

EVALUACIÓN DE TOMAMUESTRAS DE CÁPSULA POROSA BAJO CONDICIONES DE  
LABORATORIO: COMPARACIÓN ENTRE CÁPSULAS DE CERÁMICA Y PETE

*I. MORELLI<sup>(1)</sup> y J.M. SÁNCHEZ PÉREZ<sup>(2)</sup>*

Dpto. Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I, Castellón <sup>(1)</sup>  
CNRS. CEREG - URA 95. Strasbourg (Francia)<sup>(2)</sup>

RESUMEN

Tres tipos de cápsulas de succión han sido comprobadas en el laboratorio con objeto de validar su utilización para muestreo de agua en zona no saturada y controlar la composición química del agua intersticial. Las interacciones entre los materiales porosos y disoluciones fueron examinadas bajo diferentes condiciones experimentales para los iones mayoritarios ( $\text{HCO}_3^-$ , Cl,  $\text{SO}_4$ , Na, K, Ca, Mg) y algunos minoritarios ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y B)

Los resultados demuestran que las cápsulas de cerámica porosa no son inertes para bicarbonatos, calcio y fosfatos. En cambio, su utilización es válida para un reducido grupo de iones, aunque entre ellos están los cloruros y los nitratos, que son los iones más comúnmente estudiados en experiencias de campo. Las cápsulas de teflón presentan menos restricciones, aunque su utilización para la medida de sulfatos, fosfatos y amonio presenta algunos problemas.

La decisión de utilizar un tipo u otro de cápsula debe basarse esencialmente en los objetivos perseguidos y, en todo caso, es conveniente realizar experiencias previas de laboratorio antes de su instalación.

ABSTRACT

Three different types of soil solution samplers (two ceramic cups and PTFE) were tested in laboratory to validate their use for collecting soil water

samples and monitoring the chemical composition of soil solutions. Interactions between porous materials and chemical solutions were examined under different experimental conditions for several major and minor ions.

Results show that ceramic cups are not inert for bicarbonate, calcium and phosphate. They can be useful for a few ions including chloride and nitrate, the most studied ions in field experiences. PTFE cups have minor restrictions though sulphate, phosphate and ammonium could have some problem.

Choosing the more appropriate type of cup depends on the objectives and laboratories experiences must be performed before installation.

## INTRODUCCIÓN

Las muestras de agua en la zona no saturada pueden ser obtenidas bien directamente in situ, mediante cápsulas de succión o bien mediante métodos indirectos a partir de muestras de suelo. Desde un punto de vista hidroquímico parecen más adecuados los métodos directos ya que no son destructivos y permiten obtener muestras repetitivas de un mismo punto. Por otro lado, el agua así obtenida es más representativa del movimiento de solutos que la obtenida a partir de muestras de suelo debido a que se trata de diferentes tipos de agua dependiendo de la tensión ejercida para su muestreo.

Sin embargo, el uso de cápsulas de succión presenta algunos problemas que no son totalmente conocidos y que están relacionados con procesos de disolución, precipitación y adsorción que tienen lugar durante el paso del agua a través del material poroso (Nagpal, 1982). La importancia de estos procesos depende básicamente del material del cual está hecha la cápsula; los más comunes son cerámica y politetrafluoroeteno o teflón (PTFE), pero también se utilizan otros materiales como polietileno, acero o vidrio.

Las cápsulas de cerámica se utilizan desde hace décadas (Briggs and McCall, 1904; Wagner, 1962) y se han realizado numerosos estudios sobre su interacción con el agua tanto bajo condiciones de campo (Silkworth and Grigal, 1981; Beier and Hansen, 1992) como en condiciones de laboratorio.

Cheverry (1983), Liator (1988) y Sánchez-Pérez (1995) revisaron algunas de estas experiencias, la mayor parte de las cuales comparaban el comportamiento de las cápsulas de cerámica y de teflón. Parece existir un general acuerdo sobre la fiabilidad de las cápsulas de teflón, prácticamente inertes, aunque presentan algunas limitaciones, tales como la liberación de Si, Ca, Mg, Na e Fe por disolución de la fase sólida silicatada (Maitre et al., 1991). Sin embargo, existen notables discrepancias sobre la utilización de cápsulas de cerámica. En numerosos estudios se ha puesto de relieve la liberación de algunos iones (Ca, Na, K,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ) y la adsorción de otros ( $\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4$ , metales pesados, compuestos orgánicos) pero existen importantes discrepancias que pueden ser debidas a procesos de adsorción, lavado, difusión, screening por las paredes de la cápsula o desgasificación de  $\text{CO}_2$  durante la

toma de la muestra. Otros parámetros también pueden influir, tales como la falta de control de las características físicas del muestreo (Van der Ploeg and Beese, 1977), mineralización del agua intersticial (Cheverry, 1983), longitud de las cápsulas (Silkworth and Grigal, 1981) y tiempo de contacto (Nagpal, 1982).

Las mayores diferencias aparecen cuando se comparan los resultados obtenidos en laboratorio con los datos reales de campo (Sánchez-Pérez y Morell, 1994), o cuando se comparan aguas obtenidas con las cápsulas y las obtenidas a partir de muestras de suelo. La variabilidad espacial e incertidumbres en los procedimientos de análisis del suelo podría ser una explicación general.

En muchos casos, las experiencias de campo que no tengan en cuenta las características de las cápsulas están condenados al fracaso desde el inicio. La realización de experiencias previas en el laboratorio es un requisito esencial para obtener resultados fiables en los trabajos de campo.

En este trabajo, tres diferentes tipos de cápsulas son comparadas bajo condiciones de laboratorio.

