₃)₆]Cl₃

Així, es pot considerar que utilitzar el primer o segon extractant no fa variar els resultats. Ara cal comparar els valors obtinguts d'un d'aquests dos mètodes amb els obtinguts utilitzant acetat amònic.



Imatge 4 Comparació dels resultats de la CI utilitzant $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Es veu clarament com en aquest cas no existeix una gran correlació entre els dos mètodes i que hi ha una gran variabilitat depenent del pH de la mostra. Per això s'han analitzat per separat els valors de les mostres de pH àcid i s'han comparat amb els valors obtinguts amb totes les dades.

	<i>CEC</i>		<i>Calcium</i>		<i>Magnesium</i>		<i>Potassium</i>	
	<i>All soils</i>	<i>Acid soils</i>	<i>All soils</i>	<i>Acid soils</i>	<i>All soils</i>	<i>Acid soils</i>	<i>All soils</i>	
A	0.763	1.014	1.374	1.052	1.084	1.184	1.175	
r^2	0.396	0.986	0.743	0.996	0.984	0.915	0.917	

Taula 25 Valors del pendent (A) i del coeficient de correlació (r^2) en els resultats utilitzant $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

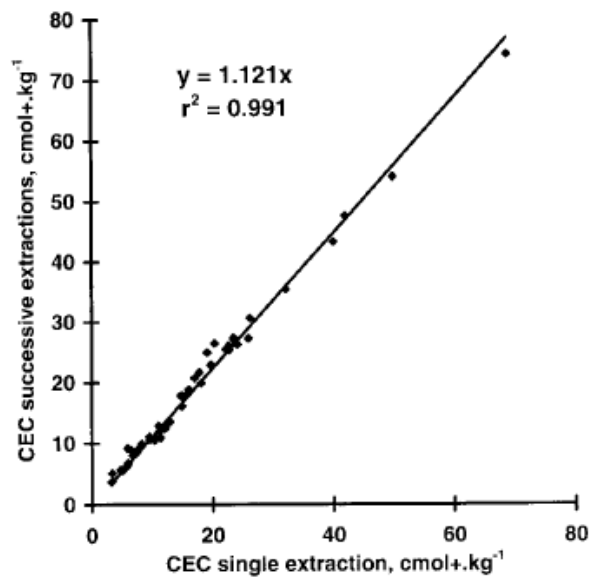
A la taula 25 es pot veure com el calci presenta la major variabilitat de dades. Això és degut a que, l'acidificació de sòls calcaris, de pH > 7, per part de l'acetat amònic, fa que aquest solubilitzi el calci provinent de compostos carbonats i no sigui calci que es trobi en posició bescanviable. Si es comparen els valors obtinguts pels dos mètodes només en els sòls àcids, el valor de r^2 varia fins a 0,986 i el pendent de la recta (A) fins a 1,014. Dades que mostren que els mètodes si que són comparables, però el de l'acetat amònic només en sòls àcids. El pH de la mostra *interlaboratori* té un valor de 8,1. Així, tenint en compte aquest estudi realitzat, podem concloure que haurem obtingut concentracions de calci tant diferents per a cada pesada, ja que es deu haver

solubilitzat el CaCO_3 present. La resta d'elements no presenten grans diferències comparant aquests dos anàlisis. Així que com a conclusió, podrem dir que el mètode de l'acetat amònic no és adequat per a determinar la concentració de calci. Una solució seria utilitzar un altre extractant, com per exemple, el clorur d'hexamin-cobalt (III).

Un altre paràmetre que pot ser la causa de la variabilitat mostrada en els resultats, pot ser el procediment seguit en l'extracció. Els mateixos autors de l'article anterior, H Ciesielski i T. Sterckeman, també han fet un estudi comparant tres procediments experimentals diferents utilitzant clorur d'hexamin-cobalt (III) com a extractant^[3].

