

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, MANAGUA
UNAN-MANAGUA
RECINTO UNIVERSITARIO RUBÉN DARÍO
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MONOGRAFÍA PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN
QUÍMICA AMBIENTAL**



TEMA:

COMPARACIÓN DE DOS TÉCNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO DEL SUELO, EN EL LAFQA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, UNAN-MANAGUA, SEPTIEMBRE-DICIEMBRE, 2015.

AUTORES:

Br. Irvin Miguel Alemán Vásquez

Br. Francisco Pablo Guido Paniagua

TUTOR:

Lic. Jairo Paul López Velásquez

ASESOR METODOLÓGICO:

M.Sc. María Natalia Gutiérrez Arias

Managua, Julio de 2016

ÍNDICE

PÁG.

DEDICATORIAS	i
AGRADECIMIENTOS	ii
DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD	iii
CERTIFICACIÓN	iv
RESUMEN	v

CAPÍTULO I: ASPECTOS GENERALES

1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.2.1 Objetivo General:.....	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.4 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.5 ANTECEDENTES.....	5

CAPÍTULO II: MARCO DE REFERENCIA

2.1 Generalidades del suelo	6
2.1.1 El Suelo	6
2.1.2 Carbono Orgánico	6
2.1.3 Procedencia de los componentes orgánicos del suelo	6
2.1.4 Importancia de la materia orgánica en el suelo	7
2.1.4.1 Propiedades físicas	7
2.1.4.2 Propiedades químicas.....	8
2.1.4.3 Propiedades biológicas	9
2.2 Técnica Volumétrica Utilizada: Titulación Oxidación-Reducción	9
2.2.1 Fundamentos generales del análisis volumétrico	9
2.2.1.1 Clasificación de los métodos volumétricos de análisis.....	11
2.2.2 Fundamentos generales de la volumetría de oxidación-reducción	12
2.2.3 Cálculo del carbono orgánico por volumetría.....	12
2.3 Técnica Instrumental Utilizada: Espectrofotometría Ultravioleta/Visible	13
2.3.1 El espectro electromagnético.....	13

2.3.2 Los fotones como fuente de señal	14
2.3.3 Principio	14
2.3.3.1 Transmitancia y Absorbancia	15
2.3.3.2 Absorbancia y Transmitancia: Ley de Lambert-Beer	16
2.3.4 Calibración por Mínimos Cuadrados	17
2.3.4.1 Coeficiente de Determinación y Coeficiente de Correlación	17
2.3.4.1.1 Cálculo de r	18
2.3.4.2 Pendiente de la recta (b)	18
2.3.4.3 Intercepto (a)	19
2.3.4.4 Intervalo de confianza	19
2.3.4.4.1 Límite de confianza para la pendiente	20
2.3.4.4.2 Límite de confianza para el intercepto	20
2.3.4.4.3 Límite de confianza para un valor x_0 de la recta de regresión.....	20
2.4 Estadística aplicada en el análisis químico y parámetros de eficiencia de un método analítico	22
2.4.1 Estadística de medidas repetidas	22
2.4.1.1 Media	22
2.4.1.2 Desviación estándar.....	22
2.4.1.3 Desviación estándar relativa	22
2.4.2 Parámetro de eficiencia de un método analítico	23
2.4.2.1 Exactitud	23
2.4.2.2 Precisión	24
2.4.2.3 Incertidumbre de medida.....	24

CAPÍTULO III: HIPÓTESIS

3. Hipótesis	28
---------------------------	-----------

CAPÍTULO IV: DISEÑO METODOLÓGICO

4.1 Descripción del ámbito de estudio	29
4.2 Tipo de estudio	29
4.3 Población y Muestra	29
4.3.1 Población	29
4.3.2 Muestra	29
4.3.2.1 Criterios de inclusión.....	30
4.3.2.2 Criterios de exclusión.....	30
4.4 Variables y Operacionalización	30

4.4.1 Variables Independientes.....	30
4.4.2 Variables Dependientes	30
4.4.3 Operacionalización de las variables	31
4.5 Materiales y Método.....	32
4.5.1 Materiales para recolectar información	32
4.5.2 Fuentes de información	32
4.5.3 Materiales para procesar la información	32
4.5.4 Método utilizado	34
4.5.4.1 Método de comparación de parámetros de eficiencia.....	35
4.5.4.2 Preparación de la muestra para el análisis	36
4.5.4.3 Preparación de soluciones.....	37
4.5.4.4 Lavado del material de vidrio	38
4.5.4.5 Preparación de la curva de calibración a partir de estándares externos de concentración conocida de carbono.....	38
4.5.4.6 Procedimiento para la determinación de carbono orgánico por la técnica volumétrica.....	42
4.5.4.7 Procedimiento para la determinación de carbono orgánico por el método colorimétrico.....	43
4.5.4.8 Flujograma de los procedimientos	44

CAPÍTULO V: ORGANIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

5.1 Organización de los Resultados.....	45
5.1.1 Determinación del carbono orgánico por la técnica volumétrica a las muestras WEPAL y PLANTEL	45
5.1.2 Determinación de la exactitud y precisión de la técnica volumétrica.....	46
5.1.3 Cálculo de la incertidumbre expandida asociada a la determinación de carbono orgánico a la muestra WEPAL por la técnica volumétrica.....	48
5.1.3.1 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la porción de muestra medida para la técnica volumétrica μm	48
5.1.3.2 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la concentración de la solución 1 N de Dicromato de Potasio	50
5.1.3.3 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la concentración de la solución 0.5 N Sal de Mohr	52
5.1.3.4 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen gastado de sal de Morh.....	54
5.1.3.5 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de 10 mL que se adicionada de la solución de Dicromato de Potasio 1N.....	55
5.1.3.6 Estimación de la incertidumbre correspondiente a μfr la repetibilidad de la técnica volumétrica	55

5.1.3.7 Cálculo de la incertidumbre estándar combinada asociada a la determinación de carbono orgánico por la técnica volumétrica de la muestra WEPAL	56
5.1.4 Determinación del carbono orgánico por la técnica colorimétrica a las muestras WEPAL y PLANTEL	58
5.1.4.1 Curva de calibración a partir de estándares externos de concentración conocida de sacarosa.	58
5.1.4.2 Determinación del carbono orgánico a las muestras WEPAL y PLANTEL	59
5.1.4.3 Determinación de la exactitud y precisión para la técnica colorimétrica	59
5.1.5 Cálculo de la incertidumbre expandida asociada a la determinación de carbono orgánico a la muestra WEPAL por la técnica colorimétrica	60
5.1.5.1 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la porción de muestra mesurada para la técnica colorimétrica μm	61
5.1.5.2 Estimación de la incertidumbre estándar asociada a las concentraciones de carbono orgánico de la muestra WEPAL	61
5.1.5.3 Estimación de la incertidumbre correspondiente a μfr la repetibilidad de la técnica colorimétrica	62
5.1.5.4 Cálculo de la incertidumbre estándar combinada asociada a la determinación de carbono orgánico por la técnica colorimétrica	62
5.2 Análisis de los Resultados.....	63
5.2.1 Gráfica de probabilidad de los resultados emitidos por WEPAL	63
5.2.2 Gráfica de probabilidad de los resultados de la muestra WEPAL técnica volumétrica.	64
5.2.3 Gráfica de probabilidad de los resultados de la muestra PLANTEL técnica volumétrica.	65
5.2.4 Gráfica de probabilidad de los resultados de la muestra WEPAL técnica colorimétrica.	66
5.2.5 Gráfica de probabilidad de los resultados de la muestra PLANTEL técnica colorimétrica.	67
5.2.6 Histogramas	68
5.2.6.1 Histogramas para la muestras WEPAL	68
5.2.6.2 Histogramas para la muestras PLANTEL.....	69
5.2.7 Contraste de significación	70
5.2.7.1 Comparación de la media experimental de la técnica volumétrica con el valor considerado como verdadero	70
5.2.7.2 Comparación de la media experimental de la técnica colorimétrica con el valor considerado como verdadero	72
5.2.7.3 Comparación de las dos medias experimentales de la muestra estándar WEPAL	74

5.2.7.4 Comparación de las dos medias experimentales de la muestra PLANTEL 76	
5.2.7.5 Prueba de desviación estándar para las dos técnicas de la muestra WEPAL	78
5.2.7.6 Prueba de desviación estándar para las dos técnicas de la muestra PLANTEL	80
5.2.8 Curva de calibración a partir de estándares externos de concentración conocida de carbono	81
5.2.8.1 Contraste estadístico para probar una correlación significativa	82
5.2.8.2 Prueba de probabilidad normal de las absorbancias de los estándares	83
5.2.8.3 Valores atípicos de los residuos de las absorbancias de los estándares de carbono	84
5.2.9 Cálculo de la incertidumbre expandida asociada al resultado de las muestras WEPAL analizadas	85
5.2.9.1 Evaluación de la incertidumbre expandida asociada al resultado de las muestras analizadas por la técnica volumétrica	86
5.2.9.2 Evaluación de la incertidumbre expandida asociada al resultado de las muestras analizadas por la técnica colorimétrica	89
5.10 Discusión de los resultados de los cálculos y pruebas realizadas	93
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES	
Conclusiones	94
CAPÍTULO VII: RECOMENDACIONES	
Recomendaciones	95

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1	1
Anexo 2	4
Anexo 3	5
Anexo 4	6
Anexo 5	16
Anexo 6	17
Anexo 7	18
Anexo 8	19
Anexo 9	20
Anexo 10	21
Anexo 11	23
Anexo 12	24
Anexo 13	25
Anexo 14	27
Anexo 15	28
Anexo 16	29

LISTA DE DIAGRAMAS

	Pág.
Diagrama 1. Flujograma de los Procedimiento.....	44
Diagrama 2. Diagrama detallado de causa y efecto (Ishikawa) para las fuentes de incertidumbre establecidas para la determinación del contenido de carbono orgánico en suelo por la técnica volumétrica.....	86
Diagrama 3. Diagrama detallado de causa y efecto (Ishikawa) para las fuentes de incertidumbre establecidas para la determinación del contenido de carbono orgánico en suelo por la técnica Colorimétrica.....	90

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Radiación electromagnética polarizada en el plano que muestra el campo eléctrico oscilante en rojo y el campo magnético oscilante en azul. La amplitud de la radiación (A), y su longitud de onda (λ), se muestran. Normalmente, la radiación electromagnética no está polarizada, con oscilaciones de campos eléctricos y magnéticos presentes en todos los planos posibles perpendiculares a la dirección de propagación.....	13
Figura 2. El espectro electromagnético que muestra los límites entre las diferentes regiones y el tipo de transición atómica o molecular responsable de la variación de energía. El recuadro muestra el espectro de color visible.	14
Figura 3. Diagrama esquemático mostrando la atenuación de la radiación al atravesar una muestra; P_0 es el poder radiante de la fuente y PT es el poder radiante transmitido por la muestra. (b) Diagrama esquemático mostrando como se refiere P_0 como el poder radiante transmitido por el blanco. Redefiniendo P_0 de este se corrige la transmitancia en (a) por la pérdida de radiación debido a la dispersión, reflexión, o absorción por el contenido de la muestra y la absorción por la matriz de la muestra.	15
Figura 4. Factores utilizados al derivar la ley de Lambert-Beer.....	17
Figura 5. Adición de la solución estándar de Sacarosa (108,7631 mg C) en balones de 50 mL.....	40
Figura 6. Adición del Dicromato de potasio.	40
Figura 7. Adición del Dicromato de Ácido sulfúrico.	41
Figura 8. Aforo con agua destilada.....	41

