

**ESTUDIO COMPARATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE
ELEMENTOS MAYORES Y ALGUNOS MICRONUTRIENTES EN
MUESTRAS DE TEJIDO VEGETAL POR DIGESTIÓN HÚMEDA Y
CENIZAS**

LADY GINETTE CRUZ ESTÉVEZ
YENNY LIZETH PINEDA CÁCERES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**ESTUDIO COMPARATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS
MAYORES Y ALGUNOS MICRONUTRIENTES EN MUESTRAS DE TEJIDO
VEGETAL POR DIGESTIÓN HÚMEDA Y CENIZAS**

LADY GINETTE CRUZ ESTÉVEZ
YENNY LIZETH PINEDA CACERES

Tesis de Grado para optar al Título de Químico

Director: Dr. Jaime Humberto Camargo Hernández

Codirector: Ing. Hernán Castellanos Peñaranda

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1. ANÁLISIS FOLIAR	3
1.2. TÉCNICA DEL ANÁLISIS FOLIAR	5
1.2.1 Muestreo	5
1.2.2 Métodos de análisis	7
1.2.2.1 Formas que deben determinarse	7
1.2.2.2 Métodos de determinación analítica	7
1.3. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS	8
1.4. APLICACIÓN DEL DIAGNÓSTICO FOLIAR	9
1.4.1 Control nutricional del cultivo	9
1.4.2 Evaluación de los programas de fertilización en una región	9
1.4.3 Interpretación de los ensayos con fertilizantes	9
1.5. RAZONES PARA UTILIZAR EL ANÁLISIS FOLIAR	10
1.5.1 Diagnosticar o confirmar síntomas visuales	10
1.5.2 Identificar “hambre desconocida”	10
1.5.3 Indicar si los nutrientes aplicados han ingresado en la planta	10
1.5.4 Indicar interacciones o antagonismo entre nutrientes	11
1.5.5 Estudiar el funcionamiento interno de los nutrientes en las plantas	11
1.5.6 Sugerir análisis adicionales o estudios en campos problemáticos	11

1.6. DESARROLLO ACTUAL DEL DIAGNOSTICO FOLIAR	11
1.7. ESTADÍSTICA	13
1.8. ANÁLISIS DE VARIANZA	13
1.8.1 Análisis de varianza de un factor	14
1.8.2 Análisis de varianza univariante	15
1.8.3 Análisis de varianza multivariante	15
1.9. DISEÑO EXPERIMENTAL	16
1.10. DISEÑO FACTORIAL	16
1.11. RÉPLICAS PARA OBTENER EXPERIMENTOS VÁLIDOS	17
1.11.1 ¿Cuántas réplicas?	18
1.12. VALIDACIÓN	18
1.12.1 Validación de un Método	18
1.12.2 Tipos de Validación	19
1.12.2.1 Validación Prospectiva	19
1.12.2.2 Validación Concurrente	19
1.12.2.3 Validación Retrospectiva	19
1.12.2.4 Validación Interna o Revalidación	20
1.12.2.5 Transferencia de Validación	20
1.13. CARACTERÍSTICAS DE CALIDAD DE UN MÉTODO ANALÍTICO	20
1.13.1 Límite de Detección (LD)	22
1.13.2 Exactitud	22
1.13.3 Precisión	22
1.13.4 Sensibilidad	23

1.13.5 Repetibilidad	23
1.13.6 Reproducibilidad	23
1.13.7 Límite de Cuantificación	23
1.13.8 Coeficiente de Variación	24
1.13.9 Dispersión	24
1.13.10 Error Absoluto	24
1.13.11 Error Relativo	24
1.14. INCERTIDUMBRE	24
1.14.1 Fuentes de Incertidumbre	25
1.14.2 Tipo A de la incertidumbre	26
1.14.3 Tipo B de la incertidumbre	26
1.14.4 Estimación de la incertidumbre por fuentes individuales	26
2. METODOLOGÍA	27
2.1. MUESTREO	27
2.2. SECADO Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	27
2.3. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	27
2.4. DETERMINACIÓN DE NUTRIENTES	28
2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. CENIZAS	29
3.1.1 Reactivos, Materiales y Equipos	29

3.1.2 Procedimiento	29
3.1.3 Determinación de Ca, Mg, K	30
3.1.4 Determinación Fe, Mn, Cu, Zn	30
3.1.5 Determinación P	31
3.1.5.1 Reactivos, materiales y equipos	31
3.2. Digestión Húmeda	32
3.2.1 Reactivos, Materiales y Equipos	32
3.2.2 Procedimiento	33
3.2.3 Determinación de Nutrientes	33
3.2.3.1 Elementos Menores: Fe, Mn, Cu y Zn	33
3.2.3.2 Elementos Secundarios: Ca, Mg y K	33
3.2.3.3 Fósforo, P	34
4. RESULTADOS Y CALCULOS DE DATOS	36
4.1. CENIZAS	36
4.2. PATRONES	41
4.2.1 Media de los Patrones	44
4.2.2 Patrones Teóricos	45
4.2.3 Porcentaje de error de los patrones	45
4.3. DIGESTIÓN HÚMEDA	46
5. ANÁLISIS DE DATOS	48
5.1. CENIZAS	48
5.1.1 Calcio	48
5.1.2 Magnesio	52
5.1.3 Potasio	55

5.1.4 Hierro	58
5.1.5 Manganeso	61
5.1.6 Cobre	64
5.1.7 Zinc	67
5.1.8 Fósforo	70
5.2. DIGESTIÓN HÚMEDA	73
5.2.1 Resultados ANOVA	73
5.2.2 Prueba A posteriori	74
6. VALIDACIÓN	80
6.1. EQUIPOS	80
6.2. MATERIAL VOLUMÉTRICO	81
6.2.1 Material Clase A	81
6.2.4 Verificación del Material Volumétrico	82
6.3. RESULTADOS ANÁLISIS DE VARIANZA CON EL PROGRAMA VALIDAR 1:1	82
6.3.1 Calcio	83
6.3.2 Magnesio	88
6.3.3 Potasio	92
6.3.4 Hierro	97
6.3.5 Manganeso	101
6.3.6 Cobre	105
6.3.7 Zinc	109
6.3.8 Fósforo	113
6.4. CÁLCULO DE LA INCETIDUMBRE	117

6.4.1 Estimación de la incertidumbre en la medición de Ca, K y Mg	117
6.4.2 Estimación de la incertidumbre en la medición de Fe, Mn, Cu y Zn	123
6.4.3 Estimación de la incertidumbre en la medición de P	125
7. CONCLUSIONES	131
BIBLIOGRAFÍA	134

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1 Datos obtenidos experimentalmente Cenizas	36
Tabla 2 Datos calculados Cenizas	38
Tabla 3 Datos obtenidos experimentalmente Cenizas	41
Tabla 4 Datos calculados Patrones Cenizas	44
Tabla 5 Patrones Teóricos	45
Tabla 6 % de Error de los Patrones	45
Tabla 7 Datos obtenidos experimentalmente Digestión Húmeda	46
Tabla 8 Datos calculados Digestión Húmeda	46
Tabla 9 Resumen Análisis de Varianza tipo MLG de dos factores para la variable Ca	48
Tabla 10 Desviación Estándar (SD), Desviación Estándar Relativa (SDR), Coeficiente de Varianza (CV) para Ca	50
Tabla 11 Resumen Análisis de Varianza tipo MLG de dos factores para la variable Mg	52
Tabla 12 Desviación Estándar (SD), Desviación Estándar Relativa (SDR), Coeficiente de Varianza (CV) para Mg	53
Tabla 13 Resumen Análisis de Varianza tipo MLG de dos factores para la variable K	55
Tabla 14 Desviación Estándar (SD), Desviación Estándar Relativa (SDR), Coeficiente de Varianza (CV) para K	56
Tabla 15 Resumen Análisis de Varianza tipo MLG de dos factores para la variable Fe	58
Tabla 16 Desviación Estándar (SD), Desviación Estándar Relativa (SDR), Coeficiente de Varianza (CV) para Fe	59

	pág.
Tabla 17 Resumen Análisis de Varianza tipo MLG de dos factores para la variable Mn	61
Tabla 18 Desviación Estándar (SD), Desviación Estándar Relativa (SDR), Coeficiente de Varianza (CV) para Mn	62
Tabla 19 Resumen Análisis de Varianza tipo MLG de dos factores para la variable Cu	64
Tabla 20 Desviación Estándar (SD), Desviación Estándar Relativa (SDR), Coeficiente de Varianza (CV) para Cu	65
Tabla 21 Resumen Análisis de Varianza tipo MLG de dos factores para la variable Zn	67
Tabla 22 Desviación Estándar (SD), Desviación Estándar Relativa (SDR), Coeficiente de Varianza (CV) para Zn	68
Tabla 23 Resumen Análisis de Varianza tipo MLG de dos factores para la variable P	70
Tabla 24 Desviación Estándar (SD), Desviación Estándar Relativa (SDR), Coeficiente de Varianza (CV) para P	71
Tabla 25 Análisis de Varianza de 1 Factor para las variables.	73
Tabla 26 Promedio, Desviación Estándar y Error Estándar para el factor Cantidad de Mezcla	74
Tabla 27 Verificación material volumétrico	82
Tabla 28 Gran Media Corregida (GMC) Ca	83
Tabla 29 Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad Ca	84
Tabla 30 Desviación Estándar Ca	85
Tabla 31 Verificación de las Desviaciones Estándar Ca	86
Tabla 32 Gran Media Corregida (GMC) Mg	88
Tabla 33 Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad Mg	89
Tabla 34 Desviación Estándar Mg	90
Tabla 35 Verificación de las Desviaciones Estándar Mg	91
Tabla 36 Gran Media Corregida (GMC) K	92

Tabla 37	Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad K	93
Tabla 38	Desviación Estándar K	94
Tabla 39	Verificación de las Desviaciones Estándar K	95
Tabla 40	Gran Media Corregida (GMC) Fe	97
Tabla 41	Desviación Estándar Fe	97
Tabla 42	Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad Fe	98
Tabla 43	Verificación de las Desviaciones Estándar Fe	99
Tabla 44	Gran Media Corregida (GMC) Mn	101
Tabla 45	Desviación Estándar Mn	101
Tabla 46	Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad Mn	102
Tabla 47	Verificación de las Desviaciones Estándar Mn	103
Tabla 48	Gran Media Corregida (GMC) Cu	105
Tabla 49	Desviación Estándar Cu	105
Tabla 50	Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad Cu	106
Tabla 51	Verificación de las Desviaciones Estándar Cu	107
Tabla 52	Gran Media Corregida (GMC) Zn	109
Tabla 53	Desviación Estándar Zn	109
Tabla 54	Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad Zn	110
Tabla 55	Verificación de las Desviaciones Estándar Zn	111
Tabla 56	Gran Media Corregida (GMC) P	113
Tabla 57	Desviación Estándar P	113
Tabla 58	Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad P	114
Tabla 59	Verificación de las Desviaciones Estándar P	115
Tabla 60	Estimación Incertidumbre Ca, Mg y K	117
Tabla 61	Estimación Incertidumbre Fe, Mn, Cu y Zn	123
Tabla 62	Estimación Incertidumbre P	125

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 Relación entre la concentración foliar de nutrientes y el crecimiento vegetal (SMITH, 1966)	4
Figura 2 Curva de Calibración Calcio	41
Figura 3 Curva de Calibración Magnesio	42
Figura 4 Curva de Calibración Potasio	42
Figura 5 Curva de Calibración Hierro	42
Figura 6 Curva de Calibración Manganeso	43
Figura 7 Curva de Calibración Cobre	43
Figura 8 Curva de Calibración Zinc	43
Figura 9 Curva de Calibración Fósforo	44
Figura 10 Gráfica Análisis de Varianza Calcio Cenizas	50
Figura 11 Gráfica Análisis de Varianza Magnesio Cenizas	54
Figura 12 Gráfica Análisis de Varianza Potasio Cenizas	57
Figura 13 Gráfica Análisis de Varianza Hierro Cenizas	60
Figura 14 Gráfica Análisis de Varianza Manganeso Cenizas	63
Figura 15 Gráfica Análisis de Varianza Cobre Cenizas	66
Figura 16 Gráfica Análisis de Varianza Zinc Cenizas	69
Figura 17 Gráfica Análisis de Varianza P Cenizas	72
Figura 18 Gráfica Análisis de Varianza Ca Digestión Húmeda	78
Figura 19 Gráfica Análisis de Varianza Mg Digestión Húmeda	78
Figura 20 Gráfica Análisis de Varianza K Digestión Húmeda	78
Figura 21 Gráfica Análisis de Varianza Fe Digestión Húmeda	78

	pág.
Figura 22 Gráfica Análisis de Varianza Mn Digestión Húmeda	78
Figura 23 Gráfica Análisis de Varianza Cu Digestión Húmeda	78
Figura 24 Gráfica Análisis de Varianza Zn Digestión Húmeda	79
Figura 25 Gráfica Análisis de Varianza P Digestión Húmeda	79

LISTA DE ANEXOS

- ANEXO A Tabla para el factor Z
- ANEXO B Valores de la distribución t de Student.
- ANEXO C Informe Calibración Balanza Analítica
- ANEXO D Informe Calibración Mufla

RESUMEN

TÍTULO

ESTUDIO COMPARATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS MAYORES Y ALGUNOS MICRONUTRIENTES EN MUESTRAS DE TEJIDO VEGETAL POR DIGESTIÓN HÚMEDA Y CENIZAS*

AUTORES

LADY GINETTE CRUZ ESTÉVEZ

YENNY LIZETH PINEDA CÁCERES**

PALABRAS CLAVES

ANÁLISIS FOLIAR
VALIDACION

ANÁLISIS DE VARIANZA
INCERTIDUMBRE

DESCRIPCIÓN

El laboratorio Químico de Suelos de la UIS desea implementar una metodología para el análisis de muestras de tejido vegetal, ya que ofrece al público este servicio y para ello, al igual que para alcanzar la correspondiente acreditación, necesita tener un procedimiento que cumpla con normas establecidas por la entidad acreditante y se adapte a las condiciones y equipos que posee el laboratorio.

Los métodos que se van a comparar son suministrados y avalados por la Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo quien lidera el programa de Control Analítico de Laboratorio de Suelos y Tejido Foliar (CALS-CALF).

Para el desarrollo del trabajo se empleó un “diseño experimental de 3²” el cual arrojó 9 procedimientos en los que se variaban las temperaturas y tiempos de exposición de las muestras para el método de cenizas. Se utilizaron tres cantidades diferentes de la mezcla ácida para hacer las pruebas por el método de digestión húmeda. El análisis estadístico se hizo mediante un Análisis de Varianza de dos variables tipo MGL, el cual requiere como mínimo 5 réplicas por cada procedimiento para implementarse satisfactoriamente.

La norma NTC-ISO-IEC 17025 2001, en el numeral 5.4.2, “Selección de Métodos”, establece como un requisito que el laboratorio debe confirmar que puede operar adecuadamente los métodos normalizados antes de iniciar los ensayos; para ello se utiliza la Validación Interna, la cual permite verificar dentro del laboratorio que un método previamente validado en otro ámbito conduce a resultados confiables y acordes con el uso propuesto.

El procedimiento empleado para el análisis de las muestras de tejido vegetal presentó un desempeño satisfactorio; por lo tanto, la metodología implementada es aceptable y los resultados emitidos son confiables.

* Trabajo de grado

** FACULTAD DE CIENCIAS. ESCUELA DE QUÍMICA. Director: Jaime H. Camargo. Codirector: Hernán Castellanos.

ABSTRACT

TITLE

COMPARATIVE STUDY FOR THE DETERMINATION OF MAJOR ELEMENTS AND SOME MICRONUTRIENTS IN SAMPLES OF TISSUE VEGETAL BY DIGESTION WET AND ASH*

AUTHOR

LADY GINETTE CRUZ ESTÉVEZ

YENNY LIZETH PINEDA CÁCERES**

KEY WORDS

FOLIAR ANALYSIS
VALIDATION

VARIANZA ANALYSIS
UNCERTAINTY

DESCRIPTION

The UIS Chemical Laboratory of Floors wants to implement a methodology for the analysis of samples of vegetal tissue because it offers this service to the publish and for this purpose, as for reach the corresponding accreditation, it needs to have a procedure that fulfil the norms settled by the authorizing entity and correspond to the conditions and equipments the laboratory possesses.

The methods that will be compared are given and endorsed by the Colombian Society of the Floor Science who leads the program of Laboratory of Floors and Foliar tissue Analytic Control (CALSCALF).

For the development of this work it was necessary to use the "experimental design of 3²" which threw 9 procedures in those the temperatures and times of exhibition of the samples for ashes method were varied. Three different quantities of the acid mixture were used to make the tests for the humid digestion method. The statistical analysis was made through an Analysis of Variance of two variables type MGL, which requires as minimum 5 replicas for each procedure in order to be implemented satisfactorily.

The norm NTC-ISO-IEC 17025 2001, in the numeral 5.4.2," Selection of Methods", establishes as a requirement that the laboratory should confirm that it can operate the normalized methods before beginning the rehearsals appropriately; for that requirement is used the Internal Validation, which allows to verify inside the laboratory that a method previously validated in another environment carries to reliable results according to the proposed use.

The procedure used for the analysis of the vegetal tissue samples presented a satisfactory performance; therefore, the implemented methodology is acceptable and the emitted results are reliable.

* WORK OF DEGREE

** FACULTY OF SCIENCES. CHEMISTRY SCHOOL. Director: Jaime H Camargo. Codirector: Hernán Castellanos.

INTRODUCCIÓN

El análisis foliar es un indicativo de la cantidad de elementos nutritivos que un determinado cultivo tiene en sus tejidos (hojas) y las deficiencias escondidas en las plantas.

Aunque este análisis normalmente se usa como instrumento de diagnóstico para futuras correcciones de problemas nutricionales, también puede servir para ayudar a corregir deficiencias en la misma cosecha, cuando se toman muestras bien temprano en el desarrollo del cultivo.

El análisis de tejido vegetal se ha convertido en un importante apoyo para mejorar la producción en la agricultura moderna. Uno de los factores que afecta más notoriamente la producción de las plantas es el estado o flujo de sus nutrientes a los tejidos durante el desarrollo de las mismas; éste, es un factor que no se ve, a no ser en aquellos casos en que las deficiencias son tan agudas que aparecen síntomas visuales en las plantas. [2]

La gran variedad de procedimientos actualmente empleados para el análisis de tejido vegetal crea la necesidad de obtener un método ideal, que bajo condiciones óptimas en el tratamiento y análisis de la muestra, proporcione resultados confiables, más aún, cuando el laboratorio Químico de Suelos se encuentra en etapa de acreditación.

La Estadística se ocupa de los métodos y procedimientos para recoger, clasificar, resumir, hallar regularidades y analizar datos, así como de realizar inferencias a partir de ellos, con la finalidad de ayudar a la toma de decisiones y en su caso formular predicciones. Es una herramienta que, hoy por hoy, permite dar luz y obtener resultados, y por tanto beneficios, en cualquier tipo de estudio. [20]

La prueba paramétrica más usada para verificar si dos o más medias muestrales proceden de la misma población es el Análisis de Varianza (ANOVA). El ANOVA al ser un método general, puede ser extendido a más de dos muestras. [15]

El análisis de varianza univariante, llamado también modelo lineal general (MGL) univariante realiza un análisis de regresión y uno de varianza para una variable dependiente mediante uno o más factores o variables (los factores dividen la población en grupos). Este análisis exige que la variable dependiente sea cuantitativa y los factores categóricos, es decir que pueden tener valores numéricos o de cadena (letras).

La validación de los métodos analíticos nos demuestra su correcta aplicación y nos cuantifica el grado de error al cual esta sujeto, éste debe reportarse y ser tenido en cuenta a la hora de entregar resultados para tomar las decisiones correspondientes. Es una herramienta indispensable para asegurar y comprobar la confiabilidad de los procedimientos empleados en el laboratorio.

El trabajo se realizó como parte del cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO/IEC/NTC 17025 que el laboratorio esta en proceso de implementar y cumplir para ser reconocido por su competencia técnica para ejecutar análisis foliar con confiabilidad y de acuerdo a estándares internacionales. En el proceso de validación de la metodología se determinaron los valores para los parámetros quimiométricos que determinan el rendimiento del método, como son: rango lineal, intervalo de trabajo, limite de detección, limite de cuantificación, sensibilidad, precisión, repetibilidad y reproducibilidad, exactitud, incertidumbre y recuperación de adiciones conocidas. [23, 28]

1. MARCO TEÓRICO

1.1. ANÁLISIS FOLIAR

Como técnica, el análisis foliar permite diagnosticar la cantidad de nutrientes presentes en la hojas de la planta.

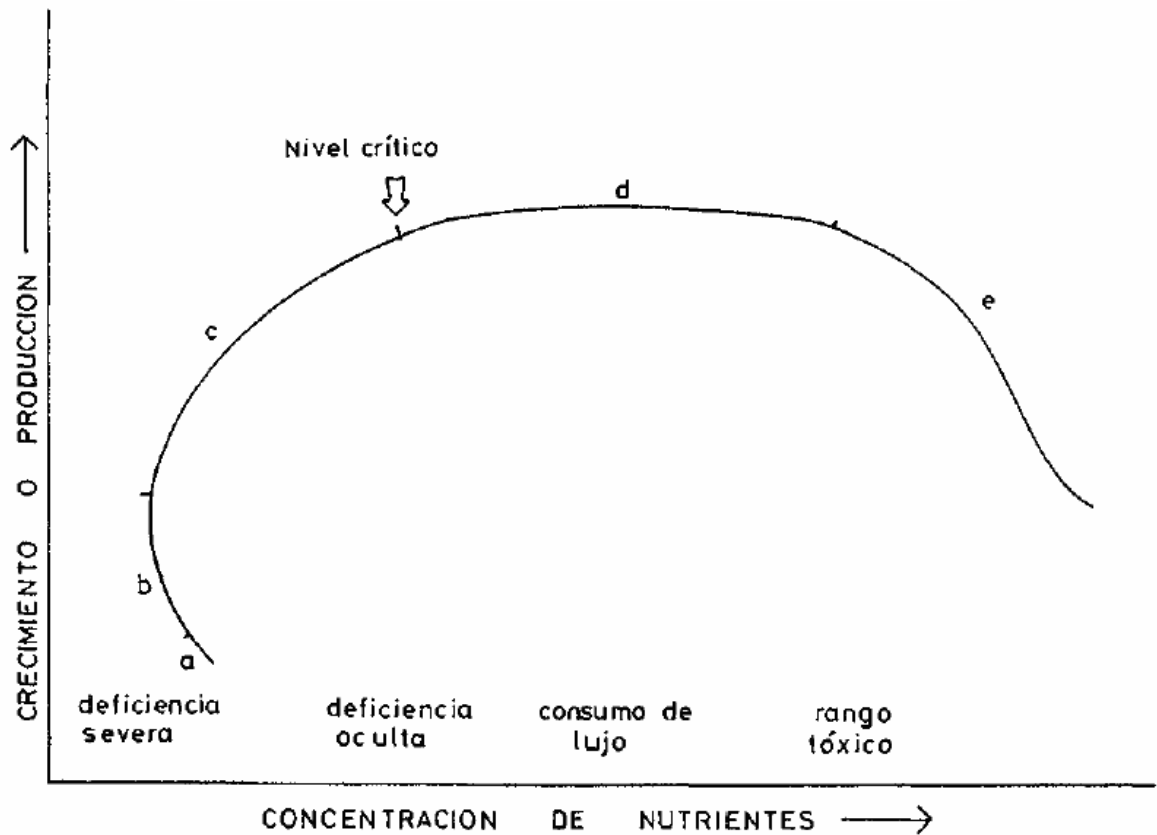
La hoja es la parte de la planta empleada para realizar estudios, ya que este órgano tiene gran importancia en el desarrollo de las funciones y posee gran cantidad de nutrientes que participan en el metabolismo de ella. Siendo la hoja el órgano principal donde se efectúa la elaboración de las sustancias para el crecimiento y fructificación, ella debe reflejar el estado de nutrición de la planta mejor que otros órganos.

