

**DETERMINACIÓN Y VALIDACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO
INTERCAMBIABLES EN DIFERENTES MUESTRAS DE SUELOS**

CLAUDIA PATRICIA DURÁN ARDILA

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

2012

**DETERMINACIÓN Y VALIDACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO
INTERCAMBIABLES EN DIFERENTES MUESTRAS DE SUELOS**

CLAUDIA PATRICIA DURÁN ARDILA

**Trabajo de Investigación para optar al título de:
Química**

**Director
Jaime Humberto Camargo Hernández
Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

DEDICATORIA

A mi Flor hermosa, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy.

A mi novio Hernando Camargo, por amarme mucho, creer en mi, y porque siempre me apoyaste.

A mi padre Jaime Camargo, por su apoyo, por sus enseñanzas y paciencia.

AGRADECIMIENTOS

A todos mis amigos de la Universidad especialmente a Yartiza Sanchez, Carolina Quiroga, Pedro Díaz, Laura Castrillón, Marcela Dominguez, Claudia Royero, Mario Quintero, Ximena Calderón, Monita Pinto, Laura Acevedo, Leonardo Machado, por esos momentos de apoyo en mi formación profesional.

A los profesores Yolanda Vargas y Enrique Avila, por sus sugerencias y aportes.

A mi hermana Aura Durán por ser el ejemplo de una hermana mayor.

A Carolina Betancourt por sus enseñanzas, sugerencias y apoyo.

A Maria Cecilia Garcia, Carito Camargo y Javier Camargo, por pertenecer y hacer parte de mi vida.

A Andrea Castro por esos momentos de alegría, colaboración y apoyo, importantes para mi vida.

A todos los miembros del Laboratorio Químico de Suelos de la Universidad Industrial de Santander por su incondicional apoyo en el tiempo de realización de esta tesis de grado, especialmente a Libardo Corzo y Laura Lopez,

A todos mis familiares.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
2. OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICO	21
3. MARCO DE REFERENCIA	22
3.1 ESTADO DEL ARTE	22
3.2 SUELO	25
3.3 CALCIO	27
3.4 MAGNESIO	28
3.5 VALIDACIÓN	30
3.5.1 Principales figuras de merito.	32
3.5.1.1 Límite de detección.	32
3.5.1.2 Límite de cuantificación.	33
3.5.1.3 Linealidad.	33
3.5.1.4 Sensibilidad.	34
3.5.1.5 Precisión.	34
3.5.1.6 Exactitud.	35
3.5.1.7 Intervalo de trabajo.	36
3.5.1.8 Carta de control.	36
3.5.2 Normas Básicas de la Validación.	38
3.6 INCERTIDUMBRE	38
3.6.1 Procedimiento para determinar la incertidumbre.	39
3.6.1.1 Especificación.	39
3.6.1.2 Identificación (fuentes de Incertidumbre).	39
3.6.2 Cuantificación (Cálculo de incertidumbre).	44
3.6.2.1 Combinación.	46
3.7 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	47
3.7.1 Errores sistemáticos	47
3.7.2 Errores Aleatorios.	47
3.7.3 Propagación de los errores en los cálculos aritméticos	47
3.7.4 Datos atípicos.	48
3.8 ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)	48
3.9 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	49
3.9.1 Análisis Cuantitativo.	50
3.10 MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO INTERCAMBIABLE	50
4. PARTE EXPERIMENTAL	51
4.1 MUESTREO	51

4.2	TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	51
4.3	ANÁLISIS COMPLETO DE CADA MUESTRA PROBLEMA	52
4.4	PREVALIDACIÓN	53
4.4.1	Erificación de los patrones y reactivos	53
4.4.2	Reconocimiento de los procedimientos	53
4.4.2.1	Determinación de calcio y magnesio intercambiable.	53
4.5.1	Mantenimiento de equipos.	55
4.5.2	Verificación del material volumétrico.	55
4.5.2.1	Verificación del material volumétrico (IN	56
4.5.2.2	Verificación del material volumétrico (EX).	56
4.5.2.3	Cálculo del volumen.	57
4.6	VALIDACIÓN	58
4.6.1	Validación interna del método para determinar calcio intercambiable	58
4.6.1.1	Linealidad	58
4.6.1.2	Intervalo de trabajo.	59
4.6.1.3	Sensibilidad del método.	59
4.6.1.4	Diseño experimental.	59
4.6.2	Validación interna del método para determinar magnesio.	60
4.6.3	Linealidad	60
4.6.3.1	Intervalo de trabajo.	61
4.6.3.2	Sensibilidad del método.	61
4.6.3.3	Diseño experimental.	61
4.7	ELABORACIÓN DE LAS CARTAS DE CONTROL	63
4.8	CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE	63
4.8.1	Identificación de las fuentes de Incertidumbre.	63
4.8.1.1	Fuentes de incertidumbre para la metodología calcio intercambiable.	63
4.8.1.2	Fuentes de incertidumbre para la metodología magnesio intercambiable	63
5	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	64
5.1	ANÁLISIS COMPLETO DE CADA MUESTRA	64
5.2	PREVALIDACIÓN	64
5.2.1	Verificación de patrones y reactivos	64
5.2.2	Mantenimiento de equipos	64
5.2.2.1	Espectrofotómetros de absorción atómica: Perkín Elmer y Thermo S4.	64
5.2.2.2	Balanza Analítica: Boeco Germany.	64
5.2.3	Verificación del material volumétrico.	65
5.3	VALIDACIÓN	65
5.3.1	Validación interna del método para determinar calcio intercambiable	65
5.3.1.1	Intervalo de trabajo.	69
5.3.1.2	Sensibilidad del método.	69
5.3.1.3	Diseño experimental.	69
5.3.2	Validación interna del método para determinar magnesio intercambiable	73
5.3.2.1	Linealidad	73
5.3.2.2	Intervalo de trabajo.	77

5.3.2.3	Sensibilidad del método.	77
5.3.2.4	Diseño experimental	78
5.4	CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE	81
5.5	CARTA DE CONTROL ANALÍTICO	83
5.5.2	Carta de control analítico para magnesio intercambiable.	85
5.6	DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO INTERCAMBIABLE	87
6.	CONCLUSIONES	88
7.	RECOMENDACIONES	90
	REFERENCIAS	91
	ANEXOS	99

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Propagación de los errores en los cálculos aritméticos	47
Tabla 2. Identificación de cada muestra	52
Tabla 3. Curva de calibración Ca	58
Tabla 4. Curva de calibración Mg	61
Tabla 5. Datos de las lecturas de absorbancia de la curva de calibración	66
Tabla 6. Lecturas de absorbancia de la curva de calibración. Equipo Thermo S4	67
Tabla 7. Valores de t student para la curva de calibración	68
Tabla 8. Datos obtenidos para cada muestra/solución de calcio. Equipo Perkin Elmer	70
Tabla 9. Datos obtenidos para cada muestra/solución de calcio. Equipo Thermo S4	71
Tabla 10. Valores de límite de detección y cuantificación para calcio	71
Tabla 11. Lecturas de absorbancia de la curva de calibración de Mg	74
Tabla 12. Datos de las lecturas de absorbancia de la curva de Mg	75
Tabla 13. Valores de t student para la curva de calibración	77
Tabla 14. Datos obtenidos para cada muestra/solución magnesio. Equipo Perkin Elmer	78
Tabla 15. Datos obtenidos para cada muestra/solución magnesio. Equipo Thermo S4	79
Tabla 16. Valores de límite de detección y cuantificación para magnesio	80

Tabla 17. Datos de los calculos de incertidumbre para cada método	82
Tabla 18. Medida de la concentración de Ca 1,0 mg /L. Equipo Perkin Elmer 3110	84
Tabla 19. Medida de la concentración de Ca 1,0 mg /L. Equipo Thermo S4	84
Tabla 20. Medida de la concentración de Mg 0.3 mg /L. Equipo Perkin Elmer 3110	85

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Carta de control típica	37
Figura 2. Límites de aviso y de control en una carta de control (lado izquierdo) y su relación con la distribución de la muestra control	37
Figura 3. Curva de calibración para la determinación de calcio. Equipo Perkin Elmer	66
Figura 4. Curva de calibración para la determinación de calcio. Equipo Thermo S4	67
Figura 5. Curva de calibración para la determinación de magnesio. Equipo Perkin Elmer.	74
Figura 6. Curva de calibración para la determinación de magnesio. Equipo Thermo	76
Figura 7. Contribución de incertidumbre en el método de calcio	82
Figura 8. Contribución de incertidumbre en el método de magnesio.	83
Figura 9. Carta de control analítico para el patrón de calcio de 1 mg/L. Equipo Perkin Elmer	84
Figura 10. Carta de control analítico para el patrón de calcio de 1 mg/L. Equipo Thermo S4	85
Figura 11. Carta de control analítico para el patrón de magnesio de 0.3 mg/L. Equipo Perkin Elmer	86
Figura 12. Carta de control analítico para el patrón de magnesio de 0.3 mg/L. Equipo Thermo S4	87

LISTA ANEXOS

	Pag.
Anexo A. Valores de la distribución t de student	105
Anexo B. Valores Críticos del estadístico T para el rechazo de valores	106
Anexo C. Volumen ocupado por 1,000g de agua pesada en aire contra pesas de acero inoxidable*	107
Anexo D. Laboratorio químico de suelos	108
Anexo E. Datos correspondientes a la verificación del material de vidrio	122
Anexo F. Verificación el material volumétrico	123
AnexoG. Porcentaje de recuperación para cada muestra/solución calcio	124
Anexo H. Cálculos de incertidumbre	125
Anexo I. Determinación de calcio y magnesio intercambiable	145
AnexoJ. Porcentaje de recuperación para cada muestra/solución	153

ABREVIATURAS

- ISO Association of Official Analytical Chemists
- NTC Norma Técnica Colombiana
- LD Límite de detección
- LC Límite de cuantificación
- CV Coeficiente de variación
- %Rec Porcentaje de recuperación
- U Incertidumbre
- U_c Incertidumbre estándar combinada
- U_{ER} Incertidumbre estándar relativa
- C.I.C Capacidad de intercambio catiónico

DETERMINACIÓN Y VALIDACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO INTERCAMBIABLES EN DIFERENTES MUESTRAS DE SUELOS*

Autores: DURÁN ARDILA, Claudia P. CAMARGO HERNÁNDEZ, Jaime H.**

Palabras Clave: Suelo, calcio, magnesio, validación, incertidumbre.

En la disciplina de la fertilidad del suelo, el calcio y el magnesio son denominados elementos secundarios que la mayoría de cultivos requieren en cantidades relativamente altas para su óptimo desarrollo y producción.

Basado en lo anterior en el Laboratorio Químico de Suelos de la Universidad Industrial de Santander (UIS) se propuso la evaluación de la disponibilidad de los cationes calcio y magnesio en varios tipos de suelos de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas: textura y pH, mediante la realización de un análisis fisicoquímico que permitirá emitir un diagnóstico de la fertilidad de los suelos, para fomentar las buenas prácticas agrícolas y mejorar la productividad y rentabilidad.

La validación se realizó con el fin de lograr un método de calidad dado por los criterios: exactitud, precisión, sensibilidad, intervalo de trabajo, límites de detección y cuantificación; calculables mediante herramientas estadísticas, en busca de calidad y certificación

El resultado de dicha validación dedujo que el método analítico es confiable, sin embargo en muestras de suelos alcalinos, se recomienda llevar a cabo el estudio con otro tipo de solución extractora como lo recomienda la norma NTC 5349.

* Tesis de grado

** Facultad de Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Jaime Humberto Camargo Hernández.

DETERMINE AND VALIDATE EXCHANGEABLE CALCIUM AND MAGNESIUM IN DIFFERENT SAMPLES SOIL *

Autors: **DURÁN ARDILA, Claudia P. CAMARGO HERNÁNDEZ, Jaime H.****

Keywords: Soil, calcium, magnesium, validation, uncertainty

In the discipline of soil fertility, calcium and magnesium are called secondary elements that most crops require in relatively large amounts for optimal development and production.

Based on the above, in the Chemical Laboratory of Soil Industrial University of Santander (UIS) is proposed to evaluate the availability of calcium and magnesium cations in various soil types according to physicochemical properties: texture and pH, through performing a physicochemical analysis preclude making a diagnosis of soil fertility, to promote good agricultural practices and improve productivity and profitability.

Validation was performed in order to achieve a given quality method criteria: accuracy, precision, sensitivity, working range, limits of detection and quantification; calculable using statistical tools, looking for quality and certification

The result of this validation concluded that the analytical method is reliable, however in alkaline soil samples, it is recommended to conduct the study with other extraction solution as recommended by the NTC 5349.

* Thesis

** Faculty of Faculty of Science, School of Chemistry, Director: Jaime Humberto Hernández Camargo.

INTRODUCCIÓN

El suelo es un recurso natural importante para la humanidad ya que soporta y nutre el ambiente en el que se desarrolla la vida. Este recurso, base de la actividad agrícola, eje principal del desarrollo socio-económico de la sociedad, recobra singular interés nacional, ante la escasez de tierras cultivables para satisfacer los requerimientos de una población cada vez más creciente. La baja producción de alimentos se debe principalmente al empobrecimiento cada vez más del suelo agrícola, a su inadecuada utilización, a la deficiencia de sus nutrientes y a la escasa disponibilidad del agua¹.

La disponibilidad de los nutrientes en el suelo tiene gran importancia en cada uno de las etapas del desarrollo de un cultivo; la cual está dada por el contenido de los nutrientes y las interacciones que se pueden presentar entre estos (antagonismos y sinergismos), tanto en la fase sólida como en la solución del suelo; en la cual las raíces de las plantas los toman para su crecimiento².

Entre los elementos esenciales están el calcio (Ca^{2+}) y el magnesio (Mg^{2+}), que se encuentran adheridos a las cargas negativas de los coloides órgano-minerales del suelo, y a los que conocen como bases intercambiables. Los requerimientos de estos nutrientes varían de acuerdo a la especie, la etapa de crecimiento y la producción, dentro de ciertas condiciones medioambientales².

La demanda de estos cationes se incrementa conforme aumenta la edad de las plantas, presentando siempre el siguiente orden: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Por lo tanto, se sugiere incluirlos en los planes de fertilización, siempre y cuando sus niveles en el suelo sean bajos; sin embargo, rara vez se observan síntomas de deficiencia de calcio.

La disponibilidad de estos dos cationes en el suelo, además de sus contenidos en la fase intercambiable, está determinada por la proporción relativa de los cationes, es decir su cantidad frente a los demás cationes y/o con respecto a la capacidad del suelo para retenerlos en términos de capacidad de intercambio catiónico (CIC), determinado analíticamente mediante la extracción con acetato de amonio 1N y pH=7,0 planteamiento que tiene como soporte la competencia que estos cationes ejercen entre sí en el complejo de cambio de las raíces de las plantas².

Basado en lo anterior en el Laboratorio Químico de Suelos de la Universidad Industrial de Santander (UIS) se ha propuesto la evaluación de la disponibilidad de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} mediante la realización de un análisis fisicoquímico que permitirá emitir un diagnóstico de la fertilidad de un suelo, determinando los correctivos y tipos de fertilización apropiados, para fomentar las buenas prácticas agrícolas y mejorar la productividad y rentabilidad³. Por otro lado, la validación del método de análisis se realizará con el fin de lograr un método de calidad dado por unos parámetros calculables mediante herramientas matemático-estadísticas, tales como: exactitud, precisión, sensibilidad, selectividad, límites de detección y cuantificación entre otros, en busca de calidad y certificación.

Un método siempre debe validarse cuando es necesario verificar que sus parámetros de calidad se adecuan al problema analítico particular que se debe resolver en el laboratorio⁴.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Entre los dieciséis nutrientes esenciales que las plantas requieren para su normal crecimiento se encuentran el calcio y el magnesio. En la disciplina de la fertilidad del suelo, son denominados macronutrientes o elementos secundarios que la mayoría de cultivos requieren en cantidades relativamente altas para su óptimo desarrollo y producción^{5, 6,7}.

El calcio y el magnesio se encuentran disponibles en el suelo como cationes. Normalmente, se espera que el suelo tenga más contenido de cationes calcio que magnesio intercambiable, es decir, que la relación Ca/Mg sea superior a la unidad. La falta, de uno de dichos cationes, produce una serie de síntomas de deficiencia que si no son corregidos a tiempo, pueden conllevar a que el crecimiento de la planta se detenga incluso propiciar la muerte de la misma.

La deficiencia de calcio en el suelo es menos frecuente que la del magnesio. Aunque los síntomas varían entre especies, generalmente se manifiesta, con una menor capacidad de síntesis de proteínas en la planta, menor desarrollo radical, clorosis marcada en hojas principalmente jóvenes, poco crecimiento de los tallos y hojas, produciéndose además, una muerte de los meristemas; la planta se muestra menos crecida y desarrollada.

Por lo tanto la deficiencia de magnesio se manifiesta generalmente en las hojas más viejas, comienza a observarse con una clorosis entre los nervios de las hojas, en la cual solamente los nervios permanecen verdes. En estado más avanzado el tejido de las hojas se vuelve uniformemente amarillo pálido, llegando a morir por necrosis. En la mayoría de los casos las hojas se hacen quebradizas y se observa muy a menudo una defoliación prematura, especialmente en árboles frutales².

Adicionalmente, el suelo con un exceso de calcio y magnesio bloqueará otros micro-nutrientes necesarios, haciéndolos inaccesibles a las raíces de las plantas (p.ej.: el fósforo disponible forma una sal insoluble con el calcio a valores de pH superiores a 7,5, reduciendo de este modo la eficiencia de los fertilizantes de fósforo aplicados)⁴.

Es importante conocer los niveles apropiados de estos elementos en los suelos para el buen desarrollo de este y así mismo de la planta, para esto se debe tener en cuenta la calidad del elemento intercambiable, el pH del suelo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Desarrollar y validar un método analítico para determinar calcio y magnesio intercambiable en suelos por espectroscopía de absorción atómica de llama en el Laboratorio Químico de Suelos de la UIS.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICO

- Establecer un patrón de selección de las muestras de suelos, que lleguen al laboratorio químico de suelos de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas: textura y pH.
- Desarrollar y validar el método para determinar calcio intercambiable mediante espectroscopía de absorción atómica en varios tipos de suelos de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas: textura y pH.
- Desarrollar y validar el método para determinar magnesio intercambiable mediante espectroscopía de absorción atómica en varios tipos de suelos de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas: textura y pH.

3. MARCO DE REFERENCIA

3.1 ESTADO DEL ARTE

La disponibilidad de los nutrientes del suelo para las plantas depende de la cantidad y la naturaleza de estos en la solución del suelo, y su asociación con los nutrientes adsorbidos o contenidos en la fase sólida⁸. En cuanto a las interacciones negativas o “competencias” entre los nutrientes y la absorción por las plantas se refiere, se consideran importantes las siguientes relaciones antagónicas: K^+ sobre Mg^{2+} ; K^+ sobre NO_3^- ; Ca^{2+} sobre Mg^{2+} ; $H_2PO_4^-$ sobre Zn^{2+} y NO_3^- sobre $H_2PO_4^-$

La disponibilidad de Ca^{2+} , Mg^{2+} para las plantas, al igual que otros elementos, está en función de su contenido en la fase intercambiable (Factor Cantidad–Q) y en la solución (Factor Intensidad); adicionalmente, los coloides de los suelos difieren en su facilidad para mantener la concentración de los elementos en la solución (Factor Capacidad), debido a su naturaleza y composición química^{8,9,10}.

La disponibilidad de las bases intercambiables también puede afectarse con la proporción relativa entre estas. Por debajo de cierto nivel definido, los cultivos responden a la aplicación de un nutriente específico. Del mismo modo, los cultivos no responden a la adición del nutriente si los niveles de análisis de suelo están por encima de un nivel de suficiente asignado¹¹.

Una de las investigaciones pioneras sobre el tema (quizás la primera) fue desarrollada por Bear y Toth (1948), quienes analizaron la influencia de Ca^{2+} sobre la disponibilidad de otros cationes del suelo. En este trabajo los autores en referencia sustentan que idealmente un suelo debe presentar los siguientes niveles de saturación de Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ en el complejo de intercambio para que pueda soportar buenos rendimientos: 65%, 10% y 5% respectivamente. En este mismo orden de ideas las relaciones que se establecen entre estos elementos

son: Ca:Mg 6,5:1, Ca:K 13:1 y Mg:K 2:1. Para su afirmación, Bear y Toth se basaron en los resultados de diversas investigaciones que se desarrollaron en torno a las necesidades y el “estatus” de estos elementos durante ocho años en 20 suelos representativos de New Jersey (EUA)¹¹.

Según ICA (1992), es difícil establecer niveles críticos para Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^{+} ; debido a que en la mayoría de los casos se debe considerar no sólo la fracción intercambiable, sino también el porcentaje de saturación en el complejo de cambio y el pH del suelo. Esta entidad asegura que “*uno de los problemas más comunes en los suelos colombianos es el de la relación Ca/Mg en el complejo coloidal*”; por lo tanto, recomienda tenerla presente, especialmente en los suelos ácidos que requieren de encalamiento; siendo 1,0 el valor mínimo de esta relación. En este mismo sentido se consideran “normales” para condiciones de Colombia las siguientes relaciones Ca: Mg: K: 3:1:0,25².