LISTA DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1. Salida de Minitab® para la gráfica de la recta de calibrado no pondera.	58
Gráfico 2. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de los datos de carbono orgánico reportados por la WEPAL (Wrep).	63
Gráfico 3. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las concentraciones de carbono orgánico para la muestra WEPAL obtenidas por la técnica volumétrica.....	64
Gráfico 4. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las concentraciones de Carbono Orgánico para la muestra PLANTEL obtenidas por el método volumétrico.	65
Gráfico 5. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las concentraciones de carbono orgánico para la muestra WEPAL obtenidas por el método colorimétrico.	66
Gráfico 6. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las concentraciones de carbono orgánico para la muestra PLANTEL obtenidas por el método colorimétrico.	67
Gráfico 7. Salida de Minitab® para la gráfica de Histograma con línea de distribución ajustada de la muestra WEPAL.....	68
Gráfico 8. Salida de Minitab® para la gráfica de Histograma con línea de distribución ajustada de la muestra PLANTEL	69
Gráfico 9. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de la media experimental del método volumétrico con el valor de referencia.....	70
Gráfico 10. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de la media experimental del método volumétrico con el valor de referencia.....	71
Gráfico 11. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de la media experimental del método colorimétrico con el valor de referencia.....	72
Gráfico 12. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de la media experimental del método colorimétrico con el valor de referencia.....	73
Gráfico 13. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de las medias experimentales de las técnicas volumétrica y colorimétrica.	74
Gráfico 14. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de las medias experimentales de las técnicas volumétrica y colorimétrica.	75
Gráfico 15. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de las medias experimentales de las técnicas volumétrica y colorimétrica.	76
Gráfico 16. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de las medias experimentales de las técnicas volumétrica y colorimétrica.	77
Gráfico 17. Salida de Minitab® Prueba de desviaciones estándar de 2 muestras para W-V y W-C.	78
Gráfico 18. Salida de Minitab® Prueba de desviaciones estándar de 2 muestras para W-V y W-C.	79

Gráfico 19. Salida de Minitab® Prueba de desviaciones estándar de 2 muestras para P-V y P-C.	80
Gráfico 20. Salida de Minitab® Prueba de desviaciones estándar de 2 muestras para P-V y P-C.	81
Gráfico 21. Salida de Minitab® para la recta de calibrado con sus respectivos límites de confianza.	82
Gráfico 22. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las absorbancias de los estándares externos.	83
Gráfico 23. Salida de Minitab® para la gráfica de residuos versus los valores ajustados.	84
Gráfico 24. Salida de Minitab® para la gráfica Histograma de los residuos.	85
Gráfico 25. Salida de Excel Contribuciones de las incertidumbres en la determinación del contenido de carbono orgánico por la técnica volumétrica	89
Gráfico 26. Salida de Excel Contribuciones de las incertidumbres en la determinación del contenido de carbono orgánico por la técnica colorimétrica.	92

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Distribución para calcular la incertidumbre estándar.....	25
Tabla 2 Operacionalización de las variables.....	31
Tabla 3. Equipos	33
Tabla 4. Materiales	33
Tabla 5. Reactivos.	34
Tabla 6. Volumen de las Alícuotas a medir para la preparación de la curva de calibración a partir de una solución stock de 108.76 mg de C.	39
Tabla 7. Resultados obtenidos de la determinación de la [C.O g/kg] por la técnica volumétrica.....	45
Tabla 8. Estimación de parámetros estadísticos para la determinación de exactitud y precisión para la técnica volumétrica utilizando como MRC: WEPAL ISE 2014.1 ID: 866.....	47
Tabla 9. Absorbancias obtenidas a partir de los estándares externos (0 - 13.0518), en el espectrofotómetro UV/Visible Perkin Elmer Lambda EZ 201	58
Tabla 10. Resultados obtenidos de la determinación de la [C.O g/kg] en las por la técnica colorimétrica.....	59
Tabla 11. Estimación de parámetros estadísticos para la determinación de exactitud y precisión para la técnica volumétrica utilizando como MRC: WEPAL ISE 2014.1 ID: 866.	60
Tabla 12. Hoja de cálculo Microsoft Excel, método de Kragten	88
Tabla 13. Hoja de cálculo Microsoft Excel, método de Kragten	91
Tabla 14 Hoja de cálculo Microsoft Excel, Resultados de cálculos y pruebas.	93

DEDICATORIA

A:

Dios;

Por darme salud a mi familia y a mí, por brindarme la oportunidad de realizar y finalizar este trabajo monográfico para convertirme en un profesional.

Mi madre;

Danelia Alemán Vásquez, por su constante, incondicional e invaluable apoyo emocional, intelectual y económico desde mi infancia, que me permitió llevar a cabo este gran proyecto. Buscando en todos y cada uno de los segundos de mi vida nunca defraudar su confianza. Porque me ha dado todo, desde la vida, educación, personalidad creativa y competente.

Xiomara Torrez Robleto, por obsequiarme el placer de convertirme en su hijo, por apoyarme dándome ánimos y siempre ser un retrato de superación, por todo ese amor que me ha demostrado a lo largo de mi vida.

Mis Abuelos;

Pablo Barberena Herrera y Ethelvina Alemán Martínez por la constante dedicación y ánimos que me han brindado siempre que los he necesitado, sin esperar nada a cambio.

Irvin Miguel Alemán Vásquez.

DEDICATORIA

A Dios;

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mi Familia;

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mi Amiga;

Por los ejemplos de vida que me brindó, por sus palabras de apoyo que me permitieron seguir adelante.

“Siempre Piensa Positivo”

Francisco Pablo Guido Paniagua.

AGRADECIMIENTOS

Quizás pueda haber gente que piense que hacer una monografía es sinónimo de intensos años de trabajo en solitario. Afortunadamente, éste no ha sido mi caso ya que no habría podido culminar este trabajo sin la ayuda de mucha gente, quiero agradecer de la forma más breve posible a todas aquéllas personas que de forma directa e indirecta se vieron relacionadas;

A mis profesores del Departamento de Química por haber compartido conmigo sus conocimientos a lo largo de los cinco años de la carrera y en especial a:

Lic. Jairo Paul López Velásquez, por acceder a ser el tutor de esta investigación y brindar su apoyo incondicional y desinteresado durante el transcurso de la presente monografía.

M.Sc. María Natalia Gutiérrez, por su colaboración en el meticuloso asesoramiento metodológico hasta la elaboración del documento final de la presente monografía.

Lic. Róger Antonio Jaime Manzanarez, por haber sido la primera persona que depósito plena confianza en mí y seleccionarme para formar parte de LAFQA/UNAN; agradecido por la amistad y familiaridad.

MSc. Rosa María Gonzáles, por el apoyo y confianza que me brindo al ser integrante de LAFQA/UNAN como también por todas aquellas gestiones que realizó durante la realización de esta investigación.

MSc. Marlon Leonel Díaz Zúñiga, por brindarme su amable amistad; de igual manera por los trámites académicos que realizó para que la presente investigación pudiese ser culminada.

Ing. Luis Alberto Hernández, por su total confianza durante mí estadía en LABSA/UNA, y por poner a disposición el Material de Referencia Certificado por medio del cual se logró la realización de esta investigación.

Lic. Karol Moreno Kuan, por su desinteresado apoyo durante mi experiencia en LABSA/UNA como también en mis primeros pasos como profesional.

PhD. Martha Lacayo Romero, del Laboratorio de Biotecnología por suministrar el agua desionizada utilizada en la preparación de todas las soluciones y patrones de calibración, así como la disposición del estándar de sacarosa.

Br. Francisco Guido por ser más que un amigo y convertirse en un hermano durante los cinco años de carrera.

Irvin Miguel Alemán Vásquez.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente doy infinitamente gracias a Dios, por haberme dado fuerza y valor para terminar estos estudios de Licenciatura.

Agradezco también la confianza y el apoyo de mis padres y hermanos, porque han contribuido positivamente para llevar a cabo esta difícil jornada.

A todos los maestros de la UNAN-Managua que me asesoraron, porque cada uno, con sus valiosas aportaciones, que me ayudaron a crecer como persona y como profesional.

Finalmente, agradezco a mi amigo Irvin Alemán, por la constante comunicación con él ha contribuido en gran medida a transformar y mejorar mi forma de actuar.

"Difícil es decirles quien soy o que pienso, pero sé que soy difícil de tratar, en ocasiones me doy cuenta que no soy el más comprensible o el más cariñoso, pero los que se quedaron, conociendo mis secretos y defectos son las personas que más merecen mi agradecimiento, porque sin ellos, no tendría nada de lo que hoy me hace feliz."

Francisco Pablo Guido Paniagua.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, MANAGUA

RECINTO UNIVERSITARIO RUBÉN DARÍO

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Irvin Miguel Alemán Vásquez y **Francisco Pablo Guido Paniagua**, estudiantes de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, Managua (UNAN-Managua) con números de carnet 10-04016-1 y 10-04682-7 respectivamente al haber cursado y aprobado el pensum de la carrera de Química Ambiental ofertada por la Facultad de Ciencias e Ingenierías por medio del Departamento de Química, damos fe y veracidad de la autoría y originalidad de la presente monografía bajo el Tema: **“Comparación de dos técnicas para la determinación de carbono orgánico del suelo, en el LAFQA Departamento de Química, UNAN-MANAGUA, Septiembre – Diciembre, 2015”** el cual no ha sido previamente presentado por ningún otro autor con o sin nivel académico, dicha monografía presenta datos experimentales reales obtenidos única y exclusivamente por nosotros durante el período de realización de esta investigación.

Irvin Miguel Alemán Vásquez
Br. Aspirante al título Lic. Química
Ambiental

Francisco Pablo Guido Paniagua
Br. Aspirante al título Lic. Química
Ambiental



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, MANAGUA

RECINTO UNIVERSITARIO RUBÉN DARÍO

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



CERTIFICACIÓN

La presente Monografía bajo el Tema: “Comparación de dos técnicas para la determinación de carbono orgánico del suelo, en el LAFQA Departamento de Química, UNAN-MANAGUA, Septiembre – Diciembre, 2015” ha sido realizada por los bachilleres: **Irvin Miguel Alemán Vásquez** y **Francisco Pablo Guido Paniagua** con números de carné 10-04016-1 y 10-04682-7 respectivamente bajo la dirección del **Lic. Jairo Paul López Velásquez** y la asesoría metodológica de la **M.Sc. María Natalia Gutiérrez A.**

Ambos damos fe que los bachilleres han cumplido con todas las disposiciones y requisitos académicos según el *Capítulo III del Título IV del Reglamento del Régimen Académico Estudiantil*, aprobado por el Consejo Universitario en sesión No 24 del 21 de Junio de 1994 y el *Instrumento de Evaluación para Modalidades de Graduación del Departamento de Química* en cuanto a la elaboración de la presente Monografía para optar al título de *Licenciado en Química Ambiental*.

Lic. Jairo López Velásquez
Docente Universitario
Departamento de Química
UNAN-Managua

M.Sc. María Natalia Gutiérrez Arias
Docente Universitaria
Departamento de Química
UNAN-Managua

UNAN-Managua
Departamento de Química
Telef.: 00(505) – 2278 6769
Extensión: 5155

RESUMEN

Se determina la concentración de carbono orgánico del suelo mediante las técnicas: volumétrica (V) y colorimétrica (C), las cuales están basadas en el método de combustión húmeda de Walkley & Black, y se determina parámetros de eficiencia mediante contrastes estadísticos. La técnica (V) determina una concentración de 11.40 ± 2.00 g/kg con precisión de 7.44% y exactitud de 27.61% en un MRC, en cambio la técnica (C) determina una concentración de 8.37 ± 1.54 g/kg con precisión de 9.14% y exactitud de 6.31% para el MRC. Sin embargo la determinación colorimétrica presenta una mejor precisión de 1.88% en la muestra PLANTEL en comparación a la precisión volumétrica de 7.43%, la precisión colorimétrica mejora debido al aumento del número de réplicas. La técnica colorimétrica presenta mejor precisión y exactitud con respecto a la técnica volumétrica e incertidumbres muy cercanas es por eso que la determinación colorimétrica resulta ser más eficiente para la determinación de carbono orgánico del suelo. Se recomienda utilizar la técnica colorimétrica debido a que proporciona datos más exactos y más precisos.

Palabras clave: *Carbono Orgánico, Volumetría, Colorimetría, Precisión, Exactitud, Incertidumbre.*

CAPÍTULO I

ASPECTOS GENERALES

1.1 INTRODUCCIÓN

El carbono está presente en el suelo de diferentes formas, pero la más importante es la orgánica, la cual se considera como un indicador de calidad de suelo debido a su efecto benéfico sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo que son importante para el desarrollo de la vida.

Al evaluar dos técnicas analíticas mediante parámetros estadísticos como: media, coeficiente de variación e incertidumbre de medida, aplicados a resultados obtenidos por una determinación, permite detectar que metodología proporciona mayor confiabilidad y a la vez sus diferencias significativas. Los valores obtenidos son muy importantes para el comercio y también se relacionan con la vida y salud de la humanidad y el medio ambiente (calidad del agua, del aire y del suelo).

