

Apéndice A

El presente documento contiene los resultados y discusiones de las determinaciones del nitrógeno total en fertilizantes líquidos y el nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos y líquidos con su respectivo plan de validación para cada una de las matrices propuestas.

1. Rechazo de datos

1.1 Nitrógeno total en fertilizantes líquidos

Se utilizaron dos muestras de concentraciones conocidas a las que se les realizó 5 ensayos entre dos analistas, para determinar el promedio y la desviación estándar.

Tabla 1

Datos para rechazo de datos para nitrógeno total en matriz líquida.

| Concentración de Nitrógeno (%N) | Tipo | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Promedio (X) | Desviación estándar (S) |
|---------------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------------------|
| RB | Analista 1-1 | 0,0247 | 0,0247 | 0,0252 | 0,0242 | 0,0242 | 0,0246 | 0,0004 |
| | Analista 2-1 | 0,0257 | 0,0247 | 0,0272 | 0,0252 | 0,0242 | 0,0254 | 0,0011 |
| RA | Analista 1-2 | 15,0440 | 14,9962 | 14,9007 | 15,0440 | 14,9007 | 14,9771 | 0,0724 |
| | Analista 2-2 | 14,9007 | 15,0440 | 15,0440 | 14,9007 | 14,9962 | 14,9771 | 0,0724 |

Nota. Fuente: Autor

Se realizó la prueba de rechazo de datos de Grubbs.

Tabla 2

Resultados rechazo de datos para nitrógeno total en matriz líquida.

| Muestra | Valor min. | Valor Max. | T bajo calculado | T alto calculado | T tabla (95%) |
|--------------|------------|------------|------------------|------------------|---------------|
| Analista 1-1 | 0,0242 | 0,0252 | 0,9562 | -1,4343 | 1,6720 |
| Analista 2-1 | 0,0242 | 0,0272 | 1,0610 | -1,5465 | |
| Analista 1-2 | 14,9007 | 15,0440 | 1,0550 | -0,9231 | |
| Analista 2-2 | 14,9007 | 15,0440 | 1,0550 | -0,9231 | |

Nota. Fuente: Autor

Para rechazo de Grubbs no se evidencian datos anómalos.

1.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos

Se utilizaron dos muestras de concentraciones conocidas a las que se les realizó 5 ensayos entre dos analistas, para determinar el promedio y la desviación estándar.

Tabla 3

Datos para rechazo de datos para nitrógeno amoniacal en matriz sólida.

| Concentración de Nitrógeno (%N) | Tipo | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Promedio (X) | Desviación estándar (S) |
|---------------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------------------|
| RB | Analista 1-1 | 0,0344 | 0,0326 | 0,0320 | 0,0330 | 0,0325 | 0,0329 | 0,0009 |
| | Analista 2-1 | 0,0323 | 0,0336 | 0,0318 | 0,0318 | 0,0325 | 0,0324 | 0,0007 |
| RA | Analista 1-2 | 16,9534 | 16,9459 | 16,9548 | 16,9872 | 16,9882 | 16,9659 | 0,0202 |
| | Analista 2-2 | 17,0052 | 16,9597 | 17,0034 | 16,9629 | 16,9491 | 16,9761 | 0,0263 |

Nota. Fuente: Autor

Se realizó la prueba de rechazo de datos de Grubbs.

Tabla 4

Resultados rechazo de datos para nitrógeno amoniacal en matriz sólida.

| Muestra | Valor min. | Valor Max. | T bajo calculado | T alto calculado | T tabla (95%) |
|--------------|------------|------------|------------------|------------------|---------------|
| Analista 1-1 | 0,0320 | 0,0344 | 0,9643 | -1,6558 | 1,6720 |
| Analista 2-1 | 0,0318 | 0,0336 | 0,8307 | -1,6198 | |
| Analista 1-2 | 16,9459 | 16,9882 | 0,9902 | -1,1048 | |
| Analista 2-2 | 16,9491 | 17,0052 | 1,0267 | -1,1083 | |

Nota. Fuente: Autor

Para rechazo de Grubbs no se evidencian datos anómalos.

1.3 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos

Se utilizaron dos muestras de concentraciones conocidas a las que se les realizó 5 ensayos entre dos analistas, para determinar el promedio y la desviación estándar.

Tabla 5

Datos para rechazo de datos para nitrógeno amoniacal en matriz líquida.

| Concentración de Nitrógeno (%N) | Tipo | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Promedio (X) | Desviación estándar (S) |
|---------------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------------------|
| RB | Analista 1-1 | 0,0199 | 0,0166 | 0,0166 | 0,0199 | 0,0166 | 0,0179 | 0,0018 |
| | Analista 2-1 | 0,0199 | 0,0166 | 0,0166 | 0,0199 | 0,0166 | 0,0179 | 0,0018 |
| RA | Analista 1-2 | 5,0724 | 5,0724 | 5,0486 | 5,0724 | 5,0486 | 5,0629 | 0,0130 |
| | Analista 2-2 | 5,0724 | 5,0724 | 5,0486 | 5,0962 | 5,0724 | 5,0724 | 0,0168 |

Nota. Fuente: Autor

Se realizó la prueba de rechazo de datos de Grubbs.

Tabla 6

Resultados rechazo de datos para nitrógeno amoniacal en matriz líquida.

| Muestra | Valor min. | Valor Max. | T bajo calculado | T alto calculado | T tabla (95%) |
|--------------|------------|------------|------------------|------------------|---------------|
| Analista 1-1 | 0,0166 | 0,0199 | 0,7303 | -1,0954 | 1,6720 |
| Analista 2-1 | 0,0166 | 0,0199 | 0,7303 | -1,0954 | |
| Analista 1-2 | 5,0486 | 5,0724 | 1,0954 | -0,7303 | |
| Analista 2-2 | 5,0486 | 5,0962 | 1,4142 | -1,4142 | |

Nota. Fuente: Autor

Para rechazo de Grubbs no se evidencian datos anómalos.

2. Rango de trabajo

2.1 Nitrógeno total en fertilizantes líquidos

Se determino el rango máximo de un analito a partir del histórico del laboratorio en donde se realizaron 10 mediciones a una muestra de concentración conocida se calculó el %CV y se realizó la prueba t-student.

