

# Determinación de Ca y Mg en extracto de saturación de suelos

por A. Abadía, E. Millán y J. Abadía

Estación Experimental de Aula Dei. ZARAGOZA

Recibido el 30-VIII-1981

## ABSTRACT

ABADÍA, A., MILLÁN, E. and ABADÍA, J., 1981.—Ca and Mg determination in soil saturation extracts, *An. Aula Dei.* **15** (3-4):

Complexometry and atomic absorption spectrometry were used to determine calcium and magnesium values in saturation extracts from calcareous soils.

The results show that for calcium both methods can be indistinctly used, while for magnesium complexometry gives higher values than atomic absorption spectrometry.

## INTRODUCCION

La valoración complexométrica con EDTA (U.S. SALINITY STAFF, 1954) ha sido el método normalmente usado para la determinación de calcio y magnesio en extractos de saturación de suelos. Sin embargo, posteriormente se ha generalizado la utilización de la espectrofotometría de absorción atómica (A.A.S.), cuya ventaja sobre el anterior procedimiento reside, en principio, en la rapidez de las lecturas.

El método original empleaba como indicador murexida para calcio y negro de eriochromo T para calcio más magnesio. En el presente trabajo se han efectuado sendas modificaciones utilizando ácido calconcarboxílico e indicador mixto respectivamente. Estos indicado-

CUADRO 1.—Valores de C.E., cationes, aniones, SAR y ESP en extracto de saturación.

Núm.	C.E. mmhos/cm	CO <sub>3</sub> H <sup>-</sup> mEq/l	Cl <sup>-</sup> mEq/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mEq/l	Na <sup>+</sup> mEq/l	K <sup>+</sup> mEq/l	SAR	ESP
1	1,380	4,13	3,05	8,68	5,19	0,12	2,295	2,080
2	2,061	4,77	6,58	10,48	9,46	0,67	4,220	4,720
3	2,166	2,95	7,47	12,95	8,19	0,24	2,870	2,870
4	1,405	4,15	3,34	7,95	5,36	0,30	2,685	2,625
5	1,081	3,34	2,33	2,40	3,04	0,12	1,540	1,005
6	1,348	3,20	1,58	8,58	3,69	0,08	1,700	1,230
7	2,050	8,29	3,42	11,98	3,83	2,25	1,240	0,570
8	1,652	4,26	3,23	6,29	3,75	0,45	2,020	1,680
9	1,677	5,39	3,14	11,04	3,58	3,44	1,510	0,960
10	1,609	4,73	1,60	5,44	2,51	1,49	0,975	0,180
11	1,265	6,54	2,08	5,52	2,40	1,43	1,010	0,230
12	4,588	3,23	12,26	40,97	1,35	0,83	0,295	-0,830
13	5,267	4,42	19,39	16,04	6,33	4,34	1,310	0,675
14	0,965	2,68	2,68	4,06	2,42	0,14	1,495	0,935
15	0,943	2,26	2,48	2,60	2,02	0,10	1,040	0,270
16	2,826	1,93	2,39	34,27	2,62	0,27	0,615	-0,355
17	1,760	3,79	2,13	17,29	2,62	0,33	0,820	-0,055
18	2,170	2,51	3,73	38,33	3,68	0,52	0,790	-0,095
19	1,720	1,70	0,47	19,62	1,41	0,14	0,430	-0,630
20	1,161	4,45	2,50	6,56	4,92	0,27	2,365	2,180
21	1,307	4,13	3,11	7,36	3,94	0,55	1,835	1,425
22	34,89	2,27	309,47	18,06	70,33	4,80	5,425	6,315
23	21,98	2,26	177,33	29,03	67,33	3,11	6,635	7,855
24	4,50	2,00	21,87	34,65	4,77	1,60	0,860	0,010
25	23,65	4,47	72,53	187,78	122,50	2,42	9,875	11,740
26	3,39	2,77	8,27	68,82	6,83	0,52	1,235	0,560
27	5,91	2,40	15,29	55,83	18,75	0,32	3,265	3,435
28	34,89	1,87	264,53	104,16	250,00	1,35	29,270	29,530
29	15,86	1,91	123,47	24,44	77,75	0,88	10,790	12,785
30	6,96	2,15	47,47	10,76	35,76	0,64	8,280	9,870
31	16,77	4,77	91,33	70,70	169,00	0,76	53,765	43,790
32	13,49	4,93	83,11	71,70	216,42	0,44	76,440	52,695
33	6,13	3,25	25,76	38,26	76,67	0,38	23,410	24,965