Por lo antes mencionado al conocer las diferencias de dos técnicas para la determinación del contenido de carbono orgánico del suelo, se podrá señalar cuál de las técnicas proporcionan resultados más confiables, previo a una comprobación experimental entre ambas, que permite a la comunidad agropecuaria tener datos exactos y preciso que ayudan a tomar buenas decisiones con respecto a las dosis de fertilización y a su vez ayudar en la conservación de los suelos y la mejora del medio ambiente.

El presente estudio tiene como finalidad, la comparación de dos técnicas para la determinación de carbono orgánico del suelo, en el LAFQA Departamento de Química, utilizando para ello el método de Walkley y Black, previa combustión húmeda.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General:

- Comparar dos técnicas para la determinación de carbono orgánico del suelo, en el LAFQA Departamento de Química, UNAN-Managua, Septiembre-Diciembre, 2015.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Determinar el contenido de carbono orgánico en muestras de suelos aplicando la técnica volumétrica de Walkley & Black la cual obedece a la volumetría de oxidación-reducción.
2. Determinar el contenido de carbono orgánico en muestras de suelos utilizando la técnica colorimétrica de Walkley & Black por espectrofotometría Ultravioleta visible, la cual cumple con la ley de Lambert y Beer.
3. Comparar parámetros de eficiencia de ambas técnicas como: exactitud, precisión e incertidumbre mediante la aplicación de herramientas estadísticas.

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, en Nicaragua los laboratorios de ensayos dedicados al análisis del suelo determinan el contenido de carbono orgánico de éste por el método de *Walkley & Black* empleando una técnica volumétrica. La cual por su parte, ha sufrido diversas modificaciones, siempre con la intención de mejorar la veracidad de los valores obtenidos.

Básicamente, se está hablando de determinaciones costosas, no sólo por ellas en sí, sino por las decisiones que se toman a partir de sus resultados. Así, es bien sabido que una técnica volumétrica es menos exacta que una colorimétrica, un pequeño error en el contenido de una sustancia en una muestra puede traer cuantiosas pérdidas si el error es por defecto, o grandes reclamos si el mismo es por exceso.

Es por eso que, hay una creciente inquietud acerca de la forma de realizar las determinaciones analíticas, lo que implica cada vez mayores esfuerzos, con el fin de no sólo llevarlas a cabo correctamente, sino que a la vez se pueda demostrar que los resultados obtenidos son confiables.

Debido a lo anterior, es necesario determinar el contenido de carbono orgánico de los suelos por dos vías: volumetría y colorimetría. Al respecto conviene decir que este trabajo investigativo se basa en la comparación de dos técnicas para la determinación de carbono orgánico del suelo y así establecer cuál técnica es más eficiente, contribuyendo de esta manera a la disminución del problema de las determinaciones dudosas que podrían realizar aquellos laboratorios donde analizan muestras de suelos en relación con el sector agrícola.

1.4 JUSTIFICACIÓN

La importancia de la determinación del carbono orgánico de los suelos, se fundamenta en la influencia que ésta tiene sobre muchas de las características del mismo, como son: el color, formación de agregados, plasticidad, cohesión, capacidad de retención de humedad, intercambio catiónico y aniónico, disponibilidad de N, P y S, producción de sustancias inhibidoras y activadoras del crecimiento de microorganismos del suelo, participación en los procesos pedogenéticos, por sus propiedades de peptización, coagulación y formación de quelatos (Fassbender, 1980).

En la caracterización de perfiles de suelos se requiere determinar el contenido de carbono orgánico, para definir el tipo de suelo de interés para uso agrícola junto a otras determinaciones. Su valor permite el conocimiento de las relaciones C/N, C/P y C/S de los suelos, parámetros muy importantes en la caracterización de la materia orgánica. En Nicaragua determinan el carbono orgánico del suelo por la comúnmente utilizada técnica volumétrica.

Por lo antes mencionado al hacer la determinación del contenido de carbono orgánico del suelo mediante dos técnicas, se podrá comprobar cuál de éstas proporciona mayor confiabilidad en los resultados. Este trabajo investigativo beneficiará directamente a aquellos laboratorios de ensayos que se dediquen al análisis del contenido de carbono orgánico del suelo ya que contarán con una referencia científica que les indique cuál es la técnica más eficiente.

La realización de esta investigación tiene por objeto la comparación de dos técnicas para la determinación de carbono orgánico de los suelos, utilizando para ello el método de Walkley & Black en el LAFQA Departamento de Química, UNAN-Managua, Septiembre-Diciembre, 2015.

1.5 ANTECEDENTES

En 1916, Ames y Gaither demostraron que el carbono orgánico podía cuantificarse por oxidación con mezcla sulfocrómico.

Sobre esta base, Shollenberger, en 1926, desarrolla una técnica rápida adaptada al análisis rutinario donde aplica calefacción externa a los tubos de reacción, a una temperatura de 175°C, e incorpora al método la valoración del C a través de la titulación del exceso de Cr⁶⁺ con una sal ferrosa.

En 1930, Degtjareff, utiliza peróxido de hidrógeno previo al agregado de la mezcla sulfocrómica, afirmando que se produce una mejora en el nivel de oxidación del CO. Cuatro años más tarde Allan Walkley y Amstrong Black demuestran el error de esa conclusión y desestiman el procedimiento. Sin embargo, rescatan el hecho de que la disolución del ácido sulfúrico, en la solución de peróxido, generaba suficiente calor como para lograr un nivel de oxidación aceptable del CO.

En 1947, Walkley, publica un análisis crítico del método, basado en la amplia aceptación que había tenido, defendiendo la estabilidad del ensayo cuando se respetan las condiciones del procedimiento y reconociendo la necesidad de usar un factor de recuperación para estimar el CO.

En el año 2005, el equipo de trabajo: Johnbrynnner García Galvis, María Inés Ballesteros González, de la Revista Colombia de Química trabajaron en: **“Evaluación De Parámetros De Calidad Para La Determinación De Carbono Orgánico En Suelos”**. En el estudio de la cuantificación de carbono orgánico en suelos por el método Walkley-Black se compararon dos técnicas de análisis (colorimetría y volumetría) con el fin de evaluar los parámetros de calidad y así indicar la técnica más conveniente para implementarla en el análisis de suelos. El método colorimétrico presentó menores costos y número de reactivos por análisis, a la vez que ofreció la mejor repetibilidad.

CAPÍTULO II

MARCO DE REFERENCIA

2.1 Generalidades del suelo

2.1.1 El Suelo

El suelo es un cuerpo natural, no consolidado, compuesto por sólidos (material mineral y orgánico), líquidos y gases, que se caracteriza por tener horizontes o capas diferenciales, resultado de las adiciones, pérdidas, transferencias, transformaciones de energía y materia a través del tiempo, y cuyo espesor puede ir desde la superficie terrestre hasta varios metros de profundidad (Sposito, 1989).

2.1.2 Carbono Orgánico

Se conoce como materia orgánica del suelo (MOS) a un conjunto de residuos orgánicos de origen animal y vegetal, que están en diferentes etapas de descomposición, y que se acumulan tanto en la superficie como dentro del perfil del suelo (Rosell, 1999). Además, incluye una fracción viva, o biota, que participa en la descomposición y transformación de los residuos orgánicos (Aguilera, 2000). El COS es el principal elemento que forma parte de la MOS, por esto es común que ambos términos se confundan o se hable indistintamente de uno u otro.

Al respecto cabe señalar que los métodos analíticos determinan COS, (calcinación húmeda o seca) y que la MOS se estima a partir del COS multiplicado por factores empíricos como el de van Benmelen equivalente 1,724 (Jackson, 1958). El factor de transformación de COS a MOS puede variar entre 1,9 para suelos superficiales y 2,5 para muchos subsuelos (Broadbent, 1953). Como existe una considerable variación entre diferentes suelos y horizontes en el factor de conversión COS - MOS, es preferible informar el valor de COS sin transformar. Un suelo para cultivar esta entre 11 y 30 g/kg de carbono orgánico. (Alison, 1965a)

2.1.3 Procedencia de los componentes orgánicos del suelo

El suelo recibe una gran cantidad de restos orgánicos por diferentes vías y orígenes. En primer lugar, los residuos de las plantas y animales que llegan al suelo por depósito directo en la superficie o porque quedan atrapados en su masa como

es el caso de las raíces, la biomasa microbiana y otros organismos que viven normalmente en el suelo (Jaramillo, 2001).

El hombre durante el proceso de uso y manejo del suelo aporta un gran número de materiales orgánicos beneficiosos como estiércoles, restos de cosechas, compost, etc., así como otros productos orgánicos perjudiciales (herbicidas, plaguicidas, hidrocarburos, etc.) (Carreira, 2005).

Las sustancias húmicas proceden de la degradación química y biológica de los residuos de plantas y animales, así como de las actividades de síntesis, polimerización y policondensación llevadas a cabo principalmente por los microorganismos del suelo (Jaramillo, 2001).

2.1.4 Importancia de la materia orgánica en el suelo

El desarrollo de los cultivos se sustenta en la capacidad que tiene el suelo de proporcionarle las cantidades necesarias de nutrientes para su correcto desarrollo. La disponibilidad de dichos nutrientes depende de varios factores, siendo el contenido y calidad de la materia orgánica presente uno de los más determinantes (Jackson, 1958).

Un suelo fértil tiene que poseer necesariamente un adecuado contenido de materia orgánica, el que oscila entre un 2 % para suelos arenosos hasta un 6 % para suelos húmicos. La influencia favorable de la materia orgánica y en especial del humus en los suelos ha sido reconocida desde la antigüedad. (Broadbent, 1953).

A continuación se señalan sus principales efectos sobre las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo

2.1.4.1 Propiedades físicas

- ✓ Mejora la estructura del suelo, principalmente a través de la formación de agregados estables (Jaramillo, 2001).
- ✓ Disminuye la densidad aparente del suelo, por tener una menor densidad que la fracción mineral (Rosell, 1999).

- ✓ Aumenta la porosidad del suelo, mejorando su aireación, penetración y retención de agua (Jackson, 1958).
- ✓ Reduce los efectos negativos de la acción mecánica del paso de maquinaria sobre el suelo, por ser menos compactable que el constituyente mineral (Jaramillo, 2001).
- ✓ Contribuye al aumento de la conductividad hidráulica del suelo como consecuencia de los espacios vacíos que se forman en la interfase entre las partículas orgánicas y minerales (Rosell, 1999).
- ✓ Contribuye a reducir las pérdidas de suelo por erosión gracias a su capacidad de cohesionar las arcillas (Jaramillo, 2001).
- ✓ Favorece el mantenimiento de temperaturas constantes en el suelo, al tener una conductividad térmica más baja que la fracción mineral (Jaramillo, 2001).

2.1.4.2 Propiedades químicas

- ✓ Influye directamente en la disponibilidad de nitrógeno, ya que la mayor parte de este elemento se encuentra almacenado en el suelo en forma orgánica (Carreira, 2005).
- ✓ Mejora la nutrición fosfórica de las plantas ya que favorece el desarrollo de microorganismos fosfolubilizadores que actúan sobre los fosfatos insolubles en el suelo (Rosell, 1999).
- ✓ Mejora la disponibilidad de micronutrientes para las plantas (Carreira, 2005).
- ✓ Aumenta la capacidad de intercambio catiónico en los suelos, particularmente en aquellos con bajo contenido en arcilla (Carreira, 2005).
- ✓ Favorece indirectamente la absorción de nutrientes por las plantas, acidificando ligeramente el medio (Rosell, 1999).
- ✓ Contribuye a la absorción de moléculas de agua, por el elevado número de grupos funcionales que posee (carboxílicos, hidroxílicos, aminoácidos) (Carreira, 2005).

2.1.4.3 Propiedades biológicas

- ✓ Estimula el desarrollo y la actividad de los microorganismos del suelo ya que constituye su principal fuente de energía y nutrientes (Jackson, 1958).
- ✓ Favorece la presencia de lombrices y otros organismos que contribuyen a mejorar la estructura del suelo (Jaramillo, 2001).
- ✓ Puede limitar el desarrollo de microorganismos patógenos, directamente o favoreciendo el desarrollo de antagonistas (Rosell, 1999).
- ✓ Puede proporcionar actividad enzimática y por tanto facilitar la hidrólisis de moléculas de cadena larga, haciendo disponibles algunos nutrientes para las plantas (Jackson, 1958).
- ✓ Juega un papel importante en la absorción de sustancias reguladoras del crecimiento y de los plaguicidas aplicados al suelo (Jackson, 1958).
- ✓ Puede servir de soporte de diversos microorganismos de interés agrícola, como los fijadores simbióticos y no simbióticos de nitrógeno, fosfosolubilizadores, hongos vesículoarbusculares y agentes de control biológicos (Rosell, 1999).

