

**DETERMINACIÓN Y VALIDACIÓN DE CADMIO TOTAL E INTERCAMBIABLE
EN ALGUNOS SUELOS CACAOTEROS DEL DEPARTAMENTO DE
SANTANDER**

ADELA ISABEL GONZÁLEZ TÉLLEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS
BUCARAMANGA
2010**

**DETERMINACIÓN Y VALIDACIÓN DE CADMIO TOTAL E INTERCAMBIABLE
EN ALGUNOS SUELOS CACAOTEROS DEL DEPARTAMENTO DE
SANTANDER**

ADELA ISABEL GONZÁLEZ TÉLLEZ

Trabajo de grado para optar el título de: Químico

**Director:
Jaime Camargo Hernández
Químico**

**Codirector:
Hernán Castellanos Peñaranda
Ing. Agrónomo**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS
BUCARAMANGA
2010**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Laboratorio Químico de Suelos de la Universidad Industrial de Santander por apoyarme en el desarrollo del proyecto.

Al profesor Jaime Camargo por dirigir este proyecto y permitirme formar parte de su excelente equipo de trabajo.

A mis compañeros del laboratorio: Libardo Corzo, Lina María Rincón, Carolina Betancourt, Hernán Castellanos y Andrea Castro.

A mi papá, a mi hermana, a Crispín y por supuesto a mi mamá querida quien me ayudo a emprender este largo viaje, que hoy agradezco, aunque no esté con nosotros.

Gracias a todos que de alguna u otra forma me ayudaron en este proceso.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	24
1. MARCO TEÓRICO	26
1.1. EL SUELO: ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA	26
1.2. CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR CADMIO	30
1.2.1. Aspectos físicos del cadmio	30
1.2.2. Caracterización del cadmio	30
1.2.3. Origen de la contaminación del suelo por cadmio	31
1.2.4. Disponibilidad de cadmio en el suelo	31
1.2.5. Factores del suelo que afectan la disponibilidad y acumulación del cadmio	34
1.2.6. Efectos sobre la salud humana	36
1.2.7. Relación con el medio ambiente	38
1.3 DETERMINACIÓN DE CADMIO EN EL SUELO	40
1.3.1 Generalidades de la absorción atómica	40
1.3.1.1 Interferencias	41
1.3.2 Determinación de Cadmio total en el suelo	42
1.3.3 Determinación de Cadmio intercambiable en el suelo	45
1.4 VALIDACIÓN	47
1.4.1 Definición general de validación	47
1.4.2 Cuando realizar una validación	48
1.4.3 Parámetros de rendimiento o caracterización del método	48
1.4.3.1 Linealidad	49

1.4.3.2	Rango (Intervalo de trabajo)	50
1.4.3.3	Sensibilidad	51
1.4.3.4	Límite de detección	51
1.4.3.5	Límite de cuantificación	52
1.4.3.6	Precisión	52
1.4.3.7	Exactitud	53
1.4.3.8	Carta de control analítico	54
1.5	INCERTIDUMBRE	56
1.5.1	Procedimiento para determinar la incertidumbre	56
1.5.1.1	Especificación	57
1.5.1.2	Identificación (fuentes de incertidumbre)	57
1.5.1.2.1	Pesada de una muestra en la balanza	58
1.5.1.2.2	Medición de un volumen	60
1.5.1.2.3	Factor de dilución	61
1.5.1.2.4	Construcción curva de calibración	62
1.5.1.3	Cuantificación (Cálculo de la Incertidumbre)	63
1.5.1.4	Combinación	65
1.6	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	66
1.6.1	Errores sistemáticos	66
1.6.2	Errores Aleatorios	66
1.6.3	Propagación de los errores en los cálculos aritméticos	66
1.6.4	Rechazo de datos atípicos	67
1.6.5	Análisis de varianza (ANOVA)	68
2	DESCRIPCIÓN DEL MEDIO FÍSICO	69
2.1	LOCALIZACIÓN Y CARACTERÍSTICAS	69

2.2	CARACTERÍSTICAS GEOMORFOLÓGICAS Y EDÁFICAS	71
2.3	ACTIVIDAD AGRÍCOLA DE LA ZONA	74
3	METODOLOGÍA	77
3.1	MUESTREO	77
3.2	TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	77
3.3	ANÁLISIS COMPLETO DE CADA MUESTRA PROBLEMA	79
3.4	PREVALIDACIÓN	79
3.4.1	Verificación de los patrones y reactivos	79
3.4.2	Chequeo de procedimientos	80
3.4.2.1	Determinación de cadmio total	80
3.4.2.1.1	Principio	81
3.4.2.1.2	Procedimiento	81
3.4.2.2	Determinación de cadmio intercambiable	82
3.4.2.2.1	Principio	82
3.4.2.2.2	Procedimiento	83
3.4.3	Mantenimiento de equipos	83
3.4.4	Verificación del material volumétrico	84
3.4.4.1	Verificación del material volumétrico (IN)	84
3.4.4.2	Verificación del material volumétrico (EX)	85
3.4.4.3	Cálculo del volumen	85
3.5	VALIDACIÓN	86
3.5.1	Validación interna del método para determinar cadmio total	86
3.5.1.1	Linealidad	86
3.5.1.1.1	Curva de calibración	86
3.5.1.1.2	Evaluación de la linealidad	87
3.5.1.2	Intervalo de trabajo	87
3.5.1.3	Sensibilidad del método	87

3.5.1.4	Diseño experimental	87
3.5.1.4.1	Límite de detección y límite de cuantificación	89
3.5.1.4.2	Precisión	89
3.5.1.4.3	Exactitud	89
3.5.2	Validación interna del método para determinar cadmio intercambiable	89
3.5.2.1	Linealidad	89
3.5.2.1.1	Curva de Calibración	89
3.5.2.1.2	Evaluación de la linealidad	90
3.5.2.2	Intervalo de trabajo	91
3.5.2.3	Sensibilidad del método	91
3.5.2.4	Diseño experimental	91
3.6	ELABORACIÓN CARTAS DE CONTROL	92
3.7	CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE	93
3.7.1	Identificación de las fuentes de incertidumbre	93
3.7.1.1	Fuentes de incertidumbre para la metodología cadmio total	93
3.7.1.2	Fuentes de incertidumbre para la metodología cadmio intercambiable	94
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	96
4.1	ANÁLISIS COMPLETO DE CADA MUESTRA	96
4.2	PREVALIDACIÓN	96
4.2.1	Verificación de los patrones y reactivos	96
4.2.2	Mantenimiento de equipos	96
4.2.2.1	Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Pekín Elmer 3110	96
4.2.2.2	Balanza Analítica, Boeco Germany	97

4.2.3	Verificación del material volumétrico	97
4.3	VALIDACIÓN	99
4.3.1	Validación interna del método para determinar cadmio total	99
4.3.1.1	Linealidad	99
4.3.1.1.1	Curva de Calibración	99
4.3.1.1.2	Evaluación de la linealidad	102
4.3.1.2	Intervalo de trabajo	102
4.3.1.3	Sensibilidad del método	102
4.3.1.4	Diseño experimental	103
4.3.1.4.1	Límite de detección y límite de cuantificación	104
4.3.1.4.2	Precisión	104
4.3.1.4.3	Exactitud	104
4.3.2	Validación interna del método para determinar cadmio intercambiable	106
4.3.2.1	Linealidad	106
4.3.2.1.1	Curva de calibración	106
4.3.2.1.2	Evaluación de la linealidad	109
4.3.2.2	Intervalo de trabajo	109
4.3.2.3	Sensibilidad del método	109
4.3.2.4	Diseño experimental	110
4.3.2.4.1	Límite de detección y límite de cuantificación	111
4.3.2.4.2	Precisión	111
4.3.2.4.3	Exactitud	111
4.4	CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE	113
4.4.1	Calculo de la incertidumbre para metodología cadmio total	113
4.4.1.1	Pesada de la muestra	113
4.4.1.1.1	Incertidumbre estándar en la división de la escala de balanza	113

4.4.1.1.2	Incertidumbre estándar en la calibración de la balanza	114
4.4.1.1.3	Incertidumbre estándar combinada en la pesada de la muestra	114
4.4.1.1.4	Incertidumbre estándar relativa para la pesada de la muestra	114
4.4.1.2	Incertidumbre por dilución de muestra en el balón aforado de 100 ml	115
4.4.1.2.1	Incertidumbre estándar por el efecto de la temperatura	115
4.4.1.2.2	Incertidumbre estándar por la repetibilidad del balón de 100 ml	115
4.4.1.2.3	Incertidumbre estándar por la tolerancia del balón de 100 ml	116
4.4.1.2.4	Incertidumbre combinada por dilución de las muestras en un balón de 100 ml	116
4.4.1.2.5	Incertidumbre estándar relativa por dilución de las muestras en un balón de 100 ml	116
4.4.1.3	Incertidumbre debida al primer factor de dilución (preparación de la solución de 20 mg/L de cadmio)	116
4.4.1.3.1	Incertidumbre generada por la pipeta aforada de 2 ml	117
4.4.1.3.1.1	Incertidumbre estándar por la repetibilidad de la pipeta	117
4.4.1.3.1.2	Incertidumbre estándar por el efecto de la temperatura	117
4.4.1.3.1.3	Incertidumbre estándar por la tolerancia de la pipeta	117
4.4.1.3.1.4	Incertidumbre combinada de la pipeta aforada de 2 ml	118
4.4.1.3.1.5	Incertidumbre estándar relativa de la pipeta aforada de 2 ml	118
4.4.1.3.2	Incertidumbre generada por el balón de 100 ml	118
4.4.1.3.3	Incertidumbre estándar relativa debida al primer factor de dilución (preparación de la solución de 20 mg/l de cadmio).	118
4.4.1.4	Incertidumbre generada por el segundo factor de dilución (construcción curva de calibración)	118

4.4.1.4.1	Incertidumbre generada por la bureta de 10 ml	119
4.4.1.4.1.1	Incertidumbre estándar por efecto de la temperatura	119
4.4.1.4.1.2	Incertidumbre estándar por repetibilidad de la bureta de 10 ml	119
4.4.1.4.1.3	Incertidumbre estándar por tolerancia de la bureta de 10 ml	119
4.4.1.4.1.4	Incertidumbre combinada para la bureta de 10 ml	120
4.4.1.4.1.5	Incertidumbre estándar relativa para la bureta de 10 ml	120
4.4.1.4.2	Incertidumbre generada por el balón aforado de 100 ml	120
4.4.1.4.3	Incertidumbre estándar relativa del segundo facto de dilución construcción curva de calibración	120
4.4.1.5	Incertidumbre estándar debida a la solución estándar certificada con la cual se preparó la curva de calibración	120
4.4.1.5.1	Incertidumbre estándar relativa debida a la solución estándar certificada con la cual se preparó la curva de calibración	121
4.4.1.6	Incertidumbre estándar relativa debida a la preparación de los patrones usados en la curva de calibración	121
4.4.1.7	Incertidumbre estándar debida a la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones	121
4.4.1.7.1	Incertidumbre estándar relativa por la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones	124
4.4.1.8	Incertidumbre estándar relativa debida a la curva de calibración	124
4.4.1.9	Incertidumbre combinada del método	125
4.4.1.10	Incertidumbre expandida	126
4.4.1.11	Cálculo de la incertidumbre expandida en la concentración del analito	126
4.4.1.12	Expresión del resultado	126

4.4.2	Cálculo de la incertidumbre para metodología cadmio Intercambiable	126
4.4.2.1	Pesada de la muestra	126
4.4.2.1.1	Incertidumbre estándar en la división de la escala de balanza	127
4.4.2.1.2	Incertidumbre estándar en la calibración de la balanza	127
4.4.2.1.3.	Incertidumbre estándar combinada en la pesada de la muestra	127
4.4.2.1.4	Incertidumbre estándar relativa para la pesada de la muestra	127
4.4.2.2	Incertidumbre generada por adición de reactivos	127
4.4.2.2.1	Incertidumbre generada por la bureta de 50 ml	127
4.4.2.2.1.1	Incertidumbre estándar por efecto de la temperatura	128
4.4.2.2.1.2	Incertidumbre estándar por repetibilidad de la bureta de 50 ml	129
4.4.2.2.1.3	Incertidumbre estándar por tolerancia de la bureta de 50 ml	129
4.4.2.2.1.4	Incertidumbre combinada para la bureta de 50 ml	129
4.4.2.2.1.5	Incertidumbre estándar relativa para la bureta de 50 ml	130
4.4.2.3	Incertidumbre debida al primer factor de dilución (preparación de la solución de 20 mg/l de cadmio).	130
4.4.2.4	Incertidumbre generada por el segundo factor de dilución (construcción curva de calibración)	130
4.4.2.5	Incertidumbre debida a la solución estándar certificada con la cual se preparó la curva de calibración	130
4.4.2.6	Incertidumbre estándar relativa debida a la preparación de los patrones usados en la curva de calibración	130
4.4.2.7	Incertidumbre estándar debida a la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones	130
4.4.2.7.1	Incertidumbre estándar relativa por la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones	130

4.4.2.8	Incertidumbre estándar relativa debida a la curva de calibración	131
4.4.2.9	Incertidumbre combinada del método	131
4.4.2.10	Incertidumbre expandida	132
4.4.2.11	Calculo de la incertidumbre expandida en la concentración del analito	133
4.4.2.12	Expresión del resultado	133
4.5	CARTA DE CONTROL ANALÍTICO	133
4.5.1	Carta de control analítico para cadmio total	134
4.5.2	Carta de control analítico para cadmio intercambiable	135
4.6	DETERMINACIÓN DE CADMIO TOTAL E INTERCAMBIABLE	136
4.7	RELACIÓN CADMIO TOTAL E INTERCAMBIABLE CON PROPIEDADES DEL SUELO COMO pH, MATERIA ORGÁNICA Y CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO	145
4.7.1	Relación cadmio total con pH, materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico	145
4.7.2	Relación cadmio intercambiable con pH, materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico	149
	CONCLUSIONES	154
	RECOMENDACIONES	156
	BIBLIOGRAFÍA	157
	ANEXOS	161

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de movilidad de los metales pesados (Cadmio) en el suelo	34
Figura 2. Enfermedad Itai- Itai	37
Figura 3. Ciclo del cadmio en la agricultura danesa	39
Figura 4. Representación concepto exactitud y precisión	54
Figura 5. Carta de control típica	55
Figura 6. Límites de aviso y de control en una carta de control (parte derecha), y su relación con la distribución de la muestra de control.	55
Figura 7. Etapas para la determinación de la incertidumbre	57
Figura 8. Mapa localización Geográfica de San Vicente de Chucurí	70
Figura 9. Mapa microrregiones San Vicente de Chucurí	70
Figura 10. Mapa períodos San Vicente de Chucurí	72
Figura 11. Mapa de San Vicente de Chucurí y Formación Umir	73
Figura 12. Estudio de algunos elementos trazas en carbones de la cuenca Cesar – Ranchería, Colombia	73
Figuras 13 y 14 Muestras problema con carbón	74
Figura 15. Producción Cacaotera San Vicente de Chucurí	75
Figuras 16 y 17 Tratamiento de las muestras	77
Figura 18. Distribución muestras del diseño experimental en la curva de calibración	88
Figura 19. Distribución muestras del diseño experimental en la curva de calibración	92
Figura 20. Diagrama Causa-efecto para determinar la incertidumbre en cadmio total	94
Figura 21. Diagrama Causa-efecto para determinar la	

incertidumbre en cadmio Intercambiable	95
Figura 22. Verificación pipeta aforada 2 ml	99
Figura 23. Verificación bureta de 10 ml	99
Figura 24. Verificación bureta de 50 ml	99
Figura 25. Verificación balón aforado de 100 ml	99
Figura 26. Curva de calibración Día 1	100
Figura 27. Curva de calibración Día 2	100
Figura 28. Curva de calibración Día 3	101
Figura 29. Curva de calibración Día 4	101
Figura 30. Curva de calibración Día 5	101
Figura 31. Curva de calibración Día 6	101
Figura 32. Curva de calibración Promedio	101
Figura 33. % de recuperación para nivel alto y bajo Cadmio total	105
Figura 34. Curva de calibración Día 1	107
Figura 35. Curva de calibración Día 2	107
Figura 36. Curva de calibración Día 3	108
Figura 37. Curva de calibración Día 4	108
Figura 38. Curva de calibración Día 5	108
Figura 39. Curva de calibración Día 6	108
Figura 40. Curva de calibración Promedio	108
Figura 41. Exactitud en términos de % de Recuperación cadmio intercambiable	113
Figura 42. Contribución de incertidumbre en el método de cadmio total	125
Figura 43. Contribución de incertidumbre en el método de cadmio intercambiable	132
Figura 44. Carta de control cadmio total	134
Figura 45. Carta de control cadmio intercambiable	136
Figura 46. Determinación cadmio total e intercambiable	145
Figura 47. Relación cadmio total con materia orgánica primeros	

20 cm profundidad	146
Figura 48. Relación cadmio total con materia orgánica de 20-40 cm profundidad	146
Figura 49. Relación cadmio total con pH primeros 20 cm de Profundidad	147
Figura 50. Relación cadmio total con pH de 20-40 cm de profundidad	147
Figura 51. Relación cadmio total con C.I.C primeros 20 cm de profundidad	148
Figura 52:. Relación cadmio total con C.I.C de 20-40 cm de profundidad	148
Figura 53. Relación entre cadmio intercambiable y materia orgánica primeros 20cm de profundidad	149
Figura 54. Relación cadmio intercambiable y materia orgánica de 20-40cm de profundidad	149
Figura 55. Relación entre cadmio intercambiable y pH a 20cm de profundidad	150
Figura 56:. Relación entre cadmio intercambiable y pH de 20-40cm de profundidad	150
Figura 57. Relación entre cadmio intercambiable y C.I.C. a 20 cm de profundidad	151
Figura 58. Relación entre cadmio intercambiable y C.I.C de 20-40 cm de profundidad	152
Figura 59. Relación entre cadmio total e intercambiable a 20 cm de profundidad	152
Figura 60. Relación entre cadmio intercambiable y total de 20 – 40 cm de profundidad	153

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fuentes de cadmio	33
Tabla 2. Comparación de métodos de digestión de muestras de suelo para la determinación espectrométrica de cadmio y otros metales pesados	44
Tabla 3. Clases de soluciones extractantes	46
Tabla 4. Propagación de los errores en los cálculos aritméticos	67
Tabla 5. Columna estratigráfica	71
Tabla 6. Identificación de cada muestra	78
Tabla 7. Identificación de los reactivos en los procedimientos a validar	80
Tabla 8. Procedimiento curva de calibración cadmio total	86
Tabla 9. Procedimiento curva de calibración cadmio intercambiable	90
Tabla 10. Verificación del material de vidrio	98
Tabla 11. Lectura de absorbancia realizadas a los patrones de la curva de calibración cadmio total	100
Tabla 12. Datos obtenidos para cada muestra/solución durante un período de 6 días	103
Tabla 13. Porcentaje de recuperación A1 (nivel bajo)	105
Tabla 14. Porcentaje de recuperación A2 (nivel alto)	105
Tabla 15. Lectura de absorbancia realizadas a los patrones de la curva de calibración cadmio intercambiable	107
Tabla 16. Datos obtenidos para cada muestra/solución durante un período de 6 días	110
Tabla 17. Porcentaje de recuperación A1 (nivel bajo)	112
Tabla 18. Porcentaje de recuperación A2 (nivel alto)	112
Tabla 19. Diseño experimental para la curva de calibración	122
Tabla 20. Lecturas tomadas durante 10 días de la patrón de	

cadmio 1,6 mg/L	134
Tabla 21. Lecturas tomadas durante 10 días de la patrón de cadmio 1,6 mg/L	135
Tabla 22. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 1	137
Tabla 23. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 2	138
Tabla 24. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 3	138
Tabla 25. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 4	139
Tabla 26. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 5	140
Tabla 27. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 6	140
Tabla 28. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 7	141
Tabla 29. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 8	142
Tabla 30. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 9	143
Tabla 31. Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 10	144

ANEXOS

ANEXO A Valores de la distribución t de student	161
ANEXO B Valores Críticos del estadístico T para el rechazo de valores	161
ANEXO C Volumen ocupado por 1,000 g de agua pesada en aire contra pesas de acero inoxidable	162
ANEXO D Resultados del análisis completo (Caracterización, elementos menores, azufre, capacidad de intercambio catiónico) de cada una de las muestras.	163

ABREVIATURAS

- ISO Association of Official Analytical Chemists
- EPA Environmental Protection Agency
- WHO World Health Organization
- NTC Norma Técnica Colombiana
- NOM Norma Oficial Mexicana
- LD Límite de detección
- LC Límite de cuantificación
- CV Coeficiente de variación
- %Rec Porcentaje de recuperación
- U Incertidumbre
- DTPA Ácido Dietilen-Triamino-Pentaacético
- U_C Incertidumbre estándar combinada
- U_{ER} Incertidumbre estándar relativa
- C.I.C Capacidad de intercambio catiónico

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN Y VALIDACIÓN DE CADMIO TOTAL E INTERCAMBIABLE EN ALGUNOS SUELOS CACAOTEROS DEL DEPARTAMENTO DE SANTANDER*

AUTOR: ADELA ISABEL GONZÁLEZ TÉLLEZ**

PALABRAS CLAVES: Suelo, Contaminación, Cadmio, Validación interna, Incertidumbre

DESCRIPCIÓN

La absorción de cadmio por las plantas en suelos contaminados y su incorporación a la cadena alimenticia, tiene en la actualidad mucha importancia, debido a que este elemento puede alterar el metabolismo humano produciendo graves enfermedades.

Se hace necesario determinar y validar cadmio total e intercambiable en algunas zonas cacaoteras del departamento de Santander, específicamente en el municipio de San Vicente de Chucurí, donde se cree que hay grandes concentraciones de este metal. Además es de esperar que una gran concentración de cadmio en el suelo conlleve a graves consecuencias no solo para el cultivo del cacao sino para cualquier clase de cultivo. Esto constituye una limitación muy grande si se quiere exportar el producto.

El Laboratorio Químico de Suelos de la Universidad Industrial de Santander, busca cubrir en cierta parte la necesidad que tiene la comunidad ante esta problemática implementando y validando el método. Los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrolladas por otros laboratorios. Norma ISO/IEC 17025.

Para la validación de las metodologías cadmio total e intercambiable, se utilizó un diseño experimental, en el cual se evalúan las siguientes figuras de mérito: límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y precisión. El resultado de dicha validación dedujo que a concentraciones mayores ambos métodos presentan una buena precisión y exactitud. Se cuantifica la incertidumbre asociada al procedimiento para determinar cadmio total y cadmio intercambiable

*Tesis de Grado

**Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Jaime Humberto Camargo Hernández, Codirector: Hernán Castellanos Peñaranda

ABSTRACT

TÍTULO: CADMIUM DETERMINATION AND VALIDATION OF TOTAL AND INTER-CHANGEABLE IN CACAO SOILS OF THE SANTANDER*

AUTHOR: ADELA ISABEL GONZÁLEZ TÉLLEZ**

KEY WORDS: Soil, Contamination, Cadmium, Internal Validation, Uncertainty

DESCRIPTION

The cadmium absorbed by plants in contaminated soils and their incorporation into the food chain, currently has great importance, because this element can alter the metabolism causing severe human diseases

Is necessary then, identify and validate procedures to measure the amount of total and inter-changeable cadmium into soils of cultivation cacao in Santander, specifically for San Vicente de Chucurí municipality, where it is thought the metal concentrations in the soils are large. Also, could lead to serious consequences for both of cacao and other plants. Limiting the marketing of such product in the region.

Soils Chemistry Laboratory of the Industrial de Santander University, search validate the measurement method to identify and propose solutions for this problematic. All laboratory was required to validate the methods used, both developed by itself and those from literature sources or developed by other laboratories. Norma ISO/IEC 17025.

To validate the methodologies total and inter-changeable cadmium, an experimental design was used, which assesses the following figures of merit: limit of detection, limit of quantification, accuracy and precision. The result of this validation concluded that at higher concentrations both methods have good precision and accuracy.

Quantifying the uncertainty associated with the procedure for determining total cadmium and inter-changeable cadmium.

* Degree Project

**Faculty of Sciences, School of Chemistry, Director: Jaime Humberto Camargo Hernandez, Codirector: Hernán Castellanos Peñaranda

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son un conjunto de elementos que presentan como característica común su elevada densidad. Esta denominación tiene connotaciones de contaminación o toxicidad, pero tiene un escaso significado biológico al agrupar elementos con distinto comportamiento. Así, la esencialidad de algunos metales pesados para las plantas superiores (Cu, Fe, Mn, Zn) es bien conocida, también para animales (Co, Cr, Ni) y seres humanos (Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, V, Co y Cr). Sin embargo, la presencia de otros metales pesados como el cadmio, puede llegar a limitar el crecimiento vegetal y ser tóxicos para las plantas, animales y seres humanos, ya que es bioacumulable.

Específicamente la absorción de cadmio por las plantas en suelos contaminados y su incorporación a la cadena alimenticia, tiene en la actualidad mucha importancia, debido que este elemento puede alterar el metabolismo humano ya que compite con el Fe, Cu, Zn, Mn y Se por los ligantes en los sistemas biológicos. El ión cadmio divalente disminuye significativamente la absorción intestinal del hierro en el cuerpo humano.

Cuando se ha ingerido un alimento contaminado con cadmio, el metal se acumula en los riñones donde su vida media de permanencia es de 18 a 30 años, lo que demuestra la gran dificultad que involucra la eliminación del Cd por el organismo. Cuando la concentración del Cd en los riñones es superior a 20 ug.g^{-1} los órganos sufren daños irreversibles.

Se hace necesario validar el método para determinar cadmio total e intercambiable en zonas cacaoteras del Departamento de Santander, específicamente en el municipio de San Vicente de Chucurí, donde se cree que hay grandes

concentraciones de este metal. Además es de esperar que una gran concentración de cadmio en el suelo conlleve a graves consecuencias no solo para el cultivo del cacao sino para cualquier clase de cultivo. Esto constituye una limitación muy grande si se quiere exportar el producto.

La validación de estas metodologías proporciona un suministro de evidencias objetivas documentadas, con un alto grado de seguridad en la obtención de resultados precisos y exactos dentro de las especificaciones establecidas.

El Laboratorio Químico de Suelos de la Universidad Industrial de Santander, busca con este proyecto cubrir en cierta parte la necesidad que tiene la comunidad ante esta problemática implementando y validando el método. Los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrolladas por otros laboratorios. Norma ISO/IEC 17025.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 EL SUELO: ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

El suelo desde el punto de vista físico es la interfase entre la biosfera y la litosfera, está constituido por una mezcla variable de partículas minerales, materia orgánica, aire y una disolución acuosa. El suelo formado por meteorización sobre el medio rocoso original constituye el soporte material para el desarrollo de organismos vivos.

El suelo está conformado por dos partes principalmente: la parte biótica y la parte abiótica. ^[1]

La parte biótica o parte viva del suelo, comprende una gran variedad de organismos: raíces de plantas, fauna del suelo y microorganismos, principalmente bacterias y hongos.

La parte abiótica del suelo, está constituida por tres fases diferentes:

- Fase sólida: Constituida por partículas que constituyen el soporte que confiere rigidez y firmeza al suelo. Entre estas partículas existen huecos de forma y tamaño diferente denominados poros del suelo. En estos poros se encuentra la fase líquida y gaseosa del suelo.

La fracción orgánica proviene fundamentalmente del material vegetal y está formada por restos vegetales en diferente estado de descomposición y sustancias húmicas, que son el resultado final de esa descomposición. Estos compuestos húmicos contienen un gran número de grupos con carga negativa

y una gran superficie específica ($800\text{m}^2/\text{g}$) por lo que juega un importante papel en la adsorción electrostática de cationes, la unión del agua y la cohesión de las partículas del suelo, responsable de su estabilidad estructural.

La fracción mineral está fundamentalmente formada por cuarzo, oxihidroxidos de hierro, aluminio y manganeso y por minerales de la arcilla. Los minerales de la arcilla y los oxihidróxidos son los responsables de la reactividad del suelo, reactividad debida principalmente a su elevada área específica y a la densidad de carga que poseen, principalmente el grupo de arcillas.

La carga negativa de las arcillas, de las sustancias húmicas (dependiendo del pH) y en ocasiones de los óxidos, dotan al suelo de una elevada capacidad de adsorción de los cationes, característica muy importante a tener en cuenta en un estudio de contaminación por metales pesados.

- Fase Gaseosa: Representa el contenido en gases atmosféricos del suelo 20 – 30% de aire, aunque varía en función de la porosidad del suelo. La composición del aire edáfico varía con la profundidad: en la parte más superficial la presión parcial del oxígeno tiende a ser la correspondiente a la atmósfera (0,21 atm), pero decrece con la profundidad, de forma que en la zona más profunda el ambiente tiende a ser anóxico. Esta falta de oxígeno favorece los procesos anaerobios en los que se generan gases reductores
- Fase Líquida: Es la fina capa acuosa que se encuentra en los poros del suelo. Esencialmente es una disolución de sales, aunque también posee coloides orgánicos procedentes de la descomposición de plantas principalmente.

Los iones están presentes en la disolución del suelo por causas distintas, las principales son:

- ✓ Meteorización mineral
- ✓ Descomposición de la materia orgánica
- ✓ Lluvia
- ✓ Procesos de intercambio iónico entre la disolución del suelo y las partículas coloidales, tanto minerales como orgánicas. La carga negativa predominante de los coloides del suelo produce la retención de cationes y reduce su pérdida por lixiviación dejándoles disponibles para la vegetación sobre todo los iones sodio, potasio, calcio y magnesio. Estos iones permanecen adsorbidos en las partículas coloidales, con lo que pueden intercambiarse por otros iones de la disolución del suelo.
- ✓ Mecanismos de entrada exógenos, como por ejemplos el riego con agua de alto contenido salino, los procesos de fertilización o el vertido de contaminantes solubles.

Desde el punto de vista químico el suelo es una mezcla química extraordinariamente compleja de diferentes sustancias minerales y orgánicas.

La fase líquida cumple un papel importante ya que la planta extrae los nutrientes a través de su sistema radicular por medio de la absorción del agua que rodea a sus raíces, por lo que la cantidad de nutrientes absorbidos por ésta dependerá del flujo de agua que se mueve hacia las raíces de las plantas y de la concentración de nutrientes en disolución que contenga esta agua.

El proceso de absorción de nutrientes es un proceso selectivo. Los iones que entran en el interior de la planta no son todos los que se encuentran en el medio (suelo), además, los nutrientes no ingresan todos en la misma cantidad. Por este motivo, para que la absorción se produzca, las plantas necesitan hacer un gasto de energía metabólica. La absorción de nutrientes se verá afectada por lo tanto,

por todos aquellos factores que actúen sobre el metabolismo, como la disponibilidad de agua, la temperatura y el suministro de oxígeno.

La asimilación de cada micronutriente está determinada, además de su propia naturaleza, por múltiples factores, como el pH, la existencia de materia orgánica, la actividad de microorganismos, las condiciones climáticas, las condiciones de óxido-reducción y las interacciones con otro elemento (microelemento).