La concentración óptima de un nutriente dado en la hoja depende del papel que juega el elemento en el metabolismo y, puesto que esto no se conoce aún perfectamente, esa concentración debe determinarse experimentalmente, comparando plantas que crecen en medios deficientes con aquellas que crecen sin restricciones.

La relación entre el contenido de nutriente en la hoja y el crecimiento o la cosecha de una planta que crece en un medio deficiente en este nutriente, cuando se efectúan aplicaciones crecientes de él al suelo, suele seguir la curva de la figura 1.

[1]

Figura 1. Relación entre la concentración foliar de nutrientes y el crecimiento vegetal (Smith 1966)



En la zona **a**, llamada deficiencia extrema, aumenta, la cosecha pero no la concentración del nutriente en la hoja. Éste fenómeno parece estar relacionado con un proceso de dilución y se denomina “efecto Steenbjerg”. La zona **b**, indica un posible aumento de cosecha con ningún o escaso aumento en el contenido de nutriente en la hoja. Estas dos zonas no se encuentran corrientemente en los cultivos en el campo. En la zona **c**, ocurre un simultáneo incremento en la concentración de nutriente en la planta y en la cosecha, hasta un punto a partir del cual esta última, prácticamente permanece constante; el punto de inflexión se suele denominar “nivel crítico” del nutriente respectivo. La zona **d**, donde el crecimiento o cosecha no aumenta, aunque si lo haga la concentración del

nutriente, se llama de “consumo de lujo”. La zona **e**, muestra que la cosecha puede disminuir al aumentar excesivamente la concentración de nutriente en la planta, debido a un efecto tóxico o a un desequilibrio entre nutrientes. [1]

1.2. TÉCNICA DEL ANÁLISIS FOLIAR [2]

1.2.1 Muestreo

La concentración del nutriente en las hojas de una misma planta es distinta, varía con su edad, en general, las hojas jóvenes poseen un contenido más alto en N, P y K, que las hojas viejas, siendo éstas más ricas en Ca y Mg. Por otra parte, en la concentración de nutrientes en las hojas influyen otros factores diferentes del gradiente de fertilidad del suelo (hora, luminosidad, cambios estacionales, lluvias, etc.), por lo cual debe efectuarse un estudio para seleccionar la hoja que presenta una correlación más estrecha entre contenido de nutriente y crecimiento a cosecha, y para estandarizar las condiciones en que se debe efectuar el muestreo; la hoja más aceptada para el muestreo es la recién llegada a la madurez, por considerarse que en ella la actividad fisiológica es la más alta.

Se ha encontrado que para determinados nutrientes, es mejor indicador del estado de nutrición el peciolo que el limbo; otros prescinden del peciolo y analizan sólo el limbo [1].

En el caso de hojas de gran tamaño, suele existir una variación notable de concentración de nutrientes a lo largo de ella, por lo que debe estudiarse cual es la parte más representativa, debido a la imposibilidad de emplear la hoja entera; en este caso es el tercio medio de la hoja porque representa una variación notable de concentración a lo largo de la ella [1].

El efecto de la presencia o ausencia de frutos en la rama donde se toman las muestras de hojas tiene también su influencia en el contenido de los elementos [2].

El muestreo no debe efectuarse si el cultivo se encuentra bajo excesiva humedad ó temperatura porque eso afecta el contenido de nutrientes [2].

El estudio de la estandarización de la toma de muestra debe incluir el de la metodología a seguir para obtener una muestra representativa; éste es un punto de gran importancia, pues el muestreo es uno de los eslabones más débiles del diagnóstico foliar y causa de errores que vician la interpretación de los resultados del análisis químico.

La muestra a tomar debe ser representativa del lote, y esta labor debe ser realizada por personal entrenado y a una determinada hora del día, generalmente no muy de mañana.

Un aspecto importante que puede influir de gran manera en los resultados del análisis es el manejo de la muestra una vez tomada. Puesto que en la hoja continúan los procesos metabólicos, lo cual da lugar a pérdidas de materia y de ciertos nutrientes, y a una concentración en otros, se ha de efectuar el análisis químico lo más rápidamente posible, o en caso contrario deben tomarse medidas oportunas para evitar estas variaciones, ya sea guardando las muestras a bajas temperaturas (-5° C), o desecándolas (65° a 80°) a fin de paralizar o destruir las enzimas causantes de las anomalías [1].

Otra fuente de error puede ser el lavado de las hojas, el cual, si es necesario, ha de estandarizarse para cada cultivo concreto, dadas las diversas características de las hojas.

1.2.2 Métodos de análisis

1.2.2.1 Formas que deben determinarse

Se considera que debe analizarse la cantidad total del elemento, cualquiera que sea la forma que se encuentre en la hoja. Es importante diferenciar entre formas asimiladas, o en forma iónica, pues estas últimas nos indican la nutrición actual. A favor de la determinación total del nutriente, la producción como medida de la respuesta al abonado, es el resultado del gran número de reacciones metabólicas dirigidas e integradas que no pueden medirse en términos de solo los nutrientes no asimilados. Además, las formas no asimiladas están sujetas a bruscas variaciones, por la influencia de los factores externos en la absorción de nutrientes, que pueden falsear el estado de nutrición de la planta

1.2.2.2 Métodos de determinación analítica

Los métodos de análisis a emplear deben ser precisos, rápidos y de bajo costo; la precisión debe ser tal que el error analítico sea inferior al error de muestreo, lo cual generalmente se cumple ampliamente. La rapidez es necesaria para que el diagnóstico llegue a la agricultora a tiempo de ponerlo en práctica con garantía de respuesta de la planta. El costo de los análisis, así como el tiempo se ha reducido notablemente al surgir el análisis instrumental que permite realizar un gran número de determinaciones incluso en forma automática de la mayoría de los nutrientes.

1.3. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS [2]

La correcta interpretación de los resultados obtenidos en el análisis de las hojas es la parte más compleja del método, debido a los múltiples factores que intervienen en el contenido de nutrientes en las hojas.

La interpretación requiere, en primer término, estudios previos para establecer los índices o concentración de nutrientes de la hoja que corresponden a un estado de nutrición bajo, medio, adecuado o excesivo del cultivo que se va a diagnosticar o, más simplemente, establecer los niveles críticos. Una cuestión de indudable interés práctico es si los índices de nutrición establecidos mediante una correcta investigación, para un cultivo y lugar concreto, es una constante de la especie o cambia con la variedad, clima, condiciones del cultivo, etc. Hoy día, avanza la creencia de que los índices de nutrición son constantes, dentro de ciertos límites, especialmente las razones entre nutrientes o equilibrios nutritivos para una dada especie que se cultiva en zona ecológica apropiada. De cualquier forma, es conveniente, antes de aplicar los índices nutritivos determinados en otros lugares, investigar la adecuación de esos índices a las nuevas circunstancias. Esto es un tanto más cierto, cuanto que los índices establecidos, solo son aproximaciones a los verdaderos, debido a los muchos factores que intervienen en la nutrición y crecimiento de las plantas.

La correcta interpretación del análisis foliar, así como las recomendaciones sobre fertilización, en un cultivo concreto, requiere un conocimiento de las características físico-químicas del suelo, ya que la absorción de nutrientes por la planta está influida por la naturaleza y condiciones del suelo. El análisis foliar nos indica si el suelo se halla deficiente en un determinado nutriente, pero nada nos dice del porqué de la deficiencia. El análisis foliar no excluye, el análisis del suelo, ambos se complementan para una acertada solución del problema nutricional.

1.4 APLICACIÓN DEL DIAGNOSTICO FOLIAR [2]

1.4.1 Control nutricional del cultivo

Una vez estimados los índices de nutrición óptimos, el análisis foliar sistemáticamente aplicado a un cultivo informa si el contenido de nutrientes es satisfactorio o no, en cuyo caso se tomaran las medidas oportunas, teniendo en cuenta los factores que intervienen en la absorción de los nutrientes para la planta. El análisis foliar es de innegable valor práctico para establecer el estado nutricional y poder efectuar recomendaciones de fertilizantes en caso necesario, obteniendo así las máximas producciones. En los cultivos muy tecnificados, donde se aplican altas dosis de fertilizantes, el análisis foliar presta un buen servicio por el ahorro que se obtiene al reducir las dosis de fertilización sin pérdida en la cosecha.

1.4.2 Evaluación de los programas de fertilización en una región

En aquellas zonas donde se desarrollan programas de fertilización de acuerdo con la experiencia y con los resultados de los ensayos de campo, el análisis foliar es un instrumento valioso al proporcionar información sobre la eficiencia de las recomendaciones.

1.4.3 Interpretación de los ensayos con fertilizantes

En la interpretación de los ensayos de campo con los fertilizantes el análisis foliar proporciona la información sobre el efecto de aquellos en el contenido de nutrientes en la planta, ello puede deberse a que las dosis son bajas, a tiempo y/o

lugar de aplicación incorrectos, a interacciones físicas o químicas que impiden su absorción o bien a que hay otro nutriente que es factor limitante principal.

1.5 RAZONES PARA UTILIZAR EL ANALISIS FOLIAR [2]

1.5.1 Diagnosticar o confirmar síntomas visuales

Las deficiencias de nutrientes son a menudo difíciles de identificar debido a que factores diferentes pueden causar síntomas similares.

De otra parte, un síntoma causado por la falta de un elemento puede parecerse al causado por la falta de otro.

1.5.2 Identificar “Hambre desconocida”

En ocasiones la planta puede sufrir una deficiencia de nutrientes, pero no mostrar ningún síntoma. El análisis foliar ve más allá de la apariencia del cultivo y permite diagnosticar problemas nutricionales no aparentes.

1.5.3 Indicar si los nutrientes aplicados han ingresado en la planta

Cuando no se obtiene respuesta a la aplicación de nutrientes se puede concluir que el suelo tenía un nivel adecuado de éstos nutrientes, aún cuando los rendimientos no sean los óptimos. En estos casos es necesario considerar que existen otros factores que han intervenido en la absorción como son: localización inadecuada del fertilizante, estrés de humedad, presencia de plagas, propiedades químicas del suelo.

1.5.4 Indicar interacciones o antagonismo entre nutrientes

En ocasiones la adición de un nutriente afecta la absorción de otro. El exceso de K puede disminuir la absorción de Mg, elevada dosis de P disminuye la absorción de S, elevadas dosis de Ca disminuye la absorción de K; estas interacciones se pueden identificar con el análisis foliar.

1.5.5 Estudiar el funcionamiento interno de los nutrientes en las plantas

El análisis foliar periódico, particularmente en cultivos perennes, ayuda a determinar si un nutriente es deficiente y si es necesaria una fertilización suplementaria. La deficiencia o exceso de nutrientes en la planta puede ser detectada antes de que aparezcan los síntomas visuales, ó la producción y calidad del cultivo se haya reducido.

1.5.6 Sugerir análisis adicionales o estudios en campos problemáticos

El análisis foliar sirve para localizar áreas de campo que tienen condiciones particulares y se comportan de manera diferente. De esta forma se decide qué análisis adicionales son necesarios para mejorar estas áreas.

1.6 DESARROLLO ACTUAL DEL DIAGNOSTICO FOLIAR [2]

La literatura sobre análisis foliar para el diagnóstico de las necesidades nutritivas es cada día más amplia, siendo abundante la relativa a cultivos tropicales e intertropicales: palma de aceite, coco, banano, piña, caña de azúcar, algodón, arroz, café, té, cítricos, maíz, y otros.

El interés en el diagnóstico foliar se pone de manifiesto en simposios internacionales que se vienen realizando desde el año 1954, íntegramente dedicados a estudios básicos y aplicados sobre este tema, así como el número, cada vez mayor, de trabajos presentados a coloquios internacionales, sobre control de la fertilización y de estudios publicados en revistas agrícolas. Algunas publicaciones incluyen ya, permanentemente, estudios sobre análisis de vegetales, como la recién aparecida titulada “Communications in SOIL SCIENCE and PLANT ANALISIS”.

La preocupación sobre métodos de análisis, con perspectivas a una estandarización de técnicas para un mejor aprovechamiento de los datos obtenidos en distintos países, fue motivo de la creación del Comité Inter-Institutos de Estudios de Técnicas Analíticas de Diagnóstico Foliar de los países europeos y mediterráneos. Este comité ha tenido ya numerosas reuniones fruto de las cuales son algunos trabajos recientemente publicados. El Comité Inter-Institutos trata de elaborar métodos de referencia para conseguir unanimidad en los resultados analíticos. La colaboración entre los diversos organismos que componen el comité ha logrado una reducción, de los coeficientes de variación entre los resultados de laboratorios.

Los numerosos trabajos sobre diagnóstico foliar realizados en otros países son una base excelente para suscitar un mayor empleo de este método en los planes de investigación y en su aplicación práctica en Colombia. El país dispone de laboratorios dotados de equipos que pueden realizar la determinación de los elementos mayores, elementos secundarios y micronutrientes con precisión, exactitud y rapidez adecuadas para los distintos fines con que se puede utilizar el análisis incluso en un gran volumen de muestras.

1.7. ESTADÍSTICA

La estadística es una ciencia matemática que se refiere a la colección, estudio e interpretación de los datos obtenidos en un estudio. Es aplicable a una amplia variedad de disciplinas y usada en la formulación y toma de decisiones.

Podríamos clasificar la Estadística en descriptiva, cuando los resultados del análisis no pretenden ir más allá del conjunto de datos, e inferencial cuando el objetivo del estudio es derivar las conclusiones obtenidas a un conjunto de datos más amplio. [20, 25,26]

1.8. ANÁLISIS DE VARIANZA [16,20]

Al realizar una investigación nos preguntamos si nuestras muestras, que consideramos independientes, pertenecen a una misma población. Los valores de las muestras comúnmente difieren, el problema sería determinar si a pesar de estas diferencias las poblaciones son iguales, o si las variaciones son debidas al azar como consecuencia de la aleatoriedad de nuestro muestreo.

La prueba paramétrica más usada para verificar si dos o más medias muestrales proceden de la misma población es el Análisis de Varianza (ANOVA). El ANOVA al ser un método general, puede ser extendido a más de dos muestras.

Para la aplicación de un ANOVA es necesario cumplir los siguientes supuestos:

1. Las muestras son aleatorias
2. Las muestras son independientes
3. La distribución de la población de donde fueron extraídas es normal
4. Sus varianzas son iguales

El ANOVA calcula la variación de las medias y estima la variación “natural” de la población, para luego hacer una comparación entre ambas. La variación natural se mide por medio de la “intravarianza” o “variación del error”. Si las muestras son de una misma población, la varianza de las medias es la enésima parte de la varianza de la población. Si se descarta esa situación es porque, aparte del azar, algo más diferencia a las muestras. Si las diferencias son sólo debidas al azar, las dos variaciones son del mismo orden y su cociente vale más o menos 1. El cociente de varianzas tiene distribución F , por lo que se busca en tablas de la distribución F si las relaciones obtenidas son aceptables como cercanas a 1 o no.

Partiendo de los objetivos de nuestro trabajo, número de variables que queremos contrastar, en el SPSS (Statistical Product and Service Solutions) podemos realizar varios tipos de análisis de varianza:

1. Análisis de varianza de un factor.
2. Los análisis de varianza univariante, en los cuales se puede comparar varios factores.
3. El análisis de varianza multivariante, en los que, además de varios factores, también se pueden considerar varias variables dependientes.

1.8.1 Análisis de varianza de un factor

Como su nombre indica sólo se tienen en cuenta un factor y una variable dependiente. Un factor es un conjunto de tratamientos que se pueden aplicar a las unidades experimentales. Los factores pueden ser cualitativos o cuantitativos. Un nivel de un factor es un tratamiento particular de un conjunto de tratamientos que constituye un factor. Si el factor es cuantitativo, los niveles están formados por las cantidades o dosis del mismo; si el factor es cualitativo los niveles los constituyen las manifestaciones del mismo o los tratamientos dentro del factor.

1.8.2 Análisis de varianza univariante

El llamado modelo lineal general (MGL) univariante realiza un análisis de regresión y uno de varianza para una variable dependiente mediante uno o más factores o variables (los factores dividen la población en grupos). Con este procedimiento podemos contrastar la H_0 de los efectos de una o más variables (factores o tratamientos) sobre las medias de varios conjuntos agrupados como una única variable dependiente. Este análisis exige que la variable dependiente sea cuantitativa y los factores categóricos, es decir que pueden tener valores numéricos o de cadena.

1.8.3 Análisis de varianza multivariante

El análisis de varianza multivariante realiza un análisis de regresión y un análisis de varianza para variables dependientes múltiples por una o más covariables o factores (dividen la población en grupos). La H_0 contrasta los efectos de las variables de factor sobre las medias de varias agrupaciones de una distribución conjunta de variables dependientes, además determina las interacciones entre los factores y también los efectos individuales de los factores, puede incluir efectos de covariables y su interacción con los factores. En el uso de este análisis podemos utilizar grupos de datos de diferente dimensión. Las variables dependientes deben ser cuantitativas, los factores categóricos y pueden tener valores numéricos o valores de cadena y las covariables son variables cuantitativas que se encuentran relacionadas con la variable dependiente.

1.9. DISEÑO EXPERIMENTAL [16]

Es el arreglo de las unidades experimentales utilizado para controlar el error experimental, a la vez que acomoda los tratamientos.

El logro de la máxima información, precisión y exactitud en los resultados, junto con el uso más eficiente de los recursos existentes, es un principio a seguir en la elección adecuada del diseño del experimento.

1.10. DISEÑO FACTORIAL [15,16]

Es posible que las comparaciones entre los tratamientos se vean afectadas de manera sustancial por las condiciones en las que ocurren. Con frecuencia, las interpretaciones claras de los efectos para un factor de tratamiento deben tomar en cuenta los efectos de los otros factores. Para investigar más de un factor a la vez, se desarrollo un tipo especial de diseño de tratamientos, el Diseño Factorial.

Los factores son los tipos de tratamientos que se desarrollan en un procedimiento, para nuestro caso, en el método de cenizas la temperatura y el tiempo, y para la digestión húmeda la cantidad de mezcla ácida; las distintas categorías de un factor son sus niveles, es decir para el método de cenizas son para la temperatura 450°C, 500°C y 550°C y para el tiempo 3, 6 y 9 horas, y para la digestión húmeda son 6, 8 y 10 mL de mezcla ácida.

El diseño factorial consiste en realizar todas las combinaciones posibles de los niveles de varios factores. Los niveles de un factor cuantitativo toman valores métricos, mientras que los niveles de un factor cualitativo son las categorías del factor.

El efecto de un factor es un cambio en la respuesta medida ocasionada por un cambio en el nivel de éste factor, los tres efectos de interés en un experimento factorial son los simples, los principales y los de interacción. Los efectos simples de un factor son las combinaciones entre los niveles de un factor a un solo nivel de otro. Los efectos principales de un factor son comparaciones entre los niveles de un factor promediados para todos los niveles de otro factor. Los efectos de interacción miden la diferencia entre los efectos simples de un factor a diferentes niveles de otro.

1.11. RÉPLICAS PARA OBTENER EXPERIMENTOS VÁLIDOS [16]

La réplica en un experimento es el primer requisito para obtener resultados experimentales válidos. Implica una repetición independiente del experimento básico. Es decir, cada tratamiento se aplica de manera independiente a dos o más unidades experimentales.

Existen diversas razones para hacer réplicas de un experimento, entre ellas están:

- Demuestra que se pueden reproducir los resultados, al menos bajo las condiciones experimentales actuales.
- Proporciona seguridad contra resultados anormales en el experimento, debidos a accidentes no previstos.
- Proporciona las medidas para estimar la varianza del error experimental. Aún cuando la experimentación previa proporcione estimaciones de la varianza, la estimación a partir del experimento en curso puede ser más exacta porque refleja el comportamiento actual de las observaciones.
- Proporciona la posibilidad de aumentar la precisión en la estimación de las medias de los tratamientos.

1.11.1 ¿Cuántas Réplicas? [16]

El número de replicas en un estudio de investigación afecta la precisión de las estimaciones de las medias de los tratamientos y la potencia de las pruebas estadísticas para detectar las diferencias de los grupos en tratamiento. Sin embargo, el costo de conducir estudios de investigación restringe las réplicas a un número razonable. El numero de réplicas esta determinado por las restricciones prácticas que se pueden asignar al problema.

1.12. VALIDACIÓN [27, 28]

La validación es un proceso netamente experimental, es decir, se efectúa mediante estudios de laboratorio. Involucra el desarrollo de un protocolo que incluye la valoración de las medias de estimación y exactitud aplicables a cualquier método analítico esté o no normalizado.

El proceso de validación es el establecimiento de evidencias documentadas que da un alto grado de aseguramiento de que un método analítico específico producirá un resultado con características de calidad predeterminadas permanentemente.

1.12.1 Validación de un Método

Es el proceso que se sigue para definir un requisito analítico y confirmar que el método considerado tiene capacidades de rendimiento consistentes con las requeridas por la aplicación. La validación de métodos ha tendido a concentrarse en el proceso de evaluar los parámetros de rendimiento, los cuales se establecen de acuerdo a la categoría a la que pertenece el método y siguiendo los requisitos exigidos por distintos organismos internacionales que incluyen: intervalo de

trabajo, linealidad, sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión (repetibilidad-reproducibilidad), robustez, incertidumbre.

La búsqueda de la calidad en los resultados de análisis químicos se consigue mediante la validación de procedimientos que generen confianza y permitan alcanzar un grado de comparabilidad entre los resultados.

1.12.2 Tipos de Validación

1.12.2.1 Validación Prospectiva

Es el establecimiento de evidencia documentada para demostrar que una metodología nueva cumplirá con su propósito, basado en información obtenida antes de la implementación de la misma.

1.12.2.2 Validación Concurrente

Es el establecimiento de evidencias documentadas para demostrar que un método cumple con su propósito, basadas en información obtenida durante la implementación del mismo, se debe realizar un monitoreo que demuestre que la metodología analítica esta bajo control.

1.12.2.3 Validación Retrospectiva

Consiste en el establecimiento de evidencias documentadas para métodos utilizados a diario, no válidos anteriormente y de los cuales se dispone de suficiente documentación para demostrar la bondad del método.

1.12.2.4 Validación Interna o Revalidación

Es el proceso de verificar dentro del laboratorio, que un método previamente validado en otro ámbito conduce a resultados fiables, o es la repetición total o parcial de una validación, se lleva a cabo cuando hay:

- Cambio o reemplazo en una pieza crítica en un sistema o equipo que pueda afectar la bondad del método ya validado.
- Cambio en instalaciones.
- Cambio en alguna metodología analítica llevada a cabo en el laboratorio.
- Si se va a iniciar el uso en forma rutinaria de un método analítico ya validado por otros entes.