2.2 Técnica Volumétrica Utilizada: Titulación Oxidación-Reducción

2.2.1 Fundamentos generales del análisis volumétrico

El análisis volumétrico posee una enorme ventaja con respecto al análisis gravimétrico: su rapidez. La aceleración de las determinaciones se consigue gracias a que en el análisis volumétrico, en lugar de pesar el producto de la reacción, se mide el volumen de reacción de reactivo utilizado, cuya concentración siempre se conoce exactamente. De este modo, la determinación cuantitativa de sustancias químicas se efectúa por medio de la medición precisa de los volúmenes de las soluciones que entran en reacción (Zumbado, 2004).

El procedimiento general y esencial empleado en los métodos volumétricos de análisis se denomina "Titulación", y puede definirse como "el procedimiento operativo consistente en hacer reaccionar la sustancia que se cuantifica (analito) convenientemente disuelta en un disolvente adecuado, con una solución de

concentración exactamente conocida que se adiciona desde una bureta”. A la solución de concentración exactamente conocida se le llama “patrón titulante” y a la solución del analito que se determina se le conoce como “sustancia a titular” (Zumbado, 2004).

La reacción entre ambas sustancias (valoración) culmina cuando se alcanza el “Punto estequiométrico o Punto de equivalencia”, es decir cuando la cantidad de sustancia es equivalente a la del analito ha reaccionado completamente con una idéntica cantidad de sustancia equivalente del patrón valorante adicionado (Zumbado, 2004).

O sea, la valoración se detiene cuando:

$$n(x/z^*)_{Analito} = n(x/z^*)_{Patrón\ Valorante} \quad (2.1)$$

Y de esta expresión se deriva la ley de Ritchter o ley fundamental de la volumetría

$$[V \times c(x/z^*)]_{Solución\ del\ Analito} = [V \times c(x/z^*)]_{Patrón\ Valorante} \quad (2.2)$$

Conocido el volumen exacto de la solución del analito tomado para el análisis y el volumen consumido del patrón valorante de concentración exactamente conocida, puede entonces calcularse fácilmente la concentración de la solución del analito.

$$c(x/z^*)_{Analito} = \frac{[V \times c(x/z^*)]_{Patrón\ Valorante}}{V_{Solución\ del\ Analito}} \quad (2.3)$$

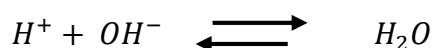
La detección del punto final se realiza con ayuda de indicadores, los cuales son sustancias que producen un cambio físico visible (variación de color, aparición de un precipitado, etc.) en la solución que se valora, indicando al analista que debe detener la adición de la solución patrón titulante dando por terminada la valoración.

Obviamente el cambio físico producido por los indicadores debe tener lugar en la cercanía del punto de equivalencia de la reacción con vistas a no afectar la exactitud y precisión del análisis (Zumbado, 2004).

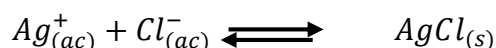
2.2.1.1 Clasificación de los métodos volumétricos de análisis

Los métodos de análisis volumétrico se pueden clasificar en función del tipo de reacción química que tiene lugar entre el patrón titulante y el analito que se cuantifica (Zumbado, 2004). Entonces, los métodos volumétricos se clasifican en 4 grupos de reacciones.

- **Volumetría de Neutralización:** Conocida también como volumetría ácido-base, comprende las determinaciones basadas en reacciones entre ácidos y bases, las cuales responden a la siguiente ecuación química general (Zumbado, 2004):



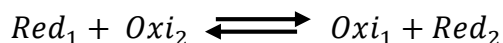
- **Volumetría de precipitación:** La volumetría de precipitación se basa en reacciones donde ocurre la formación de un precipitado escasamente soluble. Los métodos más usados son los argentométricos que emplean una solución de nitrato de plata como patrón titulante (Zumbado, 2004).



- **Volumetría de formación de complejos:** Conocida también como complejometría, se fundamenta en reacciones que dan lugar a la formación de un complejo estable (compuesto de coordinación) entre un átomo central (generalmente un metal) y una sustancia que posee pares de electrones no compartidos denominada ligando. La reacción general puede escribirse (Zumbado, 2004):



- **Volumetría de oxidación-reducción:** La volumetría de oxidación-reducción se basa en reacciones donde ocurre una transferencia de electrones de una sustancia a otra donde la oxidación de una especie va siempre acompañada de la reducción de la otra, de ahí que estos procesos ocurran simultáneamente. La ecuación general puede ser representada de la siguiente forma (Zumbado, 2004):



2.2.2 Fundamentos generales de la volumetría de oxidación-reducción

La volumetría de oxidación reducción, también conocida como volumetría redox, se basa en reacciones que llevan implícito una transferencia de electrones entre dos sustancias, una de las cuales se reduce (acepta electrones) y la otra, simultáneamente, se oxida (cede electrones). La sustancia que se reduce o acepta electrones se denomina agente oxidante y la que se oxida o cede electrones se denomina agente reductor, es decir, el agente oxidante acepta los electrones que le transfiere el agente reductor (Zumbado, 2004).

Los métodos volumétricos basados en procesos de oxidación-reducción son más numerosos y diversos que los basados en cualquier otro tipo de reacción.

El equilibrio de una reacción de oxidación-reducción está determinado por la facultad que tienen los reaccionantes de donar o aceptar electrones; por ello, la mezcla de un oxidante (*Oxi2*) con alta capacidad para aceptar electrones (oxidante fuerte) con un reductor (*Red1*) que tenga una alta disposición para cederlos (reductor fuerte) alcanza una posición de equilibrio en que la formación de los productos de reacción (*Oxi1* y *Red2*) está ampliamente favorecida, es decir, desplazada hacia la formación de los productos (Zumbado, 2004).

2.2.3 Cálculo del carbono orgánico por volumetría

El valor de Carbono Orgánico se calcula mediante la siguiente ecuación (Soil Science Society of America Book Series, 1996):

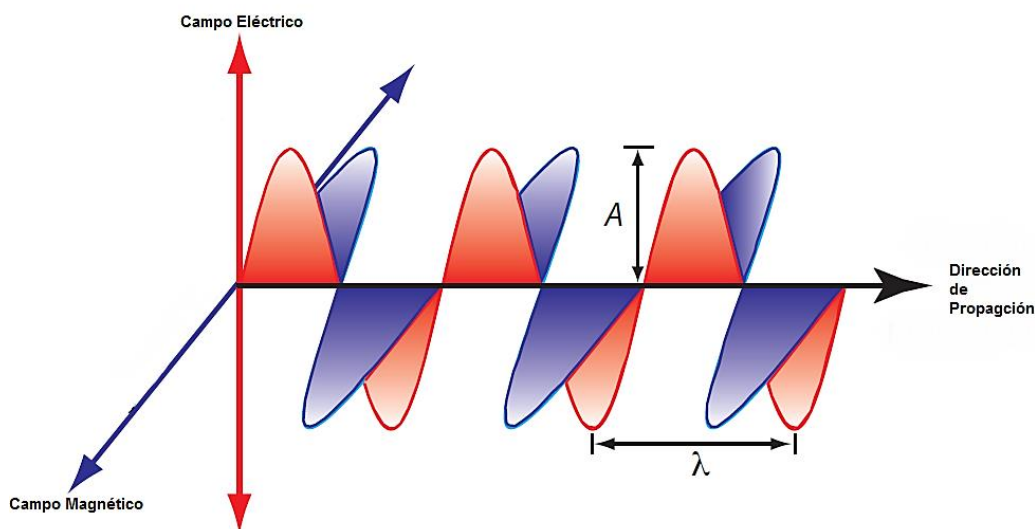
$$[C.O] = \frac{(meq K_2Cr_2O_7 - meq FeSO_4) \times (0.003)}{m} \times 1000 \quad (2.4)$$

Por supuesto, una reacción menos completa ocurrirá cuando esta capacidad para aceptar o ceder electrones en las sustancia reaccionantes sea menor o no sea tan favorable (Zumbado, 2004).

2.3 Técnica Instrumental Utilizada: Espectrofotometría Ultravioleta/Visible

2.3.1 El espectro electromagnético

La radiación electromagnética es una forma de energía radiante que se propaga en forma de ondas transversales. Su vibración es perpendicular a la dirección de su propagación, lo cual imparte un movimiento ondulatorio a la radiación, como se muestra en la (figura 1). La onda se describe ya sea en términos de su longitud de onda, que es la distancia que ocupa un ciclo completo, o en función de su frecuencia, que es la cantidad de ciclos que pasan por un punto fijo por unidad de tiempo. Al recíproco de la longitud de onda se llama número de onda, y es la cantidad de ondas que hay en una longitud unitaria, o sea la distancia por ciclo (Christian, 2009).



Fuente: Modificada de Harvey, 2009, pág. 545.

Figura 1 Radiación electromagnética polarizada en el plano que muestra el campo eléctrico oscilante en rojo y el campo magnético oscilante en azul. La amplitud de la radiación (A), y su longitud de onda (λ), se muestran. Normalmente, la radiación electromagnética no está polarizada, con oscilaciones de campos eléctricos y magnéticos presentes en todos los planos posibles perpendiculares a la dirección de propagación.

La relación entre la longitud de onda y frecuencia es;

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.5)$$

Donde λ es la longitud de onda en centímetros (cm), ν es la frecuencia en segundos recíprocos (s^{-1}), o Hertz (Hz), y c es la velocidad de la luz (3×10^{10} cm/s).

El número de onda se representa mediante $\bar{\nu}$, en cm^{-1} (Skoog D. A.):

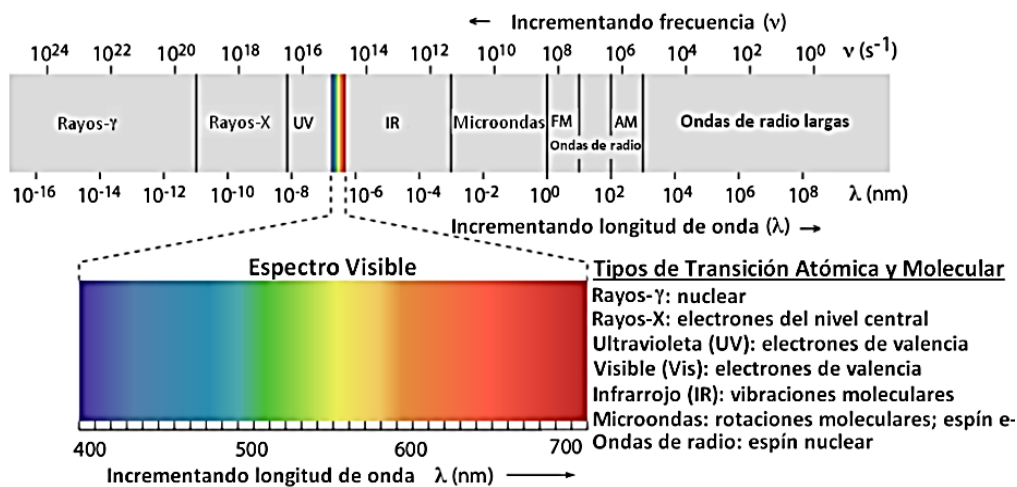
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.6)$$

La longitud de onda de la radiación electromagnética varía desde algunos angstroms hasta varios metros. Las unidades que se usan para describir la longitud de onda son las siguientes (Skoog D. A.):

Å = angstrom	→	10 ⁻¹⁰ metro	→	10 ⁻⁸ centímetro	→	10 ⁻⁴ micrómetro
nm = nanómetro	→	10 ⁻⁹ metro	→	10 angstroms	→	10 ⁻³ micrómetro
µm = micrómetro	→	10 ⁻⁶ metro	→	10 ⁴ angstroms		

2.3.2 Los fotones como fuente de señal

En la sección anterior hemos definido varias propiedades características de la radiación electromagnética, incluyendo su energía, velocidad, amplitud, frecuencia, ángulo de fase, polarización, y la dirección de propagación. Una medida espectroscópica es posible sólo si la interacción de fotones con la muestra conduce a un cambio en una o más de estas propiedades características (Harvey, 2009).