res han sido usados para la valoración de los dos elementos en material vegetal por LACHICA (1963) y BONILLA (1980).

Los valores obtenidos mediante estos métodos han sido comparados con los hallados por A.A.S. En este caso para evitar interferencias se ha añadido  $\text{SrCl}_2$ . La concentración de Sr, 0,5 %, se ha tomado como intermedia entre las aconsejadas por PRICE (1979) del 0,1 % y PINTA (1980) del 1 % para determinaciones de calcio y magnesio en suelos.

## M A T E R I A L Y M E T O D O S

Se han utilizado dos métodos para la determinación de calcio y magnesio en los extractos de saturación de 33 muestras de suelos calizos (12 salinos y 21 no salinos) pertenecientes al valle del Ebro. Las características generales de estos suelos aparecen en un trabajo anterior (ABADÍA *et al.*, 1980). Asimismo en el cuadro 1 se reflejan los contenidos de tres aniones (sulfatos, cloruros y bicarbonatos), dos cationes (sodio y potasio), determinados todos ellos en el extracto de saturación, y los valores de la relación de adsorción del sodio (SAR) y porcentaje de sodio intercambiable (ESP).

### **Método I.** *Valoración complexométrica con EDTA 0,02N, previamente titulado con $\text{CaCl}_2$ 0,02N.*

Se diluye una alícuota del extracto de saturación con agua desionizada. Se añaden 10 gotas de KCN al 10% y 1 ml de trietanolamina (TEA) en solución acuosa 1:3, agitando constantemente (solución A).

- a) Para determinar calcio se añade a la solución A 1 ml de NaOH 4N y 50 mg de ácido calconcarboxílico, mezcla sólida al 1% con  $\text{K}_2\text{SO}_4$  anhidro. La valoración se realiza muy despacio hasta viraje de rojo morado a azul púrpura.
- b) Para determinar calcio + magnesio, se añaden a la solución A 2 ml de solución tampón  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{OHNH}_4$  (pH 9,8) y 10 gotas de indicador mixto, preparado por la disolución de 0,05 g de negro de eriochromo T y 0,015 g de rojo de metilo. El paso de rojo vinoso a azul claro o verde determina el final de la valoración.

**Método II. Espectrofotometría de absorción atómica de llama**

El aparato utilizado ha sido un PERKIN-ELMER 303. Las condiciones de lectura quedan reflejadas en el siguiente esquema:

	$\lambda$ nm	Rango	Ren- dija	Flujo aire/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Mechero
			mm	l b/mm	
Ca	211	vis	1	9/7,5	normal
Mg	285	u.v.	3	9/8	transversal (90°)

Para evitar interferencias, como ya se ha comentado en la Introducción, se utilizó SrCl<sub>2</sub> en concentración de 5.000 ppm de estroncio. La dilución efectuada ha sido 0,5:50 o 1:50. En algunas de las muestras se han comparado varias diluciones comprobándose que no se produce variación en los resultados. Las estándares utilizadas han sido:

Ca(ppm): 2-4-6-8-10-12-16-20-30-40-50

Mg(ppm): 0,2-0,4-0,6-0,8-1,2-1,6-2,0-4,0-6,0-8,0-10,0

**RESULTADOS Y DISCUSION**

Los resultados obtenidos por ambos métodos se pueden ver en el cuadro 2. Los valores de calcio no son coincidentes, si bien no se observa una tendencia de uno de los métodos a presentar mayores valores que el otro. Sin embargo, para el magnesio la complexometría ofrece normalmente valores más altos que la A.A.S.