1.12.2.5 Transferencia de Validación

Es la confrontación de resultados de pruebas de adecuación y análisis en paralelo por lo menos de dos muestras homogéneas obtenidas por el equipo de validación y el grupo que aplicará la técnica.

1.13 CARACTERÍSTICAS DE CALIDAD DE UN MÉTODO ANALÍTICO [14, 27]

Las características de calidad de un método analítico o características de desempeño se deben definir y usar experimentalmente de manera que cualquier analista pueda interpretarlas correctamente. Generalmente comprenden todos los datos y resultados experimentales que demuestren su capacidad para el uso al que se destinan. Se consideran los siguientes grupos de características de funcionamiento:

- Características de Fiabilidad: son las que demuestran la capacidad de un método analítico para mantener a lo largo del tiempo los criterios de validación. Comprenden los cinco criterios fundamentales de validación, no necesariamente aplicables en todos los casos y de los que se derivan en la práctica todos los parámetros de validación.
 1. Proporcionalidad entre concentración del analito y respuesta del instrumento: concepto relacionado con los parámetros de linealidad, intervalo o rango y sensibilidad.
 2. Dispersión de una serie de resultados alrededor del valor medio o central, es decir, el “+/-” de un procedimiento analítico. Concepto relacionado con los parámetros: precisión, repetibilidad, reproducibilidad y robustez.
 3. Diferencia entre el valor hallado en el análisis y el valor verdadero. Concepto relacionado con los parámetros: exactitud y recuperación.
 4. Cantidad mínima de analito requerido para obtener un resultado significativo. Concepto relacionado con los parámetros: sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación.
 5. Capacidad de un método para determinar analito: sin interferencia de impurezas, productos de degradación, excipientes y otras sustancias presentes en la muestra. Concepto relacionado con los parámetros: selectividad y especificidad.

- Características de Aplicabilidad: son las que deciden si el procedimiento analítico es fácil o difícilmente realizable en la práctica. Los parámetros de aplicabilidad se evalúan en la fase de desarrollo del método analítico: tiempo, costo, tamaño de la muestra, calificación del personal, tipo de equipo e instrumentación, condiciones de seguridad, etc.

- Características de idoneidad: son el conjunto de parámetros que garantizan que el sistema responde, en el momento del análisis a los requisitos fijados en la

validación del método. Los parámetros de idoneidad no son de validación y deben considerarse dentro de las buenas prácticas de laboratorio. Normalmente el término idoneidad se aplica al conjunto de parámetros relacionados con la verificación del buen funcionamiento de los instrumentos analíticos.

1.13.1 Límite de Detección (LD)

Concentración más pequeña que se puede detectar con un cierto nivel de confianza. Toda técnica analítica tiene un límite de detección. En el caso de los métodos que emplean una curva de calibrado, el límite de detección se define como la concentración del analito que produce una respuesta con un factor de confianza k mayor que la desviación estándar del blanco. Es un número, expresado en unidades de concentración (cantidad) de una sustancia que puede determinarse como estadísticamente diferente del blanco.

1.13.2 Exactitud

Indica la cercanía de la medida al valor aceptado o verdadero y se expresa mediante el error absoluto o relativo. Es la proximidad en la concordancia entre un resultado y el valor de referencia aceptado, teniendo en cuenta la nota que cuando se aplica a un conjunto de resultados de ensayo, implica una combinación de componentes aleatorios y un error sistemático.

1.13.3 Precisión

Es el grado de concordancia entre ensayos independientes obtenidos bajo unas condiciones estipuladas, estas condiciones dependen de los factores que se varíen entre cada uno de los ensayos. Es posible determinarla midiendo muestras duplicadas.

1.13.4 Sensibilidad

Se utiliza para describir un método analítico. Es la pendiente de la curva de calibrado, si la curva de calibrado es lineal la sensibilidad es constante e independiente de la concentración. Si no es lineal, la sensibilidad cambia al cambiar la concentración y no es un solo valor. Indica qué diferencias de concentraciones se pueden detectar.

1.13.5 Repetibilidad

Es una medida estadística de la consistencia entre medidas repetidas de un mismo carácter en un mismo individuo, mide la precisión de datos (o mediciones) obtenidas por un solo operador. Un valor de repetibilidad de uno indica que la medida es perfectamente consistente y repetible, y que el investigador no comete ningún error en la medición de ese carácter. Un valor de cero indica que las medidas repetidas obtenidas de ese carácter son tan distintas como si se hubieran tomado a partir de individuos distintos tomados al azar.

1.13.6 Reproducibilidad

Proximidad entre los resultados de mediciones de un mismo resultado, realizadas bajo distintas condiciones de medición.

1.13.7 Límite de Cuantificación

Es la menor concentración de una sustancia en una muestra que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operaciones establecidas.

1.13.8 Coeficiente de Variación

Es una medida de la precisión e indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Es el porcentaje de la desviación estándar relativa.

1.13.9 Dispersión

Describe la precisión de réplicas o conjuntos de resultados.

1.13.10 Error Absoluto

Es la diferencia entre el valor medido y el valor verdadero. El signo del error absoluto indica si el valor en cuestión es alto o bajo. Dicho signo es negativo cuando el resultado de la medida es bajo y positivo si dicho resultado es alto.

1.13.11 Error Relativo

Equivale al error absoluto dividido entre el valor verdadero. El error relativo se puede expresar en porcentaje, partes por mil o partes por millón, según la magnitud del resultado.

1.14 INCERTIDUMBRE [27]

La incertidumbre de la medición es una forma de expresar el hecho de que, para un mensurado y su resultado de medición dados, no hay un solo valor, sino un número infinito de valores dispersos alrededor del resultado, que son consistentes

con todas las observaciones dadas y conocimientos que se tengan del mundo físico, y que con distintos grados de credibilidad pueden ser atribuidos al mensurado.

Parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser razonablemente atribuidos al mensurado.

1.14.1 Fuentes de Incertidumbre

Las fuentes posibles que contribuyen a la incertidumbre en los resultados, pueden ser aleatorias o sistemáticas.

Las fuentes aleatorias pueden ser las siguientes y normalmente se pueden expresar a través de desviaciones estándar:

- Comportamiento interno no controlado de los equipos de medición.
- Cambios de voltaje internos no controlados.
- Efectos desconocidos de las condiciones ambientales sobre la muestra.
- Hábitos no intencionales de los analistas.
- Comportamiento químico interno de la muestra.

Como fuentes sistemáticas se pueden identificar las siguientes:

- Calibración de equipos.
- Error máximo de medición.
- Escala de medición.
- Efectos de cálculo.
- Tolerancias de pesos y material volumétrico.
- Pureza de reactivos.
- Valores asignados a estándares.

1.14.2 Tipo A de la incertidumbre

Esta basada en el análisis estadístico de una serie de mediciones que pueden caracterizarse por desviación estándar. Entre los métodos estadísticos están análisis de varianza, estudios de reproducibilidad, regresión lineal, entre otros.

1.14.3 Tipo B de la incertidumbre

Se realiza cuando no se dispone de información sobre la posible variabilidad de la magnitud dada para hacer un análisis estadístico. En tal caso la incertidumbre se evalúa mediante juicios y criterios científicos basados en toda la información disponible sobre la variabilidad de la magnitud.

1.14.4 Estimación de la incertidumbre por fuentes individuales

- Incertidumbre Estándar: es la incertidumbre de cada fuente individual a la incertidumbre total expresada como desviación estándar.
- Incertidumbre Combinada: es el valor de la incertidumbre calculada para un grupo de fuentes individuales relacionadas aplicando la ley de propagación de incertidumbres.
- Incertidumbre expandida: intervalo dentro del cual se cree que esta el valor del mesurando para un cierto nivel de confianza. Se calcula a partir de los valores obtenidos para todas las fuentes individuales de incertidumbre.

2. METODOLOGÍA

Las etapas de cada procedimiento se describen a continuación:

2.1. MUESTREO

El muestreo de la hoja para el análisis foliar es fundamental para poder utilizar los datos obtenidos con fines de diagnóstico del estado nutricional. El tipo de hoja, momento de la toma de muestra, cuidados en la selección de los árboles a muestrear, número de plantas que se deben tomar, dependen y varían según la especie que se va a analizar.

2.2. SECADO Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

El tejido vegetal debe secarse a 65°C durante 48 horas, posteriormente se muele para realizar el análisis sobre la muestra seca.

2.3. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Las muestras son tratadas con los reactivos indicados en el método a emplear para liberar los elementos minerales y así realizar posteriormente su cuantificación.

2.4. DETERMINACIÓN DE LOS NUTRIENTES

2.4.1 Fósforo total: Método Colorimétrico.

2.4.2 Calcio, Magnesio, Potasio, Hierro, Manganeso, Cobre y Zinc: Método de espectroscopía de absorción atómica.

2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los resultados van a ser tratados mediante criterios de validación de métodos para obtener los valores estimados y así poder determinar la precisión, exactitud e incertidumbre de cada procedimiento empleado y posteriormente hacer la comparación de ellos para determinar el método más conveniente y adaptarlo como protocolo a seguir en el Laboratorio Químico de Suelos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CENIZAS: En este proceso se determinan Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, K.

3.1.1 Reactivos, Materiales y Equipos

- Acido Clorhídrico, HCl 6M
- Acido Clorhídrico Concentrado, HCl concentrado
- Agua destilada
- Cápsulas de porcelana
- Espátula
- Vasos de precipitados
- Pipetas
- Embudos
- Balones aforados
- Papel de filtro
- Frascos de polietileno
- Balanza analítica
- Placa de calentamiento
- Mufla
- Estufa
- Espectrofotómetro de absorción atómica

3.1.2 Procedimiento

1. Pesar alrededor de 0.8 g de muestra en una cápsula de porcelana y calentar en una placa de calentamiento hasta quemar la muestra.

2. Pasar la cápsula a la mufla durante 3 horas a 500°C.
3. Retirar de la mufla y enfriar. Humedecer la muestra con agua destilada y posteriormente secar en la estufa durante 1 hora a 110°C.
4. Pasar nuevamente la muestra a la mufla a 500°C durante 15 minutos más.
5. Dejar enfriar. Adicionar 10 mL de HCl 6M y calentar hasta sequedad (hacerlo cuidadosamente pues se puede perder la muestra por ebullición).
6. Pasar la cápsula a la estufa durante 1 hora a 110°C.
7. Enfriar y adicionar 2 mL de HCL concentrado y 2 mL de agua destilada. Agitar, calentar suavemente hasta comenzar la ebullición. Filtrar en caliente y lavar con agua destilada (recoger el filtrado en un balón aforado de 100 mL).
8. Tomar una alícuota de 1mL del filtrado, adicionar 2 mL de óxido de lantano y aforar a 100 mL
9. Guardar el filtrado en frascos de polietileno.

3.1.3 Determinación de Ca, Mg y K

1. Tomar una alícuota de 1mL del filtrado, adicionar 2 mL de óxido de lantano y aforar a 100 mL
2. Leer por absorción atómica

3.1.4 Determinación de Fe, Mn, Cu y Zn

Leer por absorción atómica directamente del filtrado obtenido

3.1.5 Determinación de Fósforo

3.1.5.1 Reactivos, Materiales y Equipos

- Vanadato molibdato: Solución A: disolver 25 g de molibdato amónico en 300 mL de agua destilada. Solución B: disolver 1.25 g de metavanadato de amonio, calentar suavemente hasta ebullición en 300 mL de agua destilada. Enfríese y añádase 330 mL de HCl concentrado. Enfríese nuevamente hasta temperatura ambiente. Vierta la solución A sobre la B. Mézclese y dilúyase a un litro.
- Solución patrón de fosfato: disuélvanse 219.5 mg de KH_2PO_4 anhidro en agua destilada y dilúyase a 1000 mL (1 mL = 50.0 μg de PO_4^{3-})
- Pipetas
- Balones aforados
- Probetas
- Espectrofotómetro

3.1.5.2 Procedimiento

Partiendo de la solución obtenida para cenizas, tomar una alícuota de 10 mL y llevar a 100 mL con agua destilada en un balón aforado.

3.1.5.3 Determinación

1. Tomar 35 mL de la solución obtenida, adicionar 10 mL de solución de vanadato molibdato y aforar a 50 mL con agua destilada.
2. Leer en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 430 nm después de 15 minutos.

3.1.5.4 Patrones

1. Preparar patrones de concentraciones: 0.0; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0 y 10.0 ppm de fósforo
2. Tomar 35 mL de cada patrón, adicionar 10 mL de solución de vanadato molibdato y aforar a 50 mL con agua destilada
3. Leer en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 430 nm después de 15 minutos.

3.2. DIGESTIÓN HÚMEDA

La muestra seca se somete a digestión húmeda, donde se efectúa la liberación de los elementos minerales (P, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn y Mn).

3.2.1 Reactivos, Materiales y Equipos

- Mezcla Ácida de HNO₃ concentrado 65% y HClO₄ concentrado 70%, relación 2,5: 1.
- Ácido Clorhídrico concentrado
- Carbón activado
- Óxido de lantano
- Vanadato molibdato
- Solución patrón de fosfato
- Cápsulas de porcelana
- Pipetas
- Vasos de precipitados
- Embudos
- Papel de filtro

- Balones aforados
- Probetas
- Balanza
- Placa de calentamiento
- Espectrofotómetro de absorción atómica
- Espectrofotómetro

3.2.2 Procedimiento

1. Pesar 0.5 g de muestra en una cápsula de porcelana y agregar 6.0 mL de mezcla ácida
2. Colocar en placa de calentamiento y realizar la digestión
3. Enfriar y agregar 2 mL de HCl concentrado
4. Filtrar y aforar a 100 mL
5. Llevar el filtrado a un vaso de precipitados y adicionar carbón activado, agitar y filtrar
6. Recoger el filtrado en frascos de polietileno

3.2.3 Determinación de los nutrientes

3.2.3.1 Elementos Menores: Mn, Fe, Cu y Zn

Leer por absorción atómica directamente del filtrado obtenido

3.2.3.2 Elementos Secundarios: Ca, Mg y K

1. Tomar una alícuota de 1mL del filtrado, adicionar 2 mL de óxido de lantano y aforar a 100 mL con agua destilada.
2. Leer por absorción atómica.

3.2.3.3 Fósforo, P

▪ Reactivos, Materiales y Equipos

- Vanadato molibdato: Solución A: disolver 25 g de molibdato amónico en 300 mL de agua destilada. Solución B: disolver 1.25 g de metavanadato de amonio, calentar suavemente hasta ebullición en 300 mL de agua destilada. Enfríese y añádase 330 mL de HCl concentrado. Enfríese nuevamente hasta temperatura ambiente. Vierta la solución A sobre la B. Mézclese y dilúyase a un litro.
- Pipetas
- Balones aforados
- Probetas
- Espectrofotómetro
-

▪ Procedimiento

Partiendo de la solución obtenida para cenizas, tomar una alícuota de 10 mL y llevar a 100 mL en un balón aforado.

▪ Determinación

1. Tomar 35 mL de la solución obtenida, adicionar 10 mL de solución de vanadato molibdato y aforar a 50 mL con agua destilada.
2. Leer en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 430 nm.

▪ Patrones

1. Preparar patrones de concentraciones: 0.0; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0 y 10.0 ppm de fósforo
2. Tomar 35 mL de cada patrón, adicionar 10 mL de solución de vanadato molibdato y aforar a 50 mL con agua destilada

3. Leer en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 430 nm después de 15 minutos.

4. RESULTADOS Y CÁLCULOS DE DATOS

4.1. CENIZAS

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos experimentalmente.

Tabla 1. Datos Obtenidos Experimentalmente Cenizas

No. Muestra	Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
1	0.92	0.12	0.37	0.57	0.26	0.01	0.12	0.007
2	0.93	0.10	0.34	0.59	0.22	0.01	0.12	0.006
3	0.92	0.09	0.34	0.60	0.25	0.02	0.11	0.006
4	0.95	0.12	0.38	0.59	0.27	0.02	0.14	0.007
5	0.95	0.12	0.37	0.60	0.22	0.01	0.12	0.007
6	0.97	0.07	0.41	0.58	0.25	0.01	0.12	0.008
7	0.93	0.07	0.38	0.59	0.23	0.01	0.13	0.007
8	0.94	0.07	0.39	0.58	0.23	0.02	0.11	0.008
9	0.97	0.07	0.40	0.57	0.26	0.02	0.14	0.007
10	0.97	0.07	0.39	0.59	0.27	0.01	0.13	0.008
11	0.79	0.07	0.36	0.67	0.26	0.02	0.13	0.009
12	0.78	0.06	0.34	0.59	0.19	0.01	0.11	0.008
13	0.82	0.07	0.035	0.54	0.21	0.01	0.11	0.009
14	0.82	0.06	0.32	0.61	0.24	0.01	0.13	0.006
15	0.81	0.08	0.35	0.55	0.23	0.01	0.14	0.009
16	1.10	0.10	0.44	0.60	0.30	0.03	0.16	0.008
17	1.11	0.08	0.43	0.59	0.27	0.02	0.13	0.012
18	1.08	0.08	0.43	0.63	0.26	0.02	0.10	0.009

No. Muestra	Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
19	1.08	0.09	0.41	0.61	0.27	0.02	0.11	0.009
20	1.09	0.09	0.43	0.60	0.29	0.03	0.16	0.008
21	0.98	0.08	0.43	0.50	0.21	0.02	0.14	0.007
22	1.02	0.09	0.43	0.52	0.26	0.02	0.15	0.007
23	1.00	0.08	0.42	0.55	0.27	0.01	0.12	0.009
24	1.03	0.10	0.45	0.53	0.23	0.01	0.12	0.007
25	0.99	0.09	0.42	0.54	0.21	0.01	0.11	0.008
26	0.97	0.09	0.39	0.57	0.23	0.01	0.13	0.008
27	0.93	0.10	0.43	0.57	0.25	0.01	0.15	0.009
28	0.92	0.11	0.39	0.59	0.27	0.02	0.11	0.008
29	0.97	0.10	0.43	0.60	0.26	0.01	0.13	0.006
30	0.94	0.11	0.40	0.56	0.23	0.01	0.13	0.007
31	1.00	0.07	0.35	0.58	0.26	0.02	0.13	0.011
32	1.02	0.08	0.35	0.61	0.24	0.01	0.12	0.010
33	0.93	0.07	0.37	0.58	0.24	0.01	0.11	0.010
34	0.99	0.07	0.34	0.58	0.27	0.01	0.10	0.010
35	0.98	0.07	0.35	0.60	0.21	0.01	0.11	0.012
36	0.97	0.07	0.37	0.64	0.28	0.01	0.14	0.012
37	0.95	0.07	0.37	0.63	0.25	0.01	0.14	0.010
38	0.97	0.07	0.34	0.62	0.24	0.01	0.14	0.010
39	0.96	0.06	0.34	0.62	0.19	0.01	0.13	0.010
40	0.95	0.06	0.36	0.61	0.15	0.01	0.11	0.009
41	1.05	0.07	0.39	0.60	0.26	0.01	0.13	0.012
42	1.02	0.07	0.40	0.62	0.23	0.01	0.12	0.012
43	1.01	0.06	0.40	0.58	0.24	0.01	0.13	0.011
44	1.01	0.07	0.39	0.63	0.22	0.01	0.14	0.012
45	1.04	0.07	0.41	0.62	0.24	0.02	0.13	0.010

La siguiente tabla muestra los valores calculado para cada elemento.

Tabla 2. Datos Calculados Cenizas

Muestra No.	Temperatura °C	Tiempo Horas	Peso Muestra (g)	Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
1	450	3	0.7001	1.32	0.14	0.53	81.4	37.1	1.43	17.1	0.076
2	450	3	0.7002	1.33	0.11	0.49	84.3	31.4	1.43	17.1	0.064
3	450	3	0.7003	1.32	0.11	0.49	85.3	35.7	2.86	15.7	0.064
4	450	3	0.7005	1.36	0.13	0.54	84.1	38.5	2.86	20	0.076
5	450	3	0.7008	1.35	0.13	0.53	86.1	31.4	1.43	17.1	0.078
6	450	6	0.7003	1.39	0.11	0.59	82.8	35.7	1.43	17.1	0.088
7	450	6	0.7001	1.33	0.13	0.54	84.3	32.9	1.43	18.6	0.076
8	450	6	0.7001	1.34	0.11	0.56	82.4	32.9	2.86	15.7	0.088
9	450	6	0.7003	1.38	0.14	0.57	81.4	37.1	2.86	20	0.076
10	450	6	0.7000	1.39	0.13	0.56	84.1	38.6	1.43	18.6	0.088
11	450	9	0.7000	1.13	0.13	0.51	85.7	37.1	2.86	18.6	0.100
12	450	9	0.7005	1.11	0.14	0.48	84.2	37.1	1.43	15.7	0.088
13	450	9	0.7004	1.17	0.16	0.50	87.1	30	1.43	15.7	0.100

Muestra No.	Temperatura °C	Tiempo Horas	Peso Muestra (g)	Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
14	450	9	0.7001	1.17	0.14	0.46	87.1	34.3	1.43	18.6	0.088
15	450	9	0.7006	1.15	0.16	0.50	88.2	32.8	1.43	20	0.100
16	500	3	0.7008	1.57	0.17	0.63	85.3	37.1	4.28	22.8	0.088
17	500	3	0.7003	1.59	0.14	0.62	84.2	38.6	2.86	18.6	0.100
18	500	3	0.7005	1.54	0.13	0.61	89.9	37.1	2.86	14.3	0.100
19	500	3	0.7003	1.54	0.17	0.59	87.1	38.6	2.86	15.7	0.100
20	500	3	0.7007	1.56	0.17	0.61	85.6	41.4	4.28	22.8	0.088
21	500	6	0.6999	1.40	0.10	0.61	71.4	30	2.86	20	0.076
22	500	6	0.7001	1.46	0.10	0.61	74.3	37.1	2.86	21.4	0.076
23	500	6	0.7005	1.43	0.10	0.60	78.5	38.3	1.43	17.1	0.088
24	500	6	0.7001	1.47	0.10	0.64	75.7	32.9	1.43	17.1	0.076
25	500	6	0.7005	1.41	0.10	0.60	77.1	30	1.43	15.7	0.088
26	500	9	0.7007	1.39	0.10	0.56	81.3	32.8	1.43	18.6	0.088
27	500	9	0.7003	1.33	0.09	0.61	81.4	35.7	1.43	21.4	0.088
28	500	9	0.7004	1.31	0.10	0.56	84.9	38.5	2.86	15.7	0.088
29	500	9	0.7009	1.39	0.09	0.61	85.4	38.5	1.43	18.5	0.076
30	500	9	0.7008	1.34	0.11	0.57	79.9	32.8	1.43	18.5	0.076

Muestra No.	Temperatura °C	Tiempo Horas	Peso Muestra (g)	Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
31	550	3	0.7004	1.43	0.10	0.50	82.8	37.1	2.86	18.6	0.124
32	550	3	0.7004	1.45	0.10	0.50	87.1	34.3	1.43	17.1	0.112
33	550	3	0.7003	1.40	0.10	0.53	82.8	34.3	1.43	15.7	0.112
34	550	3	0.7002	1.41	0.10	0.49	82.8	38.6	1.43	14.3	0.112
35	550	3	0.7001	1.40	0.10	0.50	85.1	35.3	1.43	15.7	0.136
36	550	6	0.7006	1.39	0.10	0.53	91.4	40	1.43	20	0.136
37	550	6	0.7002	1.36	0.10	0.53	90	35.7	1.43	20	0.112
38	550	6	0.7005	1.38	0.10	0.49	88.5	34.3	1.43	20	0.112
39	550	6	0.7004	1.37	0.09	0.48	88.8	37.1	1.43	18.6	0.112
40	550	6	0.7005	1.36	0.09	0.51	87.7	34.1	1.43	15.7	0.100
41	550	9	0.7007	1.5	0.10	0.56	85.6	37.1	1.43	18.6	0.136
42	550	9	0.7008	1.43	0.10	0.57	88.5	32.8	1.43	17.1	0.136
43	550	9	0.7008	1.44	0.09	0.57	82.8	34.2	1.43	18.6	0.112
44	550	9	0.7009	1.44	0.10	0.56	89.9	31.4	1.43	20	0.136
45	550	9	0.7004	1.48	0.10	0.59	88.5	34.3	2.86	18.6	0.112

4.2. PATRONES

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos experimentalmente.