En la formación de un suelo actúan cinco factores: el clima, la topografía, los organismos vivos, el material original y el tiempo. La composición química de un suelo viene determinada, en buena parte, por el tipo de material originario (roca madre), puesto que es el material base a partir del cual se genera el suelo.

La roca madre está compuesta por minerales en las proporciones generales que indica R.L. Mitchell: rocas ígneas: 95% de la corteza terrestre (granitos y basaltos), rocas sedimentarias: 90% esquistos, 20% Gres, 5% Calizas. El contenido de elementos en el suelo es variable, y puede variar según el tipo de roca madre, estas diferencias se notan mucho más en los microelementos. ^[2]

Estas rocas cuando afloran a la superficie, dejan de ser estables, a partir de este momento, tiene lugar procesos químicos, físicos y biológicos sobre la roca, dando lugar al fenómeno de meteorización.

Debido a estos procesos de meteorización, así como a la actividad orgánica, se desarrolla una estructura secuencial en capas distintas, según la profundidad, denominada horizontes. El conjunto de los horizontes, denominado perfil, da una idea de la estructura global de un suelo.

Los horizontes del suelo, se pueden distinguir visualmente, porque tienen diferentes propiedades físicas y químicas, dependiendo del proceso de formación del suelo. Básicamente, en un suelo pueden distinguirse tres horizontes. El

horizonte A, es el más superficial y en él enraíza la vegetación herbácea. Su color es generalmente oscuro por la abundancia de materia orgánica descompuesta o humus elaborado. El horizonte B, carece prácticamente de humus, por lo que su color es más claro, en él se depositan los materiales arrastrados desde arriba, principalmente, materiales arcillosos, óxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos, etc. Y el horizonte C o roca madre, está constituido por la parte más alta del material rocoso in situ, sobre el que se apoya el suelo, más o menos fragmentado por la alteración mecánica y la química, pero en él aún puede reconocerse las características originales del mismo.

1.2 CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR CADMIO

1.2.1 Aspectos físicos del cadmio

El cadmio, por su densidad de $8,25 \text{ [gcm}^{-3}\text{]}$, forma parte de los metales pesados, término aplicado a los elementos con una densidad superior a $6 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$. Otra denominación es elemento traza, es decir, elemento presente en la corteza terrestre en un valor inferior a 1%. No se encuentra nativo. Frecuentemente se presenta en pequeñas cantidades asociado a minerales de zinc, tales como la esfalerita (ZnS). Minerales propios son la greenockita o blenda de cadmio (CdS), la otavita (CdCO_3) y la monteponita (CdO).

1.2.2 Caracterización del cadmio

El cadmio número atómico 48; masa atómica relativa 112,40 es un elemento metálico que pertenece, junto con el zinc y el mercurio, al grupo IIb de la tabla periódica.

La principal especie del cadmio en la solución suelo es Cd^{2+} , pero, este metal puede formar los siguientes complejos iónicos: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ además de complejos orgánicos. ^[3]

En las soluciones suelo en condiciones aeróbicas las especies de cadmio serán las siguientes (en orden decreciente): Suelos ácidos: $\text{Cd}(\text{II})$, CdSO_4 y CdCl_4^+ , Suelos alcalinos: $\text{Cd}(\text{II})$, CdCl^+ , CdSO_4 y CdHCO_3^+ . ^[3]

1.2.3 Origen de la contaminación del suelo por cadmio

El cadmio ingresa al ambiente mediante diversas fuentes tanto naturales como antropológicas. En la tabla 1 se indican las fuentes de entrada de cadmio al ambiente.

En la corteza terrestre el cadmio se encuentra en cantidades muy bajas (< 1 [mg kg^{-1}]), en promedio se encuentran valores de 0,1 a 0,2 [mg kg^{-1}].

Sin embargo, en los suelos su contenido fluctúa entre valores menores de 1 a 3 [mg kg^{-1}] de Cd. La concentración de cadmio en un suelo no contaminado es inferior a 1 [mg kg^{-1}] (EPA – United States, 1999). ^[3] Las concentraciones del cadmio podrían aumentar dependiendo de las actividades humanas, el material parental del suelo y de condiciones climáticas locales.

1.2.4 Disponibilidad de cadmio en el suelo

Los metales pesados y entre ellos el cadmio, a menudo, se acumulan en la capa superficial del suelo y, por tanto, pueden ser absorbidos por las raíces de las plantas y cultivos.

Los materiales húmicos tienen una gran afinidad por los cationes de metales pesados, e interaccionan con éstos cuando están en el agua, por medio de un proceso de intercambio iónico. El enlace de los cationes metálicos ocurre en gran parte por la formación de complejos entre éstos y los grupos –COOH de los ácidos húmicos y fúlvicos. Normalmente, los ácidos húmicos dan lugar a la formación de complejos que son insolubles en agua, mientras que los complejos con los ácidos fúlvicos, que son más pequeños, sí son solubles.

El cadmio y la mayoría de los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías ^[1].

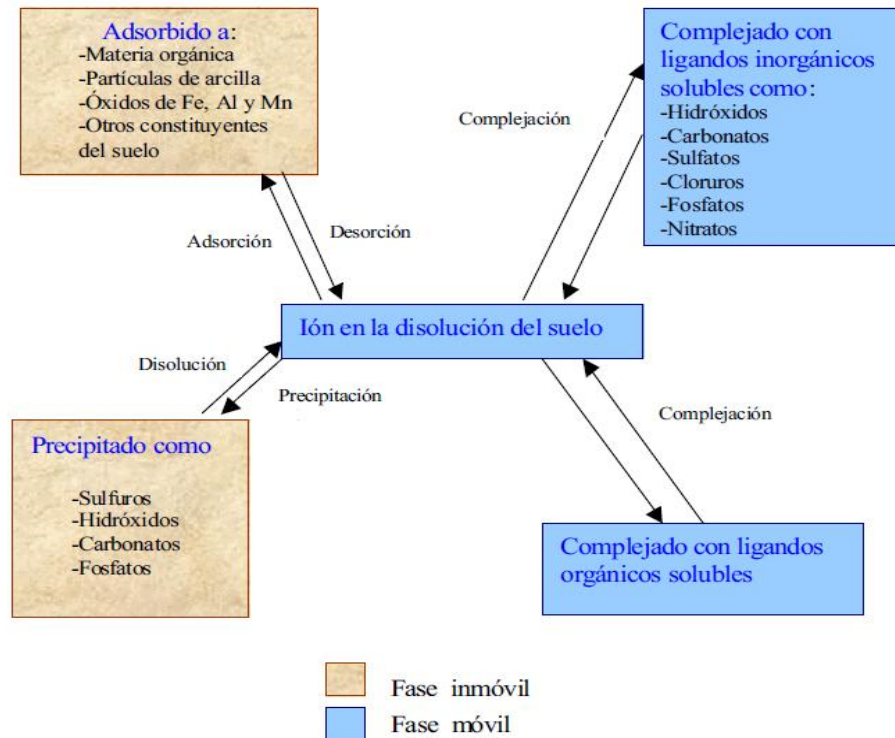
- Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción complejación y precipitación. Estos procesos son importantes ya que el contenido total de cadmio en el suelo da idea del nivel de contaminación, pero es la fracción de cadmio asimilable por la planta, la que indica el grado de toxicidad potencial del elemento para los seres vivos. La fracción de metal considerada asimilable se define como la suma de la fracción soluble en la fase líquida y la retenida en la fase sólida que puede ser transferida a la solución para ser absorbida por las raíces de las plantas.
- Pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas.
- Pueden pasar a la atmósfera por volatilización.
- Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

Tabla 1: Fuentes de Cadmio

Antropogénicas	Naturales
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Lodos residuales y estiércol ❖ Fertilizantes fosfatados y nitrogenados ❖ Industria de plateado y galvanizado ❖ Industria de esmaltado y vitrificado ❖ Minería del zinc, cobre, plomo, oro, plata y otros metales ❖ Industria de fundición de metales ❖ Incineración ❖ Industria de alimentos fosfatados para animales ❖ El carbón y otros combustibles fósiles, su combustión lo libera al ambiente ❖ Humo de tabaco 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Actividad volcánica ❖ Rocas fosfóricas ❖ Rocas Madre
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Yacimientos 	

En la figura 1 se muestra, de manera esquemática, la forma en que los metales están presentes en la fase móvil o en la fase inmóvil del suelo y el tipo de reacción que permite el paso de metal de una fase a otra.

Figura 1: Diagrama de movilidad de los metales pesados (cadmio) en el suelo[†]



1.2.5 Factores del suelo que afectan la disponibilidad y acumulación del cadmio

Las concentraciones del cadmio podrían aumentar dependiendo de las actividades humanas y de diversos procesos que tienen lugar en el suelo como: la meteorización de la roca madre, la precipitación, la disolución, la solubilidad, la absorción por las plantas e inmovilización por organismos edáficos, el intercambio en los sitios de cambio de arcillas y materia orgánica, la formación de quelatos con

[†] Universidad de Valladolid, España 2003. Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo (Valladolid): Contenidos extraíbles, niveles de fondo y de referencia

diferentes fracciones de la materia orgánica del suelo y la lixiviación de los iones móviles, entre otros. A continuación se muestran algunas características importantes

Propiedades del suelo que influyen en las reacciones, transformaciones y movilidad del metal en el suelo.^[1]

- El pH, ya que, en suelos ácidos, la concentración de Cd^{+2} puede ser importante, debido, a que este ion se adsorbe débilmente en las arcillas y otras partículas materiales. Sin embargo, por encima de un pH de 7 el Cd^{+2} precipita como sulfuro, carbonato o fosfato. Así pues, el tratamiento del suelo con cal para aumentar el pH, es un modo efectivo de retener el ion cadmio e impedir su absorción por las plantas.
- La materia orgánica: Los constituyentes de la materia orgánica le proporcionan sitios para la adsorción del metal (grupos funcionales con comportamiento ácido, tales como carboxílicos, fenólicos, alcohólicos, enólicos-OH y grupos aminos), pudiendo ser la principal fuente de la capacidad de intercambio catiónico en las capas superficiales del suelo; incluso en suelos agrícolas, generalmente con bajas concentraciones de materia orgánica. La contribución de la materia orgánica a la capacidad de intercambio catiónico es significativa, aunque varía en función del tipo de suelo. Además, la materia orgánica puede retener a los metales tanto por su capacidad de intercambio catiónico como su capacidad quelante. Es probable que en suelos, con contenido de materia orgánica relativamente elevado, haya abundancia de micorrizas que contribuyan a la absorción de cadmio. Las micorrizas arbusculares pueden favorecer la absorción de fósforo por las raíces ya que contribuyen a la solubilización de los fosfatos y con ellos a la liberación de cationes que como el cadmio podrían ser absorbidos por el cultivo.
- La superficie específica de los coloides

- La capacidad de intercambio catiónico: Cuando mayor sea la capacidad de intercambio catiónico mayor será la capacidad del suelo de fijar los metales. El poder de adsorción de los distintos metales pesados depende de su valencia y de su radio iónico hidratado, a mayor tamaño y menor valencia, menos fuertemente quedan retenidos.
- El tipo y la cantidad de arcilla, ya que, la composición granulométrica de los suelos tiene una gran importancia en la retención del metal debida, fundamentalmente, a la capacidad de adsorción de las arcillas.
- Las interrelaciones entre las características edáficas también influyen de manera significativa en el comportamiento del metal.
- La salinidad: El aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales pesados por dos mecanismos. En primer lugar, los cationes asociados con las sales (sodio y potasio) pueden remplazar a metales pesados en lugares de adsorción. En segundo lugar, los aniones cloruro pueden formar complejos solubles estables con metales pesados como el cadmio, zinc y mercurio

1.2.6 Efectos sobre la salud humana

Investigaciones recientes señalan que la exposición a reducidas concentraciones de cadmio produce alteraciones a los huesos con consecuentes riesgos de fracturas. Esto debido a que el cadmio puede interferir con el metabolismo del calcio, la vitamina D y el colágeno, produciendo, a largo plazo, alteraciones de los huesos tales como la osteomalacia y la osteoporosis.^[3]

El cadmio, una vez que se encuentra incorporado en el suelo, puede ser absorbido por los cultivos y llegar hasta quienes se alimentan de ellos. Los vegetales se presentan sanos y vigorosos aún cuando contengan más cadmio que lo normal.

En Japón se ha tipificado la enfermedad “Itai-Itai” (figura 2), en seres humanos, causada por consumo durante largo tiempo de arroz contaminado con cadmio.

Figura 2: Enfermedad Itai- Itai[‡]



Un aumento en la dieta de Ca^{2+} , Zn^{2+} y Fe^{3+} , disminuye la absorción de cadmio, cobre, plomo o mercurio; en cambio, un exceso de Cd^{2+} en la dieta induce síntomas por deficiencia de Ca^{2+} en humanos. ^[3] El cadmio puede sustituir el calcio de los huesos, con resultados nefastos, tal como fue demostrado en Japón en los años 50, con agricultores que vivían en tierras contaminadas cercanas a una mina de zinc-cadmio.

Existen antecedentes de que el cadmio se relaciona con tumores en testículos y cáncer a la próstata en trabajadores expuestos. Se ha demostrado que el riñón es el órgano crítico para el cadmio. La exposición crónica al cadmio produce nefrotoxicidad. ^[3]

[‡] www.bioquimica_ambiental/T11-metales.pdf

El cuerpo absorbe aproximadamente 5% de Cd tomado del alimento y el agua y 10% del Cd inhalado del humo del cigarrillo. En promedio, un paquete de 20 cigarrillos contiene 20 – 25 μg de Cd. Un no fumador, en un área no contaminada absorbería cerca de 0,5 – 1,3 μg por día desde el alimento y el agua.

WHO (World Health Organization), estableció que el máximo de ingesta diaria de Cd (IDA o Ingesta Diaria Admisible) no debería sobrepasar 1 [$\mu\text{g kg}^{-1}$] del peso del cuerpo (es decir, 70 [$\mu\text{g día}^{-1}$] para un hombre promedio). La ingesta dietética de Cd se estimó en 15-30 [$\mu\text{g día}^{-1}$] para los habitantes estadounidenses y 20- 40 [$\mu\text{g día}^{-1}$] para los europeos.^[3]

1.2.7 Relación con el medio ambiente

El tiempo de permanencia del cadmio en suelos es de hasta 300 años y el 90% permanece sin transformarse.

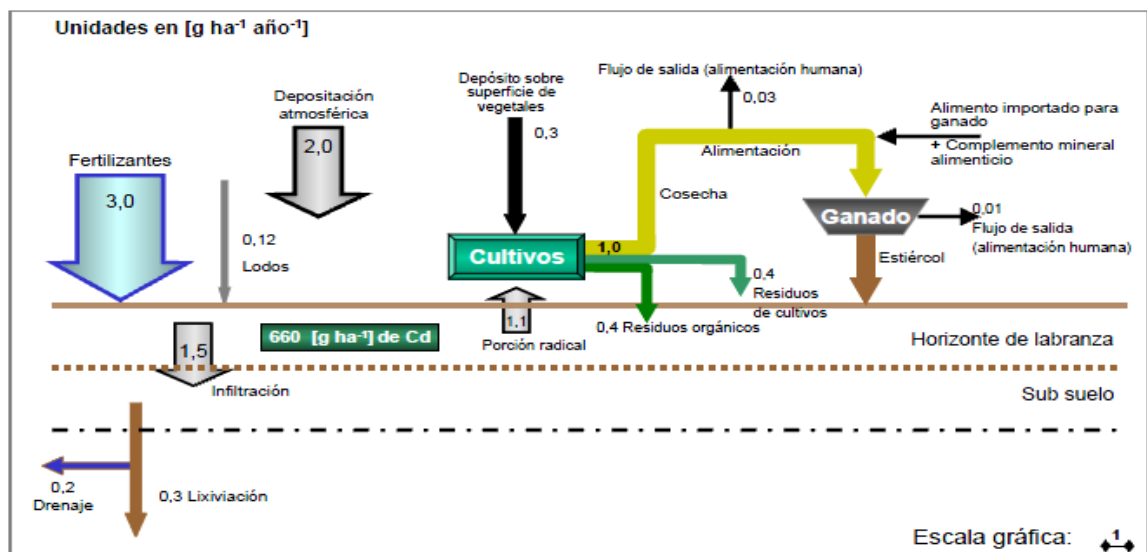
La contaminación ambiental por cadmio es un tema complejo que ha sido analizado por diversos investigadores desde diversos frentes: desde el punto de vista de la salud humana y otros seres vivos, la toxicología ambiental, las implicancias en la industria y la economía en la elaboración de diversos productos que contienen cadmio, con distintas aplicaciones, etc.

Particularmente, en el sector agropecuario la preocupación por el cadmio se centra principalmente en las fuentes de contaminación de este metal.

Algunos países se han preocupado seriamente por el desarrollo de estrategias para la reducción del cadmio aplicando correctores de pH del suelo ya que se ha comprobado que a pH ácido el cadmio se solubiliza, volviéndose más biodisponible para las plantas.^[3]

En Dinamarca se ha desarrollado un modelo que explica el ciclo del cadmio y se ha llegado a cuantificar las entradas y salidas del sistema (figura 3). Este modelo muestra las implicancias ambientales del cadmio, lo cual puede contribuir a su manejo y prevención de episodios adversos tanto para la salud humana como para el ambiente en general. Es destacable que la cuantificación de las entradas y salidas de cadmio en el sistema permitiría una evaluación del impacto de este metal y tomar las medidas necesarias para prevenir el deterioro del suelo, y consecuentemente los efectos adversos en la salud humana.

Figura 3: Ciclo del cadmio en la agricultura danesa[§]



Otro país que presenta avances en materia del cadmio es Australia, a través de programas de información a agricultores donde se trazan diversas estrategias para

[§] Tomado: Evaluación del impacto de los fertilizantes fosfatados en la acumulación de cadmio en los suelos cultivados con maíz. Universidad de Chile, Chile 2005.

la disminución de las concentraciones de cadmio en el ambiente, particularmente en el recurso suelo.

1.3 DETERMINACIÓN DE CADMIO EN EL SUELO

Conviene resaltar el hecho de que existen normas sobre el método para la determinación del contenido de cadmio total e intercambiable en suelos. El desarrollo del procedimiento de cada norma se fija para cada estudio en concreto. En los dos casos, el procedimiento de análisis consta de una serie de etapas que se desarrollan sucesivamente hasta alcanzar el objetivo. Estas etapas que van desde el muestreo hasta la presentación de los resultados, pasando por el pretratamiento de la muestra son igualmente importantes y resultan determinantes a la hora de garantizar la representatividad y fiabilidad de los resultados.

Dentro de esta serie de etapas se destaca una, que es importante pero que no desmerita las demás. Es una técnica analítica que ha sido ampliamente utilizada durante casi medio siglo para la determinación de elementos en muestras analíticas, llamada espectrometría de adsorción atómica.

1.3.1 Generalidades de la absorción atómica

La aplicación analítica de absorción atómica, tiene su fundamento en la fuerte absorción que presentan algunos átomos a longitudes de onda características, que coincide con las líneas del espectro de emisión del metal.

El elemento de interés en la muestra debe estar en estado disociado, no excitado, no ionizado y en su estado de mínima energía, en estas condiciones el elemento es capaz de absorber radiación electromagnética en líneas discretas; las mismas que emitiría si fuese excitado. En las condiciones de equilibrio termodinámico y

con cierta temperatura de la llama, el número de átomos en los niveles excitados es prácticamente despreciable frente al número de los que se hallan en nivel fundamental, por tanto la emisión debida a los átomos en el nivel excitado, se debe a una pequeñísima fracción de los que se hallan en la llama y depende en gran parte de la temperatura de esta.

La relación entre la intensidad de la radiación electromagnética de una longitud de onda dada transmitida a través de un vapor atómico y la concentración de átomos capaces de absorber, está dada por la ley de Beer.

Esta ley es de fundamental importancia cuando se consideran aspectos cuantitativos en los procesos de absorción atómica.

$$A = a \cdot b \cdot []$$

De esta manera la ley de Beer establece una relación lineal entre la concentración y la absorbancia que comúnmente es graficada como Absorbancia vs. Concentración. ^[4]

1.3.1.1 Interferencias

Las posibles interferencias que se pueden presentar en la espectroscopia de absorción atómica se consideran clasificadas en tres tipos ^[4]:

- **Interferencias Espectrales:** Se producen cuando la adsorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulta imposible. Otra posible interferencia de este tipo se produce debido a la presencia de productos de combustión, que poseen bandas de absorción anchas, o de productos en forma de partículas, que dispersan la

radiación. Ambos disminuyen la potencia del haz transmitido y dan lugar a errores analíticos positivos.

- Interferencias Químicas: Se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito.
- Interferencias de matriz: Son cambios en el resultado analítico producido por la naturaleza de la solución muestra, una concentración dada de un elemento en un solvente orgánico, podría adsorber de dos a cuatro veces más que en un solvente acuoso.

Otro efecto de matriz es el que presentan los sólidos disueltos en la solución. A medida que la solución se concentra, fluye más lentamente por el quemador y se disminuye la absorción.

1.3.2 Determinación de Cadmio total en el suelo

La determinación de cadmio total en suelos requiere un tratamiento enérgico de la muestra, normalmente en caliente. Este tratamiento se realiza por fusión o por digestión ácida empleando una mezcla de ácidos minerales en caliente.

Son numerosos los procedimientos aplicados a la muestra para determinar cadmio total y otros metales pesados. Generalmente se diferencian en el tipo de ácido o mezcla de ellos. En la tabla 2 se muestra de una forma resumida tales procedimientos.

Los sistemas de calentamiento utilizados, también han sido muy variados. Así podemos encontrar que se ha utilizado el baño de arena, placas eléctricas y reactores a presión o por medio de bloques de aluminio. ^[1]

La introducción del tratamiento con microondas, tanto en sistemas abiertos como cerrados, ha supuesto una considerable reducción en el tiempo total de análisis, así como una reducción en el riesgo de contaminación. Además este tratamiento en abierto facilita la evaporación a sequedad, reduciendo de esta forma los problemas analíticos asociados a la presencia de concentraciones elevadas de ácido. ^[1]

Desde la existencia del método ISO 11466, la extracción con agua regia es uno de los métodos más utilizados, bien empleando reflujo, o con el empleo de calentamiento por microondas.

Recientemente, se hizo una validación y comparación de tres métodos de digestión para la determinación de Cd, Zn, Cu y Pb en distintas muestras medioambientales: digestión con HF y microondas (MW-HF) frente al tratamiento con agua regia y frente a la digestión con ácido nítrico sin la utilización de microondas, encontrando resultados similares cuando la determinación se lleva a cabo en muestras de bajo contenido de materia orgánica pero cuando la materia orgánica es alta hay ciertas diferencias entre uno y otro método. ^[1]

En nuestro trabajo implementaremos por razones de disponibilidad de materiales y equipos, el método ISO 11466, del cual se basa la norma técnica colombiana 3888 ^[6], y el método ISO 11047, del cual se basa la norma técnica colombiana 3934 ^[7], este último recopila todo el procedimiento para determinar cadmio y otros metales pesados en suelos por espectrometría de absorción atómica.

Tabla 2: Comparación de métodos de digestión de muestras de suelo para la determinación espectrométrica de cadmio y otros metales pesados

	NEN 6465	EPA 3050	BCR ³	HMSO ⁴	ADAS	BERROW ⁵	ISO 11466
Tamaño partícula	250 mm		90 mm	150 mm	500 mm	150 mm	150 mm
Peso muestra	máx. 0,5 g de mat. org.	1-2 g	1-3 g	30 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
Secado	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Predigestión	No	No	> 12 h	> 16 h	> 16 h	> 16 h	> 16 h
Condiciones de digestión	Agua destilada hasta 50 ml, 4 ml HNO ₃ + 12 ml HCl 2,5 h reflujo	10 ml HNO ₃ 1:1, 10-15 min + 5 ml HNO ₃ con. + H ₂ O ₂ hasta ox total + 5 ml HCl + 10 ml agua destilada 15 min. reflujo	2-3 ml agua dest. 7,5 ml/g HCl + 2,5 ml/g HNO ₃ 2 h reflujo	7,5 ml/g HCl + 2,5 ml/g HNO ₃ 2 h reflujo	7,5 ml/g HCl + 2,5 ml/g HNO ₃ 2 h reflujo	2-3 ml Agua dest. 7,5 ml/g HCl + 2,5 ml/g HNO ₃ 2 g reflujo	0,5-1 ml agua destilada + 21 ml HCl + 7 ml HNO ₂ 2 h reflujo
Preparación de disolución	Trasvase, enjuague y enrase con agua destilada. Filtración	Enrasar con agua destilada. Filtración	Enjuague agua destilada. Filtración, lavado con HNO ₃ 12,5% 50°C (aprox. 2M) y enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague HNO ₃ 12,5% (aprox. 2 M). Filtración 1 ml KCl 10% Enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague HNO ₃ 12,5% (aprox. 2 M) Filtración 1 ml KCl 10% Enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague agua dest. Filtración, lavado con HNO ₃ 12,5% a 50°C (aprox. 2 M) y enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague 10 ml HNO ₃ 0,5 M filtración Lavado residuo insoluble HNO ₃ (mínima cantidad) Enrase con agua destilada
Observaciones	Descrito para lodos, polvo, etc. No específica para suelos. Patrones igual matriz	Matriz aprox. conocida. Elementos a determinar según técnica	Matriz para patrones desconocida Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Zn	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn	Matriz para patrones desconocida Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, Hg ⁶

³BCR 141 Repot

⁴HMSO A. Methods for the Determination of Metals in Soils, Sediments and Sewage Sludge and Plants by Hydrochloric-Nitric Acid Digestion with a note on the Determination of the Insoluble Metal Contents 1986

⁵Berrow, M.L., Stein, W.M., 1983 Extraction of Metals from Soils and Sewage Sludges by Refluxing with Aqua Regia, Analyst, 108, 270 – 285

⁶Siempre que se utilice la asesoría descrito en la norma.

1.3.3 Determinación de Cadmio intercambiable en el suelo

El contenido total de cadmio proporciona una información incompleta sobre la peligrosidad de la contaminación por cadmio, por lo tanto es necesario conocer el contenido disponible de este metal en el suelo.

La determinación de las formas químicas en las que un elemento se encuentra dentro del suelo, proporciona mayor información sobre la movilidad y por tanto su disponibilidad para la planta, pero esta determinación es difícil e incluso imposible en algunos casos. ^[5]

Se han desarrollado algunas aproximaciones para determinar la disponibilidad del metal, pero en sí, esta determinación se basa en provocar la desorción de este elemento de la fase sólida del suelo mediante una solución extractora

En la bibliografía se pueden encontrar un gran número de estudios de contaminación de metales pesados entre ellos el cadmio, en las que se puede observar la utilización de métodos que involucran diferentes soluciones extractantes. Estos métodos se agrupan atendiendo a la naturaleza del extractante empleado: agentes complejantes, disoluciones tampón y disoluciones salinas no tamponadas. ^[1]

En la tabla 3 se recopilan los métodos más utilizados; cabría preguntarse cuál es la razón de esta diversidad de métodos. La razón debe buscarse en la complejidad de los mecanismos y de las reacciones en los que el cadmio y otros metales pesados intervienen como son: los equilibrios de disolución, adsorción y complejación, por lo que encontrar un extractante que defina y represente perfectamente la forma química y la movilidad de el metal en el suelo es prácticamente imposible.

Tabla 3: Clases de soluciones extractantes

Grupo	Reactivo Extractante
Agente complejante	EDTA 0,01 – 0,05M a diferentes pH DTPA 0,005M + TEA 0,1M CaCl ₂ 0,01M
Disoluciones Tampón	NH ₄ AcO/HAcO 1M tamponado a pH=7 NH ₄ AcO/HAcO 1M tamponado a pH=4,8
Disoluciones Salinas no tamponadas	CaCl ₂ 0,1M CaCl ₂ 0,05M CaCl ₂ 0,01M NaNO ₃ 0,1M NH ₄ NO ₃ 1M

En nuestro caso, implementaremos el método cuya solución extractora es DTPA con TEA realizada por Lindsay y Norwell, el cual sirvió de base para construir la norma oficial mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 (apartado 5.1 numeral AS-14) que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, muestreo y análisis. ^[8]

Al observar detalladamente esta norma oficial mexicana encontramos que es muy similar a la norma técnica colombiana 5526^[9]. Esta norma establece la extracción con DTPA de micronutrientes como Fe, Mn, Cu y Zn. En esta norma no está contemplada la extracción de Cd, pero en la norma oficial mexicana si lo está.

1.4 VALIDACIÓN

1.4.1 Definición general de validación

Hoy en día los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad y propósito perseguido, ya que, muchas de las decisiones que se toman, están basados en la información que éstos datos proporcionan. La validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables.

La validación puede definirse como: i) El establecimiento de una base de datos experimental que certifica el rendimiento de un método analítico teniendo en cuenta su objetivo de diseño ^[10] ii) La confirmación por medio de una evaluación, con la cual suministra la evidencia necesaria para ratificar que los objetivos de diseño del método bajo especificaciones particulares se cumplen en su totalidad ^[10]

Dos palabras claves en estas dos definiciones reúnen los dos objetivos primordiales de una validación, establecer un método y confirmar su desempeño por medio de tratamientos estadísticos y apreciaciones cualitativas por parte del laboratorio.

Según la norma ISO/IEC 17025, los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen en el laboratorio, tanto los realizados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrolladas por otros laboratorios. Así mismo, el laboratorio debe validar todo el procedimiento analítico teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices de las muestras

de rutina. Los criterios de calidad que al menos deben verificarse son exactitud, la precisión y la incertidumbre de los resultados obtenidos con el método ya que, de esta forma, se obtienen resultados rastreables y comparables.^[11]

1.4.2 Cuando realizar una validación

La validación se encuentra dentro de un proceso de mejoramiento de la calidad de los laboratorios, y hace parte de un ciclo que es renovado con cada modificación que se realiza a los métodos. El proceso de validación debe realizarse cuando:

- Se desarrolla un nuevo método para un problema en particular (primera validación).
- Se establece un método usado en otro laboratorio o con diferentes analistas.
- Cambio o actualización de equipos de análisis.
- Obsolescencia y correspondiente actualización del método.
- Cuando el control de calidad indica que el método establecido reporta valores que varían con el tiempo.
- Cuando existen alteraciones de fondo en la matriz de análisis

- Se desea mostrar la equivalencia de dos métodos, comparación entre un método alternativo y uno no normalizado.

1.4.3 Parámetros de rendimiento o caracterización del método

En esta sección vamos hablar a cerca de los diferentes parámetros de rendimiento o caracterización del método. Los parámetros describen, los rangos y condiciones de trabajo de la técnica, sus atributos y sus limitaciones.