Tabla 7

Rango de trabajo para nitrógeno total en matrices líquidas.

| FORTIFICACIÓN = %N | | | | 17,0000 | | | |
|--------------------|----------------|----------------|----------|---------|--------|---------|--------|
| C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla | %CV |
| 17,0222 | 0,0000 | 17,0000 | 100,1306 | | | | |
| 16,9203 | 0,0000 | 17,0000 | 99,5310 | | | | |
| 16,9712 | 0,0000 | 17,0000 | 99,8308 | | | | |
| 16,8183 | 0,0000 | 17,0000 | 98,9314 | | | | |
| 16,9203 | 0,0000 | 17,0000 | 99,5310 | 0,4855 | 0,1493 | 2,2280 | 0,4866 |
| 16,9712 | 0,0000 | 17,0000 | 99,8308 | | | | |
| 16,9203 | 0,0000 | 17,0000 | 99,5310 | | | | |
| 17,1241 | 0,0000 | 17,0000 | 100,7302 | | | | |
| 17,0222 | 0,0000 | 17,0000 | 100,1306 | | | | |
| 16,9203 | 0,0000 | 17,0000 | 99,5310 | | | | |

Nota. Fuente: Autor

Según el criterio de aceptación del %CV <10% el valor cumple. Adicionalmente, se observa la evaluación estadística de prueba t-Student demostrando que el valor de t calculado es menor al t tabla, indicando que existe una correlación con los datos.

2.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos

Se determino el rango máximo de un analito a partir del histórico del laboratorio en donde se realizaron 10 mediciones a una muestra de concentración conocida se calculó el %CV y se realizó la prueba t-student.

Tabla 8

Rango de trabajo para nitrógeno amoniacal en matrices sólidas.

| FORTIFICACIÓN = %N | | | | 26,0000 | | | |
|--------------------|----------------|----------------|---------|---------|--------|---------|--------|
| C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla | %CV |
| 25,5871 | 0,0000 | 26,0000 | 98,4121 | | | | |
| 25,5028 | 0,0000 | 26,0000 | 98,0877 | 0,4502 | 1,0383 | 2,2280 | 0,4570 |
| 25,6966 | 0,0000 | 26,0000 | 98,8330 | | | | |
| 25,6313 | 0,0000 | 26,0000 | 98,5818 | | | | |

| | | | |
|---------|--------|---------|---------|
| 25,5416 | 0,0000 | 26,0000 | 98,2368 |
| 25,5028 | 0,0000 | 26,0000 | 98,0877 |
| 25,6627 | 0,0000 | 26,0000 | 98,7028 |
| 25,8286 | 0,0000 | 26,0000 | 99,3409 |
| 25,4658 | 0,0000 | 26,0000 | 97,9453 |
| 25,7370 | 0,0000 | 26,0000 | 98,9885 |

Nota. Fuente: Autor

Según el criterio de aceptación del %CV <10% el valor cumple. Adicionalmente, se observa la evaluación estadística de prueba t-Student demostrando que el valor de t calculado es menor al t tabla, indicando que existe una correlación con los datos.

2.3 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos

Se determino el rango máximo de un analito a partir del histórico del laboratorio en donde se realizaron 10 mediciones a una muestra de concentración conocida se calculó el %CV y se realizó la prueba t-student.

Tabla 8

Rango de trabajo para nitrógeno amoniacal en matrices líquidos.

| FORTIFICACIÓN = %N | | | | 5,2000 | | | |
|--------------------|----------------|----------------|----------|--------|--------|---------|--------|
| C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla | %CV |
| 5,1438 | 0,0000 | 5,2000 | 98,9197 | | | | |
| 5,1438 | 0,0000 | 5,2000 | 98,9197 | | | | |
| 5,1438 | 0,0000 | 5,2000 | 98,9197 | | | | |
| 5,1438 | 0,0000 | 5,2000 | 98,9197 | | | | |
| 5,1438 | 0,0000 | 5,2000 | 98,9197 | 0,5310 | 0,4524 | 2,2280 | 0,5351 |
| 5,1438 | 0,0000 | 5,2000 | 98,9197 | | | | |
| 5,1915 | 0,0000 | 5,2000 | 99,8356 | | | | |
| 5,1915 | 0,0000 | 5,2000 | 99,8356 | | | | |
| 5,1438 | 0,0000 | 5,2000 | 98,9197 | | | | |
| 5,2153 | 0,0000 | 5,2000 | 100,2936 | | | | |

Nota. Fuente: Autor

Según el criterio de aceptación del %CV <10% el valor cumple. Adicionalmente, se observa la evaluación estadística de prueba t-Student demostrando que el valor de t calculado es menor al t tabla, indicando que existe una correlación con los datos.

3. Limite de detección y cuantificación

3.1 Nitrógeno total en fertilizantes líquidos

Para esta investigación el límite de detección no fue tomado en cuenta debido a que está relacionado con la sensibilidad del equipo por lo cual no se hace trascendente la evaluación de la metodología; por otra parte, el límite de cuantificación se define como la cantidad mínima de analito que puede ser cuantificada bajo unos criterios de reproducibilidad aceptable con operación de rutina. Esto se refiere a que es el valor cuantificable a partir del método. Por esta razón se tuvo en cuenta el criterio de evaluación para el LCM.

Tabla 9

Resultados obtenidos para el LMC de nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| Fortificación Fortificado | 0,0140 (%N) Concentración |
|------------------------------|------------------------------|
| BF-1 | 0,0141 |
| BF-2 | 0,0141 |
| BF-3 | 0,0141 |
| BF-4 | 0,0134 |
| BF-5 | 0,0134 |
| BF-6 | 0,0141 |
| BF-7 | 0,0141 |
| BF-8 | 0,0155 |
| BF-9 | 0,0141 |
| BF-10 | 0,0141 |
| Promedio | 0,0141 |
| S | 0,0006 |
| %CV | 4,0825 |

Nota. Fuente: Autor

Se llevó a cabo la medición de 10 fortificados, se determinó la desviación estándar y se calculó el LCM. A partir del $\%CV \leq 10 \%$ el criterio cumple.

3.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos

Se realizó la determinación acorde al inciso 3.1.

Tabla 10

Resultados obtenidos para el LMC de nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| Fortificación Fortificado | 0,0120 (%N) Concentración |
|------------------------------|------------------------------|
| BF-1 | 0,0118 |
| BF-2 | 0,0117 |

| | |
|----------|--------|
| BF-3 | 0,0121 |
| BF-4 | 0,0119 |
| BF-5 | 0,0117 |
| BF-6 | 0,0121 |
| BF-7 | 0,0119 |
| BF-8 | 0,0117 |
| BF-9 | 0,0117 |
| BF-10 | 0,0123 |
| Promedio | 0,0119 |
| S | 0,0002 |
| %CV | 1,6755 |

Nota. Fuente: Autor

Se llevó a cabo la medición de 10 fortificados, se determinó la desviación estándar y se calculó el LCM. A partir del $\%CV \leq 10 \%$ el criterio cumple.

3.3 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

Se realizó la determinación acorde al inciso 3.1.

