

María de las Mercedes Ron
María Ester Mandolesi
Roberto Kiessling
Juan Manuel Martínez

Guía para actividades sobre fertilidad de suelos y fertilizantes



Serie **Docencia**
Colección **Ciencias y tecnología**

Ron, María de las Mercedes

Guía para actividades sobre fertilidad de suelos y fertilizantes/María de las Mercedes Ron; María E. Mandolesi. - 1a edición para el alumno - Bahía Blanca: Editorial de la Universidad Nacional del Sur. Ediuns, 2017.

140 p.; 30 x 21 cm.

ISBN 978-987-655-151-9

1. Fertilizante. 2. Fertilidad del Suelo. I. Mandolesi, María E. II. Título
CDD 631.8



Editorial de la Universidad Nacional del Sur
Santiago del Estero 639 | B8000HZK Bahía Blanca | Argentina
www.ediuns.com.ar | ediuns@uns.edu.ar
Facebook: Ediuns | Twitter: EditorialUNS



Libro
Universitario
Argentino



No se permite la reproducción parcial o total, el alquiler, la transmisión o la transformación de este libro, en cualquier forma o por cualquier medio, sea electrónico o mecánico, mediante fotocopias, digitalización u otros métodos, sin el permiso previo y escrito del editor. Su infracción está penada por las Leyes n.º 11723 y 25446.

Queda hecho el depósito que establece la Ley n.º 11723.

Bahía Blanca, Argentina, agosto 2021.

© 2021 EdiUNS.

Índice

Prefacio	7
Siglas de organismos.....	9
Sección I: Pautas para la gestión de la calidad en laboratorios de análisis de suelos.....	11
1. Introducción	11
2. Instalaciones y seguridad	14
3. Materiales: aparatos, reactivos y muestras	16
4. Herramientas estadísticas básicas.....	17
5. Calidad en los procedimientos analíticos	21
6. Control de calidad interno de los datos	23
7. Control de calidad externo	30
8. Expresión e interpretación de resultados	31
Sección II: Toma de muestras y análisis de suelos.....	39
1. Obtención y preparación de muestras de suelo para la evaluación de fertilidad química	39
2. Materia orgánica	47
3. Nitrógeno inorgánico	53
4. Fósforo disponible.....	56
5. Potasio asimilable.....	61
6. pH y necesidad de cal	63
7. Micronutrientes	65
Ejercicios	70
Sección III: Fertilizantes. Propiedades químicas de los fertilizantes.....	75
1. Ensayos preliminares cualitativos	75
2. Nitrógeno total en fertilizantes	79

3. Determinación de P en fertilizantes	84
4. Determinación de K soluble en agua en fertilizantes	88
Propiedades físicas de los fertilizantes sólidos	91
1. Dureza del gránulo	91
2. Densidad aparente	91
3. Determinación de humedad	92
4. Distribución granulométrica de fertilizantes sólidos	94
5. Segregación de fertilizantes (mezclas físicas)	95
Ejercicios	97
Sección IV: Actividades de gabinete	101
Bibliografía	141

Prefacio

El suelo desempeña un rol vital en la calidad ambiental y es un recurso esencial para la producción agrícola. La evaluación y comprensión de las propiedades que hacen a su fertilidad son, por ende, fundamentales en la gestión de los sistemas productivos.

En el presente volumen se expone un conjunto de tareas y ejercicios, prácticos y teóricos sobre fertilidad de los suelos. El abordaje temático permite la utilización del material en varios talleres y materias del actual plan de estudios de Ingeniería Agronómica del Departamento de Agronomía (UNS). También dan cobertura a un módulo de la carrera de Técnico Superior Agrario en Suelos y Aguas, que se dicta en la misma unidad académica. Esta compilación reconoce como antecedente las guías de experiencias de laboratorio confeccionadas, en la década del 70, por la doctoras Ibis Marga Natale y Silvia Elena González de Bussetti para la asignatura Fertilidad y Fertilizantes. Actualmente los procedimientos exhiben la impronta de la estandarización del SAMLA, de una publicación de la AACs y de las normas IRAM. La normativa vigente se ha adaptado a las condiciones de cursado y habilidades de los participantes.

Este manual contiene una sección sobre gestión de la calidad en laboratorios, que precede la descripción de los métodos de análisis de suelos y fertilizantes. La última parte incluye tareas de gabinete diseñadas para el aprendizaje independiente y el desarrollo de competencias técnicas genéricas, específicas y transversales. Confiamos en que esta sistematización de actividades y conceptos representen una herramienta útil para los estudiantes de agronomía y carreras afines.

Siglas de organismos

AACS Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo.

ALAP Asociación de Laboratorios Agropecuarios Privados.

AUDEAS Asociación Universitaria de Educación Superior Agropecuaria.

CONICET Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

FAUBA Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires.

INGEIS Instituto de Geocronología y Geología Isotópica.

INTA Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

IRAM Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

LabSPA Laboratorio de Suelos, Plantas y Ambiente.

MAGyP/SAGPyA Ministerio/Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca (Actualmente Ministerio de la Agroindustria).

OAA Organismo argentino de Acreditación.

RENAR Registro Nacional de Armas de la República Argentina.

SAMLA Sistema de Apoyo Metodológico a Laboratorios de Análisis de suelos, aguas, vegetales y enmiendas orgánicas.

SENASA Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria.

UNS Universidad Nacional del Sur.

Sección I: Pautas para la gestión de la calidad en laboratorios de análisis de suelos

1. Introducción

1.1. Definición de calidad

La ISO (en su norma 8402, complemento de ISO 9000), define la calidad como: "el conjunto de características de una entidad que le confieren la aptitud para satisfacer las necesidades establecidas o implícitas". La gestión de la calidad implica reunir y administrar todas las actividades destinadas a la producción de calidad por las organizaciones de varias clases.

La ISO 17025 es una norma de Calidad, la cual tiene su base en la serie de normas de Calidad ISO 9000. En esta norma se establecen los requisitos que deben cumplir los laboratorios de ensayo y calibración y se menciona como principal objetivo la acreditación de la competencia de los laboratorios, por las entidades regionales correspondientes.

En la Argentina el decreto 1474/94 reza "Créase el Sistema Nacional de Normas, Calidad y Certificación destinado a brindar instrumentos confiables a nivel local e Internacional para las empresas que voluntariamente deseen certificar sus sistemas de calidad, productos, servicios y procesos a través de un mecanismo que cuente con los organismos de normalización, acreditación y certificación, integrados de con las normas internacionales vigentes". Este decreto delega la normalización y la acreditación en el IRAM y el OAA, en ese orden.

La Norma IRAM análoga a la ISO 17025 es la 301 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración", vigente desde 5/9/2005. Esta norma es aplicada por estas entidades con el objetivo de demostrar que son técnicamente competentes y de que son capaces de producir resultados técnicamente válidos.

1.2. Aseguramiento y control de la calidad

De acuerdo con la ISO el **aseguramiento de la calidad (QA)** es: "la reunión de todas las acciones planificadas y sistemáticas necesarias para proporcionar confianza adecuada de que un producto, proceso o servicio satisfará los requisitos de calidad dados". En los laboratorios un programa de QA es necesario para documentar la incertidumbre analítica y promover confianza en los resultados

analíticos. Se puede dividir en dos etapas: **control de calidad (QC)** y **evaluación de calidad**. QC, parte importante de QA, se define como "las técnicas operacionales y actividades que sirven para satisfacer los requisitos de calidad." En el laboratorio incluye las prácticas que se emprenden específicamente para lograr resultados analíticos exactos y fiables. La evaluación de la calidad comprende los procesos de supervisar y documentar la efectividad del programa de QC.

Un buen programa de QC incluye documentación, entrenamiento y aplicación de buenas prácticas y procedimientos de laboratorio. Las técnicas y actividades involucradas en QC se pueden dividir en cuatro niveles operativos: 1. verificación de funcionamiento de los instrumentos. 2. verificación de la calibración o estandarización. 3. control de lote (muestra control, verificación de identidad). 4. control general (controles externos: muestras, programas de intercambio entre laboratorios de referencia).

En los primeros dos niveles es imprescindible una descripción completa de todos los procedimientos. Pequeñas diferencias en la toma de muestra, procesamiento y técnicas analíticas pueden causar diferencias muy grandes en los resultados finales. La descripción detallada de todos los pasos en la preparación de la muestra, extracto, calibración, preparación de la solución, paralelamente con la instalación, uso y mantenimiento de los instrumentos contribuye a minimizar la incertidumbre analítica. Los procedimientos de análisis deben tener la referencia bibliográfica, siempre que sea posible, de los métodos estándar publicados para demostrar la conformidad con normas e informar a clientes de la metodología exacta en uso. La descripción completa de los procedimientos se complementa con el conocimiento sobre los errores analíticos y los métodos para disminuirlos.

Un programa de QA agregará tiempo adicional, esfuerzo y costo a cualquier funcionamiento del laboratorio (aproximadamente 10-20 % de los costos totales de análisis debe ser gastado en QC). Este costo adicional debería compensarse ampliamente con las mejoras en la habilidad para identificar tempranamente los problemas y la modernización en el funcionamiento. Un QA efectivo también mejora la satisfacción del cliente con los resultados analíticos.