Estrada (2001) hace una síntesis de los niveles críticos y las relaciones ideales para Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^{+} en el suelo, propuestas por diversos autores. En general se consideran como bajos los siguientes rangos: Contenido de Ca^{2+} intercambiable: 1,5–3,0 cmol kg^{-1} ; Porcentaje de saturación de Ca^{2+} : 15–30%; Contenido de Mg^{2+} intercambiable: 0,4–1,5 cmol kg^{-1} ; Porcentaje de saturación de Mg^{2+} : 5–15%; Relación Mg/K: 1².

León (1994) hace un llamado de atención acerca de la dificultad para ajustar las relaciones entre los cationes intercambiables, especialmente en suelos ácidos de Colombia con baja CIC, en donde la saturación de bases tiene una relación directa con el pH del suelo. Sobre este tema el autor en referencia comenta que estas relaciones pregonadas no parecen ser la mejor solución, y que, aparentemente los contenidos absolutos de los nutrientes serían el factor principal para determinar su disponibilidad, siendo posible que su relación con otros cationes afecte esa disponibilidad. De acuerdo con este autor, en general se puede decir que los

contenidos muy altos de Ca^{2+} y Mg^{2+} disminuyen la absorción del K^+ y que los niveles elevados de K^+ pueden llegar a agravar la deficiencia de Mg^{2+} . Pese a lo expuesto se debe resaltar que las plantas tienen una capacidad de adaptación bastante grande y solo en condiciones de relaciones extremas serían afectadas en su crecimiento².

León (1994) sugiere las siguientes reglas prácticas como guía: i) no se debe dejar que el contenido de potasio esté por encima del Mg^{2+} , ii) el mantener altos contenidos de Ca^{2+} ayuda a evitar las pérdidas de K^+ por lixiviación y reduce el consumo de lujo de K^+ .

Apoyados en lo anterior se han realizado un número considerable de investigaciones con el fin de determinar el efecto de las variaciones de estos cationes intercambiables sobre el desarrollo y la producción de muchas especies vegetales, sin que sus resultados sean de todo concluyentes. Son algunas de estas las desarrolladas por Böll y Nakagawa (1995), Ding et al. (2006), Fonseca y Meurer (1997), Liebhardt (1981), Lopera et al. (1979), Mc Lean y Carbonell (1972), Meurer y Anghinoni (1993), Moreira et al. (2005), Muchovej et al. (1986), Oliveira (1993), Oliveira et al. (2001), Oliveira y Parra (2003), Silva (1980), Silva y Meurer (1988), Taira et al. (2004).

Aunque los objetivos de los estudios en referencia son semejantes, el enfoque y las metodologías varían, pues algunos sólo consideran dos de los elementos (principalmente el Mg^{2+} y el K^+), otros involucran a los tres; muchos han dirigido su atención hacia los problemas de la acidez y el manejo de la fertilidad del suelo con miras a encontrar un equilibrio entre las bases, otros por el cambio consideran las interacciones de estos nutrientes mediante técnicas de hidroponía.

Adicionalmente, diversas investigaciones han tenido en cuenta solamente el suelo, mientras que otros involucran la respuesta de la planta mediante la determinación

de diferentes variables biológicas (biomasa seca, absorción de nutrientes por órganos específicos, actividad enzimática, asociaciones con microorganismos benéficos o patogénicos, etc.).

Por último cabe resaltar acerca de la diversidad de variables edáficas que se han tenido en cuenta dentro de estos estudios, entre los cuales se pueden mencionar: los contenidos de Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ en la fase intercambiable y en la solución del suelo, sus relaciones [Ca/Mg, Ca/K, Mg/K, (Ca+Mg)/K] en estas dos fases, la cantidad relativa de estos elementos con respecto a la CIC o CICE (expresados en términos de porcentajes de saturación), la actividad y la energía de intercambio de estas bases, y su relación con otras propiedades del suelo (la mineralogía, la textura, etc.), entre otros^{2,12,13,14}.

3.2 SUELO

El suelo es un sistema heterogéneo, polifásico, particulado, disperso y poroso compuesto por mezclas de partículas minerales, materia orgánica en varios grados de descomposición, iones, elementos químicos, agua y aire en proporciones variables. Físicamente, el suelo es un medio poroso compuesto por tres fases: sólida, líquida (o solución del suelo) y gaseosa (o atmósfera del suelo). La proporción volumétrica idealizada en que deben estar las tres fases del suelo, para ofrecer un medio adecuado al crecimiento de las plantas, corresponde a 50% del volumen del suelo para la fase sólida, repartido en 45% para el componente mineral y 5% para el componente orgánico; el volumen restante se reparte en cantidades iguales entre las fases líquida y gaseosa¹⁵.

Para el buen desarrollo y crecimiento de la planta, esta extrae los nutrientes presentes en el suelo a través de su sistema radicular y la cantidad de nutrientes absorbidos dependerá del flujo de agua que se mueve hacia las raíces de las

plantas y de la concentración de nutrientes en disolución que esté presente en el agua.

El proceso de absorción de nutrientes es un proceso selectivo. Los iones presentes en la planta no son todos los que se encuentra en el medio y no entran todos en la misma proporción. La absorción de nutrientes se ve afectada por factores que interfieran sobre el metabolismo de la planta, como la disponibilidad de agua, la temperatura y el suministro de oxígeno.

La asimilación de cada nutriente 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).

El pH de un suelo puede tener una importancia determinante para la disponibilidad de los iones nutritivos, actuando directamente sobre el estado químico de los nutrientes. En suelos que tienen un pH inferior a 6, el hierro, el zinc, el cobre y el manganeso, están presentes en formas fácilmente asimilables por parte de la planta. A medida que aumenta la alcalinidad del suelo, los nutrientes son transformados poco a poco en óxidos, hidróxidos, fosfatos y carbonatos, con una creciente indisponibilidad para las plantas a medida que se forman complejos insolubles con determinadas sustancias allí presentes, siendo de esta manera substraídos a la nutrición de las plantas.

Los elementos útiles para la planta están en casi el 98% inmovilizados en la fase sólida del suelo, tanto en las partículas minerales como en las orgánicas, y en el otro casi 2%, están adsorbidos a las partículas coloidales del suelo especialmente a los materiales arcillosos y a los compuestos químicos que presentan enlaces de coordinación (quelatos).

De este modo, solamente una pequeña parte, alrededor del 0.2% de los iones útiles para las plantas (inmediatamente disponibles para la absorción radicular), se encuentra en solución en el agua del suelo.

De esta manera, las condiciones físicas del suelo pueden actuar indirectamente en la disponibilidad de los nutrientes evitando por ejemplo un fuerte lavado. Los suelos arenosos, a causa de los fuertes lavados resultan los más pobres de nutrientes. A su vez la sustancia orgánica actúa directamente en la mejora de la estructura del suelo realizando una acción quelatante hacia los nutrientes metálicos y garantizando la supervivencia de los microorganismos que colonizan el suelo.

Para un crecimiento óptimo de la planta, los elementos nutritivos deben ser adsorbidos, y por lo tanto distribuidos, en proporciones adecuadas. La perturbación de este delicado equilibrio nutricional, puede crear o amplificar, los fenómenos de sinergismo y antagonismo entre los diversos elementos nutritivos presentes en el suelo^{16,17}.

3.3 CALCIO

En contraste con el nitrógeno, el contenido de calcio en las plantas es relativamente bajo; por lo tanto, su pérdida por la remoción de los cultivos, es relativamente pequeña. No obstante lo anterior, la importancia del calcio radica en los efectos que produce en las propiedades químicas del suelo.

Las raíces de las plantas toman el calcio desde la solución del suelo en forma iónica Ca^{2+} . El Ca es el nutriente de carácter básico más abundante en las plantas después de potasio^{2,18}.

El calcio es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre, con una concentración promedia que llega a representar cerca de 3,6% Este procede

principalmente de las rocas y los minerales que conforman el suelo; por lo tanto, su contenido puede variar ampliamente dependiendo del material de origen; en suelos considerados no alcalinos solo representa entre 0,1 y 0,2%, mientras que en los alcalinos alcanza el 25 por ciento ⁵.

Las concentraciones de Ca^{2+} en el suelo normalmente superan a las requeridas para un crecimiento apropiado de las plantas; pese a ello ejercen poco efecto sobre la toma de Ca^{2+} , puesto que la absorción de Ca^{2+} es genéticamente controlada. En este sentido la concentración de Ca^{2+} en la solución del suelo es cerca de 10 veces mayor a la del K^+ ; pese a ello su toma es menor que este nutriente ⁵.

Los suelos antiguos, altamente meteorizados y lavados bajo condiciones húmedas, generalmente tienen bajos niveles de Ca^{2+} . En ambientes áridos los altos contenidos de calcio en las capas más superficiales pueden presentarse en forma de acumulaciones de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ¹⁰.

El gas carbónico disuelto en el agua de percolación puede formar iones H^+ que llegan a desplazar tanto al Ca^{2+} como a otros cationes del complejo de cambio. En el caso que la percolación sea alta a través del perfil, los suelos gradualmente se acidifican ⁵.

3.4 MAGNESIO

El magnesio (Mg) es el octavo elemento más común en la litosfera, con una concentración promedia cercana a 2,1%. Pese a lo anterior, y como consecuencia de la meteorización de minerales de Mg relativamente solubles, su concentración en los suelos es de tan solo 0,5%, hecho que indica una pérdida de éste representada en $\frac{3}{4}$ partes del total ⁸.

Dados los diferentes grados de meteorización y materiales parentales, los contenidos de Mg^{2+} varían enormemente⁸. En este sentido Havlin et al. (1999) reportan valores bajos (0,1%) para suelos de textura gruesa en regiones húmedas, y valores altos (4%) para suelos con texturas finas y zonas áridas o semiáridas formados a partir de materiales parentales ricos en Mg^{2+} .

El Mg es constituyente de numerosos minerales, mayoritariamente silicatos; siendo los más frecuentes la biotita ($Si_3O_{10}AlK(MgFe)_3(OH)_2$), serpentinas ($Si_2O_9Mg_3H_4$), y olivino (SiO_4FeMg). También se encuentran formando parte de los minerales secundarios arcillosos como clorita, vermiculita y montmorillonita. En algunos suelos el Mg también está presente como magnesita ($MgCO_3$) y dolomita ($CaCO_3 MgCO_3$). Adicionalmente, la descomposición de la materia orgánica puede contribuir a la incorporación de este nutriente al suelo^{18,19}.

El Mg^{2+} en el suelo puede estar básicamente en tres formas: i) como constituyente de minerales, ii) como catión intercambiable en el complejo de cambio y iii) en la solución del suelo; lo anterior sin tener en cuenta que pequeñas cantidades de Mg se encuentran presentes en la fracción orgánica⁸.

Navarro y Navarro (2003), refiriéndose a la disponibilidad de Mg^{2+} , catalogan las formas inorgánicas de la siguiente manera: magnesio lentamente asimilable (no intercambiable), Mg^{2+} asimilable (intercambiable) y Mg^{2+} rápidamente asimilable (solución del suelo).

La concentración normal de Mg^{2+} en la solución del suelo en las regiones templadas varía entre 5 y 50 mg kg^{-1} . Las concentraciones de Mg^{2+} en el complejo de cambio varían según el material parental, tipo de arcilla, la textura, presencia de otros cationes, la acidez, la lluvia, extracción por los cultivos y los aportes vía fertilización y encalamiento. En este sentido, las deficiencias de Mg^{2+} tienden a ocurrir cuando los suelos son ácidos, arenosos, altamente lavados y con

baja capacidad de intercambio catiónico–CIC; en suelos calcáreos el nivel de Mg^{2+} es inherentemente bajo⁹.

El Mg^{2+} intercambiable es por lo general del orden del 5% del Mg total, y constituye normalmente entre el 4 y 20% de la CIC, valor considerablemente menor que el de Ca^{2+} (80%)¹⁰.

3.5 VALIDACIÓN

La validación de métodos es una de las medidas reconocidas universalmente como parte necesaria de un sistema integral de garantía de la calidad en el ámbito de la química analítica²⁰. Validar un método de análisis consiste en verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a unos determinados requisitos previamente establecidos. El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y las modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para ser aplicados^{21,22}.

La habilidad para proveer datos a tiempo, exactos y fiables es el papel central de los químicos analíticos.

La norma internacional ISO/IEC 17025, especifica que los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen en el laboratorio, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos precedentes de fuentes bibliográficas o desarrolladas por otros laboratorios, dicha validación debe realizarse teniendo en cuenta el intervalo de concentración y el tipo de matrices de las muestras de rutina, los criterios de calidad que al menos deben verificarse son la trazabilidad, la precisión y la incertidumbre de los resultados obtenidos con el método, ya que de esta forma, se obtienen resultados trazable y comparables²³.

Se realizan millones de análisis cada día en los ámbitos más variados: análisis de productos manufacturados, medioambientales, clínicos, forenses, químicos y físicos. En todos ellos se requiere una confianza en los resultados obtenidos. La validación de los métodos analíticos, junto con otras actividades englobadas en la gran área del aseguramiento de la calidad, permite conseguir calidad en los datos generados, otorgando la confianza necesaria a la vez que confieren un grado elevado de comparabilidad entre los resultados de los análisis químicos.

Si las medidas que se realizan son en el ámbito del análisis de magnitudes físicas, la calibración de aparatos e instrumentos adquiere un papel determinante.

Desde la vertiente económica, los costos asociados al proceso analítico suelen ser elevados y surgen costos adicionales ligados a las decisiones que se toman sobre la base de los resultados obtenidos. Una correcta validación del método debería haber detectado la presencia de errores en los resultados emitidos. Los requisitos analíticos para un uso específico determinan los parámetros o criterios de calidad del método a utilizar para resolver el problema. Estos criterios de calidad, llamados *“performance characteristics”* o *“figures of merit”* en inglés, pueden ser de tipo estadístico o de tipo operativo/económico. Entre los primeros figuran los parámetros fundamentales de exactitud (relacionada con la trazabilidad) y precisión (relacionada con la incertidumbre) y los secundarios de selectividad, sensibilidad, límites de detección y de cuantificación, y robustez. La representatividad es, asimismo, un parámetro de calidad importante que está ligado fundamentalmente a la toma de muestras. Entre los criterios de tipo operativo/económico se encuentran la facilidad de comprensión del método y manejo de la instrumentación, la rapidez del análisis, su costo, la inversión, el mantenimiento, etc²⁴.

La validación de un método consiste en una etapa de evaluación, donde algunos parámetros escogidos son evaluados bajo las condiciones del método. Un método siempre debe validarse cuando es necesario verificar que sus parámetros de

calidad se adecúan al problema analítico particular que debemos resolver en nuestro laboratorio.

3.5.1 Principales figuras de merito. Dentro de la evaluación matemático-estadística, de una metodología analítica se deben especificar los parámetros de calidad, estos parámetros describen, los rangos y condiciones de trabajo de las técnicas, sus atributos y sus limitaciones. A continuación se describen algunos de los más importantes parámetros^{24,25}.

3.5.1.1 Límite de detección. El límite de detección (LDD) se define habitualmente como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado. Intuitivamente, el LDD sería la concentración mínima obtenida a partir de la medida de una muestra (que contiene el analito) que seríamos capaces de discriminar de la concentración obtenida a partir de la medida de un blanco, es decir, de una muestra sin analito presente²⁶.

$$LD = X + 3s \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, X es la media de los blancos y s es su desviación estándar.

En una definición más reciente, la ISO [ISO, 1997] introduce el término general “concentración neta mínima detectable” (equivalente al límite de detección), como la concentración (o cantidad) neta verdadera de analito en el material sujeto a análisis que conducirá, con una probabilidad, a la conclusión de que la concentración (o cantidad) de analito en el material analizado es mayor que la de un blanco. La IUPAC [IUPAC, 1995], en un documento preliminar, proporcionaba una definición similar y adoptaba el término ‘valor (verdadero) mínimo detectable’, como equivalente al límite de detección²⁶.

De acuerdo con las definiciones de la ISO y la IUPAC, el LDD es un parámetro del método analítico definido a *priori*, porque se fija antes de que se realice la medida. El LDD es pues esencialmente diferente a la decisión sobre si se detecta un analito o no, puesto que dicha decisión se toma una vez se conoce el resultado de la medida²⁶.

3.5.1.2 Límite de cuantificación. El límite de cuantificación es la concentración más baja que se puede determinar por un método analítico de forma reproducible, con criterios de exactitud y precisión conocidos. 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 interés²⁷.

Se calcula como:

$$LC = X + 10s \quad \text{Ecuación 2}$$

3.5.1.3 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 analito²⁸.

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.
- 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:

$$t_{cal} = \frac{r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Ecuación 3}$$

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 ²⁹.

3.5.1.4 Sensibilidad. Es una medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. Normalmente se mide como la pendiente de la curva de calibración. Como valor se puede reportar el promedio de las curvas obtenidas en los ensayos de estandarización y en la medición de muestras, indicando su desviación estándar³⁰.

La sensibilidad se calcula entonces:

$$S = \frac{dG}{dC} \quad \text{Ecuación 4}$$

3.5.1.5 Precisión. Este término se utiliza para describir que tan reproducibles son las mediciones; es decir, qué tan semejantes son los resultados que se han obtenido exactamente de la misma manera. Por lo general, la precisión de una medición se puede determinar simplemente repitiendo la medición en porciones semejantes de la muestra. Para describir la precisión de un conjunto de datos

repetidos se utilizan tres términos muy conocidos: La desviación estándar, la varianza y el coeficiente de variación³⁰.

$$CV \% = \frac{s}{X} \times 100\% \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde “s” es la desviación estándar, “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 descriptivos³¹

3.5.1.6 Exactitud. El término exactitud indica qué tan cercana está una medición de su valor verdadero o aceptado, y se expresa como error. Es pertinente mencionar la diferencia fundamental entre exactitud y precisión. La exactitud mide la concordancia entre un resultado y su valor verdadero; la precisión mide la concordancia entre varios resultados³².

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)¹⁵:

$$\%Rec = \frac{A - Y_i}{Y_a} \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

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.

3.5.1.7 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 aceptación³³.

3.5.1.8 Carta de control. La carta de control analítico es una herramienta estadística que permite monitorear el comportamiento de los resultados de una metodología a lo largo del tiempo. En la mayoría de las organizaciones se lleva una carta de control analítico para las metodologías de interés. La carta se construye midiendo a lo largo del tiempo una muestra o un patrón de referencia, con el acumulado de las mediciones se calcula la desviación estándar de las medidas y se fijan unos límites. Los límites de advertencia y los límites de control; los límites de advertencia por lo general corresponden a dos desviaciones estándar por debajo y por encima del promedio de las mediciones y los límites de control, tres desviaciones estándar por debajo y por encima del promedio de las mediciones.

Como lo muestran las Figuras 1 y 2, 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 forma³⁴.