Tabla 11

Resultados obtenidos para el LMC de nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| Fortificación | 0,0150 (%N) |
|---------------|---------------|
| Fortificado | Concentración |
| BF-1 | 0,0147 |
| BF-2 | 0,0156 |
| BF-3 | 0,0142 |
| BF-4 | 0,0142 |
| BF-5 | 0,0142 |
| BF-6 | 0,0142 |
| BF-7 | 0,0142 |
| BF-8 | 0,0142 |
| BF-9 | 0,0142 |
| BF-10 | 0,0142 |
| Promedio | 0,0144 |
| S | 0,0005 |
| %CV | 3,2276 |

Nota. Fuente: Autor

Se llevó a cabo la medición de 10 fortificados, se determinó la desviación estándar y se calculó el LCM. A partir del $\%CV \leq 10 \%$ el criterio cumple.

4. Veracidad

4.1 Sesgo

4.1.1 Nitrógeno total en fertilizantes líquidos

Se realizaron 6 mediciones a partir de un analito de concentración conocida. Se determinó el sesgo y el valor de t calculado comparándolo con el t de tabla.

Tabla 12

Datos y resultados para la determinación del sesgo para nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| SESGO | | | | | | |
|---------|----------------|--------------------|----------------|--------|-------------|---------------|
| Lectura | Resultado (%N) | X - X _a | X _a | S | t calculado | t tabla (95%) |
| 1 | 17,0222 | 0,0222 | 17,0000 | 0,0773 | 0,0173 | 2,5710 |
| 2 | 17,1241 | 0,1241 | | | | |
| 3 | 17,0222 | 0,0222 | | | | |
| 4 | 16,9203 | -0,0797 | | | | |
| 5 | 16,9203 | -0,0797 | | | | |
| 6 | 16,9712 | -0,0288 | | | | |

Nota. Fuente: Autor

Se evidencia que el t cal es menor al t de tabla, por tal razón se acepta la hipótesis nula asumiendo así que no hay sesgo significativo.

4.1.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes solidos

Se realizaron 6 mediciones a partir de un analito de concentración conocida. Se determinó el sesgo y el valor de t calculado comparándolo con el t de tabla.

Tabla 13

Datos y resultados para la determinación del sesgo para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| SESGO | | | | | | |
|---------|----------------|--------------------|----------------|--------|-------------|---------------|
| Lectura | Resultado (%N) | X - X _a | X _a | S | t calculado | t tabla (95%) |
| 1 | 25,8286 | -0,1714 | 26,0000 | 0,0840 | 1,4757 | 2,5710 |
| 2 | 25,6966 | -0,3034 | | | | |
| 3 | 25,7370 | -0,2630 | | | | |

| | | |
|---|---------|---------|
| 4 | 25,5871 | -0,4129 |
| 5 | 25,6966 | -0,3034 |
| 6 | 25,6313 | -0,3687 |

Nota. Fuente: Autor

Se evidencia que el t cal es menor al t de tabla, por tal razón se acepta la hipótesis nula asumiendo así que no hay sesgo significativo.

4.1.3 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos

Se realizaron 6 mediciones a partir de un analito de concentración conocida. Se determinó el sesgo y el valor de t calculado comparándolo con el t de tabla.

Tabla 14

Datos y resultados para la determinación del sesgo para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| SESGO | | | | | | |
|---------|----------------|--------------------|----------------|--------|-------------|---------------|
| Lectura | Resultado (%N) | X - X _a | X _a | S | t calculado | t tabla (95%) |
| 1 | 0,0151 | -0,0049 | | | | |
| 2 | 0,0177 | -0,0023 | | | | |
| 3 | 0,0151 | -0,0049 | | | | |
| 4 | 0,0189 | -0,0011 | 0,0200 | 0,0017 | 0,8270 | 2,5710 |
| 5 | 0,0177 | -0,0023 | | | | |
| 6 | 0,0151 | -0,0049 | | | | |

Nota. Fuente: Autor

Se evidencia que el t cal es menor al t de tabla, por tal razón se acepta la hipótesis nula asumiendo así que no hay sesgo significativo.

4.2 Porcentaje de recuperación

4.2.1 Nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

El porcentaje de recuperación se evaluó a partir de tres niveles de concentración con respecto al intervalo de trabajo. Se realizaron 7 ensayos sin superar un intervalo de cuatro días de realización de análisis. Seguidamente se evaluó los t calculados contra los t de tabla.

Tabla 15

Datos para el porcentaje de recuperación de rango bajo para nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| FORTIFICACION= %N 0,0250 | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 0,0247 | 0,0000 | 0,0250 | 98,8288 | | | |
| 2 | 0,0247 | 0,0000 | 0,0250 | 98,8288 | | | |
| 3 | 0,0252 | 0,0000 | 0,0250 | 100,8877 | | | |
| 4 | 0,0242 | 0,0000 | 0,0250 | 96,7699 | 2,6198 | 0,0417 | 2,5710 |
| 5 | 0,0242 | 0,0000 | 0,0250 | 96,7699 | | | |
| 6 | 0,0257 | 0,0000 | 0,0250 | 102,9467 | | | |
| 7 | 0,0257 | 0,0000 | 0,0250 | 102,9467 | | | |
| S conc. | 0,0007 | | Promedio = | 99,7112 | | | |
| %CV | 2,6274 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor

Se comparó el valor de t calculado con respecto al t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes por lo tanto son veraces. El %R se asumió por criterios de aceptación del laboratorio a partir de 90-120% debido a que las muestras analíticas de manera rutinaria se encuentran de consistencia heterogénea lo que dificulta su medición.

Tabla 16

Datos para evaluación del porcentaje de recuperación de rango medio para nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| FORTIFICACION= %N 7,5000 | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|---------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 7,4171 | 0,0000 | 7,5000 | 98,8951 | | | |
| 2 | 7,4733 | 0,0000 | 7,5000 | 99,6443 | | | |
| 3 | 7,4171 | 0,0000 | 7,5000 | 98,8951 | | | |
| 4 | 7,4593 | 0,0000 | 7,5000 | 99,4570 | 0,2823 | 0,9848 | 2,5710 |
| 5 | 7,4565 | 0,0000 | 7,5000 | 99,4195 | | | |
| 6 | 7,4452 | 0,0000 | 7,5000 | 99,2697 | | | |
| 7 | 7,4452 | 0,0000 | 7,5000 | 99,2697 | | | |
| S conc. | 0,0212 | | Promedio = | 99,2644 | | | |
| %CV | 0,2844 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Se comparó el valor de la t calculada respecto a la t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes por lo tanto son veraces. El %R debe estar dentro del rango de 90% - 120%.