- El primer procediment ha estat realitzant una extracció simple: Mesclant 5,00 g de mostra i 100 mL d'extractant, agitar 2 hores i filtrar.
- El segon ha estat realitzant extraccions successives: S'ha mesclat 2,50 g de mostra i 50 mL d'exctratant i s'ha agitat durant 2 hores. Posteriorment s'ha centrifugat durant 10 minuts per a obtenir un clar sobrenedant i aquest s'ha pipetejat. Aquest procediment s'ha repetit tres cops, sempre amb la mateixa mostra, s'han ajuntat els tres extractes.
- El tercer ha estat realitzar una percolació, procediment seguit en aquest treball

Els resultats s'han discutit de la mateixa manera que en l'article anterior, comparant el valor obtingut en dos procediments diferents i fent una regressió lineal passant per l'origen per a veure quin coeficient de correlació i quin pendent de la recta s'assoleix, tal i com mostra la imatge 6:



Imatge 5 Comparació entre els dos primer procediments

<i>CEC</i>		<i>Magnesium</i>		<i>Potassium</i>		<i>Calcium (acid soils)</i>		<i>Calcium (all soils)</i>	
<i>cmol+·kg⁻¹</i>	<i>cmol+·kg⁻¹</i>	<i>% CEC</i>	<i>cmol+·kg⁻¹</i>	<i>% CEC</i>	<i>cmol+·kg⁻¹</i>	<i>% CEC</i>	<i>cmol+·kg⁻¹</i>	<i>%CEC</i>	<i>cmol+·kg⁻¹</i>
A1 = 1.121 <i>r</i> ² = 0.991 <i>s</i> _r = 1.32	A1 = 1.156 <i>r</i> ² = 0.990 <i>s</i> _r = 0.11	A1 = 1.001 <i>r</i> ² = 0.952 <i>s</i> _r = 0.99	A1 = 1.334 <i>r</i> ² = 0.987 <i>s</i> _r = 0.04	A1 = 1.169 <i>r</i> ² = 0.958 <i>s</i> _r = 0.59	A1 = 1.176 <i>r</i> ² = 0.983 <i>s</i> _r = 0.57	A1 = 1.046 <i>r</i> ² = 0.942 <i>s</i> _r = 5.1	A1 = 1.221 <i>r</i> ² = 0.966 <i>s</i> _r = 2.74	A1 = 1.112 <i>r</i> ² = 0.912 <i>s</i> _r = 11.4	
A2 = 1.069 <i>r</i> ² = 0.986 <i>s</i> _r = 1.58	A2 = 1.124 <i>r</i> ² = 0.990 <i>s</i> _r = 0.10	A2 = 1.029 <i>r</i> ² = 0.976 <i>s</i> _r = 0.73	A2 = 1.262 <i>r</i> ² = 0.969 <i>s</i> _r = 0.06	A2 = 1.176 <i>r</i> ² = 0.973 <i>s</i> _r = 0.48	A2 = 1.117 <i>r</i> ² = 0.986 <i>s</i> _r = 0.49	A2 = 1.031 <i>r</i> ² = 0.939 <i>s</i> _r = 4.7	A2 = 1.046 <i>r</i> ² = 0.986 <i>s</i> _r = 1.56	A2 = 0.994 <i>r</i> ² = 0.952 <i>s</i> _r = 6.5	

Taula 26 Valors obtinguts comparant el primer procediment amb el segon i el tercer

El primer conjunt de dades (primer requadre) és el referent a la comparació entre l'extracció simple i les extraccions successives. Veiem que el pendent (A1) és en cada cas superior a 1, això vol dir que d'entre aquests mètodes, el de d'extraccions successives dóna una major concentració, ja que és el que es troba en l'eix d'ordenades, com es mostra la imatge 7. El valor *s* correspon a la desviació dels residuals.

El segon conjunt compara els resultats obtinguts en l'extracció simple i en la percolació. Es veu com majoritàriament, els pendents també són més grans que 1 i similars al cas anterior, per tant, es podrà concloure que el segon i tercer procediment es poden donar com a equivalents i que extreuen més cations que el primer. Tot i que en el calci hi ha unes petites divergències, ja que per sòls àcids sí que donen resultats molt semblants, però en el conjunt de

tots els sòls s'obté un valor de r^2 i de pendent més diferent. I aquests valors difereixen molt també en un mateix procediment per a aquests dos tipus de sòl. És possible que la variabilitat de resultats obtinguts en el calci també vingui donada per la condició bàsica de la nostra mostra, ja que en aquest estudi s'ha comprovat que els sòls bàsics provoquen una major variabilitat depenent del procediment d'extracció seguit. Per això, una possibilitat de millora, seria utilitzar el mètode de les extraccions successives.