Se debe considerar cuidadosamente la relación costo-beneficio relativa de componentes o técnicas individuales del QC, antes de comenzar o llevar a cabo un programa de QA. La escala del programa de QA debe estar en proporción con la escala de funcionamiento del laboratorio y el uso final que se haga de los resultados analíticos. Las pautas de QA deben determinarse internamente dentro de cada laboratorio con la participación de todos los que trabajan en el mismo. En esencia la gestión de la calidad se puede considerar una versión moderna y más amplia del concepto de buenas prácticas de laboratorio.

1.3. Procedimientos operativos estándar - Definición y aplicación

Un aspecto importante de un sistema de calidad es trabajar de acuerdo con procedimientos operativos estándar (POE). Todo el proceso desde la toma de muestras hasta la elaboración de un informe debe ajustarse a una serie continua de POE. "Un POE es un documento que describe las operaciones regularmente recurrentes, relevantes a la calidad. El propósito de un POE es llevar a cabo las operaciones correctamente y siempre de la misma manera. Un POE es una instrucción obligatoria que debería estar siempre disponible en el lugar donde se realiza el trabajo. Nombres más específicos para distintos POE pueden ser protocolos, instrucciones, formularios, hojas de cálculo, todo estandarizado para evitar extraviar los registros.

En las experiencias de laboratorio de Fertilidad de suelos se aplican distintos POE, a saber:

- Medidas de seguridad.
- Métodos analíticos.
- Manejo de aparatos y equipos.
- Preparación de reactivos.
- Aseguramiento de la calidad.
- Registro de datos y elaboración de informes.

Los métodos analíticos utilizados en las experiencias de laboratorio de Fertilidad de suelos están basados en los propuestos por el SAMLA. Es una red de adhesión voluntaria y gratuita que nuclea a laboratorios, públicos y privados, vinculados a la actividad agropecuaria y su objetivo principal, paralelo al de la capacitación, es contribuir a mejorar la calidad de los análisis con el fin de lograr resultados confiables, y también, comparables entre sí, mediante la estandarización de normas y protocolos. Está integrada por 10 entidades (AACS, ALAP, AUDEAS, CONICET/INGEIS, FAUBA, INTA, IRAM, MAGyP, SENASA y Tecnoagro S.R.L.), sus representantes forman la Comisión Coordinadora que lo conducen y la sede de la Coordinación General está en el Ministerio de Agroindustria de la Nación. Para muchas de los procedimientos ya se cuenta con las Normas IRAM. En el Plan 2017, la Comisión Suelo para Uso Agropecuario del Convenio IRAM – SAGPyA ha agendado las normas de Calidad del suelo, que se detallan en la Tabla n.º 1.1.

1.4. Cuaderno de laboratorio

Cada operador del laboratorio debe tener un cuaderno personal en el que todas las observaciones, cálculos y otras acciones relacionadas con el trabajo se registren en tinta, no con un lápiz, para que no se borre o pierda. Las páginas deben estar previamente numeradas. Todos los registros deben conservarse incluso cuando hay correcciones, con una explicación de cuál fue el error. Periódicamente se puede revisar esta información y elaborar conjuntamente un registro de las fuentes de error, para programar acciones correctivas.

Tabla n.º 1.1. Normas IRAM en estudio y por estudiar referentes al suelo (uso agropecuario)

Número	En estudio	
29570-1	Determinación de fósforo extraíble en suelos. Parte 1 - Método Bray Kurtz 1 modificado (Extracción con solución de fluoruro de amonio – ácido clorhídrico)	REV
29571-3	Determinación de materia orgánica en suelo. Parte 3 - Determinación de carbono orgánico oxidable por mezcla oxidante fuerte, micro escala	CGN
29572.	Determinación de nitrógeno en suelo por el método de Kjeldahl modificado	DP
29573	Extracción de amonio, nitrito y nitrato en muestras de suelo	DP
29574	Determinación de pH en suelo para uso agropecuario	DP
29575	Determinación de azufre inorgánico (sulfato) extraíble en suelos	DP
29576-1	Determinación de nitrógeno inorgánico. Parte 1 – Método de destilación	ANT
29576-2	Determinación de nitrógeno inorgánico por colorimetría. Parte 2 - Determinación de nitratos y nitritos por diazotación con Snedd	ANT
29577-1	Capacidad de intercambio catiónico y cationes básicos intercambiables. Parte 1 - Extracción con solución de acetato de amonio pH 7	ANT
29579	Determinación de la conductividad eléctrica en suelos de uso agropecuario	DP
29580	Determinación de humedad del suelo	ANT
Por estudiar		
29581	Determinación de la textura del suelo	REV

(DP) significa que se trata de un documento cuya consideración técnica fundamental se ha completado y se encuentra sometido a la opinión pública de los sectores interesados.

(REV) significa que se trata de una norma en vigencia que está en revisión.

(ANT) significa que se están reuniendo antecedentes sobre ese tema.

(CGN) indica que se trata de un documento cuyo estudio se ha completado, restando tan sólo su análisis por el Comité General de Normas.

2. Instalaciones y seguridad

2.1. Instalaciones

Cuando se organiza el laboratorio, es necesario tener en cuenta la distribución de áreas de trabajo a fin de crear un ambiente satisfactorio para los operadores y adecuado para los equipos instalados. La gran mayoría de los equipos tiene un rango óptimo de temperaturas dentro del cual está asegurado su funcionamiento correcto. Estas normas se adecuan a las posibilidades de funcionamiento del laboratorio donde se realizan las experiencias de Fertilidad de Suelos, ya que éste está ubicado en un edificio existente. El manejo de recepción de muestras, procesamiento y etiquetado está separado del lugar en donde se realizan los análisis.

2.2. Seguridad

2.2.1. Equipamiento

El uso de equipos por parte de los estudiantes es supervisado por los docentes del curso.

2.2.2. Productos químicos, reactivos y gases

Existen normas de seguridad para el almacenamiento y utilización de los productos químicos. Para las experiencias de Fertilidad de Suelos, los productos químicos son almacenados por los docentes en droguerías y laboratorios correspondientes y se llevan al laboratorio previamente a la realización de la experiencia.

2.2.3. Gestión de residuos

Se optimiza la gestión de residuos con el fin de proteger la salud de los estudiantes, del personal y de la comunidad en general, promoviendo el cuidado del medio ambiente. Dentro del material usado en el laboratorio se encuentra, normalmente, una cantidad variada de reactivos de diferente peligrosidad para el medio ambiente que no deben eliminarse directamente en la pileta.

- 1) **Suelo:** luego del análisis la alícuota de suelo utilizada se coloca en una botella de boca ancha y se lava el recipiente que la contiene varias veces con pequeñas porciones de agua de canilla. Se deja decantar el contenido de la botella y se elimina el sobrenadante.
- 2) **Reactivos químicos:** los residuos químicos líquidos se desechan en bidones de polietileno rotulados, con tapas de buen cierre que provee la institución. Los reactivos deben volcarse en forma lenta y el recipiente colector no debe llenarse totalmente solo hasta sus tres cuartas partes.

En el laboratorio se colocan recipientes colectores rotulados donde se vuelcan las soluciones utilizadas en las siguientes determinaciones: Carbono fácilmente oxidable; Fósforo disponible y Boro disponible.

Los bidones son quitados periódicamente por personal afectado a esta tarea y trasladados hasta el depósito destinado para los residuos. Posteriormente son retirados por una empresa contratada para su transporte y disposición final.

2.2.4. Reglas generales para observar

Los empleados de un laboratorio deben recibir entrenamiento sobre la seguridad en el mismo. En las experiencias de laboratorio de Fertilidad de Suelos todos los participantes deben seguir las normas de seguridad indicadas por los docentes y carteles exhibidos.

Entre las reglas generales se citan:

- Mantener el orden y la limpieza: limpiar cualquier derrame inmediatamente.
- Observar los equipos cuando están en funcionamiento, no abrir nunca una tapa de la centrífuga hasta que la máquina haya parado completamente.
- Tomar nota de los carteles que indican que hacer en una emergencia (fuego, derrame, etc.).
- Material de vidrio astillado o roto. Disponer en recipientes especialmente marcados.
- Protección personal en el laboratorio. Los estudiantes deben proveer para su uso individual: guardapolvo (o una remera o camisa amplia) para cubrir la ropa y protegerse el cuerpo, calzado adecuado (no sandalias), guantes de látex descartables, una propipeta (no pipetear con la boca o soplar pipetas).

- Se les provee un barbijo para el procesamiento de las muestras.
- Se advierte que los usuarios de contacto deben utilizar siempre gafas protectoras con blindajes laterales.
- Los ácidos, hidróxidos y otros reactivos líquidos peligrosos deben trasladarse en recipientes plásticos.
- Al diluir, agregar siempre el ácido al agua.
- Leer las etiquetas antes de abrir un envase.

3. Materiales: aparatos, reactivos y muestras

3.1. Introducción

Las herramientas utilizadas para el análisis se clasifican en:

- Material para medición primaria (pipetas, buretas, balanzas, etc.). Los estudiantes disponen de material de vidrio asignado a cada comisión.
- Aparatos para medición analítica.
- Reactivos.
- Misceláneas (centrifuga, heladera, estufas, agitador etc.).

3.2. Mantenimiento de equipos

Un técnico de planta del Departamento de Agronomía, que colabora con las experiencias de laboratorio, verifica periódicamente el buen funcionamiento de los aparatos para medición analítica.