Estos hechos se ven reflejados en los resultados del análisis estadístico, test de la hipótesis nula (SNEDECOR y COCHRAN, 1972), que se muestran en el cuadro 3. En él se puede observar que las discrepancias entre los dos métodos no son significativas en el caso del calcio, y que en el del magnesio aparece la tendencia del método I a proporcionar valores superiores.

Los coeficientes de correlación, ecuaciones de regresión y coeficientes de variación para los dos métodos y ambos cationes aparecen en el cuadro 4.

CUADRO 2.—Valores de calcio y magnesio obtenidos por complexometría (I) y A.A.S. (II). Media de tres repeticiones.

Número	Ca <sup>2+</sup> (I) mEq/l	Ca <sup>2+</sup> (II) mEq/l	Mg <sup>2+</sup> (I) mEq/l	Mg <sup>2+</sup> (II) mEq/l
1	6,82	7,71	3,69	2,19
2	9,68	4,04	4,44	3,46
3	11,76	11,85	5,24	3,75
4	7,43	3,41	3,93	2,54
5	5,24	4,71	3,39	2,33
6	7,39	6,34	3,33	2,02
7	13,17	13,06	6,05	6,20
8	10,21	9,36	4,64	4,57
9	8,00	7,56	4,10	3,02
10	11,37	9,58	2,90	2,75
11	6,45	7,95	5,24	2,88
12	31,25	29,61	11,09	11,17
13	31,11	33,52	16,73	11,86
14	4,06	5,86	2,49	1,40
15	4,84	5,91	2,99	1,30
16	33,30	33,93	4,20	2,40
17	17,96	17,67	3,11	2,19
18	34,20	35,75	7,90	8,74
19	19,70	18,62	2,10	2,47
20	5,71	5,66	3,83	2,26
21	6,18	5,99	3,56	2,67
22	264,93	250,50	83,73	74,08
23	138,00	135,00	74,80	64,16
24	45,53	47,50	16,16	13,71
25	29,07	29,00	277,60	279,70
26	37,00	38,25	23,67	23,03
27	32,70	31,69	31,76	35,53
28	56,40	57,08	96,53	82,27
29	60,27	59,00	42,67	45,82
30	26,07	26,50	15,07	17,44
31	15,33	8,17	7,13	9,32
32	11,19	7,50	6,12	7,37
33	16,31	16,00	5,34	5,30

CUADRO 3.—*Resultados del análisis estadístico o test de la hipótesis nula.*

Variables	t	Discrepancias
$Ca_i^{2+} - Ca_{ii}^{2+}$	0,6816	No significativas
$Mg_i^{2+} - Mg_{ii}^{2+}$	2,9540	Significativas

CUADRO 4.—*Coefficientes de variación, coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión entre los valores obtenidos por los dos métodos.*

Variables	c.v	r	Ecuaciones de regresión
$Ca_i^{2+}$	9,34	0,9907***	$Ca_{ii}^{2+} = 1,023 Ca_i^{2+} - 0,99$
$Ca_{ii}^{2+}$	13,59		
$Mg_i^{2+}$	18,07	0,9974***	$Mg_{ii}^{2+} = 0,986 Mg_i^{2+} - 1,06$
$Mg_{ii}^{2+}$	13,28		

c.v = coeficiente de variación.

r = coeficiente de correlación.

\*\*\* = significativos al 0,1 %.