Un altra possibilitat a tenir en compte, és que els valors obtinguts de la concentració de calci i en el magnesi, siguin produïts per la presència d'interferències que no s'hagin pogut inhibir del tot amb la solució de lantà utilitzada. Una altra alternativa que es podria provar seria la utilització de una solució de lantà de més concentració (per a veure si la causa és que s'ha treballat amb poca quantitat d'aquest) o com explica el procediment^[4], tot i que sigui utilitzant BaCl_2 com a extractant, utilitzar una mescla de solució de lantà i de cesi per a la inhibició de les interferències.

7. Conclusions

From the procedures performed and the results obtained, in this section, I consider the next aspects:

- We only could have validated the accuracy in the determination of potassium and magnesium. Magnesium has only given repetitive values in samples from the same weight due to the solubilization of MgCO_3 in smaller weights.
- The results accuracy could not be validated comparing those with an interlaboratory exercise.
- Due to the high variability present in the blank values, do a triplicate analysis for each blank, could let us to detect if one value is quite different from the others and can be neglected, to have a more accurate value of this blank.
- The filtration process is not the cause of the results variability obtained.

- Carrying out the extraction with a higher amount of ammonium acetate or stirring more time, don't vary significantly the results obtained.
- The difference between calcium and magnesium concentrations depending on the weight is due, probably, to the solubilization of CaCO_3 and MgCO_3 present in the sample.
- The ammonium acetate is not a suitable extractant for basic samples for the carbonates solubilisation. Extractants such as hexamin-cobalt (III) chloride could provide better results.
- Carry out successive extractions with hexamin-cobalt (III) chloride as an extractant provides better results than percolation in basic soils.
- Using a more concentrated solution of lanthanum or a mixture of lanthanum and cesium could inhibit interference, if these are the cause of the variability.
-

8. Bibliografia

[1] Jackson, M (1982). *Análisis Químico de suelos* (4ª Ed.). (Pp. 123-155) Barcelona: Ediciones Omega

[2] Cieselski, H. & Sterckeman, T. (1997) A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie*, 17, 9-16

[3] Cieselski, H. & Sterckeman, T. (1997) Determination of CEC and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie*, 17, 1-8

[4] Carter, M. & Gregorich, E. (2008). *Soil sampling and Methods of Analysis* (2ª Ed.). (Pp. 198 – 199) Taylor & Francis Group: Canadian Society of Soil Science

9. Annex

Taula de valors de la distribució t-Student de dues cues. Els valors de l'esquerra corresponen als graus de llibertat i els de dalt al nivell de significança que es vulgui prendre.

d.f.	α							
	0.90	0.50	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01
1	0.158	1.000	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	0.142	0.816	1.586	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	0.137	0.765	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	0.134	0.741	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	0.132	0.727	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.722
6	0.131	0.718	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	4.707
7	0.130	0.711	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	4.499
8	0.130	0.706	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	0.129	0.703	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	0.129	0.700	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	0.129	0.697	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	0.128	0.695	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	0.128	0.694	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	0.128	0.692	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	0.128	0.691	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	0.128	0.690	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	0.128	0.689	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	0.127	0.688	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	0.127	0.688	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	0.127	0.687	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	0.127	0.686	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	0.127	0.686	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	0.127	0.685	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	0.127	0.685	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	0.127	0.684	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	0.127	0.684	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	0.127	0.684	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	0.127	0.683	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	0.127	0.683	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
30	0.127	0.683	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750
∞	0.126	0.674	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576

Taula de la distribució F on n_1 i n_2 corresponen als valors dels graus de llibertat del numerador i del denominador respectivament. El valor d' α és 0,05 en una distribució de dues cues o, el que és el mateix, de 0,025 en una d'una cua.