3.3. Reactivos

3.3.1. Productos químicos

Existen en las droguerías diferentes tipos de productos químicos: para análisis (p.a.), analíticos (AR), Reagent grade (GR) y Comerciales. De acuerdo al trabajo a realizar será la elección del mismo.

3.3.2. Soluciones estándar y otros reactivos

Pasos en la preparación de un volumen (V) dado de una solución de una concentración determinada:

- Pesar la muestra en la balanza apropiada.
- Disolver el sólido pesado (solute) en un vaso de precipitado en un volumen de agua destilada menor al que se desea obtener.
- Transvasar la solución con ayuda de un embudo y varilla a un matraz aforado (V). La transferencia de la solución se completa enjuagando el vaso, embudo y varilla con agua destilada.
- Agregar agua destilada hasta su marca o aforo.
- Tapar y mezclar invirtiendo varias veces el matraz.

- Transvasar al recipiente adecuado.
- Rotular.

Algunas consideraciones a tener en cuenta durante la preparación de las soluciones:

- El frasco que contiene el producto no debe estar destapado innecesariamente porque esto posibilita la entrada de sustancias extrañas o gases. Los tapones deben permanecer al lado del recipiente.
- No se debe introducir pipetas de un frasco a otro, sino dejar la que se está usando en el mismo.
- El recipiente donde se guarda la solución debe estar rigurosamente limpio y no necesariamente seco. En todos los casos se enjuaga con pequeñas porciones de la solución a transferir (tres veces por lo menos) y se desecha.
- El recipiente elegido depende de la solución a guardar, se recuerda que debe ser de plástico, para los hidróxidos y fluoruros y de color oscuro o ámbar para las soluciones que se descomponen por acción de la luz.
- Las soluciones preparadas se deben identificar mediante una etiqueta escrita en forma clara. En la misma debe constar el nombre de la solución, concentración, fecha de preparación e iniciales de quien lo preparó. Puede figurar el destino de la misma.
- Al volcar los recipientes que contienen la solución el rótulo debe quedar debajo de la palma de la mano para evitar el deterioro del mismo.

3.4. Muestras

El laboratorio debe exigir un correcto envasado, etiquetado y administración de muestras antes de que lleguen al laboratorio. Esto facilita mucho el procesamiento en el laboratorio y reduce el riesgo de errores y confusión. Debe hacerse todo lo posible para evitar que las muestras se intercambien accidentalmente, contaminen (bolsas rotas), pierdan su identificación (es decir, su etiqueta o número). Tener en cuenta las consideraciones hechas en la Sección II, 1-A.

4. Herramientas estadísticas básicas

4.1. Introducción

Es inevitable cometer errores en la labor analítica. Por este motivo un aspecto importante del control de calidad es la detección de errores aleatorios y sistemáticos. Se dispone para este fin de una multitud de diferentes herramientas estadísticas. En este curso aplicaremos las más sencillas.

4.2. Definiciones

4.2.1. Error

El error es el término utilizado para cualquier divergencia del resultado con respecto al valor "verdadero o real".

4.2.2. Exactitud y precisión

En un método analítico, exactitud y precisión se confunden muchas veces.

Exactitud: se relaciona con la proximidad del valor obtenido del valor real, verdadero o correcto o sea cuan alejado está de él. Se calcula estableciendo el error porcentual. La exactitud de resultados analíticos puede documentarse analizando materiales de referencia primarios cuyos resultados son conocidos, como se explica más adelante en 5.4 (tipos de material utilizado).

Precisión: se refiere a la concordancia de las mediciones entre sí o sea su reproducibilidad. La precisión de resultados analíticos puede documentarse a través de la repetición de muestras rutinarias o por análisis rutinario de muestras de control internas.

4.2.3. Errores analíticos

Estos pueden afectar tanto la exactitud como la precisión de los resultados. Los errores pueden ser de dos tipos: a) Determinados o sistemáticos y b) indeterminados o accidentales.

4.2.3.1. Errores determinados:

Errores de instrumentos y debido a reactivos. Entre estos se incluyen: no controlar el cero de la balanza antes de pesar; uso de material de vidrio sin aforar o calibrar cuando corresponde; dejar recipientes destapados cuando no se usan, por ej. el hidróxido de sodio se carbonata al aire; colocar o guardar reactivos en recipientes no adecuados, por ej. el hidróxido de sodio debe guardarse en recipientes de polietileno (esta solución ataca el vidrio y lo disuelve).

Errores operativos: se deben al laboratorista que realiza los análisis, cuando no tiene la experiencia suficiente o es descuidado, por ej. dejar recipientes destapados, usar balanzas sin calibrar, no conocer precisamente el cambio de coloración de un indicador, no pasar cuantitativamente una extracción o precipitado, etc.

Errores personales: tienen origen en la inhabilidad constitucional de un laboratorista para hacer ciertas operaciones, por ejemplo, en una titulación no ver bien el punto final de la misma o detenerla cuando la bureta indica el valor de volumen leído anteriormente.

Errores de método: ocurren cuando se aplica un método incorrecto. Son inherentes al método y no importa la habilidad del operador.

4.2.3.2. Errores indeterminados:

Son pequeñas diferencias que existen en las mediciones efectuadas por el mismo operador y que el analista no puede controlar. Son errores aleatorios y se analizan mediante estadística. Estos errores son muy importantes en laboratorios que analizan materiales sujetos a grandes variaciones intrínsecas, como es el caso de las muestras de suelo.

4.2.3.3. Métodos para disminuir errores determinados

- a) Calibración de instrumentos: para asegurar mediciones tan exactas como es posible los científicos calibran sus instrumentos, calibrar quiere decir comprobar las instrucciones de un

aparato. El instrumento se puede comparar con otro que se conozca sea correcto o probar su exactitud midiendo una muestra conocida. La exactitud y la precisión dependen tanto del instrumento como de la destreza de la persona que lo usa.

- b) Determinaciones en blanco: una práctica del laboratorio, a menudo desestimada, es la inclusión de blancos. Uno o más recipientes sin muestra se someten al proceso completo con todas las soluciones extractivas y reactivos agregados. La solución final se analiza de la misma manera y para el mismo analito que para las soluciones de las muestras reales. Los blancos pueden intercalarse a intervalos regulares o solo en ocasiones. Estos cuantifican la contribución de recipientes, reactivos y el ambiente del laboratorio a las concentraciones elementales de las soluciones finales. Cualquier valor significativo y consistente se resta de la concentración de la solución valorada para cada uno de los analitos en las muestras corridas en asociación con el blanco. Esta sustracción corrige las fuentes sistemáticas de contaminación, no errores del azar. Los blancos también pueden usarse para calcular el límite de detección de un elemento.
- c) Duplicados en paralelo: se realizan determinaciones por duplicado o triplicado o tantas veces como sea necesario, por ej. en las determinaciones fotocolorimétricas de P y B.
- d) Determinaciones en paralelo con muestras de referencia: se efectúa una determinación en paralelo en las mismas condiciones experimentales pero empleando un material de referencia o control de composición conocida, semejante a la muestra incógnita (ver Sección I, 5.4).
- e) Registro de errores: una herramienta de gran valor en cuanto a la solución de problemas del laboratorio es llevar un registro de los errores identificados a lo largo del tiempo que pueden ser inherentes a un proceso o aparato específico. Un registro de estas características también promueve continuidad dentro de un grupo de técnicos, beneficiando particularmente a los nuevos empleados.

4.3. Estadística básica

4.3.1. Muestra - población

En estadística una población, también llamada universo, es el conjunto de elementos de referencia sobre el que se realizan las observaciones. Cuando resulta imposible o impracticable examinar una población completa, se estudia una muestra. En estadística, una muestra es un subconjunto de casos o individuos de una población estadística. Cualquier grupo finito de esas observaciones puede ser considerado como una muestra extraída de esa población. Evidentemente, estas inferencias sólo tienen valor en el caso de que la muestra sea representativa de la población (ver Sección II, 1-A).

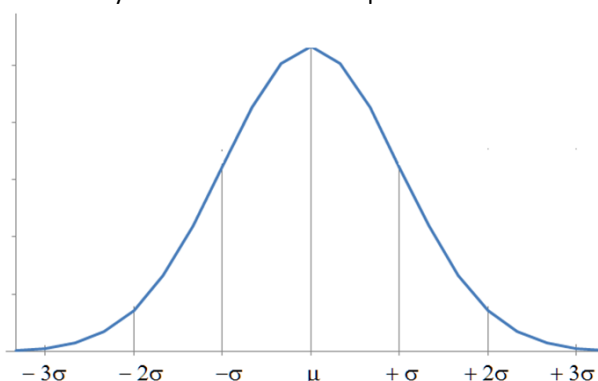
4.3.2. Distribución normal - media - variancia - desvío estándar

La distribución normal o de Gauss es una de las distribuciones de frecuencia más importantes en la aplicación de la estadística. Esta distribución es útil en la aproximación de muchos fenómenos de la agricultura, la industria, y la psicología, entre otros. La curva normal representa una población que queda definida con la media (μ) y con la variancia (σ^2), que mide la dispersión con respecto a la media. Su apariencia física es la de una curva campanular, referida siempre a un sistema de coordenadas, simétrica y asintótica con respecto al eje de las x. Su punto máximo está en la media (μ) y su amplitud depende del

desvío estándar (σ). Dos veces el desvío estándar en valor absoluto respecto de la media encierra un área del 95 %. Esto indica que el 95% de la población está en ese intervalo y solamente el 5 % se encuentra fuera del mismo. Tres veces el error estándar con respecto a la media, encierra un área del 99 % (Figura n.º 4.1).