Tabla 3. Datos Obtenidos Experimentalmente Patrones Cenizas

Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
0.23	0.16	2.01	2.62	0.40	0.06	0.36	2.22
0.24	0.18	2.04	2.61	0.39	0.07	0.34	2.45
0.77	0.12	0.21	1.87	0.37	0.05	0.07	1.22
0.83	0.18	1.07	0.70	0.95	0.06	0.05	0.85
1.91	0.17	0.87	3.21	0.34	0.04	0.17	0.95
0.76	0.20	1.11	0.57	0.95	0.06	0.05	0.90
0.17	0.16	1.99	0.51	0.37	0.06	0.32	2.48
0.19	0.12	1.67	0.45	0.31	0.05	0.26	2.26
0.22	0.14	2.11	0.55	0.36	0.06	0.33	2.79

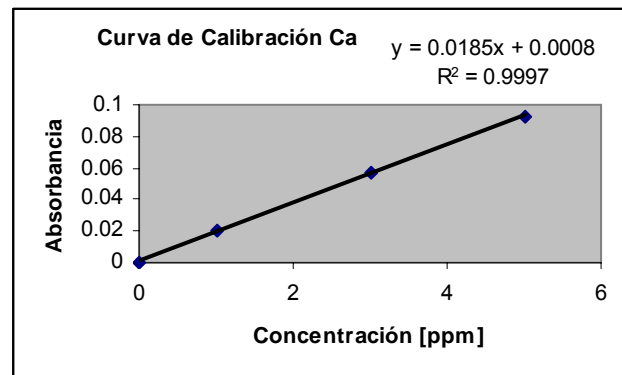
Curvas de Calibración:

- Calcio

Concentración [mg/Kg]	Absorbancia
0	0
1	0.02
3	0.057
5	0.093

ppm = [mg/Kg]

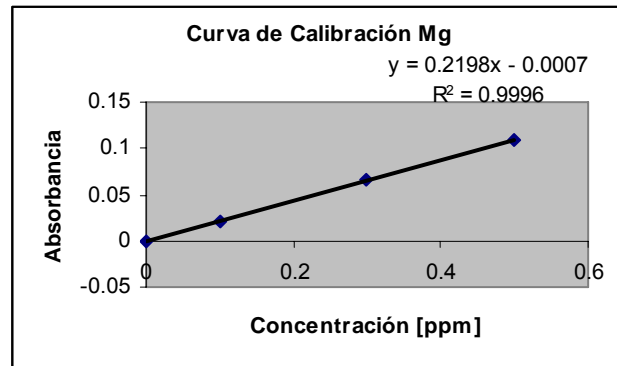
Figura 2. Curva de Calibración Ca



▪ Magnesio

Concentración [mg/Kg]	Absorbancia
0	0
0.1	0.02
0.3	0.066
0.5	0.109

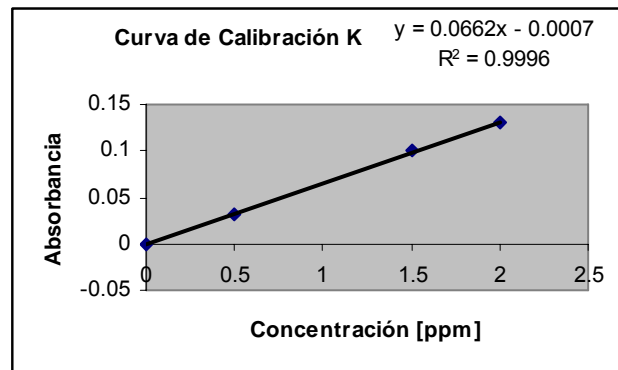
Figura 3. Curva de Calibración Mg



▪ Potasio

Concentración [mg/Kg]	Absorbancia
0	0
0.5	0.031
1.5	0.1
2	0.131

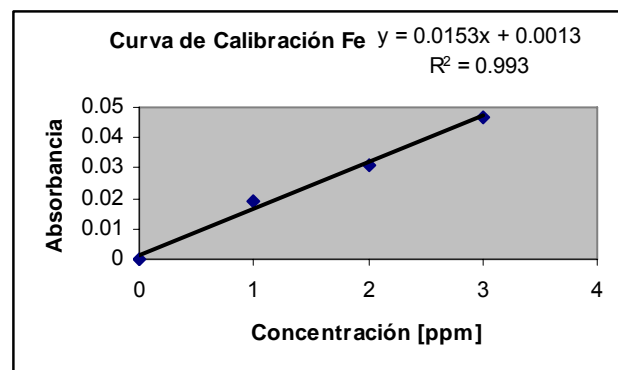
Figura 4. Curva de Calibración K



▪ Hierro

Concentración [mg/Kg]	Absorbancia
0	0
1	0.019
2	0.031
3	0.047
5	0.074

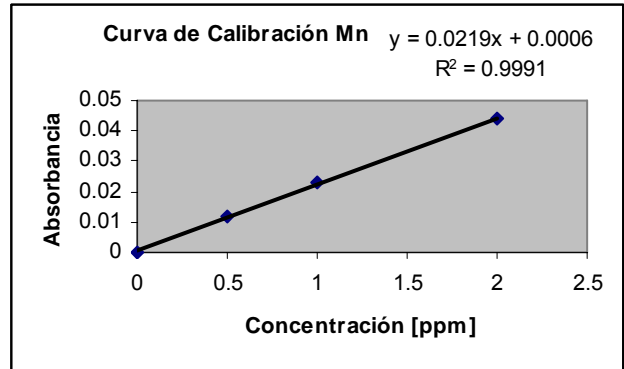
Figura 5. Curva de Calibración Fe



▪ Manganese

Concentración [mg/Kg]	Absorbancia
0	0
0.5	0.012
1	0.023
2	0.044
3	0.068

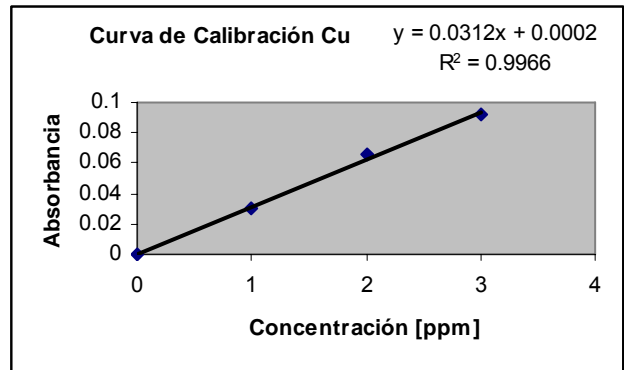
Figura 6. Curva de Calibración Mn



▪ Cobre

Concentración [mg/Kg]	Absorbancia
0	0
1	0.03
2	0.066
3	0.092
5	0.151

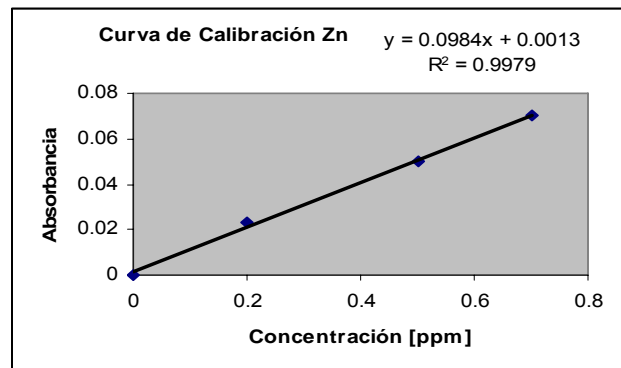
Figura 7. Curva de Calibración Cu



▪ Zinc

Concentración [mg/Kg]	Absorbancia
0	0
0.2	0.023
0.5	0.05
0.7	0.07
1	0.102

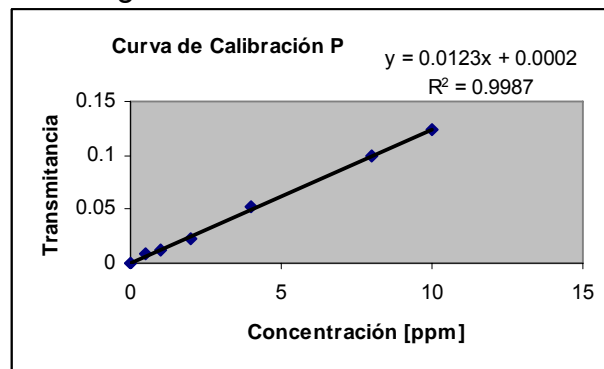
Figura 8 Curva de Calibración Zn



▪ Fósforo

Concentración [mg/Kg]	Absorbancia
0	0
0.5	0.008
1	0.012
2	0.022
4	0.052
8	0.099
10	0.123

Figura 9 Curva de Calibración P



4.2.1 Patrones Experimentales

Tabla 4. Datos Calculados Patrones Cenizas

Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
0.332	0.346	2.84	372	57.1	9.07	51.9	0.326
0.342	0.309	2.81	373	56.0	9.30	49.1	0.355
1.09	0.186	0.329	2.87	57.4	7.02	11.0	0.198
1.18	0.250	1.52	100	133	8.99	7.09	0.120
2.76	0.257	1.24	459	48.3	5.01	24.1	0.091
1.11	0.287	1.62	75.9	53.1	8.75	6.78	0.142
0.261	0.231	3.06	78.4	56.3	9.03	48.7	0.382
0.341	0.216	2.99	80.1	55.9	9.05	47.1	0.405
0.328	0.214	3.08	79.5	52.9	9.10	48.1	0.387

4.2.2 Patrones Teóricos

Tabla 5. Patrones Teóricos

Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
0.31	0.25	2.95	375	59	9.99	54.20	0.39
0.31	0.25	2.95	375	59	9.99	54.20	0.39
1.31	0.20	0.36	2.90	58.13	6.72	10.55	0.19
1.16	0.26	1.55	99	135.5	8.86	7.00	0.12
2.49	0.22	1.34	468	43.45	4.74	23.40	0.15
1.16	0.26	1.55	99	135.5	8.86	7.00	0.12
0.30	0.23	3.44	69.83	59.45	9.25	51.80	0.39
0.30	0.23	3.44	69.83	59.45	9.25	51.80	0.39
0.30	0.23	3.44	69.83	59.45	9.25	51.80	0.39

4.2.3 % de Error de los Patrones

Tabla 6. % de Error de los Patrones

Ca %	Mg %	K %	Fe %	Mn %	Cu %	Zn %	P %
7.1	8	3.73	0.8	3.22	9.21	4.24	16.4
10.3	4	4.75	0.533	5.08	6.91	9.41	8.97
9.16	7	8.61	0.345	1.77	4.46	4.27	4.21
1.72	3.85	1.94	0.202	1.1	0.45	1.29	0
10.8	7	7.46	1.92	11.2	5.7	2.99	10
4.31	10.4	4.52	13.2	2.58	1.24	3.14	10
13	4.78	11	12.3	5.3	2.38	5.98	2.05
13.7	6.09	13.1	14.7	5.97	2.16	9.07	3.84
9.33	6.96	10.5	13.8	11	1.62	7.14	0.769

4.3. DIGESTIÓN HÚMEDA

Tabla 7. Datos Obtenidos Experimentalmente Digestión Húmeda

No.	Mezcla Acida mL	Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
1	6	0.84	0.05	0.31	0.69	0.52	0.08	0.09	0.006
2	6	0.86	0.05	0.30	0.64	0.42	0.05	0.11	0.004
3	6	0.86	0.06	0.31	0.74	0.56	0.08	0.13	0.004
4	6	0.86	0.06	0.30	0.70	0.40	0.06	0.11	0.004
5	6	0.87	0.06	0.33	0.72	0.65	0.09	0.11	0.004
6	8	0.90	0.06	0.30	0.36	0.29	0.06	0.11	0.005
7	8	0.89	0.06	0.30	0.31	0.24	0.08	0.12	0.004
8	8	0.88	0.06	0.32	0.37	0.25	0.05	0.13	0.006
9	8	0.89	0.06	0.31	0.39	0.24	0.07	0.13	0.004
10	8	0.90	0.05	0.32	0.42	0.24	0.06	0.10	0.005
11	10	0.82	0.06	0.29	0.52	0.44	0.09	0.10	0.005
12	10	0.81	0.06	0.27	0.54	0.34	0.07	0.09	0.006
13	10	0.85	0.05	0.28	0.56	0.42	0.08	0.10	0.007
14	10	0.80	0.05	0.29	0.55	0.39	0.07	0.11	0.006
15	10	0.82	0.06	0.27	0.53	0.36	0.06	0.10	0.008

La siguiente tabla muestra los valores calculados de cada elemento.

Tabla 8. Datos Calculados Digestión Húmeda

No.	Peso Muestra g	Mezcla Acida mL	Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
1	0.5008	6	1,72	0,100	0,619	136	104	16,0	18,0	0,094

No.	Peso Muestra g	Mezcla Acida mL	Ca %	Mg %	K %	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cu mg/Kg	Zn mg/Kg	P %
2	0.5007	6	1,72	0,100	0,599	128	104	16,0	22,0	0,061
3	0.5009	6	1,72	0,120	0,619	148	112	16,0	26,0	0,061
4	0.5002	6	1,72	0,120	0,600	140	100	12,0	22,0	0,061
5	0.5002	6	1,74	0,120	0,620	144	110	18,0	22,0	0,061
6	0.5009	8	1,64	0,120	0,579	71,9	57,9	12,0	22,0	0,077
7	0.5008	8	1,62	0,120	0,539	61,9	47,9	16,0	24,0	0,061
8	0.5002	8	1,66	0,100	0,560	74,0	50,0	12,0	26,0	0,094
9	0.5005	8	1,60	0,100	0,579	77,9	48,0	14,0	26,0	0,061
10	0.5007	8	1,64	0,120	0,539	83,9	47,9	12,0	20,0	0,077
11	0.5000	10	1,80	0,120	0,600	104	80,0	18,0	20,0	0,077
12	0.5000	10	1,78	0,120	0,600	108	76,0	14,0	18,0	0,077
13	0.5002	10	1,76	0,120	0,640	112	84,0	16,0	20,0	0,101
14	0.5001	10	1,78	0,120	0,620	110	78,0	14,0	22,0	0,094
15	0.5002	10	1,80	0,100	0,640	106	72,0	12,0	20,0	0,126

5. ANÁLISIS DE DATOS

5.1. Cenizas

5.1.1 Calcio: el análisis de los datos obtenidos experimentalmente se realizó mediante el uso del programa ANOVA SPSS 13.0, el cual arrojó la siguiente tabla:

Tabla 9. Resumen Análisis de Varianza Tipo MLG de 2 Factores para la variable Calcio.

Factores a Evaluar	Suma de Cuadrados Tipo III	G.L.	F Calculado	F	Probabilidad	Prueba A posteriori §
Modelo Corregido	0.5026	8	0.0628	92.6984	0.00 *	
Intercepto	86.0019	1	86.0019	126888.0033	0.00 *	
Temperatura (factor A)	0.2320	2	0.1160	171.1508	0.00 *	500°C > 550 °C > 450 °C
Horas (factor B)	0.1083	2	0.0542	79.9115	0.00 *	3 h > 6 h > 9 h
Temperatura * Horas (A x B)	0.1623	4	0.0406	59.8656	0.00 *	
Error	0.0244	36	0.0007			
Total	86.5289	45				
Corregido Total	0.5270	44				

a. R Cuadrado = 0,954 (R Cuadrado ajustado = 0,943)

* Probabilidad crítica $P < 0.05$

§ Basada en el test de Tukey Con probabilidad crítica $P < 0.05$

Donde G.L. son los grados de libertad, F es la función de distribución.

El análisis de varianza resume el conocimiento acerca de la variación en las observaciones del experimento, El programa tiene un porcentaje de confiabilidad del 95%. El análisis se realizó seleccionando un “Modelo Factorial Completo” que contiene todos los efectos principales de un factor y todas las interacciones factor por factor. El tipo de modelo se especifica mediante la suma de los cuadrados, para este caso es Tipo III, el cual incluye el análisis de varianza multivariante, que además de considerar varios factores, también puede comparar varias variables dependientes. La suma de cuadrados es una medida de cuanto se ajusta el modelo a los datos observados. El estadístico F se usa para probar una hipótesis del modelo, Los valores de F altos sugieren rechazo de la hipótesis nula, lo cual nos muestra que los tratamientos difieren respecto al tiempo de exposición y la temperatura a las cuales se trate la muestra. La prueba de significancia se realiza para saber que tan significativa es la prueba estadística, éste nivel de significancia es la probabilidad de exceder el valor del estadístico de prueba bajo las condiciones de la hipótesis nula. La prueba F puede darse como significativa en el nivel de $P < 0.05$ y por lo tanto la hipótesis nula será rechazada. La prueba a posterior se realiza mediante el método de Tukey, que desarrolla un procedimiento que proporciona una tasa con respecto al experimento, para las comparaciones en pares de todas las medidas de tratamiento, que se usan para tener intervalos de confianza simultáneos de $100(1-\alpha) \%$, para nuestro caso 95% de confiabilidad. Los resultados de ésta prueba a posteriori indican que los valores para la temperatura y el tiempo que proporcionan las mejores condiciones para realizar el análisis son 500°C y 3 horas respectivamente.

▪ **Cálculos**

Desviación Estándar (DS):

$$DS = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Desviación Estándar Relativa (DSR):

$$DSR = DS / \bar{x}$$

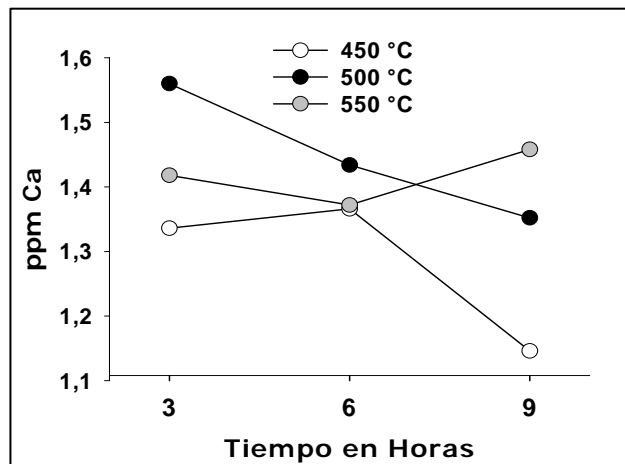
Coeficiente de Varianza (CV):

$$CV = (DS / \bar{x}) * 100$$

Tabla 10. DS, DSR, CV para Ca

Hora	Ca	SD	DSR	CV
	450°C			
3	1.34	0.0182	0.0136	1.36
6	1.37	0.0258	0.0190	1.90
9	1.15	0.0233	0.0203	2.03
	500°C			
3	1.56	0.0190	0.0122	1.22
6	1.43	0.0273	0.0188	1.88
9	1.35	0.0325	0.0240	2.40
	550°C			
3	1.42	0.0194	0.0141	1.41
6	1.37	0.0117	0.0085	0.85
9	1.46	0.0271	0.0185	1.85

Figura 10. Gráfica Análisis de Varianza Ca



La desviación estándar nos indica como están cambiando los datos respecto a la media aritmética, para las condiciones de temperatura: 500°C y tiempo: 3 horas, éste valor es pequeño lo cual nos dice que los datos son confiables.

Los gráficos de perfil (gráficos de interacción) sirven para comparar las medias marginales en el modelo, si aumentan o disminuyen. Un gráfico de perfil es un gráfico de líneas en el que cada punto indica la media marginal estimada de una variable dependiente en un nivel de un factor. En la Figura No. 10, notamos que los niveles de Ca más elevados se obtuvieron a una temperatura de 500°C y 3 horas.

5.1.2 Magnesio: el análisis de los datos obtenidos experimentalmente se realizó mediante el uso del programa ANOVA SPSS 13.0, el cual arrojó la siguiente tabla:

Tabla 11. Resumen Análisis de Varianza Tipo MLG de 2 Factores para la variable Magnesio.

Factores a Evaluar	Suma de Cuadrados Tipo III	G.L.	F Calculado	F	Probabilidad	Prueba A posteriori §
Modelo Corregido	0.0190	8	0.0024	16.0368	0.00 *	
Intercepto	0.6437	1	0.6437	4351.5247	0.00 *	
Temperatura (factor A)	0.0086	2	0.0043	29.2262	0.00 *	450 °C = 500 °C > 550 °C
Horas (factor B)	0.0019	2	0.0010	6.5386	0.00 *	3 h > 6 h = 9 h
Temperatura * Horas (A x B)	0.0084	4	0.0021	14.1912	0.00 *	
Error	0.0053	36	0.0001			
Total	0.6680	45				
Corregido Total	0.0243	44				

a. R Cuadrado = 0,781 (R Cuadrado ajustado = 0,732)

* Probabilidad crítica $P < 0.05$

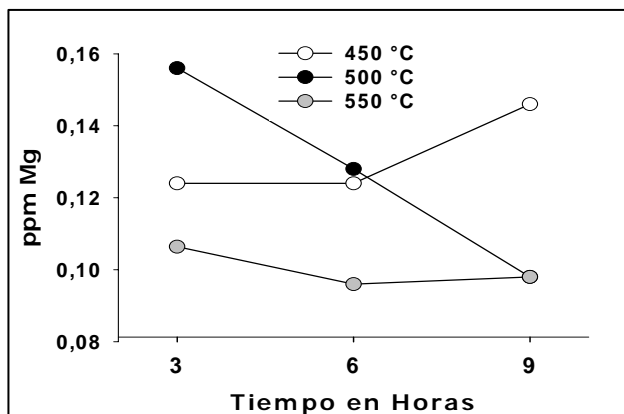
§ Basada en el test de Tukey Con probabilidad crítica $P < 0.05$

Los resultados de la prueba a posteriori indican que para las temperaturas 450°C y 500°C los valores de magnesio se detectan mejor, mientras que para 550°C son más bajos. El tiempo más indicado para detectar los niveles de magnesio es de 3 horas, pues para 6 y 9 horas los valores disminuyen, lo cual podría indicar que éste elemento probablemente se volatiliza al exponerse más tiempo a dichas temperaturas.