n_2	n_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	647	779	864	899	922	937	948	956	963	968	976	983	993	997	1001	1005	1010	1014	1018
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45	39.46	39.46	39.47	39.48	39.98	39.50
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17	14.12	14.08	14.04	13.99	13.87	13.90
4	12.22	10.65	9.98	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.90	8.84	8.75	8.66	8.56	8.51	8.46	8.41	8.36	8.31	8.26
5	10.01	8.43	7.76	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.68	6.62	6.52	6.43	6.33	6.28	6.23	6.18	6.12	6.06	6.02
6	8.81	7.26	6.60	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.52	5.46	5.37	5.27	5.17	5.12	5.07	5.01	4.96	4.90	4.85
7	8.07	6.54	5.89	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.82	4.76	4.67	4.57	4.47	4.41	4.36	4.31	4.25	4.20	4.14
8	7.57	6.06	5.42	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.36	4.29	4.20	4.10	4.00	3.95	3.89	3.84	3.78	3.73	3.67
9	7.21	5.71	5.08	4.72	4.48	4.32	4.20	4.10	4.03	3.96	3.87	3.77	3.67	3.61	3.56	3.51	3.45	3.39	3.33
10	6.94	5.46	4.83	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.78	3.72	3.62	3.52	3.42	3.37	3.31	3.26	3.20	3.14	3.08
12	6.55	5.10	4.47	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.44	3.37	3.28	3.18	3.07	3.02	2.96	2.91	2.85	2.79	2.72
15	6.20	4.77	4.15	3.80	3.58	3.41	3.29	3.20	3.12	3.06	2.96	2.86	2.76	2.70	2.64	2.58	2.52	2.46	2.40
20	5.87	4.46	3.86	3.51	3.29	3.13	3.01	2.91	2.84	2.77	2.68	2.57	2.46	2.41	2.35	2.29	2.22	2.16	2.09
24	5.72	4.32	3.72	3.38	3.15	2.99	2.87	2.78	2.70	2.64	2.54	2.44	2.33	2.27	2.21	2.15	2.08	2.01	1.94
30	5.57	4.18	3.59	3.25	3.03	2.87	2.75	2.65	2.57	2.51	2.41	2.31	2.20	2.14	2.07	2.01	1.94	1.87	1.79
40	5.42	4.05	3.46	3.13	2.90	2.74	2.62	2.53	2.45	2.39	2.29	2.18	2.07	2.01	1.94	1.88	1.80	1.72	1.64
60	5.29	3.93	3.34	3.01	2.79	2.63	2.51	2.41	2.33	2.27	2.17	2.06	1.94	1.88	1.82	1.74	1.67	1.58	1.48
120	5.15	3.80	3.23	2.89	2.67	2.52	2.39	2.30	2.22	2.16	2.05	1.94	1.82	1.76	1.69	1.61	1.53	1.43	1.31
∞	5.02	3.69	3.12	2.79	2.57	2.41	2.29	2.19	2.11	2.05	1.94	1.83	1.71	1.64	1.57	1.48	1.39	1.27	1.00

Taula amb els valors crítics del test de Grubbs depenent del nombre de valors.

	0.05	0.01
3	1.155	1.155
4	1.481	1.496
5	1.715	1.764
6	1.887	1.973
7	2.020	2.139
8	2.126	2.274
9	2.215	2.387
10	2.290	2.482
11	2.355	2.564
12	2.412	2.636
13	2.462	2.699
14	2.507	2.755
15	2.549	2.806
16	2.585	2.852
17	2.620	2.894
18	2.651	2.932
19	2.681	2.968
20	2.709	3.001
21	2.733	3.031
22	2.758	3.060
23	2.781	3.087
24	2.802	3.112
25	2.822	3.135
26	2.841	3.157
27	2.859	3.178
28	2.876	3.199
29	2.893	3.218
30	2.908	3.236
31	2.924	3.253
32	2.938	3.270
33	2.952	3.286
34	2.965	3.301
35	2.979	3.316
36	2.991	3.330
37	3.003	3.343
38	3.014	3.356
39	3.025	3.369
40	3.036	3.381



VALIDACIÓ D'UN MÈTODE PER A LA DETERMINACIÓ DELS CATIONS Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+1} K^{+1} EN SÒLS by [Espí Novell, Xavier M. Carne Masqué Tell](#) is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](#).

Puede hallar permisos más allá de los concedidos con esta licencia en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ca>