#### MATERIAL Y MÉTODOS

Las experiencias se han realizado con tres tipos distintos de cápsulas, una de teflón (T), marca Prenart, y dos de cerámica porosa (A y C). Las cápsulas A son de fabricación francesa (SDEC France) y las cápsulas C son de fabricación española. Las características básicas se muestran en la tabla 1.

Se han utilizado siete cápsulas de cada tipo, etiquetadas como A1 a A7 para las cápsulas cerámicas francesas, C1 a C7 para las cápsulas cerámicas españolas y T1 a T7 para las cápsulas de teflón.

#### *Lavado de las cápsulas*

Todas las cápsulas utilizadas en la experiencia fueron sometidas a un intenso lavado con agua desionizada, consistente en hacer pasar al interior de la cápsula 3,5 litros de agua, aplicando una succión de 40 cbars. Cada 500 ml recogidos se midió la conductividad hasta conseguir valores constantes en las dos últimas medidas.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en esta operación. Las conductividades correspondientes al primer escalón de lavado son altamente significativas, en el sentido de que las cápsulas de cerámica tipo C proporcionaron unos valores comprendidos entre 1500 y 2800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , con una media algo superior a 2300. Las cápsulas de cerámica tipo A tuvieron una media de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mientras que las de teflón fueron normalmente inferiores a 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  salvo en un caso que se alcanzaron 415, que pudiera estar relacionado con algún tipo de contaminación durante las operaciones de lavado.

Tabla 1.  
Características básicas de las cápsulas utilizadas

Tipo	Material	Fabricante	Diámetro exterior (cm)	Espesor de pared (mm)	Longitud (mm)
C	Cerámica	Manises, Valencia	48	6	85
A	Cerámica	Tours, France	63	6	90
T	Teflón	Prenart Equipment Society, Denmark	21		95

Tabla 2.  
Evolución de las conductividades medidas durante la operación de lavado de las cápsulas

Volumen de eluyente (litros)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
A1	85	52	35	32	32	22	32
A2	81	55	54	36	35	22	23
A3	139	63	51	46	39	29	28
A4	87	54	46	41	34	26	25
A5	89	54	44	45	34	25	24
A6	138	64	52	46	38	28	20
A7	86	53	38	40	29	31	22
Media	101	56	46	41	34	26	25
Desviación	26	5	7	5	3	3	4
C1	2700	1800	790	255	170	140	107
C2	1950	1180	760	235	108	95	89
C3	2120	1130	360	145	84	80	74
C4	2700	1900	1000	311	215	156	124
C5	2650	1700	720	225	155	128	115
C6	1450	1350	245	121	96	93	109
C7	2760	1510	520	175	112	94	90
Media	2333	1510	628	210	134	112	101
Desviación	504	303	265	66	47	29	17
T1	74	18					
T2	44	14					
T3	35						
T4	415	30					
T5	37						
T6	25						
T7	50						
Media	97	21					
Desviación	141	8					

La evolución de estos valores para los distintos tipos de cápsulas se muestran en la figura 1. En las cápsulas de cerámica tipo C la conductividad desciende progresivamente hasta alcanzar valores en torno a  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  sin que se aprecie tendencia alguna a la disminución, lo que en principio se interpreta como debido a procesos de disolución o lixiviación del material cerámico.

La conductividad en las cápsulas de cerámico tipo A alcanza valores estables en torno a  $25 \mu\text{S}/\text{cm}$ , mientras que en las de teflón en el segundo lavado ya se alcanzan valores semejantes a los del agua desionizada utilizada.

Una primera conclusión parcial es que las cápsulas de teflón no parecen aportar masa mientras que las de cerámica sí, especialmente las de tipo C.

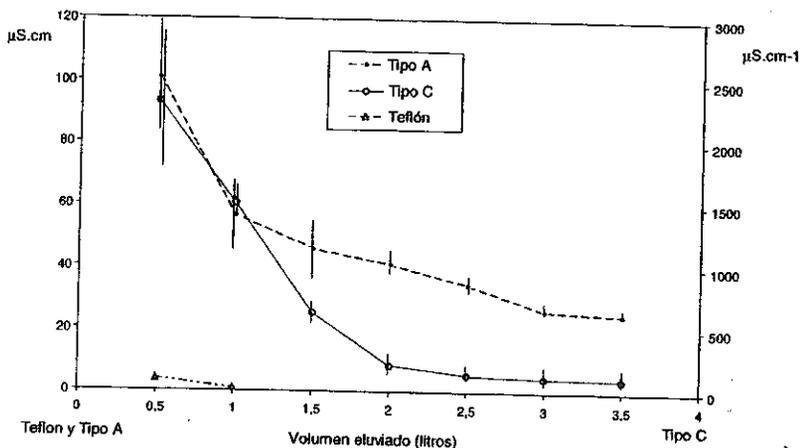


Fig. 1. Evolución de las conductividades medidas durante la operación de lavado de las cápsulas

### Sistema operativo

Una vez lavadas según el procedimiento descrito, las cápsulas se colocaron dentro de vasos de precipitado que contenían 1 litro de disoluciones preparadas para estudiar el comportamiento de los iones al interaccionar con las paredes de las cápsulas correspondiente, y tapados para evitar la evaporación. Estas disoluciones se prepararon con dos rangos distintos de concentración (baja y alta concentración). Tres cápsulas de cada tipo se utilizaron cada una de las disoluciones y otra cápsula se utilizó con agua desionizada (Blanco).

El muestreo se realizó aplicando una succión de 60 cbars en el interior de las cápsulas. Tanto la porción que pasa dentro de la cápsula como la que

queda en el vaso se recogieron en botellas de polietileno y se almacenaron a 4°C hasta el momento del análisis que realizó en todos los casos dentro de las siguientes 48 horas del muestreo.