En el presente proyecto se tendrán en cuenta los siguientes parámetros:

- Linealidad
- Exactitud
- Intervalo de trabajo (rango)
- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Sensibilidad
- Precisión
- Carta de control

1.4.3.1 Linealidad

La linealidad muestra la proporcionalidad que existe entre la concentración (cantidad) de analito presente en la muestra y la señal con la cual se cuantifica el analito.^[12]

Para evaluar y comprobar la linealidad recurrimos a los siguientes exámenes estadísticos

- Coeficiente de correlación (r): El coeficiente de correlación, r nos indica el grado de relación entre la concentración y la respuesta, además es un estimado indirecto de la dispersión de los datos con relación a la estimación lineal. Cuando este parámetro se acerca a un valor de 1, indica una alta relación lineal entre ambas variables. Se recomienda un valor del coeficiente de correlación mayor a 0.999.

- Prueba t de student a la recta de mínimos cuadrados: La prueba t de student efectuada a la recta de mínimos cuadrados, es utilizada para comprobar la linealidad de la curva dentro del rango de validación. Es una prueba estadística adecuada para ver si el coeficiente de correlación es realmente significativo, considerando el número de pares de valores usando en su cálculo. El método más sencillo es calcular el valor t usando la ecuación:

$$t_{cal} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (1)$$

Donde r es el coeficiente de correlación y n el número de pares usados para calcular r . El valor calculado de t se compara con el tabulado al nivel de significación deseado, usando una prueba t de dos colas y $(n-2)$ grados de libertad (ver anexo A). La hipótesis nula en este caso es que no existe correlación entre X y Y. Si el valor calculado de t es mayor que el tabulado la hipótesis nula se rechaza y se concluye que existe una correlación significativa. Cuanto más próximo esté r de 1, es decir, cuanto más acusada se haga la relación lineal, se obtienen valores más grandes de t .^[13]

1.4.3.2 Rango (Intervalo de trabajo)

Para el cálculo del rango de trabajo se recomienda usar el definido por el mínimo valor y el máximo valor aportados por los análisis usuales que se realicen dentro del laboratorio. Restringir entonces el rango donde los valores de precisión y exactitud están dentro de lo especificado en los criterios de aceptación.^[10]

1.4.3.3 Sensibilidad

La sensibilidad es el gradiente de la curva de respuesta (respuesta vs concentración), es decir, el cambio en la respuesta de un instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito, en otras palabras, la pendiente de la curva de calibración. Cuando un método tenga una pendiente más alta que otro, se dice que el primero es más sensible. ^[10]

La sensibilidad es, entonces, la pendiente de la curva de calibración respuesta vs concentración.

$$S = \frac{dG}{dC} (2)$$

Donde G es la señal de respuesta y C la concentración, para curvas de calibración altamente lineales el valor de sensibilidad es único en el rango especificado.

Como valor se puede reportar el promedio de las curvas obtenidas en los ensayos de estandarización y en la medición de muestras.

1.4.3.4 Límite de detección

Es la concentración obtenida de una muestra procesada con el método completo y la cual produce una señal con el 99% de probabilidad de ser diferente al blanco. ^[10]

$$LD = \bar{X} + 3s (3)$$

Donde, \bar{X} es la media de los blancos y s es su desviación estándar

Aunque el término límite de detección no es muy aceptado, se usa en muchos trabajos y bibliografía relevante, sin embargo, la ISO usa generalmente el término "minimum detectable value of the net state variable" que hace referencia a la cantidad o concentración mínima de sustancias que puede ser detectada con fiabilidad por el método analítico determinado.^[14]

1.4.3.5 Límite de cuantificación

El límite de cuantificación es estrictamente la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel de repetibilidad, precisión y exactitud aceptable, y produce una señal lo suficientemente grande como para distinguirse de un blanco. En el laboratorio el límite de cuantificación se realiza mediante la preparación de un número estipulado de blancos a los cuales se realiza la cuantificación del analito de interés.^[10]

Se calcula como:

$$LC = \bar{X} + 10s \quad (4)$$

1.4.3.6 Precisión

La precisión indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el mismo proceso experimental repetidas veces, efectuando sobre la misma muestra bajo condiciones constantes establecidas. Este término se utiliza para describir que tan reproducibles son las mediciones.

La precisión de un método analítico se conoce valorando la dispersión entre varias determinaciones de los mismos elementos efectuadas sobre las mismas muestras y se obtiene por el cociente entre la desviación de las mediciones y el valor medio de éstas expresado en porcentaje (coeficiente de variación, *CV*).

Cuanto más pequeño es el coeficiente de variación, más precisa es la serie de medidas.^[15]

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{X}} * 100\% \quad (5)$$

Donde “s” es la desviación estándar, “ \bar{X} ” es el promedio.

Para el análisis de la muestra se considera que una estimación con un coeficiente de variación:

- Hasta del 7%, es precisa;
- Entre el 8 y el 14% significa que existe una precisión aceptable;
- Entre el 15% y 20% precisión regular y por lo tanto se debe utilizar con precaución.
- Mayor del 20% indica que la estimación es poco precisa y por lo tanto se recomienda utilizarla sólo con fines descriptivos.^{[15][17]}

1.4.3.7 Exactitud

La exactitud es un parámetro que mide el grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real de una determinada muestra. La exactitud se puede expresar como el porcentaje de recuperación de las cantidades adicionadas de analito a una muestra (Método patrón añadido).^[16]

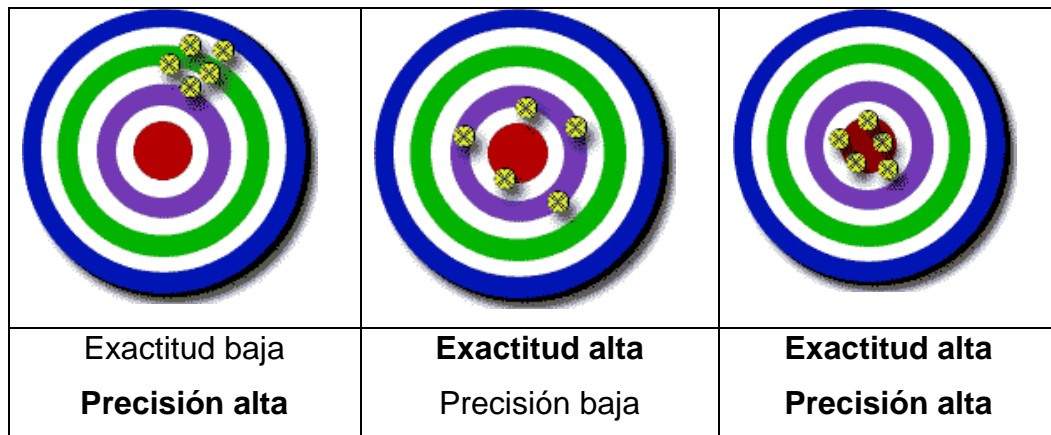
La recuperación global del método para cada elemento se calcula a partir de la media de las recuperaciones individuales con la ecuación propuesta por Horwitz (1983)^[16]:

$$\% \text{ Rec.} = \frac{A - Y_i}{Y_a} * 100 \quad (6)$$

Donde, “A” es la concentración de la muestra más el patrón añadido, “ Y_i ” es la concentración inicial de la muestra y “ Y_a ” es la concentración del patrón añadido.

Es importante tener en cuenta que la precisión se refiere a cuánto concuerdan dos o más mediciones de una misma cantidad y la exactitud indica cuán cerca está una medición del valor real, ya que, estos dos conceptos tienen a confundirse, esta diferencia se puede apreciar en la figura 4

Figura 4: Representación concepto exactitud y precisión



1.4.3.8 Carta de control analítico

Se puede definir una carta de control como: un método gráfico para evaluar si un proceso está o no en un estado de control estadístico, es decir, cuando sólo actúan causas comunes o aleatorias, inherentes a cualquier proceso, que puedan reflejar la existencia o no de tendencias dependientes del tiempo.

Como lo muestran las Figuras 5 y 6, la carta consiste en una línea central (en este caso el promedio de los datos obtenidos) y cuatro pares de líneas límites espaciadas por encima y por debajo de la línea central. Un par se denomina límite

de aviso superior (L.A.S) y límite de aviso inferior (L.A.I); y el otro par, límite de control superior (L.C.S) y límite de control inferior (L.C.I), se determinan de la siguiente forma. [17]

$$\text{Límite de Aviso Superior (L.A.S)} = \bar{X} + 2 * s ; 95\% \text{ confianza (7)}$$

$$\text{Límite de Aviso Inferior (L.A.I)} = \bar{X} - 2 * s ; 95\% \text{ confianza (8)}$$

$$\text{Límite de control superior (L.C.S)} = \bar{X} + 3 * s ; 99.7\% \text{ confianza (9)}$$

$$\text{Límite de control Inferior (L.C.I)} = \bar{X} - 3 * s ; 99.7\% \text{ confianza (10)}$$

Indican el funcionamiento, satisfactorio o no, de un proceso determinado.

Figura 5: Carta de control típica

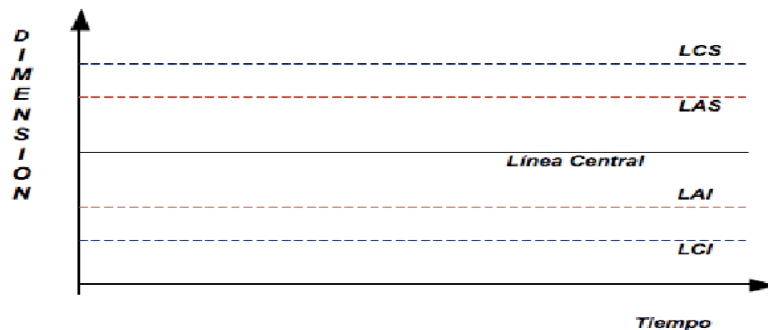
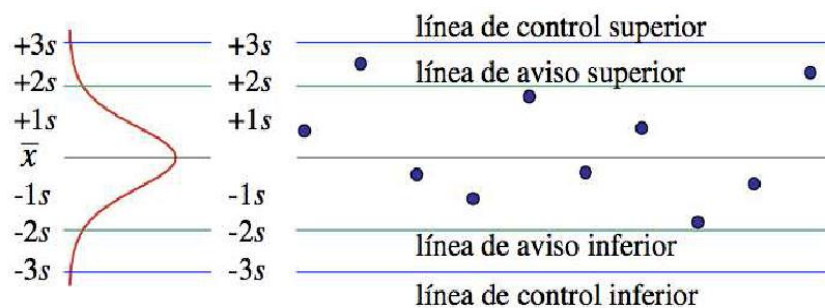


Figura 6: Límites de aviso y de control en una carta de control (parte derecha), y su relación con la distribución de la muestra de control.



1.5 INCERTIDUMBRE

La incertidumbre se define como un "parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente a lo que se mide".^[18]

La incertidumbre es un parámetro asociado generalmente con la calidad de la medición, y hace referencia a la duda que existe respecto al resultado de la medición, pero no respecto a la validez del proceso de medida. Al contrario, el conocimiento de la incertidumbre aumenta el nivel de confianza de la validez del método.

La guía ISO 3534-1^[19], define incertidumbre como "una estimación unida al resultado de un ensayo que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se afirma que está el valor verdadero".

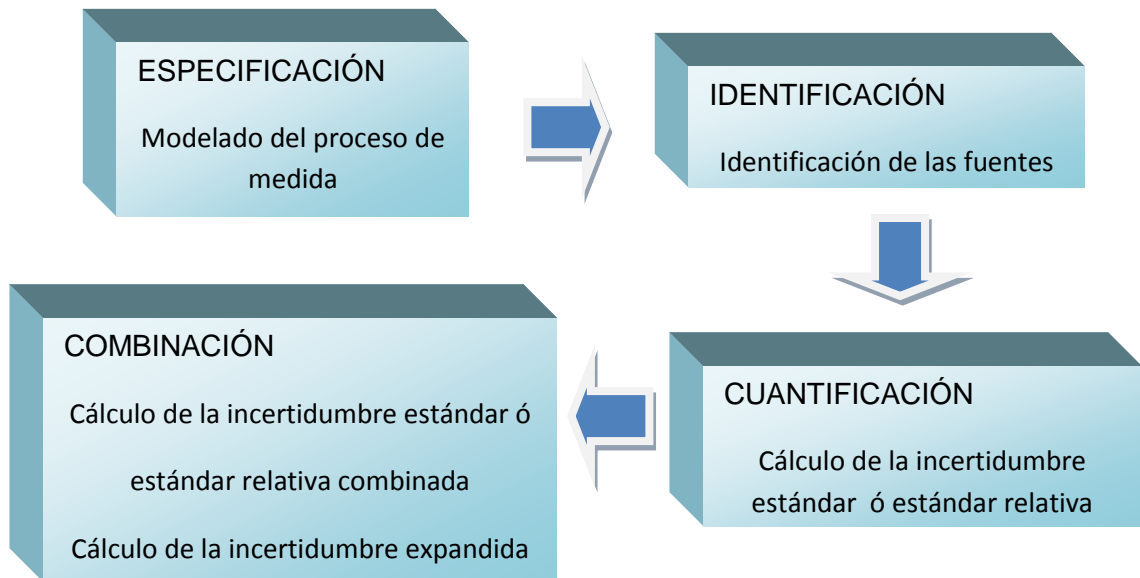
El concepto de incertidumbre refleja, pues, duda acerca de la exactitud del resultado obtenido una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de error y que se han aplicado las correcciones oportunas. Es decir, la incertidumbre proporciona una idea de la calidad del resultado ya que indica cuánto puede alejarse un resultado del valor considerado verdadero. Por tanto, los resultados siempre deben ir acompañados de su incertidumbre para que se puedan tomar decisiones basadas en dichos resultados.^[20]

1.5.1 Procedimiento para determinar la incertidumbre

Para calcular la incertidumbre es importante tener en cuenta ciertos procedimientos, que contribuyen a su determinación. A continuación la figura 5 menciona cada etapa.

Es indispensable destacar que cuando no exista fórmula matemática o cuando los componentes tengan diferentes unidades, se podría estimar la incertidumbre estándar relativa.

Figura 7: Etapas para la determinación de la incertidumbre



1.5.1.1 Especificación

En esta etapa debe modelarse el proceso de medida. Es decir, debe establecerse cuál es la relación que hay entre el resultado analítico y los parámetros de los que depende.

1.5.1.2 Identificación (fuentes de Incertidumbre)

Deben identificarse todas las fuentes de incertidumbre independientemente de la importancia que pueda tener cada una de ellas en la incertidumbre final de resultados. Algunas de las fuentes de incertidumbre están asociadas a la

heterogeneidad de la muestra, a la calibración de los instrumentos, a la pureza de los reactivos, a las condiciones ambientales y a los errores de los analistas. Es más, algo tan sencillo como la pesada de un muestra, involucra una posible fuente de incertidumbre. A continuación se describen algunos procedimientos comunes en el laboratorio con sus aportes de incertidumbre.

1.5.1.2.1 Pesada de una muestra en la balanza

La balanza se emplea en lugares donde la determinación del peso resulta de gran importancia, como es el caso de los laboratorios. Este instrumento de medición es tan trascendental que se cree que de éste dependen la mayor parte de los resultados analíticos que se están buscando en la realización de un determinado estudio, análisis o experimento.

Una balanza analítica es un instrumento delicado que se debe manejar con cuidado. Se deben seguir las siguientes reglas generales para trabajar con una balanza analítica, cualquiera que sea la marca y el modelo. ^[21]

- Centrar la carga sobre el platillo lo mejor posible.
- Proteger la balanza de la corrosión. Los objetos que se coloquen sobre el platillo deben limitarse a metales no reactivos, plásticos no reactivos y materiales de vidrio.
- Conservar la balanza y su estuche escrupulosamente limpios.
- Consultar con el instructor si la balanza parece necesitar ajuste.
- Dejar siempre que un objeto que haya sido calentado regrese a la temperatura ambiente antes de pesarlo.
- Usar pinzas o almohadillas para los dedos con el fin de evitar que los objetos secos se humedezcan.

A continuación se describen detalladamente las fuentes de error al pesar.

- Corrección por flotación ^[21]: Un error por flotación afectará los datos si la densidad del objeto que se pesa difiere significativamente de las pesas patrón. El origen de este error es la diferencia de la fuerza de flotación ejercida por el medio (aire) sobre el objeto y las pesas patrón. La corrección de flotación para las balanzas electrónicas se obtiene por medio de la ecuación.

$$W_1 = W_2 + W_2 \left(\frac{d_{aire}}{d_{objeto}} - \frac{d_{aire}}{d_{pesa}} \right) \quad (11)$$

Donde W_1 es la masa corregida del objeto. W_2 es la masa de las pesas patrón, d_{objeto} es la densidad del objeto. d_{pesa} es la densidad de las pesas y d_{aire} es la densidad del aire desplazado por ellos y tiene un valor de 0,0012 g/cm³.

- Efectos de la temperatura ^[21]: Los intentos para pesar un objeto cuya temperatura es diferente a la del ambiente darán como resultado un error significativo. La causa más común de este problema es el tiempo necesario para que el objeto que se ha calentado regrese a la temperatura ambiente. Los errores debidos a la diferencia de temperatura tienen dos fuentes. Primero, las corrientes de convección dentro de la balanza ejercen un efecto de flotación sobre el platillo y el objeto. Segundo, el aire caliente atrapado en un recipiente cerrado pesa menos que el mismo volumen a menor temperatura. Ambos efectos hacen que la masa aparente del objeto sea más baja.
- División de escala de la balanza ^[21]: Dependiendo del modelo de balanza usada, es la división de la escala, es decir, con cuantos decimales obtengo

el valor de pesada en una determinada balanza; el último decimal en la escala es un decimal incierto, ésta será una fuente de incertidumbre en la medida, como también lo es el reporte de calibración llamado error máximo y la precisión de la balanza. Estas fuentes de incertidumbre deben ser calculadas y evaluadas de acuerdo a la ley de propagación de errores para encontrar la incertidumbre durante las pesadas de una sustancia.

1.5.1.2.2 Medición de un volumen

Los instrumentos volumétricos están preparados para contener o para verter determinados volúmenes. Así, un instrumento preparado para verter, por ejemplo una pipeta de 1 ml., está calibrado para dispersar un volumen de 1 ml a una determinada temperatura, que vendrá marcada junto con su capacidad (1 ml.) en la pipeta. Los fabricantes indican que sus instrumentos dispersan volúmenes concretos a una cierta temperatura, además, tienen que reportar las condiciones bajo las cuales se efectuó la calibración y la tolerancia de la medición. En el caso del material para contener, por ejemplo, un matraz aforado de 250 ml, el instrumento vendrá calibrado para que conserve un volumen específico de líquido a la temperatura establecida.

Las determinaciones que efectúa el laboratorio están sujetas a la presencia del error, dentro de estos, el material volumétrico. A continuación se describen algunos de estos errores.

- Efecto de la temperatura sobre las mediciones de volumen ^[21]: El volumen ocupado por una determinada masa de un líquido varía con la temperatura, lo mismo sucede con el recipiente que contiene el líquido durante la medición. La mayor parte de los recipientes para medidas volumétricas se fabrican con vidrio, que tiene un pequeño coeficiente de expansión. En

consecuencia, para el trabajo analítico común no es necesario tomar en cuenta esta variación de volumen de un recipiente de vidrio.

Las mediciones volumétricas se deben referir a alguna temperatura estándar; este punto de referencia por lo general es de 20°C, pero la mayoría de laboratorios no trabajan con esa temperatura, entonces se debe hacer una corrección en la medida de volumen para disoluciones acuosas con base a la siguiente fórmula. ^[21]

$$\pm (V * \Delta T * Z) \quad (12)$$

Donde V es el volumen medido, ΔT es la diferencia entre la temperatura de calibración y la experimental y Z es el factor de compresibilidad del agua.

- Tolerancia del material de vidrio: Es el límite de aceptación del material de vidrio que regularmente viene de fábrica y que depende de la capacidad de llenado.

1.5.1.2.3 Factor de dilución

El factor de dilución es el número por el cual se debe multiplicar la concentración de un soluto en una solución diluida, para reproducir la concentración de la muestra original; este factor de dilución se presenta cuando la medición se sale de la curva de calibración. La expresión matemática que explica este factor es ^[14]:

$$Fd_n = \frac{V_T}{V_a} \quad (13)$$

Donde Fd_n es el factor de dilución n veces, V_T es el volumen total, es decir, volumen del aforo y V_a volumen de la alícuota. En el proceso de dilución resultan dos fuentes de incertidumbre notorias como: V_T el volumen del aforo y V_a el volumen de la alícuota de la muestra. La estimación de incertidumbre estándar relativa del factor de dilución (UFd_n), se realiza combinando las incertidumbres de ambas mediciones: volumen del aforo y el volumen de la alícuota de la muestra, de forma relativa y cuadrática. Así ^[14]

$$\frac{UFd_n}{Fd_n} = \sqrt{\left(\frac{UV_a}{V_a}\right)^2 + \left(\frac{UV_T}{V_T}\right)^2} \quad (14)$$

1.5.1.2.4 Construcción curva de calibración

La calibración de los equipos utilizados en las mediciones químicas requiere por lo general graficar la señal generada por el instrumento en función de valores conocidos del mesurando, obteniendo así la curva de calibración que pueden expresarse como:

$$(X_1, Y_1); (X_2, Y_2); \dots; (X_n, Y_n)$$

Donde, las X_n representan las concentraciones asignadas a los materiales de referencia y las Y_n indican las correspondientes respuestas generadas por instrumento. Considerando el caso de un comportamiento lineal, la expresión matemática para la recta de calibración es:

$$Y = Xb + a \quad (15)$$

Los valores conocidos del mesurando son realizados mediante patrones de calibración (por ejemplo, soluciones de calibración preparadas a partir de compuestos puros, materiales de referencia, etc.).

El cálculo de incertidumbres asociadas a la curva de calibración y a la utilización de esta para la medición de muestras, tiene en cuenta componentes de incertidumbre estimables estadísticamente como la repetibilidad de las señales y la falta de ajuste, además de la incertidumbre por concentraciones patrón utilizadas para la construcción de dicha curva.

1.5.1.3 Cuantificación (Cálculo de la incertidumbre)

En esta etapa deben cuantificarse todas las fuentes de incertidumbre identificadas en la etapa anterior. Estas fuentes de incertidumbre pueden cuantificarse de tres formas diferentes ^[20]:

- Experimentalmente en el laboratorio. Por ejemplo haciendo replicados en el laboratorio.
- Usando información obtenida en trabajos experimentales previos.
- Usando otro tipo de información disponible (tolerancia del material volumétrico, certificados de calibración, etc.) o bien de la experiencia del analista.

La cuantificación de la incertidumbre a partir del análisis estadístico de los resultados da lugar a incertidumbres de “tipo A” ^[20]. Estos tipos de incertidumbre suelen estar asociados a la variabilidad de los resultados debida a los errores aleatorios.

Sin embargo, a veces no es posible calcular un componente de incertidumbre de forma experimental. En este caso, la incertidumbre debe evaluarse a partir de trabajos anteriores o bien a partir del criterio del analista. Las incertidumbres obtenidas de esta forma son de tipo B. Estas incertidumbres se obtienen a partir de la información proporcionada por los proveedores. Algunos ejemplos son la tolerancia del material volumétrico y los certificados de calibración.

Antes de combinar las incertidumbres individuales para obtener la incertidumbre total, es necesario expresar todas las incertidumbres como incertidumbres estándar. En el caso de las incertidumbres de tipo A, la desviación estándar de los resultados equivale a la incertidumbre estándar.

Las incertidumbres de tipo B suelen estar expresadas como un intervalo de confianza. En este caso, es necesario convertir estas incertidumbres a incertidumbres estándar y, para ello, es necesario conocer la distribución en que se basan estas incertidumbres así como el nivel de significación del intervalo de confianza.

Por ejemplo, en los certificados de calibración o en los materiales de referencia, el proveedor suele proporcionar el valor “ k ” con el que ha calculado la incertidumbre. La incertidumbre estándar se calcula en este caso dividiendo el valor de incertidumbre proporcionada por el proveedor por el valor de “ k ”.

Muchas veces no se dispone de la información sobre la distribución como es el caso de las tolerancias del material volumétrico. En estos casos se asume que es igual de probable que el valor esté en cualquier lugar dentro de los límites del intervalo fijado por la tolerancia. Esto corresponde a una distribución rectangular y, por tanto, la incertidumbre estándar se obtiene dividiendo el valor de la tolerancia

por $\sqrt{3}$. Si es más probable que el valor esté en el centro del intervalo, se puede asumir una distribución triangular. En este caso, la incertidumbre estándar se obtiene dividiendo el valor de la tolerancia por $\sqrt{6}$.

1.5.1.4 Combinación

Los componentes de incertidumbre individuales deben combinarse siguiendo la ley de propagación de errores. De esta forma, se obtienen la incertidumbre estándar total, $U(c)$.

Finalmente, el cálculo de la incertidumbre expandida U , proporciona un intervalo de confianza donde se encuentra el valor verdadero con una determinada probabilidad. Esta incertidumbre se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar total $U(c)$ por un factor de cobertura k :

$$U = k * U(c) \quad (16)$$

El factor de cobertura k depende de la probabilidad con la que queremos que se encuentre el valor verdadero, para $k = 2$. Este valor asume una distribución normal y una probabilidad aproximada del 95% de contener el valor verdadero.^[22]

Cuando no exista fórmula matemática o cuando los componentes tengan diferentes unidades, se podría estimar la incertidumbre estándar relativa. Esto se puede apreciar mas adelante.

En informes de rutina es suficiente presentar el valor de la incertidumbre expandida. El resultado debe ir junto con la incertidumbre expandida U , como se muestra a continuación^[22].

$$\text{Resultado} = X \pm U(\text{unidades}) \quad (17)$$

1.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

1.6.1 Errores sistemáticos

Es aquél que se produce de igual modo en todas las mediciones que se realizan de una magnitud, provocando que todos los resultados sean erróneos en el mismo sentido (en este caso todos son demasiado grandes). El error sistemático total (en un experimento dado pueden existir varias fuentes de error sistemático, algunos positivos y otros negativos) es denominado el sesgo de la medida. Pueden ser originados por un comportamiento no ideal de los instrumentos, un comportamiento químico o físico no ideal de los sistemas analíticos y por falta de atención o limitaciones personales del experimentador. ^[21]

1.6.2 Errores Aleatorios

Estos provocan que los resultados individuales difieran uno de otro de manera que caigan a ambos lados del valor medio. Los errores aleatorios afectan a la precisión, o reproducibilidad, de un experimento. ^[21]

1.6.3 Propagación de los errores en los cálculos aritméticos

Es necesario estimar la desviación estándar de un resultado calculado a partir de dos o más datos experimentales, donde cada uno tiene una desviación estándar de muestra conocida. Como se muestra en la Tabla 4, la forma de hacer estas estimaciones depende del tipo de cálculos empleados.

Tabla 4: Propagación de los errores en los cálculos aritméticos

Tipo de cálculo	Ejemplo	Desviación estándar de y
Sumas y restas	$y = a + b - c$	$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$
Multiplicaciones o divisiones	$y = \frac{(a \times b)}{c}$	$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$
Exponenciales	$y = a^x$	$\frac{S_y}{y} = x \frac{S_a}{a}$
Logaritmos	$y = \log_{10} a$	$S_y = 0.434 \frac{S_a}{a}$
Antilogaritmos	$y = \text{anti} \log_{10} a$	$\frac{S_y}{y} = 2.303 S_a$

1.6.4 Rechazo de datos atípicos

Cuando hay una serie de datos es importante, calcular el estadístico T para los valores extremos de cada grupo (valor máximo y mínimo) de la siguiente manera:

Ordenar los datos de menor a mayor: $[X_{bajo}, X_2, X_3, \dots, X_{alto}]$

Calcular el valor promedio X_{prom} y la desviación estándar s .

Calcular el estadístico T así:

$T_{alto} = (X_{alto} - X_{prom})/s$ (18) para el valor alto; $T_{bajo} = (X_{prom} - X_{bajo})/s$ (19) para el valor bajo

Si el valor de T calculado es mayor que el valor del estadístico T (anexo B), el dato se rechaza. De acuerdo con el tamaño pequeño de las poblaciones que se van a manejar, se pueden rechazar como máximo dos datos; si la aplicación del

criterio de rechazo da positivo para más de dos datos, el ensayo deberá repetirse.
[23]

1.6.5 Análisis de varianza (ANOVA)

Es una técnica estadística que se utiliza para separar y estimar las diferentes fuentes de la variación que influyen en el resultado, algunas causas de estas variaciones se deben principalmente al error aleatorio y al efecto controlado o efecto fijo, el cual como su nombre lo indica es controlado por el experimentador de acuerdo a su interés, es así que su análisis se puede realizar variando uno o más factores (entendiéndose factor como cualquier aspecto de las condiciones experimentales que influyen en el resultado obtenido en un experimento) en caso de variar dos factores se estaría hablando de un ANOVA de dos factores. Esta herramienta estadística se puede utilizar para separar la variación debida al error aleatorio de cualquier otra variación provocada al cambiar el factor de control y de esta manera probar si una alteración del factor de control ocasiona diferencias significativas entre los valores medios obtenidos.

2 DESCRIPCIÓN DEL MEDIO FÍSICO

2.1 LOCALIZACIÓN Y CARACTERÍSTICAS

La zona estudiada está situada en el sector Cerro de la Magdalena, finca Bellavista, en la vereda Campo Hermoso dentro del municipio de San Vicente de Chucurí (Santander).