Tabla 12. DS, DSR, CV para Mg

Horas	Mg	SD	DSR	CV
	450°C			
3	0.124	0.0134	0.108	10.8
6	0.124	0.0120	0.0968	9.68
9	0.146	0.0120	0.0822	8.22
	500°C			
3	0.156	0.0174	0.109	10.9
6	0.128	0.0147	0.115	11.5
9	0.098	0.00748	0.0765	7.65
	550°C			
3	0.156	0.00413	0.0265	2.65
6	0.128	0.00490	0.0391	3.91
9	0.098	0.00400	0.0408	4.08

Figura 11 Gráfica Análisis de Varianza Mg



Los datos obtenidos de magnesio muestran un grado de precisión alto, esto lo podemos corroborar con los valores de la desviación estándar. En la Figura No. 11 podemos observar que los valores de magnesio se detectan mejor a una temperatura de 500°C y un tiempo de 3 horas.

5.1.3 Potasio: el análisis de los datos obtenidos experimentalmente se realizó mediante el uso del programa ANOVA SPSS 13.0, el cual arrojó la siguiente tabla:

Tabla 13. Resumen Análisis de Varianza Tipo MLG de 2 Factores para la variable Potasio.

Factores a Evaluar	Suma de Cuadrados Tipo III	G.L.	F Calculado	F	Probabilidad	Prueba A posteriori [§]
Modelo Corregido	0.0897	8	78.4189	29.9392	0.00 *	
Intercepto	13.6565	1	319674.0409	36471.4599	0.00 *	
Temperatura (factor A)	0.0589	2	108.3642	78.6469	0.00 *	500°C > 550 °C = 450 °C
Horas (factor B)	0.0025	2	34.1802	3.3887	0.045 *	6 h > 9 h = 3 h
Temperatura * Horas (A x B)	0.0282	4	85.5656	18.8605	0.00 *	
Error	0.0135	36	4.3541			
Total	13.7597	45				
Corregido Total	0.1032	44				

a. R Cuadrado = 0,869 (R Cuadrado ajustado = 0,840)

* Probabilidad crítica $P < 0.05$

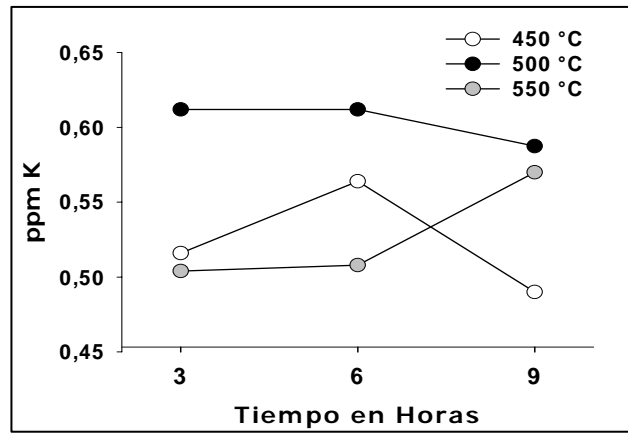
§ Basada en el test de Tukey Con probabilidad crítica $P < 0.05$

La prueba a posteriori nos indica que para 500°C se obtiene una mayor respuesta en los niveles de potasio que para las de 450°C y 550°C. Para el factor tiempo notamos que es a 6 horas cuando se hacen más detectables los valores de potasio en la muestra, mientras que para los otros tiempos, 3 y 9 horas, no existe una diferencia notoria, es decir, se perciben con igual facilidad las lecturas en cualquiera de los dos.

Tabla 14. DS, DSR, CV para K

Horas	K	SD	DSR	CV
	450°C			
3	0.516	0.0241	0.0467	4.67
6	0.564	0.0162	0.0287	2.87
9	0.490	0.0179	0.0365	3.65
	500°C			
3	0.612	0.0133	0.0217	2.17
6	0.612	0.0147	0.0240	2.40
9	0.588	0.0227	0.0388	3.88
	550°C			
3	0.504	0.0136	0.0270	2.70
6	0.508	0.0204	0.0402	4.02
9	0.570	0.0110	0.0193	1.93

Figura 12. Gráfica Análisis de Varianza K



Los valores obtenidos presentan poca dispersión, lo cual se corrobora con las desviaciones estándares. En la Figura No. 12 notamos que para la temperatura 500°C se obtienen los valores de potasio más altos mientras que para 450° y 550°C son inferiores. En cuanto a los tiempos de 3 y 6 horas se favorece la determinación, es decir que en cualquiera de ellos se puede cuantificar fácilmente el potasio.

5.1.4 Hierro: el análisis de los datos obtenidos experimentalmente se realizó mediante el uso del programa ANOVA SPSS 13.0, el cual arrojó la siguiente tabla:

Tabla 15. Resumen Análisis de Varianza Tipo MLG de 2 Factores para la variable Hierro.

Factores a Evaluar	Suma de Cuadrados Tipo III	G.L.	F Calculado	F	Probabilidad		Prueba A posteriori §
						*	
Modelo Corregido	627.3510	8	1.6750	18.0100	0.00	*	
Intercepto	319674.0410	1	174.5780	73418.8980	0.00	*	
Temperatura (factor A)	216.7280	2	2.2200	24.8880	0.00	*	500°C > 450 °C > 550 °C
Horas (factor B)	68.3600	2	1.9470	7.8500	0.001	*	9 h = 3 h > 6 h
Temperatura * Horas (A x B)	342.2620	4	1.2660	19.6520	0.00	*	
Error	156.7480	36	0.4530				
Total	320458.1400	45					
Corregido Total	784.0990	44					

a. R Cuadrado = 0,800 (R Cuadrado ajustado = 0,756)

* Probabilidad critica $P < 0.05$

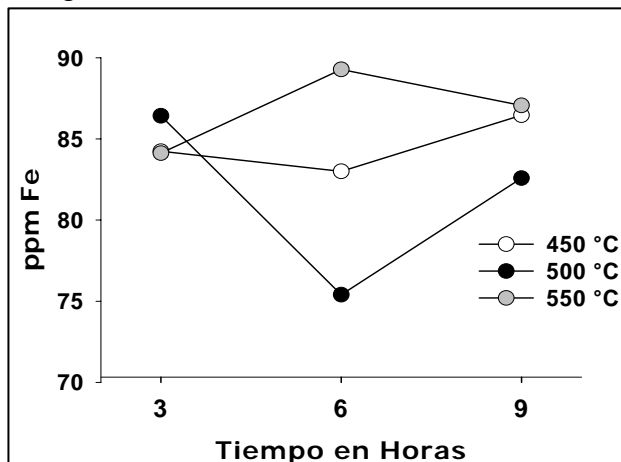
§ Basada en el test de Tukey Con probabilidad critica $P < 0.05$

La prueba a posteriori nos indica que para las tres temperaturas los niveles de hierro varían, para la temperatura de 500°C se obtiene con mejores resultados, seguidamente para la de 450° y por último para la de 550°C. En cuanto a los tiempos para 3 y 9 horas no se hallan diferencias significativas, es decir que en cualquiera de ellos se pueden medir confiablemente el hierro.

Tabla 16. DS, DSR, CV para Fe

H	Fe	SD	DSR	CV
	450°C			
3	84.2	1.78	0.0211	2.11
6	83.0	1.08	0.0130	1.30
9	86.5	1.38	0.0160	1.60
	500°C			
3	86.4	1.97	0.0228	2.28
6	75.4	2.44	0.0324	3.24
9	82.6	2.17	0.0263	2.63
	550°C			
3	84.1	1.74	0.0206	2.06
6	89.3	1.29	0.0145	1.45
9	87.1	2.55	0.0293	2.93

Figura 13. Gráfica Análisis de Varianza Fe



La tabla nos indica que los valores de las réplicas de las muestras presentan un grado de concordancia satisfactorio.

La Figura No. 13 muestra que los mejores resultados se dan a una temperatura de 550°C y 6 horas, aunque la diferencia es muy poca para cuando se trata a 500°C y 3 horas pues el rango de variación es pequeño; esto nos indica que se pueden reducir costos en energía y tiempo en el desarrollo del análisis sin perder confiabilidad en los resultados utilizando las condiciones de temperatura y tiempo de 500°C y 3 horas.

5.1.5 Manganeso: el análisis de los datos obtenidos experimentalmente se realizó mediante el uso del programa ANOVA SPSS 13.0, el cual arrojó la siguiente tabla:

Tabla 17. Resumen Análisis de Varianza Tipo MLG de 2 Factores para la variable Manganeso

Factores a Evaluar	Suma de Cuadrados Tipo III	G.L.	F Calculado	F	Probabilidad	Prueba A posteriori §
Modelo Corregido	88.8360	8	0.0020	1.5020	0.191	
Intercepto	56363.8840	1	0.4200	7621.3180	0.000	
Temperatura (factor A)	9.4150	2	0.0060	0.6370	0.535	
Horas (factor B)	26.2160	2	0.0000	1.7720	0.184	
Temperatura * Horas (A x B)	53.2050	4	0.0000	1.7990	0.151	
Error	266.2400	36	0.0000			
Total	56718.9600	45				
Corregido Total	355.0760	44				

a. R Cuadrado = 0,250 (R Cuadrado ajustado = 0,084)

* Probabilidad crítica $P < 0.05$

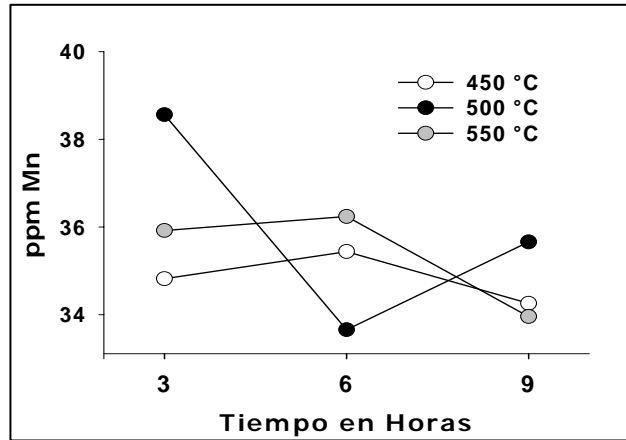
§ Basada en el test de Tukey Con probabilidad crítica $P < 0.05$

Valores bajos de F sugieren que la hipótesis nula es cierta, es decir que para la determinación del elemento las condiciones de temperatura y tiempo no proporcionan cambios significativos, es decir que en cualquier caso los resultados son confiables. De acuerdo con los resultados de la prueba a posteriori para el manganeso no existen diferencias significativas entre los factores a evaluar, en cualquiera de las tres temperaturas las lecturas se dan con la misma intensidad, al igual que ocurre con los tiempos de exposición de las muestras.

Tabla 18. DS, DSR, CV para Mn

Horas	Mn	SD	DSR	CV
	450°C			
3	34.8	3.28	0.0941	9.41
6	35.4	2.27	0.0640	6.40
9	34.3	2.70	0.0788	7.88
	500°C			
3	38.6	1.57	0.0407	4.07
6	33.7	3.49	0.104	10.4
9	35.7	2.55	0.0715	7.15
	550°C			
3	35.9	1.69	0.0471	4.71
6	36.2	2.17	0.0599	5.99
9	34.0	1.89	0.0556	5.56

Figura 14. Gráfica Análisis de Varianza Mn



Los valores obtenidos arrojan un alto grado de concordancia, las desviaciones estándares indican que los datos son precisos.

En la Figura No. 14 observamos que para la temperatura de 500°C a un tiempo de 3 horas se obtiene los mejores resultados de manganeso; mientras que para los otros casos los niveles disminuyen notoriamente.

5.1.6 Cobre: el análisis de los datos obtenidos experimentalmente se realizó mediante el uso del programa ANOVA SPSS 13.0, el cual arrojó la siguiente tabla:

Tabla 19. Resumen Análisis de Varianza Tipo MLG de 2 Factores para la variable Cobre.

Factores a Evaluar	Suma de Cuadrados Tipo III	G.L.	F Calculado	F	Probabilidad	Prueba A posteriori [§]
Modelo Corregido	13.3990	8	78.4190	3.6930	0.003 *	
Intercepto	174.5780	1	319674.0410	384.9790	0.000 *	
Temperatura (factor A)	4.4410	2	108.3640	4.8970	0.013 *	500°C = 450 °C > 550 °C
Horas (factor B)	3.8930	2	34.1800	4.2930	0.021 *	3 h = 6 h > 9 h
Temperatura * Horas (A x B)	5.0650	4	85.5660	2.7920	0.041 *	
Error	16.3250	36	4.3540			
Total	204.3020	45				
Corregido Total	29.7240	44				

a. R Cuadrado = 0,451 (R Cuadrado ajustado = 0,321)

* Probabilidad crítica $P < 0.05$

§ Basada en el test de Tukey Con probabilidad crítica $P < 0.05$

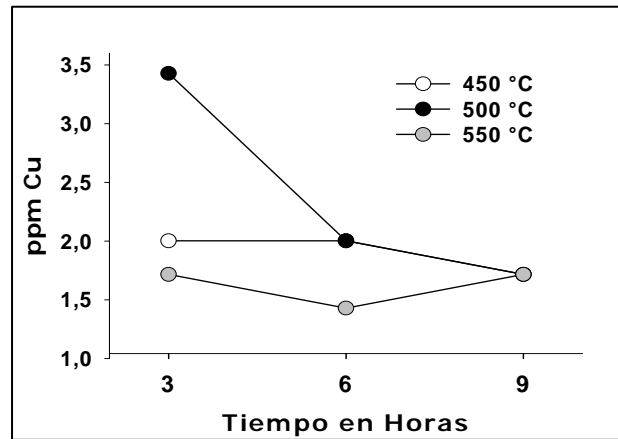
La prueba a posterior nos indica que para 450°C y 500°C los niveles de cobre se pueden detectar confiablemente, mientras que para 550°C se ven afectados por el aumento de temperatura.

Para los tiempos de exposición de las muestras, vemos que en 3 y 6 horas no se presenta ninguna variación, es decir que en cualquiera de éstos dos tiempos se pueden hacer las lecturas obteniendo resultados confiables. Para 9 horas los niveles de cobre se ven afectados por el aumento en el tiempo, lo cual podría indicarnos que al aumentar la exposición de la muestra al calor se volatiliza cierto porcentaje de cobre presente en la muestra.

Tabla 20. DS, DSR, CV para Cu

Horas	Cu	SD	DSR	CV
	450°C			
3	2.00	0.783	0.391	39.1
6	2.00	0.701	0.350	35.0
9	1.72	0.572	0.333	33.3
	500°C			
3	3.43	0.696	0.203	20.3
6	2.00	0.701	0.351	35.1
9	1.72	0.572	0.333	33.3
	550°C			
3	1.72	0.572	0.333	33.3
		0.002	0.0020	0.20
6	1.43	93	5	5
9	1.72	0.572	0.333	33.3

Figura 15. Gráfica Análisis de Varianza Cu



Los datos obtenidos para el cobre, nos muestran que existe poca dispersión entre ellos, lo cual indica que la precisión del método es buena.

En la Figura No. 15 es notorio que para 500°C y 3 horas se observan los niveles de cobre con mayor concentración que para los otros casos.

5.1.7 Zinc: el análisis de los datos obtenidos experimentalmente se realizó mediante el uso del programa ANOVA SPSS 13.0, el cual arrojó la siguiente tabla:

Tabla 21. Resumen Análisis de Varianza Tipo MLG de 2 Factores para la variable Zinc.

Factores a Evaluar	Suma de Cuadrados Tipo III	G.L.	F Calculado	F	Probabilidad	Prueba A posteriori [§]
Modelo Corregido	27.5600	8	1.6750	0.7530	0.645	
Intercepto	14666.5280	1	174.5780	3205.1760	0.000	
Temperatura (factor A)	5.7760	2	2.2200	0.6310	0.538	
Horas (factor B)	6.7890	2	1.9470	0.7420	0.483	
Temperatura * Horas (A x B)	14.9950	4	1.2660	0.8190	0.521	
Error	164.7320	36	0.4530			
Total	14858.8200	45				
Corregido Total	192.2920	44				

a. R Cuadrado = 0,143 (R Cuadrado ajustado = -0,047)

* Probabilidad crítica $P < 0.05$

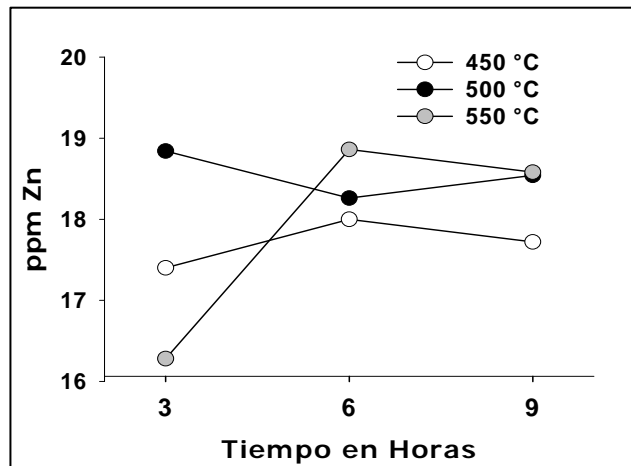
§ Basada en el test de Tukey Con probabilidad crítica $P < 0.05$

Valores bajos de F sugieren que la hipótesis nula es cierta, es decir que para la determinación del elemento las condiciones de temperatura y tiempo no proporcionan cambios significativos, es decir que en cualquier caso los resultados son confiables. De acuerdo con los resultados de la prueba a posteriori para el zinc no hay diferencias significativas entre los factores a evaluar, en cualquiera de las tres temperaturas las lecturas se dan con la misma intensidad, al igual que ocurre con los tiempos de exposición de las muestras.

Tabla 22. DS, DSR, CV para Zn

Horas	Zinc	SD	DSR	CV
	450°C			
3	17.4	1.57	0.0902	9.02
6	18.0	1.47	0.0817	8.17
9	17.7	1.73	0.0977	9.77
	500°C			
3	18.8	3.52	0.187	18.7
6	18.3	2.10	0.115	11.5
9	18.5	1.80	0.0973	9.73
	550°C			
3	16.3	1.46	0.0896	8.96
6	18.9	1.67	0.0884	8.84
9	18.6	0.917	0.0493	4.93

Figura 16. Gráfica Análisis de Varianza Zn



La Figura No. 16 nos indica que existe poca diferencia entre los valores obtenidos en dos condiciones, 500°C y 3 horas y 550°C y 6 horas, obteniéndose mejores resultados para el primer caso, 500°C y 3 horas. También observamos que al aumentar la temperatura, 550°C, a un tiempo de 3 horas se disminuyen notoriamente los niveles de zinc en la muestra.

5.1.8 Fósforo: el análisis de los datos obtenidos experimentalmente se realizó mediante el uso del programa ANOVA SPSS 13.0, el cual arrojó la siguiente tabla:

Tabla 23. Resumen Análisis de Varianza Tipo MLG de 2 Factores para la variable Fósforo.

Factores a Evaluar	Suma de Cuadrados Tipo III	G.L.	F Calculado	F	Probabilidad	Prueba A posteriori §
Modelo Corregido	0.0150	8	0.0020	22.8950	0.000 *	
Intercepto	0.4200	1	0.4200	5206.0960	0.000 *	
Temperatura (factor A)	0.0120	2	0.0060	76.9890	0.000 *	550°C > 500 °C = 450 °C
Horas (factor B)	0.0010	2	0.0000	3.8180	0.031 *	9 h > 3 h = 6 h
Temperatura * Horas (A x B)	0.0020	4	0.0000	5.3860	0.002 *	
Error	0.0030	36	0.0000			
Total	0.4370	45				
Corregido Total	0.0180	44				

a. R Cuadrado = 0,836 (R Cuadrado ajustado = 0,799)

* Probabilidad crítica $P < 0.05$

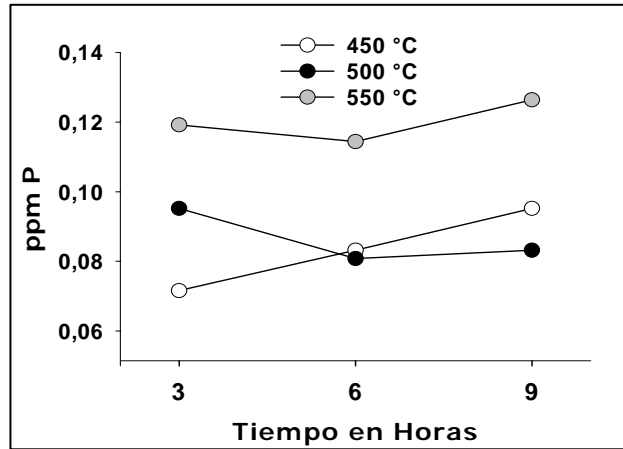
§ Basada en el test de Tukey Con probabilidad crítica $P < 0.05$

El análisis nos arroja que la temperatura más indicada para obtener mejores resultados es 550°C a un tiempo de 9 horas, y que para los otros dos casos se obtiene resultados con menor intensidad, pero sin ninguna diferencia significativa entre ellos.

Tabla 24. DS, DSR, CV para P

Horas	Fósforo	SD	DSR	CV
	450			
3	0.072	0.00699	0.0971	9.71
6	0.083	0.00588	0.0708	7.08
9	0.095	0.00588	0.0619	6.19
	500			
3	0.0952	0.00588	0.0618	6.18
6	0.0808	0.00588	0.0728	7.28
9	0.0832	0.00588	0.0707	7.07
	550			
3	0.119	0.00960	0.0807	8.07
6	0.114	0.0118	0.104	10.4
9	0.126	0.0118	0.0937	9.37

Figura 17 Gráfica Análisis de Varianza P



En la Figura No. 17 es claro que se obtienen mejores resultados al tratar la muestra a una temperatura de 550°C a cualquier tiempo, aunque la diferencia con los valores obtenidos cuando las condiciones son de 500°C y 3 horas es muy pequeña, lo cual podría reducirnos costos en energía y ahorro en tiempo del análisis si se trataran bajo éstos dos últimos parámetros. También se observa que el comportamiento de respuesta del fósforo para las temperaturas de 500°C y 550°C es el mismo, en los dos casos tienen la misma tendencia respecto a la variación en el tiempo.