#### *Preparación de las disoluciones*

Se prepararon tres disoluciones distintas: la disolución nº 1 con KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaHCO}_3$ ; la disolución nº 2 con  $\text{MgCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{KNO}_3$ , y la disolución nº 3 con  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{BO}_4$  y  $\text{KCl}$ , hasta conseguir las siguientes concentraciones finales :

En mg/l	Alta concentración	Baja concentración
Cloruros , nitratos, calcio, sodio, magnesio	250	25
Sulfatos	250	62.5
Bicarbonatos	300	70
Potasio	21.3	2.1
Fosfatos, amonio, boro	2	0.2
Nitritos	0,5 - 0,2	0.05

En las experiencias realizadas con la disolución 1 se determinaron los siguientes parámetros : amonio, cloruros, sulfatos y bicarbonatos ; con la disolución 2 se determinaron nitratos, sodio, calcio y magnesio, y con la disolución 3 fosfatos, nitritos, potasio y boro.

#### *Métodos analíticos*

Los iones calcio, magnesio, sodio y potasio se analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica, nitratos, nitritos, amonio, sulfatos y fosfatos mediante espectrofotometría UV-VIS, y el boro mediante el método de la Azometina-H.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### *Experiencias en blanco*

Una vez finalizado el proceso de lavado de las cápsulas, y con objeto de conocer la naturaleza de los aportes de masa que sugieren los valores de conductividad encontrados, se analizaron las aguas correspondientes a las experiencias en blanco, esto es, las realizadas con agua desionizada, tanto la succionada al interior de las cápsulas como la disolución exterior. Los resultados obtenidos (tabla 3) ponen de manifiesto que las cápsulas de teflón pueden liberar bajas concentraciones de calcio, sodio, bicarbonatos y cloruros, aunque estos últimos pueden tener relación con el proceso de lavado con

ácido clorhídrico a que las somete el fabricante. En cuanto a las cápsulas tipo A se aprecian bajos aportes a la disolución interior de calcio, magnesio y sodio ( $> 1 \text{ mg/l}$ ) y más apreciables de bicarbonatos ( $34 \text{ mg/l}$ ); también se detectan algunos indicios de nitratos y fosfatos. En la disolución exterior sólo son apreciables los bicarbonatos. Las cápsulas tipo C, como era de esperar, presentan mayores concentraciones de algunos iones, particularmente el calcio, potasio, bicarbonatos y nitratos, aunque también aparecen fosfatos, magnesio y sodio, estos últimos en muy bajas concentraciones.

En la tabla se han reflejado también los valores obtenidos para el ion sulfato, aunque tenemos serias dudas sobre su fiabilidad, pero conviene tener en cuenta la posibilidad de la liberación de sulfatos por lixiviación.

Estos procesos de pérdida de masa no parecen muy significativos en general, con excepción de los bicarbonatos pero, en cualquier caso, estos resultados no tienen por qué reflejar los procesos de liberación en condiciones de campo ya que el agua intersticial, de mayor fuerza iónica, puede modificar las posibilidades de solubilización de algunas especies.

Tabla 3.

Concentraciones en la disolución procedente del lavado con agua desionizada (mg/l)

Ion	Teflón		Cerámica tipo A		Cerámica tipo C	
	exterior	interior	exterior	interior	exterior	interior
Ca <sup>2+</sup>	0.6	0.1	0	1.5	0	8.6
Mg <sup>2+</sup>	0	0	0	1.8	0	0.4
Na <sup>+</sup>	0.04	0.31	0.3	1.4	0.2	0.8
K <sup>+</sup>	0	0.13	0	0.6	0	3.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0	0	<0.02	<0.02	0	<0.02
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12	12	34	34	34	67
Cl <sup>-</sup>	7.2	7.2	0	0	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30	32	30	30	30	30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0	0	0.47	0	4.53
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.01	0.02	0.03	0.07	0.03	0.06
B <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0	0	0	0	0

### Comportamiento de los aniones

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos para el ion bicarbonato. Las concentraciones utilizadas en las disoluciones fueron  $70 \text{ mg/l}$  en la diluida y  $300 \text{ mg/l}$  en la concentrada.

Las cápsulas de cerámica, tal como se comprobó en la experiencias de lavado, liberan bicarbonatos. En la experiencia con blanco se alcanzan concentraciones de  $67.7 \text{ mg/l}$  en las cápsulas tipo C y  $33.8 \text{ mg/l}$  en las de tipo A. Incrementos del mismo rango se observan para la disolución concentrada, lo

que supone prácticamente incrementos superiores al 20% en la concentración de este ión, tanto en el agua interior como en la exterior. Sin embargo, con la disolución diluida no se aprecia este efecto, probablemente debido a su menor fuerza iónica (tabla 4).

Las cápsulas de teflón no son reactivas y las disoluciones no varían prácticamente después del contacto. La concentración obtenida en la experiencia en blanco (12.3 mg/l) puede estar maximizada por la técnica analítica, poco resolutive a tan bajas concentraciones.

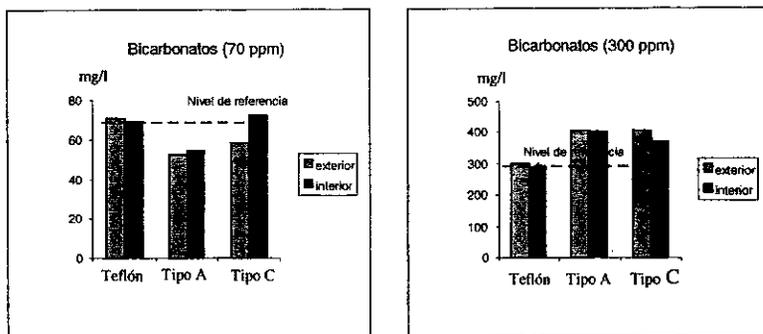
En consecuencia, las cápsulas de cerámica aportan bicarbonatos en cantidades muy significativas, incluso superiores al 20%, mientras que las de teflón no son reactivas.