Tabla 17

Datos para evaluación del porcentaje de recuperación de rango alto para nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| FORTIFICACION= %N | | 15,0000 | | | | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 15,0440 | 0,0000 | 15,0000 | 100,2932 | | | |
| 2 | 14,9962 | 0,0000 | 15,0000 | 99,9748 | | | |
| 3 | 14,9007 | 0,0000 | 15,0000 | 99,3380 | | | |
| 4 | 15,0440 | 0,0000 | 15,0000 | 100,2932 | 0,4448 | 0,1762 | 2,5710 |
| 5 | 14,9007 | 0,0000 | 15,0000 | 99,3380 | | | |
| 6 | 14,9007 | 0,0000 | 15,0000 | 99,3380 | | | |
| 7 | 14,996 | 0,0000 | 15,000 | 99,9733 | | | |
| S conc. | 0,0667 | | Promedio = | 99,7927 | | | |
| %CV | 0,4457 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Se realizó el mismo procedimiento anterior de los rangos bajos y medios donde se comparó el valor de t calculado respecto al t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes, por lo tanto, son veraces. El %R debe estar dentro del rango de 90% - 120%.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación de los rango bajo, medio y alto, con el fin de evaluar si las varianzas entre el conjunto de datos son estadísticamente iguales. En la tabla 18 se organizaron los datos de porcentaje de recuperación de cada uno de los niveles de concentración determinados anteriormente.

Tabla 18

Datos para la determinación de ANOVA para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Ensayo | Rango bajo | Rango medio | Rango alto |
|---------------------|------------|-------------|------------|
| 1 | 98,8288 | 98,8951 | 100,2932 |
| 2 | 98,8288 | 99,6443 | 99,9748 |
| 3 | 100,8877 | 98,8951 | 99,3380 |
| 4 | 96,7699 | 99,4570 | 100,2932 |
| 5 | 96,7699 | 99,4195 | 99,3380 |
| 6 | 102,9467 | 99,2697 | 99,3380 |
| 7 | 102,9467 | 99,2697 | 99,9733 |
| Promedio | 99,7112 | 99,2644 | 99,7927 |
| Desviación Estándar | 2,6198 | 0,2823 | 0,4448 |

Nota. Fuente: Autor.

Una vez teniendo los datos organizados del porcentaje de recuperación de cada uno de los rangos, se procedió a realizar el análisis de varianza de un solo factor obteniendo los resultados de la tabla 18. Para esto se hizo uso de la herramienta análisis de datos en el software Microsoft Excel, según la fórmula referida en apartado teórico de esta investigación.

Tabla 19

Análisis de varianza de un solo factor para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|-------------|--------|----------|----------|----------|
| Rango bajo | 7 | 697,9784 | 99,7112 | 6,8635 |
| Rango medio | 7 | 694,8505 | 99,2644 | 0,0797 |
| Rango alto | 7 | 698,5486 | 99,7927 | 0,1978 |

Nota. Fuente: Autor

La tabla 19 contiene el resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 18, esto es necesario para obtener los datos de la tabla 20 descrita a continuación.

Tabla 20

Análisis de varianza para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 1,1326 | 2 | 0,5663 | 0,2379 | 0,7907 | 3,5546 |
| Dentro de los grupos | 42,8462 | 18 | 2,3803 | | | |
| Total | 43,9788 | 20 | | | | |

Nota. Fuente: Autor

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación, corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H_0 con una probabilidad $> 0,05$ y se rechaza la hipótesis alternativa H_1 .

4.2.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

Se realizó la determinación acorde al inciso 3.1.

Tabla 21

Datos para evaluación del porcentaje de recuperación de rango bajo para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| FORTIFICACION= %N | | 0,0330 | | | | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 0,0344 | 0,0000 | 0,0330 | 104,3194 | | | |
| 2 | 0,0326 | 0,0000 | 0,0330 | 98,8345 | | | |
| 3 | 0,0320 | 0,0000 | 0,0330 | 96,9818 | | | |
| 4 | 0,0330 | 0,0000 | 0,0330 | 99,9327 | 2,6299 | 0,1486 | 2,5710 |
| 5 | 0,0318 | 0,0000 | 0,0330 | 96,4153 | | | |
| 6 | 0,0325 | 0,0000 | 0,0330 | 98,3433 | | | |
| 7 | 0,0323 | 0,0000 | 0,0330 | 97,9376 | | | |
| S conc. | 0,0009 | | Promedio = | 98,9664 | | | |
| %CV | 2,6574 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Se comparó el valor de la t calculada respecto a la t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes por lo tanto son veraces. El %R debe estar dentro del rango de 90% - 120%.

Tabla 22

Datos para el porcentaje de recuperación de rango medio para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| FORTIFICACION= %N | | 10,0000 | | | | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|---------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 9,9182 | 0,0000 | 10,0000 | 99,1818 | | | |
| 2 | 9,8046 | 0,0000 | 10,0000 | 98,0459 | | | |
| 3 | 9,8415 | 0,0000 | 10,0000 | 98,4149 | | | |
| 4 | 9,9567 | 0,0000 | 10,0000 | 99,5670 | 1,0112 | 0,5147 | 2,5710 |
| 5 | 9,6731 | 0,0000 | 10,0000 | 96,7314 | | | |
| 6 | 9,8830 | 0,0000 | 10,0000 | 98,8298 | | | |
| 7 | 9,9590 | 0,0000 | 10,0000 | 99,5900 | | | |
| S conc. | 0,1011 | | Promedio = | 98,6230 | | | |
| %CV | 1,0254 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Se comparó el valor de la t calculada respecto a la t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes por lo tanto son veraces. El %R debe estar dentro del rango de 90% - 120%.

Tabla 23

Datos para evaluación del porcentaje de recuperación de rango alto para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| FORTIFICACION= %N | | 17,0000 | | | | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 16,9534 | 0,0000 | 17,0000 | 99,7256 | | | |
| 2 | 16,9459 | 0,0000 | 17,0000 | 99,6815 | | | |
| 3 | 17,0895 | 0,0000 | 17,0000 | 100,5264 | | | |
| 4 | 16,9882 | 0,0000 | 17,0000 | 99,9308 | 0,4017 | 0,1318 | 2,5710 |
| 5 | 16,9872 | 0,0000 | 17,0000 | 99,9249 | | | |
| 6 | 16,8640 | 0,0000 | 17,0000 | 99,1999 | | | |
| 7 | 17,0052 | 0,0000 | 17,0000 | 100,0306 | | | |
| S conc. | 0,0683 | | Promedio = | 99,8600 | | | |
| %CV | 0,4022 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Se comparó el valor de la t calculada respecto a la t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes por lo tanto son veraces. El %R debe estar dentro del rango de 90% - 120%.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación de los rango bajo, medio y alto.

Tabla 24

Datos para la determinación de ANOVA nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Ensayo | Rango bajo | Rango medio | Rango alto |
|---------------------|------------|-------------|------------|
| 1 | 104,3194 | 99,1818 | 99,7256 |
| 2 | 98,8345 | 98,0459 | 99,6815 |
| 3 | 96,9818 | 98,4149 | 100,5264 |
| 4 | 99,9327 | 99,5670 | 99,9308 |
| 5 | 96,4153 | 96,7314 | 99,9249 |
| 6 | 98,3433 | 98,8298 | 99,1999 |
| 7 | 97,9376 | 99,5900 | 100,0306 |
| Promedio | 98,9664 | 98,6230 | 99,8600 |
| Desviación Estándar | 2,6299 | 1,0112 | 0,4017 |

Nota. Fuente: Autor.