San Vicente de Chucurí, tiene una extensión de 1185,26 kilómetros cuadrados, localizado a 6° 52' 57" latitud norte, 73° 24'46" longitud occidental, limita al Norte con Barrancabermeja y Betulia, al Oriente con Zapatoca y Galán, al Sur con El Carmen y al Oeste con Simacota y Barrancabermeja. (Ver Figura 8). Su altura sobre el nivel del mar es de 692 metros y su temperatura promedio oscila entre 25° y 27° centígrados, su distancia de la capital del Departamento es de 94.7 kilómetros (Plan de Ordenamiento Territorial, 2001-2009).^[25]

El municipio de San Vicente está dividido en tres microrregiones diferenciadas por sus climas y características de sus suelos. La vereda Campo Hermoso, se encuentra en la segunda microrregión (Ver figura 9) la cual se caracteriza por tener suelos moderadamente ácidos, de textura franco arenoso y franco arcilloso. Su temperatura promedio es 25°C (Clima medio). Su superficie total es de 29.8% con 34.755 Ha.^[25]

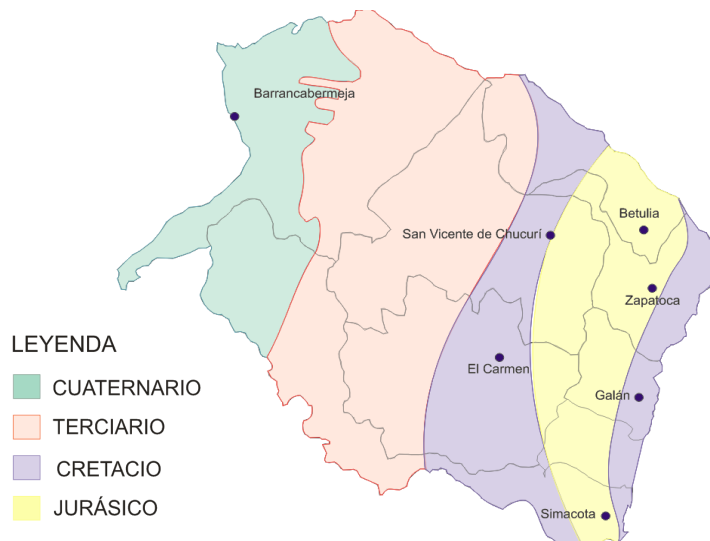
2.2 CARACTERÍSTICAS GEOMORFOLÓGICAS Y EDÁFICAS

En el municipio de San Vicente de Chucurí se presentan unidades rocosas que representan la columna cronológica desde el jurásico hasta el cuaternario. La tabla 5 presenta la columna estratigráfica generalizada de la cuenca del valle medio del Magdalena y la figura 10 presenta sus respectivos períodos. [25]

Tabla 5: Columna estratigráfica

SISTEMA	UNIDAD LITOESTRATIGRÁFICA		SÍMBOLO	LITOLOGÍA	DESCRIPCIÓN		
CUATERNARIO			QTF		Terrazas y aluviones		
TERCIARIO	PLIO.	GRUPO MESA	TQ		Gravas, arenas y conglomerados. Espesor: 300-545 m.		
	MIOCENO	GRUPO REAL	Tmp.		Areniscas, lodolitas y conglomerados. Espesor: 500-700 m.		
					Lodolitas rojas y areniscas conglomeráticas. Espesor: 935-1.250 m.		
	OLIGOCENO	GRUPO CHUSPAS	Tom.		Lodolitas y capas delgadas de areniscas. Espesor: 550-850 m.		
				FM. MUGROSA	Teo.		Areniscas, lodolitas y capas delgadas de carbón. Espesor: 160 - 575 m.
	EOCENO	Grupo Chorro	Tpe.	FM. ESMERALDA		Areniscas conglomeráticas con estratificación cruzada. Espesor: 240-800 m.	
				FM. LA PAZ		Areniscas, lodolitas y capas delgadas de carbón. Espesor: 300 - 950 m.	
PAL.	FM. LIZAMA			Lodolitas con concreciones ferruginosas y capas explotables de carbón. Espesor: 800-1400 m.			
CRETÁCICO	SUPERIOR	FM. UMIR	1 Ks	Kcom.		Calizas, lodolitas calcáreas, concreciones calcáreas y rocas fosfóricas. Espesor: 280-630 m.	
		FM. LA LUNA				Lodolitas, areniscas y calizas en menor proporción. 250-260 m.	
	INFERIOR	FM. SIMITÍ	1 Kí	Kbeh.	Kalc.		Calizas y lodolitas calcáreas. 240-325 m.
		FM. TABLAZO			Kbal.		Lodolitas y areniscas. 150-625 m.
		FM. PAJA				Calizas, Lodolitas y areniscas. 230-450 m.	
		FM. ROSABLANCA				Arenisca gris verdosa, cuarzosas, de grano fino, localmente lodosas, con intercalaciones de limolitas, arcillolitas y lodolitas de color gris, negro y rojizo, piritosas. 25-100 m.	
		FM. CUMBRE				Areniscas cuarzosas claras, localmente conglomeráticas y lodolitas de color pardo rojizas. 25-100 m.	
	FM. LOS SANTOS		Alternancia de areniscas y lodolitas gris amarillentas a pardo rojizas, localmente niveles conglomeráticos, pardo rojizas, masivos y lenticulares. Espesor: 3.000-4.500 m.				
JURÁSICO	SUPERIOR	FM. GIRÓN	Js		Alternancia de areniscas y lodolitas gris amarillentas a pardo rojizas, localmente niveles conglomeráticos, pardo rojizas, masivos y lenticulares. Espesor: 3.000-4.500 m.		

Figura 10: Mapa periodos San Vicente de Chucurí[§]



La zona estudiada (Vereda Campo Hermoso, finca Bellavista) presenta grandes cantidades de carbón bituminoso provenientes de la formación Umir (Figura 11) cuyo desarrollo fue en el sistema cretácico. La formación Umir son rocas sedimentarias que contienen mantos de carbón que al estar debajo del suelo arable como roca madre transfieren el cadmio hacia él.

El carbón bituminoso es un carbón que tiene algunas trazas de metales pesados, entre ellos el cadmio. Estudios recientes de la Universidad Nacional muestran que el carbón bituminoso que proviene de la formación Umir, localizado en la cuenca Cesar – Ranchería muestran a nivel de trazas, concentraciones de metales pesados entre ellos el cadmio, aunque los valores son mínimos en comparación de China, Estados Unidos y otros países que lo extraen (Figura 12) ^[26]. Se puede

[§] Tomado del Plan de Ordenamiento territorial de San Vicente de Chucurí (2001-2009)

decir que este carbón es un foco de contaminación de metales pesados en suelos para uso agrícola.

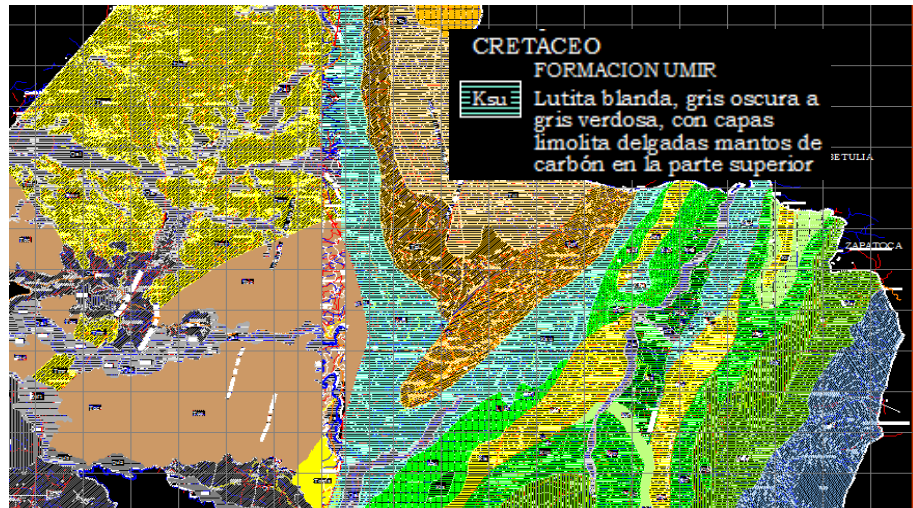


Figura 11: Mapa de San Vicente de Chucurí y Formación Umir**

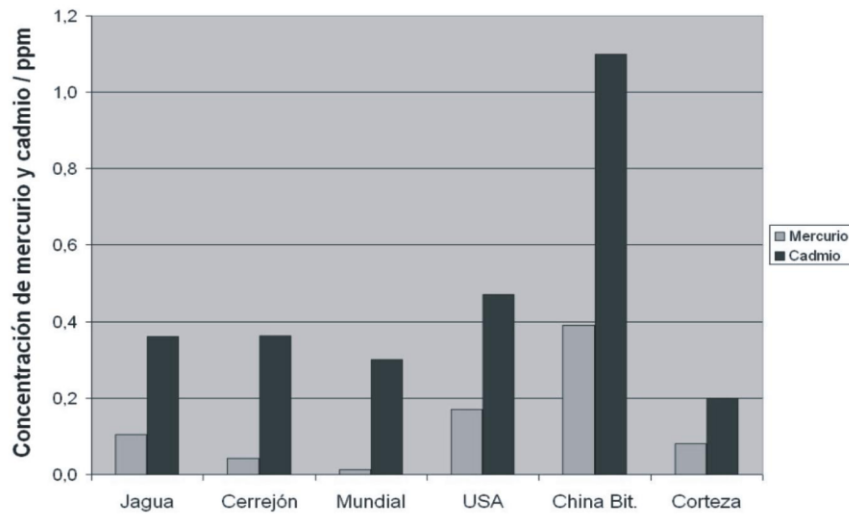


Figura 12: Estudio de algunos elementos trazas en carbones de la cuenca Cesar –
Ranchería, Colombia ††

** Tomado del Plan de Ordenamiento territorial de San Vicente de Chucurí (2001-2009)

†† Boletín de Ciencias de la Tierra, No. 20, 2007, Medellín Colombia. MORALES Y. Wilmar, CARMONA L. Inéz.

Las figuras 13 y 14 evidencian la presencia de carbón en las muestras tomadas de la zona problema

Figuras: 13 y 14: Muestras problema con carbón



2.3 ACTIVIDAD AGRÍCOLA DE LA ZONA

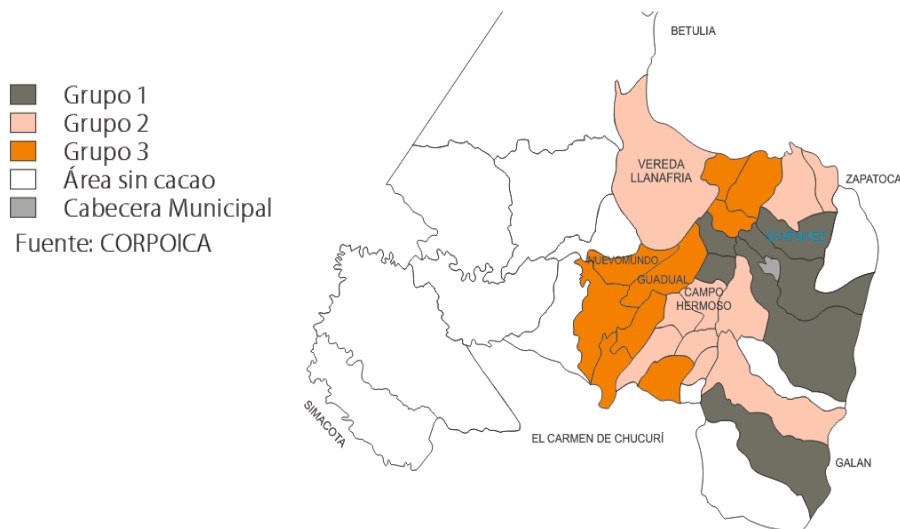
En la zona estudio y en gran parte del municipio de San Vicente de Chucurí se dedica a la producción de cacao. La distribución de las fincas cacaoteras en el departamento, distingue al municipio de San Vicente de Chucurí con un 20%

(2.135 fincas) con la mayor área sembrada en cacao del departamento, 27% del total. [25]

El cultivo de cacao en el municipio de San Vicente de Chucurí se caracteriza por ser un sistema agroforestal. Los sistemas agroforestales forman parte de una estrategia de la agricultura biológica para contrarrestar los efectos de la erosión, proveer fuentes alternativas de materia orgánica al suelo, reciclar nutrientes, aumentar la diversidad en los campos de cultivo y mantener la capacidad productiva de los agroecosistemas.

Dentro del municipio de San Vicente de Chucurí se pueden apreciar 3 grupos productores de cacao con las siguientes características (figura 15) [25]:

Figura 15: Producción Cacaotera San Vicente de Chucurí^{‡‡}



^{‡‡} Tomado del Plan de Ordenamiento territorial de San Vicente de Chucurí (2001-2009)

- Grupo 1: Esta zona presenta las mejores condiciones ambientales en cuanto a clima y fertilidad en los suelos; Predomina el arreglo de cacao con maderables, cítricos y algunas áreas en menor extensión con cultivos de plátano. El 70% de las plantaciones es mayor de 15 años.
- Grupo 2: Contiene el 46% de las veredas cacaoteras encuestadas en el municipio. Predomina el arreglo de cacao con aguacate, plátano (dominico y banano) y árboles maderables como el cedro y móncoro. Las condiciones naturales son favorables para el desarrollo del cultivo.; este grupo cuenta con la menor proporción de plantaciones viejas, el 48% es mayor de 15 años y el 70% proviene de semillas híbridas.
- Grupo 3: El arreglo predominante es el de cacao con aguacate, maderables y plátano hartón. El ambiente natural de la zona no ofrece condiciones favorables para el cultivo, sus suelos son de baja fertilidad. El 80% es mayor de 15 años, en el 68,5% se establece con semillas híbridas.

3 METODOLOGÍA

3.1 MUESTREO

En cada parcela se selecciona al azar un punto de muestreo que debe coincidir con un árbol de cacao.

Las muestras se toman a dos profundidades 0-20 cm y de 20-40 cm con una paleta de madera a fin de prevenir contaminación con los muestreadores metálicos comúnmente empleados. Las muestras son almacenadas en bolsas grandes de plástico

3.2 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Las muestras se secan al aire por cinco días y se pasan por el tamiz No. 10 (2 mm). Con el fin de homogenizar las muestras se tamizan hasta recoger la fracción de partículas de 0.250 mm, para finalmente almacenar en recipientes de plástico (Figuras 16 y 17).

Figuras 16 y 17: Tratamiento de las muestras



Cada muestra y recipiente de plástico se identifica de la siguiente manera:

Tabla 6: Identificación de cada muestra

CODIGO	MUESTRA
1	Municipio: San Vicente de Chucurí , Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 696m Clon: Regional, Profundidad: 0-20cm
2	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 696m Clon: Regional, Profundidad: 20-40 cm
3	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista Altura: 693m, Clon: Híbrido, Profundidad: 0-20cm
4	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 693m Clon: Híbrido, Profundidad: 20-40cm
5	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 695m Clon: CCN51, Profundidad: 0-20cm
6	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 695m Clon: CCN51, Profundidad: 20-40cm
7	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 687m Clon: Híbrido, Profundidad: 0-20cm
8	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 687m Clon: Híbrido, Profundidad: 20-40cm
9	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 657m Clon: Híbrido, Profundidad: 0-20cm
10	Municipio: San Vicente de Chucurí, Vereda: Campo Hermoso Sector: Cerro de la Magdalena, Finca: Bellavista, Altura: 657m Clon: Híbrido, Profundidad: 20-40cm

3.3 ANÁLISIS COMPLETO DE CADA MUESTRA PROBLEMA

Con el fin de lograr un estudio completo, a cada muestra se le realiza un análisis constituido por:

- pH: Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada
- Materia Orgánica: Colorimétrico: Método Walkley-Black $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$
- Fósforo: Colorimétrico: Método Bray II. HCl 0.1 N-NH₄F 0.03N
- Ca, Mg, Na, K: Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio
- Textura: Bouyoucous: Agua destilada
- Boro: Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico
- Fe, Mn,Cu,Zn: Absorción Atómica: Extracción con DTPA
- Azufre: Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico, Extracción Acetato de Amonio.
- Aluminio: Valoración: Extracción KCl.
- Capacidad de intercambio catiónico: Valoración: Acetato de Amonio

3.4 PREVALIDACIÓN

Es importante tener en cuenta ciertos procedimientos e información, que facilitan el proceso de validación. La prevalidación es un preámbulo de la validación y es un paso necesario para llegar a ella, es una buena orientación.

3.4.1 Verificación de los patrones y reactivos

Una buena validación requiere que los patrones estén certificados, ya que, estos pueden ser la causa de errores en el análisis y en el proceso de validación.

En esta etapa se identifican los reactivos que hacen parte de los procedimientos a validar, además, se tuvo en cuenta la fecha de vencimiento de cada uno de ellos, precauciones de manejo, pureza, cantidad y conservación del reactivo puro o en solución. Se cerciora que los patrones de referencia tuvieran un certificado de pureza o de incertidumbre.

Tabla 7: Identificación de los reactivos en los procedimientos a validar

Cadmio Total	Cadmio Intercambiable
Ácido Clorhídrico 35%	DTPA (ácido dietilen-triamino-pentaacético)
Ácido Nítrico 65%	Trietanolamina
Ácido Nítrico 0,5M	Cloruro de Calcio Dihidratado
Patrón de Cadmio	Patrón de Cadmio
Agua destilada tipo II	Agua destilada tipo II

3.4.2 Chequeo de procedimientos

A continuación se chequearan los procedimientos de cada una de las metodologías empleadas para cadmio total e intercambiable

3.4.2.1 Determinación de cadmio total

Para la determinación de cadmio total se utilizaran las normas ISO 11466 e ISO 11047 que corresponden a la norma técnica Colombiana 3888 ^[6] y 3934 ^[7].

3.4.2.1.1 Principio

La muestra de suelo seco es tratada con una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico durante 16h a temperatura ambiente, seguido de 2h de reflujo. El extracto obtenido es utilizado para determinar cadmio total por espectrometría de absorción atómica.

3.4.2.1.2 Procedimiento

Se pesan 3 gr de suelo homogenizado y se coloca en un balón de reacción. A este balón se le adiciona 1 ml de agua para humedecer, 28 ml de agua regia (21 ml de Ácido Clorhídrico 35% + 7 ml de Ácido Nítrico 65%) y 15 ml de Ácido Nítrico 0,5 M, se deja en reposo durante 16 horas con el refrigerante. La mezcla se somete a digestión durante 2 horas y se filtra con papel de tipo cuantitativo. El líquido producto del filtrado se recoge en un balón aforado de 100 ml y se lleva al aforo con agua destilada.

Por último se lleva al espectrómetro de absorción atómica para su respectiva lectura. Para la lectura se elabora una curva de calibración de cadmio de 0 – 2.0 mg/L en ácido clorhídrico y ácido nítrico.

Las condiciones del equipo de absorción atómica para la lectura son las siguientes:

- Longitud de Onda: 228.8 nm
- Corrección de fondo: Deuterio.
- Slit: 0.7
- Tipo de señal: Continuo.

- Llama: Aire-Acetileno
- Lámpara: Cátodo hueco descarga sin electrodos
- Energía: 54
- Corriente de la lámpara: 6

Los análisis se realizan por cuadruplicado. El resultado se expresa en mg/ kg de suelo.

3.4.2.2 Determinación de cadmio intercambiable

Para la determinación de cadmio intercambiable se utilizará la norma: norma oficial mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 (apartado 5.1 numeral AS-14).^[8]

3.4.2.2.1 Principio

Los procedimientos analíticos tendientes a evaluar la disponibilidad de cadmio, fundamentalmente se asocian a su capacidad para disolver o extraer alguna forma química del metal presente en el suelo, las cuales generalmente se asocian a la cantidad de metal que es absorbido por los cultivos.

Entre las sustancias utilizadas para recuperar a los metales del suelo, destacan aquellas que emplean compuestos orgánicos con la capacidad para formar complejos estables, tal es el caso del DTPA (ácido dietilen-triamino-pentaacético). Las soluciones complejantes, como el DTPA, tienen como finalidad el recuperar elementos metálicos que se encuentran en forma intercambiable, ligados a la materia orgánica y disolver formas precipitadas.

3.4.2.2 Procedimiento

Se pesan 10 gr. de suelo homogenizado y se agregan 20 ml de la solución extractora (En 600 ml de agua destilada se adiciono 16.5 ml de trietanolamina, 1.97 gr. de DTPA y 1.94 gr. de cloruro de calcio dihidratado, se llevo el pH a 7.3 con HCl 6N y se aforo a 1000 ml). Se agita durante 2 horas y se filtra con papel de filtro cualitativo, el filtrado se recoge en tubos de ensayo para su posterior lectura en el equipo de absorción atómica.

Se elabora la curva de calibración de cadmio intercambiable 0-2.0 mg/L en solución extractora. Las condiciones del equipo de absorción atómica son las utilizadas para cadmio total.

Los análisis se realizan por cuadruplicado. El resultado se expresa en mg/ Kg de suelo.

3.4.3 Mantenimiento de equipos

Se identifican los diferentes equipos empleados en el procedimiento. Se revisa si están certificados y en buenas condiciones.

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Pekin Elmer 3110
- Balanza Analítica, Boeco Germany
- Manta de calentamiento.
- Cabina extractora de gases, Multingeniería Ltda.
- Agitador.

3.4.4 Verificación del 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.

En el procedimiento utilizamos y verificamos el siguiente material volumétrico. Este material debe estar completamente limpio, seco y sin polvo.

3.4.4.1 Verificación del material volumétrico (IN)

Como material volumétrico de este tipo tenemos los balones aforados de 100 ml marca Brand +/- 0.10 ml 20°C, este material es de clase A.

Se realiza el protocolo de verificación del material volumétrico:

- Secar completamente el material a verificar
- Pesar el recipiente a verificar
- Determinar la temperatura del líquido de llenado (agua destilada)
- Llenar el recipiente con el líquido hasta que la parte inferior del menisco queda justo por encima de la marca de aforo.
- Pesar el recipiente a verificar con su carga
- Determinar el peso de la carga por diferencia
- Repetir el procedimiento mínimo tres veces

3.4.4.2 Verificación del material volumétrico (EX)

Como material volumétrico de este tipo tenemos la bureta de 10 ml marca Brand +/- 0,05 ml. 20°C , pipeta aforada de 2 ml marca Brand +/-0.010 y bureta de 50 ml marca Brand +/- 0,10 ml

Se realiza el protocolo de verificación del material volumétrico:

- Secar completamente un vaso de vidrio para almacenar la alícuota.
- Pesar el vaso
- Determinar la temperatura del líquido de llenado (agua destilada)
- Llenar el recipiente a verificar con el líquido de llenado hasta que la parte inferior del menisco quede justo por encima de la marca del aforo.
- Secar la punta con un paño
- Vaciar el recipiente a verificar dentro del vaso pesado. Colocando la punta inclinada sobre la pared del vaso y esperar 15 segundos hasta vaciar la última gota sin soplar.
- Pesar nuevamente el vaso con su carga.
- Determinar el peso de la carga por diferencia
- Repetir el procedimiento mínimo tres veces.

3.4.4.3 Cálculo del volumen

Es necesario llevar todos los datos de masa obtenidos en las verificaciones a datos expresados en volumen. Esto se logra multiplicando la masa (W) por un factor (Z) dado en el anexo C.

$$V_{20^{\circ}C} = W \times Z \quad (20)$$

A cada conjunto de datos se le calcula la desviación estándar. Este valor no debe ser mayor al valor de tolerancia dado por el fabricante. El valor de Z es escogido a 24°C, es la temperatura de trabajo.

3.5 VALIDACIÓN

3.5.1 Validación interna del método para determinar cadmio total

En esta sección se describe el procedimiento utilizado para hallar los parámetros de rendimiento y caracterización del método.

3.5.1.1 Linealidad

3.5.1.1.1 Curva de Calibración

Se mide 2 ml de la solución patrón de cadmio de 1000 mg/L y se adiciona a un balón aforado de 100 ml, se afora con agua destilada. Esta solución se rotula como 20 mg/L de cadmio.

Luego, de la solución de 20 mg/L se toman varias alícuotas así:

Tabla 8: Procedimiento curva de calibración cadmio total

Concentración final	Alícuota tomada solución de 20 mg/L	Cantidad Agua Regia	Aforo
0.1 mg/L	0.5 ml	21 ml de HCl + 7 ml de HNO ₃	100 ml con Agua destilada
0.4 mg/L	2 ml		
0.8 mg/L	4 ml		
1.2 mg/L	6 ml		
1.6 mg/L	8 ml		
2.0 mg/L	10 ml		

Se prepara un blanco que contiene solo Agua Regia. La curva de calibración se lee durante seis días consecutivos y cada vez que se leen las muestras.

3.5.1.1.2 Evaluación de la linealidad

Se determina la ecuación de la recta de mínimos cuadrados y el coeficiente de correlación, correspondiente a la curva de calibración, teniendo en cuenta las seis mediciones realizadas. Así mismo, se realiza la prueba t de student efectuada a la recta de mínimos cuadrados, utilizando la ecuación (1).

3.5.1.2 Intervalo de trabajo

Según la curva de calibración descrita anteriormente el intervalo de trabajo va desde 0 hasta 2.0 mg/L. Este intervalo de calibración esta contemplado en el manual del equipo de absorción atómica y en las normas ISO 11047, y NTC 3934 [7].

3.5.1.3 Sensibilidad del método

Se calcula con la pendiente obtenida en la ecuación de la recta de mínimos cuadrados para el intervalo de trabajo del método cadmio total

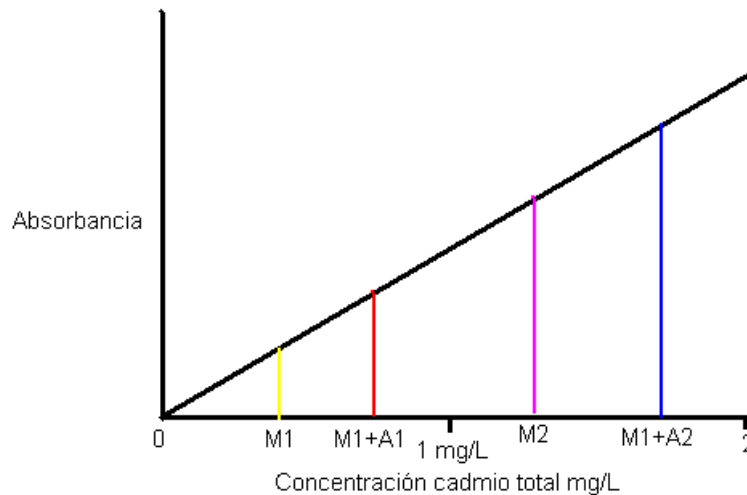
3.5.1.4 Diseño experimental

Para tal fin se preparan 7 muestras/soluciones de la siguiente manera:

- Un blanco de reactivo (BK₁). El blanco de reactivo se prepara siguiendo el procedimiento empleado para la determinación de cadmio total, pero sin muestra.
- Dos soluciones estándar de concentración conocida (E_{alto}, E_{bajo}). Los valores de E se estiman con base en el valor máximo de concentración del analito cubierto por el método así: E_{alto}= 0.9 * 2 mg/L = 1.80 mg/L, E_{bajo}= 0.09* 2 mg/L= 0.18 mg/L Esto con el fin de cubrir todo el rango estudiado.
- Dos muestras naturales: (M1 y M2): M1 debe ser menor al 50% del intervalo de trabajo, es decir menor a 1 mg/L y M2 debe ser mayor del 50 %, de este intervalo (Ver figura 18)
- Dos muestras adicionadas: M1 adicionada con 0,05 mg de cadmio correspondiente a 2,5 ml de la solución de 20 mg Cd / L para un nivel bajo y M1 adicionada con 0,17 mg de cadmio correspondiente a 8,5 ml de la solución de 20 mg Cd/L para un nivel alto. (Ver figura 18)

Todas las soluciones/muestra se analizan durante un periodo de 6 días consecutivos

Figura 18: Distribución muestras del diseño experimental en la curva de calibración



3.5.1.4.1 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección y de cuantificación se determina mediante el blanco de reactivo. Para el cálculo de los límites de detección y cuantificación se utilizan las ecuaciones (3) y (4) descritas anteriormente.

3.5.1.4.2 Precisión

La precisión se determina utilizando el coeficiente de variación obtenido para M_1 , E_{bajo} , M_2 y E_{alto} . El coeficiente de variación se calcula mediante la ecuación (5).

3.5.1.4.3 Exactitud

Para hallar la exactitud utilizamos M_1+A_1 , $M_1+ A_2$. Para tal fin utilizamos la ecuación (6). Con esta ecuación se logra determinar el porcentaje de recuperación.

3.5.2 Validación interna del método para determinar cadmio intercambiable

En esta sección se describe el procedimiento utilizado para hallar los parámetros de rendimiento y caracterización del método.

3.5.2.1 Linealidad

3.5.2.1.1 Curva de Calibración

Se mide 2 ml de la solución patrón de cadmio de 1000 mg/L y se adiciona a un balón aforado de 100 ml, se afora con agua destilada. Esta solución se rotula como 20 mg/L de cadmio.

Luego, de la solución de 20 mg/L se toman varias alícuotas así:

Tabla 9: Procedimiento curva de calibración cadmio intercambiable

Concentración final	Alícuota tomada solución de 20 mg/L	Se Aforo a 100 ml. Con solución extractora (DTPA, TEA, BaCl ₂ 2H ₂ O)
0.1 mg/L	0.5 ml	
0.4 mg/L	2 ml	
0.8 mg/L	4 ml	
1.2 mg/L	6 ml	
1.6 mg/L	8 ml	
2.0 mg/L	10 ml	

Se prepara un blanco que contiene solo solución extractora. La curva de calibración se lee durante seis días consecutivos y cada vez que se leen las muestras.

3.5.2.1.2 Evaluación de la linealidad

Se determina el coeficiente de correlación, la ecuación de la recta con el promedio de las seis lecturas realizadas durante la misma cantidad de días. Se calcula la t de student, para tal cálculo se utiliza la ecuación (1), propuesta anteriormente para el cadmio total.

3.5.2.2 Intervalo de trabajo

Según la curva de calibración descrita anteriormente el intervalo de trabajo va desde 0 hasta 2.0 mg/L. Este intervalo de calibración está contemplado principalmente por el manual del equipo de absorción atómica y por la norma NOM-021-SEMARNAT-2000 (apartado 5.1 numeral AS-14).^[8]

3.5.2.3 Sensibilidad del método

Se calcula con la pendiente obtenida en la ecuación de la recta de mínimos cuadrados para el intervalo de trabajo del método cadmio intercambiable.

3.5.2.4 Diseño experimental

Se opta por seguir el diseño experimental utilizado para el cadmio total, con el fin de hallar de la misma forma los límites de cuantificación, detección, precisión y exactitud del método.

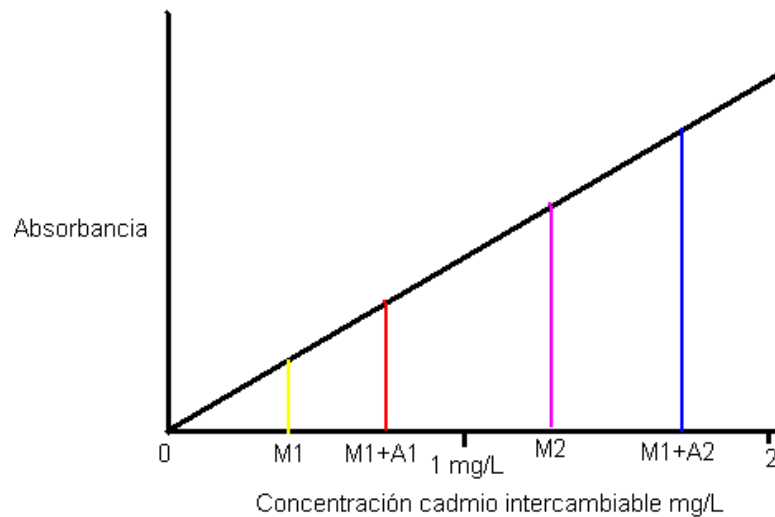
Se prepararan 7 muestras/soluciones de la siguiente manera:

- Un blanco de reactivo (BK_1). El blanco de reactivo se prepara siguiendo el procedimiento empleado para la determinación de cadmio total, pero sin muestra.
- Dos soluciones estándar de concentración conocida (E_{alto} , E_{bajo}). Los valores de E se estiman con base en el valor máximo de concentración del analito cubierto por el método así: $E_{\text{alto}} = 0.9 * 2 \text{ mg/L} = 1,80 \text{ mg/L}$, $E_{\text{bajo}} = 0.09 * 2 \text{ mg/L} = 0,18 \text{ mg/L}$ Esto con el fin de cubrir todo el rango estudiado.