*Tabla 4.*  
*Concentraciones de ion bicarbonato, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.*

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	70	70	300	300	0	0
Cápsulas tipo C	58.6	72.2	406.2	381.4	33.8	67.7
Cápsulas tipo A	51.9	54.1	406.2	401.7	33.8	33.8
Cápsulas teflón	70.8	69.5	299.8	290.7	12.3	12.3

A pesar de las desviaciones observadas en la tabla 5, que también se reflejan en la figura 3, se puede extraer la conclusión de que el **cloruro** se muestra extremadamente conservativo y que, en consecuencia, las cápsulas no aportan ni retienen este ión. Esas desviaciones pueden deberse más bien a la insuficiente sensibilidad del método analítico aplicado.

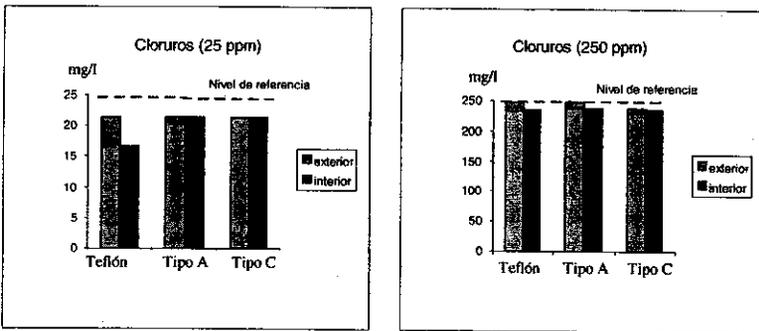
Las concentraciones utilizadas en las disoluciones fueron de 25 y 250 mg/l.



*Fig. 2. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión bicarbonato*

*Tabla 5.*  
*Concentraciones de ion cloruro, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.*

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	25	25	250	250	0	0
Cápsulas tipo C	21.3	21.3	236.7	236.7	0	0
Cápsulas tipo A	21.3	21.3	248.5	236.7	0	0
Cápsulas teflón	21.3	16.6	248.5	234.3	7.2	7.2



*Fig. 3. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión cloruro*

En cuanto a los *sulfatos*, todas las cápsulas parecen liberar alrededor de 30 mg/l en los blancos ; sin embargo, este proceso no se refleja en las experiencias con disoluciones, en las que con la excepción de las cerámicas tipo A para bajas concentraciones, el comportamiento general es de pérdida de sulfatos, que pudieran haber precipitado, especialmente en el caso de las cápsulas de teflón, ya que para altas concentraciones esta pérdida también se observa en la disolución exterior (tabla 6).

*Tabla 6. Concentraciones de ion sulfato, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.*

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	62.5	62.5	250	250	0	0
Cápsulas tipo C	61.3	46.2	243.1	190.2	30.5	30.5
Cápsulas tipo A	64.8	61.9	221.6	215.7	30.5	30.5
Cápsulas teflón	65.6	52.1	182.4	174.5	30.7	32.6

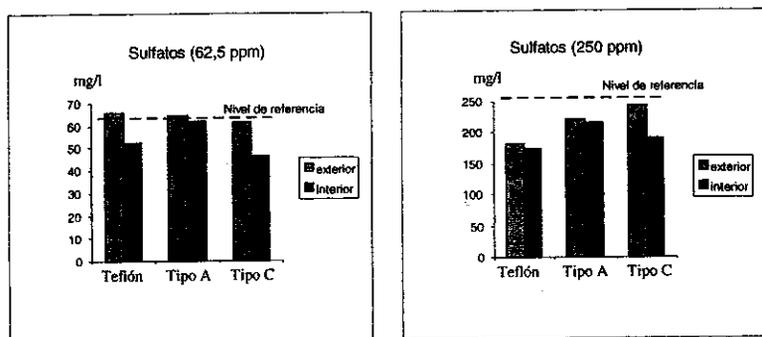


Fig. 4. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión sulfato

Las experiencias con ion *nitrato* se han realizado a 25 y 250 mg/l (tabla 7 y figura 5). A bajas concentraciones, las cápsulas de teflón y de cerámica tipo A parecen funcionar bien mientras que en las tipo C se aprecia un descenso de la concentración del orden del 30%. A altas concentraciones hay pérdidas en todos los casos y especialmente en las cerámicas tipo A, que son del orden del 20%.

Conviene destacar que la determinación del ión nitrato es uno de los objetivos más habituales en los estudios de contaminación a través de la zona no saturada, y que siempre se ha considerado como un ion no reactivo con las cápsulas. Algunas experiencias recientes de campo han proporcionado resultados para el ion nitrato de difícil justificación si se acepta la no reactividad de este ion.

Tabla 7.

Concentraciones de ion nitrato, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	25	25	250	250	0	0
Cápsulas tipo C	18.9	17.8	226.5	230.5	0	4.5
Cápsulas tipo A	25.3	24.7	229.8	202.7	0	0.5
Cápsulas teflón	16.0	24.4	240.7	225.9	0	0

La tabla 8 muestra los resultados obtenidos para el ión *fosfato*, con disoluciones de 0,2 y 2 mg/l (figura 6).