Límite de Aviso Superior (L.A.S)	= $X+2s$;	95% confianza	Ecuación 7
Límite de Aviso Inferior (L.A.I)	= $X-2s$;	95% confianza	Ecuación 8
Límite de control superior (L.C.S)	= $X+3s$;	99.7% confianza	Ecuación 9
Límite de control Inferior (L.C.I)	= $X-3s$;	99.7% confianza	Ecuación 10

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

Figura 1. Carta de control típica

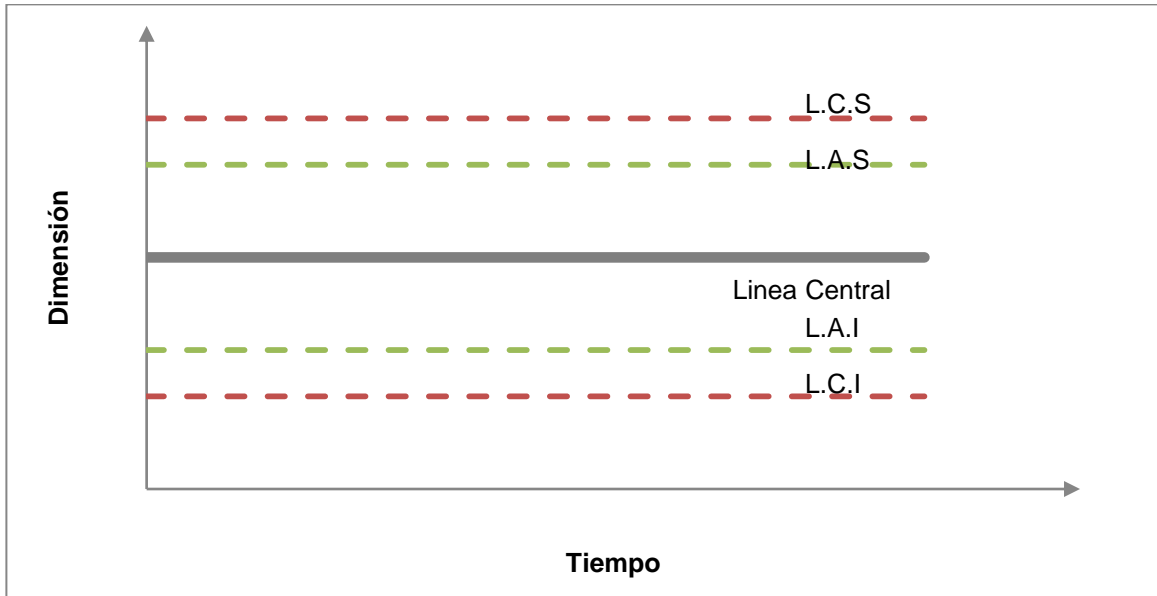
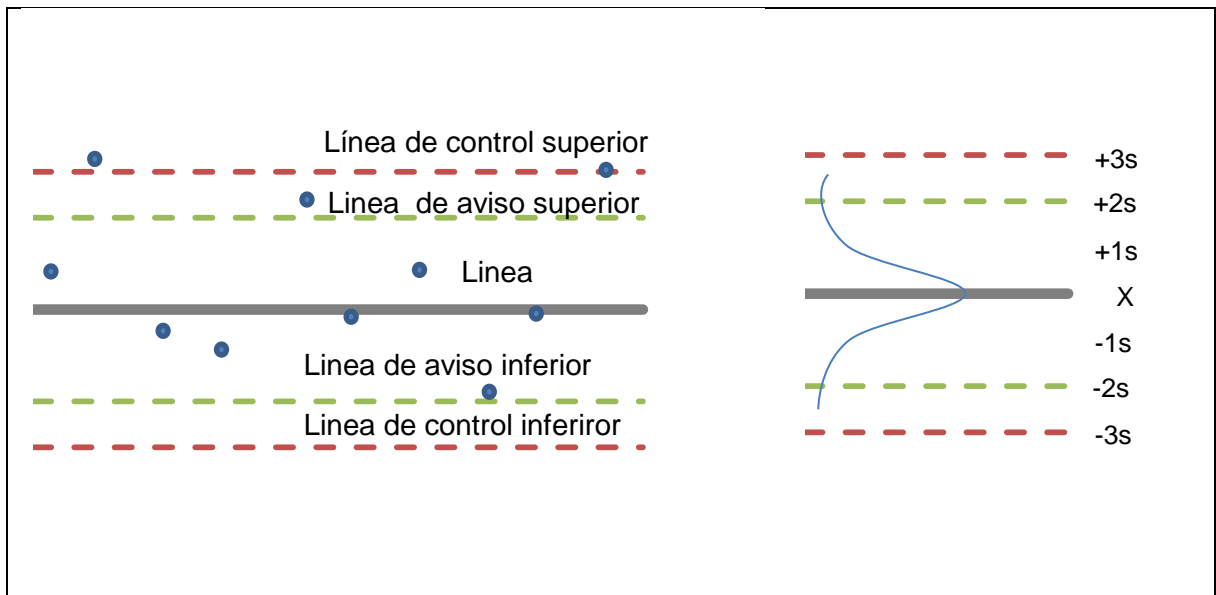


Figura 2. Límites de aviso y de control en una carta de control (lado izquierdo) y su relación con la distribución de la muestra control



3.5.2 Normas Básicas de la Validación.

- a. Debe validarse el procedimiento completo
- b. Debe validarse todo el intervalo de concentraciones
- c. Debe validarse teniendo en cuenta la variedad de matrices

Es importante remarcar que el laboratorio que desea utilizar para el análisis de rutina un método analítico previamente validado es el responsable de asegurar que dicho método es válido para el uso propuesto en las condiciones de análisis rutinario ³¹.

3.6 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".

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"³⁵.

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.

3.6.1 Procedimiento para determinar la incertidumbre. Para calcular la incertidumbre es importante tener en cuenta ciertos procedimientos, que contribuyen a su determinación.

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

3.6.1.1 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.

3.6.1.2 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 incertidumbre³⁵.

- **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.

- 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: 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 ecuación³⁵.

$$W_1 = W_2 + W_2 \frac{d_{aire}}{d_{objeto}} - \frac{d_{aire}}{d_{pesa}} \quad \text{Ecuación 11}$$

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: 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: 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 sustancia³⁵.

- **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 1mL, esta calibrado para dispersar un volumen de 1mL a una determinada temperatura, que vendrá marcada junto con su capacidad (1mL) en la

pipeta. Los fabricantes indican que sus instrumentos dispersan volúmenes concretos a una cierta temperatura, además, tienen que reportan 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: 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.

$$\pm V * \Delta T * Z \quad \text{Ecuación 12}$$

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 agua³⁵.

- 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.

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:

$$Fd_n = \frac{V_T}{V_a} \quad \text{Ecuación 13}$$

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:

$$\frac{UFd_n}{Fd_n} = \sqrt{\frac{UV_a}{V_a}^2 + \frac{UV_T}{V_T}^2} \quad \text{Ecuación 14}$$

- **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:

$$y=mx+b \quad \text{Ecuación 15}$$

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.

3.6.2 Cuantificación (Cálculo de 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:

- Experimentalmente en el laboratorio. Por ejemplo haciendo replicas 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 analista³⁵.

La cuantificación de la incertidumbre a partir del análisis estadístico de los resultados da lugar a incertidumbres de “tipo A”. 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 ”³⁵.

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 $\sqrt{6}$.

3.6.2.1 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 :

$$U = k * U(c) \quad \text{Ecuación 16}$$

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.

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.

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

3.7 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

3.7.1 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.

3.7.2 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.

3.7.3 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 1, la forma de hacer estas estimaciones depende del tipo de cálculos empleados.

Tabla 1. Propagación de los errores en los cálculos aritméticos

Tipo de calculo	Ejemplo	Desviación estándar de y
Sumas y restas	$y=a+b-c$	$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$
Multiplicación o divisiones	$y = \frac{(a \times b)}{c}$	$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\frac{S_a^2}{a^2} + \frac{S_b^2}{b^2} + \frac{S_c^2}{c^2}}$
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	$y = \text{antilog}_{10} a$	$S_y = 2.303S_a$

3.7.4 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:

$$T_{alto} = (X_{alto} - X_{prom}) / s \text{ para el valor alto} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$T_{bajo} = (X_{prom} - X_{bajo}) / s \text{ para el valor bajo} \quad \text{Ecuación 19}$$

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.

3.8 ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

El análisis de la varianza (ANOVA) es una herramienta estadística, de gran utilidad tanto en la industria, para el control de procesos, como en el laboratorio de análisis, para el control de métodos analíticos. Los ejemplos de aplicación son múltiples, pudiéndose agrupar, según el objetivo que persiguen, en dos: la comparación de múltiples columnas de datos y la estimación de los componentes de variación de un proceso³⁵.

El análisis de varianza se puede utilizar para separar la variación debida al error aleatorio de cualquier otra variación. También se puede emplear en situaciones donde hay más de una fuente de variación aleatoria o factor. Las variaciones pueden ser controladas por el operador con el fin de diseñar experimentos

intencionalmente que permitan identificar y evaluar las fuentes de variación en una metodología. Al variar un factor estamos hablando de un ANOVA de un factor, si se varían dos factores el ANOVA es de dos factores, y se mostrará si los resultados son significativamente diferentes al variar un factor³⁶.

3.9 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La absorción atómica es una técnica de medición de magnitudes químicas de elementos químicos, cuyo principio es la medición de la radiación absorbida característica del elemento químico a medir, la medición se realiza al hacer incidir, sobre el elemento químico, una radiación proveniente de una fuente independiente de luz monocromática específica para el elemento a medir, la radiación absorbida se determina por diferencia, entre la radiación incidente y la transmitida.

En la espectroscopia de absorción atómica es necesario llevar la muestra a un estado de vapor atómico. Este proceso conocido como atomización, consiste en volatilizar la muestra y descomponerla en sus átomos y quizá algunos iones gaseosos. Para la atomización de las muestras se utilizan principalmente atomización a la flama y la atomización al horno. La radiación del elemento que interesa, cuya fuente de luz suele ser una lámpara de cátodo hueco, se dirige a través de una flama que contiene el gas atómico. La solución del analito se nebuliza por medio de un atomizador o nebulizador en finas gotitas y se lleva a la flama. El disolvente de las gotas se evapora de inmediato y las partículas de sal se descomponen en sus átomos, iones y electrones. Los átomos de la muestra absorberán la radiación que emita el mismo átomo en la lámpara de cátodo hueco, con lo que se atenúa la energía de la fuente. Mediante un monocromador se separa la línea espectral del elemento que interesa de cualquier otra radiación que venga de la fuente o de la flama. La energía radiante de la flama se transforma en corriente eléctrica mediante un tubo fotomultiplicador³⁷.

3.9.1 Análisis Cuantitativo. Cuando la absorbancia de soluciones estándar de concentración conocida del elemento a determinar se grafica versus la concentración, se obtiene una curva de calibración. La curva así obtenida es generalmente lineal a bajas concentraciones y la concentración de la muestra puede ser determinada por interpolación de su absorbancia en la curva de calibración.

Para emplear este método de análisis cuantitativo, la composición de las soluciones estándar deben ser preparadas lo más semejante posible a la composición de la muestra para compensar o eliminar interferencias. Especialmente útil resulta el empleo del método de adición estándar, el cual permite trabajar en presencia de una interferencia sin eliminarla y obtener una determinación con buena exactitud del elemento en la muestra. Interferencias físicas y algunas interferencias químicas pueden ser compensadas empleando este método que consiste en la adición de cantidades diferentes de una solución estándar del elemento a determinar a varias porciones iguales de la muestra. De esta forma, la interferencia afectará por igual a todas las soluciones. Si existe interferencia, se observará que la pendiente de la adición estándar es menor que la de la curva de calibración³⁸.

3.10 MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO INTERCAMBIABLE

La determinación de las bases Ca y Mg se fundamenta en el equilibrio que se establece entre una solución extractora de acetato de amonio y la muestra del suelo donde se efectúa éste intercambio.

Para este intercambio catiónico se utiliza como solución extractora acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1N a pH 7. Los cationes calcio y magnesio se determinan en el filtrado de dicha solución por espectrofotometría de absorción atómica³⁹.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MUESTREO

Se tomaron 14 suelos representativos de los diversos órdenes de suelos que ingresan al laboratorio, provenientes de diversas regiones del país, y que abarcan las más diversas zonas agroclimáticas. Las muestras de suelos fueron analizadas de acuerdo a los respectivos métodos utilizados en el presente ensayo, y las cuantificaciones se llevaron a cabo en los espectrofotómetros Perkin Elmer 3110 del laboratorio de suelos y Thermo S4 de la escuela de química.

4.2 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

La preparación de la muestra para el análisis se realizó según la norma ISO 11464:1994: Las muestras se secan al aire durante cinco días. Con el fin de homogenizar las muestras se tamizan a través del tamiz No. 10 (2 mm) hasta recoger la fracción de partículas de 0.250 mm, para finalmente almacenar en recipientes de plástico⁴⁰. Cada muestra se identifica de la siguiente manera:

Tabla 2. Identificación de cada muestra

Muestra			
Código	Municipio	pH	Textura
1	San Vicente de Chucurí	4,6	Franco-Arcillo-Arenoso
2	Simacota	4,7	Franco-Arenoso
3	Guadalupe	4,2	Franco
4	La Jagua de Ibirico	4,9	Arenoso
5	Mutiscua	4,4	Franco-Arenoso
6	Piedecuesta	5,1	Franco
7	Piedecuesta	5,0	Franco
8	Landázuri	4,8	Franco
9	Barrancabermeja	4,9	Arcilloso
10	Tibú	5,3	Franco
11	Zapatoca	7,5	Fco-Arcilloso
12	Páramo	5,0	Franco
13	Zapatoca	8,2	Fco-Arcilloso
14	Zapatoca	8,0	Fco-Arcillo-Arenoso
15	Muestra patrón interno de laboratorio		

4.3 ANÁLISIS COMPLETO DE CADA MUESTRA PROBLEMA

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

- Determinación de pH en suelos: NTC 5264⁴¹
- Determinación materia orgánica en suelos : NTC 5403⁴²
- Determinación bases intercambiables en suelos : NTC 5349⁴³
- Determinación elementos menores en suelos:NTC 5526⁴⁴
- Determinación de fósforo en suelos:NTC 5350⁴⁵
- Determinación de boro en suelos:NTC 5404⁴⁶
- Determinación de capacidad de intercambiación en suelos:NTC 5268⁴⁷

4.4 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.

4.4.1 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. Identificación de los reactivos en los procedimientos a validar:

- Oxido de lantano
- Acetato de amonio
- Patrón de calcio y magnesio
- Agua destilada tipo II

4.4.2 Reconocimiento de los procedimientos. A continuación se reconocerán los procedimientos de cada una de las metodologías empleadas para calcio y magnesio intercambiable.

4.4.2.1 Determinación de calcio y magnesio intercambiable. Para la determinación de calcio y magnesio intercambiable se utilizara la norma técnica Colombiana 5349.

- **Extracción**

Acetato de amonio 1N y pH neutro: se disuelven en agua 77g de acetato de amonio, y antes de llevarlo a volumen de un litro se ajusta el pH a 7.0 mediante amoniaco u ácido acético según sea el caso.

- **Procedimiento**

Se pesan 2.5g de suelo en vasos plásticos, se le adicionan 25ml de solución extractora (acetato de amonio) y se deja en reposo durante 12 horas. Luego se filtra.

- **Cuantificación**

A 1ml de la extracción con solución de acetato de amonio, se le agrega 1 ml de oxido de lantano y se afora a 50ml con agua destilada.

Proceder a verificar el equipo de espectrofotometría de absorción atómica Perkin Elmer 3110 del Laboratorio Químico de Suelos y el equipo de espectrofotometría de absorción atómica Thermo Electro Corporation S4 del la Escuela de Química, según el Standard Methods.

Se realiza la toma de datos de las muestras de suelos. Para cada lectura se elabora una curva de calibración de calcio y magnesio con las siguientes soluciones patrón:

Soluciones patrones de Calcio de 1ppm, 2ppm, 4ppm y 5 ppm.

Soluciones patrones de Magnesio de 0.3, 0.6, 0.9 y 1.2ppm.

Las determinaciones de calcio y magnesio se realizaron de acuerdo con las condiciones estándares y el procedimiento señalado en los manuales para ambos

equipos: espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110 y espectrofotómetro de absorción atómica Thermo Electro S4

Los análisis se realizaron ocho veces. El resultado se expresará en meq/100g de suelo.

4.5.1 Mantenimiento de equipos. Se identificaron los diferentes equipos empleados en el procedimiento. Se revisa si están certificados y en buenas condiciones.

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Pekin Elmer 3110
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Thermo Electro Corporation S4
- Balanza Analítica, Boeco Germany
- Cabina extractora de gases, Multingeniería Ltda.

4.5.2 Verificación del material volumétrico. De acuerdo a la guía para la cuantificación de incertidumbre en medidas analíticas, EUROCHE⁴⁸ requiere controlar los aparatos repetidamente a intervalos determinados, pues incluso la exactitud en la medición puede variar por la utilización de productos químicos agresivos o por los procedimientos frecuentes de limpieza. El control de los aparatos volumétricos referidos a 20 °C esta descrito en la norma ISO 4787 Cuando se maneja material volumétrico se debe tener en cuenta la limpieza, especificaciones y calibración. El material volumétrico debe verificarse periódicamente con el fin de lograr la máxima exactitud, trazabilidad y confiabilidad de los resultados⁴⁹.

Existen dos clases de material volumétrico:

Clase A/AS: El material volumétrico de la clase A/AS se encuentra dentro de los límites de error del volumen fijados por las normas DIN e ISO y puede ser certificado de conformidad según la norma DIN 12 600.

Clase B: El material volumétrico de la clase B se encuentra dentro del doble de los límites de error de la clase A/AS fijados por las normas DIN e ISO⁵⁰.

En el procedimiento utilizamos y verificamos el material volumétrico tipo IN y Ex.

4.5.2.1 Verificación del material volumétrico (IN). La cantidad de líquido contenida corresponde volumen impreso sobre el aparato⁵¹.

Como material volumétrico (clase A) de este tipo tenemos los balones aforados de 50mL marca Brand ± 0.06 ml (20°C) y balones aforados de 250mL marca Brand $\pm 0,15$ mL (20°C).

Se realizará el protocolo de verificación del material volumétrico:

- Secar completamente el material a verificar
- Determinar el peso del recipiente de medida seco sin carga (W_1)
- Determinar la temperatura del agua del ensayo (agua destilada)
- Llenar el recipiente de medida con el líquido del ensayo hasta que la parte inferior del menisco queda justo por encima de la marca de aforo
- Determinar el peso del recipiente de medida con carga (W_2)
- Determinar el peso de la carga por diferencia
- Repetir el procedimiento mínimo tres veces

4.5.2.2 Verificación del material volumétrico (EX). La cantidad de líquido vertida corresponde al volumen impreso sobre el aparato⁴³.

Como material volumétrico de este tipo tenemos la bureta de 10 ml $\pm 0,05$ ml marca Brand. (20°C), pipeta aforada de 1 ml ± 0.008 marca Brand (20°C), bureta de 10 ml $\pm 0,05$ ml marca Brand (20°C), bureta de 25 ml $\pm 0,03$ ml marca Brand (20°C).y bureta de 50 ml $\pm 0,10$ ml marca Brand (20°C).

Se realiza el protocolo de verificación del material volumétrico:

- Secar completamente un vaso de vidrio para almacenar la alícuota
- Determinar el peso del vaso de vidrio
- Determinar la temperatura del líquido de llenado (agua destilada)
- Sujetar la pipeta o bureta en el soporte en posición vertical.
- 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.
- Limpiar el exterior de la punta de la pipeta o bureta con un paño de celulosa.
- 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.
- Volver a determinar el peso del vaso de vidrio de pesar (W_2).
- Determinar el peso de la carga por diferencia.
- Repetir el procedimiento mínimo tres veces.

4.5.2.3 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 el anexo C⁴².

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = (W_2 - W_1) \cdot Z \text{Ecuación 20}$$

Equivalentes:

V_{20} [ml]: volumen del aparato de medida a 20 °C.

W_1 [g]: valor obtenido de la pesada del aparato de medida sin carga, es decir antes de vaciar el contenido.

W_2 [g]: valor obtenido de la pesada del aparato de medida lleno, es decir después de vaciar el contenido.

Z [ml/g]: factor de los parámetros de control resumidos.

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, que corresponde a la temperatura de trabajo⁴².

4.6 VALIDACIÓN

4.6.1 Validación interna del método para determinar calcio intercambiable

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

4.6.1.1 Linealidad

- **Curva de Calibración para el calcio**

Del patrón de calcio de 100 mg/L se toman varias alícuotas así:

Tabla 3. Curva de calibración Ca

Concentración final (mg/L)	Alícuota tomada del patrón de calcio (ml)	Cantidad de oxido de lantano y acetato de amonio (ml)	Aforo
0.0	0.0	5.0	250ml con agua destilada
1.0	2.5		
2.0	5.0		
4.0	10.0		
5.0	12.5		

Las curvas de calibración se leen durante seis días y cada vez que se leen las muestras.

- 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 aplica la prueba *t* de student efectuada a la recta de mínimos cuadrados.

4.6.1.2 Intervalo de trabajo. Según la curva de calibración descrita anteriormente el intervalo de trabajo va desde 0.0 hasta 5.0 mg/L. Estos intervalos de calibración están contemplados en el manual del equipo de absorción atómica.

4.6.1.3 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 calcio intercambiable.

4.6.1.4 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 calcio intercambiable, 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:
 $E_{\text{alto}} = 0.9 * 5 \text{ mg/L} = 4.5 \text{ mg/L}$.
 $E_{\text{bajo}} = 0.09 * 5 \text{ mg/L} = 0.45 \text{ mg/L}$.
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 y M₂ debe ser mayor del 50 % de este intervalo.
- Dos muestras adicionadas: M₁ adicionada con una concentración de calcio a un nivel bajo (A₁ = 0.8mg Ca/L) y M₁ adicionada con una concentración de calcio a nivel alto (A₂ = 3.0mg Ca/L).

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

- **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 (1) y (2) descritas anteriormente.

- **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).

- **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 (Ver anexo G).

4.6.2 Validación interna del método para determinar magnesio. En esta sección se describe el procedimiento utilizado para hallar los parámetros de rendimiento y caracterización del método.

4.6.3 Linealidad

- **Curva de Calibración**

Del patrón de magnesio de 1000ppm, se toma una alícuota de 12.5ml y se llevan a 250ml para obtener un patrón de 50mg/L, de esta solución se toman varias alícuotas así:

Tabla 4. Curva de calibración Mg

Concentración final (mg/L)	Alícuota tomada del patrón de magnesio (mL)	Cantidad de oxido de lantano y acetato de amonio (mL)	Aforo
0.0	0.0	5.0	250mL con agua destilada
0.3	1.5		
0.6	3.0		
0.9	4.5		
1.2	6.0		

La curva de calibración se lee durante seis días y cada vez que se leen las muestras

- **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 aplica la prueba *t* de student efectuada a la recta de mínimos cuadrados.