A través de la media (\bar{Y}) y el desvío estándar de la muestra (DE) se estiman μ y σ de la población respectivamente. El DE mide la variabilidad de los datos. Cuanto menor sea DE, los datos estarán distribuidos más regularmente alrededor de \bar{Y} . Por esto al analizar varios conjuntos de datos se preferirá aquel que tenga un DE de menor valor porque indica mayor homogeneidad del conjunto.

Fig. n.º 4.1. Distribución normal media y desvío estándar de la población



4.3.3. Coeficiente de variación (CV)

Es el cociente entre el DE y el \bar{Y} . Se lo multiplica por 100 para expresarlo en porcentaje. Se expresa como un n.º independiente de la unidad de medida y por lo tanto resulta útil para la comparación entre poblaciones diferentes. La calificación de un CV como alto o bajo depende del problema en particular.

En la Tabla n.º 4.1 se exponen las fórmulas de cálculo para una muestra.

Tabla n.º 4.1. Cálculo de media, desvío estándar y coeficiente de variación de una muestra

Media	$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$
Desvío estándar	$DE = \frac{\sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2}}{(n-1)}$
Coeficiente de variación	$CV\% = \frac{100 DE}{\bar{y}}$

Y_i : valor de cada observación, n: número de observaciones.

4.3.4. Variables fijas y aleatorias

Una "variable fija" es la que se supone medida sin error. Los valores de una variable fija en un estudio son los mismos que en otro estudio, por ej. las dosis de fertilizante aplicadas en dos experimentos idénticos.

En probabilidad y estadística, una variable aleatoria (o estocástica) es aquella cuyo valor está sujeto a variaciones debidas al azar. Los valores de una variable aleatoria provienen de una población mucho mayor de posibles valores, con cierta distribución.

4.3.5. Correlación y regresión

La correlación es una medida del grado de asociación por la cual, las variables aleatorias varían conjuntamente. Dicha relación se mide por medio del coeficiente de correlación que se designa por "r". Este coeficiente es independiente de las unidades de medida de las variables y por lo tanto es un valor absoluto. El valor de "r" puede variar entre -1 y 1, pasando por valor 0. Cuando $r = 0$ no existe correlación. Cuando $r = 1$ indica una correlación lineal directa perfecta. Cuando $r = -1$ indica una correlación lineal inversa perfecta. Un método gráfico para comprobar una correlación es el de Cate y Nelson, aplicado para la calibración de análisis de suelos. El término correlación también se usa específicamente en fertilidad de suelos para aludir a la relación entre el contenido de un nutriente en planta y el extraído por una solución extractiva.

La regresión lineal estudia la dependencia de una variable ("y") con respecto a otra variable ("x"). Es decir que permite establecer cómo varía "y", en promedio, cuando "x" varía en una unidad de medida. La "y" se llama variable dependiente y la "x", independiente, predictiva o regresora. En un diagrama de dispersión la variable "x" se ubica en el eje de las abscisas y cada medición de "y" se indica por un punto sobre la "x" correspondiente. La mejor recta que sirva como eje a los puntos trazados será aquella que esté ubicada de tal manera, que la distancia de cada uno de los puntos con respecto a la recta sea la mínima posible. El método utilizado para este fin se denomina método de los mínimos cuadrados. Un ejemplo de regresión es el utilizado para construir una curva de calibración (ver Sección II, 4 y 5). La variable independiente ("x") es fija porque corresponde a las concentraciones conocidas de soluciones y la absorbancia ("y") es aleatoria.

5. Calidad en los procedimientos analíticos

5.1. Introducción

Un aspecto relevante de QC incluye la calibración, el uso de blancos y el informe de resultados. QC debe detectar tanto los errores sistemáticos como los aleatorios.

5.2. Curvas de calibración

5.2.1. Principio

Para muchas técnicas se deben construir curvas de calibración. La técnica es simple y consiste en graficar la respuesta de un instrumento en función de la concentración de una serie de muestras con concentración conocida del analito. En la práctica estas son soluciones de compuestos químicos puros dispersados en una matriz que se corresponda con la de las muestras incógnito. Por convención, el gráfico de calibración siempre se traza con la concentración de los estándares en el eje "x" y la lectura de la respuesta del instrumento en el eje "y". Las incógnitas se determinan por interpolación, no por extrapolación.

5.2.2. Construcción y uso

Aun es habitual trazar las curvas de calibración manualmente, de acuerdo al "mejor ajuste" visual. Con este fin, se utiliza un pistolete si la relación no es lineal. Para un ajuste más preciso se hace la regresión correspondiente, empleando por ejemplo la hoja de cálculo de EXCEL.

5.2.3. Estándares independientes

Algunas técnicas exigen la medición de un estándar independiente como en la Sección II, 3-A. Si el resultado de esta medición se desvía de manera alarmante del valor correcto o esperado (por ejemplo, un desvío mayor al 5 %), se indica la inspección.

5.2.4. Medición de un lote

Después de la calibración del instrumento para el analito, se mide un lote de muestras de prueba. Idealmente, la respuesta del instrumento no debe cambiar durante la medición (deriva o desplazamiento). En la práctica esto sucede solamente durante un período limitado de tiempo o número de mediciones y se requiere recalibrar. La frecuencia de recalibración durante la medición varía ampliamente dependiendo de la técnica, instrumento, analito, solvente, temperatura y humedad.

5.3. Blancos

Una determinación en blanco es un análisis de una muestra sin el analito o un análisis sin una muestra, es decir, pasando por todas las etapas del procedimiento con los reactivos solamente. Podemos tener dos tipos de blancos uno para todo el sistema o método y otro para mediciones que son parte del procedimiento (Sección II, 7-B).

5.4. Tipos de material utilizado

5.4.1. Material de referencia certificado (material primario)

Este se define como "material, caracterizado por un procedimiento metrologicamente válido para una o más propiedades especificadas, acompañado por un certificado que proporciona el valor de la propiedad especificada, su incertidumbre asociada y una declaración de la trazabilidad metrologica de referencia". El análisis de estos materiales es considerado la manera más imparcial de documentar la exactitud en un programa de QA. Un patrón adecuado debe tener el mismo analito y matriz que las muestras a analizar, por ejemplo, arsénico (analito) en agua (matriz). Se trata de materiales bastante caros y típicamente de volumen limitado.

Es imposible contar con material certificado para suelos porque esta matriz es física y químicamente muy heterogénea y las concentraciones certificadas en los patrones corresponden a las totales y no a las disponibles o extraíbles, de acuerdo con la metodología de análisis de suelos.

5.4.2. Material de referencia secundario

En un material de referencia secundario, los valores de una propiedad están determinados con precisión por un número de laboratorios (con un método declarado), y van acompañados de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

Pueden proceder de un programa interlaboratorio. En este caso submuestras tomadas de un volumen homogeneizado de suelo se envían a todos los laboratorios que participan y son analizadas por métodos y protocolos específicos. Así se obtienen resultados de análisis de suelos para los cuales no hay posibilidades de usar un material de referencia certificado. Se determina el promedio y el desvío estándar para cada analito y cada método basado en los datos enviados por los laboratorios participantes. Si bien esto no constituye un certificado de análisis, los promedios de valores obtenidos por varios laboratorios pueden ser considerados más cercanos al valor "verdadero" que los resultados individuales.

5.4.3. Muestra control interna

Esta es una muestra control interna para la cual se han determinado una o más propiedades por el propio laboratorio, en ocasiones con colaboración de otros laboratorios. Como todos (o casi todos) los resultados analíticos se derivan internamente, una muestra control interna sólo puede ser usada para chequear la precisión. En las experiencias de laboratorio de Fertilidad de Suelos se utiliza una muestra de control interna para chequear la calidad de los resultados obtenidos.

5.4.4. Muestra incógnita

Es el material a ser analizado. En las experiencias de laboratorio de Fertilidad de Suelos se analizan muestras de suelo extraídas a profundidad 0-12 cm, y una fracción de esas muestras separada por tamizado húmedo. La determinación de nitrógeno inorgánico se realiza en muestras tomadas a 0-30 y 30-60 cm.

5.4.5. Muestra "ciega"

Es la muestra con contenido conocido del analito, que es insertada por el jefe del laboratorio en lotes. Los técnicos de laboratorio desconocen su verdadera procedencia y la analizan como si se tratara de una muestra incógnita.

6. Control de calidad interno de los datos

6.1. Sistema Internacional de unidades y notación científica

El Sistema Internacional de Unidades (SI), también denominado sistema internacional de medidas, es el sistema de unidades más extensamente usado. Las unidades se clasifican en a) básicas o fundamentales (siete en total) y b) derivadas, que son el resultado de combinar las básicas. Presentamos a continuación las utilizadas en los cursos de Fertilidad de suelos (Tabla n.º 6.1).