Fuente: Modificada de Harvey por Jaime, 2009, pág. 547

Figura 2. El espectro electromagnético que muestra los límites entre las diferentes regiones y el tipo de transición atómica o molecular responsable de la variación de energía. El recuadro muestra el espectro de color visible.

2.3.3 Principio

La muestra en solución absorbe radiación electromagnética procedente de una fuente adecuada, y la cantidad absorbida se relaciona con la concentración del analito en la solución. La absorción obedece la ley de Beer-Bouguer-Lambert que

comúnmente se conoce como la Ley de Beer, el procedimiento se puede utilizar para preparar una curva de calibración (Christian, 2009).

2.3.3.1 Transmitancia y Absorbancia

Cuando la luz atraviesa una muestra, su poder decrece a medida que es absorbida. Esta atenuación de la radiación es descrita cuantitativamente por dos términos separados, pero relacionados: **transmitancia** y **absorbancia**. Como se aprecia en la (figura 3), la transmitancia (T) es la fracción de la radiación transmitida, P_T del incidente, P_0 en la muestra (Harvey, 2009).

$$T = \frac{P_T}{P_0} \quad (2.7)$$

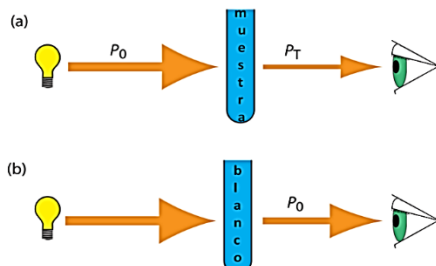
Al multiplicar la transmitancia por 100 se obtiene el porcentaje de Transmitancia ($\%T$), el cual varía entre 100%.

$$\%T = \frac{P_T}{P_0} \times 100\% \quad (2.8)$$

Un método alternativo para expresar la atenuación de la radiación electromagnética es la absorbancia y se abrevia como (A). La expresión algebraica para la absorbancia es (Harvey, 2009):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P_T} \quad (2.9)$$

La absorbancia es la unidad más común para expresar la atenuación de la radiación porque es una función lineal de la concentración del analito (Harvey, 2009).



Fuente: Modificada de Harvey por Jaime, 2009, pág. 562

Figura 3. Diagrama esquemático mostrando la atenuación de la radiación al atravesar una muestra; P_0 es el poder radiante de la fuente y P_T es el poder radiante transmitido por la muestra. (b) Diagrama esquemático mostrando como se refiere P_0 como el poder radiante transmitido por el blanco. Redefiniendo P_0 de este se corrige la transmitancia en (a) por la pérdida de radiación debido a la dispersión, reflexión, o absorción por el contenido de la muestra y la absorción por la matriz de la muestra.

2.3.3.2 Absorbancia y Transmitancia: Ley de Lambert-Beer

Cuando la radiación electromagnética monocromática atraviesa una infinitesimalmente capa delgada de la muestra de espesor (dx), experimenta una disminución en su intensidad dado por (dP) (figura 4) (Harvey, 2009).

La disminución fraccional en la intensidad es proporcional al espesor de la muestra y a la concentración del analito (C); así

$$-\frac{dP}{P} = \alpha C dx \quad (2.10)$$

Donde P es la intensidad incidente sobre la capa delgada de muestra, y α es una constante de proporcionalidad. Integrando el lado izquierdo de (2.10) sobre la muestra entera (Harvey, 2009).

$$-\int_{P_0}^{P_T} \frac{dP}{P} = \alpha C \int_0^b dx \quad (2.11)$$

$$\ln \frac{P_0}{P_T} = \alpha b C \quad (2.12)$$

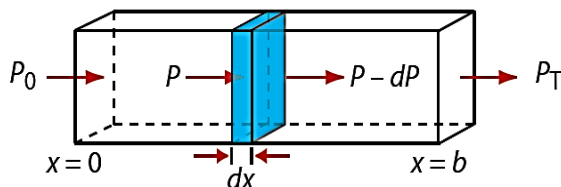
Convirtiendo \ln a \log y sustituyendo en (2.9), se obtiene:

$$A = \alpha b C \quad (2.13)$$

Donde α es la absorptividad del analito con unidades de $cm^{-1} conc^{-1}$. Se expresa la concentración en términos de molaridad, se reemplaza α por la absorptividad molar, ϵ , la cual tiene unidades de $cm^{-1} M^{-1}$

$$A = \epsilon b C \quad (2.14)$$

La absorptividad y la absorptividad molar son proporcionales a la probabilidad que el analito absorba un fotón de una energía dado. Como resultado a esto, los valores para ambos α y ϵ dependen de la longitud de onda del fotón absorbido (Harvey, 2009).



Fuente: Harvey, 2009, pág. 563

Figura 4. Factores utilizados al derivar la ley de Lambert-Beer

Las ecuaciones (2.13) y (2.14), las cuales establecen la relación lineal entre la absorbancia y la concentración, son conocidas como Ley de Lambert-Beer, o más comúnmente, como *Ley de Beer* (Harvey, 2009). Curvas de calibración basadas en la ley de Beer son usadas en análisis cuantitativo (Harris, 2007).

2.3.4 Calibración por Mínimos Cuadrados

El método de los mínimos cuadrados es la técnica más ampliamente utilizada para ajustar una recta (o una curva) a un conjunto de puntos (Harris, 2007).

La ecuación de la recta es:

$$y = a + bx \quad (2.15)$$

donde:

y : variable dependiente que se predecirá utilizando la ecuación de regresión

x : variable independiente que representa un valor conocido

a : el intercepto estimado

b : la pendiente estimada

Al calcular el valor real de la variable independiente simplemente se despeja x , de la ecuación (2.15), y se identifica como x_0 , para diferenciarlo del valor que se creó real, igual para la variable independiente y ; la ecuación quedaría como la siguiente (Harris, 2007):

$$x_0 = \frac{y_0 - a}{b} \quad (2.16)$$

2.3.4.1 Coeficiente de Determinación y Coeficiente de Correlación

Se denomina coeficiente de determinación R^2 , Según (Miller, 2010) para estimar la bondad con que se ajustan los puntos experimentales a una línea recta, se calcula el coeficiente de correlación, así, el valor de r viene dado por:

$$r = \sqrt{R^2} \quad (2.17)$$

2.3.4.1.1 Cálculo de r

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad (2.18)$$

donde:

(\bar{x}, \bar{y}) : media aritmética de x_i y y_i
 x_i : variable independiente
 y_i : variable dependiente estimada

Se puede demostrar que r sólo puede tomar valores en el rango $-1 \leq r \leq +1$ un valor r de -1 describe correlación negativa perfecta, es decir, todos los puntos experimentales se encuentran en una línea recta de pendiente negativa (Miller, 2010).

Del mismo modo, cuando r es +1 tiene una correlación positiva perfecta, todos los puntos que se encuentran exactamente en una línea recta de pendiente positiva. Cuando no existe una correlación lineal entre "x" e "y" el valor de r es cercano a cero (Miller, 2010).

En la práctica analítica, los gráficos de calibración con frecuencia dan valores r numéricos superiores a 0,99, y los valores de r aproximadamente menos de 0,90 son relativamente poco comunes (Miller, 2010).

2.3.4.2 Pendiente de la recta (b)

La pendiente de la recta obtenida por mínimos cuadrados viene dada por la ecuación (Miller, 2010):

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.19)$$

El error o desviación estándar de la pendiente S_b se puede calcular como (Miller, 2010):

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.20)$$

donde:

$S_{y/x}$: estadístico que estima los errores aleatorios en la dirección de y , el cual se obtiene según:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (2.21)$$

Donde a su vez $y_i - \hat{y}_i$ son residuos de y ; y los valores de \hat{y}_i son los puntos sobre la recta de regresión calculada, correspondiente a los valores individuales de x , es decir, los valores de y ajustados (Miller, 2010).

2.3.4.3 Intercepto (a)

El intercepto u ordenada al origen por mínimos cuadrados está dada por (Miller, 2010):

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (2.22)$$

Para el cálculo de la desviación estándar o error en el intercepto S_a se emplea la siguiente ecuación (Miller, 2010):

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.23)$$

2.3.4.4 Intervalo de confianza

Para comprender la definición de intervalo de confianza, deben aclararse dos conceptos: estimación por intervalo y nivel de confianza.

Se realiza una estimación por intervalo cuando un intervalo acotado por dos números se emplea para estimar el valor de un parámetro poblacional. Los valores que limitan este intervalo son estadísticos calculados a partir de la muestra que están sirviendo como base para la estimación (Jhonson, 1990).

Se define como nivel de confianza, $(1-\alpha)$, a la probabilidad de que la muestra por seleccionarse produzca valores límite que se localicen en lados opuestos del parámetro que se estima. Algunas veces el nivel de confianza se llama coeficiente de confianza (Jhonson, 1990).

Entonces un intervalo de confianza no es más que una estimación por intervalo con un nivel de confianza específico. Los valores límites de este intervalo

de confianza se conocen como límite de confianza inferior (LCI) y límite de confianza superior (LCS) se calculan mediante las ecuaciones (Jhonson, 1990):

$$LCI = \bar{x} - \frac{zS}{\sqrt{n}} \quad (2.24)$$

$$LCS = \bar{x} + \frac{zS}{\sqrt{n}} \quad (2.25)$$

donde:

\bar{x} : media muestral

z : valor que limita al intervalo de confianza a un grado de confianza específico

s : desviación estándar de una muestra

n : tamaño muestral

2.3.4.4.1 Límite de confianza para la pendiente

La ecuación que permite establecer los límites de confianza ($\pm LC$) para la pendiente, viene dado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\pm LC_{b(95\%)} = t_{(n-2)}s_b \quad (2.26)$$

Donde el valor de t se obtiene para un nivel de confianza del 95% y $(n - 2)$ grados de libertad. La expresión por medio de la cual se representan los límites de confianza para la pendiente viene dada por:

$$b_{\pm} = t_{(n-2)}s_b \quad (2.27)$$

2.3.4.4.2 Límite de confianza para el intercepto

Similarmente los límites de confianza para el intercepto u ordenada en el origen vienen dado por:

$$\pm LC_{a(95\%)} = t_{(n-2)}s_a \quad (2.28)$$

El valor de t se calcula igual que para el caso del cálculo de $\pm LC$ para la pendiente y su valor final se expresa igual que en la ecuación (2.27), salvo que en vez de la pendiente será el intercepto.

2.3.4.4.3 Límite de confianza para un valor x_0 de la recta de regresión

Una vez realizada la calibración será necesario establecer los límites de confianza de x_0 , que se calcula a partir de (2.16); para ello primero se estima la

desviación estándar de $x_0(S_{x_0})$, y luego se estima el intervalo de confianza para $x_0(\pm LC_{x_0(95\%)})$

Comúnmente en el análisis químico, el operador u analista puede realizar varias lecturas para obtener el valor de y_0 ; si se dispone de m lecturas, entonces la ecuación para S_{x_0} se expresa como (Miller, 2010):

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.29)$$

En la ecuación (2.29), y_0 es el valor experimental de y a partir del cual se determina el valor de x_0 y los otros símbolos tienen su significado habitual. Si se desean mejorar los límites de confianza en un experimento de calibración, la ecuación (2.29) muestra que se pueden considerar al menos dos aproximaciones. Se puede aumentar n , el número de puntos de calibración de la recta de regresión, y se puede hacer más de una medida de y_0 , usando el valor medio de m de dichas lecturas en el cálculo de x_0 (Miller, 2010).

Ahora bien se pueden calcular los límites de confianza para cualquier valor de x_0 en la recta de regresión de y sobre x , así:

$$\pm LC_{x_0(95\%)} = t_{(n-2)S_{x_0}} \quad (2.30)$$

Donde el valor de t se obtiene para un nivel de confianza del 95% y $(n - 2)$ grados de libertad. Finalmente cualquier valor experimental de x_0 calculado por la ecuación (2.16) debe ser expresado con un intervalo de confianza acotado por sus límites de confianza dentro de los cuales se estima que se encuentra el valor verdadero de x_0 (el cual nunca podrá ser exactamente conocido pero sí muy bien estimado) mediante la siguiente ecuación (Miller, 2010):

$$x_0 \pm t_{(n-2)S_{x_0}} \quad (2.31)$$

2.4 Estadística aplicada en el análisis químico y parámetros de eficiencia de un método analítico

2.4.1 Estadística de medidas repetidas

2.4.1.1 Media

Conocida también como media aritmética o promedio, es la cantidad total de la variable (muestra o medida) distribuida a partes iguales entre cada observación. En términos matemáticos, es igual a la suma de todos sus valores dividida entre el número de sumandos (Miller, 2010).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.32)$$

2.4.1.2 Desviación estándar

Para una serie de mediciones del mesurando x_i , la magnitud s caracteriza la dispersión de los resultados y se expresa según la ecuación (Miller, 2010):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.33)$$

2.4.1.3 Desviación estándar relativa

La desviación estándar relativa, RSD, es una estimación de la desviación estándar de una muestra de resultados divididos por la media de esa muestra (Miller, 2010):

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.34)$$

Frecuentemente se conoce como coeficiente de variación (CV). También habitualmente es expresada como un porcentaje según (Miller, 2010):

$$\%RSD = \%CV = 100 \times \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.35)$$

2.4.2 Parámetro de eficiencia de un método analítico

2.4.2.1 Exactitud

Según (JCGM, 2012) la exactitud es la proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando.