En la disoluciones diluidas, las concentraciones obtenidas en el interior de las cápsulas son del orden del 10, 30 y 20% de la original para las cápsulas

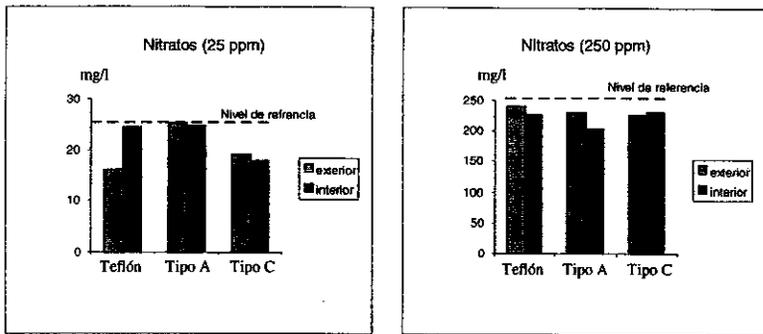


Fig. 5. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión nitrato

del tipo C, tipo A y teflón, respectivamente. También en las muestras externas a la cápsula se producen reducciones superiores al 50%, lo que pone de manifiesto la existencia de procesos de pérdida de masa que podrían ser de adsorción- precipitación. Este mismo comportamiento se puede observar con la disolución concentrada, con la notable excepción de las cápsulas de teflón, en las que la reducción de la concentración del ion fosfato es sólo del 25%, probablemente debido a su menor capacidad para provocar la adsorción del fosfato, que constituye la primera fase de la precipitación.

Tabla 8.  
Concentraciones de ion fosfato, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	0.2	0.2	2	2	0	0
Cápsulas tipo C	0.07	0.02	0.47	0.14	0.03	0.06
Cápsulas tipo A	0.09	0.06	0.61	0.33	0.03	0.07
Cápsulas teflón	0.08	0.04	2.00	1.54	0.01	0.02

En cuanto a los *nitratos*, en la tabla 9 se exponen los resultados obtenidos. En las cápsulas de teflón la recuperación es del orden del 100%, por lo que se muestran adecuadas para controlar este ion. En las cápsulas de cerámica no hay diferencias de comportamiento entre los dos tipos A y C, con recuperaciones del orden del 75% para la disolución diluida y del 25% para la disolución concentrada (figura 7).

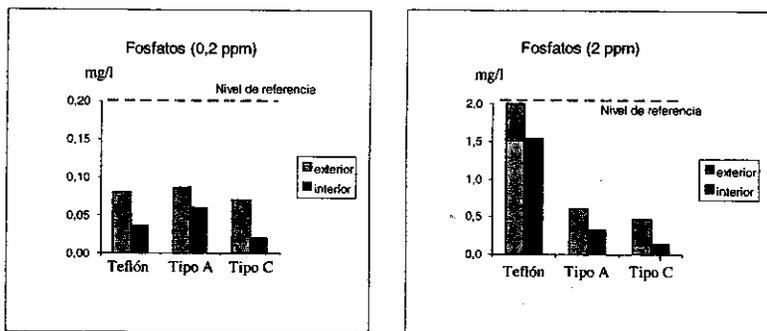


Fig. 6. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión fosfato

A pesar de que las disoluciones se estabilizaron con  $Hg_2Cl$  pueden invocarse procesos de oxidación ligados al sistema de muestreo, que es diferente para las cápsulas de teflón y las de cerámica.

Tabla 9.

Concentraciones de ion nitrito, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	0.05	0.05	0.2/ 0.2/ 0.5	0.2 /0.2/ 0.5	0	0
Cápsulas tipo C	0.030	0.037	0.060	0.050	0.01	0.01
Cápsulas tipo A	0.033	0.037	0.063	0.057	0.01	0.01
Cápsulas teflón	0.040	0.050	0.530	0.510	0.01	0.01

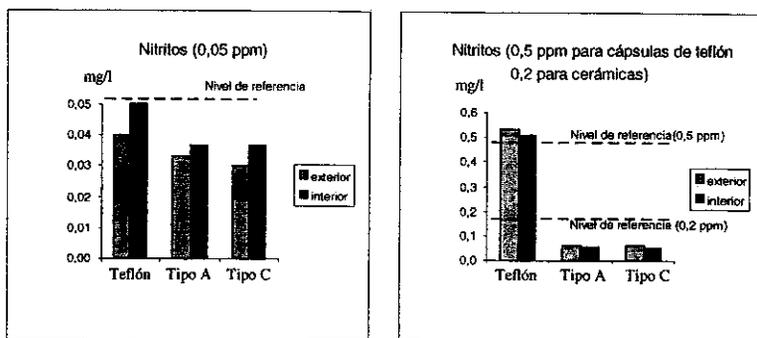


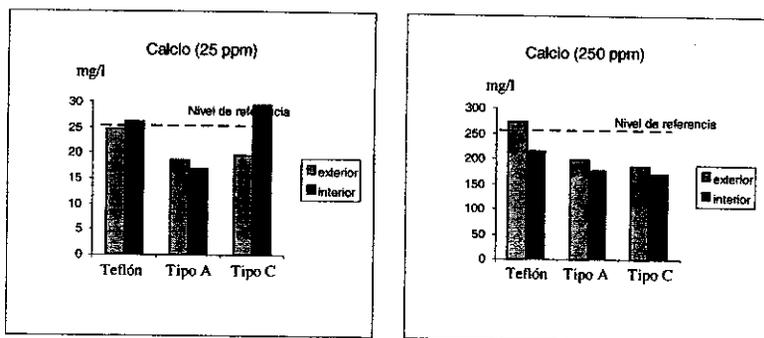
Fig. 7. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión nitrito

*Comportamiento de los cationes*

La tabla 10 refleja los resultados obtenidos para el ion *calcio* (figura 8). Para altas concentraciones, más parecidas a las condiciones reales de campo, se aprecia una fuerte disminución tanto en el interior como en el exterior, que contrasta con los incrementos obtenidos para los bicarbonatos. Este hecho parece indicar la existencia de procesos de adsorción de calcio en las paredes de las cápsulas más que procesos de precipitación, ya que la disolución sólo contiene cloruros y nitratos como aniones y la solubilidad de sus compuestos con el calcio es muy elevada. Este procesos de adsorción parece menos intenso en las cápsulas de teflón y, en todo caso, sólo ocurre cuando la disolución atraviesa la pared de la cápsula.