Tabla n.º 6.1. Algunas unidades básicas y derivadas del SI con sus símbolos

Magnitud (propiedad) física	Unidades básicas	Símbolo
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Cantidad de sustancia	mol	mol
Unidades derivadas		
Superficie	metro cuadrado	m ²
Volumen	metro cúbico	m ³
Masa en volumen [Densidad, (δ)]	kilogramo por metro cúbico	kg·m ⁻³

Masa y peso son dos conceptos físicos bien diferenciados, aunque en el habla cotidiana, el término “peso” se utiliza a menudo erróneamente como sinónimo de masa. La propia Real Academia Española reconoce esta confusión en la definición de «pesar»: “Determinar el peso, o más propiamente, la masa de algo por medio de la balanza o de otro instrumento equivalente”. Existen otras **unidades en uso que no se encuentran dentro del SI (Tabla n.º 6.2).**

La densidad también se puede expresar en las siguientes unidades:

- gramo por centímetro cúbico (g cm⁻³) o gramo por mililitro (g mL⁻¹), que equivale a g cm⁻³. (La densidad del agua es aproximadamente 1 kg L⁻¹ · 10³ g dm⁻³ = 1 g cm³ = 1 g mL⁻¹).
- kilogramo por litro (kg L⁻¹) o kilogramo por decímetro cúbico (kg dm⁻³).
- megagramo por metro cúbico (Mg m⁻³) o tonelada por m³ (t m⁻³).

Tabla n.º 6.2. Unidades en uso fuera del Sistema Internacional

Unidades	Nombre	Símbolo	Valor en unidad SI
litro	L	L	1 L = 1 dm ³ = 10 ⁻³ m ³
tonelada	t	T	t = 10 ³ kg
megagramo	Mg	Mg	1 Mg = 1 t
hectárea	ha	ha	1 ha = 10 ⁴ m ²

Reglas de escrituras de nombres y símbolos de las unidades del Sistema Internacional

- En general los símbolos de las unidades se escriben en minúsculas, pero, si el nombre de la unidad deriva de un nombre propio, la primera letra del símbolo es mayúscula. El nombre de la unidad propiamente dicha comienza siempre por una minúscula, salvo si se trata de la primera palabra de una frase o del nombre “grado Celsius”, por ej.: kelvin (K), pascal (Pa), joule (J), faraday (F), etc.
- Los símbolos de las unidades quedan invariables en plural, por ej.: 4,5 g, 13 kg, etc.
- Los símbolos de las unidades no están seguidos por un punto, salvo si se encuentran situados al final de una frase, por ej.: gramo (g), litro (L), metro (m), kilogramo (kg), etc.

Temperatura:

El grado Celsius (centígrado) indica la temperatura celsius cuyo símbolo es °C donde el símbolo ° (grado) y la letra C forman un conjunto, se indica con t minúscula, por ej.: t = 25 °C.

Para la temperatura en kelvin (K) nótese la ausencia de grado en el nombre y en el símbolo, se indica con T mayúscula, por ej.: T= 293 K

Volumen:

Dado que la medida de volumen es una medida de longitud elevada al cubo, la unidad del SI derivada es el m³ (10³ L). Una unidad de volumen común que no pertenece al SI es el litro (L), que es igual a 10³ mL (1000 mL) y donde 1 mL= 1 cm³.

Presión:

La unidad de presión (derivada) del SI es presión= newton m⁻² y se mide en pascal (Pa).

Una atmósfera (atm)= 760 mmHg= 1,01325 · 10⁵ Pa= 1013,25 hPa.

La medición de variables químicas y físicas implica frecuentemente usar números muy grandes o muy pequeños. El mejor procedimiento para representarlos es la notación científica: se usa una sola cifra de parte entera y se multiplica a continuación por 10 elevado al exponente que le corresponda. Es decir las expresiones toman la forma de **m 10^e** donde **m**: número del 1 al 9 y **e**: exponente. El exponente representa los lugares que se corre la coma, si la coma decimal se corre hacia la izquierda, **e** es positivo, si se corre hacia la derecha, **e** es negativo. Procediendo de esta manera se logra economía en el espacio ocupado por los números y se evita contar las cifras.

Los siguientes son ejemplos de transformaciones a la notación científica:

a) 123= 1,23 · 10²; b) 0,00000000123= 1,23·10⁻⁹

Para la **adición y sustracción** (suma y resta) de números exponenciales, primero se escribe cada una de las cantidades con el mismo exponente y luego se suman o restan los números (m). La parte exponencial (e) permanece constante, por ejemplo: (7,4 · 10³) + (2,1 · 10³) = 9,5 · 10³

Para **multiplicar** números exponenciales se multiplican los números (m) y suman los exponentes (e) y para **dividir**, se dividen los números (m) y se restan los exponentes, como se detalla en los siguientes ejemplos:

a) Multiplicación: (4,0 · 10⁴) · (2,0 · 10²) = 8,0 · 10⁶

b) División:

$$\frac{4,0 \cdot 10^4}{2,0 \cdot 10^2} = 2,0 \cdot 10^2$$

6.2. Cifras significativas

El valor numérico de toda medida experimental es aproximado. La exactitud de la medida depende del instrumento usado, del método seguido y del observador. Los científicos consideran que de las cifras que representan el resultado de una medición (por ej. 182 cm) son más exactas las anteriores que la última, cuyo valor se califica como dudoso. Las cifras exactas junto con la dudosa se llaman cifras significativas (cs) y son consideradas como el número de cifras que tienen significado práctico o sea son los dígitos de una cantidad medida o calculada. Al contar las cs se sobreentiende que la última es insegura, dudosa o incierta.

Guía para determinar la cantidad de cs que hay en un número:

- Cualquier dígito diferente de cero es una cs, por ej.: 845 cm tiene tres cs y 1,234 kg tiene 4 cs.
- Los ceros ubicados entre dígitos distintos de cero son cs, por ej.: 606 cm tiene tres cs.
- Los ceros a la izquierda de un dígito diferente de cero no son cs. Solo se usan para indicar el lugar de la coma decimal, por ej.: 0,08 L tiene una sola cs y 0,00042 L tiene dos cs.
- Para números sin coma decimal, los ceros que están después del último dígito diferente de cero pueden ser o no significativos. Para saber la cantidad correcta de cs se debe contar con mayor información, por ej.: 400 cm puede tener una, dos ó tres cs. La cantidad de cs se define, en casos como este, utilizando notación científica: $4 \cdot 10^2$ para una; $4,0 \cdot 10^2$ para dos y $4,00 \cdot 10^2$ para tres cs.
- Los números que se obtienen por conteo y los números en las definiciones son exactos y se considera que tienen infinita cantidad de cifras significativas por lo tanto **nunca limitan la cantidad de cifras significativas en un cálculo**, por ej.: 6 sillas, 8 personas y la definición del cm como 10^{-2} m.

6.3 Reglas para el manejo de cifras significativas en los cálculos

Adición y sustracción: El resultado final no puede ser más exacto que aquel que tiene mayor error absoluto o sea aquel que tiene menos cifras decimales (número mínimo de cs a la derecha de la coma decimal), por ej.: $7,143 + 1,1 = 8,243 = 8,2$

El número de cs del resultado de la operación del ejemplo anterior (8,243) se debe aproximar, en este caso, a una sola cs luego de la coma decimal (8,2), ya que no puede ser más exacto que el número que tiene mayor error absoluto (menos decimales) que es 1,1.

Multiplicación y división: El número de cs del resultado de un producto o cociente no debe ser más exacto que el número con menos cs en las cantidades originales, por ej: en el caso del producto $2,8 \cdot 4,5039$, el resultado (12,61092) debe expresarse con dos cs (13), que es el número de cs de 2,8.

Redondeo de números

Para adecuar la cantidad de dígitos en un número a las cifras significativas que corresponden (por ejemplo el promedio de varias mediciones) debe procederse de la siguiente manera:

- a) Si la cifra eliminada es inferior a 5, la cifra anterior no se altera o sea queda como está.

Ejemplo: Si se quiere expresar el número 4,8721 con 3 cs quedaría como 4,87.

- b) Si la cifra eliminada es superior a 5 se incrementa en una unidad (se le suma 1) a la cifra anterior.

Ejemplo: Si al resultado 4,8721 se lo quiere expresar con dos cs quedaría como 4,9.

- c) Si la cifra eliminada es 5 se debe observar la cifra anterior, si esta es número par, conserva su valor y si es número impar, se incrementa en una unidad (se le suma 1).

Ejemplos: Si se desean aproximar los siguientes números a dos cs: a) 3,35 resultaría 3,4 y b) 3,45 quedaría 3,4.

La aproximación de números se utiliza para cálculos de un solo paso. Los resultados de los cálculos siempre se deben aproximar a la cantidad correcta de cs.

Cálculos en cadena

Para cálculos en cadena o sea cálculos de más de un paso, se puede proceder de dos maneras. Por ejemplo:

Método 1: Se aproxima el resultado intermedio (C) al número de cs que corresponde y luego el resultado final.

$$\text{Ejemplo: } 3,66 \cdot 8,45 = 30,927 = 30,9$$

$$30,9 \cdot 2,11 = 65,2$$

Método 2: Se aplica cuando se realizan las operaciones en cadena con una calculadora, donde no se aproxima el resultado intermedio (C) y si se aproxima el resultado final.

$$\text{Ejemplo: } 3,66 \cdot 8,45 = 30,93$$

$$30,93 \cdot 2,11 = 65,25597 = 65,3$$

6.4. Preparación de una muestra control

Se debe seleccionar un sitio para la recolección de material adecuado y suficiente. La cantidad de material a recogerse (desde un par de kilos a 100 kilos o más) depende de la cantidad de la muestra que se planea utilizar, del material, la estabilidad esperada y la cantidad que puede ser manejada durante la preparación. Se debe homogeneizar la muestra cuidadosamente, hacer las determinaciones de rutina como mínimo diez veces y tabular los resultados obtenidos en las diferentes determinaciones. Para cada determinación se obtiene la media, el desvío estándar (DE) y el coeficiente de variación.