4.6.3.1 Intervalo de trabajo. Según la curva de calibración descrita anteriormente el intervalo de trabajo va desde 0 hasta 1.2 mg/L. Este intervalo de calibración está contemplado en el manual del equipo de absorción atómica.

4.6.3.2 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 magnesio intercambiable.

4.6.3.3 Diseño experimental. Para tal fin se preparan 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 magnesio intercambiable, 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:

$$E_{\text{alto}} = 0.9 * 2 \text{ mg/L} = 1.8 \text{ mg/L}$$

$$E_{\text{bajo}} = 0.09 * 2 \text{ mg/L} = 0.18 \text{ mg/L}.$$

Esto con el fin de cubrir todo el rango estudiado.

- Dos muestras naturales: (M_1 y M_2): M_1 debe ser menor al 50% del intervalo de trabajo y M_2 debe ser mayor del 50 % de este intervalo.
- Dos muestras adicionadas: M_1 adicionada con una concentración de magnesio a un nivel bajo ($A_1 = 0.4 \text{ mg Mg/L}$) y M_1 adicionada con una concentración de magnesio a nivel alto ($A_2 = 1.0 \text{ mg Mg/L}$).

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

- **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 (1) y (2) descritas anteriormente.

- **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).

- **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.

4.7 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.

4.8 CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE

A cada una de las técnicas validadas se determina la incertidumbre.

4.8.1 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.

4.8.1.1 Fuentes de incertidumbre para la metodología calcio intercambiable. Se identifican las causas de error en la pesada, en las diferentes diluciones, en la lectura y en la curva de calibración.

4.8.1.2 Fuentes de incertidumbre para la metodología magnesio intercambiable. Se identifican las causas de error en la pesada, en las diferentes diluciones, en la lectura y en la curva de calibración.

5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 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

5.2 PREVALIDACIÓN

5.2.1 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 calcio de 100 mg/L identificado con el lote N° A1108 HACH – USA y un patrón estándar de magnesio de 1000 +/-10mg/L identificado con el lote N° A1081 HACH – USA.

5.2.2 Mantenimiento de equipos. La cabina extractora se encontraba en buenas condiciones.

5.2.2.1 Espectrofotómetros de absorción atómica: Perkín Elmer y Thermo S4. Los equipos de absorción atómica fueron revisados por un técnico especializado, asegurando un correcto funcionamiento de este.

5.2.2.2 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 calibración No. 5201.

5.2.3 Verificación del material volumétrico. En la anexo E 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 del anexo E muestran que las desviaciones estándar de cada material volumétrico se encuentran dentro del intervalo de tolerancia reportado por el fabricante. En el anexo F 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.

5.3 VALIDACIÓN

A continuación se realiza la determinación de las características de desempeño del método.

5.3.1 Validación interna del método para determinar calcio intercambiable

- **Linealidad**
- **Curva de Calibración**

Las soluciones patrones involucrados en la curva de calibración se leyeron por varios días, para evaluar estadísticamente la regresión lineal del sistema.

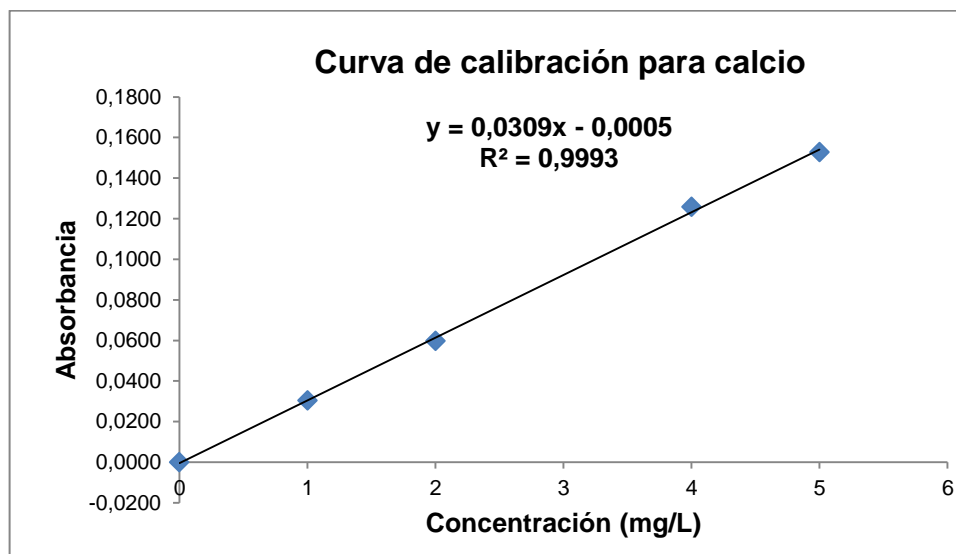
Los resultados de las lecturas tomadas en el equipo Perkin Elmer modelo 3110 se encuentran en la tabla 5:

Tabla 5. Datos de las lecturas de absorbancia de la curva de calibración

Concentración Patrón (mg/L)	Absorbancia						Promedio
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000
1	0,026	0,032	0,032	0,034	0,026	0,032	0,0303
2	0,044	0,067	0,062	0,065	0,060	0,060	0,0597
4	0,095	0,144	0,125	0,127	0,136	0,128	0,1258
5	0,125	0,160	0,157	0,158	0,160	0,156	0,1527
r	0,9981	0,9958	0,9999	0,9998	0,9956	0,9991	0,9993
m	0,0246	0,0334	0,0313	0,0314	0,0333	0,0315	0,0309
b	0,0010	0,0004	5E-05	0,0014	0,0036	0,0004	0,0005

Con el promedio de los datos obtenidos se procedió a realizar la curva de calibración mediante un análisis de regresión por el método de los mínimos cuadrados y se determinaron las características de desempeño del método de estudio. En la figura 3 se muestra la curva ajustada para la determinación de calcio en las muestras de suelo por espectrofotometría de absorción atómica con llama.

Figura 3. Curva de calibración para la determinación de calcio. Equipo Perkin Elmer



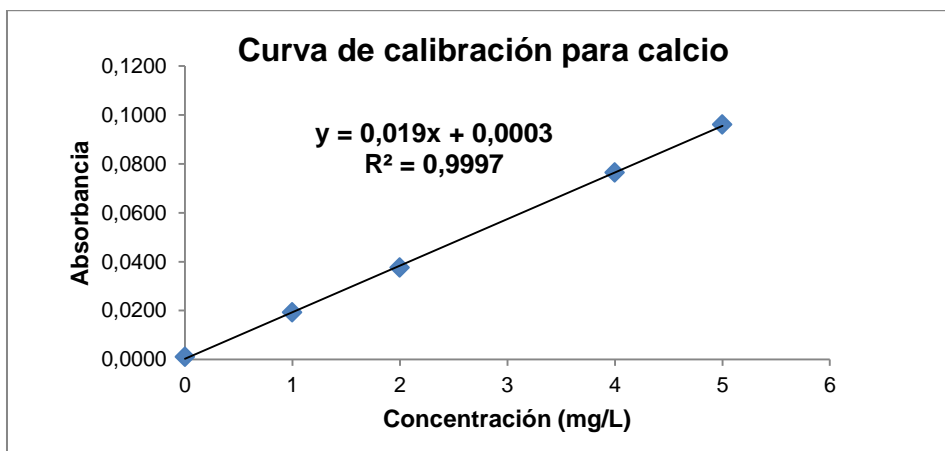
Los resultados de las lecturas tomadas en el equipo Thermo S4 se encuentran en la tabla 6:

Tabla 6. Lecturas de absorbancia de la curva de calibración. Equipo Thermo S4

Concentración Patrón (mg/L)	Absorbancia						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Promedio
0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0010
1	0,018	0,022	0,018	0,019	0,019	0,019	0,0192
2	0,035	0,044	0,034	0,037	0,038	0,037	0,0375
4	0,071	0,092	0,067	0,076	0,077	0,075	0,0763
5	0,089	0,115	0,084	0,096	0,097	0,095	0,0960
r	0,9998	0,9997	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998
m	0,0176	0,0230	0,0164	0,0190	0,0193	0,0188	0,0190
b	0,0002	0,0002	0,0017	0,0002	0,0002	0,0001	0,0003

Con el promedio de los datos obtenidos se procedió a realizar la curva de calibración mediante un análisis de regresión por el método de los mínimos cuadrados y se determinaron las características de desempeño del método de estudio. En la figura 4 se muestra la curva ajustada para la determinación de calcio en las muestras de suelo por espectrofotometría de absorción atómica con llama.

Figura 4. Curva de calibración para la determinación de calcio. Equipo Thermo S4



- **Evaluación de la linealidad**

Para comprobar si el modelo lineal simple se ajusta o no para estudiar la relación entre la absorbancia y la concentración se determinó: la ecuación de la recta y se calcularon los parámetros de la pendiente (m), el interceto (b), el coeficiente de correlación (r), y el coeficiente de determinación (r^2), de la curva de calibración ajustada mediante el método de los mínimos cuadrados. Asimismo, 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.

Los criterios de aceptación tomados en consideración fueron: Coeficiente de correlación de la regresión lineal debe encontrarse entre 0.98 y 1.00, el coeficiente de determinación (coeficiente de correlación al cuadrado) debe ser mayor de 0,95.

- Pendiente diferente de cero.
- Intercepto cercano a cero⁵².

Los cálculos se realizaron y analizaron utilizando Microsoft Excel 2007, obteniéndose los siguientes datos.

Tabla 7. Valores de *t student* para la curva de calibración

Equipo	r	r^2	$t_{calculada}$	$t_{tabulada}$
Pelkin Elmer	0,9996	0,9993	65,44	3,18 (para n-2=3 con un 95% de confianza)
Thermo S4	0,9998	0,9997	99,98	

Los resultados obtenidos indican que el modelo ajustado es capaz de explicar la respuesta (absorbancia) a partir del uso de la variable concentración. De manera que, el intervalo de concentración, satisfacen las condiciones de linealidad del

método analítico, ya que el valor de coeficiente de determinación lineal (r) es mayor que 0.98 y el valor de coeficiente de determinación (r^2) es mayor a 0.95, lo que indica que el valor obtenido con la recta de ajuste corresponde a los obtenidos experimentalmente. Por otra parte al realizar la prueba de *student* se determinó que $t_{calculada} > t_{tabulada}$, entonces se rechaza la hipótesis nula y se concluye que hay una correlación significativa.

5.3.1.1 Intervalo de trabajo. El intervalo de trabajo se define entre 0–5 mg/L, porque existe una buena correlación lineal entre las concentraciones y las absorbancias en este rango, esto se corrobora mirando las tablas 7, 8 y las figuras 9,10.

5.3.1.2 Sensibilidad del método. Las figuras 3 y 4 muestran el promedio de todas las mediciones realizadas a la curva de calibración, la pendiente de estas curvas refleja la sensibilidad del método, cuyo resultado fue de 0.0309mg/L y 0.019mg/L correspondientes a los equipo Perkin Elmer y Thermo S4 respectivamente.

Cualquier cambio de concentración igual o superior a estas concentraciones, los equipos detectarían y emitirían una absorbancia diferente.

5.3.1.3 Diseño experimental. Para los estudios de exactitud y precisión del método se analizó ocho veces una muestra de suelo (M_1) y se determinó el contenido promedio del analito ($M_1=0.27\text{mg/L}$). Una vez conocido el contenido promedio de calcio en la muestra, se procedió a enriquecer la muestra, por duplicado, con el analito de interés a diversas concentraciones $A_1=0.8\text{mg/L}$ y $A_2=3.0\text{mg/L}$ empleando para ello una solución patrón de 100mg/L. Para preparar las soluciones en este caso se mantiene constante la cantidad de muestra y se agregan las cantidades variables de la solución patrón. Es decir, se prepararon dos soluciones que contenían un 1 mL de muestra previamente tratada conforme

al método analítico de estudio y se les adicionó soluciones patrones de calcio con las concentraciones antes señaladas.

Estas soluciones se leyeron en los espectrofotómetros Perkin Elmer 3110 y Thermo S4. El procedimiento se repitió por seis días con el mismo analista, a fin de utilizar los datos obtenidos para la determinación de la precisión.

Los datos de las muestras/soluciones tomados en el equipo Perkin Elmer se encuentra en la tabla 8:

Tabla 8. Datos obtenidos para cada muestra/solución de calcio. Equipo Perkin Elmer

Día	Concentración (mg Ca/L)						
	BK ₁	E _{alto}	E _{bajo}	M ₁	M ₂	M ₁ +A ₁	M ₁ +A ₂
1	0,00	4,52	0,35	0,25	1,37	0,83	3,21
2	0,00	5,00	0,42	0,27	1,67	0,83	3,18
3	0,02	4,35	0,46	0,27	1,62	0,76	3,07
4	0,00	4,13	0,42	0,26	1,65	0,91	3,01
5	0,00	4,86	0,42	0,27	1,88	0,89	3,32
6	0,00	4,20	0,45	0,28	1,58	0,83	3,35
Media	0,00	4,51	0,42	0,27	1,63	0,84	3,19
Desviación estándar (S)	0,007	0,324	0,035	0,009	0,150	0,048	0,122
% CV	—	7,18	8,36	3,54	9,20	5,76	3,84

Las muestras/solución E_{alto}, M₁, M₁+A₁ y M₁+A₂ tienen un coeficiente de variación, entre 2-7% que representa poca variación y una buena precisión, mientras que las muestras/soluciones E_{bajo} y M₂ presentan coeficientes de variación entre 8-14%, los cuales corresponden a una precisión aceptable.

Los datos de las muestras/soluciones tomados en el equipo Thermo S4 se encuentran en la tabla 9:

Tabla 9. Datos obtenidos para cada muestra/solución de calcio. Equipo Thermo S4

Día	Concentración (mg Ca/L)						
	BK ₁	E _{alto}	E _{bajo}	M ₁	M ₂	M ₁ +A ₁	M ₁ +A ₂
1	0,04	5,21	0,52	0,33	2,08	0,99	3,68
2	0,03	5,06	0,49	0,30	2,01	0,94	3,54
3	0,03	5,15	0,50	0,32	2,05	0,98	3,64
4	-0,03	4,66	0,44	0,25	1,85	0,86	3,22
5	0,02	5,17	0,49	0,30	2,00	0,94	3,62
6	0,01	5,03	0,49	0,30	1,96	0,95	3,50
Media	0,01	5,05	0,49	0,30	1,99	0,94	3,53
Desviación estándar (S)	0,023	0,184	0,023	0,027	0,071	0,042	0,154
% CV	—	3,65	4,75	8,85	3,59	4,46	4,36

Las muestras/solución E_{alto}, E_{bajo}, M₂, M₁+A₁ y M₁+A₂ tienen un coeficiente de variación, entre 2-7% que representa poca variación y una buena precisión, mientras que las muestras/soluciones M₁ presentan coeficientes de variación entre 8-14%, los cuales corresponden a una precisión aceptable.

- **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 8 y 9 correspondientes a los equipo Perkin Elmer y Thermo S4, respectivamente.

Tabla 10. Valores de límite de detección y cuantificación para calcio

Equipo	Límite de detección (mg/L)	Límite de cuantificación (mg/L)
Pelkin Elmer	0,037	0,10
Thermo S4	0,079	0,24

- **Precisión**

La precisión se calcula en términos del coeficiente de variación, teniendo en cuenta las muestra/solución M_1 , E_{bajo} y M_2 , E_{alto} .

Los coeficientes de variación de las cuatro soluciones/muestras analizadas en el equipo Perkin Elmer se muestran en la tabla 8. Las soluciones M_2 y E_{bajo} presentan un coeficiente de variación mas alto que M_1 y E_{alto} , esto nos indica que la técnica es mas precisa para el análisis de soluciones ubicadas en el sector alto de la curva de calibración. Las soluciones ubicadas en el sector bajo de la curva se pueden cuantificar pero con cierta variabilidad en la medida, por ende presentan coeficientes un poco altos

Los coeficientes de variación de las cuatro soluciones/muestras analizadas en el equipo Thermo S4 se muestran en la tabla 9. Las soluciones E_{alto} , M_2 y E_{bajo} presentan un coeficiente de variación menor que M_1 , esto nos indica que la técnica es mas precisa para el análisis de soluciones ubicadas en el sector alto de la curva de calibración. Las soluciones ubicadas en el sector bajo de la curva se pueden cuantificar pero con cierta variabilidad en la medida, por ende presentan coeficientes un poco altos.

- **Exactitud**

La exactitud se halla en términos de recuperación para M_1 adicionada con un nivel bajo y M_1 adicionada con un nivel alto.

El porcentaje de recuperación se calcula mediante la ecuación (6) para cada uno de los diferentes días.

En el anexo G se muestran los porcentajes de recuperación obtenidos para ambos equipos.

El rango óptimo del porcentaje promedio de recuperación está entre el 95%-105%⁵³

La metodología presenta un porcentaje promedio de recuperación a nivel bajo en 72% para el equipo Perkin Elmer y 80% para el equipo Thermo S4, es decir, que para muestras que sufran pequeños cambios en la concentración, es necesario tomar grandes volúmenes de muestras, minimizando así el error

El porcentaje promedio de recuperación a nivel alto está en 97% para el equipo Perkin Elmer y 108% para el equipo Thermo S4, con esto se demuestra que la metodología tiene una muy buena exactitud a concentraciones superiores de 2 mg Ca/L e inferiores a 5 mg Ca/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.

5.3.2 Validación interna del método para determinar magnesio intercambiable

5.3.2.1 Linealidad

- **Curva de Calibración**

Las soluciones patrones involucrados en la curva de calibración se leyeron por varios días, para evaluar estadísticamente la regresión lineal del sistema.

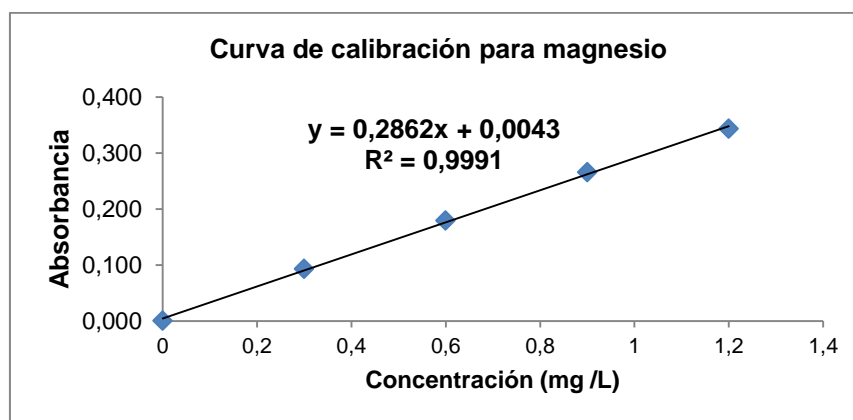
Los resultados de las lecturas tomadas en el equipo Perkin Elmer modelo 3110 se encuentran en la tabla 11:

Tabla 11. Lecturas de absorbancia de la curva de calibración de Mg

Concentración Patrón (mg/L)	Absorbancia						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Promedio
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,3	0,095	0,090	0,100	0,102	0,082	0,087	0,093
0,6	0,180	0,179	0,195	0,197	0,160	0,164	0,179
0,9	0,270	0,265	0,287	0,290	0,236	0,243	0,265
1,2	0,350	0,342	0,370	0,370	0,307	0,319	0,343
r	0,9992	0,9991	0,9988	0,9982	0,9993	0,9994	0,9991
m	0,2917	0,2863	0,3090	0,3093	0,2560	0,2647	0,286
b	0,004	0,0034	5E-03	0,0062	0,0034	0,0038	0,004

Con el promedio de los datos obtenidos se procedió a realizar la curva de calibración mediante un análisis de regresión por el método de los mínimos cuadrados y se determinaron las características de desempeño del método de estudio. En la figura 5 se muestra la curva ajustada para la determinación de magnesio en las muestras de suelo por espectrofotometría de absorción atómica con llama.

Figura 5. Curva de calibración para la determinación de magnesio. Equipo Perkin Elmer.