5.2 DIGESTIÓN HÚMEDA

5.2.1 Resultado Anova

Tabla 25. Análisis de varianza de un factor para las variables

		Suma de Cuadrados	G.L.	Media Cuadrada	F	P Probabilidad	
Ca	Entre grupos	0.01297	2	0.006487	36.037	0.0000	**
	Dentro de los grupos	0.00216	12	0.000180			
	Total	0.01513	14				
Mg	Entre grupos	0.00001	2	0.000007	0.250	0.7828	
	Dentro de los grupos	0.00032	12	0.000027			
	Total	0.00033	14				
K	Entre grupos	0.00300	2	0.001500	12.857	0.0010	**
	Dentro de los grupos	0.00140	12	0.000117			
	Total	0.00440	14				
Fe	Entre grupos	0.26908	2	0.134540	121.572	0.0000	**
	Dentro de los grupos	0.01328	12	0.001107			
	Total	0.28236	14				
Mn	Entre grupos	0.16668	2	0.083340	19.579	0.0002	**
	Dentro de los grupos	0.05108	12	0.004257			
	Total	0.21776	14				
Cu	Entre grupos	0.00028	2	0.000140	0.792	0.4751	
	Dentro de los grupos	0.00212	12	0.000177			
	Total	0.00240	14				

		Suma de Cuadrados	G.L.	Media Cuadrada	F	P Probabilidad	
Zn	Entre grupos	0.00081	2	0.000407	2.905	0.0936	
	Dentro de los grupos	0.00168	12	0.000140			
	Total	0.00249	14				
P	Entre grupos	0.00001	2	0.000006	6.000	0.0156	**
	Dentro de los grupos	0.00001	12	0.000001			
	Total	0.00002	14				
** Probabilidad critica		$P < 0.01$					

5.2.2 Prueba A posteriori

Tabla 26. Promedio, Desviación estándar y error estándar para el factor cantidad de mezcla. Superíndices muestran subgrupos formados según Prueba A posteriori basados en el test de Tukey con $P < 0,05$

Variable	Cantidad de mezcla		Media	Desviación Estándar	Error Estándar
Ca	6	a	0.8580	0.0110	0.0049
	8	b	0.8920	0.0084	0.0037
	10	c	0.8200	0.0187	0.0084

Variable	Cantidad de mezcla		Media	Desviación Estándar	Error Estándar
Mg*	6		0.0560	0.0055	0.0024
	8		0.0580	0.0045	0.0020
	10		0.0560	0.0055	0.0024
K	6	a	0.3100	0.0122	0.0055
	8	a	0.3100	0.0100	0.0045
	10	b	0.2800	0.0100	0.0045
Fe	6	a	0.6980	0.0377	0.0169
	8	b	0.3700	0.0406	0.0182
	10	c	0.5400	0.0158	0.0071
Mn	6	a	0.5100	0.1030	0.0460
	8	b	0.2520	0.0217	0.0097
	10	c	0.3900	0.0412	0.0184
Cu*	6		0.0720	0.0164	0.0073
	8		0.0640	0.0114	0.0051
	10		0.0740	0.0114	0.0051
Zn*	6		0.1100	0.0141	0.0063
	8		0.1180	0.0130	0.0058
	10		0.1000	0.0071	0.0032

Variable	Cantidad de mezcla		Media	Desviación Estándar	Error Estándar
P	6	a	0.0044	0.0009	0.0004
	8	a,b	0.0048	0.0008	0.0004
	10	b	0.0064	0.0011	0.0005
* No presentaron diferencias significativas según ANOVA con $P < 0,05$ a,b,c subgrupos formados según test de Tukey					

El análisis de varianza resume el conocimiento acerca de la variación en las observaciones del experimento, Para el análisis de digestión húmeda se utilizó el programa de ANOVA para un factor, en éste caso el volumen de la mezcla ácida empleado. El programa tiene un porcentaje de confiabilidad del 99%. La suma de cuadrados es una medida de cuanto se ajusta el modelo a los datos observados. El estadístico F se usa para probar una hipótesis del modelo, Los valores de F altos sugieren rechazo de la hipótesis nula, lo cual nos muestra que los tratamientos difieren respecto a las cantidades de mezcla ácida a las cuales se trate la muestra. La prueba de significancia se realiza para saber que tan significativa es la prueba estadística, éste nivel de significancia es la probabilidad de exceder el valor del estadístico de prueba bajo las condiciones de la hipótesis nula. Valores bajos de F sugieren que la hipótesis nula es cierta, es decir que para la determinación del elemento las cantidades de mezcla ácida no proporcionan cambios significativos, es decir que en cualquier caso los resultados son confiables. La prueba F puede darse como significativa en el nivel de $P < 0.01$ y por lo tanto la hipótesis nula será rechazada. La prueba a posteriori se realiza mediante el método de Tukey, que desarrolla un procedimiento que proporciona una tasa con respecto al experimento, para las comparaciones en pares de todas las medidas de tratamiento, que se usan para tener intervalos de confianza simultáneos de $100(1-\alpha) \%$, para nuestro caso 99% de confiabilidad.

Los resultados indican que para Ca, K, Fe, Mn y P, la hipótesis nula se rechaza, por lo tanto las cantidades de mezcla ácida van a marcar una diferencia significativa en los valores de respuesta.

Para cada elemento, la cantidad de mezcla ácida que se debe utilizar para el tratamiento se determina con los valores de desviación estándar y error estándar, los cuales indican la precisión del método.

Gráficas del Análisis de Varianza:

Figura 18. Gráfica Análisis de Varianza Ca

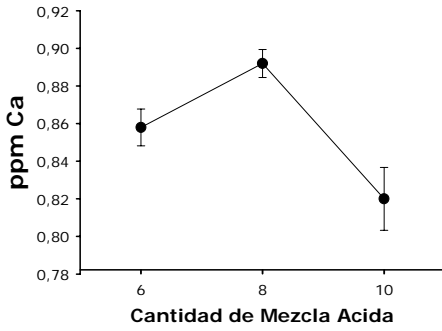


Figura 19. Gráfica Análisis de Varianza Mg

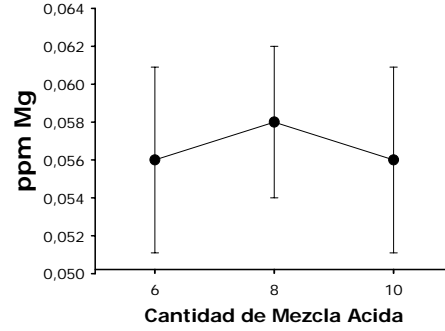


Figura 20. Gráfica Análisis de Varianza K

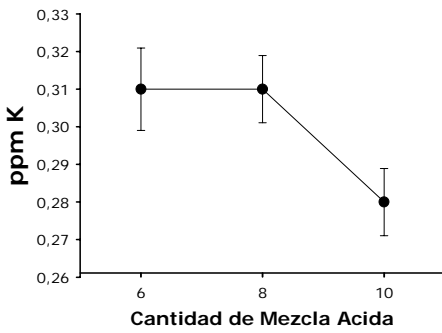


Figura 21. Gráfica Análisis de Varianza Fe

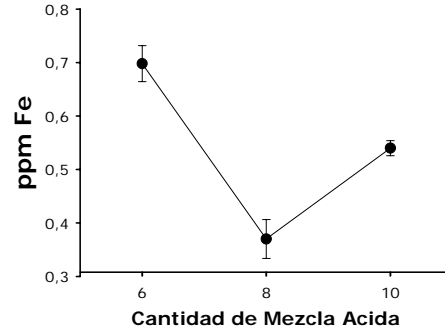


Figura 22. Gráfica Análisis de Varianza Mn

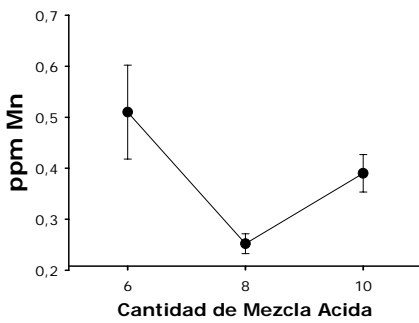


Figura 23. Gráfica Análisis de Varianza Cu

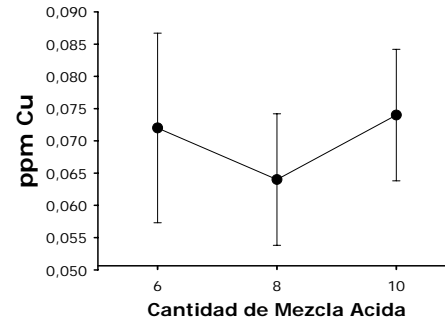


Figura 24. Gráfica Análisis de Varianza Zn

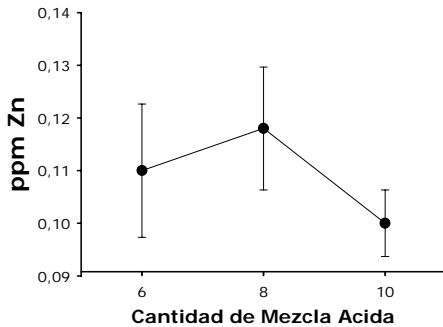
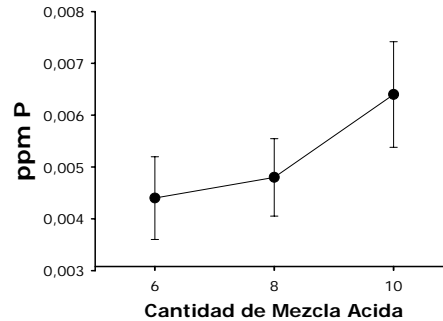


Figura 25. Gráfica Análisis de Varianza P



Para cada elemento se indican las cantidades de mezcla en orden de mayor a menor que proporcionan los mejores resultados: Ca: 8 > 6 > 10 mL; K: 8 = 10 > 6 mL; Fe: 10 > 6 > 8 mL; Mn: 8 > 10 > 6 y P: 8 > 6 > 10 mL, tal como lo indican las gráficas y los análisis de las tablas. Los demás elementos, Mg, Cu y Zn, no presentan diferencias significativas, es decir, se puede emplear cualquier cantidad de mezcla y los resultados van a ser satisfactorios y confiables en cualquier caso.

6. VALIDACIÓN

La validación se realizó en el Laboratorio Químico de Suelos sobre el método elegido después de haberse hecho los respectivos análisis estadísticos; la muestra que se utilizó fue el patrón de tejido vegetal.

Antes de realizarse la validación del método se realizaron las respectivas calibraciones de los equipos y el material utilizado.

6.1. EQUIPOS

- ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA Perkin Elmer 3110
- HORNO ELE INTERNACIONAL
Calibración: CM Cía. Ltda. Calibración y Mantenimiento de Equipos
Fecha de verificación: 200/02/08
Informe IV # 5213
Elaboró: Carlos Mogollón
- ESPECTROFOTÓMETRO PERKIN ELMER MODELO 35
Calibración: CM Cía. Ltda. Calibración y Mantenimiento de Equipos
Fecha de verificación: 200/02/08
Informe IV # 5214
Elaboró: Carlos Mogollón
- BALANZA ANALÍTICA Boeco Germany
- MOLINO ELECTRICO IKA Universal mühle M20
- ESTUFA 110 MEMMERQT Typ U50
- CABINA EXTRACTORA DE GASES. Multingeniería Ltda.
- HORNO MODELO D8 SERIE 2060

Calibración: CM Cía. Ltda. Calibración y Mantenimiento de Equipos

Fecha de verificación: 200/02/08

Informe IV # 5204

Elaboró: Carlos Mogollón

- MUFLA MODELO # M25-2^a. SERIAL #M1-6979
- MANTA DE CALENTAMIENTO RCT BASIC IKA LABORTHNIK

6.2. MATERIAL VOLUMÉTRICO

Cuando se maneja material volumétrico se debe tener en cuenta la limpieza, especificaciones y calibración. El material debe verificarse periódicamente para tener la seguridad de que los volúmenes medidos son suficientemente exactos para la confiabilidad de los resultados. Esta operación se realiza pesando la cantidad de agua pura contenida o vertida a una determinada temperatura y calculando el volumen correspondiente.

6.2.1 Material Clase A

- Balones aforados de 100 mL. Marca: Brand. +/- 0.10 mL. 20°C.
- Balones aforados de 100 mL. Marca: Pyrex. +/- 0.8 mL. 20°C.
- Balones aforados de 50 mL. Marca: Brand. +/- 0.06 mL. 20°C.
- Pipetas de 10 mL. Marca: Brand. +/- 0.02 mL. 20°C.
- Pipetas de 2 mL. Marca: Brand. +/- 0.001 mL. 20°C.
- Pipetas de 1 mL. Marca: Brand. +/- 0.007 mL. 20°C.
- Pipetas de 1 mL. Marca: Brand. +/- 0.01 mL. 20°C.
- Bureta de 50 mL. Marca: Brand. +/- 0.1 mL. 20°C.

6.2.2 Verificación del Material Volumétrico

Tabla 27. Verificación material volumétrico

No.	Pipeta 1 mL	Pipeta 2 mL	Pipeta 5 mL	Pipeta 10 mL	Balón 50 mL	Balón 100mL
1	0.9884	1.9863	4.9949	9.9672	49.8148	99.1919
2	0.9886	1.9867	4.9945	9.9672	49.8145	99.1918
3	0.9894	1.9865	4.9943	9.9678	49.8143	99.1918
4	0.9895	1.9857	4.9948	9.9674	49.8140	99.1923
5	0.9884	1.9864	4.9941	9.9671	49.8145	99.1919
6	0.9888	1.9865	4.9942	9.9675	49.8145	99.1924
7	0.9897	1.9862	4.9945	9.9674	49.8144	99.1919
8	0.9897	1.9863	4.9944	9.9674	49.8143	99.1919
9	0.9886	1.9862	4.9945	9.9673	49.8140	99.1920
10	0.9888	1.9863	4.9945	9.9675	49.8145	99.1921
Media	0.9890	1.9863	4.9945	9.9674	49.8144	99.1920
V=	0.9918	1.9919	5.0086	9.9956	49.9554	99.4727

$$V (20^{\circ}\text{C})= M * Z$$

V= volumen

M= media

Z= factor de conversión= 1.00283

6.3. ANÁLISIS DE VARIANZA CON EL PROGRAMA VALIDAR 1:1

Se utilizó una aplicación de Excel llamado validar 1:1, que se basa en los parámetros estadísticos de acuerdo a ANOVA. Estos parámetros se usan para la interpretación y aplicación de los conceptos que define las características del

método analítico que esta siendo validado. En este diseño se calcula simultáneamente el error sistemático, el límite de detección, límite de cuantificación y también determina si se cumple con las metas de precisión en el laboratorio para el método que se esta validando. [29]

Después del análisis estadístico realizado por el software se obtuvieron los siguientes resultados para cada elemento:

6.3.1 Calcio

Tabla 28. Gran Media Corregida (GMC)

							Media
SOL. No	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	X (GMC)
BK1	0,090	0,110	0,100	0,080	0,080	0,110	0,095
BK2	0,080	0,090	0,110	0,080	0,110	0,100	
0.9C	3,100	3,120	3,080	3,090	3,100	3,110	3,100
0.09C	0,430	0,460	0,530	0,450	0,530	0,480	0,480
M1	0,990	1,000	1,030	1,060	1,020	1,020	1,020
M2	3,320	3,360	3,340	3,300	3,360	3,280	3,327
M1+A1	1,090	1,100	1,140	1,000	1,110	1,130	1,095
M2+A2	3,280	3,250	3,270	3,280	3,270	3,000	3,225

Donde BK1 y BK2 son los blancos enriquecidos, 0.9C y 0.09C son las muestras del 90% y 9% de la concentración más alta de la curva de calibración del Ca, M1 y M2 son las dos muestras analizadas, A1 y A2 son los adicionados y GMC es la gran media corregida.

El análisis de varianza identifica fuentes de variabilidad y permite estimar la desviación estándar total. Se utiliza para obtener dos parámetros estadísticos, las medias cuadráticas intraserie e interserie, Mo y M1, respectivamente.

Tabla 29. Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad

ANALISIS DE VARIANZA FUENTE DE VARIABILIDAD									
SOLUCION		Suma de los Cuadrados			Grados de Libertad			Cuadrados Medios	Dentro lotes Mo
		Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes GL1	Dentro del lote GLo	Total GLt	Entre lotes M1	
TESTIGO	1 Y 2	0,0011	0,0008	0,0019	5	6	11	0,0002	0,0001333
0.9C	3	0,0010	0,0000	0,0010	5	0	5	0,0002	-
0.09C	4	0,0088	0,0000	0,0088	5	0	5	0,0018	-
M1	5	0,0030	0,0000	0,0030	5	0	5	0,0006	-
M2	6	0,0053	0,0000	0,0053	5	0	5	0,0011	-
M1+A1	7	0,0125	0,0000	0,0125	5	0	5	0,0025	-
M2+A2	8	0,0614	0,0000	0,0614	5	0	5	0,0123	-

SQ es la suma de cuadrados, SQ1 es la suma de cuadrados entre lotes y SQ2 la suma de cuadrados dentro de lotes, SQt es la suma de cuadrados total.

Tabla 30. Desviación Estándar

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES.							
	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M ₀	0,0001333	-	-	-	-	-	-
M ₁	0,00022	0,00020	0,00176	0,00060	0,00251	0,00107	0,01227
DS _d	0,01155	-	-	-	-	-	-
DS _e	0,01483	0,01414	0,04195	0,02449	0,05010	0,03266	0,11077
GMC	0,095	3,100	0,480	1,020	1,095	3,327	3,225

DS_d es la desviación estándar dentro de lotes y DS_e es la desviación estándar entre lotes.

Para determinar la precisión del método se verifica si las desviaciones estándar son aceptadas, como se muestra en la tabla 31.

St es la desviación estándar total, VMI es el valor mínimo de interés y W es la meta a alcanzar.

- Exactitud

La exactitud se calcula mediante el análisis de los adicionados (M1+A1 y M2+A2) durante seis días. Para la preparación de los adicionados se prepararon dos muestras patrón de 1.0 y 3.0 ppm de Ca. Se utilizaron 0.5 mL de éstas soluciones por separado y se llevaron a 10 mL con las muestras M1 y M2 respectivamente.

Tabla 31. Verificación de las Desviaciones Estándar

Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 0,5	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
DSt = DSe , (DSt = DSd) para el testigo	DSd	DSe	DSe	DSe	DSe	DSe	DSe
	0,0115	0,0141	0,0420	0,0245	0,0501	0,0327	0,1108
$DSt^2 = DSe^2 + DSd^2$	0,0004	0,0002	0,0018	0,0006	0,0025	0,0011	0,0123
DSt	0,0188	0,0141	0,0420	0,0245	0,0501	0,0327	0,1108
Concentración (GMC)	0,0950	3,1000	0,4800	1,0200	1,0950	3,3267	3,2250
W (meta a alcanzar) 0.05 X GMC 0.25 X VMI	0,0048	0,1550	0,0240	0,0510	0,0548	0,1663	0,1613
	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250
W	0,1250	0,1550	0,1250	0,1250	0,1250	0,1663	0,1613
St < W ?	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

Los valores de recuperación, R, para los adicionados A1 y A2 se hallan mediante cálculos estequiométricos partiendo de los valores conocidos de los patrones y los volúmenes utilizados.

Es necesario demostrar que el promedio de las recuperaciones no difiere significativamente, con un nivel de probabilidad del 0.05%, es decir, del 95-105% de la recuperación esperada, d.

$$d = v(SM - U) / (v + V)$$

Donde v es el volumen del adicionado, V es el volumen de la muestra, SM es la concentración de muestra adicionada y U concentración de la muestra natural.

A1. R= 0.08 y d = 0.01

A2. R= - 0.10 y d = -0.06

La recuperación, R, es aceptable si $0.95 \leq \frac{R}{d} \leq 1.05$

En caso de que R no se encuentre en el rango aceptable existe un criterio de aceptación para los valores que se encuentran por encima y por debajo de los límites (1.05-0.95):

$$R \geq 0.95d - \frac{s * tm - 1}{\sqrt{m}} \quad (\text{para } \frac{R}{d} \leq 0.95) \quad (\text{Ec.1})$$

$$R \leq 1.05d + \frac{s * tm - 1}{\sqrt{m}} \quad (\text{para } \frac{R}{d} \geq 1.05) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde s es la desviación estándar de los adicionados, t es el valor de la t de Student y m es el número de mediciones.

Para encontrar la recuperación de los adicionados se utilizó la Ec. 2 en ambos casos, R de A1 = $0.08 \leq 0.11$ y R de A2 = $-0.10 \leq 0.29$, por lo tanto la recuperación es aceptable en los dos casos. Según este criterio la exactitud de A1 es 12.5% y la de A2 es 60%.

- Límite de Detección: se determinó mediante el análisis de un estándar 12 veces (blanco enriquecido) de concentración 0.1 ppm.

$$LD = C_{\text{PROM}} + 3 * s = 0.095 + (3 * 0.01314) = 0.1344$$

Donde C_{PROM} es la concentración promedio del blanco y s es la desviación estándar de los resultados obtenidos para los doce estándares.

- Límite de cuantificación

$$LC = C_{\text{PROM}} + 10 * s = 0.095 + (10 * 0.01314) = 0.2264$$

6.3.2 Magnesio

Tabla 32. Gran Media Corregida (GMC)

							Media
SOL. No	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	X (GMC)
BK1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,016
BK2	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	
0.9C	0,300	0,310	0,300	0,300	0,310	0,300	0,303
0.09C	0,060	0,060	0,050	0,050	0,060	0,060	0,057
M1	0,070	0,070	0,070	0,080	0,070	0,070	0,072
M2	0,280	0,260	0,270	0,260	0,280	0,260	0,268
M1+A1	0,100	0,110	0,090	0,090	0,120	0,110	0,103
M2+A2	0,300	0,300	0,290	0,300	0,290	0,300	0,297

Tabla 33. Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad

ANALISIS DE VARIANZA FUENTE DE VARIABILIDAD									
SOLUCION	Suma de los Cuadrados			Grados de Libertad			Cuadrados Medios	Dentro del lote Mo	
	Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes GL1	Dentro del lote GLo	Total GLt	Entre lotes M1		
TESTIGO	1 Y 2	0,0000	0,0003	0,0003	5	6	11	0,0000	0,0000417
0.9C	3	0,0001	0,0000	0,0001	5	0	5	0,0000	-
0.09C	4	0,0001	0,0000	0,0001	5	0	5	0,0000	-
M1	5	0,0001	0,0000	0,0001	5	0	5	0,0000	-
M2	6	0,0005	0,0000	0,0005	5	0	5	0,0001	-
M1+A1	7	0,0007	0,0000	0,0007	5	0	5	0,0001	-
M2+A2	8	0,0001	0,0000	0,0001	5	0	5	0,0000	-

Tabla 34. Desviación Estándar

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES							
	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M ₀	0,0000417	-	-	-	-	-	-
M ₁	0,00001	0,00003	0,00003	0,00002	0,00015	0,00010	0,00003
S _d	0,00645	-	-	-	-	-	-
S _e	0,00289	0,00516	0,00516	0,00408	0,01211	0,00983	0,00516
GMC	0,016	0,303	0,057	0,072	0,103	0,268	0,297

▪ Exactitud

Para la preparación de los adicionados se prepararon dos muestras patrón de 0.5 y 0.2 ppm de Mg. Se utilizaron 0.5 mL de éstas soluciones por separado y se llevaron a 10 mL con las muestras M1 y M2 respectivamente.

A1. R= 0.03 y d = 0.02

A2. R= 0.03 y d = 0.01

Para encontrar la recuperación de los adicionados se utilizó la Ec. 2 en ambos casos, R de A1 = $0.03 \leq 0.07$ y R de A2 = $0.03 \leq 0.03$, por lo tanto la recuperación es aceptable en los dos casos. Según este criterio la exactitud de A1 es 66.7% y la de A2 es 33.3%.