En el caso de que ocurran resultados discrepantes dentro de las determinaciones, al punto de elevar el coeficiente de variación al 20%, esas determinaciones deberán ser rechazadas y deberán hacerse otras repeticiones. Con todo debe tenerse en cuenta que a veces grandes variaciones desde el punto de vista matemático o estadístico son despreciables desde el punto de vista agronómico. Por ej., en dos determinaciones de Mg intercambiable de un suelo que presenten valores de 0,1 y 0,2 cmol kg^{-1} , la segunda tiene con relación a la primera una variación del 100%; no obstante, en la fertilidad de suelo, ellas son semejantes y representan valores extremadamente bajos de saturación con Mg. Es necesario, por lo tanto, adecuar los fundamentos de la estadística a la realidad del análisis de suelo.

Es conveniente utilizar varias muestras de control diferentes. Se recomienda, además, que esas muestras representen un amplio espectro de valores para las diversas determinaciones, semejantes a los encontrados en las muestras de los clientes.

6.5. Gráficos de control

En cada lote de muestras incógnita se analiza al menos una muestra control y el resultado se grafica en el gráfico de control del atributo y la muestra de control que corresponde. La construcción básica de este cuadro de Control o gráfico x se muestra en la Fig. n.º 6.1. La media y desvío estándar (D.E) de la población se estiman a partir de los calculados para la muestra (ver Tabla n.º 4.1). El gráfico muestra la relación asumida de la distribución normal de los datos alrededor de la media.

La interpretación y uso práctico de gráficos de control se basa en una serie de normas derivadas de las estadísticas de probabilidad de la distribución normal. El supuesto básico es que cuando un resultado de control cae dentro de una distancia de 2 DE de la media, el sistema está bajo control y los resultados de toda la tanda de muestras incógnitas analizadas pueden ser aceptados. Un resultado de la muestra control más allá de la distancia de 2 DE de la media es una señal de que algo es incorrecto y el análisis de toda la tanda debe repetirse una vez que se ha detectado el origen del error. Estos conceptos se simplifican en la Fig. n.º 6.2 con la definición de fajas ideal, de precaución y de rechazo

6.6. Reglas para el control de calidad interno

Cuando se utiliza la muestra control junto con un lote de muestras incógnitas, las desviaciones con respecto a la faja ideal reflejan posibles errores analíticos que han ocurrido en los análisis de una tanda de muestras. Un resultado en la faja de precaución debe considerarse como una advertencia. Las reglas de rechazo de toda la tanda analizada se aplican cuando la muestra de control interno dio resultados poco probables, entre éstos se consideran:

- un resultado en la faja de rechazo.
- dos resultados sucesivos en la misma faja de precaución.
- 6 – 10 (según laboratorio) resultados del mismo lado de la media.
- cualquier patrón definido de tendencia de los resultados.

Fig. n.º 6.1. Grafico x y proyección de una curva normal

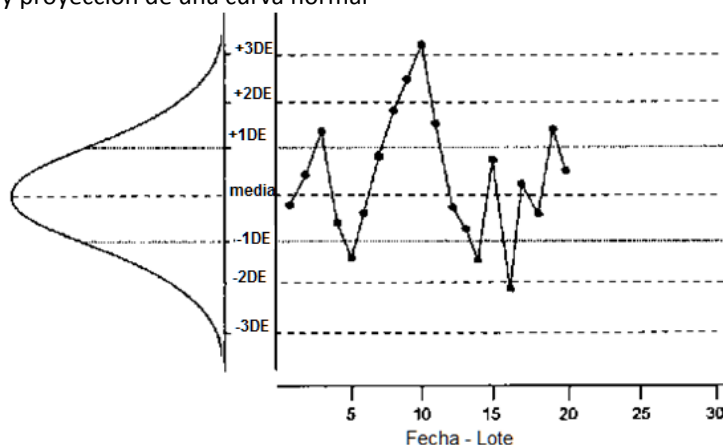
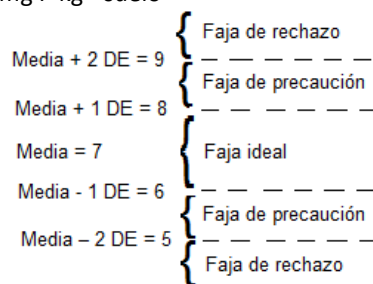


Fig. n.º 6.2. Ejemplo de fajas ideal, de precaución y de rechazo para el análisis de P disponible en una muestra control interna. Valores expresados en mg P kg⁻¹ suelo



6.7. Acciones correctivas

Cuando el control de calidad detecta un error, deben tomarse medidas correctivas. El error puede ser reconocido fácilmente como un simple error en el cálculo o un error de tipeo (punto decimal). Si este no es el caso, entonces debe realizarse una investigación sistemática. Esto incluye la comprobación de la identificación de la muestra, normas, productos químicos, pipetas, dispensadores, material de vidrio, procedimiento de calibración y equipos.

6.8. Control individual de la calidad de los resultados

Además del control de calidad realizado a través del análisis de muestras de control intercaladas con las muestras desconocidas es conveniente la realización de un examen individual de los resultados de cada determinación hecha en el laboratorio. Este examen, tiene como objeto detectar errores no sistemáticos, ocasionales, que ocurren en una o algunas muestras de una bandeja, debido a contaminaciones, fallas de anotación de lectura de los equipos analíticos, errores de cálculo o de transcripción en las planillas del laboratorio, etc.

El control individual se basa en la coherencia y las interrelaciones que existen entre los resultados de varias determinaciones realizadas en cada muestra. Toda vez que un resultado sea incoherente, el análisis debe ser verificado y preferentemente repetido.

Los criterios para este control individual no son muy rigurosos y el éxito de su aplicación depende en cierta manera de conocimientos y de experiencia en fertilidad y análisis de suelo. Este tipo de control no garantiza la exactitud de los resultados de todos los análisis porque es posible que un valor no sea correcto pero este relativamente coherente con lo demás.

A continuación se exponen algunas pautas para examinar la coherencia de resultados

a) pH y % de saturación de bases

El pH y la saturación de bases están relacionados positivamente. Un % de saturación de bases cercano al 100% se corresponde con valores de pH alrededor de la neutralidad.

b) Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y % materia orgánica (MO)

Como la MO contribuye en gran proporción a la CIC, estos valores están positivamente asociados

c) Secuencia habitual de cationes

La secuencia habitual de cationes intercambiables es Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ (> Na⁺ en suelos no sódicos)

d) MO - N total y relación C:N

El análisis de MO puede realizarse a través de distintos métodos. Frecuentemente se determina el carbono orgánico. Si se determina además el N orgánico los dos valores deben guardar coherencia porque la relación C:N en la MO de los suelos es bastante estable.

e) P Bray y P Olsen

Los valores de estos dos análisis están altamente correlacionados, particularmente para suelos no calcáreos. Generalmente los valores determinados por Bray son mayores que los obtenidos por el método de Olsen para la misma muestra de suelos. Esto es más evidente en suelos con disponibilidad de P media a alta.

f) Comparar los valores obtenidos con los niveles de referencia

Variaciones de uno o más órdenes de magnitud con respecto a los valores de referencia para cada método, a menudo indican un error de cálculo.

g) Recordar

De todos los errores que se pueden cometer, el más importante es el de toma de muestra y en menor grado el de procesamiento. Hay que evitar, además, el error de los análisis de laboratorio, a pesar de ser comparativamente menos importante.

La exactitud y precisión necesarias dependen del destino final de los resultados obtenidos. Si se utilizan para generar recomendaciones de fertilización la precisión requerida puede ser menor que para regular la aplicación de elementos traza de lodos cloacales, o definir si el agua es potable, por ejemplo. Debe haber siempre en todo caso, un esfuerzo conjunto para proporcionar resultados analíticos con la mejor calidad posible con los recursos disponibles en el laboratorio.

7. Control de calidad externo

7.1. Introducción

El control de calidad interno –descrito anteriormente– a menudo solo se realiza con datos propios y puede conducir a sesgos importantes.

7.2. Chequeos por otros laboratorios

Si se sospecha de un error en un procedimiento se puede comparar el resultado de los análisis propios con los realizados por otro laboratorio. Este es generalmente un laboratorio relacionado ("ayuda vecinal") o en uno perteneciente a la misma organización del propio laboratorio. A veces, se consultan laboratorios prestigiosos de otras instituciones. Una desventaja inherente de este procedimiento es que los resultados de los otros laboratorios también pueden estar sesgados

7.3. Programas interlaboratorio

Los laboratorios acreditados deben proporcionar evidencia de que están participando con éxito en un programa interlaboratorio de buena reputación nacional o internacional

En el tipo más común de programas, los laboratorios reciben muestras para ser analizadas según sus procedimientos normales.

La participación en programas interlaboratorio permite una evaluación del desempeño analítico de un laboratorio por comparación con los resultados de otros laboratorios. La exactitud y precisión se pueden probar con parámetros estadísticos tales como medias, desviaciones estándar, repetitividad y reproducibilidad, que emanan de los datos recogidos. Además, estos programas pueden ser una fuente útil de muestras de referencia que se pueden usar internamente por los laboratorios participantes.