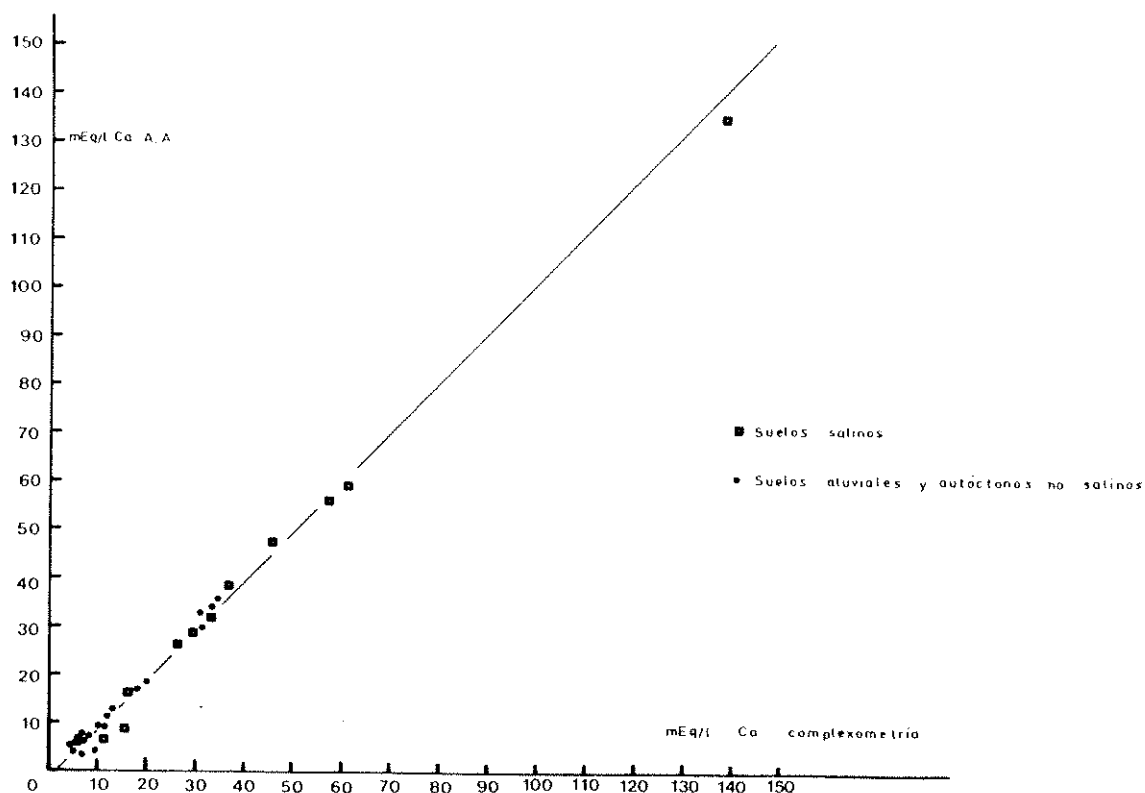


FIG. 1. Relación entre los valores de calcio obtenidos por ambos métodos.