Tabla 35. Verificación de las Desviaciones Estándar

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES								
Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 0,05	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2	
St = Se , (St = Sd) para el testigo	Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se	
	0,0065	0,0052	0,0052	0,0041	0,0121	0,0098	0,0052	
$St^2 = Se^2 + Sd^2$	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	
St	0,0071	0,0052	0,0052	0,0041	0,0121	0,0098	0,0052	
Concentración (GMC)	0,0158	0,3033	0,0567	0,0717	0,1033	0,2683	0,2967	
W (meta a alcanzar)	0.05 X GMC	0,0008	0,0152	0,0028	0,0036	0,0052	0,0134	0,0148
	0.25 X VMI	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
W		0,0125	0,0152	0,0125	0,0125	0,0125	0,0134	0,0148
St < W ?	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

▪ Límite de Detección

$$LD = C_{\text{PROM}} + 3 * s = 0.016 + (3 * 0.051) = 0.0312$$

▪ Límite de Cuantificación

$$LC = C_{\text{PROM}} + 10 * s = 0.016 + (10 * 0.0051) = 0.0673$$

6.3.3 Potasio

Tabla 36. Gran Media Corregida (GMC)

							Media
SOL. No	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	X (GMC)
BK1	0,220	0,240	0,260	0,260	0,240	0,250	0,248
BK2	0,240	0,220	0,240	0,260	0,260	0,290	
0.9C	1,460	1,480	1,470	1,480	1,450	1,470	1,468
0.09C	0,480	0,490	0,480	0,510	0,490	0,510	0,493
M1	0,380	0,380	0,370	0,380	0,380	0,390	0,380
M2	1,290	1,250	1,300	1,310	1,290	1,310	1,292
M1+A1	0,450	0,440	0,470	0,450	0,430	0,450	0,448
M2+A2	1,310	1,300	1,340	1,350	1,340	1,350	1,332

Tabla 37. Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad

ANALISIS DE VARIANZA FUENTE DE VARIABILIDAD									
SOLUCION		Suma de los Cuadrados			Grados de Libertad			Cuadrados Medios	Dentro del lote Mo
		Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes GL1	Dentro del lote GLo	Total GLt	Entre lotes M1	
TESTIGO	1 Y 2	0,0026	0,0016	0,0042	5	6	11	0,0005	0,0002667
0.9C	3	0,0007	0,0000	0,0007	5	0	5	0,0001	-
0.09C	4	0,0009	0,0000	0,0009	5	0	5	0,0002	-
M1	5	0,0002	0,0000	0,0002	5	0	5	0,0000	-
M2	6	0,0025	0,0000	0,0025	5	0	5	0,0005	-
M1+A1	7	0,0009	0,0000	0,0009	5	0	5	0,0002	-
M2+A2	8	0,0023	0,0000	0,0023	5	0	5	0,0005	-

Tabla 38. Desviación Estándar

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES							
	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M ₀	0,0002667	-	-	-	-	-	-
M ₁	0,00051	0,00014	0,00019	0,00004	0,00018	0,00050	0,00046
S _d	0,01633	-	-	-	-	-	-
S _e	0,02266	0,01169	0,01366	0,00632	0,01329	0,02229	0,02137
GMC	0,248	1,468	0,493	0,380	0,448	1,292	1,332

Tabla 39. Verificación de las Desviaciones Estándar

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES								
Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 0,2	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2	
St = Se , (St = Sd) para el testigo	Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se	
	0,0163	0,0117	0,0137	0,0063	0,0133	0,0223	0,0214	
$St^2 = Se^2 + Sd^2$	0,0008	0,0001	0,0002	0,0000	0,0002	0,0005	0,0005	
St	0,0279	0,0117	0,0137	0,0063	0,0133	0,0223	0,0214	
Concentración (GMC)	0,2483	1,4683	0,4933	0,3800	0,4483	1,2917	1,3317	
W (meta a alcanzar)	0.05 X GMC	0,0124	0,0734	0,0247	0,0190	0,0224	0,0646	0,0666
	0.25 X VMI	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
W		0,0500	0,0734	0,0500	0,0500	0,0500	0,0646	0,0666

- Exactitud

Para la preparación de los adicionados se prepararon dos muestras patrón de 1.5 y 0.5 ppm de K. Se utilizaron 0.5 mL de éstas soluciones por separado y se llevaron a 10 mL con las muestras M1 y M2 respectivamente.

A1. $R = 0.07$ y $d = 0.06$

A2. $R = 0.04$ y $d = 0.04$

Para encontrar la recuperación de los adicionados se utilizó la Ec. 2 en A1 y la Ec. 1 en A2, dando como resultado R de A1 = $0.07 \leq 0.11$ y R de A2 = $0.04 \geq -0.052$, por lo tanto la recuperación es aceptable en los dos casos. Según este criterio la exactitud de A1 es 85.7% y la de A2 es 100%.

- Límite de Detección

$$LD = C_{\text{PROM}} + 3 * s = 0.248 + (3 * 0.0194) = 0.3062$$

- Límite de cuantificación

$$LC = C_{\text{PROM}} + 10 * s = 0.248 + (10 * 0.0194) = 0.442$$

6.3.4 Hierro

Tabla 40. Gran Media Corregida (GMC)

							Media
SOL. No	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	X (GMC)
BK1	0,100	0,130	0,120	0,130	0,110	0,140	0,122
BK2	0,140	0,110	0,130	0,120	0,130	0,100	
0.9C	3,020	3,030	3,050	3,020	3,020	3,020	3,027
0.09C	0,400	0,400	0,410	0,450	0,420	0,400	0,413
M1	0,340	0,370	0,350	0,370	0,450	0,440	0,387
M2	3,680	3,670	3,670	3,650	3,640	3,690	3,667
M1+A1	0,520	0,440	0,510	0,520	0,500	0,480	0,495
M2+A2	3,700	3,700	3,690	3,680	3,680	3,700	3,692

Tabla 41. Desviación Estándar

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES							
	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M ₀	0,0003500	-	-	-	-	-	-
M ₁	0,00001	0,00015	0,00039	0,00219	0,00095	0,00035	0,00010
S _d	0,01871	-	-	-	-	-	-
S _e	0,00365	0,01211	0,01966	0,04676	0,03082	0,01862	0,00983
GMC	0,122	3,027	0,413	0,387	0,495	3,667	3,692

Tabla 42. Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad

ANALISIS DE VARIANZA FUENTE DE VARIABILIDAD									
SOLUCION		Suma de los Cuadrados			Grados de Libertad			Cuadrados Medios	Dentro del lote Mo
		Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes GL1	Dentro del lote GLo	Total GLt	Entre lotes M1	
TESTIGO	1 Y 2	0,0001	0,0021	0,0022	5	6	11	0,0000	0,0003500
0.9C	3	0,0007	0,0000	0,0007	5	0	5	0,0001	-
0.09C	4	0,0019	0,0000	0,0019	5	0	5	0,0004	-
M1	5	0,0109	0,0000	0,0109	5	0	5	0,0022	-
M2	6	0,0017	0,0000	0,0017	5	0	5	0,0003	-
M1+A1	7	0,0047	0,0000	0,0047	5	0	5	0,0009	-
M2+A2	8	0,0005	0,0000	0,0005	5	0	5	0,0001	-

Tabla 43. Verificación de las Desviaciones Estándar

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES								
Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 0,5	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2	
St = Se , (St = Sd) para el testigo	Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se	
	0,0187	0,0121	0,0197	0,0468	0,0308	0,0186	0,0098	
$St^2 = Se^2 + Sd^2$	0,0004	0,0001	0,0004	0,0022	0,0009	0,0003	0,0001	
St	0,0191	0,0121	0,0197	0,0468	0,0308	0,0186	0,0098	
Concentración (GMC)	0,1217	3,0267	0,4133	0,3867	0,4950	3,6667	3,6917	
W (meta a alcanzar)	0.05 X GMC	0,0061	0,1513	0,0207	0,0193	0,0248	0,1833	0,1846
	0.25 X VMI	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250
W	0,1250	0,1513	0,1250	0,1250	0,1250	0,1833	0,1846	
St < W ?	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	

- Exactitud

Para la preparación de los adicionados se prepararon dos muestras patrón de 2.0 y 3.0 ppm de Fe. Se utilizaron 0.5 mL de éstas soluciones por separado y se llevaron a 10 mL con las muestras M1 y M2 respectivamente.

1. $R = 0.11$ y $d = 0.08$

2. $R = 0.03$ y $d = 0.03$

Para encontrar la recuperación de los adicionados se utilizó la Ec. 2 en A1 y la Ec. 1 en A2, dando como resultado R de A1 = $0.11 \leq 0.21$ y R de A2 = $0.03 \geq -0.37$, por lo tanto la recuperación es aceptable en los dos casos. Según este criterio la exactitud de A1 es 72.7% y la de A2 es 100%.

- Límite de Detección

$$LD = C_{\text{PROM}} + 3 * s = 0.122 + (3 * 0.0140) = 0.164$$

- Límite de cuantificación

$$LC = C_{\text{PROM}} + 10 * s = 0.122 + (10 * 0.0140) = 0.262$$

6.3.5 Manganeso

Tabla 44. Gran Media Corregida (GMC)

							Media
SOL. No	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	X (GMC)
BK1	0,100	0,100	0,080	0,110	0,100	0,090	0,097
BK2	0,080	0,100	0,100	0,090	0,110	0,100	
0.9C	2,000	2,010	2,000	2,020	2,000	2,030	2,010
0.09C	0,100	0,130	0,120	0,100	0,090	0,090	0,105
M1	0,280	0,290	0,280	0,230	0,230	0,290	0,267
M2	2,670	2,600	2,660	2,670	2,630	2,650	2,647
M1+A1	0,320	0,330	0,340	0,370	0,350	0,350	0,343
M2+A2	2,640	2,580	2,630	2,650	2,600	2,610	2,618

Tabla 45. Desviación Estándar

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES							
	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M ₀	0,0001167	-	-	-	-	-	-
M ₁	0,00007	0,00016	0,00027	0,00083	0,00031	0,00075	0,00070
S _d	0,01080	-	-	-	-	-	-
S _e	0,00856	0,01265	0,01643	0,02875	0,01751	0,02733	0,02639
GMC	0,097	2,010	0,105	0,267	0,343	2,647	2,618

Tabla 46. Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad

ANALISIS DE VARIANZA FUENTE DE VARIABILIDAD									
SOLUCION		Suma de los Cuadrados			Grados de Libertad			Cuadrados Medios	Dentro del lote Mo
		Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes GL1	Dentro del lote GLo	Total GLt	Entre lotes M1	
TESTIGO	1 Y 2	0,0004	0,0007	0,0011	5	6	11	0,0001	0,0001167
0.9C	3	0,0008	0,0000	0,0008	5	0	5	0,0002	-
0.09C	4	0,0014	0,0000	0,0014	5	0	5	0,0003	-
M1	5	0,0041	0,0000	0,0041	5	0	5	0,0008	-
M2	6	0,0037	0,0000	0,0037	5	0	5	0,0007	-
M1+A1	7	0,0015	0,0000	0,0015	5	0	5	0,0003	-
M2+A2	8	0,0035	0,0000	0,0035	5	0	5	0,0007	-

Tabla 47. Verificación de las Desviaciones Estándar

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES							
Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 0,3	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
St = Se , (St = Sd) para el testigo	Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se
	0,0108	0,0126	0,0164	0,0288	0,0175	0,0273	0,0264
St ² = Se ² + Sd ²	0,0002	0,0002	0,0003	0,0008	0,0003	0,0007	0,0007
St	0,0138	0,0126	0,0164	0,0288	0,0175	0,0273	0,0264
Concentración (GMC)	0,0967	2,0100	0,1050	0,2667	0,3433	2,6467	2,6183
W (meta a alcanzar)	0.05 X GMC	0,0048	0,1005	0,0053	0,0133	0,0172	0,1323
	0.25 X VMI	0,0750	0,0750	0,0750	0,0750	0,0750	0,0750
W		0,0750	0,1005	0,0750	0,0750	0,0750	0,1323
St < W ?	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

- Exactitud

Para la preparación de los adicionados se prepararon dos muestras patrón de 0.5 y 0.2 ppm de Mn. Se utilizaron 0.5 mL de éstas soluciones por separado y se llevaron a 10 mL con las muestras M1 y M2 respectivamente.

A1. $R = 0.08$ y $d = 0.03$

A2. $R = 0.03$ y $d = 0.02$

Para encontrar la recuperación de los adicionados se utilizó la Ec. 2 en ambos casos, R de A1 = $0.08 \leq 0.22$ y R de A2 = $0.03 \leq 0.13$, por lo tanto la recuperación es aceptable en los dos casos. Según este criterio la exactitud de A1 es 37.5% y la de A2 florece 66.7%.

- Límite de Detección

$$LD = C_{\text{PROM}} + 3 * s = 0.097 + (3 * 0.0098) = 0.1264$$

- Límite de cuantificación

$$LC = C_{\text{PROM}} + 10 * s = 0.097 + (10 * 0.0098) = 0.192$$

6.3.6 Cobre

Tabla 48. Gran Media Corregida (GMC)

							Media
SOL. No	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	X (GMC)
BK1	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,013
BK2	0,020	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010	
0.9C	2,930	2,950	3,020	3,030	3,000	3,010	2,990
0.09C	0,960	0,970	1,000	1,010	0,960	1,000	0,983
M1	0,040	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,048
M2	2,750	2,780	2,770	2,760	2,780	2,760	2,767
M1+A1	0,200	0,190	0,200	0,190	0,200	0,190	0,195
M2+A2	2,760	2,790	2,780	2,800	2,780	2,780	2,782

Tabla 49. Desviación Estándar

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES							
	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M ₀	0,0000333	-	-	-	-	-	-
M ₁	0,00001	0,00164	0,00051	0,00002	0,00003	0,00015	0,00018
S _d	0,00577	-	-	-	-	-	-
S _e	0,00365	0,04050	0,02251	0,00408	0,00548	0,01211	0,01329
GMC	0,013	2,990	0,983	0,048	0,195	2,767	2,782

Tabla 50. Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad

ANALISIS DE VARIANZA FUENTE DE VARIABILIDAD									
SOLUCION		Suma de los Cuadrados			Grados de Libertad			Cuadrados Medios	Dentro del lote Mo
		Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes GL1	Dentro del lote GLo	Total GLt	Entre lotes M1	
TESTIGO	1 Y 2	0,0001	0,0002	0,0003	5	6	11	0,0000	0,0000333
0.9C	3	0,0082	0,0000	0,0082	5	0	5	0,0016	-
0.09C	4	0,0025	0,0000	0,0025	5	0	5	0,0005	-
M1	5	0,0001	0,0000	0,0001	5	0	5	0,0000	-
M2	6	0,0007	0,0000	0,0007	5	0	5	0,0001	-
M1+A1	7	0,0002	0,0000	0,0002	5	0	5	0,0000	-
M2+A2	8	0,0009	0,0000	0,0009	5	0	5	0,0002	-

Tabla 51. Verificación de las Desviaciones Estándar

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES							
Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 0,5	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
St = Se , (St = Sd) para el testigo	Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se
	0,0058	0,0405	0,0225	0,0041	0,0055	0,0121	0,0133
$St^2 = Se^2 + Sd^2$	0,0000	0,0016	0,0005	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002
St	0,0068	0,0405	0,0225	0,0041	0,0055	0,0121	0,0133
Concentración (GMC)	0,0133	2,9900	0,9833	0,0483	0,1950	2,7667	2,7817
W (meta a alcanzar)	0,0007	0,1495	0,0492	0,0024	0,0098	0,1383	0,1391
0.05 X GMC							
0.25 X VMI	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250
W	0,1250	0,1495	0,1250	0,1250	0,1250	0,1383	0,1391
St < W ?	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

- Exactitud

Para la preparación de los adicionados se prepararon dos muestras patrón de 3.0 y 0.5 ppm de Cu. Se utilizaron 0.5 mL de éstas soluciones por separado y se llevaron a 10 mL con las muestras M1 y M2 respectivamente.

1. $R = 0.15$ y $d = 0.15$

2. $R = 0.02$ y $d = 0.01$

Para encontrar la recuperación de los adicionados en A1 se encuentra en el rango permitido [0.95-1.05] y en A2 se utilizó la Ec. 2, R de A2 = $0.02 \leq 0.06$, por lo tanto la recuperación es aceptable en los dos casos. Según este criterio la exactitud de A1 es 100% y la de A2 es 50%.

- Límite de Detección

$$LD = C_{\text{PROM}} + 3 * s = 0.013 + (3 * 0.0049) = 0.0277$$

- Límite de cuantificación

$$LC = C_{\text{PROM}} + 10 * s = 0.013 + (10 * 0.0049) = 0.062$$

6.3.7 Zinc

Tabla 52. Gran Media Corregida (GMC)

							Media
SOL. No	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	X (GMC)
BK1	0,010	0,030	0,020	0,030	0,010	0,020	0,020
BK2	0,010	0,030	0,030	0,020	0,020	0,010	
0.9C	0,720	0,710	0,700	0,710	0,710	0,700	0,708
0.09C	0,230	0,240	0,220	0,240	0,230	0,250	0,235
M1	0,130	0,130	0,120	0,150	0,150	0,150	0,138
M2	0,490	0,510	0,490	0,530	0,490	0,510	0,503
M1+A1	0,150	0,160	0,150	0,160	0,150	0,150	0,153
M2+A2	0,530	0,550	0,500	0,550	0,540	0,550	0,537

Tabla 53. Desviación Estándar

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES							
	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M ₀	0,0000333	-	-	-	-	-	-
M ₁	0,00012	0,00006	0,00011	0,00018	0,00003	0,00027	0,00039
S _d	0,00577	-	-	-	-	-	-
S _e	0,01095	0,00753	0,01049	0,01329	0,00516	0,01633	0,01966
GMC	0,020	0,708	0,235	0,138	0,153	0,503	0,537

Tabla 54. Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad

ANALISIS DE VARIANZA FUENTE DE VARIABILIDAD									
SOLUCION	Suma de los Cuadrados			Grados de Libertad			Cuadrados Medios	Dentro del lote Mo	
	Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes GL1	Dentro del lote GLo	Total GLt	Entre lotes M1		
TESTIGO	1 Y 2	0,0006	0,0002	0,0008	5	6	11	0,0001	0,0000333
0.9C	3	0,0003	0,0000	0,0003	5	0	5	0,0001	-
0.09C	4	0,0005	0,0000	0,0005	5	0	5	0,0001	-
M1	5	0,0009	0,0000	0,0009	5	0	5	0,0002	-
M2	6	0,0013	0,0000	0,0013	5	0	5	0,0003	-
M1+A1	7	0,0001	0,0000	0,0001	5	0	5	0,0000	-
M2+A2	8	0,0019	0,0000	0,0019	5	0	5	0,0004	-

Tabla 55. Verificación de las Desviaciones Estándar

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES							
Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 0,1	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
St = Se , (St = Sd) para el testigo	Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se
	0,0058	0,0075	0,0105	0,0133	0,0052	0,0163	0,0197
$St^2 = Se^2 + Sd^2$	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0000	0,0003	0,0004
St	0,0124	0,0075	0,0105	0,0133	0,0052	0,0163	0,0197
Concentración (GMC)	0,0200	0,7083	0,2350	0,1383	0,1533	0,5033	0,5367
W (meta a alcanzar)	0.05 X GMC	0,0010	0,0354	0,0118	0,0069	0,0077	0,0252
	0.25 X VMI	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250
W		0,0250	0,0354	0,0250	0,0250	0,0250	0,0252
St < W ?	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

- Exactitud

Para la preparación de los adicionados se preparo una muestra patrón de 0.5 ppm de Zn. Se utilizaron 0.5 mL de ésta solución por separado y se llevaron a 10 mL con las muestras M1 y M2 respectivamente.

A1. $R = 0.02$ y $d = 0.02$

A2. $R = 0.03$ y $d = 0.01$

Para encontrar la recuperación de los adicionados en A1 se encuentra en el rango permitido [0.95-1.05] y en A2 se utilizó la Ec. 2, R de A2 = $0.03 \leq 0.09$, por lo tanto la recuperación es aceptable en los dos casos. Según este criterio la exactitud de A1 es 100% y la de A2 es 30%.

- Límite de Detección

$$LD = C_{\text{PROM}} + 3 * s = 0.020 + (3 * 0.0085) = 0.0455$$

- Límite de Cuantificación

$$LC = C_{\text{PROM}} + 10 * s = 0.020 + (10 * 0.0085) = 0.105$$

6.3.8 Fósforo

Tabla 56. Gran Media Corregida (GMC)

							Media
SOL. No	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	DÍA 6	X (GMC)
BK1	0,203	0,203	0,283	0,203	0,203	0,283	0,230
BK2	0,203	0,203	0,283	0,203	0,203	0,283	
0.9C	7,934	8,015	7,934	7,934	7,854	7,934	7,934
0.09C	0,525	0,444	0,525	0,525	0,444	0,525	0,498
M1	0,364	0,364	0,444	0,525	0,444	0,364	0,418
M2	2,297	2,297	2,377	2,377	2,297	2,297	2,324
M1+A1	0,606	0,686	0,767	0,686	0,686	0,767	0,700
M2+A2	2,468	2,458	2,538	2,538	2,458	2,458	2,486

Tabla 57. Desviación Estándar

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES							
	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M ₀	0,0000000	-	-	-	-	-	-
M ₁	0,00341	0,00259	0,00175	0,00431	0,00368	0,00171	0,00162
S _d	0,00000	-	-	-	-	-	-
S _e	0,05842	0,05091	0,04183	0,06565	0,06067	0,04131	0,04021
GMC	0,230	7,934	0,498	0,418	0,700	2,324	2,486

Tabla 58. Análisis de Varianza: Fuentes de Variabilidad

ANALISIS DE VARIANZA FUENTE DE VARIABILIDAD									
SOLUCION	Suma de los Cuadrados				Grados de Libertad			Cuadrados Medios	Dentro del lote Mo
	Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes GL1	Dentro del lote GLo	Total GLt	Entre lotes M1		
TESTIGO	1 Y 2	0,0171	0,0000	0,0171	5	6	11	0,0034	0,0000000
0.9C	3	0,0130	0,0000	0,0130	5	0	5	0,0026	-
0.09C	4	0,0087	0,0000	0,0087	5	0	5	0,0017	-
M1	5	0,0215	0,0000	0,0215	5	0	5	0,0043	-
M2	6	0,0085	0,0000	0,0085	5	0	5	0,0017	-
M1+A1	7	0,0184	0,0000	0,0184	5	0	5	0,0037	-
M2+A2	8	0,0081	0,0000	0,0081	5	0	5	0,0016	-

Tabla 59. Verificación de las Desviaciones Estándar

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES							
Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 1	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
St = Se , (St = Sd) para el testigo	Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se
	0,0000	0,0509	0,0418	0,0656	0,0607	0,0413	0,0402
$St^2 = Se^2 + Sd^2$	0,0034	0,0026	0,0017	0,0043	0,0037	0,0017	0,0016
St	0,0584	0,0509	0,0418	0,0656	0,0607	0,0413	0,0402
Concentración (GMC)	0,2297	7,9342	0,4980	0,4175	0,6997	2,3237	2,4863
W (meta a alcanzar)	0.05 X GMC	0,0115	0,3967	0,0249	0,0209	0,0350	0,1162
	0.25 X VMI	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500
W		0,2500	0,3967	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500
St < W ?		SI	SI	SI	SI	SI	SI

- Exactitud

Para la preparación de los adicionados se prepararon dos muestras patrón de 5.0 y 2.0 ppm de P. Se utilizaron 50 mL de éstas soluciones por separado y se llevaron a 1000 mL con las muestras M1 y M2 respectivamente.

A1. $R = 0.28$ y $d = 0.22$

A2. $R = 0.16$ y $d = -0.02$

Para encontrar la recuperación de los adicionados se utilizó la Ec. 2 en A1 y la Ec. 1 en A2, dando como resultado R de $A1 = 0.28 \leq 0.48$ y R de $A2 = 0.16 \geq -0.18$, por lo tanto la recuperación es aceptable en los dos casos. Según este criterio la exactitud de A1 es 78% y la de A2 es 12.5%.