7.4. Programas en la Argentina

La red PROINSA es un esfuerzo conjunto de varias instituciones y de su organización participan el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo (AACS) y el SAMLA. El PROINSA distribuye una misma muestra de suelo a todos los laboratorios inscriptos, para que efectúen los ensayos con sus metodologías de rutina. Pueden realizar todos o algunos de los siguientes: Carbono orgánico oxidable (Cox), Nitrógeno Total (Nt), Fósforo extraíble (Pe), Cationes intercambiables (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^+ y K^+), Capacidad de intercambio catiónico (CIC), pH y Nitratos. Se ofrece, además, en carácter exploratorio, un ensayo adicional para Sulfatos solubles, cuyo desempeño no será calificado y servirá para evaluar diferencias metodológicas.

Los resultados obtenidos son analizados estadísticamente por comparación con sus pares. Si el resultado es satisfactorio, los laboratorios reciben una Constancia de Desempeño. En caso de ser necesario, y con el fin de facilitar la adopción de medidas correctivas, el SAMLA brinda asesoramiento técnico.

La Red INTA de Laboratorios de Suelos, Agua y Vegetales (RILSAV) es un espacio de trabajo colaborativo, actualmente conformada por 35 laboratorios (y 4 de próxima apertura) pertenecientes a otras tantas Unidades de INTA y distribuidos en todo el país. Su actividad, además de cubrir la demanda analítica de las distintas regiones donde se inserta, apunta a normalizar procedimientos analíticos y de gestión, bajo un sistema de mejora continua, optimizando el desempeño, el uso de los recursos y la capacidad analítica en los laboratorios que la integran.

8. Expresión e interpretación de resultados

8. 1. Expresión de los resultados

Los resultados de análisis químicos para fertilidad se expresan tradicionalmente en % y partes por millón (ppm). Sin embargo se requeriría especificar si el porcentaje – por ejemplo – es peso/peso (como es el caso generalmente en la Argentina) o porcentaje peso/volumen (como utilizan en Brasil). Para evitar este problema en los trabajos científicos y en este curso se utilizan las unidades g kg^{-1} y mg kg^{-1} .

En la Tabla n.º 8.1 se detallan las determinaciones realizadas en el laboratorio de Fertilidad de suelos. Todos los análisis incluyen una primera etapa de digestión o extracción y su posterior cuantificación en el digesto o extracto.

Tabla n.º 8.1. Algunos reactivos y métodos cuantitativos utilizados en el laboratorio

Análisis - Nutriente	Reactivo para digestión o Solución extractiva	Cuantificación en el digesto o extracto
pH	Agua	Potenciométrico
MO (Walkley y Black)	H ₂ SO ₄	Titulación
N total (Kjeldahl)	H ₂ SO ₄	Destilación - Titulación
Nitrógeno de nitratos (N-NO ₃ ⁻)	KCl, CaCl ₂	Destilación - Titulación
Nitrógeno de amonio (N-NH ₄ ⁺)	KCl	Destilación - Titulación
H ₂ PO ₄ / HPO ₄ ²⁻	NH ₄ F/HCl (Bray-P) NaHCO ₃ (Olsen)	Colorimetría (*)
K ⁺	NH ₄ OAc	Fotometría de llama (*)
Zn ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺	DTPA	Espectroscopía de emisión atómica (*)
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	Agua caliente, NH ₄ OAc	Colorimetría (*)

(*) Requiere curva de calibrado.

Las unidades empleadas en cada caso y el número de cifras significativas de acuerdo con la precisión de aparatos y material volumétrico se especifican en Tabla n.º 8.2.

Tabla n.º 8.2. Unidades y cifras significativas (cs)

Determinación	Cantidad de cs	Unidad	Ejemplo
MO	Dos	g kg ⁻¹	20 g MO kg ⁻¹ suelo
N orgánico	Dos	g kg ⁻¹	1,0 g N kg ⁻¹ suelo
Nitrógeno de nitratos (N-NO ₃ ⁻)	Dos	mg kg ⁻¹	50 mg N-NO ₃ ⁻ kg ⁻¹ suelo
Nitrógeno de amonio (N-NH ₄ ⁺)	Dos	mg kg ⁻¹	50 mg N-NH ₄ ⁺ kg ⁻¹ suelo
Fósforo disponible (P Bray y Kurtz)	Parte entera	mg kg ⁻¹	12 mg P kg ⁻¹ suelo
Fósforo disponible (P Olsen)	Parte entera	mg kg ⁻¹	8 mg P kg ⁻¹ suelo
Potasio disponible (K)	Parte entera	mg kg ⁻¹	500 mg K kg ⁻¹ suelo
Microelementos (Fe, Zn, Cu, Mn y B) disponibles	Dos	mg kg ⁻¹	0,35 mg B kg ⁻¹ suelo

La muestra de suelo debe ser referida a un volumen o peso y no a un área o superficie del mismo. Sin embargo, a menudo se requiere convertir resultados expresados en mg kg⁻¹ (ppm) a kg ha⁻¹. Con este objeto se aplican factores como los deducidos en la Tabla n.º 8.3.

La última columna marcada como “factor de conversión” indica el número por el que hay que multiplicar el resultado de un análisis expresado mg kg⁻¹ (partes por millón: ppm) para transformarlo en kg ha⁻¹. En caso de no conocer el valor de la densidad aparente, se puede aproximar considerando que en la región pampeana los valores más frecuentes son de 1,2 – 1,3 g cm⁻³, en suelos arenosos ronda los 1,4 g cm⁻³. Esto permite tomar de referencia un factor de conversión aproximado de 2 kg ha⁻¹ por cada mg kg⁻¹ para muestras tomadas a una profundidad de 15 cm. Para profundidades mayores debe corregirse proporcionalmente. El error eventual por densidad aparente no es consistente frente al de muestreo.

Tabla n.º 8.3. Relación entre la densidad aparente de un suelo y el peso del volumen de una hectárea (a 15 cm de profundidad)

Densidad aparente g cm ⁻³	Textura del suelo	Peso de 1 ha-15 cm kg ha ⁻¹	Factor de conversión de mg kg ⁻¹ a kg ha ⁻¹
1,6	Arenoso	2.400.000	2,4
1,3	Limoso	2.000.000	2,0
0,3	Turboso	500.000	0,5

La conversión descripta se aplica cuando se desea comparar la disponibilidad de un nutriente con los requerimientos del cultivo a sembrar. Cabe aclarar que esto es correcto solo para los análisis de disponibilidad de nutrientes móviles (N inorgánico – S de sulfatos). De todos modos, para la presentación de un informe es recomendable expresar los resultados en mg kg⁻¹ y no kg ha⁻¹, siempre en unidades del elemento (P, K etc.).

8.2. Interpretación de los resultados

La interpretación de un análisis de suelo nunca debe hacerse en forma aislada, sin tener en cuenta los datos que conforman el perfil físico-químico de la unidad en estudio.

8.2.1. Jerarquía de problemas relacionados con la fertilidad edáfica

Para establecer una jerarquización de las limitaciones que el suelo pueda presentar se puede recurrir al esquema diseñado por Taboada y Micucci (2002)¹. Primero se consideran **las alteraciones importantes de la fertilidad** (acidez, salinidad, basicidad). Estas determinan la posibilidad o no de realizar cultivos agrícolas debido a que representan problemas de difícil y muy costosa solución.

Si no hay alteraciones importantes deben descartarse luego **problemas físicos**: impedancias (como compactación, pisos de arado, encostramiento, tosca), pérdida de estructura, escasa porosidad, baja retención de agua. Estos tienen una componente genética, asociada a la **textura** de los suelos y otra, más antrópica, vinculada al uso del recurso y las tecnologías adoptadas. La primera es más estructural y estable mientras que la segunda es más coyuntural y reversible.

El tratamiento de los **problemas químicos** debe abordarse después de haber descartado los dos grupos de problemas anteriores. En comparación, exhiben soluciones más accesibles y, comparativamente, de menor costo.

En la interpretación de un informe de laboratorio, las **alteraciones importantes de la fertilidad** se detectan habitualmente con el análisis de pH (medida de su acidez o alcalinidad). La mayoría de los cultivos crece mejor con un pH del suelo entre 6 y 7,5. Suelos ácidos con valores de pH por debajo de 4,5 – 5, pueden ser dañinos para las plantas, por efecto directo y por causar deficiencias (P, Mg, etc.) o toxicidad (Al, Fe, Mn). En este caso se debería encalar para subir el pH a aproximadamente 5,5. Para soja, trigo, sorgo, maíz, girasol y lino se aconseja llevarlo a 6. La alfalfa es más sensible a la acidez y requiere encalado a pH 6,5. Cuando un suelo se describe como ligeramente alcalino o alcalino es aconsejable realizar el análisis de conductividad eléctrica y porcentaje de sodio intercambiable para discriminar los suelos con problemas de salinidad o sodicidad (Tabla n.º 8.4).

¹ Taboada M. y F. Micucci. 2002. Fertilidad Física de los Suelos. Ed. Facultad de Agronomía (UBA), 79 pp.