Se procedió a realizar el análisis de varianza de un solo factor.

Tabla 25

Análisis de varianza de un solo factor para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|-------------|--------|----------|----------|----------|
| Rango bajo | 7 | 692,7645 | 98,9664 | 6,9166 |
| Rango medio | 7 | 690,3607 | 98,6230 | 1,0226 |
| Rango alto | 7 | 699,0198 | 99,8600 | 0,1613 |

Nota. Fuente: Autor.

Resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 25.

Tabla 26

Análisis de varianza para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 5,7089 | 2 | 2,8544 | 1,0571 | 0,3681 | 3,5546 |
| Dentro de los grupos | 48,6033 | 18 | 2,7002 | | | |
| Total | 54,3122 | 20 | | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación, corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H_0 con una probabilidad $> 0,05$ y se rechaza la hipótesis alternativa H_1 .

4.2.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

Se realizó la determinación acorde al inciso 3.1.

Tabla 27

Datos para evaluación del porcentaje de recuperación de rango bajo para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| FORTIFICACION= %N | | 0,0200 | | | | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 0,0199 | 0,0000 | 0,0200 | 99,5400 | | | |
| 2 | 0,0196 | 0,0000 | 0,0200 | 97,9500 | | | |
| 3 | 0,0199 | 0,0000 | 0,0200 | 99,5000 | | | |
| 4 | 0,0199 | 0,0000 | 0,0200 | 99,5400 | 1,4382 | 0,1242 | 2,5710 |
| 5 | 0,0196 | 0,0000 | 0,0200 | 97,9500 | | | |
| 6 | 0,0204 | 0,0000 | 0,0200 | 102,2125 | | | |
| 7 | 0,0200 | 0,0000 | 0,0200 | 100,0000 | | | |
| S conc. | 0,0003 | | Promedio = | 98,8846 | | | |
| %CV | 1,4450 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Se comparó el valor de la t calculada respecto a la t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes por lo tanto son veraces. El %R debe estar dentro del rango de 90% - 120%.

Tabla 28

Datos para evaluación del porcentaje de recuperación de rango medio para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| FORTIFICACION=%N | | 2,1000 | | | | | |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 2,0637 | 0,0000 | 2,1000 | 98,2713 | | | |
| 2 | 2,1000 | 0,0000 | 2,1000 | 100,0000 | | | |
| 3 | 2,1000 | 0,0000 | 2,1000 | 100,0000 | | | |
| 4 | 2,0963 | 0,0000 | 2,1000 | 99,8217 | 1,8637 | 0,2877 | 2,5710 |
| 5 | 2,0163 | 0,0000 | 2,1000 | 96,0122 | | | |
| 6 | 2,0993 | 0,0000 | 2,1000 | 99,9657 | | | |
| 7 | 2,0160 | 0,0000 | 2,1000 | 96,0000 | | | |
| S conc. | 0,0391 | | Promedio = | 98,5816 | | | |
| %CV | 1,8905 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Se comparó el valor de la t calculada respecto a la t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes por lo tanto son veraces. El %R debe estar dentro del rango de 90% - 120%.

Tabla 29

Datos para evaluación del porcentaje de recuperación de rango alto para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| FORTIFICACION= %N | | 5,1000 | | | | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|---------|--------|--------|---------|
| Lectura | C _e | C _o | C _a | %R | S | t cal | t tabla |
| 1 | 5,0724 | 0,0000 | 5,1000 | 99,4585 | | | |
| 2 | 5,0724 | 0,0000 | 5,1000 | 99,4585 | | | |
| 3 | 5,0486 | 0,0000 | 5,1000 | 98,9915 | | | |
| 4 | 5,0724 | 0,0000 | 5,1000 | 99,4585 | 0,3220 | 0,7153 | 2,5710 |
| 5 | 5,0486 | 0,0000 | 5,1000 | 98,9915 | | | |
| 6 | 5,0962 | 0,0000 | 5,1000 | 99,9254 | | | |
| 7 | 5,0720 | 0,0000 | 5,1000 | 99,4510 | | | |
| S conc. | 0,0164 | | Promedio = | 99,3907 | | | |
| %CV | 0,3239 | | n = | 7 | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Se comparó el valor de la t calculada respecto a la t tabla. Se afirma que los datos estadísticamente no son diferentes por lo tanto son veraces. El %R debe estar dentro del rango de 90% - 120%.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación de los rango bajo, medio y alto.

Tabla 30

Datos para la determinación de ANOVA para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Ensayo | Rango bajo | Rango medio | Rango alto |
|---------------------|------------|-------------|------------|
| 1 | 99,5400 | 98,2713 | 99,4585 |
| 2 | 97,9500 | 100,0000 | 99,4585 |
| 3 | 95,0000 | 100,0000 | 98,9915 |
| 4 | 99,5400 | 99,8217 | 99,4585 |
| 5 | 97,9500 | 96,0122 | 98,9915 |
| 6 | 102,2125 | 99,9657 | 99,9254 |
| 7 | 100,0000 | 96,0000 | 99,4510 |
| Promedio | 98,8846 | 98,5816 | 99,3907 |
| Desviación Estándar | 2,2366 | 1,8637 | 0,3220 |

Nota. Fuente: Autor.

Se procedió a realizar el análisis de varianza de un solo factor.

Tabla 31

Análisis de varianza de un solo factor para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|-------------|--------|----------|----------|----------|
| Rango bajo | 7 | 696,6925 | 99,5275 | 2,0684 |
| Rango medio | 7 | 690,0710 | 98,5816 | 3,4733 |
| Rango alto | 7 | 695,7349 | 99,3907 | 0,1037 |

Nota. Fuente: Autor.

Resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 31.

Tabla 32

Análisis de varianza para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de veracidad.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 3,6591 | 2 | 1,8296 | 0,9722 | 0,3972 | 3,5546 |
| Dentro de los grupos | 33,8725 | 18 | 1,8818 | | | |
| Total | 37,5316 | 20 | | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación, corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H_0 con una probabilidad $> 0,05$ y se rechaza la hipótesis alternativa H_1 .

5. Precisión

5.1 Repetibilidad

5.1.1 Nitrógeno total en fertilizantes líquidos

Se realizaron 10 réplicas utilizando el valor de los blancos fortificados de concentración conocida, estos datos se encuentran reportados en la tabla 33. Para evaluar la repetibilidad se determinó el porcentaje de recuperación de los blancos y se tuvo en cuenta el %CV de Pearson como criterio de aceptación en donde este valor no debe superar el 10%.