- Dos muestras naturales: (M1 y M2): M1 debe ser menor al 50% del intervalo de trabajo, es decir menor a 1 mg/L y M2 debe ser mayor del 50 % de este intervalo. (Ver figura 19)
- Dos muestras adicionadas: M1 adicionada con 0,01 mg de cadmio correspondiente a 1ml de una solución de 10 mg Cd / L para un nivel bajo y M1 adicionada con 0,03 mg de cadmio correspondiente a 3,2 ml de una solución de 10 mg Cd/L para un nivel alto. (Ver figura 19)

Todas las soluciones/muestra se analizan durante un periodo de 6 días consecutivos

Figura 19: Distribución muestras del diseño experimental en la curva de calibración



3.6 ELABORACIÓN DE LAS CARTAS DE CONTROL

Se cuantifica para cada método un patrón durante diez días, con estos datos se elabora las cartas de control identificando los límites de alarma y de control.

3.7 CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE

A cada una de las técnicas validadas se determina la incertidumbre

3.7.1 Identificación de las fuentes de Incertidumbre

A cada técnica se le determina las fuentes de error, para luego, calcular la incertidumbre estándar ó estándar relativa combinada y por último la incertidumbre expandida, es decir la incertidumbre total de cada técnica.

3.7.1.1 Fuentes de incertidumbre para la metodología cadmio total

Se identifican las causas de error en la pesada, en las diferentes diluciones, en la lectura y en la curva de calibración. Figura 20

3.7.1.2 Fuentes de incertidumbre para la metodología cadmio intercambiable

Se identifican las causas de error en la pesada, en las diferentes diluciones, en la lectura y en la curva de calibración. Figura 21

Figura 20: Diagrama Causa-efecto para determinar la incertidumbre en cadmio total

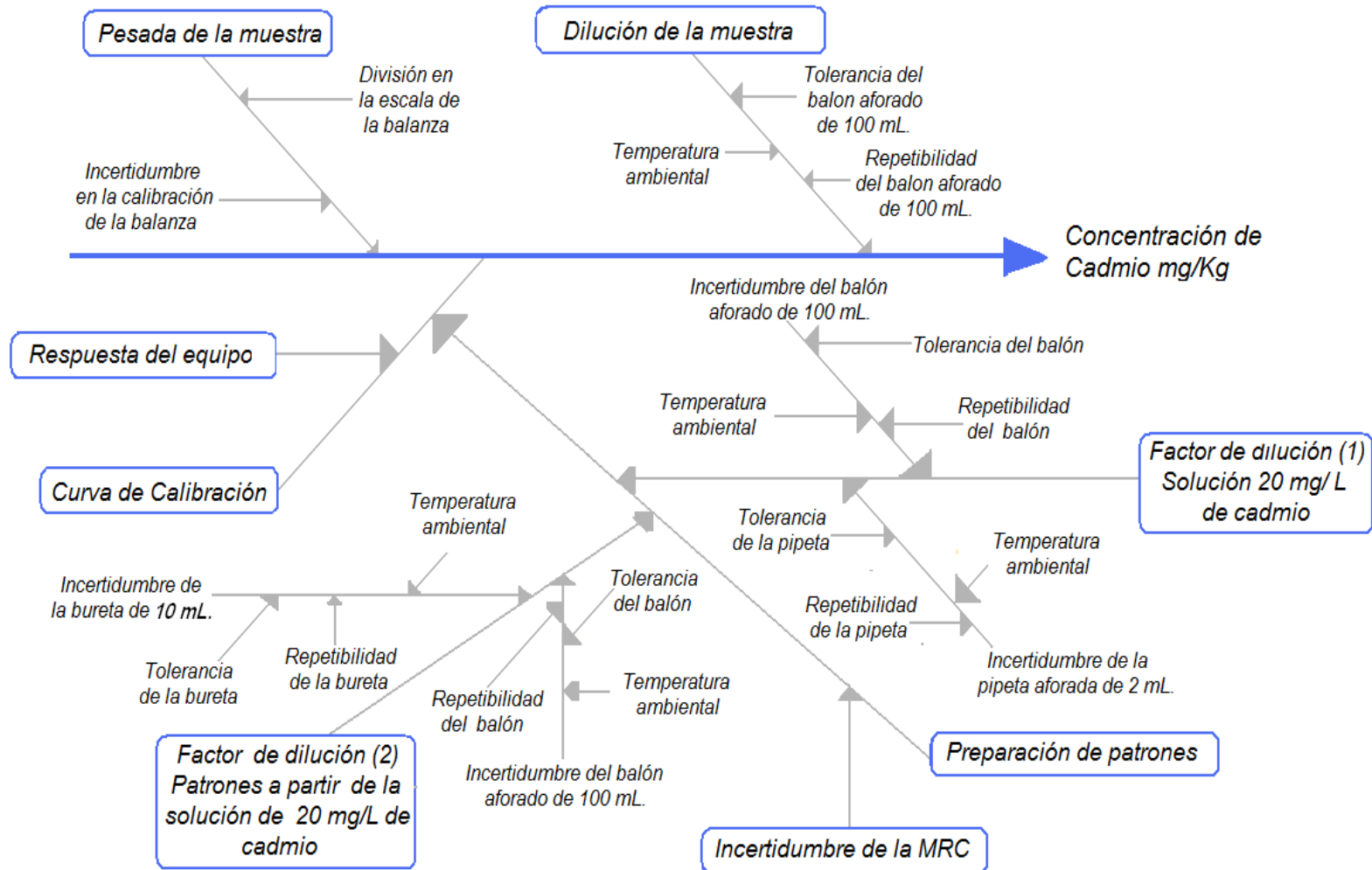
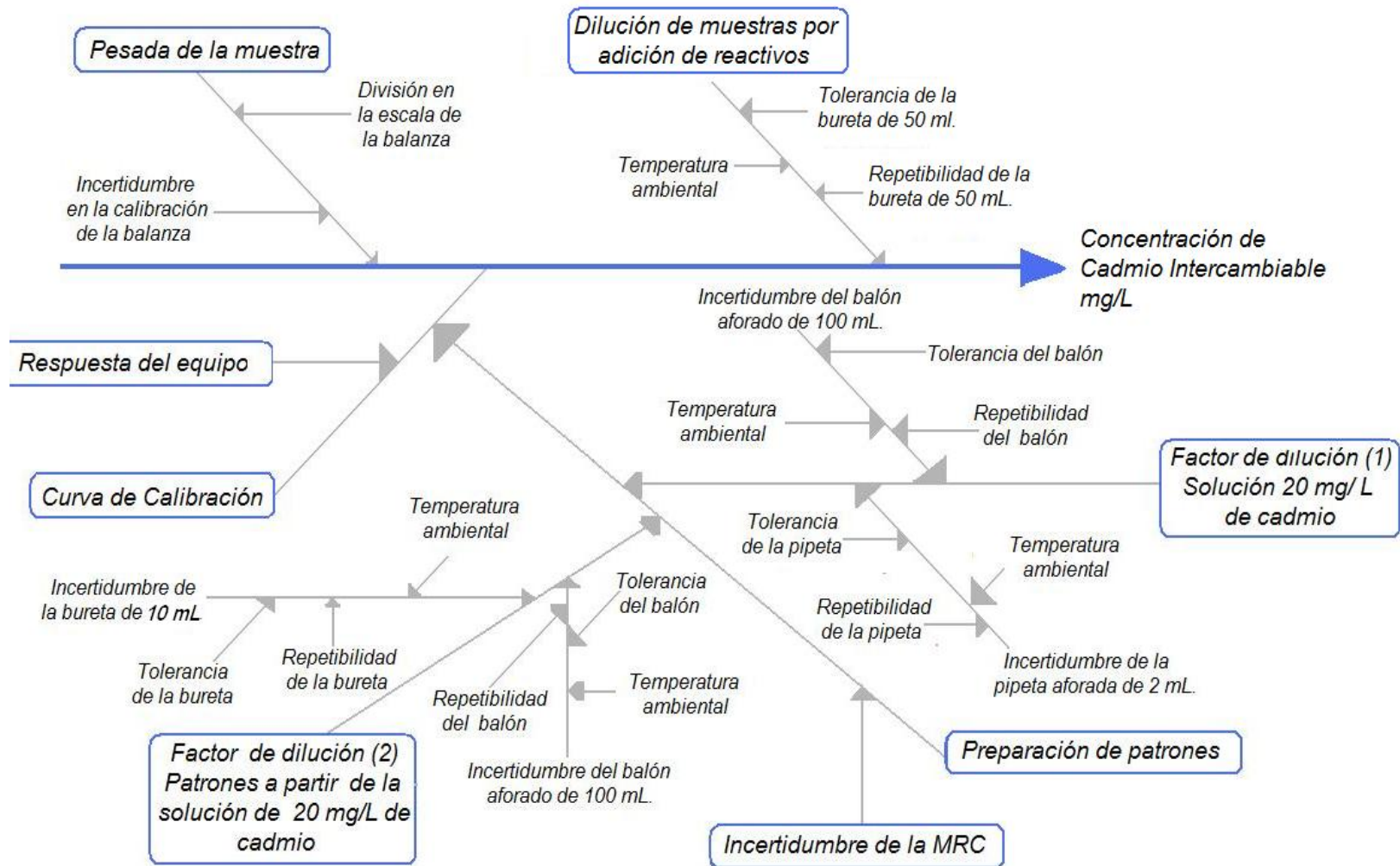


Figura 21: Diagrama Causa-efecto para determinar la incertidumbre en cadmio Intercambiable



4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS COMPLETO DE CADA MUESTRA

Los resultados del análisis completo (Caracterización, elementos menores, azufre, capacidad de intercambio catiónico) de cada una de las muestras se encuentran en el anexo D

4.2 PREVALIDACIÓN

4.2.1 Verificación de patrones y reactivos

Se revisa cada uno de los reactivos utilizados en cada metodología: su fecha de vencimiento, su procedencia y su estado al momento de manipularlos.

Para realizar la curva de calibración se utiliza un patrón estándar de cadmio de 999 +/- 2 mg/L identificado con el No. 119770500 Merck – Alemania.

4.2.2 Mantenimiento de equipos

La manta de calentamiento, la cabina extractora y el agitador se encontraban en buenas condiciones.

4.2.2.1 Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Pekín Elmer 3110

El equipo de absorción atómica fue revisado por un técnico especializado, asegurando un correcto funcionamiento de este.

4.2.2.2 Balanza Analítica, Boeco Germany

La empresa CM y CIA. Ltda. Encargada de calibrar y hacer mantenimiento a los equipos de laboratorio, calibró la balanza Analítica, Boeco Germany, entregando un informe de verificación No. 5201.

4.2.3 Verificación del material volumétrico

En la tabla 10 se puede observar el material de vidrio verificado, este material de vidrio fue utilizado para aforar, tomar alícuotas o para agregar reactivos en cada una de las metodologías.

Los valores de la tabla 10 muestran que las desviaciones estándar de cada material volumétrico se encuentran dentro del intervalo de tolerancia reportado por el fabricante. A continuación en las figuras 22, 23, 24 y 25 se observa que el error entre la medición y el valor teórico en la mayoría de casos no supera el intervalo de tolerancia. En los casos donde los supera se puede esperar un error al momento de hacer la verificación, lo que origina un aumento en la desviación estándar, es decir, si se eliminan estos datos la desviación estándar disminuye, pero se decidió dejarlos porque aun así la desviación es menor al intervalo de tolerancia.

Tabla 10: Verificación del material de vidrio

Medida	Pipeta Aforada (Brand) 2 ml	Bureta (Brand) 10 ml	Bureta (Brand) 50 ml	Balón (Brand) 100 ml
1	1,9943	9,9878	49,9882	99,9183
2	1,9832	9,9989	50,0615	99,9815
3	2,0043	10,0210	49,9792	100,0638
4	1,9983	10,0190	50,0073	99,9865
5	2,0023	10,0470	49,9782	99,9635
6	2,0074	10,0060	50,0495	99,9765
7	1,9850	9,9990	49,9390	100,0430
8	2,0054	9,9885	49,9942	100,022
9	1,9973	10,0321	49,9792	99,9877
10	1,9931	9,9895	49,9802	99,9249
Media	1,9971	10,0089	49,9957	99,9867
Desviación Estándar (s)	0,0083	0,0202	0,0360	0,0466
Tolerancia [ml] Reportado por fabricante	±0,010	± 0,05	± 0,10	± 0,10

Todos estos volúmenes han sido corregidos a 20°C

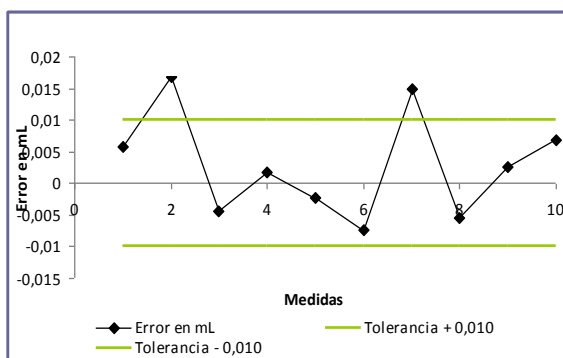


Figura 22: Verificación pipeta aforada 2 ml

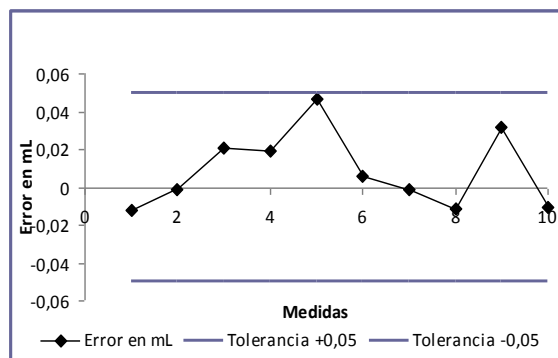


Figura 23: Verificación bureta de 10 ml

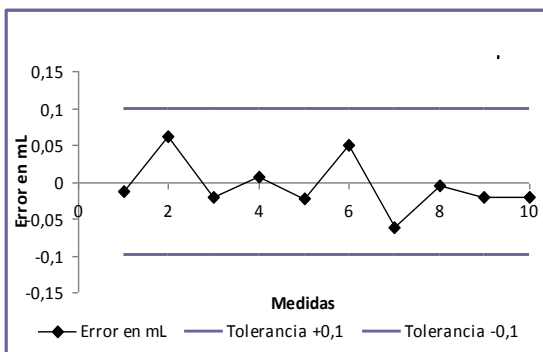


Figura 24: Verificación bureta de 50 ml

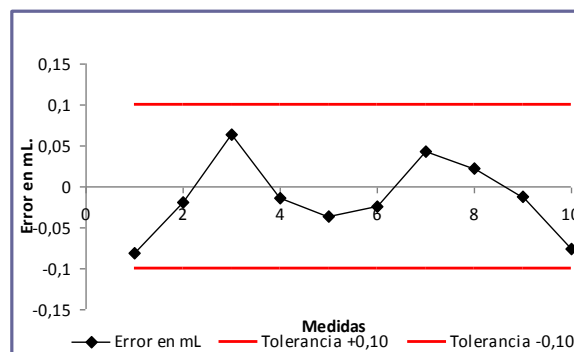


Figura 25: Verificación balón aforado

4.3 VALIDACIÓN

4.3.1 Validación interna del método para determinar cadmio total

4.3.1.1 Linealidad

4.3.1.1.1 Curva de Calibración

Durante seis días se lee cada uno de los patrones involucrados en la curva de calibración. Los resultados de estas lecturas se encuentran en la tabla 11

Tabla 11: Lectura de absorbancia realizadas a los patrones de la curva de calibración cadmio total

Patrón	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Promedio
	Absorbancia						
0 mg / L	0	0,001	0,003	0,001	0	0	0,001
0,1 mg/L	0,015	0,010	0,013	0,012	0,010	0,010	0,012
0,4 mg/L	0,039	0,029	0,034	0,031	0,033	0,029	0,033
0,8 mg/L	0,070	0,060	0,061	0,061	0,065	0,060	0,063
1,2 mg/L	0,105	0,088	0,090	0,091	0,097	0,091	0,094
1,6 mg/L	0,137	0,116	0,118	0,122	0,124	0,120	0,123
2,0 mg/L	0,169	0,141	0,145	0,148	0,154	0,145	0,150

Con estos datos se elaboran las respectivas curvas de calibración como se puede observar en las figuras 26, 27, 28, 29, 30, 31 y 32. En cada uno de estos gráficos, se encuentra la línea de mínimos cuadrados con su ecuación y el coeficiente de correlación. La figura 32 corresponde al promedio de los seis días.

Figura 26: Curva de calibración Día 1

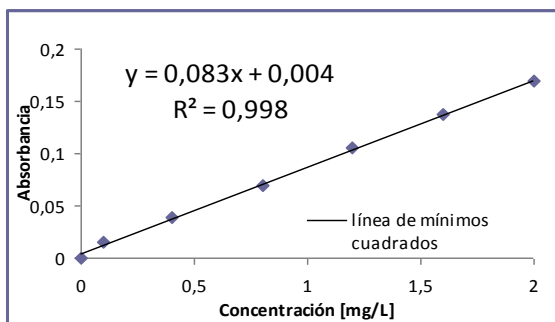


Figura 27: Curva de Calibración Día 2

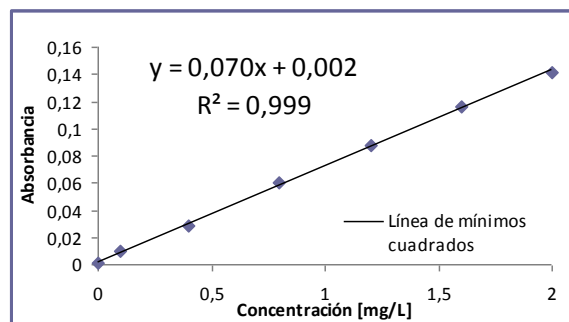


Figura 28: Curva de Calibración Día 3

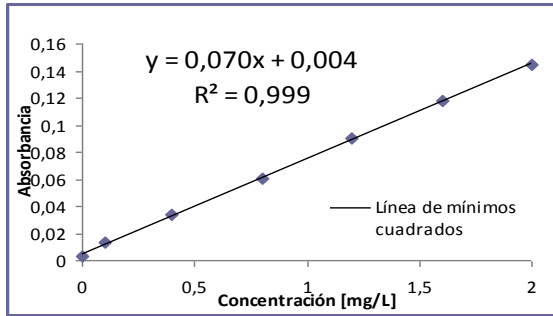


Figura 29: Curva de Calibración Día 4

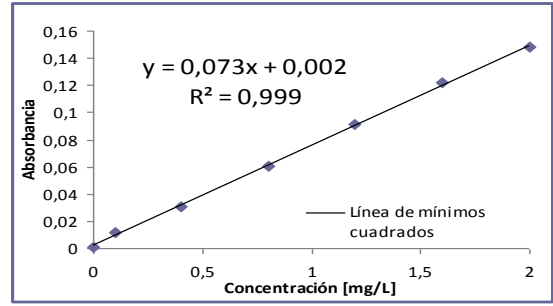


Figura 30: Curva de Calibración Día 5

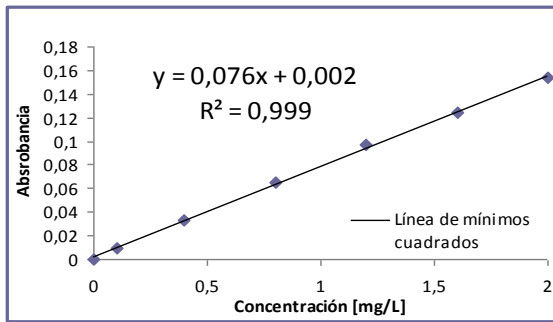


Figura 31: Curva de calibración Día 6

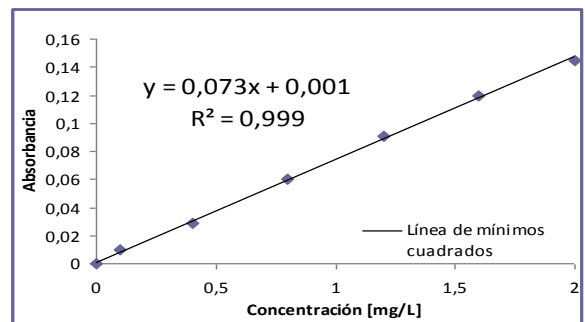
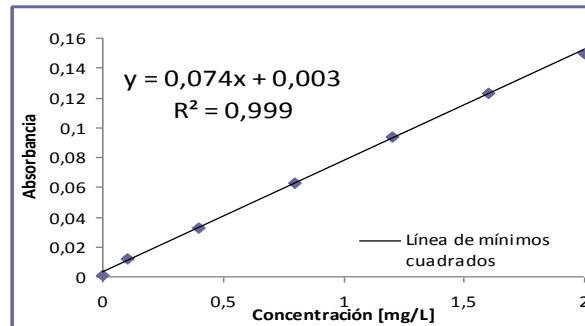


Figura 32: Curva de calibración Promedio



4.3.1.1.2 Evaluación de la linealidad

Se realiza la prueba t de student a la curva de calibración promedio, para verificar, si el coeficiente de correlación es realmente significativo.

Hipótesis nula: No existe correlación entre X y Y , es decir, entre la concentración y la absorbancia.

$t_{calculada} = 49,97$ reemplazando en la ecuación (1) con $n = 7$

$t_{tabulada} = 2,57$ para $n - 2 = 5$ y con un 95% de confianza.

Como $t_{calculada} > t_{tabulada}$, entonces se rechaza la hipótesis nula y se concluye que hay una correlación significativa.

4.3.1.2 Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo se define entre 0 – 2 mg/L, porque existe una buena correlación lineal entre las concentraciones y las absorbancias en este rango, esto se corrobora mirando la tabla 11 y las diferentes figuras anteriores.

4.3.1.3 Sensibilidad del método

La figura 32 muestra el promedio de todas las mediciones realizadas durante los 6 días a la curva de calibración, la pendiente de esta curva refleja la sensibilidad del método, cuyo resultado fue de 0,074 mg / L

Cualquier cambio de concentración igual o superior a 0,074 mg/ L, el equipo detectará y emitirá una absorbancia diferente

4.3.1.4 Diseño experimental

Pasados los 6 días de análisis para cada una de las muestras/soluciones se obtienen los siguientes datos (Tabla 12)

Tabla 12: Datos obtenidos para cada muestra/solución durante un periodo de 6 días

Concentración en mg Cd /L				Concentración en mg Cd / kg suelo			
Día	Bk ₁	E _{alto}	E _{bajo}	M1	M2	M1 + A1	M1 +A2
Día 1	0,00	1,85	0,20	6,67	50,7	23,0	65,0
Día 2	-0,01	1,77	0,20	7,00	45,3	22,7	66,0
Día 3	0,00	1,80	0,16	6,33	50,0	21,8	66,3
Día 4	0,01	1,72	0,20	7,67	50,3	22,3	63,3
Día 5	0,00	1,84	0,18	5,67	50,3	22,0	66,7
Día 6	0,01	1,75	0,16	5,33	48,7	21,3	65,8
Media	0,00	1,79	0,18	6,44	49,2	21,8	65,5
Des. estándar	0,007	0,051	0,020	0,861	2,029	1,205	1,206
% CV	-	2,85	11,1	13,4	4,12	5,53	1,84

Todas las lecturas Bk₁, E_{alto} y E_{bajo} corresponden a soluciones aforadas a 100 ml. Las muestras/solución E_{alto}, M1+A1, M2 y M1+A2 tienen un coeficiente de variación, entre 2-7% que representa poca variación y una buena precisión. Las muestras/soluciones E_{bajo} y M1 presentan coeficientes de variación relativamente altos oscilando entre 8-14%, originando una precisión aceptable, según el numeral 1.4.3.6 (Exceptuando el blanco).

4.3.1.4.1 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección y de cuantificación se determina con las ecuaciones (3); (4) y con los datos obtenidos para el blanco que se encuentran en la tabla 12

$$LD = 0,00 + 3(0,007) = 0,02 \quad LD = 0,02 \text{ mg/L}$$

$$LC = 0,00 + 10(0,007) = 0,07 \quad LC = 0,07 \text{ mg/L}$$

4.3.1.4.2 Precisión

La precisión se calcula en términos del coeficiente de variación, teniendo en cuenta las muestra/solución M1, E_{bajo} y M2, E_{alto}

Los coeficientes de variación de las cuatro soluciones/muestras se muestran en la tabla 12. Las soluciones ubicadas en el sector bajo de la curva de calibración se pueden cuantificar pero con cierta variabilidad, por ende, M1 y E_{bajo} presentan coeficientes un poco altos en comparación con M2 y E_{alto} que tiene poca variabilidad y el coeficiente de variación es bajo, menor al 7%

4.3.1.4.3 Exactitud

La exactitud se halla en términos de recuperación para M1 adicionada con un nivel bajo y M1 adicionada con un nivel alto, se utilizan los datos de la tabla 12. Se determina el porcentaje de recuperación mediante la ecuación (6), a continuación se muestra el resultado obtenido para cada uno de los diferentes días.

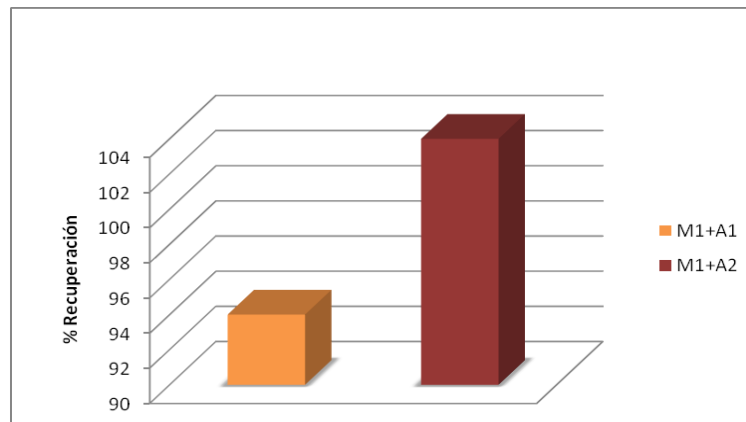
Tabla 13: Porcentaje de recuperación A1 (nivel bajo)

Días	% Rec. A1
Día 1	99
Día 2	98
Día 3	92
Día 4	95
Día 5	93
Día 6	89
Promedio	94

Tabla 14: Porcentaje de recuperación A2 (nivel alto)

Días	% Rec. A2
Día 1	103
Día 2	105
Día 3	106
Día 4	100
Día 5	106
Día 6	105
Promedio	104

Figura 33: % de recuperación para nivel alto y bajo Cadmio total



Los porcentajes promedio de recuperación para nivel alto y bajo oscilan entre el 95% y 105%. Porcentajes de este tipo se consideran satisfactorios según curso-taller validación de métodos analíticos fisicoquímicos del Instituto Nacional de Salud ^[27]. El criterio de aceptación, es regulado por el valor recuperado, entre más cerca se encuentre del valor adicionado, el porcentaje aumentará y por lo tanto la exactitud también lo hará.

Cuando se le adiciona una pequeña cantidad de mg de Cd a la muestra M1, el método recupera el 94%, cuando se le adiciona una cantidad mayor, el método recupera el 104%. El método es más exacto cuando se encuentra entre 1 y 2 mg Cd/L de la curva de calibración.

Como resumen, la presión y la exactitud son muy buenas cuando hablamos de concentraciones superiores al 1 e inferiores al 2 mg Cd/L correspondientes a la curva de calibración.

4.3.2 Validación interna del método para determinar cadmio intercambiable

4.3.2.1 Linealidad

4.3.2.1.1 Curva de Calibración

Durante seis días se lee cada uno de los patrones involucrados en la curva de calibración. Los resultados de estas lecturas se encuentran en la tabla 15.

Tabla 15: Lectura de absorbancia realizadas a los patrones de la curva de calibración cadmio Intercambiable

Patrón	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Promedio
	Absorbancia						
0 mg / L	0,003	0,003	0,001	0,003	0	0,001	0,002
0,1 mg/L	0,010	0,009	0,010	0,011	0,009	0,009	0,010
0,4 mg/L	0,035	0,036	0,036	0,037	0,036	0,032	0,035
0,8 mg/L	0,070	0,072	0,070	0,071	0,071	0,068	0,070
1,2 mg/L	0,101	0,104	0,102	0,101	0,100	0,099	0,101
1,6 mg/L	0,132	0,135	0,134	0,133	0,132	0,131	0,133
2,0 mg/L	0,160	0,162	0,162	0,164	0,164	0,160	0,162

Con estos datos se elaboran las respectivas curvas de calibración como se puede observar en las figuras 34, 35, 36, 37, 38, 39 y 40. En cada uno de estos gráficos, se encuentra la línea de mínimos cuadrados con su ecuación y el coeficiente de correlación. La figura 40 corresponde al promedio de los seis días

Figura 34: Curva de calibración Día 1

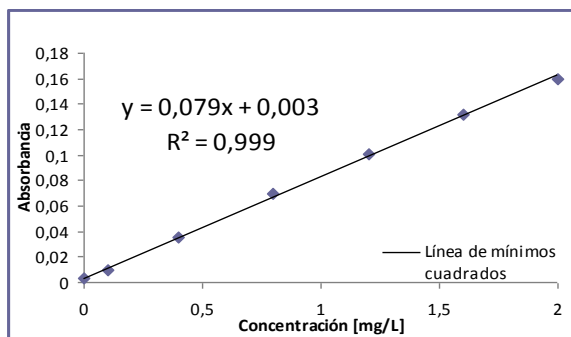


Figura 35: Curva de calibración Día 2

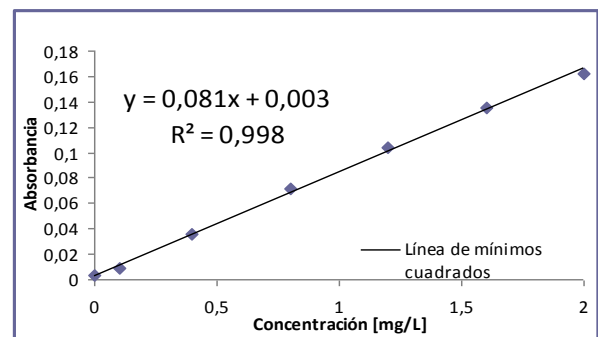


Figura 36: Curva de calibración Día 3

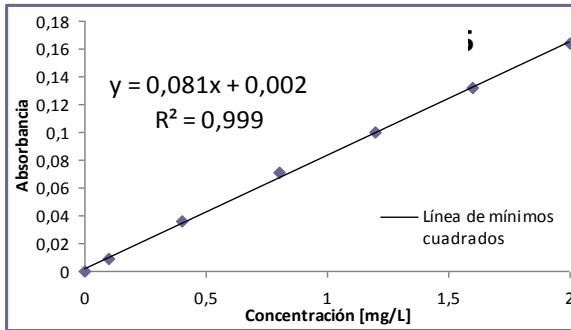


Figura 37: Curva de calibración Día 4

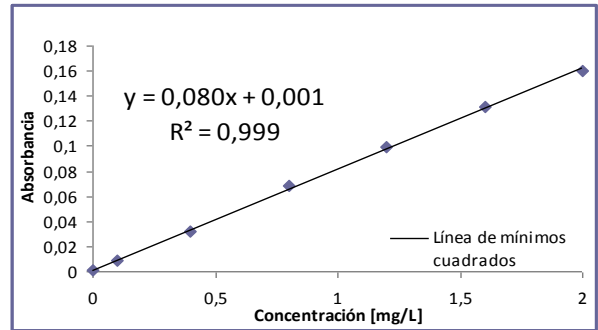


Figura 38: Curva de calibración Día 5

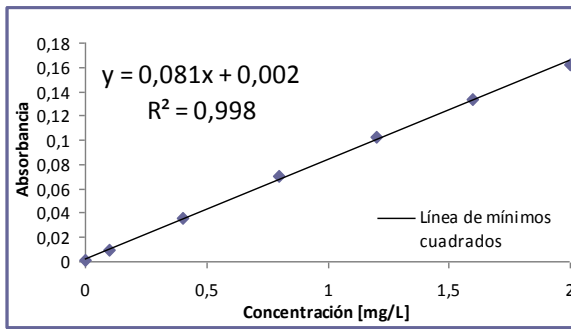


Figura 39: Curva de calibración Día 6

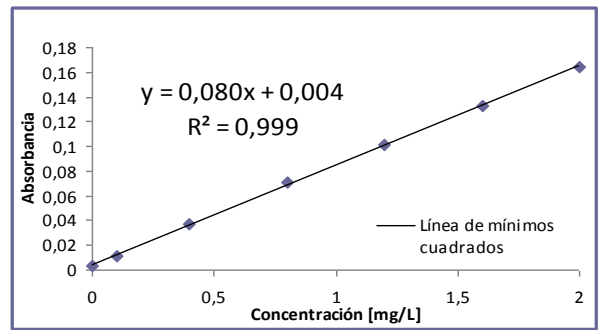
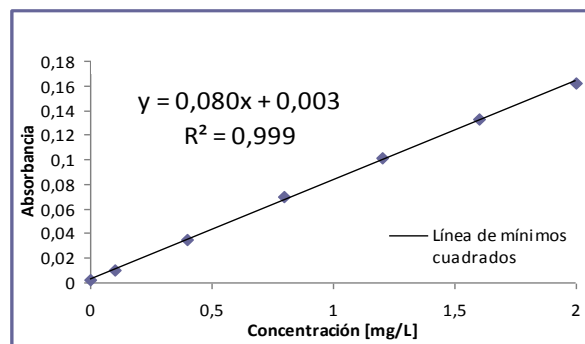


Figura 40: Curva de calibración promedio



4.3.2.1.2 Evaluación de la linealidad

Se realiza la prueba t de student a la curva de calibración promedio, para verificar, si el coeficiente de correlación es realmente significativo.