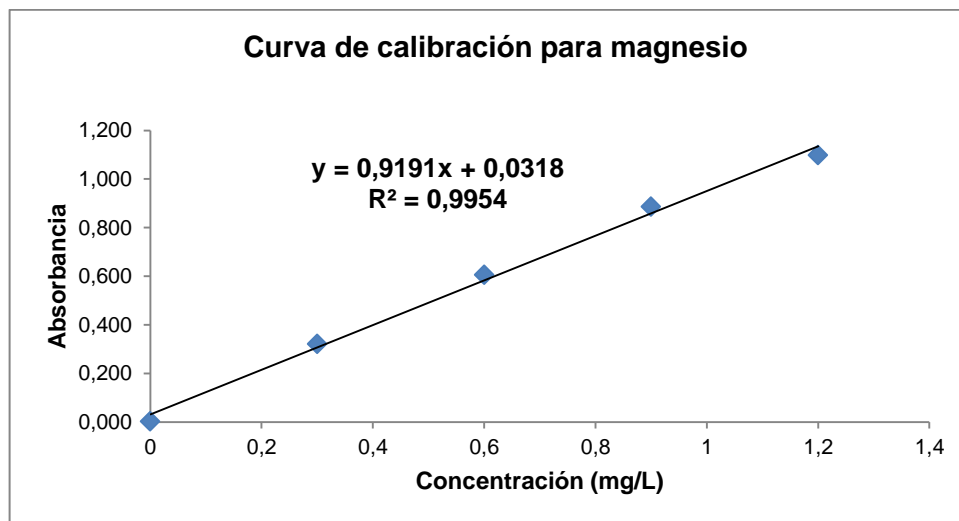
Los resultados de las lecturas tomadas en el equipo Thermo S4 se encuentran en la tabla 12:

Tabla 12. Datos de las lecturas de absorbancia de la curva de Mg

Concentración Patrón (mg/L)	Absorbancia						
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Promedio
0	0,003	0,002	0,004	0,003	0,002	0,003	0,003
0,3	0,313	0,258	0,370	0,310	0,300	0,305	0,321
0,6	0,590	0,496	0,693	0,588	0,568	0,577	0,607
0,9	0,859	0,731	1,000	0,862	0,837	0,845	0,886
1,2	1,062	0,930	1,226	1,070	1,048	1,053	1,099
r	0,9974	0,9991	0,9965	0,9978	0,9983	0,9980	0,9954
m	0,8878	0,7761	1,0247	0,8953	0,8758	0,8801	0,9190
b	0,0329	0,0178	0,0438	0,0292	0,0254	0,0283	0,0317

Con el promedio de los datos obtenidos se procedió a realizar la curva de calibración mediante un análisis de regresión por el método de los mínimos cuadrados y se determinaron las características de desempeño del método de estudio. En la figura 6 se muestra la curva ajustada para la determinación de magnesio en las muestras de suelo por espectrofotometría de absorción atómica con llama.

Figura 6. Curva de calibración para la determinación de magnesio. Equipo Thermo



- **Evaluación de la linealidad**

Para comprobar si el modelo lineal simple se ajusta o no para estudiar la relación entre la absorbancia y la concentración se determinó: la ecuación de la recta y se calcularon los parámetros de la pendiente (m), el interceto (b), el coeficiente de correlación (r), y el coeficiente de determinación (r^2), de la curva de calibración ajustada mediante el método de los mínimos cuadrados. Asimismo, 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.

Los criterios de aceptación tomados en consideración fueron:

- Coeficiente de correlación de la regresión lineal debe encontrarse entre 0.98 y 1.00, el coeficiente de determinación (coeficiente de correlación al cuadrado) debe ser mayor de 0,95
- Pendiente diferente de cero.
- Intercepto cercano a cero⁵⁴.

Los cálculos se realizaron y analizaron utilizando Microsoft Excel 2007, obteniéndose los siguientes datos.

Tabla 13. Valores de t student para la curva de calibración

Equipo	r	r ²	t _{calculada}	t _{tabulada}
Pelkin Elmer	0.9994	0.9991	52.19	3.18 (para n-2=3 con un 95% de confianza)
Thermo	0.9977	0.9954	25.48	

Los resultados obtenidos indican que el modelo ajustado es capaz de explicar la respuesta (absorbancia) a partir del uso de la variable concentración. De manera que, el intervalo de concentración, satisfacen las condiciones de linealidad del método analítico, ya que el valor de coeficiente de determinación lineal (r) es mayor que 0.98 y el valor de coeficiente de determinación (r²) es mayor a 0.95, lo que indica que el valor obtenido con la recta de ajuste corresponde a los obtenidos experimentalmente. Por otra parte al realizar la prueba de *student* se determino que $t_{calculada} > t_{tabulada}$, entonces se rechaza la hipótesis nula y se concluye que hay una correlación significativa.

5.3.2.2 Intervalo de trabajo. El intervalo de trabajo se define entre 0–1.2 mg/L, porque existe una buena correlación lineal entre las concentraciones y las absorbancias en este rango, esto se corrobora mirando las tablas 11, 12 y las figuras 5, 6.

5.3.2.3 Sensibilidad del método. Las figuras 5 y 6 muestran el promedio de todas las mediciones realizadas a la curva de calibración, la pendiente de estas curvas refleja la sensibilidad del método, cuyo resultado fue de 0.2862mg/L y 0.9191mg/L correspondientes a los equipo Perkin Elmer y Thermo respectivamente. Cualquier cambio de concentración igual o superior a estas concentraciones, los equipos detectaran y emitirán una absorbancia diferente.

5.3.2.4 Diseño experimental. Para los estudios de exactitud y precisión del método se analizó ocho veces una muestra de suelo (M_1) y se determinó el contenido promedio del analito ($M_1=0.05\text{mg/L}$). Una vez conocido el contenido promedio de calcio en la muestra, se procedió a enriquecer la muestra, por duplicado, con el analito de interés a diversas concentraciones $A_1=0.2\text{mg/L}$ y $A_2=0.8\text{mg/L}$ empleando para ello una solución patrón de 20mg/L . Para preparar las soluciones en este caso se mantiene constante la cantidad de muestra y se agregan las cantidades variables de la solución patrón. Es decir, se prepararon dos soluciones que contenían un 1 mL de muestra previamente tratada conforme al método analítico de estudio y se les adicionó soluciones patrones de calcio con las concentraciones antes señaladas.

Estas soluciones se leyeron en los espectrofotómetros Perkin Elmer 3110 y Thermo S4. El procedimiento se repitió por seis días con el mismo analista, a fin de utilizar los datos obtenidos para la determinación de la precisión.

Los datos de las muestras/soluciones tomados en el equipo Perkin Elmer se encuentran en la tabla 14:

Tabla 14. Datos obtenidos para cada muestra/solución magnesio. Equipo Perkin Elmer

Día	Concentración(mg Mg/L)						
	BK ₁	E _{alto}	E _{bajo}	M ₁	M ₂	M ₁ +A ₁	M ₁ +A ₂
1	0,00	1,03	0,11	0,05	0,48	0,21	0,77
2	0,00	1,01	0,10	0,04	0,47	0,20	0,75
3	0,00	1,02	0,11	0,05	0,48	0,20	0,78
4	0,00	1,03	0,11	0,05	0,49	0,20	0,77
5	0,00	1,02	0,13	0,05	0,47	0,20	0,78
6	0,00	1,01	0,09	0,05	0,47	0,21	0,75
Media	0,00	1,02	0,11	0,05	0,48	0,20	0,77
Desviación estándar (S)	0,00	0,008	0,012	0,004	0,007	0,006	0,014
% CV	—	0,80	11,20	7,71	1,56	2,76	1,77

Las muestras/solución, E_{alto} , M_2 , M_1+A_1 y M_1+A_2 tienen un coeficiente de variación, entre 2-7% que representa poca variación y una buena precisión, mientras que las muestras/soluciones M_1 y E_{bajo} presentan coeficientes de variación entre 8-14%, los cuales corresponden a una precisión aceptable.

Los datos de las muestras/soluciones tomados en el equipo Thermo S4 se encuentran en la tabla 15:

Tabla 15. Datos obtenidos para cada muestra/solución magnesio. Equipo Thermo S4

Día	Concentración (mg Mg/L)						
	BK ₁	E_{alto}	E_{bajo}	M_1	M_2	M_1+A_1	M_1+A_2
1	-0,04	1,07	0,09	0,02	0,54	0,21	0,84
2	-0,03	1,09	0,10	0,03	0,54	0,21	0,84
3	-0,03	1,08	0,10	0,03	0,54	0,21	0,83
4	-0,03	1,09	0,10	0,03	0,54	0,21	0,84
5	-0,01	1,08	0,11	0,04	0,53	0,21	0,84
6	-0,02	1,07	0,10	0,04	0,51	0,21	0,83
Media	-0,03	1,08	0,10	0,03	0,53	0,21	0,84
Desviación estándar (S)	0,008	0,007	0,003	0,006	0,010	0,002	0,003
% CV	—	0,63	3,44	17,22	1,84	1,05	0,33

Las muestras/solución E_{alto} , E_{bajo} , M_2 , M_1+A_1 y M_1+A_2 tienen un coeficiente de variación, entre 2-7% que representa poca variación y una buena precisión, mientras que las muestras/soluciones M_1 presentan un coeficiente de variación mayor el cual corresponde a una precisión aceptable.

- **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 17 y 18 correspondientes a los equipo Perkin Elmer y Thermo, respectivamente.

Tabla 16. Valores de límite de detección y cuantificación para magnesio

Equipo	Límite de detección (mg/L)	Límite de cuantificación (mg/L)
Pelkin Elmer	0,000	0,000
Thermo S4	0,054	0,11

- **Precisión**

La precisión se calcula en términos del coeficiente de variación, teniendo en cuenta las muestra/solución M_1 , E_{bajo} y M_2 , E_{alto} .

Los coeficientes de variación de las cuatro soluciones/muestras analizadas en el equipo Perkin Elmer se muestran en la tabla 17. Las soluciones M_1 y E_{bajo} presentan un coeficiente de variación mas alto que M_2 y E_{alto} , esto nos indica que la técnica es mas precisa para el análisis de soluciones ubicadas en el sector alto de la curva de calibración. Las soluciones ubicadas en el sector bajo de la curva se pueden cuantificar pero con cierta variabilidad en la medida, por ende presentan coeficientes un poco altos

Los coeficientes de variación de las cuatro soluciones/muestras analizadas en el equipo Thermo S4 se muestran en la tabla 18. Las soluciones E_{alto} , M_2 y E_{bajo} presentan un coeficiente de variación menor que M_1 , esto nos indica que la técnica es mas precisa para el análisis de soluciones ubicadas en el sector alto de la curva de calibración. Las soluciones ubicadas en el sector bajo de la curva se

pueden cuantificar pero con cierta variabilidad en la medida, por ende presentan coeficientes un poco altos.

- **Exactitud**

La exactitud se halla en términos de recuperación para M_1 adicionada con un nivel bajo y M_1 adicionada con un nivel alto.

El porcentaje de recuperación se calcula mediante la ecuación (6) para cada uno de los diferentes días (Ver anexo J).

El rango óptimo del porcentaje promedio de recuperación esta entre el 95%-105%⁵⁵.

La metodología presenta un porcentaje promedio de recuperación a nivel bajo en 77% para el equipo Perkin Elmer y 88% para el equipo Thermo S4, es decir, que para muestras que sufran pequeños cambios en la concentración, es necesario tomar grandes volúmenes de muestras, minimizando así el error

El porcentaje promedio de recuperación a nivel alto esta en 90% para el equipo Perkin Elmer y 100% para el equipo Thermo S4, con esto se demuestra que la metodología tiene una muy buena exactitud a concentraciones superiores de 0.3 mg Mg/L e inferiores a 1.2 mg Mg/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.

5.4 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

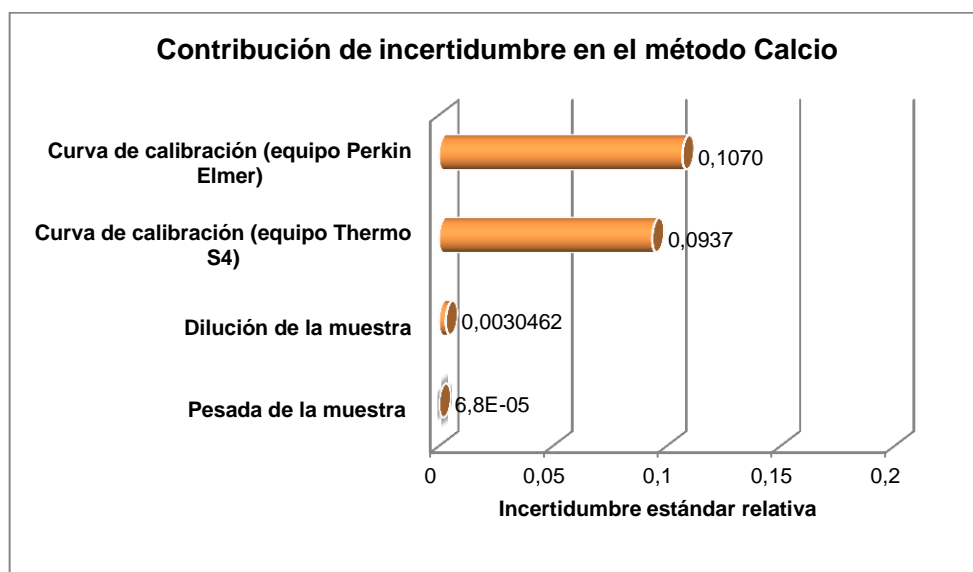
Los cálculos realizados para determinar las incertidumbres para la metodología de calcio y magnesio intercambiables se encuentran en el anexo H

Tabla 17. Datos de los calculos de incertidumbre para cada método

Método	Incertidumbre	Perkin Elmer 3110	Thermo S4
Calcio	Incertidumbre estándar relativa debida a la curva de calibración	0,10695	0,09367
	Incertidumbre Expandida	0,2139	0,1873
	Dilución muestra	0,0030462	0,0030462
	Pesada de la muestra	0,000068	0,000068
Magnesio	Incertidumbre estándar relativa debida a la curva de calibración	0,03125	0,07684
	Incertidumbre Expandida	0,0625	0,15368
	Dilución muestra	0,0030462	0,0030462
	Pesada de la muestra	0,000068	0,000068

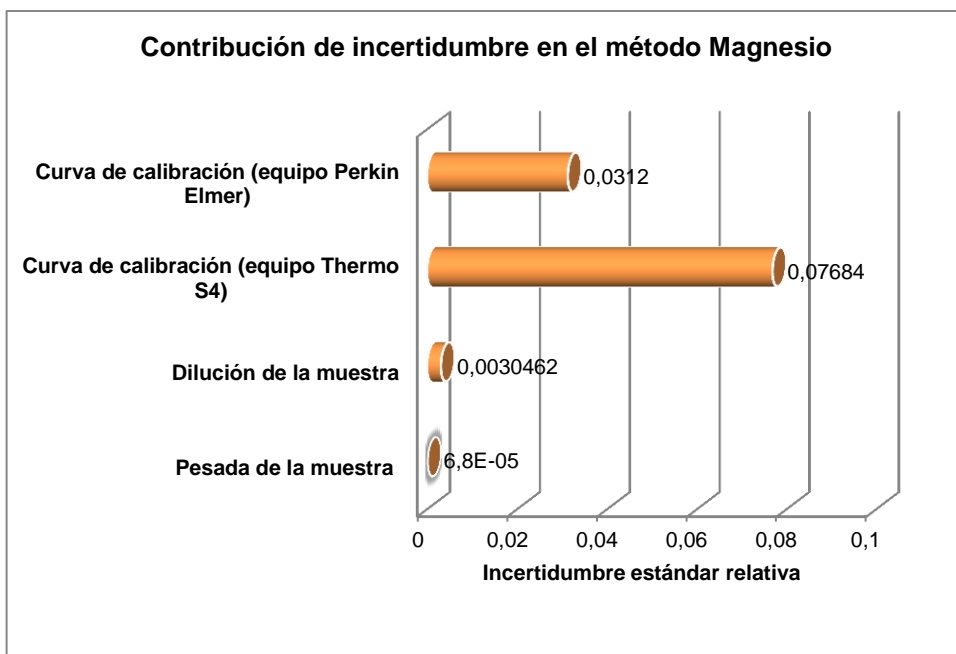
En la figura 7 se puede apreciar que la mayor contribución de incertidumbre es generada por la curva de calibración, y es de esperarse, ya que, están involucrados varios factores de dilución, la respuesta del equipo y la solución estándar certificada. La contribución por parte de la dilución y pesada de la muestra es insignificante comparada con la de la curva de calibración.

Figura 7. Contribución de incertidumbre en el método de calcio



En la figura 8 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 8. Contribución de incertidumbre en el método de magnesio.



5.5 CARTA DE CONTROL ANALÍTICO

5.5.1 Carta de control analítico para calcio intercambiable. Se toma el patrón de calcio de 1,0 mg/L, para realizar la carta control y establecer los límites respectivos.

Los datos medidos en el equipo Perkin Elmer 3110 se encuentran en la tabla 19:

Tabla 18. Medida de la concentración de Ca 1,0 mg /L. Equipo Perkin Elmer 3110

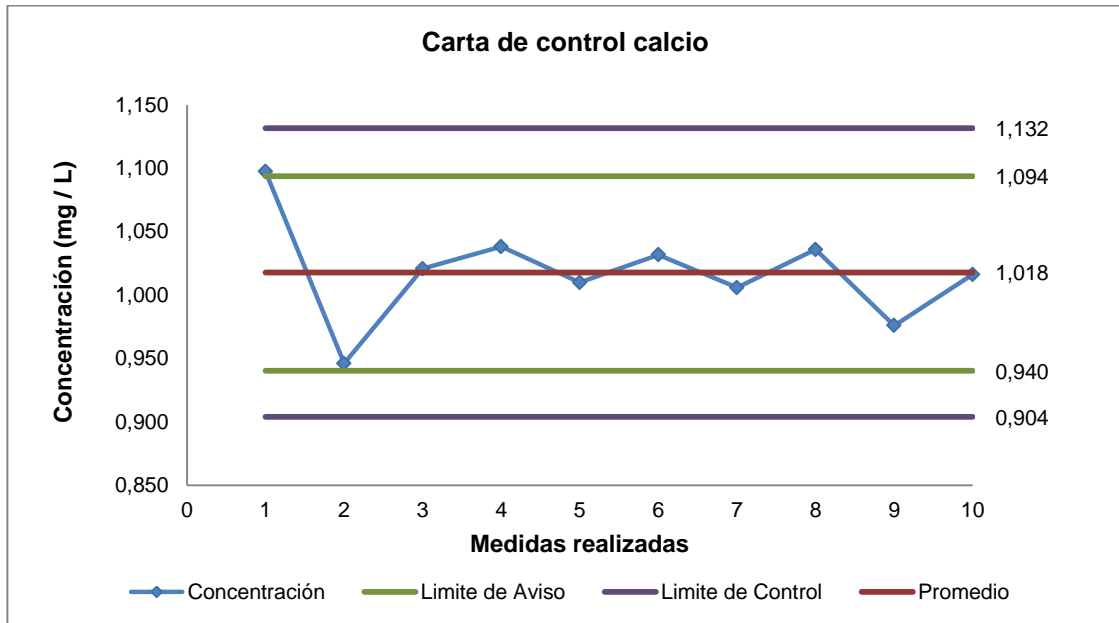
Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	X	S
Ca (mg/L)	1.10	0.95	1.02	1.04	1.01	1.03	1.01	1.04	0.98	1.02	1.02	0.038

Promedio (\bar{x}) = 1.02mg/L

Límite de aviso= $\bar{x} \pm 2 * S = 1.02 \pm 0.074$

Límite de control= $\bar{x} \pm 3 * S = 1.02 \pm 0.112$

Figura 9. Carta de control analítico para el patrón de calcio de 1 mg/L. Equipo Perkin Elmer



Los datos medidos en el equipo Thermo S4 se encuentran en la tabla 20:

Tabla 19. Medida de la concentración de Ca 1,0 mg /L. Equipo Thermo S4

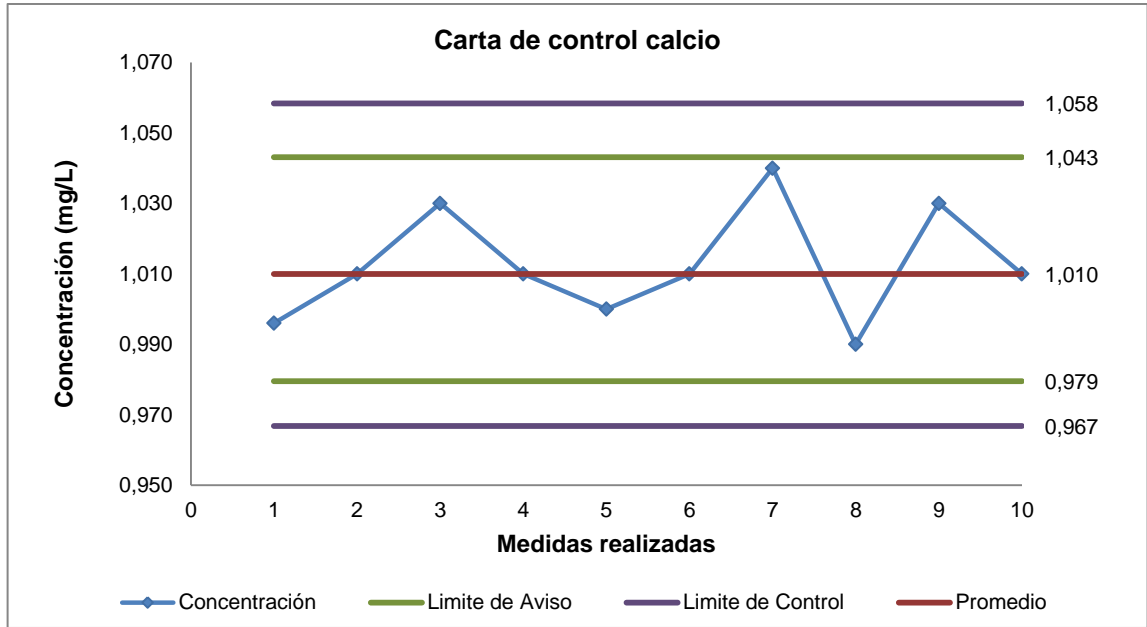
Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	X	S
Ca (mg/L)	1.00	1.01	1.03	1.01	1.00	1.01	1.04	0.99	1.03	1.01	1.01	0.015

Promedio (\bar{x}) = 1.01mg/L

Límite de aviso= $X \pm 2* S=1.01 \pm 0.033$

Límite de control= $X \pm 3* S=1.01 \pm 0.048$

Figura 10. Carta de control analítico para el patrón de calcio de 1 mg/L. Equipo Thermo S4



5.5.2 Carta de control analítico para magnesio intercambiable. Se toma el patrón de magnesio de 0.3 mg/L, para realizar la carta control y establecer los límites respectivos.