- Límite de Detección

$$LD = C_{\text{PROM}} + 3 * s = 0.230 + (3 * 0.0393) = 0.3479$$

- Límite de cuantificación

$$LC = C_{\text{PROM}} + 10 * s = 0.230 + (10 * 0.0393) = 0.623$$

6.4. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

6.4.1 Estimación de la incertidumbre en la medición de Ca, Mg y K

Tabla 60. Estimación Incertidumbre Ca, Mg y K

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Pesada inicial (cápsula)			
Error máximo en la medición entregado por la balanza	Error máximo (g) u1	0,0003 0,0002	Informe de verificación No. 5201 de CM Y CIA Anexo C
Incertidumbre en la calibración	Incertidumbre μ (g) u2	0,00032 0,0002	Calculada con la ecuación de incertidumbre E
Valor de linealidad (L) de la balanza reportado en el manual del equipo o en el certificado de calibración	Linealidad (L) u3	0,0002 0,0001	Ver manual de operación

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
División de escala de aparato	División escala u4	0,0001 0,0001	Peso más alto de cápsula vacía
Dispersión de las mediciones de peso	S número mediciones n u5	0,00005 4 0,00003	
Incertidumbre combinada para el pesada inicial =	Uc 1 (pesada inicial)	0,0003	
Incertidumbre estándar relativa pesada inicial =	Peso de verificación x (g) IER 1 (pesada inicial)	0,8000 0,000338	

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Medición del volumen de la muestra			
Tolerancia material volumétrico usado en la medición de la muestra	Tolerancia T (mL) u6	0,01 0,0058	pipeta aforada de 1 ml clase A
División D de la escala de medición (cuando aplique)	División escala D u7		no aplica
Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico usado	Volumen x del material volumétrico (ml) Diferencia de temperatura u8	1 5 0,001	

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Dispersión de las mediciones volumétricas	Desviación estándar s (ml) número mediciones n u9	0,0005 10 0,0002	
Incertidumbre combinada para medición volumen de muestra	Uc 3 (volumen)	0,0058076	
Incertidumbre estándar relativa para medición volumen de muestra	Volumen x de de muestra IER 2 (volumen)	1.0 0,0058	
VOLUMEN FINAL DE AFORO			
tolerancia material volumétrico usado	Tolerancia T del material ml u10	0,1000 0.0577	Balón aforado de 100 ml clase A

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
División D de la escala de medición (cuando aplique)	División escala D u11	 0,0000	no aplica
Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico	Volumen x del material volumétrico Diferencia de temperatura u12	100 5 0,0606	
Dispersión de las mediciones volumétricas (Verificación del material volumétrico)	Desviación estándar s n (número de mediciones) u13	0,0002 10 0,0001	
Incertidumbre combinada en el volumen de aforo Vf	Uc (Vol aforo)	0,08	

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Incertidumbre estándar relativa para medición volumen de muestra	Volumen x de muestra IER 3 (volumen)	100,0 0,000837	
TEMPERATURA 550 °c			
Incertidumbre verificación externa del termoreactor	Incertidumbre μ u14	2,6000 1,30	MUFLA Anexo D
Incertidumbre estándar relativa de la verificación externa del termoreactor	IER 4(temperatura 550)=	0,0024	
Incertidumbre combinada total Uctotal	0,0063		
Incertidumbre expandida del método	0,0127		

6.4.2 Estimación de la incertidumbre en la medición de Fe, Mn, Cu y Zn

Tabla 61. Estimación Incertidumbre Fe, Mn, Cu y Zn

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Pesada inicial (cápsula)			
Error máximo en la medición entregado por la balanza	Error máximo (g) u1	0,0003 0,0002	Informe de verificación No. 5201 de CM Y CIA Anexo C
Incertidumbre en la calibración	Incertidumbre μ (g) u2	0,00032 0,0002	Calculada con la ecuación de incertidumbre E
Valor de linealidad (L) de la balanza reportado en el manual del equipo o en el certificado de calibración	Linealidad (L) u3	0,0002 0,0001	Ver manual de operación
División de escala de aparato	División escala u4	0,0001 0,0001	

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre	
Incertidumbre combinada total Uctotal	0,0024	
Incertidumbre expandida del método	0,0048	

6.4.3 Estimación de la incertidumbre en la medición de P

Tabla 62. Estimación Incertidumbre P

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Pesada inicial (cápsula)			
Error máximo en la medición entregado por la balanza	Error máximo (g) u1	0,0003 0,0002	Informe de verificación No. 5201 de CM Y CIA Anexo C
Incertidumbre en la calibración	Incertidumbre μ (g) u2	0,00032 0,0002	Calculada con la ecuación de incertidumbre E

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Valor de linealidad (L) de la balanza reportado en el manual del equipo o en el certificado de calibración	Linealidad (L) u3	0,0002 0,0001	Ver manual de operación
División de escala de aparato	División escala u4	0,0001 0,0001	
Dispersión de las mediciones de peso	S número mediciones n u5	0,00005 4 0,00003	
Incertidumbre combinada para el pesada inicial =	Uc 1 (pesada inicial)	0,0003	

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Incertidumbre estándar relativa pesada inicial =	Peso de verificación x (g) IER 1 (pesada inicial)	0,8000 0,000338	Peso más alto de cápsula vacía
Medición del volumen de la muestra			
Tolerancia material volumétrico usado en la medición de la muestra	Tolerancia T (mL) u6	0,02 0,0115	pipeta aforada de 10 ml clase A
División D de la escala de medición (cuando aplique)	División escala D u7		no aplica
Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico usado	Volumen x del material volumétrico (ml) Diferencia de temperatura u8	10 5 0,006	

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Dispersión de las mediciones volumétricas	Desviación estándar s (ml) número mediciones n u9	0,0002 10 0,0001	
Incertidumbre combinada para medición volumen de muestra	Uc 3 (volumen)	0,0130418	
Incertidumbre estándar relativa para medición volumen de muestra	Volumen x de de muestra IER 2 (volumen)	10,0 0,0013	
VOLUMEN FINAL DE AFORO			
tolerancia material volumétrico usado	Tolerancia T del material ml u10	0,1000 0,0577	100 mL

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
División D de la escala de medición (cuando aplique)	División escala D u11	 0,0000	no aplica
Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del material volumétrico	Volumen x del material volumétrico Diferencia de temperatura u12	100 5 0,0606	
Dispersión de las mediciones volumétricas (Verificación del material volumétrico)	Desviación estándar s n (número de mediciones) u13	0,0002 10 0,0001	
Incertidumbre combinada en el volumen de aforo Vf	Uc (Vol aforo)	0,08	

Fuente de Incertidumbre	Valores intermedios de incertidumbre		
Incertidumbre estándar relativa para medición volumen de muestra	Volumen x de de muestra IER 3 (volumen)	100,0 0,000837	
Incertidumbre combinada total Uctotal	0,0016		
Incertidumbre expandida del método	0,0032		

7. CONCLUSIONES

De acuerdo con el análisis estadístico realizado, se seleccionó el método de Cenizas, para las condiciones de temperatura y tiempo de 500°C y 3 horas respectivamente. Estos parámetros fueron elegidos ya que para todos los elementos estas condiciones proporcionaron los mejores resultados.

Los resultados para el método de Digestión Húmeda fueron confiables, sin embargo, no arrojan un procedimiento homogéneo para la determinación de todos los nutrientes, haciendo más extenso el protocolo ya que no son las mismas condiciones para cada uno de los elementos.

En el procedimiento de cenizas, para el Fe y el P, las dos condiciones que representaban mejor respuesta en las variables fueron 550°C – 6 h y 500°C – 3 h, las cuales presentaban una diferencia significativa muy pequeña que no afectaba la confiabilidad de los resultados, por tanto, para reducir costos y tiempo se eligió tratar la muestra a 500°C y 3 h.

Para determinar los valores se utilizaron algunas muestras que han sido analizadas por el programa de Control Analítico de Laboratorio de Suelos y Tejido Foliar (CALS-CALF) que lidera la Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, ya que estos están sometidos a pruebas interlaboratorios y nos proporcionan un valor seguro y confiable de los resultados de los tratamientos de la muestra, y por consiguiente un grado de exactitud del método analizado.

Comparando el procedimiento de cenizas con el de digestión húmeda, encontramos que el primero presenta una mejor precisión y exactitud, dado que el

porcentaje de error fue mucho más pequeño para el primer método que para el segundo; los valores de respuesta obtenidos en el primer caso estuvieron más cercanos al valor de los patrones teóricos y tuvieron un rango de variación más pequeño.

Para la validación se siguió el protocolo del Laboratorio de Salud Ambiental. “Validación de Métodos Analíticos”, los parámetros que se tuvieron en cuenta fueron la Precisión, Exactitud, Límite de Detección, Límite de Cuantificación, Linealidad, Incertidumbre y Recuperación; los cuales sirven como criterio de confianza del método.

En la práctica analítica todos los valores de la desviación estándar (St) deben ser menores que los valores fijados como meta (W), la cual nos muestra que el método que se está validando es aceptable y que se ha obtenido la precisión requerida.

Todos los elementos analizados en el programa Validar 1:1 arrojaron valores de respuesta dentro de los rangos establecidos, cumpliendo satisfactoriamente los parámetros indicados para que el método sea confiable y genere resultados seguros.

La exactitud se determinó teniendo en cuenta los valores de recuperación de los adicionados, los cuales estuvieron dentro de los criterios recomendados, indicando que el método empleado proporciona buenos resultados en la cuantificación de los elementos en la muestra foliar.

En las diferentes fuentes individuales de la medición de calcio, magnesio y potasio, se encontró una incertidumbre combinada total de 0.0063 y una incertidumbre expandida del método de 0.0127; para hierro, manganeso, cobre y

zinc la incertidumbre combinada fue de 0.0024 y la incertidumbre expandida del método de 0.0048 y para el fósforo los valores encontrados para la incertidumbre combinada y expandida fueron de 0.0016 y 0.0032 respectivamente.

La incertidumbre encontrada para el método es satisfactoria y se encuentra en los niveles de aceptación, lo cual nos indica que el método proporciona resultados confiables.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] **SOCIEDAD COLOMBIANA DE LA CIENCIA DEL SUELO.** Fertilidad de suelos, Diagnostico y control. Santafé de Bogotá, Colombia. 1994
- [2] **LEÓN COTE, Gonzalo.** Análisis del Tejido Vegetal: Aspectos Importantes. 1998.
- [3] **MARÍN, Gildardo.** Fertilidad de Suelos con Énfasis en Colombia. Manual de Asistencia Técnica No. 039. Ministerio de Agricultura. Instituto Colombiano Agropecuario.
- [4] **MANUAL TECNICO. COLINAGRO S.A.** “Revitaliza la agricultura”. Tercera Edición.
- [5] **FAITHFULL, N. T.** Métodos de Análisis Químico Agrícola. Manual Práctico. Editorial ACRIBIA, S. A.. Zaragoza, España. 2005.
- [6] <http://www.drcalderonlabs.com>
- [7] **WALSH, L. M. Y J. D. BEATON.** Soil Testing and Plant Analysis SSA. Madison. Wisconsin. USA. 1973.
- [8] **HOMER D. CHAPMAN Y PARKER F. PRATT.** Métodos de Análisis para Suelos, Plantas y Aguas. Editorial Trillas. México. 1979.

[9] **FOLIAR SODIUM AND CHLORIDE IN TREES: SEASONAL VARIATIONS.** C. R. CURTIS, T. L. LAUVER & B. A. FRANCIS Department of Botany', University of Maryland, College Park, Maryland 20742, USA.

[10] **FOLIAR BORON APPLICATION IMPROVES SEED SET, SEED YIELD, AND SEED QUALITY OF ALFALFA.** Aristotle Univ. of Thessaloniki, School of Agriculture, Lab. of Agronomy, University Campus, 54124 Thessaloniki, Greece. Received 26 Dec. 2005.

[11] **RICE FOLIAR DISEASE LIGHT IN ARKANSAS. HOT, DRY WEATHER HOLDING MOST BACK..EXCEPT SHEATH BLIGHT.** By David Bennett. Farm Press Editorial Staff.

[12] **EFFECTS OF PRE-HARVEST FOLIAR CALCIUM SPRAYS ON FRUIT CALCIUM LEVELS AND BROWN ROT OF PEACHES.** P.A.G. Elmera,_, T.M. Spiersa, P.N. Woodb Hort Research, Ruakura Research Centre, Private Bag 3123 Hamilton, New Zealand. Hort Research, Hawke's Bay Research Centre, Havelock North, New Zealand. Received 7 October 2005; received in revised form 8 March 2006; accepted 17 March 2006.

[13] **A FOLIAR DISEASE MODEL FOR USE IN WHEAT DISEASE MANAGEMENT DECISION SUPPORT SYSTEMS.** E. Audsley', A. Milne' & N. Paveley. Received: 3 December 2004; revised version accepted: 8 August 2005.

[14] **SKOOG**, Douglas A. et al. Química Analítica. 8° edición. México: Thomson. Capítulos 5-6-7.

[15] **MARTÍNEZ BECERRA**, Ricardo. Et al. Diseño de Experimentos. Análisis de Datos Estándar y No Estándar. Primera Edición. Santafé de Bogotá, D.C.. 1997

[16] **KUEHL**, Robert O.. Diseño de Experimentos. Principios Estadísticos de Diseño y Análisis de Investigación. Editorial Thomson. Segunda Edición. 2001.

[17] **WOLFGANG A. SCHMID** y **LAZOS MARTÍNEZ**, Ruben J.. Guía para Estimar la Incertidumbre de la Medición. Centro Nacional de Metrología. Editorial El Marqués. México. 2000.

[18] **MAROTO**, Alicia. **BOQUÉ**, Ricard. **RIU**, Jordi and **RIUS**, F. Xavier. INCERTIDUMBRE Y PRECISIÓN. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Instituto de Estudios Avanzados Universitat Rovira I Virgili. Imperial Tàrraco, Tarragona. España.

[19] **MAROTO**, Alicia. **BOQUÉ**, Ricard. **RIU**, Jordi and **RIUS**, F. Xavier. EXACTITUD Y TRAZABILIDAD. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Instituto de Estudios Avanzados Universitat Rovira I Virgili. Imperial Tàrraco, Tarragona. España.

[20] **BIOESTADÍSTICA**: Métodos y Aplicaciones. [U.D. Bioestadística](#). Facultad de Medicina. [Universidad de Málaga](#). ISBN: 847496-653-1

[21] **NTC1307**: 1996. Referencias bibliográficas para normas.

[22] **NTC 1466**: 1906. Guía para la elaboración de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación.

[23] **NTC ISO/IEC 17025-2001**. “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”.

- [24] **SOKAL**, Robert R.. Introducción a la bioestadística. Barcelona. Reverté. 1980.
- [25] **Sokal, Robert R.**. Biometría: Principios y Métodos Estadísticos en la Investigación Biológica. Madrid. H. Blume. 1979.
- [26] **JERROLD**, H Zar. Bioestatistical Analysis. 4th Edición. Prentice Hall. 1998.
- [27] **MORENO MÉNDEZ**, Javier. Validación Interna de los Métodos Analíticos: Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Sólidos Suspendidos Totales (SST) utilizados en el Laboratorio Ambiental de Sistemas Hidráulicos y Sanitarios Ltda.. (SIHSA) para el análisis de aguas residuales. Tesis de Grado UIS. 2006.
- [28] Protocolo Estandarización de Métodos Analíticos. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales - IDEAM. Programa de Físico-Química Ambiental. 1999.
- [29] Laboratorio de Salud Ambiental. Instituto Nacional de Salud, Memorias sexto curso taller "Validación de Métodos Analíticos". Bogotá, agosto 9-13 de 2004.
- [30] ELLISON S. L. R. **ROSSLEIN** M. and **WILLIAMS** A. EURACHEM/CITAC Guide* Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition. 2000.

ANEXO A

Tabla para el factor Z

Factor Z en función de la gama de temperatura de 15°C a 30°C y de presiones atmosféricas de 980 hPa a 1040 hPa, respecto a los vidrios AR-Glas y DURÁN.

temperatura de control [°C]	gama de presión atmosférica inferior 980 a 1000 hPa		gama de presión atmosférica media 1000 a 1020 hPa		gama de presión atmosférica superior 1020 a 1040 hPa	
	material: vidrio		material: vidrio		material: vidrio	
	DURAN® z [ml/g]	AR-Glas® z [ml/g]	DURAN® z [ml/g]	AR-Glas® z [ml/g]	DURAN® z [ml/g]	AR-Glas® z [ml/g]
15	1,00200	1,00208	1,00202	1,00211	1,00204	1,00213
15,5	1,00207	1,00215	1,00209	1,00217	1,00211	1,00219
16	1,00214	1,00221	1,00216	1,00223	1,00218	1,00225
16,5	1,00222	1,00228	1,00224	1,00230	1,00226	1,00232
17	1,00230	1,00235	1,00232	1,00237	1,00234	1,00239
17,5	1,00238	1,00242	1,00240	1,00245	1,00242	1,00247
18	1,00246	1,00250	1,00248	1,00252	1,00251	1,00254
18,5	1,00255	1,00258	1,00257	1,00260	1,00260	1,00262
19	1,00264	1,00266	1,00266	1,00268	1,00268	1,00270
19,5	1,00274	1,00275	1,00276	1,00277	1,00278	1,00279
20	1,00283	1,00283	1,00285	1,00285	1,00287	1,00287
20,5	1,00293	1,00292	1,00295	1,00294	1,00297	1,00296
21	1,00303	1,00301	1,00305	1,00303	1,00307	1,00305
21,5	1,00313	1,00311	1,00316	1,00313	1,00318	1,00315
22	1,00321	1,00318	1,00323	1,00320	1,00325	1,00322
22,5	1,00335	1,00331	1,00337	1,00333	1,00339	1,00335
23	1,00346	1,00341	1,00348	1,00343	1,00350	1,00345
23,5	1,00358	1,00352	1,00360	1,00354	1,00362	1,00356
24	1,00369	1,00362	1,00371	1,00364	1,00373	1,00366
24,5	1,00381	1,00373	1,00383	1,00375	1,00385	1,00377
25	1,00393	1,00384	1,00395	1,00386	1,00397	1,00389
25,5	1,00405	1,00396	1,00408	1,00398	1,00410	1,00400
26	1,00418	1,00408	1,00420	1,00410	1,00422	1,00412
26,5	1,00431	1,00420	1,00433	1,00422	1,00435	1,00424
27	1,00444	1,00432	1,00446	1,00434	1,00448	1,00436
27,5	1,00457	1,00444	1,00459	1,00447	1,00461	1,00449
28	1,00471	1,00457	1,00473	1,00459	1,00475	1,00461
28,5	1,00485	1,00470	1,00487	1,00472	1,00489	1,00474
29	1,00499	1,00483	1,00501	1,00485	1,00503	1,00487
29,5	1,00513	1,00497	1,00515	1,00499	1,00517	1,00501
30	1,00527	1,00510	1,00529	1,00512	1,00531	1,00514

ANEXO B

Valores de la distribución t de Student.

GL	75%	80%	85%	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898

18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750

ANEXO C



CM y cia. Ltda.
Calibración & Mantenimiento
Equipos laboratorio química

INFORME DE VERIFICACIÓN No 5201 *Report of Checking*

INSTRUMENTO : BALANZA ANALITICA
Apparatus

FABRICANTE : BOECO
Manufacture

MODELO : BBL31
Model

NUMERO DE SERIE : 18810875
Serial number

AREA : LAB. QUIMICO DE SUELOS
Area

SOLICITANTE : UIS
Customer

DIRECCIÓN : Cra 27 Calle 9
Address

FECHA DE VERIFICACIÓN : 2007-02-27
Date of Checking

FECHA DE EXPEDICION : 2007-03-06
Date of Issue

NUMERO DE PAGINAS DEL INFORME INCLUYENDO ANEXOS : 8
Number of pages of this report and documents attached

Firmas autorizadas:

Authorized signatures

CARLOS ARTURO MOGOLLON P
Director Técnico
Verificado por- *Checked by*



METODO DE MEDICION (VERIFICACIÓN): Comparación con patrón
Method

RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN: Se obtuvieron los siguientes resultados:
Ver anexo FOR-01.
Measurement results

ENSAYO CARGA DESCENTRADA: CONFORME, %RSD = **0,0003**; < 0.1%.

ENSAYO DE REPETIBILIDAD PRECISION: CONFORME, %RSD = **0,0001**; <0,1%

ENSAYO DE LINEALIDAD: CONFORME, CR = **1.0000**; CR>1.0000
PENDIENTE = **1,0000**; Rango (0.999 – 1.001)

- ✓ El instrumento se encuentra dentro de los errores máximos permitidos.
- ✓ La incertidumbre de medición es: +/- **0,32mg**, evaluada con un factor de cobertura de **K=2**, para un nivel de confianza del **95%**.
- ✓ Los resultados contenidos en el presente informe se refieren al estado del instrumento en el momento de la prueba y en las condiciones ambientales de uso del equipo.

TRAZABILIDAD: CM Y CIA LTDA asegura la trazabilidad de los patrones utilizados en esta verificación están referenciados a patrones nacionales o internacionales.

PATRON UTILIZADO:
Standards used

Juego de masas serie 2072-1, con certificado de Calibración No. CPS 2027

OBSERVACIONES:
Comments

- ✓ La próxima verificación se realizará de acuerdo con los programas establecidos por el laboratorio Químico de Suelos.

ANEXO D



INFORME DE VERIFICACION No 5204
Report of Checking

INSTRUMENTO : MUFLA
Apparatus

FABRICANTE : TERRIGENO
Manufacture

MODELO : D-8
Model

NUMERO DE INVENTARIO : 2060
Serial number

AREA : LAB. QUIMICO DE SUELOS
Area

SOLICITANTE : UIS
Customer


DIRECCIÓN : Cra 27 Calle 9
Address

FECHA DE VERIFICACION : 2007-02-28
Date of Checking

FECHA DE EXPEDICION : 2007-03-06
Date of Issue

NÚMERO DE PÁGINAS DEL INFORME INCLUYENDO ANEXOS : 4
Number of pages of this report and documents attached

Firmas autorizadas:
Authorized signatures


CARLOS ARTURO MOGOLLON P.
Director Técnico
Verificado por- *Checked by*



CM y cia. Ltda.

Calibración & Mantenimiento
Equipos laboratorio químico

METODO DE MEDICION (VERIFICACION): Comparación con patrón
Method

RESULTADOS DE LA VERIFICACION: Se obtuvieron los siguientes resultados:
Measurement results

INDICADOR (°C)	LECTURA PROMEDIO (°C)	LECTURA MAXIMA (°C)	LECTURA MINIMA (°C)	INCERTIDUMBRE (°C)
550	614	628	606	2,6

- ✓ La incertidumbre de medición es para un nivel de confianza del **95%** y un factor de cobertura de **K=2**.
- ✓ Los resultados contenidos en el presente informe se refieren al estado del instrumento en el momento de la prueba y en las condiciones ambientales de uso del equipo.

TRAZABILIDAD: CM Y CIA LTDA asegura la trazabilidad de los patrones utilizados en esta verificación están referenciados a patrones nacionales o internacionales.

PATRON UTILIZADO:
Standards used

Termómetro digital con termocuplas tipo K, Marca TECPEL Modelo 317 con certificado de calibración No TE-1 027-06.

OBSERVACIONES:
Comments

- ✓ La próxima verificación se realizará de acuerdo con los programas establecidos por el laboratorio Químico de suelos de la UIS.