Tabla 33

Datos y resultados para evaluar la repetibilidad del método para nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| Fortificación | 0,0140 | %N |
|---------------------|---------------|----------|
| Muestra | Concentración | %R |
| 1 | 0,0141 | 100,4000 |
| 2 | 0,0141 | 100,4000 |
| 3 | 0,0141 | 100,4000 |
| 4 | 0,0134 | 95,3800 |
| 5 | 0,0134 | 95,3800 |
| 6 | 0,0141 | 100,4000 |
| 7 | 0,0141 | 100,4000 |
| 8 | 0,0155 | 110,4400 |
| 9 | 0,0141 | 100,4000 |
| 10 | 0,0141 | 100,4000 |
| Promedio | | 0,0141 |
| Desviación estándar | | 0,0006 |
| %CV | | 4,0825 |
| Promedio %R | | 100,4000 |

Nota. Fuente: Autor.

A partir del %CV se afirma que la repetibilidad cumple con el criterio de aceptación $\leq 10\%$.

5.1.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

Se realizó la determinación acorde al inciso 5.1.1.

Tabla 34

Datos y resultados para evaluar la repetibilidad del método para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| Fortificación | 0,0120 | %N |
|---------------------|---------------|----------|
| Muestra | Concentración | %R |
| 1 | 0,0118 | 98,4194 |
| 2 | 0,0117 | 97,5613 |
| 3 | 0,0121 | 100,8384 |
| 4 | 0,0119 | 99,2287 |
| 5 | 0,0117 | 97,6852 |
| 6 | 0,0121 | 100,5419 |
| 7 | 0,0119 | 99,4051 |
| 8 | 0,0117 | 97,8872 |
| 9 | 0,0117 | 97,6697 |
| 10 | 0,0123 | 102,4670 |
| Promedio | | 0,0119 |
| Desviación estándar | | 0,0002 |
| %CV | | 1,6755 |

| | |
|-------------|---------|
| Promedio %R | 99,1704 |
|-------------|---------|

Nota. Fuente: Autor.

A partir del %CV se afirma que la repetibilidad cumple con el criterio de aceptación $\leq 10\%$.

5.1.3 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos

Se realizó la determinación acorde al inciso 5.1.1.

Tabla 35

Datos y resultados para evaluar la repetibilidad del método para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| Fortificación | 0,0150 | %N |
|---------------------|---------------|----------|
| Muestra | Concentración | %R |
| 1 | 0,0147 | 98,1761 |
| 2 | 0,0156 | 103,8401 |
| 3 | 0,0142 | 94,4001 |
| 4 | 0,0142 | 94,4001 |
| 5 | 0,0142 | 94,4001 |
| 6 | 0,0142 | 94,4001 |
| 7 | 0,0142 | 94,4001 |
| 8 | 0,0142 | 94,4001 |
| 9 | 0,0142 | 94,4001 |
| 10 | 0,0142 | 94,4001 |
| Promedio | | 0,0144 |
| Desviación estándar | | 0,0005 |
| %CV | | 3,2276 |
| Promedio %R | | 95,7217 |

Nota. Fuente: Autor.

A partir del %CV se afirma que la repetibilidad cumple con el criterio de aceptación $\leq 10\%$.

5.2 Precisión Intermedia

5.2.1 Nitrógeno total en fertilizantes líquidos

Se realizó la cuantificación de tres muestras de concentración conocida: rango bajo (RB), rango medio (RM) y rango alto (RA). Se realizaron 7 ensayos en diferentes días en donde la diferencia entre días consecutivos no superó los 7 días y no menos de 3. Los datos se encuentran reportados en la tabla 36.

Tabla 36

Datos para evaluar la precisión intermedia para nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| Concentración Nitrógeno (%N) | Tipo | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Ensayo 6 | Ensayo 7 | Promedio (X) | Desviación estándar (S) |
|------------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------------------|
| RB | analista 1-1 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,024 | 0,024 | 0,026 | 0,026 | 0,025 | 0,001 |
| | analista 2-1 | 0,026 | 0,025 | 0,027 | 0,025 | 0,024 | 0,025 | 0,024 | 0,025 | 0,001 |
| RM | analista 1-2 | 7,417 | 7,473 | 7,417 | 7,459 | 7,456 | 7,445 | 7,445 | 7,445 | 0,021 |
| | analista 2-2 | 7,445 | 7,445 | 7,445 | 7,456 | 7,558 | 7,277 | 7,481 | 7,444 | 0,084 |
| RA | analista 1-3 | 15,044 | 14,996 | 14,901 | 15,044 | 14,901 | 14,901 | 14,996 | 14,969 | 0,067 |
| | analista 2-3 | 14,901 | 15,044 | 15,044 | 15,092 | 14,996 | 14,901 | 15,002 | 14,997 | 0,073 |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo los promedios y las desviaciones estándar de las muestras de concentración conocidas, se procedió a calcular el porcentaje de recuperación con el fin de realizar el ANOVA. Los porcentajes se encuentran tabulados en la tabla 37.

Tabla 37

Porcentaje de recuperación de los analistas para las 3 muestras de concentración conocidas RB, RM y RA para nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| | %R | |
|---------|------------|------------|
| | Analista 1 | Analista 2 |
| 0,0250 | 98,8288 | 102,9467 |
| | 98,8288 | 98,8288 |
| | 100,8877 | 108,7117 |
| | 96,7699 | 100,8877 |
| | 96,7699 | 96,7699 |
| | 102,9467 | 98,8288 |
| | 102,9467 | 96,0000 |
| | 98,8951 | 99,2697 |
| 7,5000 | 99,6443 | 99,2697 |
| | 98,8951 | 99,2697 |
| | 99,4570 | 99,4195 |
| | 99,4195 | 100,7681 |
| | 99,2697 | 97,0221 |
| | 99,2697 | 99,7493 |
| 15,0000 | 100,2932 | 99,3380 |

| | | |
|--|----------|----------|
| | 99,9748 | 100,2932 |
| | 99,3380 | 100,2932 |
| | 100,2932 | 100,6116 |
| | 99,3380 | 99,9748 |
| | 99,3380 | 99,3380 |
| | 99,9733 | 100,0133 |

Nota. Fuente: Autor.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación de los analistas uno y dos.

Tabla 38

Análisis de varianza de un factor para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de precisión.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|------------|--------|-----------|----------|----------|
| Analista 1 | 21 | 2091,3775 | 99,5894 | 2,1989 |
| Analista 2 | 21 | 2097,6039 | 99,8859 | 6,3574 |

Nota. Fuente: Autor.

Resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 38.

Tabla 39

Análisis de varianza para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de precisión.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 0,9231 | 1 | 0,9231 | 0,2158 | 0,6448 | 4,0847 |
| Dentro de los grupos | 171,1278 | 40 | 4,2782 | | | |
| Total | 172,0508 | 41 | | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación, corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H_0 con una probabilidad $> 0,05$ y se rechaza la hipótesis alternativa H_1 .

5.2.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos

Se realizó la determinación acorde al inciso 5.2.1.