Los datos medidos en el equipo Perkin Elmer 3110 se encuentran en la tabla 21:

Tabla 20. Medida de la concentración de Mg 0.3 mg /L. Equipo Perkin Elmer 3110

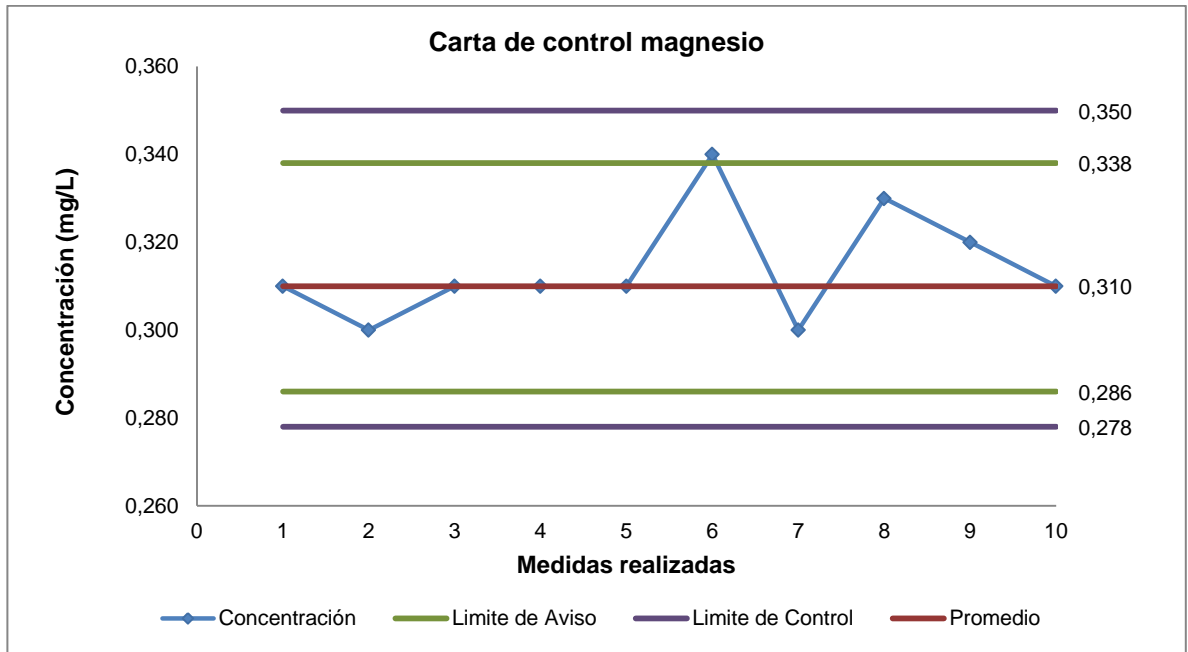
Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	X	S
Mg (mg/L)	0.31	0.30	0.31	0.31	0.31	0.34	0.30	0.33	0.32	0.31	0.31	0.012

Promedio (x) = 0.31mg/L

Límite de aviso= $X \pm 2* S=0.31 \pm 0.028$

Límite de control= $X \pm 3* S=0.31 \pm 0.04$

Figura 11. Carta de control analítico para el patrón de magnesio de 0.3 mg/L. Equipo Perkin Elmer



Los datos medidos en el equipo Thermo S4 se encuentran en la tabla 22:

Tabla 21. Medida de la concentración de Mg 0.3mg /L. Equipo Thermo S4

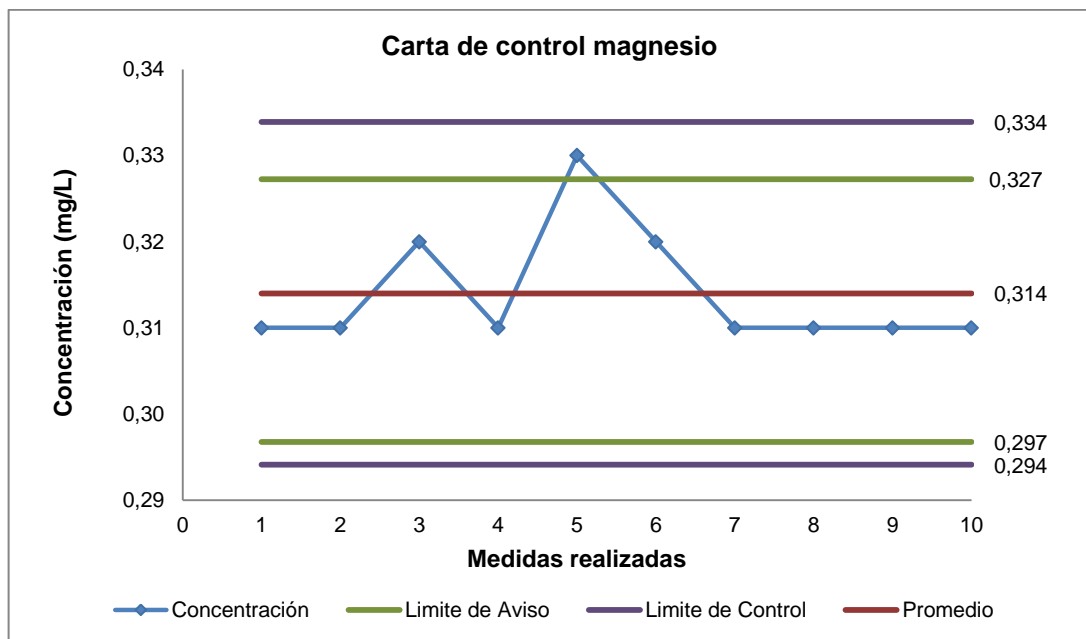
Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	X	S
Mg (mg/L)	0.31	0,31	0.32	0.31	0.33	0.32	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0,007

Promedio (\bar{x}) = 0.31mg/L

Límite de aviso= $\bar{x} \pm 2 \cdot S = 0.31 \pm 0.017$

Límite de control= $\bar{x} \pm 3 \cdot S = 0.31 \pm 0.024$

Figura 12. Carta de control analítico para el patron de magnesio de 0.3 mg/L. Equipo Thermo S4



5.6 DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO INTERCAMBIABLE

Para la determinación de calcio intercambiable en cada una de las muestras se utilizó el procedimiento mencionado en el numeral 5.4.2.1. Todas las muestras se analizaron ocho veces tomando dos lecturas una correspondiente al equipo de absorción atómica Perkin Elmer 3110 y la otra al equipo Thermo. Al conjunto de datos obtenidos se le determina el promedio después de haber rechazado valores en algunos casos (Ver anexo I).

6. CONCLUSIONES

Cuando el resultado del análisis de la muestra de suelo correspondiente a la muestra natural de magnesio nos da un valor de la concentración por debajo del límite de detección y el límite de cuantificación, indica que el método analítico es incapaz de detectar con una fiabilidad suficiente la cantidad o concentración real del analito. Ocasionando un valor de coeficiente de variación superior al 10%

Un valor por debajo del límite de detección o el límite de cuantificación, puede indicar que no hay presencia de analito o que está por debajo de los límites, pero no se puede indicar la cantidad exacta. En todo caso el valor real estará entre 0 y el límite de detección y cuantificación.

En el estudio de la exactitud mediante la prueba de adición/ recuperación, lo cual mostró que el porcentaje de recuperación está dentro de los criterios de aceptación.

Las metodologías estudiadas aprobaron los ensayos de repetibilidad al determinarse que el coeficiente de variación está dentro de los rangos permitidos, con lo que se concluye que las metodologías son precisas en ambos equipos de espectrofotometría de absorción atómica Perkin Elmer 3110 y Thermo S4.

Entre las diferentes incertidumbres asociadas a la determinación de calcio y magnesio intercambiable, se encontró que la asociada a la respuesta del equipo es considerablemente mayor a las de la pesada y dilución, lo que podría sugerir que la respuesta de los equipos es la fuente de mayor incertidumbre en las metodologías estudiadas.

Finalmente se puede afirmar que las metodologías analizadas cumplen con los parámetros mínimos de linealidad, intervalo de trabajo, sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y precisión, por lo tanto los métodos se encuentran validados en el intervalo de concentración estudiada.

7. RECOMENDACIONES

Dado que la incertidumbre obtenida en la determinación de calcio en muestras de suelos alcalinos, es alta, se sugiere llevar a cabo el estudio con otro tipo de solución extractora como lo recomienda la norma NTC 5349.

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.

REFERENCIAS

- 1) JIMENEZ MEDINA, MIGUEL. Estudio de suelos distrito de la asunción. Cajamarca, 1998. Disponible en: www.infoandina.org/system/files/recursos/Caj0399.pdf. Consultada el 5 de Junio de 2012
- 2) SADEGHIAN KHALAJABADI S. Efectos de los cambios en las relaciones de calcio, magnesio y potasio intercambiables en suelos de la zona cafetera colombiana sobre la nutrición de café (*coffea arabica* L.) en la etapa de almácigo. Medellín, Colombia, 2012. Trabajo de investigación (Doctor en Ciencias Agrarias). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Área Agraria.
- 3) MATEO, JOSÉ M. Manual de Prácticas y Actuaciones Agroambientales. Editorial Agrícola Española s.a. Madrid. 1996. P. 138, 139.
- 4) RIUS, F. XAVIER.; MAROTO, ALICIA.; BOQUÉ, RICARD.; RIU, JORDI. La Validación de Métodos Analíticos. En: Técnicas de Laboratorio. No 252 (2000); p. 382 – 385.
- 5) HAVLIN, J. L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. 1999. Soil fertility and fertilizers; an introduction to nutrient management. 6. ed. Upper Saddle River (Estados Unidos), Prentice Hall. 499 p.

- 6) MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. 2000. Principios de nutrición vegetal. Traducción al español de la 4ª edición (1987). Internacional Potash Institute. Basel, Switzerland. 692 p.
- 7) NAVARRO B., S.; NAVARRO G., G. 2003. Química agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Segunda edición. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid. 487 p.
- 8) BARBER, S.A. 1995. Soil nutrient bioavailability; a mechanistic approach. John Wiley y Sons. New York. 414 p
- 9) HAVLIN, J. L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. 1999. Soil fertility and fertilizers; an introduction to nutrient management. 6. ed. Upper Saddle River (Estados Unidos), Prentice Hall. 499 p.
- 10) MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. 2000. Principios de nutrición vegetal. Traducción al español de la 4ª edición (1987). Internacional Potash Institute. Basel, Switzerland. 692 p.
- 11) REHM, George. Soil ratios for crop production. Soil Science Department, University of Minnesota. Extension publication WW-06437-GO. July 2009
- 12) KOPITTKE Peter M. et al. (2007) A Review of the Use of the Basic Cation Saturation Ratio and the "Ideal" Soil. School of Land and Food Sciences. The Univ. of Queensland
- 13) REHM, G.; C. Rosen and M. Schmitt. Magnesium for crop production in Minnesota. University of Minnesota Extension publication FO-00725-GO.
- 14) SCHULTE, E.E. and K.A. Kelling. 1985. Soil calcium to magnesium ratios- should you be concerned? University of Wisconsin Extension Bulletin G2986.

- 15) JARAMILLO, Daniel F. Introducción a la ciencia del suelo. Medellín, Colombia, 2002. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias.
- 16) FASSBENDER Hans W., Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, Primera Edición, Turrialba, Costa Rica, 1975.
- 17) SEOÁNEZ CALVO, Mariano. Tratado de reciclado y recuperación de productos de los residuos, 2000
- 18) NAVARRO B., S.; NAVARRO G., G. 2003. Química agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Segunda edición. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid. 487 p.
- 19) MILLAR G.E.; Fundamentos de la ciencia del Suelo. Quinta Edición. Editorial Continental S.A. México 1975. Pags 13-25, 27-37, 178-200, 211- 222.
- 20) IUPAC Validación por un solo laboratorio, examen de las directrices armonizadas para la validación de métodos de análisis. Budapest-Hungría, Noviembre de 2002.
- 21) CASTILLO, B. Gonzales, R. Protocolo de validación de Metodos analíticos para la cuantificación de Farmacos. Revista Cubana de Farmacia, 1996; Vol. 3, N° 1, pp. 1-10.
- 22) CORONADO, A. Validación interna del método Analítico para la Determinación de Metanol en Bebidas Alcohólicas. 2005, Universidad Industrial de Santander, pp. 8-34.

- 23) Norma ISO/IEC 17025:1999. "Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración.
- 24) DIAZ de Armas, Miriam, et al. Validación de técnicas analíticas utilizadas en el control de la calidad. Revista Cubana de Farmacia, 1998; vol 32 (2). Pp 106-112.
- 25) COY, Gustavo Alfonso. Protocolo estandarización de métodos analíticos. Instituto de hidrología y estudios ambientales. Programa de fisicoquímica ambiental. Bogotá, 1999.
- 26) BOQUE, Ricard. El límite de detección de un método analítico. Universitat Rovira i Virgili Tarragona. España, 2001.
- 27) JAIMES, M. Estandarización y Validación de Algunos Parámetros Físico-Químicos en Suelos para uso Agrícola. 2005, Universidad Industrial de Santander, pp. 19-32.
- 28) 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.
- 29) MILLER, J.N. Miller, J.C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4a ed. 2002. Pearson Prentice may, pp. 111-118.
- 30) ORTIZ, J. Peñaranda, S. Palma, R. Pardo, D. Puentes, W. Quinto Curso-Taller Validación de Métodos Analíticos. Programa Vigilancia de la Calidad del Agua Potable, Metales y no Metales de Interés de Salud Pública, 2007, Bogota, pp.

9-39.

- 31) Instituto De Hidrología, Meteorología Y Estudios Ambientales (Ideam)
Protocolo: Estandarización de métodos analíticos.
- 32) JORDI, RIU, Ricard Boqué; MAROTO, Alicia y RIUS Xavier. EXACTITUD Y TRAZABILIDAD, Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona. España. 2001.
- 33) 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.
- 34) 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.
- 35) GONZÁLEZ TÉLLEZ, Adela Isabel. Determinación y validación de cadmio total e intercambiable en algunos suelos cacaoteros del departamento de Santander. Laboratorio Químico De Suelos. Bucaramanga, 2010. Tesis de grado (Química). Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.
- 36) JURADO, José Marcos. Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica: validación de métodos analíticos Departamento de Química Analítica. 2008
- 37) SKOOG, Douglas A, et al. Química Analítica. Ed. 7. México: Mc GRAW-HILL. pp 21-62, 565-613. 2007

- 38)CAMACHO, Andrés Mauricio. Aplicación de una metodología para estandarizar y validar los ensayos de As, Cr, Hg y Na por espectrometría de absorción atómica en el laboratorio de química ambiental. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad De Tecnología Escuela De Tecnología Química. Pereira. 2008
- 39)NTC-ISO/IEC 5349. Calidad de suelo. Determinación de las bases intercambiables: los cationes calcio, magnesio, sodio y potasio. Método de extracción con acetato de amonio 1 N y pH 7, 2008, Bogotá.
- 40)NORMA ISO 11464:1994 (E) Soil quality pretreatment of samples for physico-chemical analyses.
- 41)Proyecto de Norma Técnica Colombiana NTC 5264. Calidad del Suelo- Determinación del pH. (Primera Actualización). 2008
- 42)Proyecto de Norma Técnica Colombiana NTC 5403. Calidad del Suelo- Determinación del Carbono Orgánico. (Primera Actualización). 2006
- 43)Proyecto de Norma Técnica Colombiana NTC 5349. Calidad del Suelo- Determinación de las Bases Intercambiables: Los Cationes Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio. (Primera Actualización). 2005
- 44)Proyecto de Norma Técnica Colombiana NTC 5526. Determinación de micronutrientes disponibles: Cobre, Zinc, Hierro y Manganeso. (Primera Actualización). 2007
- 45)Proyecto de Norma Técnica Colombiana NTC 5350. Determinación de Fósforo Disponible. 2005

- 46) Proyecto de Norma Técnica Colombiana NTC 5404. Determinación de Boro disponible. (Primera Actualización). 2006
- 47) Proyecto de Norma Técnica Colombiana NTC 5268. Calidad del Suelo- Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico. 2004
- 48) Eurachem-Citac “Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” 3rd. Edition (2012).
- 49) María E. Navarro, Mariana E. Alva, Norma I. Kamiya y Roberto M. Ruiz Implementación de un plan de verificación de material volumétrico en la Sección Química de la EEAOC (Tucumán, R. Argentina) Rev. Ind. y Agríc. de Tucumán. Tomo 87 (2): 63-68; 2010.
- 50) Brand. 2009. Blaubrand. Aparatos volumétricos y picnómetros. Instrucciones de calibrado (SOP). [En línea]. Disponible en: http://www.brand.de/fileadmin/user/pdf/SOPs/sop_bbs.pdf.
- 51) Material volumétrico [En línea]. Disponible en: http://www.brand.de/fileadmin/user/pdf/GK800/spanish/GK800_03_Material_Volumetrico_s.pdf.
- 52) Suarez Raibel, Arévalo Evelia, Linares Ledy, et al. Validación de un método analítico para la determinación de magnesio eritrocitario. Laboratorio de análisis Instrumental de la Escuela de Bioanálisis, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Univerisdad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2009.
- 53) 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 hemos en alimentos. Bucaramanga, 2009. Tesis de grado (Químico). Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.

54) Suarez Raibel, Arévalo Evelia, Linares Ledy, et al. Validación de un método analítico para la determinación de magnesio eritrocitario. Laboratorio de análisis Instrumental de la Escuela de Bioanálisis, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Univerisdad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2009.

55)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 hemos en alimentos. Bucaramanga, 2009. Tesis de grado (Químico). Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.