Hipótesis nula: No existe correlación entre X y Y , es decir, entre la concentración y la absorbancia.

$t_{calculada} = 49,97$ reemplazando en la ecuación 6 con $n = 7$

$t_{tabulada} = 2.57$ para $n = 5$ y con un 95% de confianza.

Como $t_{calculada} > t_{tabulada}$, entonces se rechaza la hipótesis nula y se concluye que hay una correlación significativa.

4.3.2.2 Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo se define entre 0 – 2 mg/L, porque existe una buena correlación lineal entre las concentraciones y las absorbancias en este rango, esto se corrobora mirando la tabla 15 y las diferentes figuras anteriores.

4.3.2.3 Sensibilidad del método

La figura 40 muestra el promedio de todas las mediciones realizadas durante los 6 días a la curva de calibración, la pendiente de esta curva refleja la sensibilidad del método, cuyo resultado fue de 0,080 mg / L

Cualquier cambio de concentración igual o superior a 0,080 mg/ L, el equipo detectará y emitirá una absorbancia diferente

4.3.2.4 Diseño experimental

Pasados los 6 días de análisis para cada una de las muestras/soluciones se obtienen los siguientes datos (Tabla 16)

Para las muestras M1, M1+A1, M2 y M1+A2 se pesan 10 gr como indica la metodología.

Tabla 16: Datos obtenidos para cada muestra/solución durante un periodo de 6 días

Concentración en mg Cd/L				Concentración en mg Cd /kg suelo			
Día	Bk ₁	E _{alto}	E _{bajo}	M1	M2	M1 + A1	M1 +A2
Día 1	0,00	1,81	0,20	0,46	2,22	1,44	3,42
Día 2	0,02	1,77	0,18	0,40	2,14	1,36	3,38
Día 3	0,01	1,82	0,17	0,40	2,20	1,48	3,44
Día 4	0,05	1,82	0,17	0,48	2,20	1,36	3,36
Día 5	-0,04	1,79	0,19	0,48	1,98	1,28	3,30
Día 6	0,00	1,80	0,21	0,50	2,20	1,38	3,40
Media	0,00	1,80	0,19	0,45	2,16	1,38	3,38
Des. estándar	0,030	0,019	0,016	0,043	0,091	0,069	0,045
% CV	-	1,05	8,42	9,56	4,21	5,00	1,33

Como puede observarse en la tabla 16, los coeficientes de variación experimentales para E_{alto}, M2, M1+A1 y M2+A2, son menores al 7% por lo que la precisión es alta. Nuevamente las muestras/soluciones E_{baja} y M1 presentan una menor precisión y una mayor variabilidad. (Exceptuando el blanco).

4.3.2.4.1 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección y de cuantificación se calcula con las ecuaciones (3); (4) y con los datos obtenidos para el blanco que se encuentran en la tabla 16

$$LD = 0,00 + 3(0,030) = 0,09 \quad LD = 0,09 \text{ mg/L}$$

$$LC = 0,00 + 10(0,030) = 0,30 \quad LC = 0,30 \text{ mg/L}$$

4.3.2.4.2 Precisión

La precisión se calcula en términos del coeficiente de variación, teniendo en cuenta las soluciones/muestra M1, E_{bajo} y M2, E_{alto}

Se encuentra que el coeficiente de variación para las cuatro soluciones/muestra están en un intervalo, donde la precisión es aceptable. Las soluciones/muestra M1 y E_{bajo} presentan mayor coeficiente de variación con 9,56 y 8,42 respectivamente. Estos dos valores son ligeramente elevados respecto a M2 y E_{alto} . El método es un poco más estable a concentraciones superiores, concentraciones que superen el 50% de la curva de calibración, es decir, de 1 mg/L.

4.3.2.4.3 Exactitud

La exactitud se halla en términos de recuperación para M1 adicionada con un nivel bajo y M1 adicionada con un nivel alto, se utilizaron los datos de la tabla 16

Se determina el porcentaje de recuperación mediante la ecuación (6), a continuación se muestra el resultado obtenido para cada uno de los diferentes días

Tabla 17: Porcentaje de recuperación A1 (nivel bajo)

Días	% Rec. A1
Día 1	99
Día 2	91
Día 3	103
Día 4	91
Día 5	83
Día 6	93
Promedio	93

El porcentaje promedio de recuperación a nivel bajo se encuentra en 93%, este valor se acepta, ya que no se encuentra muy lejano del rango optimo 95%-105%

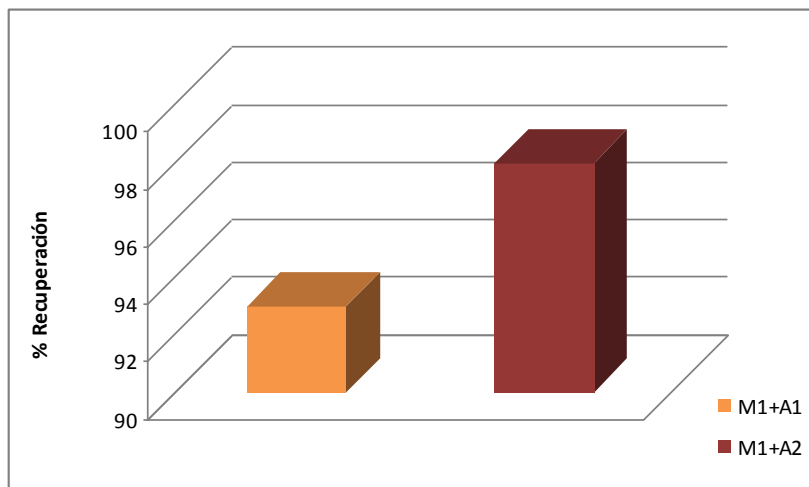
Tabla 18: Porcentaje de recuperación A2 (nivel alto)

Días	% Rec. A2
Día 1	99
Día 2	98
Día 3	100
Día 4	97
Día 5	98
Día 6	98
Promedio	98

La metodología presenta un porcentaje de recuperación para un nivel alto del 98%, con esto se demuestra que la metodología tiene una muy buena exactitud a concentraciones superiores de 1 mg Cd/L e inferiores a 2 mg Cd/L de la curva de calibración, esto no quiere decir que a menores concentraciones no haya

exactitud, sino que a porcentajes de recuperación a nivel bajo la recuperación del analito es menor.

Figura 41: % de Recuperación Cadmio Intercambiable



4.4 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

4.4.1.1 Cálculo de la incertidumbre para metodología cadmio total

4.4.1.1.1 Pesada de la muestra

Se determina la incertidumbre por la pesada de las muestras. Para tal fin se consideraron dos fuentes de incertidumbre, la primera de ellas por la división en la escala de la balanza y la otra por la incertidumbre reportada en el certificado de calibración de la balanza analítica.

4.4.1.1.2 Incertidumbre estándar en la división de la escala de balanza

La balanza analítica muestra datos de 4 decimales, para la pesada, por lo tanto la incertidumbre estándar será: División = 0,0001 gr

$$U1 = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058$$

4.4.1.1.3 Incertidumbre estándar en la calibración de la balanza

El reporte de calibración emitido por La empresa CM y cía. Ltda. Encargada de calibrar y hacer mantenimiento a los equipos de laboratorio, expresa la incertidumbre en la calibración con un valor de 0,00032 gr con un factor de cobertura de $k = 2$ para un nivel de confianza del 95%

$$U2 = \frac{0,00032}{2} = 0,00016$$

4.4.1.1.4 Incertidumbre estándar combinada en la pesada de la muestra

$$U_{C1} = \sqrt{(U1)^2 + (U2)^2} = \sqrt{(0,000058)^2 + (0,00016)^2} = 0,00017$$

4.4.1.1.5 Incertidumbre estándar relativa para la pesada de la muestra

Esta incertidumbre resulta de la división entre la incertidumbre combinada U_{C1} y el peso de la muestra, que en este caso es 3,0000 gr

$$U_{ER1} = \frac{U_{C1}}{3,0000} = \frac{0,00017}{3,0000} = 5,66 \times 10^{-5}$$

4.4.1.2 Incertidumbre por dilución de muestra en el balón aforado de 100 ml

Se tiene en cuenta tres fuentes de incertidumbre; incertidumbre por la tolerancia del balón, por la repetibilidad del balón y por la temperatura ambiental.

4.4.1.2.1 Incertidumbre estándar por el efecto de la temperatura

Efecto debido a la diferencia entre la temperatura de calibración del material volumétrico de aforo con la temperatura del laboratorio. Según el fabricante el balón se calibró a una temperatura de 20°C, mientras que la temperatura del laboratorio varía entre los límites de 20 ±4 °C. La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de temperatura, el coeficiente de expansión del agua $2,1 \times 10^{-4}$ y el volumen del material volumétrico (100 ml), con una distribución rectangular.

$$U3 = \frac{(4 * 2,1 \times 10^{-4} * 100)}{\sqrt{3}} = 0,0485$$

4.4.1.2.2 Incertidumbre estándar por la repetibilidad del balón de 100 ml

Esta incertidumbre se obtiene de la verificación del balón de 100 ml que se encuentra en la tabla 10. Se asume una distribución normal de los datos.

$$U4 = \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ Donde } n \text{ es el número de replicas } U4 = \frac{0,0466}{\sqrt{10}} = 0,0147$$

4.4.1.2.3 Incertidumbre estándar por la tolerancia del balón de 100 ml

El fabricante reporta un intervalo de tolerancia de $\pm 0,10$, se asume una distribución rectangular

$$U5 = \frac{0,10}{\sqrt{3}} = 0,0577$$

4.4.1.2.4 Incertidumbre combinada por dilución de las muestras en un balón de 100 ml

$$U_{c2} = \sqrt{(U3)^2 + (U4)^2 + (U5)^2} = \sqrt{(0,0485)^2 + (0,0147)^2 + (0,0577)^2} = 0,0768$$

4.4.1.2.5 Incertidumbre estándar relativa por dilución de las muestras en un balón de 100 ml

Esta incertidumbre resulta de la división entre la incertidumbre combinada U_{c2} y el volumen del aforo (100 ml)

$$U_{ER2} = \frac{U_{c2}}{100} = \frac{0,0768}{100} = 0,000768$$

4.4.1.3 Incertidumbre debida al primer factor de dilución (preparación de la solución de 20 mg/L de cadmio).

Para elaborar los patrones de la curva de calibración, se prepara una solución de 20 mg/L de cadmio. Para tal preparación se utiliza un balón aforado de 100 ml y una pipeta aforada de 2 ml.

4.4.1.3.1 Incertidumbre generada por la pipeta aforada de 2 ml

Para determinar la incertidumbre de la pipeta aforada de 2 ml se tiene en cuenta tres fuentes, el efecto de la temperatura ambiental, la repetibilidad de la pipeta y la tolerancia de ésta.

4.4.1.3.1.1 Incertidumbre estándar por la repetibilidad de la pipeta

Esta incertidumbre se obtiene de la verificación de la pipeta aforada de 2 ml que se encuentra en la tabla 10. Se asume una distribución normal de los datos.

$$U6 = \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ Donde } n \text{ es el número de replicas, } U6 = \frac{0,0083}{\sqrt{10}} = 0,00262$$

4.4.1.3.1.2 Incertidumbre estándar por el efecto de la temperatura

La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de temperatura, el coeficiente de expansión del agua $2,1 \times 10^{-4}$ y el volumen del material volumétrico (2 ml), con una distribución rectangular.

$$U7 = \frac{(4 * 2,1 \times 10^{-4} * 2)}{\sqrt{3}} = 0,0009699$$

4.4.1.3.1.3 Incertidumbre estándar por la tolerancia de la pipeta

El fabricante reporta un intervalo de tolerancia de $\pm 0,010$, se asume una distribución rectangular

$$U8 = \frac{0,010}{\sqrt{3}} = 0,0058$$

4.4.1.3.1.4 Incertidumbre combinada de la pipeta aforada de 2 ml

$$U_{C3} = \sqrt{(U6)^2 + (U7)^2 + (U8)^2} = \sqrt{(0,00262)^2 + (0,0009699)^2 + (0,0058)^2} = 0,00643$$

4.4.1.3.1.5 Incertidumbre estándar relativa de la pipeta aforada de 2 ml

Es el cociente entre la incertidumbre combinada de la pipeta aforada de 2 ml U_{C3} y el volumen de la pipeta 2 ml

$$U_{ER3} = \frac{U_{C3}}{2} = \frac{0,00643}{2} = 0,00321$$

4.4.1.3.2 Incertidumbre generada por el balón de 100 ml

La incertidumbre estándar relativa para el balón de 100 ml fue hallado en el numeral 4.4.1.2.5, cuyo resultado es $U_{ER2} = 0,000768$

4.4.1.3.3 Incertidumbre estándar relativa debida al primer factor de dilución (preparación de la solución de 20 mg/l de cadmio).

$$U_{ER4} = \sqrt{(U_{ER3})^2 + (U_{ER2})^2} = \sqrt{(0,00321)^2 + (0,000768)^2} = 0,00329$$

4.4.1.4 Incertidumbre generada por el segundo factor de dilución (construcción curva de calibración)

A partir de la solución de 20 mg/L de cadmio se logró preparar las diferentes concentraciones requeridas para la curva de calibración, para tal fin se necesitó un balón aforado de 100 ml y una bureta de 10 ml.

4.4.1.4.1 Incertidumbre generada por la bureta de 10 ml

Para determinar la incertidumbre se consideraron tres fuentes, el efecto de la temperatura ambiental, la repetibilidad de la bureta y la tolerancia de está.

4.4.1.4.1.1 Incertidumbre estándar por efecto de la temperatura

La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de temperatura, el coeficiente de expansión del agua $2,1 \times 10^{-4}$ y el volumen del material volumétrico (10 ml), con una distribución rectangular.

$$U9 = \frac{(4 * 2,1 \times 10^{-4} * 10)}{\sqrt{3}} = 0,00485$$

4.4.1.4.1.2 Incertidumbre estándar por repetibilidad de la bureta de 10 ml

Esta incertidumbre se obtiene de la verificación de la bureta de 10 ml que se encuentra en la tabla 10. Se asume una distribución normal de los datos.

$$U10 = \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ donde } n \text{ es el número de replicas, } U10 = \frac{0,0202}{\sqrt{10}} = 0,00639$$

4.4.1.4.1.3 Incertidumbre estándar por tolerancia de la bureta de 10 ml

El fabricante reporta un intervalo de tolerancia de $\pm 0,05$, se asume una distribución rectangular

$$U11 = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,0290$$

4.4.1.4.1.4 Incertidumbre combinada para la bureta de 10 ml

$$U_{C4} = \sqrt{(U9)^2 + (U10)^2 + (U11)^2} = \sqrt{(0,00485)^2 + (0,00639)^2 + (0,0290)^2} = 0,03009$$

4.4.1.4.1.5 Incertidumbre estándar relativa para la bureta de 10 ml

Es el cociente entre la incertidumbre combinada de la bureta de 10 ml U_{C4} y el volumen de la bureta de 10 ml

$$U_{ER5} = \frac{U_{C4}}{10} = \frac{0,03009}{10} = 0,003009$$

4.4.1.4.2 Incertidumbre generada por el balón aforado de 100 ml

La incertidumbre estándar relativa para el balón de 100 ml fue hallado en el numeral 4.4.1.2.5, cuyo resultado fue $U_{ER2} = 0,000768$

4.4.1.4.3 Incertidumbre estándar relativa del segundo factor de dilución (construcción curva de calibración)

$$U_{ER6} = \sqrt{(U_{ER5})^2 + (U_{ER2})^2} = \sqrt{(0,003009)^2 + (0,000768)^2} = 0,00311$$

4.4.1.5 Incertidumbre estándar debida a la solución estándar certificada con la cual se preparó la curva de calibración

La solución estándar de cadmio viene reportada con un intervalo de ± 2 mg/l. Asumiendo una distribución rectangular

$$U_{12} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,1547$$

4.4.1.5.1 Incertidumbre estándar relativa debida a la solución estándar certificada con la cual se preparó la curva de calibración

Se obtiene dividiendo la incertidumbre estándar sobre la concentración de la solución estándar certificada

$$U_{ER7} = \frac{U_{12}}{999} = \frac{1,1547}{999} = 0,001156$$

4.4.1.6 Incertidumbre estándar relativa debida a la preparación de los patrones usados en la curva de calibración

La incertidumbre estándar relativa se obtiene combinando la incertidumbre estándar relativa de la primera y segunda dilución, además, de la incertidumbre estándar relativa debida a la solución estándar certificada, entonces

$$U_{ER8} = \sqrt{(U_{ER4})^2 + (U_{ER6})^2 + (U_{ER7})^2} = \sqrt{(0,00329)^2 + (0,00311)^2 + (0,001156)^2} = 0,00467$$

4.4.1.7 Incertidumbre estándar debida a la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones

Dado, $y = mx + b$

Para determinar la concentración de la muestra debemos despejar x

$$x = \frac{y - b}{m}$$

Donde, x = concentración, y = respuesta equipo, m = pendiente de la recta calculada y b = la ordenada al origen.

En la tabla 19 se muestra un diseño típico experimental para determinar la incertidumbre, se realizó una curva de calibración con j repeticiones e i concentraciones, es decir, (y_j, x_i)

A ésta curva de calibración con i concentraciones y j repeticiones se le determinó b y m mediante mínimos cuadrados. Esto se puede apreciar en el apartado 4.3.1.1.1

Tabla 19: Diseño experimental para la curva de calibración

Curva de calibración					
C o n c e n t r a c i ó n		y1	y2	y _j
	x1				
	x2				
	·				
	·				
·					
x _i					

Gracias a los datos obtenidos de la recta de calibración se calculó la incertidumbre a la respuesta y que corresponde a una concentración x , por medio de la siguiente ecuación

$$U_y = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{S_{xx}}}$$

U_y Incertidumbre del mensurado obtenida con el instrumento

S Desviación estándar residual obtenida del cálculo de regresión lineal

m Pendiente promedio de la recta calibración realizada durante los seis días

p El número de réplicas de la muestra en estudio

n Número de puntos en la curva de calibración, multiplicada por el número de réplicas $i * j$

x La concentración en estudio

\bar{x} Valor medio de las concentraciones en los patrones de la calibración

S_{xx} Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones.

Reemplazando

$$U_{13} = \frac{0,00673}{0,074} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{42} + \frac{(0,80 - 0,87)^2}{3,4943}} = 0,0398$$

La desviación estándar residual está dada por

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \hat{y}_j)^2}{n - 2}} = 0,00673 \quad \text{y} \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 3,4943$$

Donde,

y_j Las j lecturas observadas

\hat{y}_j Las j lecturas ajustadas; como se realizó 6 repeticiones para la curva, entonces, se tuvo en cuenta las seis ecuaciones dadas para la recta de calibración, es decir, las seis m y b

n Número de puntos en la curva de calibración, multiplicada por el número de réplicas $i * j$

x_i Las i concentraciones utilizadas en la curva de calibración

\bar{x} Concentración media en la curva de calibración.

El procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados usado, asume que las incertidumbres de los valores de la abscisa son considerados más pequeños que las incertidumbres de los valores de la ordenada. Por lo tanto, el procedimiento para la estimación de la incertidumbre para la concentración x , solo refleja la incertidumbre en la absorbancia y no la incertidumbre de los estándares de calibración, ni las correlaciones inevitables inducidas por las sucesivas diluciones de la misma solución.

4.4.1.7.1 Incertidumbre estándar relativa por la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones

La incertidumbre estándar relativa se determina mediante la división entre la incertidumbre estándar por la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones y la concentración en estudio (0,80 mg/L)

$$U_{ER9} = \frac{U_{13}}{0,80} = \frac{0,0398}{0,80} = 0,04975$$

4.4.1.8 Incertidumbre estándar relativa debida a la curva de calibración

Para hallar esta incertidumbre tenemos que combinar la incertidumbre estándar relativa debida a la preparación de los patrones de la curva de calibración con la incertidumbre por respuesta del equipo al leer la absorbancia.

$$U_{ER10} = \sqrt{(U_{ER9})^2 + (U_{ER8})^2} = \sqrt{(0,04975)^2 + (0,00467)^2} = 0,04997$$

4.4.1.9 Incertidumbre combinada del método

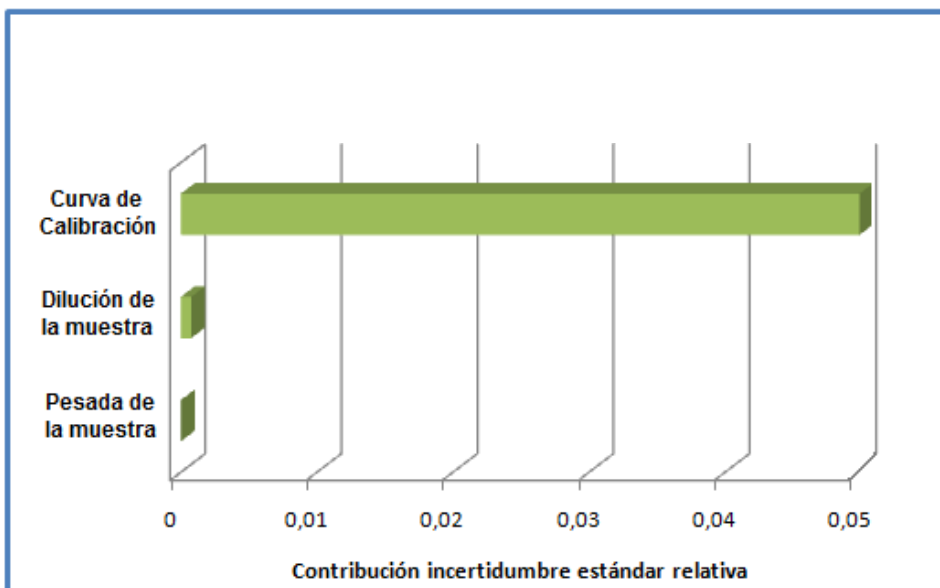
Se obtiene combinando la incertidumbre estándar relativa debida a la pesada de las muestras, la dilución de la muestra por el balón aforado de 100 ml y la curva de calibración.

$$U_{Cmétodo} = \sqrt{(U_{ER1})^2 + (U_{ER2})^2 + (U_{ER10})^2} = \sqrt{(5,66 \times 10^{-5})^2 + (0,000768)^2 + (0,04997)^2}$$

$$U_{Cmétodo} = 0,04998$$

En la figura 42 se puede apreciar que la mayor contribución de incertidumbre es generada por la curva de calibración, y es de esperarse, ya que, están involucrados varios factores de dilución, la respuesta del equipo y la solución estándar certificada. La contribución por parte de la dilución y pesada de la muestra es insignificante comparada con la de la curva de calibración.

Figura 42: Contribución de incertidumbre en el método de cadmio total



4.4.1.10 Incertidumbre expandida

Se obtiene multiplicando la incertidumbre combinada del método por un factor de cobertura $k = 2$, este factor de cobertura asume una distribución normal y una probabilidad aproximada del 95% de contener el valor verdadero.

$$U_{EXP.METODO} = \pm U_{Cmétodo} \times k = \pm 0,04998 \times 2 = 0,09996$$

4.4.1.11 Cálculo de la incertidumbre expandida en la concentración del analito

Se determina multiplicando la incertidumbre expandida por la concentración hallada por el método para cadmio total.

$$U = C \text{ mg / kgsuelo} \times U_{EXP.METODO} \quad C \text{ es el valor de la concentración}$$

Esta expresión considera que los términos de incertidumbre varían con la concentración.

4.4.1.12 Expresión del resultado

Expresión del resultado: $C \pm U$

4.4.2 Cálculo de la incertidumbre para metodología cadmio intercambiable

4.4.2.1 Pesada de la muestra

Se consideraron dos fuentes de incertidumbre, estas ya fueron determinadas en la sección 4.4.1.1.1 y 4.4.1.1.2

4.4.2.1.1 Incertidumbre estándar en la división de la escala de balanza

$$U_1 = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058$$

4.4.2.1.2 Incertidumbre estándar en la calibración de la balanza

$$U_2 = \frac{0,00032}{2} = 0,00016$$

4.4.2.1.3 Incertidumbre estándar combinada en la pesada de la muestra

Se determino para cadmio total en el apartado 4.4.1.1.3

$$U_{C1} = \sqrt{(U_1)^2 + (U_2)^2} = \sqrt{(0,000058)^2 + (0,00016)^2} = 0,00017$$

4.4.2.1.4 Incertidumbre estándar relativa para la pesada de la muestra

Se obtiene dividiendo la incertidumbre estándar combinada en la pesada de la muestra entre el peso de la muestra, en este caso es 10gr

$$U_{ER1} = \frac{U_{C1}}{10,000} = \frac{0,00017}{10,000} = 0,017 \times 10^{-3}$$

4.4.2.2 Incertidumbre generada por adición de reactivos

4.4.2.2.1 Incertidumbre generada por la bureta de 50 ml

Para determinar la incertidumbre se consideraron tres fuentes, el efecto de la temperatura ambiental, la repetibilidad de la bureta y la tolerancia de ésta.