*Tabla 10.*  
*Concentraciones de ion calcio, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.*

Dilución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	25	25	250	250	0	0
Cápsulas tipo C	19.6	29.5	185.9	170.7	0	8.6
Cápsulas tipo A	18.6	16.7	195.6	176.8	0	1.5
Cápsulas teflón	24.7	26.1	274.2	215.7	0.6	0.1



*Fig. 8. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión calcio*

A bajas concentraciones, las cápsulas de teflón no interfieren, mientras que las de cerámica ya parecen favorecer la adsorción, aunque hay que destacar que en las de tipo C se produce cierta liberación de calcio desde la cápsula, como también se pone de manifiesto en el blanco, lo que concuerda

con el hecho de que unos de los factores que controlan los procesos de adsorción son las concentraciones relativas del ión en las fase líquida y sólida.

En conclusión, las cápsulas de cerámica no parecen apropiadas para el ion calcio, ya que la recuperación es del orden del 70%. En las cápsulas de teflón la recuperación es del 86%.

En cuanto al ion *magnesio* también se pueden apreciar pérdidas en todos los casos ; son más intensas en las cerámicas tipo C, que pueden llegar a ser del 32%, y del 14% en las cerámicas tipo A y en las de teflón (tabla 11 y figura 9).

Tabla 11.  
Concentraciones de ion magnesio, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	25	25	250	250	0	0
Cápsulas tipo C	23.3	11.7	233.3	193.3	0	0.4
Cápsulas tipo A	23.0	21.7	226.7	214.3	0	1.8
Cápsulas teflón	22.6	21.3	227.9	215.2	0	0

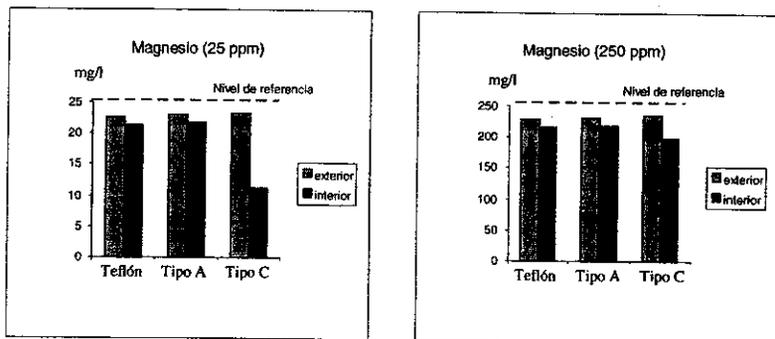
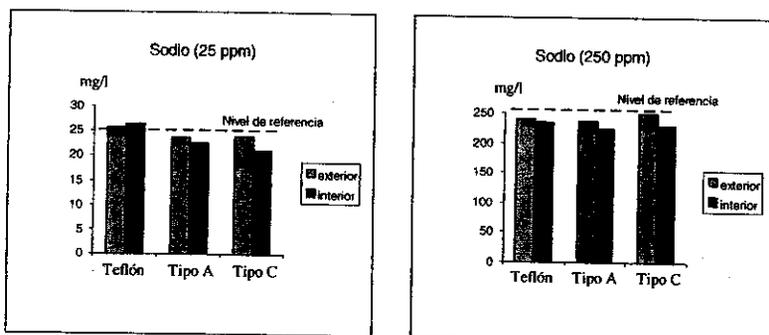


Fig. 9. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión magnesio

El ión *sodio* sufre pérdidas menores del 10% en todos los casos, que también pueden ser debidas a procesos de adsorción. En todo caso, las cápsulas de teflón parecen las más indicadas ya que la recuperación en la disolución interior es del 94% (tabla 12 y figura 10).

*Tabla 12.*  
Concentraciones de ion sodio, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	25	25	250	250	0	0
Cápsulas tipo C	23.9	21.1	249.4	229.3	0.2	0.8
Cápsulas tipo A	23.6	22.5	238.2	224.5	0.3	1.4
Cápsulas teflón	25.7	26.2	239.2	234.8	0.1	0.3



*Fig. 10.* Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión sodio

El ion *potasio* no parece sufrir procesos de adsorción notables ya que las recuperaciones son bastante altas, sobre todo en las cápsulas de teflón. Para concentraciones normales en las aguas de la zona no saturada (semejantes a la disolución diluida) las cápsulas de cerámica tipo C no son válidas ya que se produce una intensa liberación de potasio, de hasta 4,6 mg/l en la experiencia en blanco; de hecho, la recuperación de potasio en ests cápsulas es del 186% para la disolución diluida (tabla 13 y figura 11).

*Tabla 13.*  
Concentraciones de ion potasio, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	2.1	2.1	21.3	21.3	0	0
Cápsulas tipo C	2.1	3.9	22.0	18.8	0.4	4.6
Cápsulas tipo A	2.0	1.9	22.0	20.3	0	0.2
Cápsulas teflón	2.0	1.7	22.3	21.0	0	0

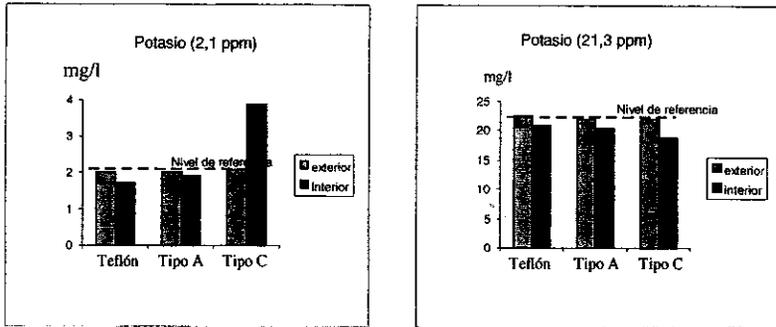


Fig. 11. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión potasio

En el caso del boro la eficacia de las cápsulas parece bastante aceptable para concentraciones bajas. Para concentraciones altas las cápsulas de cerámica tipo C presentan recuperaciones del 63,5%, las de tipo A del 100% y las de teflón del 88.5% (tabla 14 y figura 12).