ANEXOS

Anexo A. Valores de la distribución t de student

Contraste de dos colas Para n = n-2	<i>90%</i>	<i>95%</i>	<i>98%</i>	<i>99%</i>
	<i>0.10</i>	<i>0.05</i>	<i>0.02</i>	<i>0.01</i>
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

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											
																				DIA	
CLIENTE:		MUNICIPIO:		San Vicente de Chucurí		VEREDA:		La Fortuna		Finca:		La Esperanza									
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS				DEPARTAMENTO:		Santander		Cultivo:		Caucho y Teca									
TOPOGRAFÍA: A:		Ondulado		EXTENSIÓN:		20 Has		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		CIC		CE			
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																					
No. Orden	No. Lab.	pH Unid ad	% 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)					
		4,6	0,33	1,00	0,61	0,17	0,09	0,04	4,0	50	24	26	Franco - Arcillo - Arenoso				0,14	14,0	0,12	0,56	0,24
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES				Muestra N° 1				
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 información y muestra suministrada por el cliente								

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															
																	DIA			MES	
						CLIENTE:		MUNICIPIO: Simacota		VEREDA: Zambranito		Finca: J.V. El Recuerdo									
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS:		DEPARTAMENTO: Santander		Cultivo: Pastos															
TOPOGRAFÍA: Plano		EXTENSIÓN: 30 Has		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		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)					
		4,7	0,55	4,33	0,62	0,17	0,17	0,10	1,4	70	14	16	Franco - Arenoso				0,27	122	0,76	0,08	0,16
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES				Muestra N° 2				
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 Bouyoucoucous: 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 Información y muestra suministrada por el cliente								

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											
																				DIA	
										CLIENTE:		MUNICIPIO:		VEREDA:		Quitasol		Finca:		Danubio	
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS :		DEPARTAMENTO:		Santander		Cultivo:		Pasto de Corte											
TOPOGRAFÍA:		Ondulado		EXTENSIÓN:		1 Has		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		CIC x		CE			
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																					
No. Orden	No. Lab.	pH Unid ad	% 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)											
		4,2	2,08	11,6	2,76	0,55	0,13	0,08	2,4	50	36	14	Franco			10,9	0,47	349	1,52	0,38	2,12
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES				Muestra N° 3				
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 información y muestra suministrada por el cliente								

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											
										DÍA		MES		AÑO							
CLIENTE:		MUNICIPIO:		VEREDA:		Finca:		Hacienda Maquencal													
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS :		DEPARTAMENTO:		Cultivo:		Cacao													
TOPOGRAFÍA:		EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		CIC x		CE							
Ondulado																					
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																					
No. Orden	No. Lab.	pH Unid ad	% 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)					
		4,9	0,17	1,87	0,60	0,16	0,13	0,10	0,4	86	12	2	Arenoso	1,40			0,10	28,4	0,32	0,04	0,20
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES				Muestra N° 4				
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 Información y muestra suministrada por el cliente								

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													
				DÍA		MES		AÑO													
CLIENTE:		MUNICIPIO:		VEREDA:		Finca:		La Ovejera													
		Mutisca		La Caldera																	
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS :		DEPARTAMENTO:		Cultivo:		Pasto													
				Santander																	
TOPOGRAFÍA:		EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		CIC x		CE							
A: Ondulado																					
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																					
No. Orden	No. Lab.	pH Unid ad	% 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)					
		4,4	5,56	4,19	2,51	0,77	0,04	0,10	7,8	56	36	8	Franco - Arenoso				0,44	491	5,56	0,72	0,92
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES				Muestra N° 5					
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 información y muestra suministrada por el cliente									

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													
																		DÍA		MES	
								CLIENTE:		MUNICIPIO:		VEREDA:		El Volador		Finca:		San Miguelito			
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS :		DEPARTAMENTO:		Santander		Cultivo:		Cítricos											
TOPOGRAFÍA:		Ondulado		EXTENSIÓN:		1 Has		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		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)					
		5,1	1,17	2,02	2,88	0,58	0,28	0,13	0,8	30	50	20	Franco				0,22	4,40	6,48	0,28	0,12
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES				Muestra N° 6				
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 información y muestra suministrada por el cliente								

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											
																				DÍA	
										CLIENTE:		MUNICIPIO:		VEREDA:		El Volador		Finca:		San Miguelito	
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS :		DEPARTAMENTO:		Santander		Cultivo:		Mango-Cítricos y Aguacate											
TOPOGRAFÍA:		Ondulado		EXTENSIÓN:		1 ½ Has		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		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)					
		5,0	0,84	0,72	1,02	0,63	0,09	0,13	2,0	44	30	26	Franco				0,14	7,60	7,68	0,84	0,28
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES				Muestra N° 7				
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 información y muestra suministrada por el cliente								

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													
				DÍA		MES		AÑO													
CLIENTE:		MUNICIPIO:		VEREDA:		Río Blanco		Finca:													
		Landázuri																			
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS :		DEPARTAMENTO:		Santander		Cultivo:													
TOPOGRAFÍA:		EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		CIC x		CE							
Ondulado																					
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)											
		4,8	0,65	2,16	1,72	0,41	0,11	0,10	3,2	40	36	24	Franco	12,8	0,04	1,38	0,27	49,2	1,52	0,16	0,12
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES				Muestra N° 8				
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 información y muestra suministrada por el cliente								

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													
				DÍA		MES		AÑO													
CLIENTE:		MUNICIPIO:		Barrancabermeja		VEREDA:		Tenerife		Finca:		Villa Daniela									
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS				DEPARTAMENTO:		Santander		Cultivo:		Palma de Aceite									
TOPOGRAFÍA:		Ondulado		EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES		AZUFRE		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)					
		4,9	1,57	18,9	10,42	1,87	0,11	0,58	0,6	24	32	44	Arcilloso				0,32	76,0	14,0	2,16	15,1
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES				Muestra N° 9				
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 información y muestra suministrada por el cliente								

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											
				DÍA		MES		AÑO													
CLIENTE:				MUNICIPIO: Tibú		VEREDA: La llana		Finca: Lagunitas													
DIRECCIÓN:				TELÉFONOS:		DEPARTAMENTO: Santander		Cultivo: Pasto de Corte													
TOPOGRAFÍA: Plano		EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		CIC x		CE							
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																					
No. Orden	No. Lab.	pH Unid ad	% 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)					
		5,3	0,55	5,77	2,90	1,06	0,20	0,15	1,0	44	40	16	Franco				0,19	67,6	12,4	1,28	0,68
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES				Muestra N° 10					
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 Bouyoucoucous: 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 información y muestra suministrada por el cliente									

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													
								DÍA		MES		AÑO									
CLIENTE:				MUNICIPIO:	Zapatoca	VEREDA:		La Plazuela		Finca:		Las Delicias									
DIRECCIÓN:				TELÉFONOS:		DEPARTAMENTO:		Santander		Cultivo:		Cacao									
TOPOGRAFÍA:		Ondulado		EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN		ELEMENTOS MENORES		AZUFRE		CIC		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)											
		7,5	2,66	3,45	36,84	0,63	0,15	0,13		34	28	38	Franco - Arcilloso				0,42	3,20	0,84	3,36	98,4
				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES								
<p>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</p>				<p>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</p>									<p>N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Información y muestra suministrada por el cliente</p>				Muestra N° 11				

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											
				DÍA		MES		AÑO													
CLIENTE:				MUNICIPIO:	Páramo	VEREDA:	La Lajita			Finca:	La Juliana										
DIRECCIÓN:				TELÉFONOS :		DEPARTAMENTO:	Santander			Cultivo:	Café										
TOPOGRAFÍA:	Ondulado			EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS	CARACTERIZACIÓN x			ELEMENTOS MENORES x	AZUFRE	CIC x	CE								
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																					
No. Orden	No. Lab.	pH Unid ad	% 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)					
		5,0	2,40	0,38	1,14	0,63	0,17	0,31	2,4	46	38	16	Franco	27,8	0,06	6,78	0,25	99,2	1,12	0,04	0,84
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES				Muestra N° 12				
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 información y muestra suministrada por el cliente								

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															
																	DÍA			MES	
						CLIENTE:		MUNICIPIO:	Zapatoca	VEREDA:	La Lajita	Finca:		La María							
DIRECCIÓN:		TELÉFONOS:		DEPARTAMENTO:	Santander	Cultivo:		Cedro- Roble. Arrayano													
TOPOGRAFÍA:	Ondulado	EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS	CARACTERIZACIÓN x	ELEMENTOS MENORES x	AZUFRE	CIC x	CE												
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																					
No. Orden	No. Lab.	pH Unid ad	% 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)					
		8,20	0,65	ND	27,88	0,37	0,09	0,12		42	30	28	Franco - Arcilloso	17,0			0,07	9,60	1,64	0,04	0,56
PARAMETROS					MÉTODO ANALÍTICO								OBSERVACIONES				Muestra N° 13				
<p>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</p>					<p>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</p>								<p>N.D. : No detectable a la mínima concentración detectada para el método Información y muestra suministrada por el cliente</p>								

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											
																				DÍA	
										CLIENTE:			MUNICIPIO:		Zapatoca		VEREDA:		Finca:		
DIRECCIÓN:			TELÉFONOS :				DEPARTAMENTO:		Santander		Cultivo:			Agraz - Chachafruto - Guayaba							
TOPOGRAFÍA:		Ondulado		EXTENSIÓN:		ANÁLISIS SOLICITADOS		CARACTERIZACIÓN x		ELEMENTOS MENORES x		AZUFRE		CIC x		CE					
RESULTADO DEL ANÁLISIS DE SUELOS																					
No. Orden	No. Lab.	pH Unid ad	% 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	2,06	3,31	33,11	0,17	0,11	0,28		46	26	28	Franco - Arcillo - Arenoso	32			0,05	1,6	3,2	0,24	0,84
PARAMETROS				MÉTODO ANALÍTICO									OBSERVACIONES				Muestra N° 14				
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 información y muestra suministrada por el cliente								

Anexo E. Datos correspondientes a la verificación del material de vidrio

Medidas	Pipeta Aforada* 1mL	Bureta* 50mL	Bureta* 25mL	Balón aforado* 50mL	Balón aforado* 250mL	Bureta* 10mL
1	1,0046	50,0162	25,0116	49,9738	250,023	10,005
2	0,9978	49,9932	25,0456	49,9951	249,986	9,9683
3	1,0015	50,2709	24,9907	50,0495	249,986	9,9976
4	0,9982	49,8769	25,0045	50,0533	249,856	10,0551
5	0,9989	50,0867	25,0113	49,9746	250,002	9,9953
6	1,0046	49,9854	25,0041	50,0287	249,997	9,9962
7	1,0054	50,0315	24,9804	49,9469	249,900	10,005
8	1,0066	50,0283	25,0437	50,0351	250,015	9,9946
9	1,0011	49,9876	25,0263	49,9923	250,103	10,0063
10	1,0052	49,9796	25,0043	49,9996	249,860	9,9986
Media	1,0024	50,0256	25,0123	50,0049	249,973	10,0022
Desviación estandar (S)	0,0031	0,0961	0,0199	0,0337	0,0741	0,0204
Tolerancia (ml)	±0,008	±0,10	±0,03	±0,06	±0,15	±0,05

* Material de vidrio trabajado marca: Brand. Todos estos volúmenes han sido corregidos a 20°C

Anexo F. Verificación el material volumétrico

Figura 13. Verificación pipeta aforada de 1mL

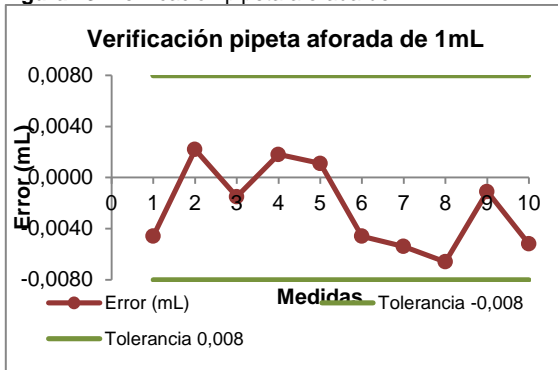


Figura 16. Verificación bureta de 10ml

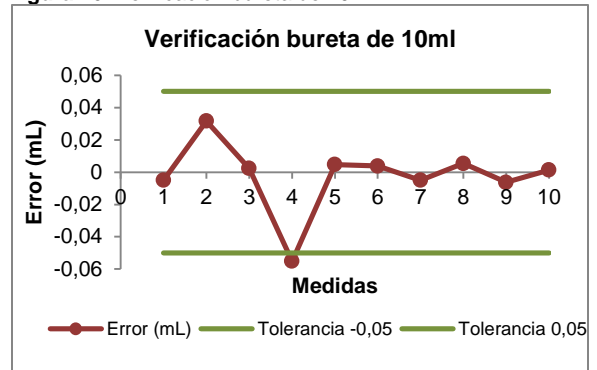


Figura 14. Verificación bureta de 25mL.

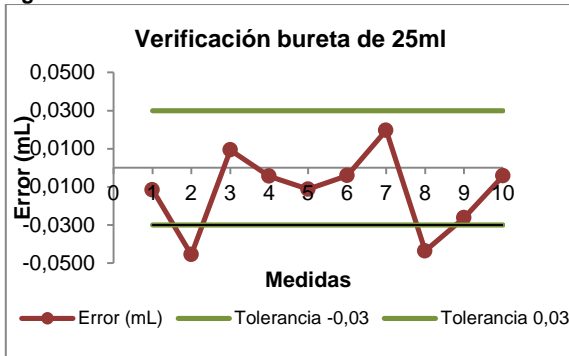


Figura 17. Verificación balón de 50ml

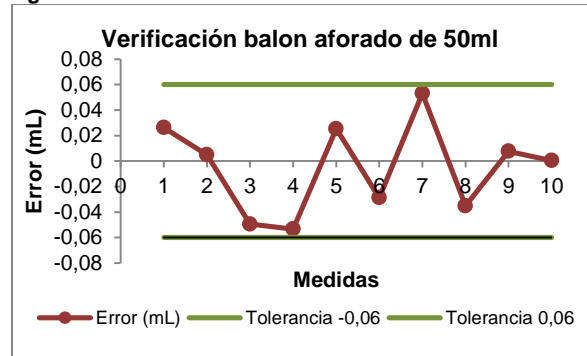


Figura 15. Verificación bureta de 50mL

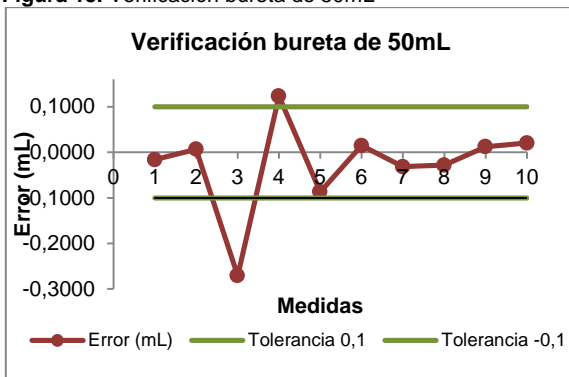
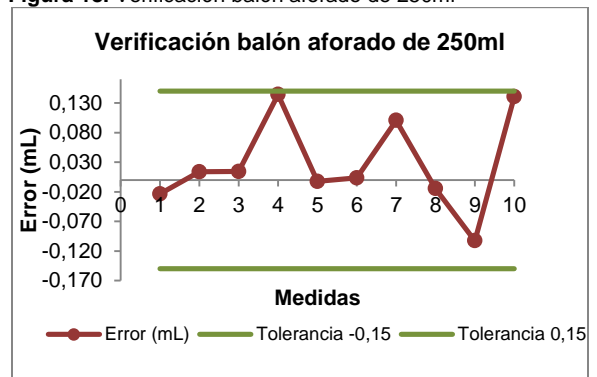


Figura 18. Verificación balón aforado de 250ml



Anexo G. Porcentaje de recuperación para cada muestra/solución calcio

Equipo	Perkin Elmer		Thermo S4	
Día	%Recuperación A₁	%Recuperación A₂	%Recuperación A₁	%Recuperación A₂
1	73	99	82	111
2	70	97	80	108
3	61	93	82	111
4	81	92	76	99
5	78	102	80	111
6	69	102	81	107
Promedio	72	97	80	108

Anexo H. Cálculos de incertidumbre

1. Calculo de la incertidumbre para metodología calcio intercambiable

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.

1.1.1 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

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

1.1.2 Incertidumbre estándar en la calibración de la balanza

El certificado de calibración de la balanza 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%

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

1.1.3 Incertidumbre estándar combinada en la pesada de la muestra

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

1.1.4 Incertidumbre estándar relativa para la pesada de la muestra

Esta incertidumbre está dada por el cociente entre la incertidumbre combinada U_{C1} y el peso de la muestra.

$$U_{ER1} = \frac{U_{C1}}{2,5} = \frac{0,00017}{2,5} = 0,000068$$

1.2 Incertidumbre por dilución de muestra en el balón aforado de 250 ml

Se tiene en cuenta tres fuentes de incertidumbre dada por el efecto de la temperatura, tolerancia, la repetibilidad del balón de 250ml.

1.2.1 Incertidumbre estándar por el efecto de la temperatura

Efecto debido a la diferencia entre la temperatura de verificación 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 2.1×10^{-4} y el volumen del material volumétrico (250 ml), con una distribución rectangular.

$$U3 = \frac{(T - T_{20}) * \alpha * V}{\sqrt{3}} = \frac{4 * 2,1 * 10^{-4} * 250}{\sqrt{3}} = 0,1212$$

donde:

T temperatura del agua °C al momento de la medición

T_{20} 20 °C, temperatura de verificación del material volumétrico

α coeficiente de expansión del volumen de agua °C⁻¹.

V volumen del balón aforado

$\sqrt{3}$ se asume una distribución rectangular para la variación de la temperatura

1.2.2 Incertidumbre estándar por la repetibilidad del balón de 250 ml

Esta incertidumbre se obtiene de la verificación del balón de 250 ml que se encuentra en la tabla 6. Se asume una distribución normal de los datos.

$$U4 = \frac{S}{n} = \frac{0,0741}{10} = 0,0234$$

Donde n es el número de replicas

1.2.3 Incertidumbre estándar por la tolerancia del balón de 250 ml

El fabricante reporta un intervalo de tolerancia de $\pm 0,15$ ml, se asume una distribución rectangular, por lo tanto la incertidumbre está dada por:

$$U5 = \frac{Tolerancia}{\sqrt{3}} = \frac{0,15}{\sqrt{3}} = 0,0866$$

1.2.4 Incertidumbre combinada por dilución de las muestras en un balón de 250ml

$$U_{C2} = \sqrt{U3^2 + U4^2 + U5^2} = \sqrt{0,1212^2 + 0,0234^2 + 0,0866^2} = 0,1508$$

1.2.5 Incertidumbre estándar relativa por dilución de las muestras en un balón de 250 ml

Esta incertidumbre resulta de la división entre la incertidumbre combinada U_{C2} y el volumen del aforo (250 ml)

$$U_{ER2} = \frac{U_{C2}}{250} = \frac{0,1508}{250} = 0,0006032$$

1.3 Incertidumbre debida al factor de dilución (construcción curva de calibración)

A partir del estándar certificado de 100 mg/L de calcio se logró preparar las diferentes concentraciones requeridas para la curva de calibración, para tal fin se necesitó un balón aforado de 250 ml y una bureta de 10 ml.

1.3.1 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.

1.3.1.1 *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.

$$U6 = \frac{4 * 2,1 * 10^{-4} * 10}{\sqrt{3}} = 0,00485$$

1.3.1.2 *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 6. Se asume una distribución normal de los datos.

$$U7 = \frac{s}{n}, \text{ donde } n \text{ es el número de replicas}$$

$$U7 = \frac{0,0204}{10} = 0,00645$$

1.3.1.3 *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

$$U_8 = \frac{0,05}{3} = 0,0290$$

1.3.1.4 *Incertidumbre combinada para la bureta de 10 ml*

$$U_{C3} = \sqrt{U_6^2 + U_7^2 + U_8^2} = \sqrt{0,00485^2 + 0,00645^2 + 0,0290^2} = 0,03010$$

1.3.1.5 *Incertidumbre estándar relativa para la bureta de 10 ml*

Es el cociente entre la incertidumbre combinada de la bureta de 10 ml U_{C3} y el volumen de la bureta de 10 ml

$$U_{ER3} = \frac{U_{C3}}{10} = \frac{0,03010}{10} = 0,003010$$

1.3.2 Incertidumbre generada por el balón aforado de 250 ml

$$U_{ER2} = 0,0006031$$

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

$$U_{ER4} = \sqrt{U_{ER2}^2 + U_{ER3}^2} = \sqrt{0,0006031^2 + 0,003010^2} = 0,00307$$

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

La solución estándar de calcio viene reportada con un intervalo de ± 1 mg/l. Asumiendo una distribución rectangular

$$U_9 = \frac{1}{3} = 0,5774$$

1.4.1 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

$$U_{ER5} = \frac{U_9}{100} = 0,005774$$

1.5 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 del factor de dilución, y la incertidumbre estándar relativa debida a la solución estándar certificada, entonces:

$$U_{ER6} = \sqrt{U_{ER4}^2 + U_{ER5}^2} = \sqrt{0,00307^2 + 0,005774^2} = 0,006540$$

1.6 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 1 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.

Tabla 22. Diseño experimental para la curva de calibración

Curva de calibración						
C o n c e n t r a c i ó n		y_1	y_2		y_j
	x_1					
	x_2					
	⋮					
	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.

La desviación estándar residual está dada por:

$$S = \frac{\sum_{j=1}^n y_j - \bar{y}_j^2}{n - 2} =$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2 =$$

Donde,

- y_j Las j lecturas observadas
- \bar{y}_j Las j lecturas ajustadas; como se realizó 6 repeticiones para la curva, entonces, se tuvo en cuenta la ecuación dada para la recta de calibración promedio entre las seis curvas, 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.

Reemplazando los datos de la recta de calibración obtenidos en el equipo Perkin Elmer la incertidumbre está dada por:

$$S = \frac{\overline{\sum_{j=1}^n y_j - y_j^2}}{n - 2} = 0,01173$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i - x^2 = 71,4514$$

$$U_{10} = \frac{S}{m} \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{x - x^2}{S_{xx}} \right] = \frac{0,01173}{0,0302} \left[\frac{1}{4} + \frac{1}{20} + \frac{2,0 - 2,4^2}{71,4514} \right] = 0,2135$$

Reemplazando los datos de la recta de calibración obtenidos en el equipo Thermo S4, la incertidumbre está dada por:

$$S = \frac{\overline{\sum_{j=1}^n y_j - y_j^2}}{n - 2} = 0,007912$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i - x^2 = 106,4163$$

$$U_{11} = \frac{S}{m} \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{x - x^2}{S_{xx}} \right] = \frac{0,007912}{0,019} \left[\frac{1}{6} + \frac{1}{30} + \frac{2,0 - 2,4^2}{106,4163} \right] = 0,1869$$

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.