La exactitud se expresa en términos de errores absolutos y porcentaje de errores relativos según su relación con el valor verdadero (μ) (Castañeda, 1996).

2.4.2.1.1 Error Absoluto

Es el valor de la diferencia entre el promedio de lo observado o medido (\bar{x}_i) y el valor verdadero de una magnitud (μ). Tiene las mismas dimensiones que la magnitud medida y es conveniente expresarlo con las mismas unidades de ésta a través de la siguiente ecuación (Castañeda, 1996):

$$\varepsilon = |\bar{x} - \mu| \quad (2.36)$$

Exactitud o sesgo (ε), también se puede expresar en forma de error relativo (ε_r). Es el cociente entre el error absoluto y el valor verdadero de la magnitud, éste se calcula utilizando la siguiente ecuación (Castañeda, 1996):

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\mu} \quad (2.37)$$

Con frecuencia es más útil el conocimiento del error relativo que el conocimiento del error absoluto, ya que con el primero se obtiene una medida del error con relación a la magnitud medida.

2.4.2.1.2 Error Relativo Porcentual

El error relativo porcentual ($\% \varepsilon_r$), es un índice del inverso de la exactitud de un análisis, siendo una incertidumbre relativa multiplicada por 100. En la práctica, el valor accesible es la media aritmética de una serie de medidas y se pueden expresar el porcentaje de los errores de la siguiente manera (Castañeda, 1996):

$$\% \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\mu} \times 100 \quad \text{ó} \quad \% \varepsilon_r = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100 \quad (2.38)$$

2.4.2.2 Precisión

La precisión es la medida de cuán cerca o dispersos están los resultados unos de otros, y se expresa normalmente como la desviación estándar o desviación estándar relativa, ya que se acepta la varianza como el mejor indicador de la dispersión: a menor varianza, mayor precisión. Las medidas más comunes de la precisión son repetibilidad y reproducibilidad (Risio, 2009).

2.4.2.2.1 Repetibilidad

Grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición; es la medida de la variabilidad de los resultados cuando el método es aplicado por un solo analista, con un mismo equipo, en un corto periodo de tiempo, etc (Risio, 2009).

2.4.2.2.2 Reproducibilidad

Grado de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando efectuadas bajo condiciones de medición modificadas. Es el caso al realizar diversas réplicas en diversos días cambiando instrumento, analista e incluso el laboratorio (Risio, 2009).

2.4.2.3 Incertidumbre de medida

Según (EURACHEM/CITAC, 2012) la incertidumbre es un parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente podrían ser atribuidos al mensurando.

Notas

i. El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o un dado múltiplo de ésta), o la amplitud del intervalo de confianza.

ii. La incertidumbre de medición comprende, en general, muchos componentes. Algunos de estos componentes pueden ser evaluados a partir de la distribución estadística de los resultados de la serie de mediciones y pueden ser caracterizados por desviaciones estándar (*evaluación de incertidumbre estándar tipo A*). Los otros componentes, que también pueden ser caracterizados por desviaciones estándar, son evaluados a partir de asumidas distribuciones

probabilísticas basadas en la experiencia u otra información (*evaluación de incertidumbre estándar tipo B*).

iii. Se sobreentiende que el resultado de la medición es el mejor estimado del valor del mesurando, y que todos los componentes de incertidumbre, incluyendo aquéllos provenientes de efectos sistemáticos, tales como los componentes asociados con correcciones y materiales de referencia, contribuyen a la dispersión.

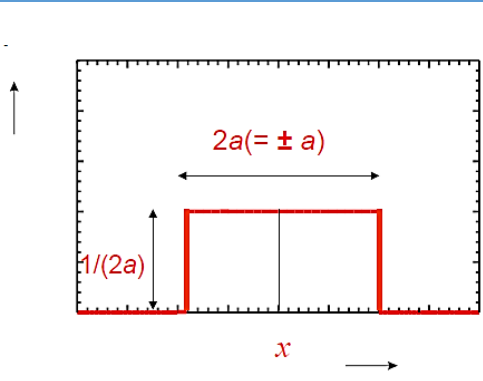
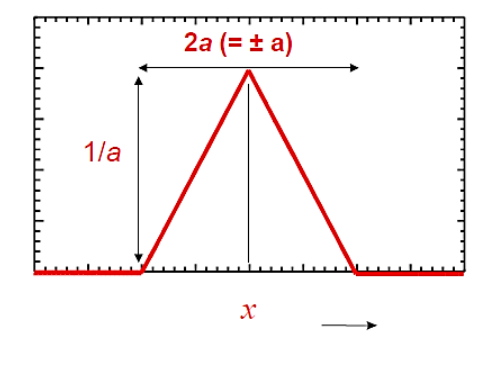
2.4.2.3.1 Tipos de incertidumbres

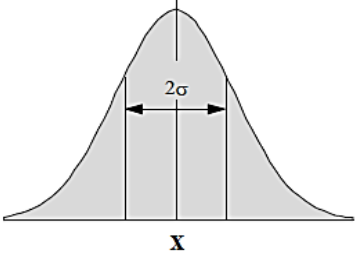
2.4.2.3.1.1 Incertidumbre estándar

La incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar $\mu(x_i)$ (EURACHEM/CITAC, 2000).

Las funciones de distribución más importantes útiles para el cálculo de la incertidumbre estándar se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Distribución para calcular la incertidumbre estándar

Distribución Rectangular		
Forma	Usar cuando	Incertidumbre
	<p>Distribución rectangular simétrica</p> <p>Un certificado u otra especificación da límites sin especificar un nivel de confianza (ej. 25 mL ± 0.05 mL).</p> <p>Una estimación es hecha en la forma de un rango máximo (±a) sin conocimiento de la forma de la distribución.</p>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
	<p>Distribución rectangular asimétrica</p> <p>Los límites superior e inferior, +a y -a respectivamente, del argumento X_i podrían no ser simétricos con respecto a la mejor estimación de x_i, por tanto, la distribución de probabilidad de X_i no puede ser uniforme en todo el intervalo (ej. la resolución de una balanza analítica es 0.1 mg).</p>	$u(x) = \frac{a}{2\sqrt{3}}$
Distribución triangular		
	<p>La información disponible relacionada con x es menos limitada que para una distribución rectangular. Son más probables los valores cercanos a x que a los límites.</p> <p>Se haga un estimado en la forma de un intervalo máximo (±a) descrito por una distribución simétrica.</p>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$

Distribución normal		
	Se haga un estimado a partir de observaciones repetidas de un proceso que varía aleatoriamente.	$u(x) = s$
	Se dé una incertidumbre en la forma de una desviación estándar s o, una desviación estándar relativa, s/\bar{x} , o un coeficiente de variación CV% sin especificar la distribución.	$u(x) = s$ $u(x) = x \times \left(\frac{s}{\bar{x}}\right)$ $u(x) = x \times \left(\frac{\%CV}{100}\right)$
	Se dé una incertidumbre en la forma de un intervalo de confianza I al 95% (u otro) sin especificar la distribución.	$u(x) = c/2$ para "c" al 95 %

Fuente: Modificada de Ellison & Williams, 2012, pág. 104

2.4.2.3.1.1.1 Clasificación y evaluación de las incertidumbres

Una vez identificadas las fuentes de incertidumbre se recomienda clasificarlas como tipo **A** y tipo **B**, dependiendo del método usado para evaluarla.

Evaluación de la incertidumbre de tipo A

Evaluación de un componente de incertidumbre de medición por un análisis estadístico de valores de cantidades medidos bajo condiciones de medición definidas (EURACHEM/CITAC, 2012).

Notas

- i. Para información acerca del análisis estadístico, vea por ej. la GUM:1995
- ii. Vea también GUM:1995, 2.3.2, ISO 5725, ISO 13528, ISO/TS 21748, ISO 21749.

Evaluación de la incertidumbre de tipo B

Evaluación de un componente de incertidumbre de medición determinado por otra forma que la evaluación de incertidumbre de medición Tipo A (EURACHEM/CITAC, 2012).

Ejemplos: Evaluación basada sobre información

- ✓ Asociada con valores de cantidad publicados por organizaciones normalizadas.
- ✓ Asociada con el valor de cantidad de un material de referencia certificado.
- ✓ Obtenida de un certificado de calibración.
- ✓ Obtenida a partir de la clase de exactitud de un instrumento de medición verificado.

- ✓ Obtenida a partir de límites deducidos a través de la experiencia del personal.

2.4.2.3.1.2 Incertidumbre estándar combinada

La incertidumbre estándar del resultado y de una medición, $\mu_c(y)$ cuando éste es obtenido a partir de los valores de un número de otras magnitudes, y es igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, siendo estos términos las varianzas o covarianzas de aquellas otras cantidades ponderadas de acuerdo a cómo varían los resultados de la medición con estas cantidades (EURACHEM/CITAC, 2012).

2.4.2.3.1.3 Incertidumbre expandida

Cantidad definiendo un intervalo acerca del resultado de una medición, en el cual puede esperarse que se encuentre una fracción grande de la distribución de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando (EURACHEM/CITAC, 2012).

Notas

- La fracción puede ser estimada como una probabilidad de cobertura o el nivel de confianza del intervalo.
- La incertidumbre expandida U es calculada a partir de la incertidumbre estándar $\mu_c(y)$ combinada y un factor de cobertura k .
- La incertidumbre expandida provee un intervalo dentro del cual el valor del mesurando se cree que se encuentra con un nivel de confianza alto. La elección del factor k se basa en el nivel de confianza deseado.

CAPÍTULO III

HIPÓTESIS

Existe mayor eficiencia con la técnica colorimétrica en comparación a la técnica volumétrica aplicables para la determinación del contenido de carbono orgánico del suelo previa combustión húmeda utilizando el método de Walkley & Black.

CAPÍTULO IV

DISEÑO METODOLÓGICO

4.1 Descripción del ámbito de estudio

El presente estudio se realiza en el Laboratorio de Análisis Físico-Químico de Alimentos (LAFQA) que pertenece a la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN-MANAGUA), Facultad de Ciencias e Ingeniería, Departamento de Química, en el periodo comprendido de Septiembre-Diciembre 2015.

4.2 Tipo de estudio

Se considera investigación tradicional al tipo de investigación científica que tiene como propósito principal establecer relaciones entre dos o más variables (Piura López, 2008). Por lo tanto esta investigación es tradicional con un diseño experimental cuantitativo. También puede clasificarse siguiendo el sentido del tiempo como un estudio transversal y comprende una evaluación estadística de datos generados por los métodos aplicados.

Los tipos de estudio para la clasificación de la investigación tomados en cuenta se encuentran en (Hernández, Fernández, & Baptista, 2006) y (Piura López, 2008)

4.3 Población y Muestra

4.3.1 Población

Para poder determinar el universo se debe tener claro cuál es la unidad de análisis del estudio (Piura López, 2008) . Se considera como población o universo a toda el área de tratamiento de suelo con compost orgánico del plantel de la Universidad Nacional Agraria, ubicada en carretera Tipitapa-Masaya.

4.3.2 Muestra

Para realizar este estudio, las muestras que se utilizaron para comparar los métodos fueron: un material de referencia originario de Eijsden/Netherlands elaborado por *International Soil-Analytical Exchange (ISE)* y evaluado por Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories (**WEPAL**) informe trimestral 2014. Con *ID de muestra: 866, Type: Löss*. Y una muestra compuesta que se selecciona por medio de un muestreo sistemático, aleatorio.