Tabla 14.

Concentraciones de ion boro, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	0.2	0.2	2	2	0	0
Cápsulas tipo C	0.19	0.19	1.87	1.27	0	0
Cápsulas tipo A	0.2	0.17	1.95	1.99	0	0
Cápsulas teflón	0.23	0.25	1.81	1.77	0	0

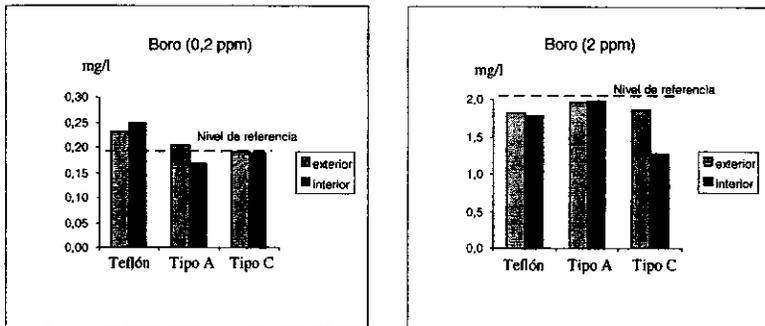


Fig. 12. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión boro

Para el ión *amonio* las cápsulas que ofrecen mejor respuesta son las cerámicas tipo A, con recuperaciones cercanas al 100%. Las cápsulas tipo C y las de teflón muestran importantes pérdidas. No se pueden descartar posibles procesos de cambio iónico (tabla 15 y figura 13).

*Tabla 15.*  
Concentraciones de ion amonio, en mg/l, expresadas como media de los tres valores obtenidos en las experiencias.

Disolución	Diluida exterior	Diluida interior	Concentrada exterior	Concentrada interior	Blanco exterior	Blanco interior
Conc. teórica	0.2	0.2	2	2	0	0
Cápsulas tipo C	0.10	0.12	1.68	1.12	0	0
Cápsulas tipo A	0.16	0.19	1.61	1.93	0	0
Cápsulas teflón	0.2	0.1	1.9	1.5	0	0

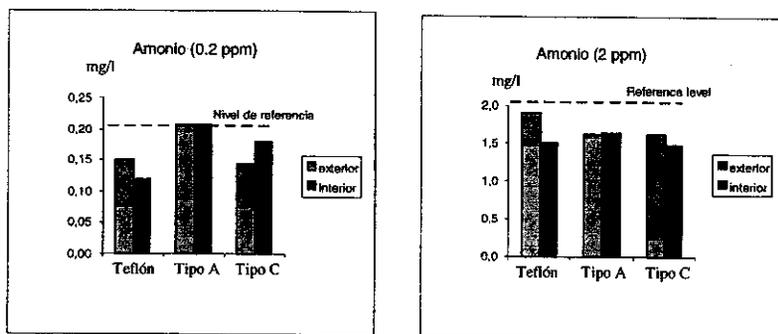


Fig. 13. Representación gráfica de los resultados obtenidos para el ión amonio

#### CONCLUSIONES

La tabla 16 muestra los porcentajes de recuperación en las disoluciones recogidas en el interior de las cápsulas.

La conclusión más evidente es que la reactividad de los diferentes tipos de cápsulas y, por tanto, los incrementos o descensos experimentados respecto a la concentración original dependen inicialmente del rango de concentraciones, lo que coincide con las apreciaciones de Nagpal (1982). Esto significa que una misma cápsula se comporta de manera distinta, e incluso opuesta, según sea la concentración del ion considerado. Un buen ejemplo puede ser el efecto de las cerámicas tipo C sobre el ion potasio, que para la disolución

diluida se incrementa en un 186% mientras que para la concentrada la recuperación es del 88%.

Si consideramos aceptable y representativa una recuperación comprendida entre el 90% y el 105%, podemos establecer categorías de utilización de las cápsulas para los diferentes iones según que cumplan este requisito (*utilizables sin restricciones*), lo cumplan sólo parcialmente (*utilizables con restricciones*) o no lo cumplan (*no utilizables*). De acuerdo a esta clasificación, en la tabla 17 se indica la validez de las diferentes cápsulas. La categoría de utilizables con restricciones implica que su validez depende de la concentración.

Tabla 16.  
Recuperaciones de los iones (en %).

	Cerámicas tipo A		Cerámicas tipo C		Teflón	
	Diluida	Concentrada	Diluida	Concentrada	Diluida	Concentrada
Bicarbonato	77.3	133.9	103.1	127.1	99.3	96.9
Cloruro	85.2	94.7	85.2	94.7	66.4	93.7
Sulfato	99.0	86.3	73.9	76.1	83.4	69.8
Nitrato	98.8	81.1	71.2	92.2	97.6	90.4
Fosfato	30.0	16.5	10.0	7.0	20.0	77.0
Nitritos	66.0	28.5	60.0	25.0	80	102.0
Calcio	66.8	70.7	118.0	68.3	104.4	86.3
Magnesio	86.8	85.7	46.8	77.3	85.2	86.1
Sodio	94.4	89.8	84.4	91.7	104.8	93.9
Potasio	90.5	95.3	185.7	88.3	80.9	98.6
Boro	100.0	99.5	95.0	63.5	115.0	88.5
Amonio	95.0	96.5	60.0	56.0	50.0	75.0