1.6.1 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 (2,0 mg/L)

$$U_{ER7} = \frac{U_{10}}{2,0} = \frac{0,2135}{2,0} = 0,10675 \quad \text{Equipo Perkin Elmer}$$

$$U_{ER8} = \frac{U_{11}}{2,0} = \frac{0,1869}{2,0} = 0,09345 \quad \text{Equipo Thermo S4}$$

1.7 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.

$$U_{ER9} = \sqrt{U_{ER6}^2 + U_{ER7}^2} = \sqrt{0,006540^2 + 0,10675^2}$$

$$U_{ER9} = 0,10695 \quad \text{Equipo Perkin Elmer}$$

$$U_{ER10} = \sqrt{U_{ER6}^2 + U_{ER8}^2} = \sqrt{0,006540^2 + 0,09345^2}$$

$$U_{ER10} = 0,09367 \quad \text{Equipo Thermo S4}$$

1.8 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 250 ml y la curva de calibración.

$$U_{C\text{método}} = \sqrt{U_{ER1}^2 + U_{ER2}^2 + U_{ER9}^2} = \sqrt{6,8^{-5}^2 + 6,17^{-4}^2 + 0,10695^2}$$

$$U_{C\text{método}} = 0,10695 \quad \text{Equipo Perkin Elmer}$$

$$U_{C\text{método}} = \sqrt{U_{ER1}^2 + U_{ER2}^2 + U_{ER10}^2} = \sqrt{6,8^{-5}^2 + 6,17^{-4}^2 + 0,09367^2}$$

$$U_{C\text{método}} = 0,09367 \quad \text{Equipo Thermo}$$

1.9 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.

$$U_{\text{Expandida-método}} = \pm U_{C\text{método}} * k = \pm 0,10695 * 2$$

$$U_{\text{Expandida-método}} = \pm 0,2139 \quad \text{Equipo Perkin Elmer}$$

$$U_{\text{Expandida-método}} = \pm U_{C\text{método}} * k = \pm 0,09367 * 2$$

$$U_{\text{Expandida-método}} = 0,1873 \quad \text{Equipo Thermo S4}$$

1.10 Cálculo de la incertidumbre expandida en la concentración del analito

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

$$U = C_{mg/kg_{\text{suelo}}} * U_{\text{Expandida-método}}$$

donde: C es el valor de la concentración

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

1.11 Expresión del resultado

Expresión del resultado: $C \pm U$

2. Calculo de la incertidumbre para metodología magnesio intercambiable

2.1 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.

2.1.1 Incertidumbre estándar en la división de la escala de balanza

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

2.1.2 Incertidumbre estándar en la verificación de la balanza

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

2.1.3 Incertidumbre estándar combinada en la pesada de la muestra

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

2.1.4 Incertidumbre estándar relativa para la pesada de la muestra

$$U_{ER1} = \frac{U_{C1}}{2,5} = \frac{0,00017}{2,5} = 0,000068$$

2.2 Incertidumbre por dilución de muestra en el balón aforado de 250 ml

Se tiene en cuenta tres fuentes de incertidumbre dada por el efecto de la temperatura, tolerancia, la repetibilidad del balón de 250ml.

2.2.1 Incertidumbre estándar por el efecto de la temperatura

Efecto debido a la diferencia entre la temperatura de verificación 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 x 10⁻⁴ y el volumen del material volumétrico (250 ml), con una distribución rectangular.

$$U3 = \frac{(T - T_{20}) * \alpha * V}{\sqrt{3}} = \frac{4 * 2,1 * 10^{-4} * 250}{\sqrt{3}} = 0,1212$$

2.2.2 Incertidumbre estándar por la repetibilidad del balón de 250 ml

Esta incertidumbre se obtiene de la verificación del balón de 250 ml que se encuentra en la tabla 6. Se asume una distribución normal de los datos.

$$U4 = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0,0741}{\sqrt{10}} = 0,0234$$

donde n es el número de replicas

2.2.3 Incertidumbre estándar por la tolerancia del balón de 250 ml

El fabricante reporta un intervalo de tolerancia de $\pm 0,15\text{ml}$, se asume una distribución rectangular, por lo tanto la incertidumbre está dada por:

$$U_5 = \frac{\text{Tolerancia}}{3} = \frac{0,15}{3} = 0,0866$$

2.2.4 Incertidumbre combinada por dilución de las muestras en un balón de 250ml

$$U_{C2} = \sqrt{U_3^2 + U_4^2 + U_5^2} = \sqrt{0,1212^2 + 0,0401^2 + 0,0866^2} = 0,1508$$

2.2.5 Incertidumbre estándar relativa por dilución de las muestras en un balón de 250 ml

Esta incertidumbre resulta de la división entre la incertidumbre combinada U_{C2} y el volumen del aforo (250 ml)

$$U_{ER2} = \frac{U_{C2}}{250} = \frac{0,1508}{250} = 0,0006031$$

2.3 Incertidumbre debida al primer factor de dilución (preparación de la solución de 50 mg/L de magnesio).

Para elaborar los patrones de la curva de calibración, se prepara una solución de 50 mg/L de magnesio. Para tal preparación se utiliza un balón aforado de 250 ml y una bureta de 10 ml.

2.3.1 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.

2.3.1.1 *Incertidumbre estándar por la repetibilidad de la bureta de 10ml*

$$U7 = \frac{0,0204}{10} = 0,00645$$

2.3.1.2 *Incertidumbre estándar por el efecto de la temperatura*

$$U6 = \frac{4 * 2,1 * 10^{-4} * 10}{3} = 0,00485$$

2.3.1.3 *Incertidumbre estándar por la tolerancia de la bureta de 10 ml*

$$U8 = \frac{0,05}{3} = 0,0290$$

2.3.1.4 *Incertidumbre combinada de la bureta de 10ml*

$$U_{C3} = \sqrt{U6^2 + U7^2 + U8^2} = \sqrt{0,00485^2 + 0,00645^2 + 0,0290^2} = 0,03010$$

2.3.1.5 *Incertidumbre estándar relativa de la bureta de 10 ml*

$$U_{ER3} = \frac{U_{C3}}{10} = \frac{0,03010}{10} = 0,003010$$

2.3.2 *Incertidumbre generada por el balón de 250 ml*

$$U_{ER2} = 0,0006031$$

2.3.3 *Incertidumbre estándar relativa debida al primer factor de dilución (preparación de la solución de 50 mg/l de magnesio).*

$$U_{ER4} = \sqrt{U_{ER2}^2 + U_{ER3}^2} = \sqrt{0,0006031^2 + 0,003010^2} = 0,00307$$

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

A partir de la solución de 50 mg/L de magnesio se logró preparar las diferentes concentraciones requeridas para la curva de calibración, para tal fin se necesitó un balón aforado de 250 ml y una bureta de 10 ml.

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

$$U_{ER5} = \sqrt{U_{ER2}^2 + U_{ER3}^2} = \sqrt{0,0006031^2 + 0,003010^2} = 0,00307$$

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

La solución estándar de magnesio viene reportada con un intervalo de ± 10 mg/l. Asumiendo una distribución rectangular

$$U_9 = \frac{10}{3} = 5,774$$

2.5.1 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

$$U_{ER6} = \frac{U_9}{1000} = 0,005774$$

2.6 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

$$U_{ER7} = \sqrt{U_{ER4}^2 + U_{ER5}^2 + U_{ER6}^2} = \sqrt{0,00307^2 + 0,00307^2 + 0,005774^2}$$

$$U_{ER7} = 0,007224$$

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

Reemplazando los datos de la recta de calibración obtenidos en el equipo Perkin Elmer la incertidumbre está dada por:

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^n y_j - y_j^2}}{n - 2} = 0,00995$$

$$S_{xx} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i - x^2}{n} = 3,6195$$

$$U_{10} = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{x - x^2}{S_{xx}}} = \frac{0,00995}{0,2991} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{20} + \frac{0,6 - 0,6^2}{3,6195}} = 0,01822$$

Reemplazando los datos de la recta de calibración obtenidos en el equipo Thermo S4, la incertidumbre está dada por:

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^n y_j - y_j^2}}{n - 2} = 0,094327$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i - x^2 = 5,22789$$

$$U_{11} = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{x - x^2}{S_{xx}}} = \frac{0,094327}{0,9191} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{30} + \frac{0,6 - 0,6^2}{5,22789}} = 0,04589$$

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 (0,6 mg/L)

$$U_{ER8} = \frac{U_{10}}{0,6} = \frac{0,01822}{0,6} = 0,0304 \quad \text{Equipo Perkin Elmer}$$

$$U_{ER9} = \frac{U_{11}}{0,6} = \frac{0,04589}{0,6} = 0,0765 \quad \text{Equipo Thermo S4}$$

2.8 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.

$$U_{ER10} = \sqrt{U_{ER7}^2 + U_{ER8}^2} = \sqrt{0,007204^2 + 0,0304^2}$$

$$U_{ER10} = 0,03124 \quad \text{Equipo Perkin Elmer}$$

$$U_{ER11} = \sqrt{U_{ER7}^2 + U_{ER9}^2} = \sqrt{0,007204^2 + 0,0765^2}$$

$$U_{ER11} = 0,07684 \quad \text{Equipo Thermo S4}$$

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 el balón aforado de 250 ml y la curva de calibración.

$$U_{Cmétodo} = \sqrt{U_{ER1}^2 + U_{ER2}^2 + U_{ER10}^2} = \sqrt{6,8^{-5}^2 + 6,17^{-4}^2 + 0,03124^2}$$

$$U_{Cmétodo} = 0,03125 \quad \text{Equipo Perkin Elmer}$$

$$U_{Cmétodo} = \sqrt{U_{ER1}^2 + U_{ER2}^2 + U_{ER11}^2} = \sqrt{6,8^{-5}^2 + 6,17^{-4}^2 + 0,07684^2}$$

$$U_{Cmétodo} = 0,07684 \quad \text{Equipo Thermo}$$

2.10 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.

$$U_{Expandida-método} = \pm U_{Cmétodo} * k = \pm 0,03125 * 2$$

$$U_{Expandida-método} = 0,0625 \quad \text{Equipo Perkin Elmer}$$

$$U_{Expandida-método} = \pm U_{Cmétodo} * k = \pm 0,07684 * 2$$

$$U_{Expandida-método} = 0,15368 \quad \text{Equipo Thermo S4}$$

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

$$U = C_{mg/kg_{suelo}} * U_{Expandida-método}$$

donde: C es el valor de la concentración

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

2.12 Expresión del resultado

Expresión del resultado: $C \pm U$

Anexo I. Determinación de calcio y magnesio intercambiable

Tabla 23. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°1

Equipo	Muestra 1									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	0,7	0,53	0,83	0,65	0,45	0,58	0,53	0,58	0,61 ± 0,13
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,21	0,21	0,17	0,21	0,12	0,12	0,17	0,12	0,17 ± 0,01
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	0,85	0,8	0,93	0,92	0,65	0,73	0,73	0,95	0,82 ± 0,15
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,15	0,17	0,08	0,13	0,07	0	0,11	0,17	0,11 ± 0,02

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y $n = 8$ para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 1, correspondientes a la tabla 2, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 24. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°2

Equipo	Muestra 2									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	0,65	0,48	0,85	0,65	0,6	0,53	0,53	0,7	0,62 ± 0,11
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,25	0,17	0,17	0,17	0,12	0,12	0,21	0,12	0,17 ± 0,01
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	0,76	0,81	1,07	0,89	0,81	0,83	0,92	1,01	0,89 ± 0,17
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,17	0,11	0,11	0,1	0,09	0,02	0,17	0,15	0,12 ± 0,02

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y $n = 8$ para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 2, correspondientes a la tabla 3, se rechazó el dato 0,85 de la lectura

de calcio intercambiable realizada en el equipo Perkin Elmer, debido a que se encuentran fuera del mínimo aceptable.

Tabla 25. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°3

Equipo	Muestra 3									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	2,63	3,23	3,43	3,08	2,65	2,3	2,13	2,63	2,76 ± 0,59
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,62	0,67	0,62	0,54	0,5	0,46	0,5	0,46	0,55 ± 0,03
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	3,32	3,43	3,68	3,69	3,56	3,52	3	3,77	3,50 ± 0,66
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,61	0,65	0,63	0,6	0,53	0,26	0,56	0,6	0,56 ± 0,09

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 3, correspondientes a la tabla 4, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 26. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°4

Equipo	Muestra 4									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	0,65	0,58	0,78	0,78	0,45	0,5	0,58	0,5	0,60 ± 0,13
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,21	0,17	0,17	0,17	0,08	0,12	0,21	0,12	0,16 ± 0,01
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	0,76	0,76	0,86	1	0,65	0,84	1,07	0,94	0,86 ± 0,16
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,15	0,14	0,08	0,12	0,02	0	0,17	0,1	0,10 ± 0,02

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de

la muestra 4, correspondientes a la tabla 5, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 27. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°5

Equipo	Muestra 5									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	2,45	2,5	2,98	3	2,45	2,18	2,03	2,45	2,51 ± 0,54
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,87	0,79	0,83	0,67	0,75	0,75	0,75	0,75	0,77 ± 0,05
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	2,73	2,73	3,09	3,26	2,98	3,42	2,76	3,49	3,06 ± 0,57
	Magnesio ((meq/100g suelo)	0,9	0,89	0,92	0,94	0,8	0,51	0,83	0,94	0,84 ± 0,13

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 5, correspondientes a la tabla 6, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 28. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°6

Equipo	Muestra 6									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	2,73	3,9	3,28	3,05	2,93	2,2	2,43	2,53	2,88 ± 0,62
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,67	0,67	0,67	0,58	0,5	0,46	0,62	0,46	0,58 ± 0,04
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	3,13	3,22	3,53	3,59	3,22	3,39	3,28	3,8	3,40 ± 0,64
	Magnesio ((meq/100g suelo)	0,69	0,67	0,68	0,67	0,52	0,27	0,65	0,67	0,60 ± 0,09

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 6, correspondientes a la tabla 7, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 29. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°7

Equipo	Muestra 7									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	1,15	0,88	1,28	1,13	1,13	0,83	0,95	0,8	1,02 ± 0,22
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,71	0,67	0,62	0,67	0,58	0,54	0,71	0,54	0,63 ± 0,04
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	1,02	0,88	1,23	1,28	1,21	1,21	1,34	1,23	1,18 ± 0,22
	Magnesio ((meq/100g suelo)	0,72	0,66	0,72	0,72	0,49	0,35	0,73	0,64	0,63 ± 0,10

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 7, correspondientes a la tabla 8, se rechazó el dato 0,88 de la lectura de calcio intercambiable realizada en el equipo Thermo S4, debido a que se encuentran fuera del mínimo aceptable.

Tabla 30. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°8

Equipo	Muestra 8									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	2,05	1,53	2,33	1,68	1,5	1,65	1,55	1,43	1,72 ± 0,37
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,5	0,42	0,42	0,46	0,33	0,37	0,42	0,37	0,41 ± 0,03
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	1,98	1,78	2,2	2,42	1,9	2,24	2,09	2,11	2,09 ± 0,39

	Magnesio (meq/100g suelo)	0,47	0,41	0,44	0,46	0,25	0,2	0,43	0,39	0,38 ± 0,06
--	--------------------------------------	------	------	------	------	------	-----	------	------	-------------

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 8, correspondientes a la tabla 9, se rechazó el dato 2,33 de la lectura de calcio intercambiable realizada en el equipo Perkin Elmer, debido a que se encuentra fuera del mínimo aceptable.

Tabla 31. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°9

Equipo	Muestra 9									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	10,8	10,7	10,5	9,8	8,48	10,4	10,2	12,5	10,4 ± 2,22
	Magnesio (meq/100g suelo)	2,08	1,91	1,71	1,83	1,83	1,87	1,83	1,87	1,9 ± 0,12
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	11	10,8	11,9	11,7	12,5	13,1	11,6	12,5	11,9 ± 2,23
	Magnesio (meq/100g suelo)	2,14	2,06	2,2	2,14	1,52	1,28	2,04	2,06	1,9 ± 0,29

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 9, correspondientes a la tabla 10, se rechazó el dato 2.08 de la lectura de magnesio intercambiable realizada en el equipo Perkin Elmer, debido a que se encuentran fuera del mínimo aceptable.

Tabla 32. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°10

Equipo	Muestra 10									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	2,98	3,38	3,25	3,08	2,28	2,75	2,33	3,18	2,90 ± 0,62
	Magnesio (meq/100g suelo)	1,21	1,12	1,04	1,08	1,04	0,96	1,04	0,96	1,06 ± 0,07

Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	3,05	3,16	3,31	3,63	3,42	3,58	3,44	3,77	3,42 ± 0,64
	Magnesio ((meq/100g suelo)	1,14	1,17	1,17	1,24	0,76	0,65	1,19	1,22	1,07 ± 0,16

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 10, correspondientes a la tabla 11, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 33. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°11

Equipo	Muestra 11									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	36,4	35,9	43,4	39,4	30,3	32,6	37,1	39,6	36,8 ± 7,87
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,75	0,67	0,75	0,67	0,54	0,54	0,58	0,54	0,6 ± 0,04
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	43,3	46,5	47,7	45,8	44,2	52,3	48,2	50,3	47,3 ± 8,86
	Magnesio ((meq/100g suelo)	0,74	0,7	0,76	0,73	0,39	0,35	0,69	0,69	0,6 ± 0,09

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 11, correspondientes a la tabla 12, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

Tabla 34. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°12

Equipo	Muestra 12									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	1,35	1,05	1,65	1,35	0,95	0,88	1,03	0,83	1,14 ± 0,24
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,33	0,33	0,33	0,33	0,25	0,21	0,33	0,21	0,29 ± 0,02

Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	1,22	2,03	1,52	1,51	1,38	1,45	1,45	1,37	1,49 ± 0,28
	Magnesio ((meq/100g suelo)	0,31	0,27	0,29	0,3	0,14	0,1	0,3	0,25	0,25 ± 0,04

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 12, correspondientes a la tabla 13, se rechazó el dato 2,03 de la lectura de calcio intercambiable realizada en el equipo Thermo S4, debido a que se encuentran fuera del mínimo aceptable.

Tabla 35. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°13

Equipo	Muestra 13									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	24,4	26,4	31	36,9	26,3	23,8	28,9	25,3	27,9 ± 5,97
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,46	0,37	0,37	0,46	0,33	0,29	0,37	0,29	0,4 ± 0,03
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	30,4	30,2	31,2	33,7	36,3	37,0	31,9	36,4	33,4 ± 6,26
	Magnesio ((meq/100g suelo)	0,37	0,34	0,32	0,41	0,2	0,17	0,4	0,37	0,3 ± 0,05

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 13, correspondientes a la tabla 14, se rechazó el dato 37,0 de la lectura de calcio intercambiable realizada en el equipo Thermo S4, debido a que se encuentran fuera del mínimo aceptable.

Tabla 36. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra N°14

Equipo	Muestra 14									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	28	35,6	36,4	34,6	32,4	30	36,3	31,6	33,1 ± 7,08

	Magnesio (meq/100g suelo)	0,71	0,67	0,62	0,54	0,54	0,54	0,62	0,54	0,6 ± 0,04
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	34,5	35,7	39,2	40	41,6	47,9	40,8	44,1	40,5 ± 7,59
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,66	0,64	0,69	0,71	0,33	0,37	0,67	0,7	0,6 ± 0,09

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra 14, correspondientes a la tabla 15, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido

Tabla 37. Determinación de Ca y Mg intercambiable para la muestra patrón interno de laboratorio

Equipo	Muestra patrón interno de laboratorio									
	Día	1	2	3	4	5	6	7	8	Promedio
Perkin Elmer	Calcio (meq/100g suelo)	4,53	4,18	4,63	4,13	4,18	4,23	4,78	4,38	4,38 ± 0,94
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,62	0,58	0,62	0,58	0,5	0,46	0,58	0,46	0,55 ± 0,03
Thermo S4	Calcio (meq/100g suelo)	4,37	4,45	5,02	5,26	6,52	5,29	4,99	5,66	5,20 ± 0,97
	Magnesio (meq/100g suelo)	0,59	0,57	0,59	0,6	0,27	0,27	0,62	0,63	0,52 ± 0,08

Realizando el análisis de la prueba T (prueba para el rechazo de valores) con el 95% de confianza y n = 8 para las lecturas de calcio y magnesio intercambiable de la muestra patrón interno de laboratorio, correspondientes a la tabla 16, no se rechazó ningún dato, debido a que se encuentran dentro del rango aceptable de máximo y mínimo permitido.

En la anexo J se muestran los porcentajes de recuperación obtenidos para ambos equipos.

Anexo J. Porcentaje de recuperación para cada muestra/solución

Equipo	Perkin Elmer		Thermo S4	
Día	%Recuperación A₁	%Recuperación A₂	%Recuperación A₁	%Recuperación A₂
1	80	89	91	102
2	80	88	89	101
3	73	91	89	100
4	75	90	89	101
5	75	91	85	100
6	80	88	85	99
Promedio	77	90	88	100