Para la **fertilidad física** se puede recurrir a simples observaciones directas que permiten caracterizar al suelo en relación con las formas del relieve y el drenaje, la profundidad efectiva, impedancias, estratificaciones, condición estructural, procesos de erosión hídrica o eólica y la textura, entre otras. Este diagnóstico visual tiene como ventajas la practicidad, rapidez y bajo costo, dependiendo de la habilidad del técnico que lo realice

Tabla n.º 8.4. Suelos salinos, sódicos y sódicos salinos

Suelos	Conductividad eléctrica (dS m ⁻¹)	% Sodio intercambiable	pH generalmente
Salinos	> 4	< 15	< 8,5
Sódico salinos	> 4	> 15	< 8,5
Sódicos	< 4	> 15	8,5 -10

8.2.2. Análisis de suelos para evaluar la fertilidad química

Para la interpretación de un informe de análisis de suelos se asume que la muestra ha sido correctamente extraída en términos de la delimitación de unidades muestreadas, la mesovariabilidad horizontal de los parámetros y el número de muestras simples que conforman la muestra compuesta. Es aconsejable tener en cuenta cuál es la población que representa la muestra y cuál es la variabilidad vertical que puede estimarse según la profundidad de muestreo, el sistema de labranza y los cultivos a implantar.

Los análisis pueden orientarnos sobre condiciones generales de la fertilidad o referirse a la disponibilidad de nutrientes específicos:

- 1) pH, MO, N total, conductividad eléctrica etc.: no se refieren a la disponibilidad de un nutriente específico y se realizan para conocer las **condiciones generales de fertilidad** o la calidad del suelo.
- 2) Nutrientes disponibles: el objetivo es obtener un valor que ayudará a predecir la cantidad de nutrientes necesarios para suplementar los que suministra el suelo.

Condiciones generales de la fertilidad

La descripción del suelo de acuerdo a su **pH** se muestra en Tabla n.º 8.5. Además de detectar eventuales alteraciones de la fertilidad, el pH nos orienta sobre las condiciones para disponibilidad de nutrientes en suelos agrícolas. Con pH neutro o levemente alcalino se favorece el crecimiento de las bacterias, mientras que con un pH ácido hay mayor crecimiento de hongos. Las bacterias fijadoras de nitrógeno son particularmente sensibles. En suelos con pH superior a 7 son frecuentes las deficiencias de Fe y Mn. Los fosfatos son poco solubles fuera del rango del pH de 6,5 a 7, lo que afecta su disponibilidad. Por otra parte, es esencial conocer el pH para ver que método de análisis de P disponible es el más adecuado, como se explica más adelante.

Tabla n.º 8.5. Descripción del pH

pH	Descripción	Distribución - Frecuente en zonas
4,0 – 5,0	Fuertemente ácido	Poco frecuente
5,0 - 5,5	Ácido	Húmedas
5,5 - 6,0	Moderadamente ácido	
6,0 - 6,7	Ligeramente ácido	Subhúmedas
6,7 - 7,2	Neutro	Semiáridas
7,2 - 7,7	Ligeramente alcalino	
7,7 – 9,0	Alcalino	Áridas
9,0 – 10	Fuertemente alcalino	Poco frecuente
>10	Excesivamente alcalino	Suelos sódicos

El contenido de MO refleja la salud en general del suelo y su fertilidad potencial. Cuando se monitorea durante varios años, puede indicar mejoramiento o degradación de la calidad edáfica. La MO es importante para una amplia variedad de propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Se relaciona positivamente con la CIC, el N total del suelo y otras propiedades como la capacidad de retención de agua y actividad microbiológica del suelo.

El contenido de MO del suelo no es un indicador cuantitativo de la capacidad del suelo para suministrar N (u otros nutrientes) para el crecimiento de las plantas. El N total (mayoritariamente orgánico) no indica el disponible para las plantas. Si se asume que la MO tiene un 58 % de carbono y 5 % de N se puede relacionar MO con N total por un factor de 20, para una relación C:N de 11,6. La relación C:N de suelos cultivados está frecuentemente entre 10-12. Los suelos con menor historia agrícola pueden tener relaciones mayores, lo inverso es cierto para suelos degradados. Los valores de la Tabla n.º 8.6 permiten aproximar una evaluación de la MO según la textura.

En la interpretación de un informe de laboratorio cabe chequear si el valor de MO es frecuente para el clima y textura de los suelos de la zona. Si no se cuenta con el resultado de N total, este puede estimarse a partir del valor de MO. Si se dispone del resultado de N total se puede calcular la relación C:N de la MO de los suelos.

El monitoreo de los valores de MO en el tiempo no puede realizarse con la misma muestra que se extrae para evaluar la fertilidad promedio de un lote o ambiente. Debe tomarse una muestra compuesta de un sector con superficie menor a 0,10 ha y georeferenciarlo para repetir el muestreo en el mismo sitio. Se recomienda el muestreo en la misma época y estado cultural.

La CIC es una medida de la capacidad de un suelo para retener-liberar elementos tales como K, Ca, Mg y Na. Los suelos con alto contenido de arcilla y MO tienen alta CIC. Los suelos muy arenosos, bajos en MO, tienen CIC menores a 5 cmol kg⁻¹. Valores de alrededor de 15 cmol kg⁻¹ son comunes y generalmente adecuados.

Tabla n.º 8.6. Evaluación de materia orgánica y nitrógeno total según textura

Textura	MO (g kg ⁻¹)			N total (g kg ⁻¹)		
	Bajo	Medio	Alto	Bajo	Medio	Alto
Arenosa	<9	9 - 17	>17	<0,45	0,45 – 0,85	0,85
Franco arenosa	<12	12 - 24	>24	<0,60	0,60 – 1,2	> 1,2
Franco	<16	16 - 31	>31	<0,80	0,80 – 1,0	>1,5
Franco arcillosa	<21	21 - 34	>34	<1,0	1,0 – 1,7	>1,7

Nutrientes disponibles

A continuación se presenta una tabla para una interpretación preliminar de análisis de nutrientes disponibles en suelos no arenosos con pH 5,5 a 7,5 (Tabla n.º 8.7). Los niveles bajo, medio y alto se corresponden con condiciones de deficiencia aguda, deficiencia moderada a insuficiencia y suficiencia, respectivamente. No hay información en la bibliografía sobre niveles tóxicos.

Para el diagnóstico de fertilidad debe usarse información complementaria según elemento, cultivo y zona. Los niveles pueden variar con las técnicas empleadas, por lo tanto es importante que las técnicas de laboratorio y la profundidad de muestreo estén estandarizadas.

En la Tabla n.º 8.7 no se incluye el N inorgánico debido al amplio rango de valores según zona, cultivo y rendimiento objetivo. Por tratarse de un elemento móvil puede interpretarse haciendo un balance entre la disponibilidad en el suelo y los requerimientos del cultivo. Para este fin el resultado debe convertirse a kg/ha utilizando un valor aproximado de densidad aparente si ésta no se conoce.

El P extraíble por Bray y Kurtz es el método que cuenta con más calibraciones, particularmente para trigo, en distintas zonas de la región pampeana. Este método es apto para suelos ácidos a neutros. En suelos con carbonato de calcio (CaCO₃) libre el método puede subestimar la disponibilidad de P. El método de Olsen tiene una aplicación más amplia pero la información de calibraciones locales es más escasa. Los dos métodos están correlacionados, en particular para grupos de suelos similares.

Tabla n.º 8.7. Interpretación preliminar de análisis de suelos no arenosos, (pH 5,5 a 7,5)

Determinación	Método o solución extractiva	Niveles (mg kg ⁻¹)		
		Bajo	Medio	Alto
P extraíble	Bray y Kurtz	< 10	10 - 20	> 20
	Olsen	< 8	8 - 11	> 11
K intercambiable *	Acetato de amonio 1 N pH 7	<100	100 - 250	> 250
Mg intercambiable *	Acetato de amonio 1 N pH 7	<100	125 - 150	> 150
S-Sulfato	Ca(H ₂ PO ₄), CaCl ₂	< 6,0	6,0 - 12	> 12
Fe ³⁺	DTPA	< 2,6	2,6 - 4,5	> 4,5
Zn ²⁺	DTPA	< 0,60	0,60 – 1,0	> 1,0
Mn ²⁺	DTPA	< 0,20	0,20 – 1,0	> 1,0
Cu ²⁺	DTPA	< 0,40	0,40 - 0,60	> 0,60
B	Acetato de amonio 1 N pH 4,8	< 0,35	0,35	> 0,35

Muestras extraídas a 0-15cm, aproximadamente. *Valores CIC de 10 - 15 cmolc kg⁻¹ suelo.

El Ca intercambiable está relacionado directamente con la CIC por ser un catión mayoritario en la serie liotrópica. La aplicación práctica de la comparación con los rangos de saturación ideales es decidir la dosis de encalado en suelos ácidos. Para detectar posibles deficiencias por desbalance entre

cationes intercambiables se puede comparar la relación entre las bases con proporciones ideales como las de la Tabla n.º 8.8.

Tabla n.º 8.8. Relación de saturación de bases. Proporciones "ideales".

Catión	% saturación	Relación (cationes en cmolc kg ⁻¹)
Ca ²⁺	60-80	
Mg ²⁺	10-20	Ca:Mg= 5-8 (Ca:Mg > 10 riesgo de deficiencia de Mg)
K ⁺	2-6	K:Mg= 0,2-0,3 (K:Mg ≥ 0,5 riesgo de deficiencia de Mg) (K:Mg ≤ 0,1 riesgo de deficiencia de K)
Na ⁺	0-3	