4.4.2.2.1 Incertidumbre estándar por efecto de la temperatura

La incertidumbre por este efecto se puede calcular de la estimación del rango de temperatura, el coeficiente de expansión del agua $2,1 \times 10^{-4}$ y el volumen del material volumétrico (50 ml), con una distribución rectangular.

$$U3 = \frac{(4 * 2,1 \times 10^{-4} * 50)}{\sqrt{3}} = 0,02425$$

4.4.2.2.1.2 Incertidumbre estándar por repetibilidad de la bureta de 50 ml

Esta incertidumbre se obtiene de la verificación de la bureta de 50 ml que se encuentra en la tabla 10. Se asume una distribución normal de los datos.

$$U4 = \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ donde } n \text{ es el número de replicas, } U4 = \frac{0,0360}{\sqrt{10}} = 0,0114$$

4.4.2.2.1.3 Incertidumbre estándar por tolerancia de la bureta de 50 ml

El fabricante reporta un intervalo de tolerancia de $\pm 0,1$, se asume una distribución rectangular

$$U5 = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,0577$$

4.4.2.2.1.4 Incertidumbre combinada para la bureta de 50 ml

$$U_{C4} = \sqrt{(U3)^2 + (U4)^2 + (U5)^2} = \sqrt{(0,02425)^2 + (0,0114)^2 + (0,0577)^2} = 0,0636$$

4.4.2.2.1.5 Incertidumbre estándar relativa para la bureta de 50 ml

Es el cociente entre la incertidumbre combinada de la bureta de 50 ml U_{C4} y el volumen de la bureta de 50 ml

$$U_{ER2} = \frac{U_{C4}}{50} = \frac{0,0636}{50} = 0,001272$$

4.4.2.3 Incertidumbre debida al primer factor de dilución (preparación de la solución de 20 mg/l de cadmio).

Para calcular esta incertidumbre se combino la incertidumbre estándar relativa del balón de 100 ml y la pipeta aforada de 2 ml, cuyo resultado fue $U_{ER4} = 0,00329$ ver numeral 4.4.1.3

4.4.2.4 Incertidumbre generada por el segundo factor de dilución (construcción curva de calibración)

Para calcular esta incertidumbre se combinó la incertidumbre estándar relativa del balón de 100 ml y la bureta de 10 ml, cuyo resultado fue $U_{ER6} = 0,00311$ ver numeral 4.4.1.4

4.4.2.5 Incertidumbre debida a la solución estándar certificada con la cual se preparó la curva de calibración

La incertidumbre estándar relativa para la solución estándar certificada fue de $U_{ER7} = 0,001156$ ver numeral 4.4.1.5

4.4.2.6 Incertidumbre estándar relativa debida a la preparación de los patrones usados en la curva de calibración

Se obtiene de la combinación de la incertidumbre estándar relativa del primer factor de dilución, del segundo factor y de la solución estándar certificada

$$U_{ER8} = \sqrt{(U_{ER4})^2 + (U_{ER6})^2 + (U_{ER7})^2} = \sqrt{(0,00329)^2 + (0,00311)^2 + (0,001156)^2} = 0,00467$$

4.4.2.7 Incertidumbre estándar debida a la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones

El modelo del cálculo se aclaró en el numeral 4.4.1.7

$$U_6 = \frac{0,00209}{0,080} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{42} + \frac{(0,80 - 0,87)^2}{3,4943}} = 0,0114$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \hat{y}_j)^2}{n-2}} = 0,00209 \quad \text{y} \quad S_{XX} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 3,4943$$

4.4.2.7.1 Incertidumbre estándar relativa por la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones

La incertidumbre estándar relativa se determina mediante la división entre la incertidumbre estándar por la respuesta del equipo al leer la absorbancia de los patrones y la concentración en estudio (0,80 mg/L).

$$U_{ER9} = \frac{U_6}{0,80} = \frac{0,0114}{0,80} = 0,01425$$

4.4.2.8 Incertidumbre estándar relativa debida a la curva de calibración

Para determinar esta incertidumbre combinamos la incertidumbre estándar relativa

U_{ER9} y U_{ER8} así:

$$U_{ER10} = \sqrt{(U_{ER9})^2 + (U_{ER8})^2} = \sqrt{(0,01425)^2 + (0,00467)^2} = 0,01499$$

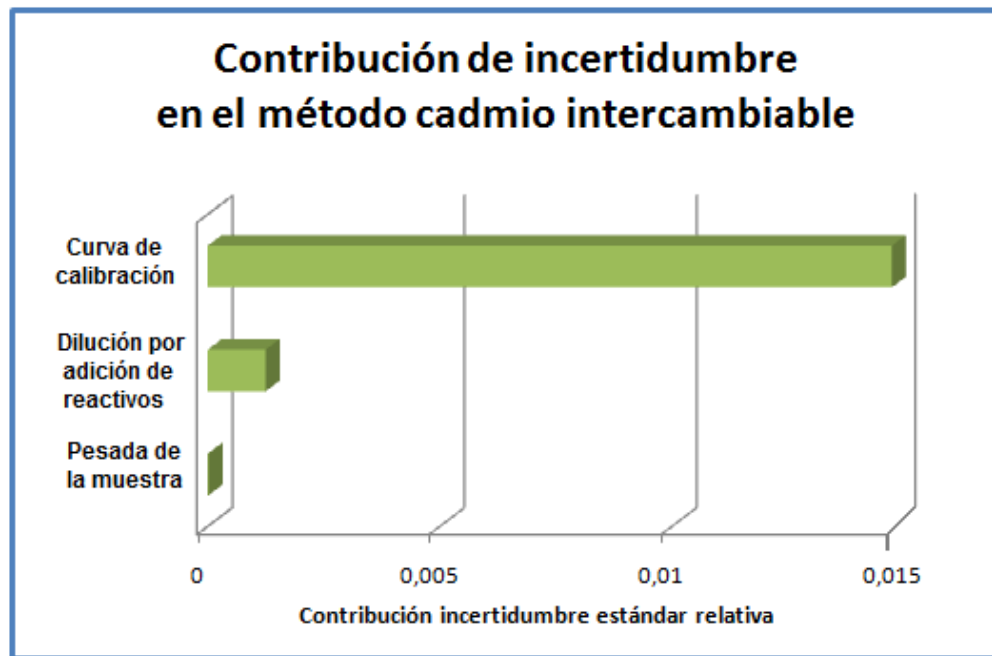
4.4.2.9 Incertidumbre combinada del método

Se obtiene combinando la incertidumbre estándar relativa debida a la pesada de las muestras, la dilución de la muestra por adición de reactivos y a la curva de calibración.

$$U_{Cmétodo} = \sqrt{(U_{ER1})^2 + (U_{ER2})^2 + (U_{ER10})^2} = \sqrt{(0,017 \times 10^{-4})^2 + (0,001272)^2 + (0,01499)^2}$$

$$U_{Cmétodo} = 0,01966$$

Figura 43: Contribución de incertidumbre en el método de cadmio intercambiable



En la figura 43, vemos que la mayor contribución de incertidumbre nuevamente es para la curva de calibración, pero este aporte es menor comparado con la figura 42, para la contribución de incertidumbre cadmio total, esto puede ser atribuido a la diferencia entre la absorbancia ajustada por mínimos cuadrados y la absorbancia dada. Entre menor sea este residuo, menos incertidumbre por la respuesta del equipo. La incertidumbre por la dilución en la adición de reactivos es insignificante, pero es mayor, a la dilución de la muestra en un balón aforado de 100 ml realizado para el cadmio total. La incertidumbre aportada por la pesada de la muestra es minúscula, tanto para el cadmio intercambiable como para el total.

4.4.2.10 Incertidumbre expandida

Se obtiene multiplicando la incertidumbre combinada del método por un factor de cobertura $k = 2$

$$U_{EXP.METODO} = \pm U_{Cm\acute{e}todo} \times k = \pm 0.01966 \times 2 = 0,03932$$

4.4.2.11 Cálculo de la incertidumbre expandida en la concentración del analito

Se determina multiplicando la incertidumbre expandida por la concentración hallada por el método para cadmio intercambiable

$$U = C \text{ mg / kg suelo} \times U_{EXP.METODO} \quad C \text{ es el valor de la concentración}$$

Esta expresión considera que los términos de incertidumbre varían con la concentración.

4.4.2.12 Expresión del resultado

Expresión del resultado: $C \pm U$

4.5 CARTA DE CONTROL ANALÍTICO

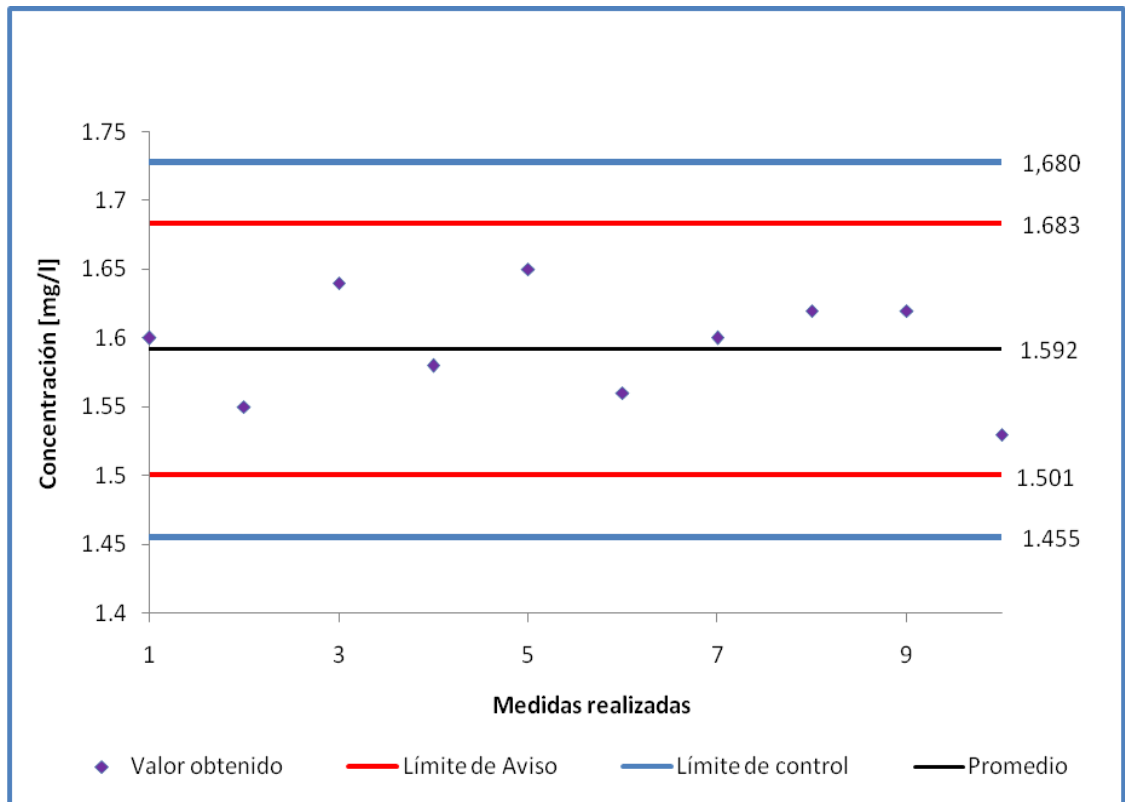
4.5.1 Carta de control analítico para cadmio total

Se toma un patrón de cadmio de 1,6 mg/L, el cuál es leído durante 10 días consecutivos para construir la carta de control analítico. Los resultados se encuentran en la tabla 20.

Tabla 20: Lecturas tomadas durante 10 días de la patrón de cadmio 1,6 mg/L

Medida	1	2	3	4	5
Concentración de Cd [mg/L]	1,60	1,55	1,64	1,58	1,65
Medida	6	7	8	9	10
Concentración de Cd [mg/L]	1,56	1,60	1,62	1,62	1,53

Figura 44: Carta de control cadmio total



Con ayuda de la carta de control de cadmio total (Figura 44), se puede confirmar que el método analítico se encuentra bajo control estadístico. Los puntos representados en el gráfico se encuentran distribuidos de una forma aleatoria. Los errores aleatorios se encuentran bajo control, debido, a que ningún punto se salió del límite de aviso.

4.5.2 Carta de control analítico para cadmio intercambiable

Para construir la carta de control para cadmio intercambiable, se lee un patrón de cadmio de 1,60 mg/l durante 10 días. En la tabla 21 se muestran los resultados de cada lectura

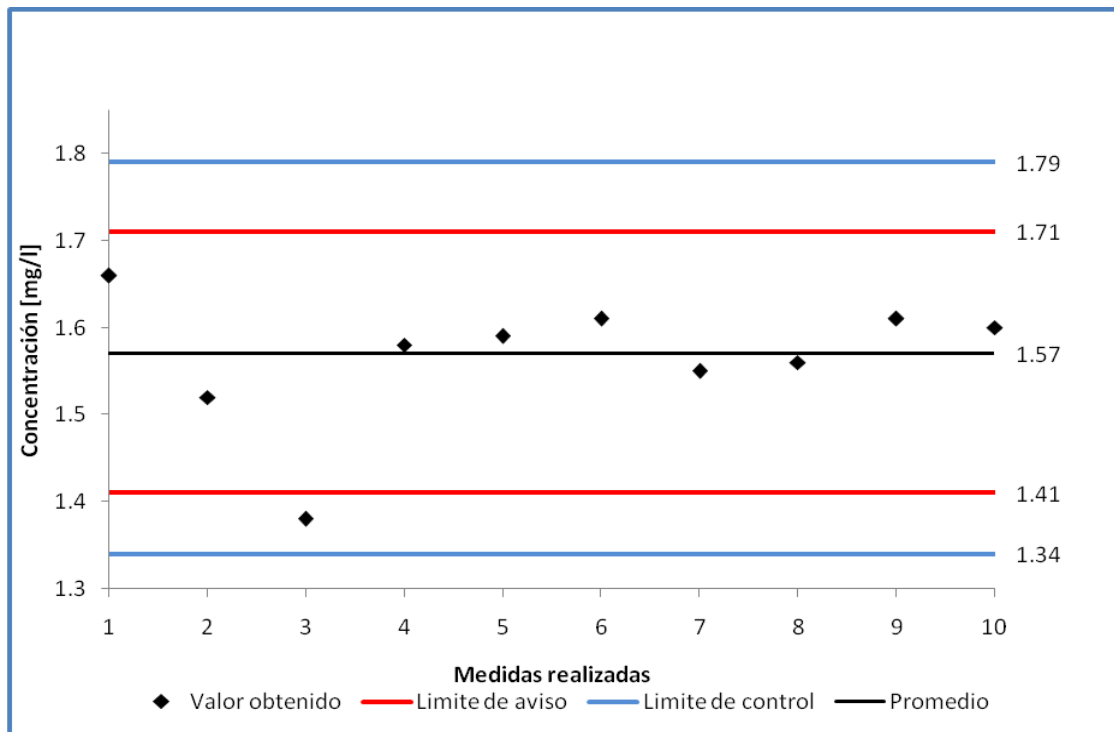
Tabla 21: Lecturas tomadas durante 10 días de la patrón de cadmio 1,6 mg/L

Medida	1	2	3	4	5
Concentración de Cd [mg/L]	1,66	1,52	1,38	1,58	1,59
Medida	6	7	8	9	10
Concentración de Cd [mg/L]	1,61	1,55	1,56	1,61	1,60

El comportamiento de la figura 45 es aleatorio, desechando cualquier tipo de error sistemático. Es importante observar que un punto se salió del límite de aviso, pero no es para alarmarse, ya que solo fue un punto, y no se salió del límite de control, parece que fue un error aleatorio grande que obligo a que el punto se saliera de este límite, pero el método no está fuera de control. Un método esta fuera de control cuando 2 o 3 puntos consecutivos se encuentran en el límite de control. En

este caso vemos que el 95% de los puntos se encuentra dentro del límite de aviso mostrando una distribución normal.

Figura 45: Carta de Control cadmio intercambiable



4.6 DETERMINACIÓN DE CADMIO TOTAL E INTERCAMBIABLE

Para la determinación de cadmio total y cadmio intercambiable en cada una de las muestras se utilizó el procedimiento mencionado en los numerales 3.4.2.1 y 3.4.2.2. Todas las muestras se analizaron por cuadruplicado tomando dos lecturas en el equipo de absorción atómica. Al conjunto de datos obtenidos se le determina el promedio, después de haber rechazado valores en algunos casos.

Tabla 22 Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 1

MUESTRA No. 1						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
1A	5,00	5,00	5,00	4,90	4,98	4,94
1B	6,00	5,00	5,50	4,86	4,76	4,81
1C	5,66	5,00	5,33	4,74	4,64	4,69
1D	4,67	4,66	4,67	4,76	4,90	4,83
Promedio total	Cadmio total =		5,13± 0,51 mg/ kg suelo	Cadmio Intercambiable =		4,82 ± 0,19 mg/ kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza y $n = 8$ para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable, correspondientes a la tabla 22, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 23: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 2

MUESTRA No. 2						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
2A	4,33	5,00	4,67	4,00	4,00	4,00
2B	4,67	5,00	4,84	3,98	3,98	3,98
2C	4,33	4,67	4,50	4,02	4,02	4,02
2D	4,67	4,33	4,50	3,90	3,92	3,91
Promedio total	Cadmio total =		4,63± 0,46 mg/ kg suelo	Cadmio Intercambiable=		3,98 ± 0,16 mg/ kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla 23 no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 24: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 3

MUESTRA No. 3						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
3A	1,67	1,67	1,67	0,94	1,08	1,08
3B	2,33	2,00	2,17	1,10	1,10	1,10
3C	2,00	2,00	2,00	1,06	1,06	1,06
3D	1,67	2,00	1,84	1,04	1,10	1,07
Promedio total	Cadmio total =		1,92 ± 0,19 mg/ kg suelo	Cadmio Intercambiable =		1,08 ± 0,04 mg/ kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla 24, se rechazó el dato 0,94 de la lectura 1 de cadmio intercambiable, ya que, el valor se encuentra fuera del mínimo aceptable.

Tabla 25: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 4

MUESTRA No. 4						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
4A	1,67	1,67	1,67	0,66	0,68	0,67
4B	1,67	1,00	1,34	0,66	0,60	0,63
4C	1,33	2,00	1,67	0,70	0,66	0,68
4D	1,33	1,00	1,17	0,64	0,68	0,66
Promedio total	Cadmio total =		1,46 ± 0,15 mg/ kg suelo	Cadmio Intercambiable =		0,66 ± 0,03 mg/ kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla 25, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 26: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 5

MUESTRA No. 5						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
5A	0,33	1,33	1,33	0,48	0,48	0,48
5B	1,33	1,33	1,33	0,52	0,46	0,49
5C	1,33	1,00	1,17	0,50	0,52	0,51
5D	1,00	1,33	1,17	0,48	0,48	0,48
Promedio total	Cadmio total =		1,25 ± 0,12 mg/ kg suelo	Cadmio Intercambiable=		0,49 ± 0,02 mg/ kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla 26, se rechazó el dato 0,33 de la lectura 1 de cadmio total, ya que, el valor se encuentra fuera del mínimo aceptable.

Tabla 27: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 6

MUESTRA No. 6						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
6A	1,33	1,00	1,17	0,24	0,20	0,22
6B	1,33	0,67	1,00	0,22	0,22	0,22
6C	1,00	0,33	0,67	0,20	0,22	0,21
6D	1,00	0,67	0,84	0,26	0,20	0,23
Promedio total	Cadmio total =		0,92 ± 0,09 mg/ kg suelo	Cadmio Intercambiable =		0,22 ± 0,009 mg/ kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza y $n = 8$ para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla ,27 no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 28: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 7

MUESTRA No. 7						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
7A	1,00	1,00	1,00	0,66	0,58	0,62
7B	1,33	1,33	1,33	0,64	0,66	0,65
7C	1,33	1,33	1,33	0,60	0,64	0,62
7D	1,33	1,33	1,33	0,70	0,68	0,69
Promedio total	Cadmio total =		1,25± 0,12 mg /kg suelo	Cadmio Intercambiable =		0,65 ± 0,03 mg /kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza y $n = 8$ para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla 28, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 29: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 8

MUESTRA No. 8						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
8A	1,67	1,33	1,50	0,36	0,32	0,34
8B	1,00	1,33	1,17	0,28	0,34	0,31
8C	1,00	1,67	1,36	0,32	0,34	0,33
8D	1,33	1,00	1,17	0,30	0,32	0,31
Promedio total	Cadmio total =		1,30± 0,13 mg /kg suelo	Cadmio Intercambiable=		0,32 ± 0,01 mg /kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza y $n = 8$ para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla 29, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 30: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 9

MUESTRA No. 9						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
9A	1,33	2,00	1,67	0,48	0,46	0,47
9B	1,00	2,00	1,50	0,50	0,52	0,51
9C	1,67	2,67	2,17	0,46	0,50	0,48
9D	2,00	2,33	2,17	0,50	0,50	0,50
Promedio total	Cadmio total =		1,88 ±0,19 mg /kg suelo	Cadmio Intercambiable =		0,49 ± 0,02 mg /kg suelo

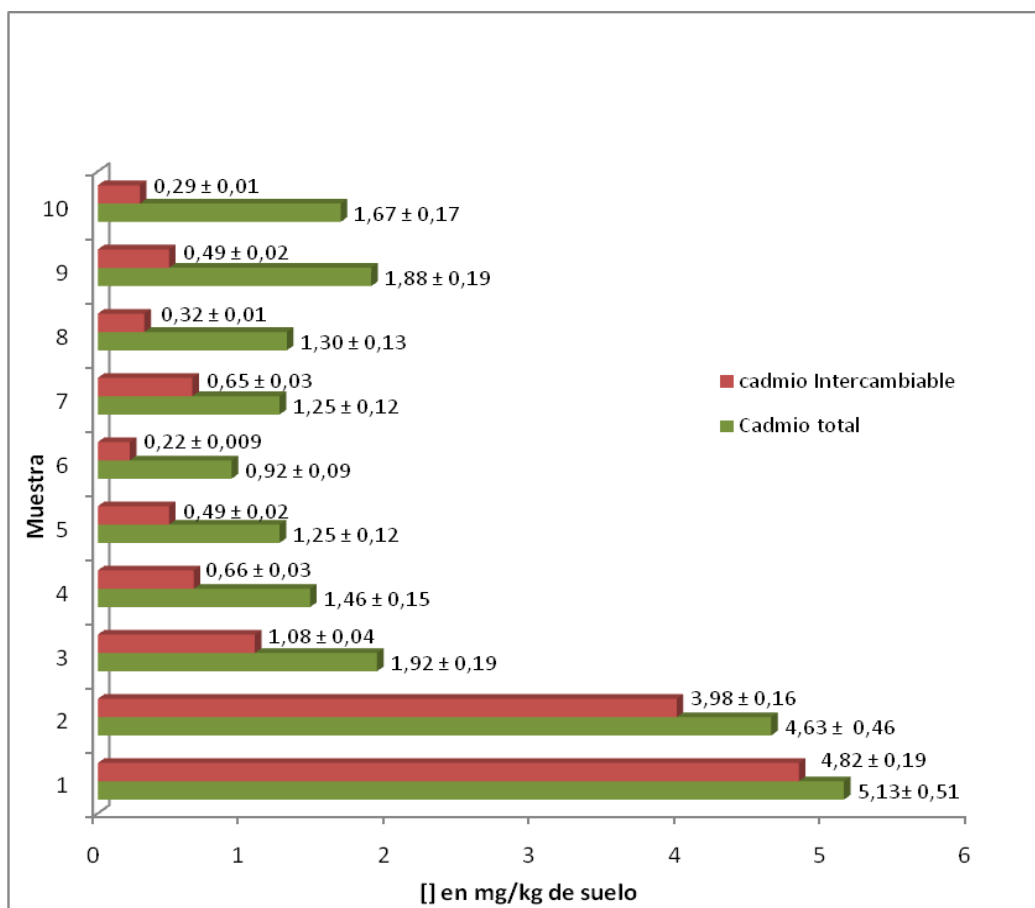
Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza y $n = 8$ para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla 30, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 31: Determinación cadmio total e intercambiable para la Muestra No. 10

MUESTRA No. 10						
Muestras replicas	CADMIO TOTAL			CADMIO INTERCAMBIABLE		
	Lectura 1	Lectura 2	Promedio	Lectura 1	Lectura 2	Promedio
10A	1,33	1,33	1,33	0,30	0,26	0,28
10B	1,67	1,67	1,67	0,32	0,32	0,32
10C	2,00	2,00	2,00	0,26	0,30	0,28
10D	1,33	2,00	1,67	0,26	0,32	0,29
Promedio total	Cadmio total =		1,67± 0,17 mg /kg suelo	Cadmio Intercambiable =		0,29 ± 0,01 mg /kg suelo

Realizando el análisis de la prueba t con el 95% de confianza y $n = 8$ para las lecturas 1 y 2 de cadmio total e intercambiable correspondientes a la tabla 31, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Figura 46: Resumen Determinación de cadmio total e intercambiable en cada muestra



4.7 RELACIÓN CADMIO TOTAL E INTERCAMBIABLE CON PROPIEDADES DEL SUELO COMO pH, MATERIA ORGÁNICA Y CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.

4.7.1 Relación cadmio total con pH, materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico

No existe tendencia lineal entre el cadmio total y materia orgánica para los dos niveles de profundidad. (Ver figuras 47 y 48)

Figura 47: Relación cadmio total (mg/kg) con materia orgánica (%MO) primeros 20 cm profundidad

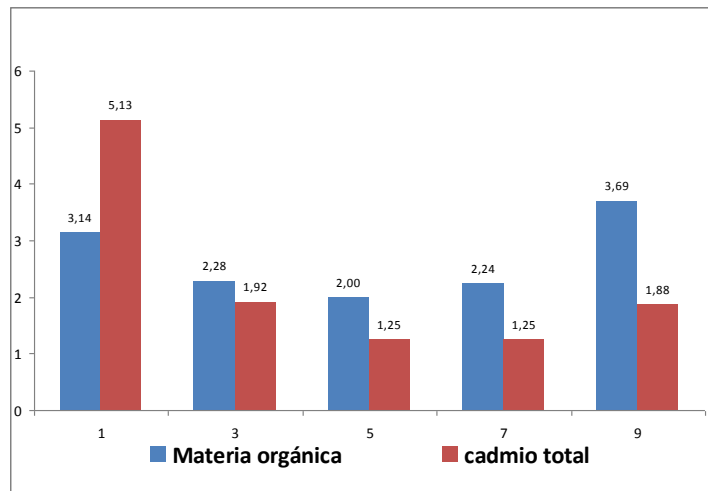
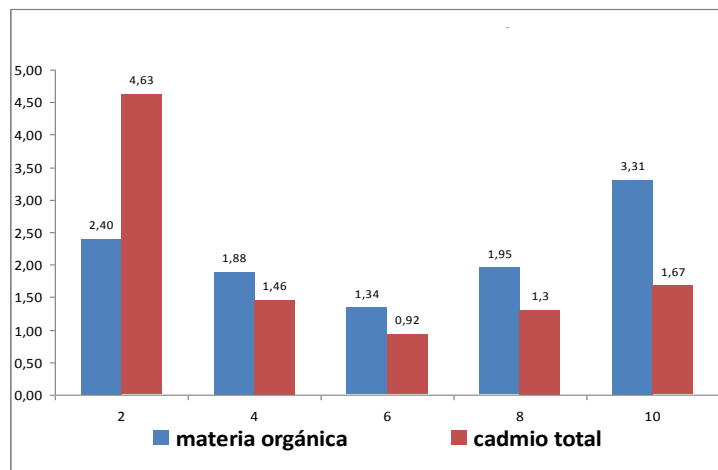


Figura 48: Relación cadmio total (mg/kg) con materia orgánica (%MO) de 20-40 cm profundidad



Según las figuras 49 y 50, no existe una tendencia lineal entre el pH y el cadmio total, para las dos profundidades, pero se puede decir que a pH ácidos, aumenta el riesgo de que el cadmio pase a la solución del suelo. Todos los pHs de las figuras 49 y 50 son ácidos

Figura 49: Relación cadmio total (mg/ kg) con pH primeros 20 cm de profundidad

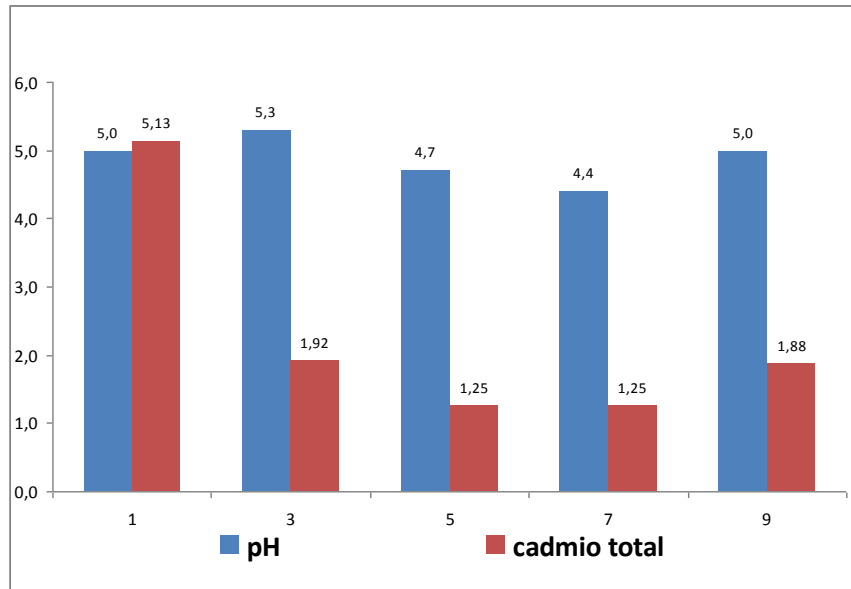
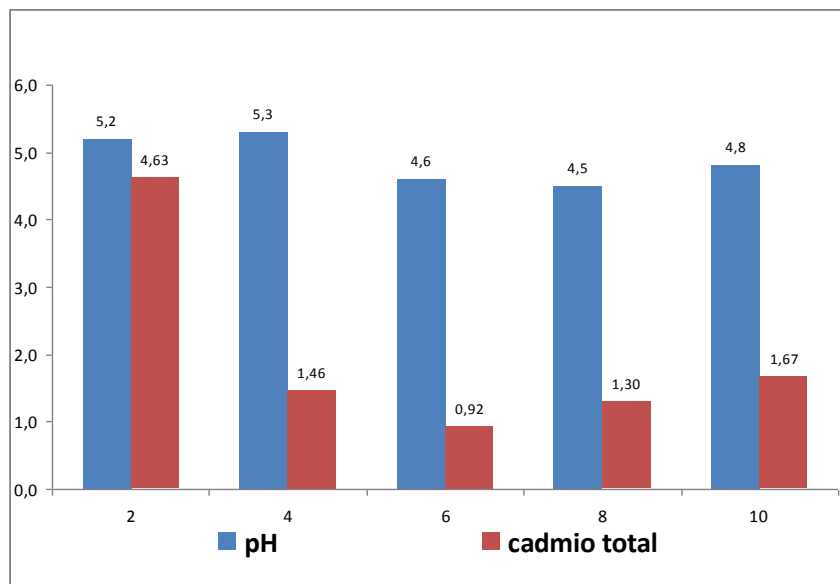


Figura 50: Relación cadmio total (mg/kg) con pH de 20-40 cm de profundidad



Las figuras 51 y 52 muestran la tendencia al aumento de la capacidad de intercambio catiónico favoreciendo la acumulación de cadmio en el suelo.

Figura 51: Relación cadmio total (mg/kg) con C.I.C (meq/100g) primeros 20 cm de profundidad

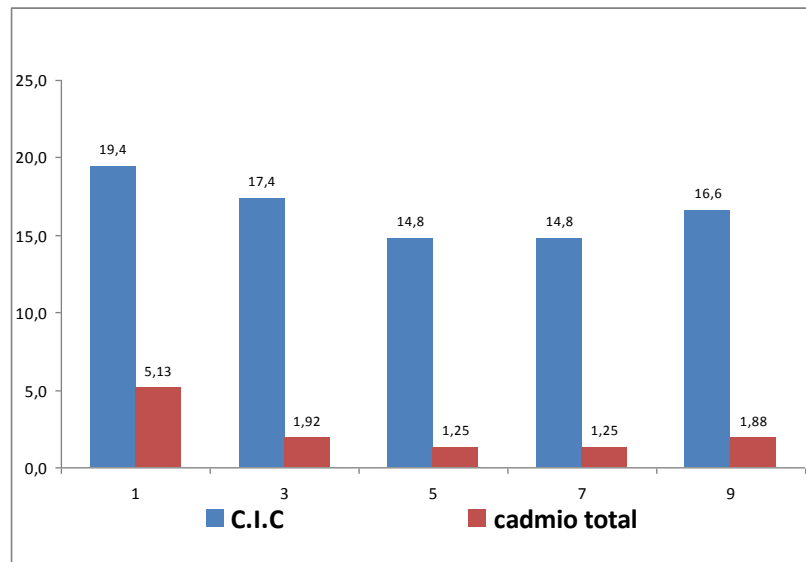
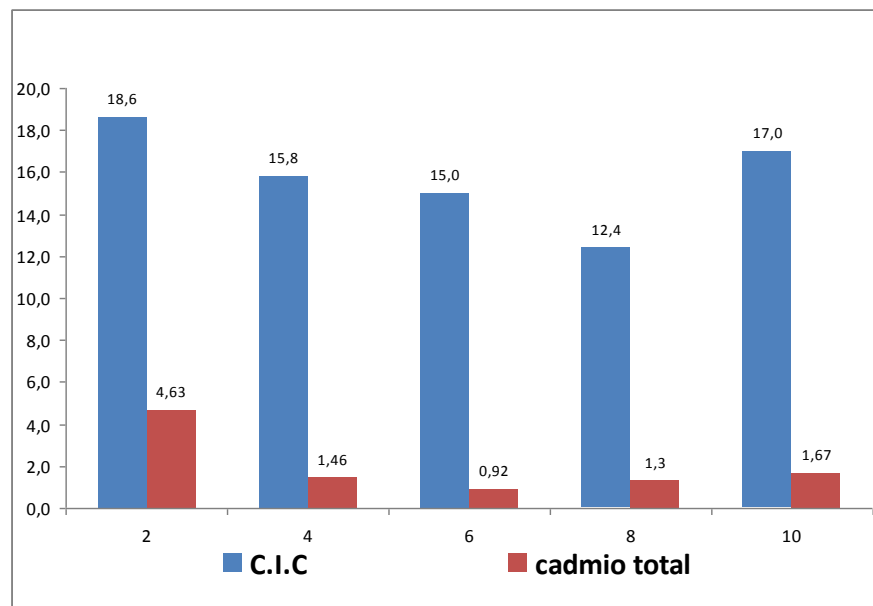


Figura 52: Relación cadmio total (mg/kg) con C.I.C (meq/100g) de 20-40 cm de profundidad



4.7.2 Relación cadmio intercambiable con pH, materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico

No existe comportamiento lineal entre el cadmio intercambiable y la materia orgánica para los dos niveles de profundidad. (Ver figuras 53 y 54).