4.3.2.1 Criterios de inclusión.

Método Volumétrico de Walkley & Black

Método Colorimétrico de Walkley & Black

Muestra WEPAL 2014.1 ID: 866

Muestra PLANTEL

4.3.2.2 Criterios de exclusión

Método por Calcinación

Muestras WEPAL 2014.1 con otro ID, así como otro trimestre

Muestras de diferentes suelos que no sea la localización PLANTEL

4.4 Variables y Operacionalización

4.4.1 Variables Independientes

- ✓ Carbono Orgánico
- ✓ Exactitud
- ✓ Precisión
- ✓ Incertidumbre del mensurando

4.4.2 Variables Dependientes

- ✓ Volumen
- ✓ Absorbancia

4.4.3 Operacionalización de las variables

Tabla 2 Operacionalización de las variables.

Variables	Definición Operacional	Indicadores	Valores / Unidad de medida
Concentración de carbono orgánico	La ecuación para el cálculo de Carbono Orgánico por medio del método volumétrico	$[C.O] = \frac{meq K_2Cr_2O_7 - meq FeSO_4 \times 0.003}{m} \times 1000$	0-30 / g/kg
	La ecuación de la curva de calibración permitirá determinar la concentración de carbono orgánico.	$[C.O] = \frac{Abs - a}{b \times m}$	0-30 / g/kg
Parámetros de eficiencia de ambos métodos	Reglas para emitir un juicio sobre una determinada cualidad en el análisis químico.	Exactitud = $\% \epsilon_r = \frac{ \bar{x} - \mu }{\mu} \times 100$	$\leq 26 / \%$
		Precisión = $\% CV = \frac{s}{\bar{x}}$	$\leq 15 / \%$
		$\mu_c(y) = y \sqrt{\left[\frac{\mu(p)}{p}\right]^2 + \left[\frac{\mu(q)}{q}\right]^2 + \dots}$	No existe un valor de referencia científico publicado / g/kg
Volumen	El método volumétrico es basado en titulaciones con agentes reductores u oxidantes son muy útiles para muchas determinaciones. En esta técnica, la reacción se divide en dos partes: oxidante y reductora. En toda reacción redox, un agente oxidante reacciona con un agente reductor. El agente oxidante se reduce en la reacción, mientras que el agente reductor se oxida.	Bureta Pyrex®	0-25 / mL
Absorbancia	El método colorimétrico obedece a la ley de Lambert Beer por lo que se prepara una curva de calibración con estándares externos de concentraciones conocidas obteniendo las absorbancias de cada una de estas, así como de las muestras de suelos preparadas simultáneamente cuyas concentraciones serán estimadas por la interpolación en la curva de calibración	Espectrofotómetro Uv/Vis Perkin Elmer Lambda EZ201	0-1,5 / u.a

4.5 Materiales y Método

4.5.1 Materiales para recolectar información

Las técnicas que se utilizan para la revisión de información son: subrayado y mapas conceptuales.

También se recurren a tablas para fundamentar el procesamiento de la información, e ilustraciones que facilitan la comprensión de algunos procedimientos y explicaciones de los ensayos realizados en el laboratorio y el comportamiento del suelo respectivamente.

4.5.2 Fuentes de información

Para elaborar este documento se utilizan diferentes técnicas de recolección, las que permiten aprovechar la información que se obtiene a partir de: libros, informes de laboratorio, artículos científicos, tesis de pre-grado y maestría, todo relacionado con los ensayos realizados en este documento.

4.5.3 Materiales para procesar la información

Los materiales o recursos estadísticos para procesar la información son los programas: ChemSketch, Microsoft Office Excel, Microsoft Office Word y Minitab, obteniendo datos y pruebas estadísticas descriptivas, contrastes de significación, que arrojan resultados en forma de gráficos, tablas y diagramas donde se procesa toda la información requerida de manera sencilla y sistematizada.

Las curvas de calibración son de gran ayuda al momento del tratamiento de los datos y la posterior determinación de carbono orgánico. Para el procesamiento de la información obtenida se utilizan gráficos de dispersión, histogramas, diagramas de causa-efecto.

➤ Equipos Utilizados

Tabla 3. Equipos

Nombre del Equipo	Modelo	Compañía
Estufa de convección	Conterm 2000210	J.P Selecta
Frigorífico industrial	Stocklow G	J.P Selecta
Campana de gases	OR-ST 1200	Burdinola
Balanza analítica	Adventurer AR0640	Ohaus
Balanza analítica	Adventurer Pro AV114	Ohaus
Balanza semianalítica	EU500 CL	GIBERTINI
Balanza electrónica digital	Snug III	Jadever
Espectrofotómetro UV/Vis	Lambda EZ201	Perkin Elmer
Laptop	Satellite C645D	TOSHIBA
Smartphone	Galaxy Note III	Samsung
Impresora matricial	LX-300+	Epson
Desecador de vidrio	-	SIMAX
Memoria USB	DTSE9	Kingston

➤ Materiales Clase A

Tabla 4. Materiales

Nombre del Material	Capacidad	Marca	Clase
Matraces Volumétricos	1000, 500, 250, 100, 50 mL	Pyrex®	A
Buretas	25, 10 mL	Pyrex®	A
Pipeta volumétrica	20, 10, 5 mL	Pyrex®	A
Beakers	500, 250, 100, 50 mL	Pyrex®	-
Erlenmeyer	500 mL	Pyrex®	-
Celdas para espectroscopia UV/Vis	10 mm	Perkin Elmer	-
Guantes para análisis	L	Dynarex	-
Papel toalla	-	Scott®	-
Papel filtro	110 mn	Thomas	-

Toallas Cleaner	-	Scott®	-
-----------------	---	--------	---

➤ Reactivos utilizados

Tabla 5. Reactivos.

Nombre del Reactivo	Fórmula Química	Grado	Marca
Dicromato de Potasio	$K_2Cr_2O_7$	ACS; para análisis; estándar primario	J.T Baker
Sulfato de cobre pentahidratado	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	ACS; para análisis; estándar primario	Merck
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	ACS; para análisis de metales	Fisher
Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}$	Biología Molecular	Laboratorio de Biotecnología
1,10-fenantrolina	$C_{11}H_8N_2$	ACS; para análisis	Merck
sulfato ferroso amónico	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	ACS; para análisis; estándar primario	Fisher
Agua destilada	H_2O más impurezas	ASTM tipo II	Laboratorio de Biotecnología
Ácido Nítrico 65%	HNO_3	ACS; para análisis de metales	Merck

4.5.4 Método utilizado

La determinación se basa en una oxidación incompleta del carbono orgánico por una mezcla oxidante de dicromato de potasio y ácido sulfúrico acentuada por el calor de dilución acuosa del ácido sulfúrico, (110-130°C), dependiendo de la temperatura inicial de los reactivos, contenido de la materia orgánica y tamaño del recipiente de reacción. La cantidad de agente oxidante consumido en esta, se determina por espectrofotometría Ultravioleta Visible midiendo la intensidad del

color verde de los iones Cr^{+3} del dicromato inicial (Cr^{+6} amarillo) y comparando con las lecturas de una curva de calibración preparada de la misma forma con patrones de sacarosa.

Los iones Cr^{+3} producidos son proporcionales a la cantidad de carbono orgánico y por volumetría se hace la valoración de Carbono Orgánico a través de la titulación del exceso de Cr^{+6} con sal de Mohr.

Reacción.



Para realizar la fase experimental se utiliza como método de referencia, el Método Oficial de Walkley & Black (W&B a.o.) disponible en Methods of Soil Analysis, part 3, Chemical Methods (SSSA, BOOK SERIES: 5).

4.5.4.1 Método de comparación de parámetros de eficiencia

Los parámetros de eficiencia tomados en cuenta para esta investigación son exactitud, precisión e incertidumbre. La comparación de los parámetros de eficiencia (exactitud y precisión) se realiza con el programa MINITAB 17, que proporciona un valor P, el cual es calculado por el software a partir de:

- ✓ El t de student si se realiza una prueba de significancia para medias.
- ✓ Medias y desviación estándar si se realiza una prueba de probabilidad.
- ✓ El método de Bonett y Levene si es usado para comparación de varianzas.

El valor P, se compara con el valor de significancia 0.05, el cual es calculado a partir del nivel de confianza del 95%. $(1-\alpha) = (95\%-100\%) = 5\%$, $(5\%/100) = 0.05$. (Miller, 2010). Al obtener el valor P, la decisión se hará de acuerdo a la regla siguiente:

- ✓ si $p \leq \alpha$, se acepta la hipótesis H_0 , el cual dicta la afirmación de la prueba realizada. (No existe distribución normal para los casos de probabilidad) (Minitab, 2014).

- ✓ si $p > \alpha$, se acepta la hipótesis H_1 , el cual dicta la negación de la prueba realizada (Si existe distribución normal para los casos de probabilidad) (Minitab, 2014).

Se realiza un análisis de potencia, La potencia de una prueba es su capacidad para detectar un efecto. La evaluación de la potencia permite determinar la probabilidad de que la prueba identifique correctamente un efecto si éste existe (Minitab, 2014).

Si una prueba tiene baja potencia, no detectará un efecto y se concluirá erróneamente que no existe ninguno (Minitab, 2014). Si usted provee la tasa de comparación que desea detectar y el tamaño de su muestra, Minitab calculará la potencia de la prueba (Minitab, 2014).

Para probar la dispersión de los datos se realiza un gráfico de distribución de la media de los datos y las desviaciones estándar para la verificación visual de los contrastes.

Se realiza un gráfico de X-barra de los datos con respecto a las medias experimentales para observar valores atípicos de los grupos de datos, también se realiza histogramas para comprobar que los datos se comportan como una distribución normal, el cual valida los contraste de significancia realizados en la investigación.

Se realiza el test de Grubbs manualmente, el cual permite evaluar, aceptar o rechazar, los valores atípicos de las pruebas realizadas. La decisión se hará de acuerdo a la regla siguiente: si $G \text{ calculado} < G \text{ tabulado}$, no se rechazan los datos sospechosos y si $G \text{ calculado} > G \text{ tabulado}$, se rechazan los datos sospechosos.

4.5.4.2 Preparación de la muestra para el análisis

La muestra WEPAL 866 no se somete a ninguna preparación para el análisis, esta es recibida en un recipiente herméticamente cerrado.

Este ítem presenta la toma y pre-preparación que se realiza a la muestra Plantel antes de proceder al análisis.

4.5.3.2.1 Ubicación de la unidad de muestreo

La muestra compuesta se recolecta en la finca llamada el plantel, para un área de 860 m², que pertenece a la Universidad Nacional Agraria, ubicada en el Km 46, carretera Tipitapa-Masaya (Anexo 1).

4.5.3.2.2 Recolección de muestra

La muestra se recolecta por medio de un muestreo sistemático a una profundidad de 20 cm, se realizaron 20 muestras simples depositadas en un recipiente limpio y seco, mezclándola hasta obtener una muestra compuesta homogénea aproximada de 2.5 Kg y transferida a bolsas plásticas Ziploc.

4.5.3.2.3 Secado

Es necesario secar la muestra para poder tomar la respectiva porción. Para tal efecto, la muestra se extiende sobre un papel limpio y seco en una capa delgada en un cuarto. Exento de toda clase de contaminación. Se deja secar por 48 horas. Se puede ayudar por medio de calor suave pero esto puede distorsionar los resultados analíticos.

4.5.3.2.4 Tamizado

Con el fin de homogenizar las muestra una vez seca, la muestra se muele con un mortero y luego se pasa por un tamiz de 2 mm de diámetro. Posteriormente se empaca en bolsas plásticas y así queda lista para el análisis químico.

4.5.4.3 Preparación de soluciones

- a) **Solución estándar de dicromato de potasio 1.00 N.** Seque previamente el $K_2Cr_2O_7$ a 150°C y se pesan 49,0304 g de $K_2Cr_2O_7$ grado analítico, se disuelve y afora con agua destilada en un matraz volumétrico de 1000 mL.
- b) **Solución estándar de sal de mohr 0.5 N.** Se pesan y disuelven 98,0500 g de $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ grado analítico con agua destilada, se añaden 10 mL de H_2SO_4 concentrado, dejar enfriar y aforar con agua destilada en un matraz volumétrico de 500 mL.