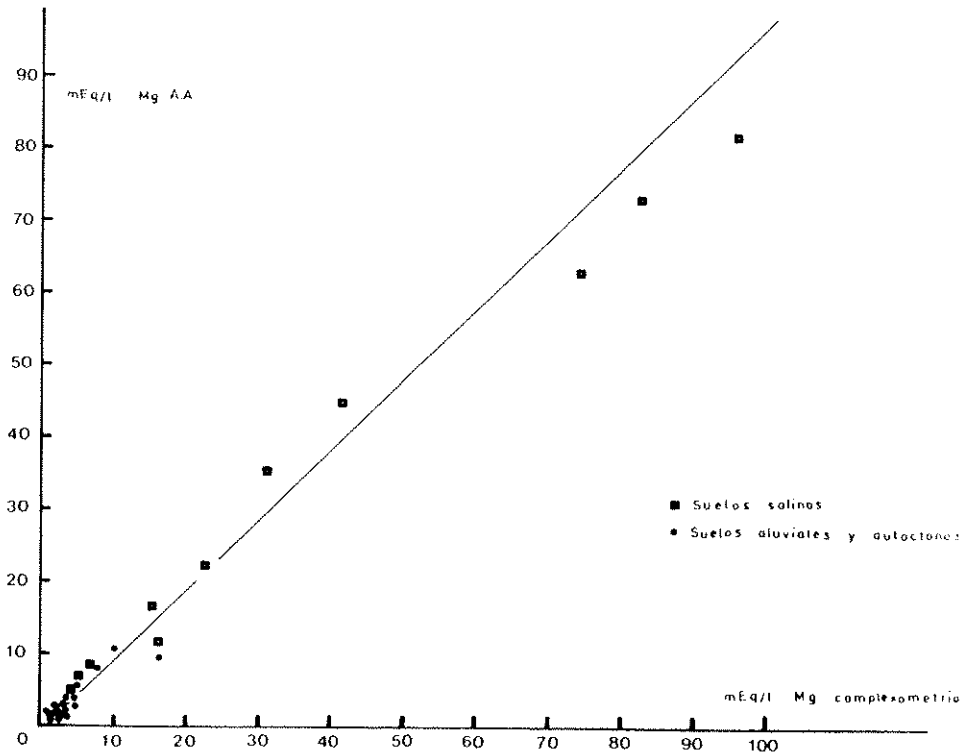


FIG. 2. Relación entre los valores de magnesio obtenidos por ambos métodos.

Se observa que el método II presenta unos coeficientes de variación similares para los dos elementos, mientras que en el método I el correspondiente al magnesio es mucho más elevado que el del calcio. Esta situación parece reflejar el hecho de que los errores cometidos en la determinación de este último puedan influir en los resultados obtenidos para el magnesio, por tratarse, como se ha visto, de una determinación indirecta.

Según se desprende del cuadro 4, en el caso del calcio para valores más pequeños que 3,5 mEq/l se tendrá que especificar el método utilizado, mientras que con el magnesio esta precisión será necesaria en valores inferiores a 3 mEq/l. Para valores superiores a estas cifras, la diferencia entre métodos es menor que la variación dentro de cada uno de ellos. En el calcio se puede observar que la mayoría de los valores se encuentran por encima de la cifra límite. Sin embargo, en el magnesio la mayoría de los valores se presentan cercanos a la cifra propuesta (ver figuras 1 y 2).

Así pues, se puede concluir que para el calcio los métodos son utilizables indistintamente, en base a los resultados obtenidos, mientras que en el magnesio habrá que aplicar la ecuación de regresión para pasar de los valores correspondientes a un método a los del otro. En

todo caso es recomendable la utilización de A.A.S. sobre complexometría debido, fundamentalmente, a la rapidez de las determinaciones.

## RESUMEN

Se han utilizado dos métodos, complexometría y espectrofotometría de absorción atómica, para la determinación de calcio y magnesio en extracto de saturación de suelos.

Los resultados obtenidos muestran que para el calcio se pueden utilizar indistintamente ambos métodos, mientras que para el magnesio la complexometría ofrece sistemáticamente valores más elevados que la espectrofotometría de absorción atómica.

## REFERENCIAS

- ABADIA, A., M.<sup>a</sup> B. ELEIZALDE, L. HERAS y L. MONTAÑÉS  
1980 Comparación de dos métodos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico en suelos calizos, *An. Aula Dei*, **15**: 126-137.
- BONILLA, A.  
1980 Comunicación personal.
- LACHICA, M.  
1963 About the determination of magnesium in plant materials with complexona III 2, *Agrochimica*, **7** (2): 131.
- PINTA, M.  
1980 Spectrometrie d'absorption atomique, tome II, ORSTOM, Paris.
- PRICE, W. J.  
1979 Spectrochemical analysis by atomic absorption. Heyden and Son Ltd., Londres.
- SNEDECOR, G. W., W. G. COCHRAN  
1972 Statistical methods. 6th edition, The Iowa University Press, Iowa, USA.
- U. S. SALINITY LABORATORY  
1954 Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Agriculture Handbook 60, U.S., Salinity Staff.