Figura 53: Relación entre cadmio intercambiable (mg/kg) y materia orgánica (%MO) primeros 20cm de profundidad

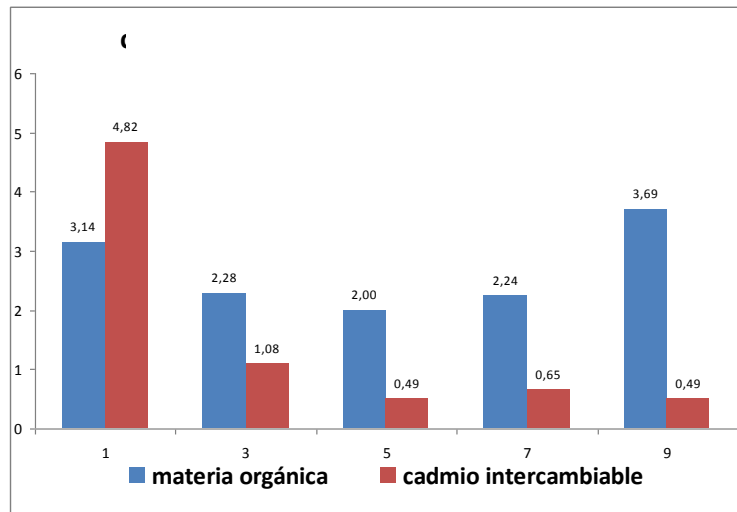
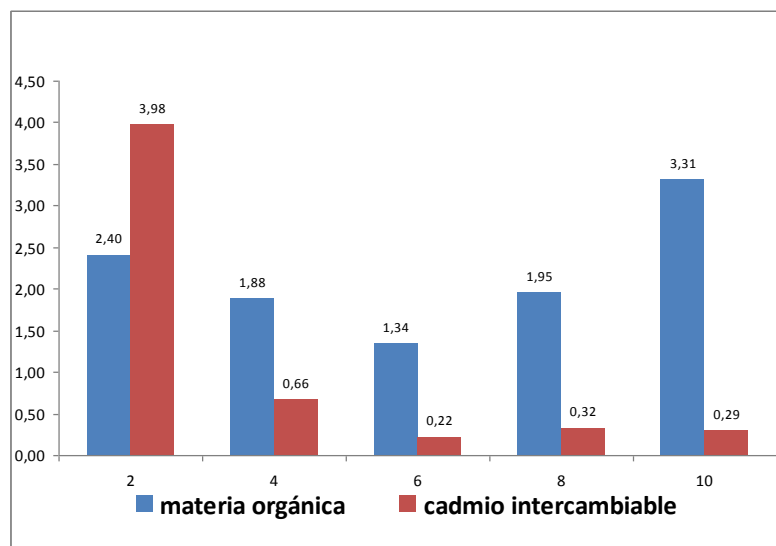


Figura 54: Relación cadmio intercambiable (mg/kg) y materia orgánica (%MO) de 20-40cm de profundidad



No existe comportamiento lineal entre el cadmio intercambiable y el pH para los dos niveles de profundidad (ver figura 55 y 56)

Figura 55: Relación entre cadmio intercambiable (mg/kg) y pH a 20cm de profundidad

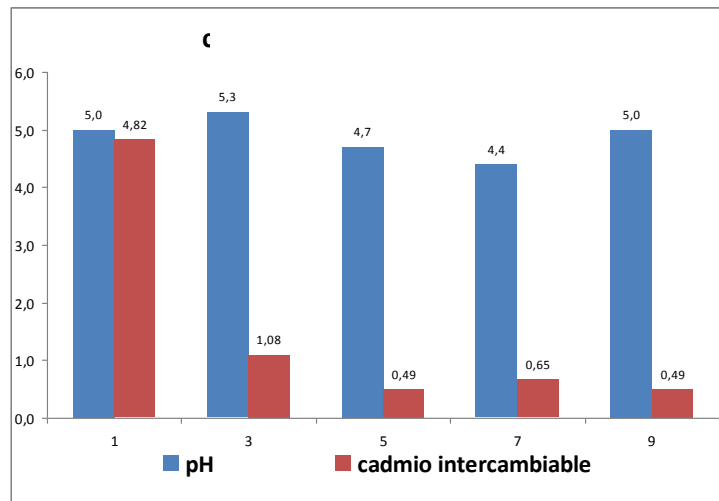
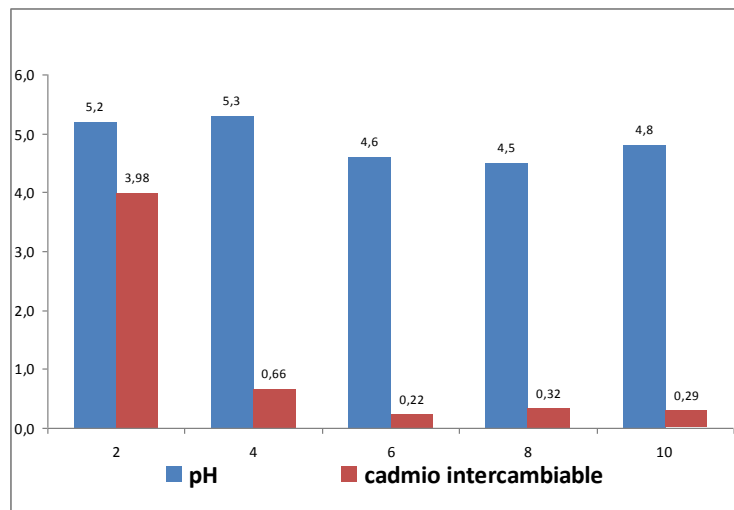
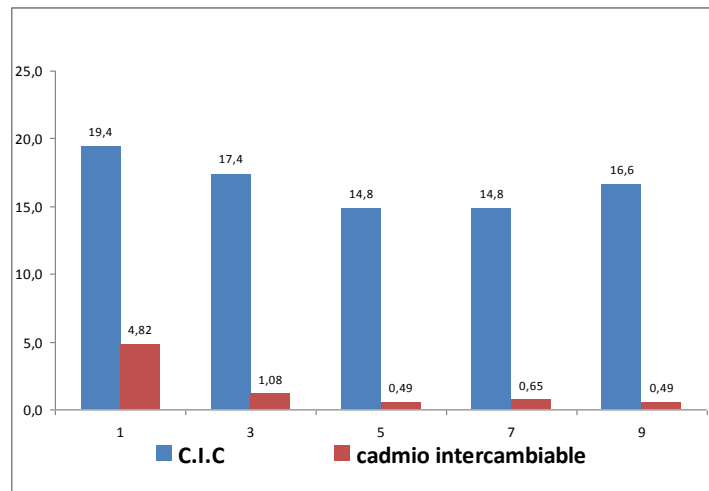


Figura 56: Relación entre cadmio intercambiable (mg/kg) y pH de 20-40cm de profundidad



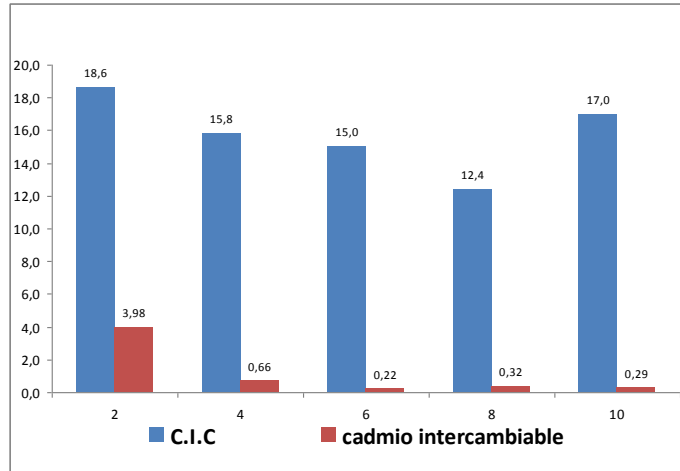
Se puede apreciar una pequeña tendencia lineal para las muestras 1 y 3 correspondiente a la figura 57, las muestras 5, 7 y 9 presentan concentraciones de cadmio intercambiable parecidas. La capacidad de intercambio catiónico de estas muestras es menor respecto a la muestras 1 y 2.

Figura 57: Relación entre cadmio intercambiable (mg/kg) y C.I.C.(meq/100g) a 20 cm de profundidad



En la figura 58 no se aprecia un comportamiento lineal entre cadmio intercambiable y capacidad de intercambio catiónico para una profundidad de 20 – 40 cm

Figura 58: Relación entre cadmio intercambiable (mg/kg) y C.I.C (meq/100g) de 20-40 cm de profundidad



Existe una tendencia lineal entre el cadmio total e intercambiable para las dos profundidades, está tendencia es más fuerte para la primera profundidad, al parecer existe un equilibrio entre la fase biodisponible y la cantidad total presente.

Figura 59: Relación entre cadmio total (mg/kg) e intercambiable (mg/kg) a 20 cm de profundidad

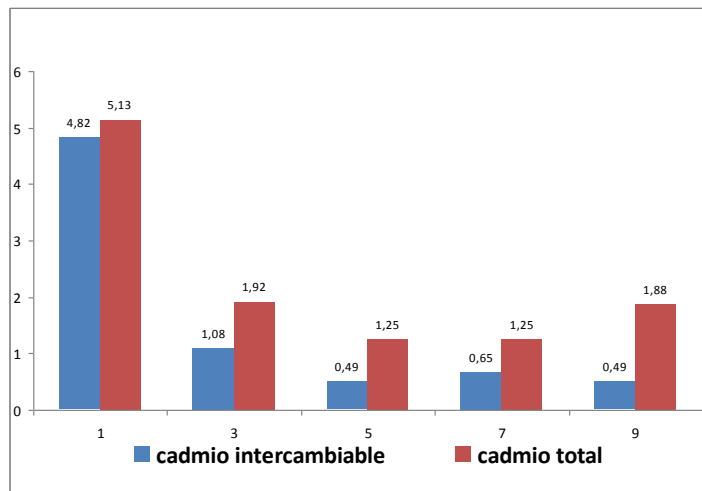
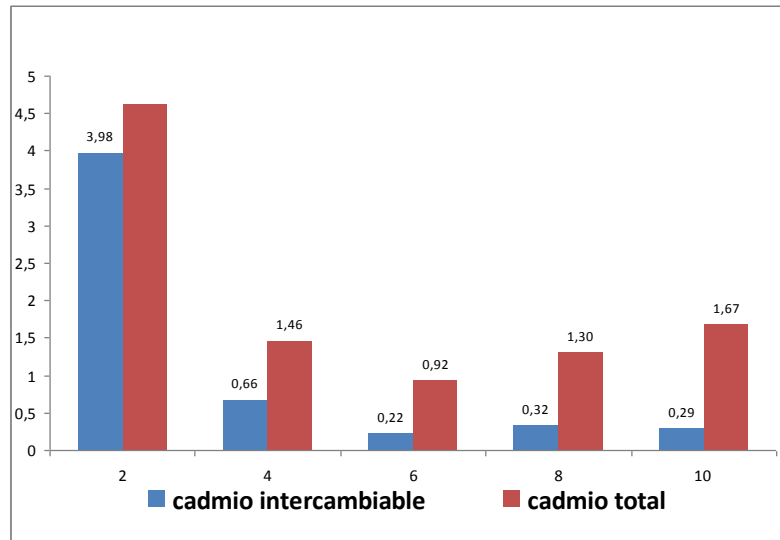


Figura 60: Relación entre cadmio total (mg/kg) e intercambiable (mg/kg) de 20 – 40 cm de profundidad



CONCLUSIONES

Basados en el cálculo estadístico t de student se observa que existe una correlación lineal entre la absorbancia y la concentración del cadmio en cada uno de los métodos utilizados.

Las metodologías validadas presentan coeficientes de variación menores al 14% en el análisis de patrones y muestras; porcentajes de este tipo se consideran aceptables,^{[15][17]} logrando clasificar las dos técnicas como precisas para los fines previstos. Se nota que la precisión disminuye a concentraciones menores a 1 mg/L

Se mostró que los porcentajes de recuperación para las metodologías validadas son cercanos al 100 %, esto permite confiar en su exactitud. Este fue el criterio escogido para la exactitud, ya que no se encuentra un patrón certificado trazable de cadmio total e intercambiable en suelos.

Del cálculo de la incertidumbre de los dos métodos se puede concluir que la mayor fuente de incertidumbre en la cuantificación de cadmio total e intercambiable está asociada a la preparación de patrones de calibración y elaboración de la curva.

Las altas concentraciones de cadmio en algunos suelos, pueden ser atribuidas a la formación que albergan estos suelos agrícolas (Formación Umir) que contienen carbón bituminoso.

Entre el cadmio total e intercambiable se presenta una tendencia lineal. Se observan concentraciones de cadmio intercambiable relativamente

pequeñas, indicando la poca disponibilidad de este metal para las plantas; exceptuando las muestras 1 y 2.

No existe una tendencia lineal entre cadmio total e intercambiable con el pH, materia orgánica.

RECOMENDACIONES

Es fundamental que los reactivos empleados en los métodos analíticos, no contengan como impurezas el analito a determinar.

Antes de iniciar la validación de los métodos analíticos, es de gran importancia establecer cuáles son las etapas críticas del procedimiento, para disminuir los posibles errores asociados a éstas determinaciones.

Se recomienda utilizar las cartas de control como verificación de los equipos de trabajo, estos son parte activa y crítica de cualquier método analítico.

Se deben hacer calibraciones periódicas de los equipos utilizados en cada una de las metodologías analíticas.

Para concentraciones muy bajas se recomienda utilizar otras técnicas como horno de grafito y generador de hidruros.

BIBLIOGRAFÍA

1. SÁNCHEZ BASCONES, María I. Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo (Valladolid): Contenidos extraíbles, niveles de fondo y de referencia. Universidad de Valladolid, España 2003.
2. LIÑAN, Camilo Caride. Contaminación y depuración de suelos. Instituto Tecnológico Geominero de España, España 2000.
3. VILLANUEVA NILO, Liliana R. Evaluación del impacto de los fertilizantes fosfatados en la acumulación de cadmio en los suelos cultivados con maíz. Universidad de Chile, Chile 2005.
4. SKOOG, Douglas A. Principios de análisis instrumental. Ed. 5 México: Mc GRAW-HILL, pp. 141-148, 219-239. 2001
5. MENDOZA, Mónica. Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón. Universidad de Valencia, España 2006.
6. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 3888: Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 1996.
7. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 3934: Soil quality. Determination of cadmium, chromium, cobalto, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil. Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods, 2003.

8. SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES. NORMA OFICIAL MEXICANA: NOM-021- SEMARNAT – 2000: Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis, 2002.
9. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 5526: Soil quality. Determination of available micronutrients: Cupper, Zinc, iron and manganese, 2007.
10. BEDOYA LORA, Franky Esteban. Homologación de métodos de análisis fisicoquímicos empleados en Postobón S.A. para materias primas y producto terminado, y validación del método para la determinación de grados brix. Medellín, 2009. Práctica profesional (Ingeniería Química) Universidad de Antioquia. Departamento de Ingeniería Química.
11. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC-ISO-IEC 8402: Quality management and Quality Assurance, 1994.
12. MANCERA, Luz Estella y Cadena Camacho, Sandra Milena. Estandarización y validación de técnicas para el análisis de algunos parámetros fisicoquímicos del agua potable. Bucaramanga, 2002. Tesis de grado (Química) UIS. Escuela de Química.
13. MILLER, J.N. Miller, J.C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4^a ed. 2002. Pearson Prentice may, pp. 111-118.

14. ARDILA QUINTERO, Jorge Armando. Validación interna de los métodos analíticos para la cuantificación de hierro total, hierro no hemo e implementación del método para la determinación de hierro hemo en alimentos. Bucaramanga 2009. Tesis de grado (Química) UIS. Escuela de Química.
15. INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (IDEAM) PROTOCOLO: Estandarización de métodos analíticos.
16. ROSAS RODRÍGUEZ, Hermógenes. Estudio por contaminación de metales pesados en la cuenca del Llobregat. Universidad Politécnica de Cataluña, España 2001.
17. VILLAMIZAR VILLABONA, María Paula. Estandarización de métodos analíticos usados para el análisis de agua, en el laboratorio del centro de estudios e investigaciones ambientales (CEIAM). Bucaramanga, 2008. Tesis de grado (Química) UIS. Escuela de Química.
18. EURACHEM / CITAC Guide CG4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2th Edition, United Kingdom, 2000.
19. ISO 3534-1. Statistics - Vocabulary and symbols. Part 1: Probability and general statistical terms. ISO, Ginebra, 1993
20. MAROTO SÁNCHEZ, Alicia. Incertidumbre en métodos analíticos de rutina. Tarragona-España, 2002. Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili. Facultad de Química.

21. SKOOG, Douglas A, et al. Fundamentos de Química Analítica. Ed 8. México: Thomson Editores S.A. pp 17-218. 2005.
22. RIVAS, H. Fernández, P. Estimación de incertidumbre para medición de Zn por Espectrofotometría de Absorción Atómica-Flama. Simposio de Metrología 2006. México. Pp. 25-27
23. PULIDO SOLANO, Freddy Alexander. Validación de la técnica analítica demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) en el laboratorio de PSL proanálisis LTDA determinando el oxígeno disuelto por el método iodométrico y por el método electrométrico. Bucaramanga, 2007. Tesis de grado (Química) UIS. Escuela de química.
24. SOLANO MARÍN, Antonia María. Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del Zinc. Murcia-España, 2005. Tesis para optar el título de Doctor en química (Facultad de Química). Universidad de Murcia.
25. PLAN DE ORDENAMIENTO TERRITORIAL MUNICIPIO SAN VICENTE DE CHUCURÍ –SANTANDER. Alcalde: José Ricaurte Mejía Monsalve, 2001-2009.
26. MORALES Y. Wilmar. Estudio de algunos elementos traza en carbones de la cuenca Cesar – Ranchería, Colombia. Boletín de ciencias de la tierra, Número 20, Medellín, 2007.
27. INSTITUTO NACIONAL DE SALUD. Subdirección Red Nacional de Laboratorios. Undécimo curso-taller Validación de Métodos analíticos fisicoquímicos. Bogota 2007.

ANEXO A

Valores de la distribución t de student

Contraste de dos colas Para $n = n-2$	90%	95%	98%	99%
	0.10	0.05	0.02	0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

ANEXO B

Valores Críticos del estadístico T para el rechazo de valores

n	95%	n	95%	n	95%	n	95%
3	1,15	11	2,24	19	2,53	27	2,69
4	1,46	12	2,29	20	2,56	28	2,71
5	1,67	13	2,33	21	2,58	29	2,72
6	1,82	14	2,37	22	2,6	30	2,74
7	1,94	15	2,41	23	2,62	40	2,87
8	2,03	16	2,44	24	2,64	50	2,96
9	2,11	17	2,47	25	2,66	60	3,03
10	2,18	18	2,50	26	2,67	100	3,21


ANEXO C


Volumen ocupado por 1,000g de agua pesada en aire contra pesas de acero inoxidable*


Temperatura, T, °C	Volumen, mL	
	En T	Corregida a 20°C
10	1.0013	1.0016
11	1.0014	1.0016
12	1.0015	1.0017
13	1.0016	1.0018
14	1.0018	1.0019
15	1.0019	1.0020
16	1.0021	1.0022
17	1.0022	1.0023
18	1.0024	1.0025
19	1.0026	1.0026
20	1.0028	1.0028
21	1.0030	1.0030
22	1.0033	1.0032
23	1.0035	1.0034
24	1.0037	1.0036
25	1.0040	1.0037
26	1.0043	1.0041
27	1.0045	1.0043
28	1.0048	1.0046
29	1.0055	1.0048
30	1.0054	1.0052


* Se han aplicado correcciones por flotación (pesas acero inoxidable)


ANEXO D


 LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur		CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO														
		MUNICIPIO:		San Vicente de Chucui			VEREDA:			Cerro de la Magdalena			Finca:		Bellavista											
DIRECCIÓN:		Trabajo de Investigación		TELÉFONOS:			DEPARTAMENTO:			Santander			Cultivo:													
TOPOGRAFÍA:		EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS			CARACTERIZACIÓN		X		ELEMENTOS MENORES		X		AZUFRE		X		CIC		X		CE			
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																										
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn					
					meq/100g suelo											(ppm)										
	1	5,0	1,82	15,3	15,5	1,21	0,15	0,29	N.D.	20	28	52	Arcilloso	19,4	----	3,10	N.D.	226	9,68	1,44	10,8					
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES													
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica				Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH ₄ F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucous: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada									N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 1 Clon: Regional Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 696 m.s.n.m													
													VoBo <hr/> JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047													


 LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext.2493 Bucaramanga - Santander del Sur					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO								
										DÍA		MES		AÑO									
CLIENTE:		MUNICIPIO: San Vicente de Chucurí			VEREDA: Cerro de la Magdalena			Finca: Bellavista															
DIRECCIÓN: Trabajo de Investigación		TELÉFONOS:			DEPARTAMENTO: Santander			Cultivo:															
TOPOGRAFÍA:		EXTENSIÓN:			ANÁLISIS SOLICITADOS			CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE x		CIC x		CE							
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																							
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn		
					meq/100g suelo											(ppm)							
	2	5,2	1,39	7,51	14,8	0,96	0,13	0,19	N.D.	28	32	40	Arcilloso	18,6	----	2,24	N.D.	134	8,92	1,24	6,36		
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES										
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K2Cr2O7-H2SO4 Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH4F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucous: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 1 A Clon: Regional Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 696 m.s.n.m					VoBo <hr/> JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047					


LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO											
 PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur					SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										DÍA	MES	AÑO									
															Finca:	Bellavista					Cultivo:					
CLIENTE:					MUNICIPIO:	San Vicente de Chucurí			VEREDA:	Cerro de la Magdalena																
DIRECCIÓN:	Trabajo de Investigación				TELÉFONOS:					DEPARTAMENTO:	Santander															
TOPOGRAFÍA:					EXTENSIÓN:					ANÁLISIS SOLICITADOS	CARACTERIZACIÓN	ELEMENTOS MENORES	AZUFRE	CIC	CE											
										x	x	x	x													
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																										
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn					
					meq/100g suelo											(ppm)										
	3	5,3	1,32	16,8	11,6	1,12	0,13	1,19	N.D.	32	28	40	Arcilloso	17,4	---	11,9	0,22	136	7,56	1,16	4,48					
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES													
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K2Cr2O7-H2SO4 Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH4F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucos: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 2 Clon: Híbrido Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 693 m.s.n.m							VoBo JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047						


 LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO									
CLIENTE:					MUNICIPIO: San Vicente de Chucuri			VEREDA: Cerro de la Magdalena				Finca: Bellavista												
DIRECCIÓN: Trabajo de Investigación					TELÉFONOS:			DEPARTAMENTO: Santander				Cultivo:												
TOPOGRAFÍA:					EXTENSIÓN:			ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE x		CIC x		CE						
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																								
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn			
					meq/ 100g suelo											(ppm)								
	4	5,3	1,09	4,19	12,9	0,71	0,13	0,49	N.D.	24	24	52	Arcilloso	15,8	-----	7,37	0,08	88,4	9,80	1,12	2,92			
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES											
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH ₄ F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucous: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 2 A Clon: Híbrido Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 693 m.s.n.m.						VoBo JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047					


LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO							
 PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur					SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										DIA	MES	AÑO					
															Finca:	Bellavista					Cultivo:	
CLIENTE:					MUNICIPIO:	San Vicente de Chucurí			VEREDA:	Cerro de la Magdalena												
DIRECCIÓN:	Trabajo de Investigación				TELÉFONOS:					DEPARTAMENTO:	Santander			AZUFRE		CIC	CE					
TOPOGRAFÍA:					EXTENSIÓN:					ANÁLISIS SOLICITADOS	CARACTERIZACIÓN	ELEMENTOS MENORES		x	x	x	x					
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																						
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn	
					meq/100g suelo											(ppm)						
	5	4,7	1,16	8,09	7,8	1,00	0,11	0,22	2,0	18	22	60	Arcilloso	14,8	----	5,24	N.D.	116	6,16	1,04	2,64	
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES									
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH ₄ F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucous: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 3 Clon: CCN51 Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 695 m.s.n.m					VoBo JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047				

 LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicosuelos_uis@yahoo.com										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO											
										DÍA		MES		AÑO												
CLIENTE:					MUNICIPIO: San Vicente de Chucuri			VEREDA: Cerro de la Magdalena			Finca:		Bellavista													
DIRECCIÓN: Trabajo de Investigación					TELÉFONOS:					DEPARTAMENTO: Santander			Cultivo:													
TOPOGRAFÍA:					EXTENSIÓN:					ANÁLISIS SOLICITADOS			CARACTERIZACION		ELEMENTOS MENORES		AZUFRE		CIC		CE					
													x		x		x		x							
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																										
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn					
					meq/100g suelo											(ppm)										
	6	4,6	0,78	22,7	6,18	0,54	0,11	0,17	5,2	20	22	58	Arcilloso	15,0	----	3,95	N.D.	64,4	2,12	1,00	0,84					
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES													
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K2Cr2O7-H2SO4 Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH4F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucos: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 3 A Clon: CCN51 Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 695 m.s.n.m.							VoBo JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047						

 LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO											
CLIENTE:					MUNICIPIO: San Vicente de Chucuri			VEREDA: Cerro de la Magdalena				Finca: Bellavista														
DIRECCIÓN: Trabajo de Investigación					TELÉFONOS:			DEPARTAMENTO: Santander				Cultivo:														
TOPOGRAFÍA:					EXTENSIÓN:			ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN		ELEMENTOS MENORES		AZUFRE		CIC		CE								
								x		x		x		x												
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																										
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn					
					meq/100g suelo											(ppm)										
	7	4,4	1,30	16,2	4,55	0,54	0,09	0,32	3,2	44	16	40	Arcilloso	14,8	----	6,09	0,18	150	7,92	0,68	2,52					
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES													
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K2Cr2O7-H2SO4 Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH4F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucous: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 4 Clon: Híbrido Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 687 m.s.n.m							VoBo JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047						

 LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO										
					MUNICIPIO: San Vicente de Chucurí					VEREDA: Cerro de la Magdalena					DÍA		MES		AÑO						
CLIENTE:					TELÉFONOS:					DEPARTAMENTO: Santander					Finca: Bellavista		Cultivo:								
DIRECCIÓN: Trabajo de Investigación					EXTENSIÓN:					ANÁLISIS SOLICITADOS					CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE x		CIC x		CE		
TOPOGRAFÍA:																									
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																									
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn				
					meq/100g suelo											(ppm)									
	8	4,5	1,13	13,0	3,73	0,29	0,13	0,17	5,8	34	16	50	Arcilloso	12,4	----	2,88	0,04	113	3,16	0,52	1,16				
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES												
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH ₄ F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucous: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 4 A Clon: Híbrido Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 687 m.s.n.m.									VoBo JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047			

 LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO							
					MUNICIPIO: San Vicente de Chucui					VEREDA: Cerro de la Magdalena					Finca: Bellavista							
DIRECCIÓN: Trabajo de Investigación					TELÉFONOS:					DEPARTAMENTO: Santander					Cultivo:							
TOPOGRAFÍA:					EXTENSIÓN:					ANÁLISIS SOLICITADOS CARACTERIZACIÓN x ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE x		CIC x		CE						
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																						
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn	
					meq/100g suelo											(ppm)						
	9	5,0	2,14	9,25	10,8	0,46	0,09	0,19	N.D.	46	16	38	Arcilloso-Arenoso	16,6	----	1,60	0,16	106	2,00	0,68	0,92	
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES						VoBo JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047			
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K2Cr2O7-H2SO4 Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH4F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucous: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 5 Clon: Híbrido Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 657 m.s.n.m.									

 LABORATORIO QUÍMICO DE SUELOS PROGRAMA DE SUELOS DIRECCIÓN: Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria Teléfono: 6344000 Ext. 2499 Bucaramanga - Santander del Sur					CONVENIO GOBERNACIÓN DE SANTANDER - UIS SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL ESCUELA DE QUÍMICA - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER Telefax: (7)6324861 - Correo Electrónico: laboratorioquimicodesuelos_uis@yahoo.com										ANÁLISIS DE SUELOS: UN BENEFICIO MAYOR Y PRIORITARIO PARA EL CAMPO									
CLIENTE:					MUNICIPIO: San Vicente de Chucuri					VEREDA: Cerro de la Magdalena					Finca:		Bellavista							
DIRECCIÓN: Trabajo de Investigación					TELÉFONOS:					DEPARTAMENTO: Santander					Cultivo:									
TOPOGRAFÍA:					EXTENSIÓN:					ANÁLISIS SOLICITADOS			CARACTERIZACIÓN		ELEMENTOS MENORES		AZUFRE		CIC		CE			
													x		x		x		x					
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																								
No. Orden	No. Lab.	pH Unidad	% C	P (ppm) Bray II	Ca	Mg	Na	K	Al	% Arena	% Limo	% Arcilla	TEXTURA	CIC meq/100g	CE mmhos/cm	S	B	Fe	Mn	Cu	Zn			
					meq/100g suelo											(ppm)								
	10	4,8	1,92	14,5	8,55	0,50	0,11	0,17	1,6	44	20	36	Franco-Arcilloso	17,0	----	4,17	0,12	92,4	1,76	0,76	0,80			
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES											
pH: Potencial de Hidrógeno C: Carbono P: Fósforo disponible Ca, Mg, Na, K Al: Aluminio intercambiable % Textura B: Boro Fe, Mn, Cu, Zn S: Azufre CIC Capacidad Intercambio Catiónico CE: Conductividad Eléctrica					Electrométrico: Relación 1:1 Agua destilada Colorimétrico: Walkley Black K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ Colorimétrico: Bray II. HCl 0,1 N-NH ₄ F 0,03 N Absorción Atómica: Extracción: Acetato de Amonio Valoración: Extracción KCl Bouyoucous: Agua destilada Colorimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Absorción Atómica: Extracción con DTPA Turbidimétrico: Extracción Fosfato Monocálcico Extracción Acetato de Amonio Electrométrico: Agua destilada								N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Muestra N° 5 A Clon: Híbrido Profundidad: 0-20 Centímetros Altura: 657 m.s.n.m									VoBo		
													JAIME H. CAMARGO HERNÁNDEZ Químico Mat. Prof. 0047											