Tabla 40

Datos para evaluar la precisión intermedia para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| Concentración Nitrógeno (%N) | Tipo | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Ensayo 6 | Ensayo 7 | Promedio (X) | Desviación estándar (S) |
|------------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------------------|
| RB | analista 1-1 | 0,0344 | 0,0326 | 0,0320 | 0,0330 | 0,0318 | 0,0325 | 0,0323 | 0,0327 | 0,0009 |
| | analista 2-1 | 0,0323 | 0,0336 | 0,0318 | 0,0318 | 0,0319 | 0,0325 | 0,0318 | 0,0322 | 0,0007 |
| RM | analista 1-2 | 9,9182 | 9,8046 | 9,8415 | 9,9567 | 9,6731 | 9,8830 | 9,9590 | 9,8623 | 0,1011 |
| | analista 2-2 | 10,1015 | 9,9973 | 10,0461 | 9,7618 | 9,8627 | 10,0311 | 9,9766 | 9,9682 | 0,1172 |
| RA | analista 1-3 | 16,9534 | 16,9459 | 17,0895 | 16,9882 | 16,9872 | 16,8640 | 17,0052 | 16,9762 | 0,0683 |
| | analista 2-3 | 16,9058 | 16,9597 | 16,8915 | 16,9629 | 16,9491 | 16,9341 | 16,9230 | 16,9323 | 0,0272 |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo los promedios y las desviaciones estándar de las muestras de concentración conocidas, se procedió a calcular el porcentaje de recuperación con el fin de realizar el ANOVA. Los porcentajes se encuentran tabulados en la tabla 41.

Tabla 41

Porcentaje de recuperación de los analistas para las 3 muestras de concentración conocidas RB, RM y RA para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| | %R | |
|---------|------------|------------|
| | Analista 1 | Analista 2 |
| 0,0330 | 104,3194 | 97,9376 |
| | 98,8345 | 101,8374 |
| | 96,9818 | 96,3464 |
| | 99,9327 | 96,3981 |
| | 96,4153 | 96,6146 |
| | 98,3433 | 98,5196 |
| | 97,9376 | 96,3981 |
| 10,0000 | 99,1818 | 101,0154 |
| | 98,0459 | 99,9735 |
| | 98,4149 | 100,4610 |

| | | |
|---------|----------|----------|
| | 99,5670 | 97,6183 |
| | 96,7314 | 98,6267 |
| | 98,8298 | 100,3113 |
| | 99,5900 | 99,7664 |
| | 99,7256 | 99,4456 |
| | 99,6815 | 99,7632 |
| | 100,5264 | 99,3620 |
| 17,0000 | 99,9308 | 99,7816 |
| | 99,9249 | 99,7004 |
| | 99,1999 | 99,6125 |
| | 100,0306 | 99,5471 |

Nota. Fuente: Autor.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación de los analistas uno y dos.

Tabla 42

Análisis de varianza de un factor para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos bajo la figura de mérito de precisión.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|------------|--------|-----------|----------|----------|
| Analista 1 | 21 | 2082,1451 | 99,1498 | 2,7156 |
| Analista 2 | 21 | 2079,0366 | 99,0017 | 2,4935 |

Nota. Fuente: Autor.

Resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 42.

Tabla 43

Análisis de varianza para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos bajo la figura de mérito de precisión.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 0,2301 | 1 | 0,2301 | 0,0883 | 0,7678 | 4,0847 |
| Dentro de los grupos | 104,1814 | 40 | 2,6045 | | | |
| Total | 104,4114 | 41 | | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación,

corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H0 con una probabilidad > 0,05 y se rechaza la hipótesis alternativa H1.

5.2.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos

Se realizó la determinación acorde al inciso 5.2.1.

Tabla 44

Datos para evaluar la precisión intermedia para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| Concentración Nitrógeno (%N) | Tipo | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Ensayo 6 | Ensayo 7 | Promedio (X) | Desviación estándar (S) |
|------------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------------------|
| RB | analista 1-1 | 0,0199 | 0,0196 | 0,0199 | 0,0199 | 0,0196 | 0,0204 | 0,0200 | 0,0199 | 0,0003 |
| | analista 2-1 | 0,0199 | 0,0200 | 0,0166 | 0,0200 | 0,0199 | 0,0166 | 0,0200 | 0,0190 | 0,0016 |
| RM | analista 1-2 | 2,0637 | 2,1000 | 2,1000 | 2,0963 | 2,0163 | 2,0993 | 2,0160 | 2,0702 | 0,0391 |
| | analista 2-2 | 2,0637 | 2,0400 | 2,0163 | 2,1000 | 2,0993 | 2,0637 | 2,0990 | 2,0688 | 0,0328 |
| RA | analista 1-3 | 5,0724 | 5,0724 | 5,0486 | 5,0724 | 5,0486 | 5,0962 | 5,0720 | 5,0689 | 0,0164 |
| | analista 2-3 | 5,0724 | 5,0724 | 5,0486 | 5,0962 | 5,0724 | 5,0962 | 5,0960 | 5,0792 | 0,0180 |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo los promedios y las desviaciones estándar de las muestras de concentración conocidas, se procedió a calcular el porcentaje de recuperación con el fin de realizar el ANOVA. Los porcentajes se encuentran tabulados en la tabla 41.

Tabla 45

Porcentaje de recuperación de los analistas para las 3 muestras de concentración conocidas RB, RM y RA para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| | %R | |
|-------|------------|------------|
| | Analista 1 | Analista 2 |
| 0,020 | 99,5400 | 99,5400 |
| | 97,9500 | 100,0000 |
| | 99,5000 | 82,9500 |
| | 99,5400 | 100,0000 |
| | 97,9500 | 99,5400 |

| | | |
|-------|----------|----------|
| | 102,2125 | 82,9500 |
| | 100,0000 | 100,0000 |
| | 98,2713 | 98,2713 |
| | 100,0000 | 97,1418 |
| 2,100 | 100,0000 | 96,0122 |
| | 99,8217 | 100,0000 |
| | 96,0122 | 99,9657 |
| | 99,9657 | 98,2713 |
| | 96,0000 | 99,9524 |
| | 99,4585 | 99,4585 |
| | 99,4585 | 99,4585 |
| 5,100 | 98,9915 | 98,9915 |
| | 99,4585 | 99,9254 |
| | 98,9915 | 99,4585 |
| | 99,9254 | 99,9254 |
| | 99,4510 | 99,9216 |

Nota. Fuente: Autor.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación de los analistas uno y dos.

Tabla 46

Análisis de varianza de un factor para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de precisión.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|------------|--------|-----------|----------|----------|
| Analista 1 | 21 | 2077,9983 | 98,9523 | 2,6908 |
| Analista 2 | 21 | 2051,7340 | 97,7016 | 25,1430 |

Nota. Fuente: Autor.

Resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 46.