Tabla 17.  
Validez de la utilización de las cápsulas para la determinación de los diferentes iones considerados en este trabajo

	Cerámicas tipo A	Cerámicas tipo C	Teflon
Utilizables sin restricciones para	Sodio, potasio, boro, amonio		Bicarbonatos, nitritos, calcio, sodio
Utilizables con restricciones para	Cloruros, nitratos, magnesio, sulfatos	Cloruros, nitratos, sodio, boro	Cloruros, nitritos, magnesio, potasio, boro
No utilizables para	Bicarbonatos, fosfatos, nitritos, calcio	Bicarbonatos, sulfatos, fosfatos, nitritos, calcio, magnesio, potasio, amonio	Sulfatos, fosfatos, amonio

Las cápsulas de cerámica tipo C no deben ser utilizadas porque sólo con restricciones son válidas para un reducido grupo de iones, aunque entre ellos están los cloruros y los nitratos, que son los iones más comúnmente estudiados en experiencias de campo.

Las cápsulas de cerámica tipo A no deben ser utilizadas para la determinación de bicarbonatos, fosfatos, nitritos y calcio, mientras que las de teflón no son válidas para los sulfatos, fosfatos y amonio.

A este respecto, los resultados contrastan seriamente con los datos aportados por Zimmerman et al. (1978) y por Bottcher et al. (1984) quienes afirman que las cápsulas de teflón no presentan adsorción significativa para los fosfatos. Los primeros de los autores citados también ponían de manifiesto que este tipo de cápsulas era inerte para el ion amonio.

Mayor grado de acuerdo hay en la literatura sobre la utilidad de las cápsulas de cerámica, en el sentido de que no son adecuadas para el ion amonio (Wagner, 1962 ; Zimmerman et al. 1978, Bernhard et Schenck, 1986) ni para el ion fosfato (Hansen and Harris, 1975 ; Nagpal, 1982), aunque Levin and Jackson (1977) no encontraron modificaciones para el ion fosfato. Respecto al calcio, también hay ciertas discrepancias aunque Hansen y Harris (1975) también ponen de manifiesto procesos de adsorción como los descritos en este trabajo. También hay distintas opiniones para el comportamiento del ión nitrato ya que en algunos casos (Hansen and Harris, 1975) se refieren procesos de adsorción mientras en otros (Poss et al., 1995) se muestra totalmente conservativo.

Probablemente, las diferencias encontradas en el comportamiento en función de la concentración iónica puedan deberse no sólo a razones estrictamente químicas sino también a modificaciones en la conductividad hidráulica del material poroso en función del grado de mineralización del agua /disolución (Hansen and Harris, 1975).

En definitiva, la decisión de utilizar un tipo u otro de cápsula debe basarse esencialmente en los objetivos perseguidos y, en todo caso, es conveniente realizar experiencias previas de laboratorio antes de su instalación.

#### REFERENCIAS

- BEIER, C., HANSEN, K. (1992). Review of soil solution samplers. *Water Resources Research*, 24 (5) : 727-733.
- BERNHARD, C., SCHENCK, C. (1986). Utilisation de bougies poreuses pour extraire la solution du sol dans le Ried central de L'ill en Alsace. *Bulletin du G.F.H.N.* 20 : 73-85
- BOTTCHER, A.B., MILLER, L.W. and CAMPBELL, K.L. (1984). Phosphorus adsorption in various soil-water extraction cup materials : effect of acid wash. *Soil Sci.*, 137 : 239-244
- BRIGGS, L.J., MCCALLS, A.G. (1904). An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture. *Science*, 20 : 566-569

- CHEVERRY, C. (1983). L'extracción de la solución del suelo por los filtros de cerámica porosa. *Bulletin du C.F.H.N.* 14 : 47-71
- HANSEN, E.A., HARRIS, A.R. (1975). Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39 : 528-536
- IGGY LIATOR, M. (1988). Review of soil solution samplers. *Water Resources Research* 24 (5) : 727-733
- LEVIN, M.J., JACKSON, D.R. (1977). A comparison of in site extracts for sampling soil water. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41 : 535-536
- MAITRE, V., BOURRIE, G., CURMI, P., (1991). Contamination of collected soil water samples by the dissolution of the mineral constituents of porous P.T.F.E. cups. *Soil Sci.*, 152 : 289-293
- NAGPAL, N.K. (1982). Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies. *Can. J. Soil Sci.*, 62 : 685-694
- POSS, R., NOBLE, A.D., DUNIN, F.X., REYENGA, W. (1995). Evaluation of ceramic cup samplers to measure nitrate leaching in the field. *European Journal of Soil Science*, 46 : 667-674
- SANCHEZ PEREZ, J.M. y MORELL, I. (1994). Precauciones de uso de los tomamuestras de succión equipados con porcelana porosa. *Investigaciones en Zona no Saturada* pp : 9-15
- SANCHEZ PEREZ, J.M. (1995). Nuevas tecnologías para el control y muestreo de la zona no saturada. *Avances en la investigación en zona no saturada*. Ed. Gobierno Vasco. Pp : 33-48
- SILKWORTH, D.R., GRIGAL, D.F. (1981). Field comparison of soil solution samplers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45 : 440-442
- VAN DER PLOEG, R.R., BEESE, F. (1977). Model calculations for the extraction of soil water by ceramic cups and plates. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41 : 466-470
- WAGNER, G.H. (1962). Use of porous ceramic cups to sample soil water within the profile. *Soil Science*, 94 : 379-386
- ZIMMERMAN, C.F., PRICE, M.T., MONTGOMERY, J.R. (1978). A comparison of ceramic and teflon in situ samplers for nutrient pore water determination. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 7 : 93-97