Tabla 47

Análisis de varianza para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de precisión.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 16,4241 | 1 | 16,4241 | 1,1802 | 0,2838 | 4,0847 |
| Dentro de los grupos | 556,6773 | 40 | 13,9169 | | | |
| Total | 573,1014 | 41 | | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación, corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H0 con una probabilidad > 0,05 y se rechaza la hipótesis alternativa H1.

6. Robustez

6.1 Nitrógeno total en fertilizantes sólidos.

La robustez indica si un procedimiento analítico sufre afectaciones o cambios por pequeñas variaciones. En el caso de la investigación propuesta, la metodología se basó en la normativa NTC 370, en donde hubo modificaciones en los métodos propuestos. Por ello, la robustez se llevó a cabo realizando una comparativa entre el método normalizado (método 1) y el método in-house (método 2). Se realizó, la cuantificación a una muestra de concentraciones conocidas haciendo uso de 8 ensayos por cada método.

Tabla 48

Evaluación de robustez para nitrógeno total en fertilizantes líquidos.

| Patrón (%N) | Valores primarios (%N) | | %R | |
|-------------|------------------------|----------|----------|----------|
| | Método 1 | Método 2 | Método 1 | Método 2 |
| 15,000 | 14,8712 | 15,0115 | 99,1411 | 100,0764 |
| | 14,8712 | 15,0115 | 99,1411 | 100,0764 |
| | 14,9647 | 14,8712 | 99,7646 | 99,1411 |
| | 14,8712 | 14,9647 | 99,1411 | 99,7646 |
| | 14,8712 | 14,9647 | 99,1411 | 99,7646 |
| | 14,8712 | 14,8712 | 99,1411 | 99,1411 |
| | 14,9647 | 14,9647 | 99,7646 | 99,7646 |
| | 15,0582 | 15,0115 | 100,3882 | 100,0764 |

Nota. Fuente: Autor.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación del método uno contra el método dos.

Tabla 49

Análisis de varianza de un factor para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de robustez.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|----------|--------|----------|----------|----------|
| Método 1 | 8 | 795,6229 | 99,4529 | 0,2222 |
| Método 2 | 8 | 797,8052 | 99,7257 | 0,1510 |

Nota. Fuente: Autor.

Resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 49.

Tabla 50

Análisis de varianza para nitrógeno total en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de robustez.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 0,2977 | 1 | 0,2977 | 1,5953 | 0,2272 | 4,6001 |
| Dentro de los grupos | 2,6122 | 14 | 0,1866 | | | |
| Total | 2,9098 | 15 | | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación, corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H_0 con una probabilidad $> 0,05$ y se rechaza la hipótesis alternativa H_1 .

6.2 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

Se realizó la determinación acorde al inciso 6.1.

Tabla 51

Evaluación de robustez para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos.

| Patrón (%N) | Valores primarios (%N) | | %R | |
|-------------|------------------------|----------|----------|----------|
| | Método 1 | Método 2 | Método 1 | Método 2 |
| 17,000 | 17,0863 | 16,9552 | 100,5076 | 99,7363 |
| | 17,0198 | 17,3143 | 100,1165 | 101,8489 |
| | 16,9548 | 17,0826 | 99,7339 | 100,4859 |
| | 17,0100 | 16,9179 | 100,0586 | 99,5170 |
| | 16,9528 | 17,3020 | 99,7221 | 101,7764 |
| | 16,8756 | 17,0415 | 99,2684 | 100,2443 |
| | 16,9696 | 16,9503 | 99,8213 | 99,7079 |
| | 17,0174 | 16,8804 | 100,1024 | 99,2967 |

Nota. Fuente: Autor.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación del método uno contra el método dos.

Tabla 52

Análisis de varianza de un factor para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos bajo la figura de mérito de robustez.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|----------|--------|----------|----------|----------|
| Método 1 | 8 | 799,3308 | 99,9163 | 0,1349 |
| Método 2 | 8 | 802,6133 | 100,3267 | 0,9856 |

Nota. Fuente: Autor.

Resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 31.

Tabla 53

Análisis de varianza para nitrógeno amoniacal en fertilizantes sólidos bajo la figura de mérito de robustez.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 0,6734 | 1 | 0,6734 | 1,2020 | 0,2914 | 4,6001 |
| Dentro de los grupos | 7,8434 | 14 | 0,5602 | | | |
| Total | 8,5168 | 15 | | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación, corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H_0 con una probabilidad $> 0,05$ y se rechaza la hipótesis alternativa H_1 .

6.3 Nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

Se realizó la determinación acorde al inciso 6.1.

Tabla 54

Evaluación de robustez para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos.

| Patrón (%N) | Valores primarios (%N) | | %R | |
|-------------|------------------------|----------|----------|----------|
| | Método 1 | Método 2 | Método 1 | Método 2 |
| 5,100 | 5,0632 | 5,1335 | 99,2781 | 100,6570 |

| | | | | |
|--|--------|--------|----------|----------|
| | 5,1335 | 5,1101 | 100,6570 | 100,1974 |
| | 5,1101 | 5,0632 | 100,1974 | 99,2781 |
| | 5,1101 | 5,1335 | 100,1974 | 100,6570 |
| | 5,0632 | 5,0632 | 99,2781 | 99,2781 |
| | 5,0632 | 5,1101 | 99,2781 | 100,1974 |
| | 5,1101 | 5,0632 | 100,1974 | 99,2781 |
| | 5,1335 | 5,0632 | 100,6570 | 99,2781 |

Nota. Fuente: Autor.

Una vez tabulados los datos, se procedió a realizar un análisis de varianza de un solo factor (ANOVA), a partir de los porcentajes de recuperación del método uno contra el método dos.

Tabla 55

Análisis de varianza de un factor para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de robustez.

| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
|----------|--------|----------|----------|----------|
| Método 1 | 8 | 799,7404 | 99,9675 | 0,3621 |
| Método 2 | 8 | 798,8212 | 99,8526 | 0,4074 |

Nota. Fuente: Autor.

Resumen de los promedios y varianzas de los datos de la tabla 55.

Tabla 56

Análisis de varianza para nitrógeno amoniacal en fertilizantes líquidos bajo la figura de mérito de robustez.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 0,0528 | 1 | 0,0528 | 0,1373 | 0,7166 | 4,6001 |
| Dentro de los grupos | 5,3869 | 14 | 0,3848 | | | |
| Total | 5,4397 | 15 | | | | |

Nota. Fuente: Autor.

Teniendo el análisis de varianza, se analiza los resultados obtenidos del valor de F y F crítico, donde F debe ser menor al F crítico. En consecuencia, se acepta el criterio de aceptación, corroborando que las varianzas son estadísticamente iguales y que no existen diferencias significativas, además los datos son veraces, por lo que se acepta la hipótesis nula H_0 con una probabilidad $> 0,05$ y se rechaza la hipótesis alternativa H_1 .