- c) **Solución estándar de sacarosa 2.1753 mg C/mL.** Se pesan 0.2583 g de sacarosa y se afora con agua destilada en un matraz volumétrico de 50 mL. Esta solución tiene 108.7650 mg de C. Cálculo para esta solución (ANEXO 2).
- d) **Orto-fenantrolina 0.1%.** Se disuelve 0.1 g de o-fenantrolina en 80 mL de agua destilada a 80°C, dejar enfriar y diluir a 100 mL. Se guarda en un frasco de vidrio color ámbar bajo refrigeración. Desechar si la solución se vuelve ligeramente rosada, lo que indica que se ha contaminado con hierro.

4.5.4.4 Lavado del material de vidrio

1. Se selecciona el material a utilizarse en el análisis.
2. Se enjuaga el material con suficiente agua de grifo y se lava con detergente neutro y libre de fosfatos.
3. Se lava cada pieza y material con agua destilada
4. Se colocan los materiales en un tina de plástico, la cual contiene 5 L de una solución 1 M de HNO_3 por 24 horas y retiramos cada pieza en la tina de plástico utilizando la respectiva protección de seguridad y se enjuaga cada pieza tres veces con agua destilada.
5. Se lleva cada pieza al horno a una temperatura de 50°C para su respectivo secado.
6. Se deja enfriar el horno de secado para retirar cada pieza y ubicarla en un estante respectivo, con su tapa o envuelto con papel parafilm, los matraces erlenmeyer se colocan en posición invertida.

4.5.4.5 Preparación de la curva de calibración a partir de estándares externos de concentración conocida de carbono

Se calcula la masa de C de la solución de sacarosa (ANEXO 2), obteniendo una concentración de la solución stock de 108.76 mg de C.

1. Se preparan ocho estándares de trabajo, en los que se añaden alícuotas de la solución estándar de sacarosa según la Tabla 6, se transfirieren a matraces volumétricos clase A Pyrex de 50 mL. los Cálculo de los volúmenes de las alícuotas tomadas de la solución estándar de sacarosa (ANEXO 3).

Tabla 6. Volumen de las Alícuotas a medir para la preparación de la curva de calibración a partir de una solución stock de 108.76 mg de C.

Estándares	Concentraciones de Carbono. (mg C/mL)	Masa de carbono en cada estándar. mg C	Alícuotas a tomar de la solución estándar (mL)
1	0	0	0
2	0.021751	1.0876	0.5
3	0.043502	2.1753	1
4	0.087004	4.3506	2
5	0.130506	6.5259	3
6	0.174008	8.7012	4
7	0.217510	10.8765	5
8	0.261012	13.0518	6

2. Se adicionan 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1N con una pipeta volumétrica de 5 mL, se homogeniza lentamente durante 10 segundos.
3. Se adicionan 10 mL de H_2SO_4 96% con una pipeta volumétrica de 10 mL, se homogeniza lentamente durante 20 segundos y se deja reposar por 30 minutos. (Nota; esta reacción es exotérmica, proceda con mucho cuidado).
4. Después de transcurrido los 30 minutos, se aforan los matraces volumétricos de 50 mL homogenizando continuamente, se observará la secuencia de colores que van de amarillo (estándar 1) hasta verde (estándar 8).
5. Una vez finalizado el paso anterior, se procede a leer la absorbancia 24 horas después de la preparación a una longitud de onda de 590 nanómetros.

Selección de la longitud de onda máxima (ANEXO 4).

4.5.3.5.1 Diagrama de procedimiento en la preparación de las soluciones en balones de 50 mL para la curva de calibrado

Primer paso.

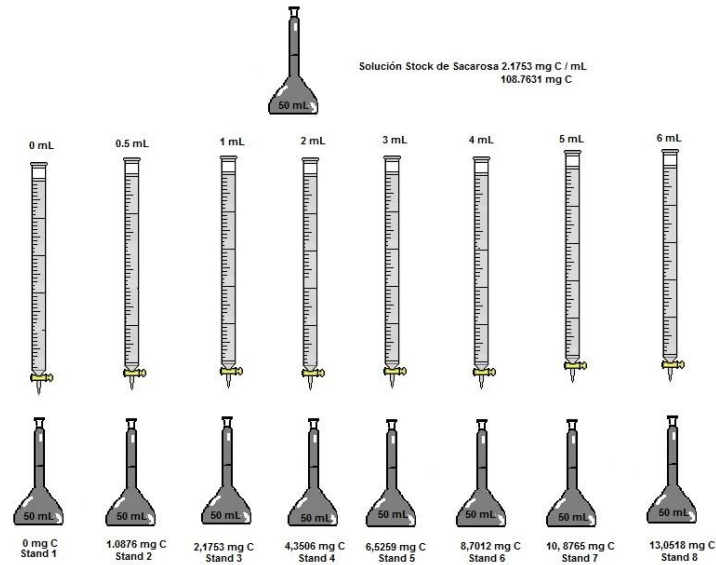


Figura 5. Adición de la solución estándar de Sacarosa (108,7631 mg C) en balones de 50 mL.

Segundo paso:

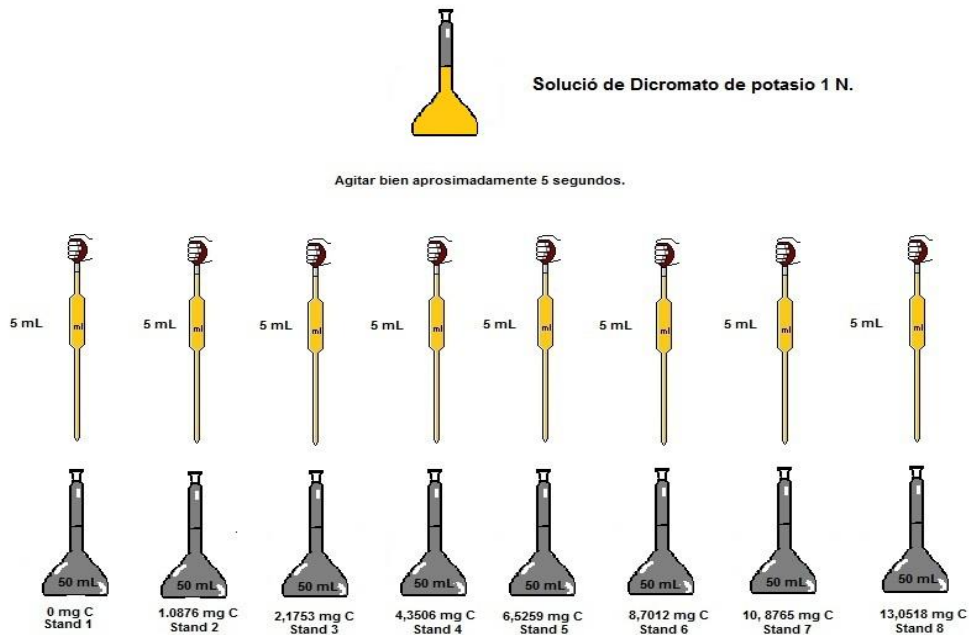
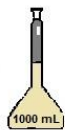


Figura 6. Adición del Dicromato de potasio.

Tercer paso:

Nota: Manipule el Ácido Sulfúrico con precaución dentro de una campana extractora de gases, use mascarilla y guantes.



Ácido Sulfúrico Concentrado.

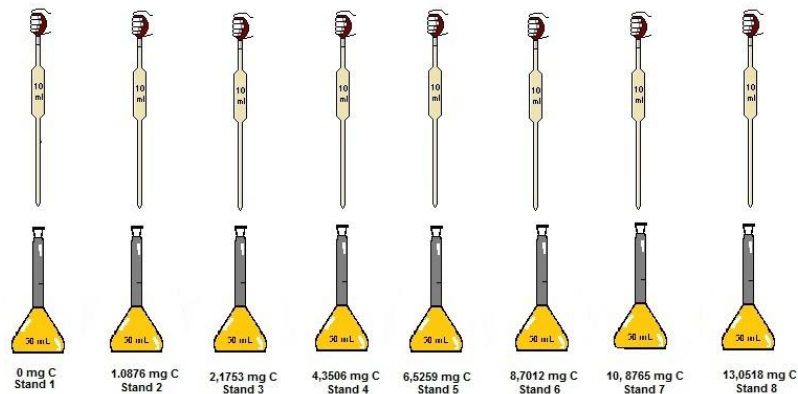
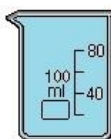


Figura 7. Adición del Dicromato del Ácido Sulfúrico.

Cuarto paso:



Agua Desionizada

Aforar hasta la marca.

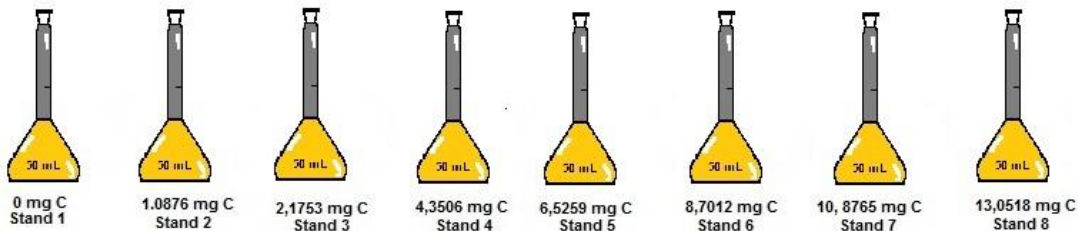


Figura 8. Aforo con agua destilada.

4.5.4.6 Procedimiento para la determinación de carbono orgánico por la técnica volumétrica

1. Se pesa 0.5 g de muestra de suelo.
2. Se traslada la muestra medida en un matraz Erlenmeyer de 500 mL.
3. Se toma una alícuota de 10 mL de la solución de $K_2Cr_2O_7$ 1N usando una pipeta volumétrica, se dispensa al erlenmeyer de 500 mL y se homogeniza.
4. Se toma una alícuota de 20 mL de H_2SO_4 96% concentrado usando una pipeta volumétrica, se transfiere el volumen pipeteado rápidamente al erlenmeyer de 500 mL donde se encuentra la mezcla del suelo con el dicromato, se homogeniza de forma vigorosa y se deja reposar durante 30 minutos en una campana de gases.
5. Conjuntamente con las muestras se prepara un blanco con 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ y 20 mL H_2SO_4 concentrado, y se procede de la misma forma que lo indicado para las muestras.
6. Pasado el tiempo establecido, se añaden 200 mL de agua destilada al erlenmeyer.
7. En una bureta se vierte la solución de Sal de Mohr que se utilizará como agente valorante.
8. Se adicionan 10 gotas de indicador de 1-10-fenantrolina al matraz erlenmeyer.
9. Se procede a la titulación gota a gota. Al iniciar la valoración la mezcla de reacción tendrá un color violeta oscuro el cual virará inicialmente a verde, verde azulado y en el punto final a rojo ladrillo.
10. Se realizan los cálculos respectivos empleado la ecuación (2.4)

4.5.4.7 Procedimiento para la determinación de carbono orgánico por el método colorimétrico

1. Se pesa 1 g de la muestra de suelo.
2. Se transfiere a un matraz volumétrico de 50 mL.
3. Se adicionan 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1N.
4. Se adicionan 10 mL de H_2SO_4 96%.
5. Se afora a 50 mL con agua destilada 30 minutos después del paso anterior
6. La muestra se leerá 24 horas después de los pasos anteriores.
7. Pasadas las 24 horas se enciende previamente el espectrofotómetro mientras se estabiliza.
8. Se ajusta la línea base del usuario por medio de la lectura del solvente que se utiliza en todo el análisis.
9. Luego se realiza la lectura de la curva de calibración.
10. Se filtra la muestra en papel Whatman 40.
11. Se agrega el filtrado a la celda y se procede a su lectura en el espectrómetro a una longitud de onda de 590 nm.
12. Se calcula la concentración de carbono orgánico usando la siguiente ecuación:

$$[C.O] (g/kg) = \frac{\text{Lectura de Absorbancia} - \text{Intercepto de la curva de calibración}}{\text{Pendiente de la curva} \times \text{Masa de la muestra}} \quad (4.1)$$

Para realizar la curva de calibración del método se grafica la absorbancia contra los miligramos de carbono (mg C) y no la concentración (Tabla 6), esto con el fin de que los datos que proporcione la curva, sean en unidades de medida de mg C /g, la cual a su vez es igual a g/kg C, debido a que un miligramo de carbón por gramo de suelo es igual a un gramo de carbón por kilogramo de suelo.

4.5.4.8 Flujograma de los procedimientos

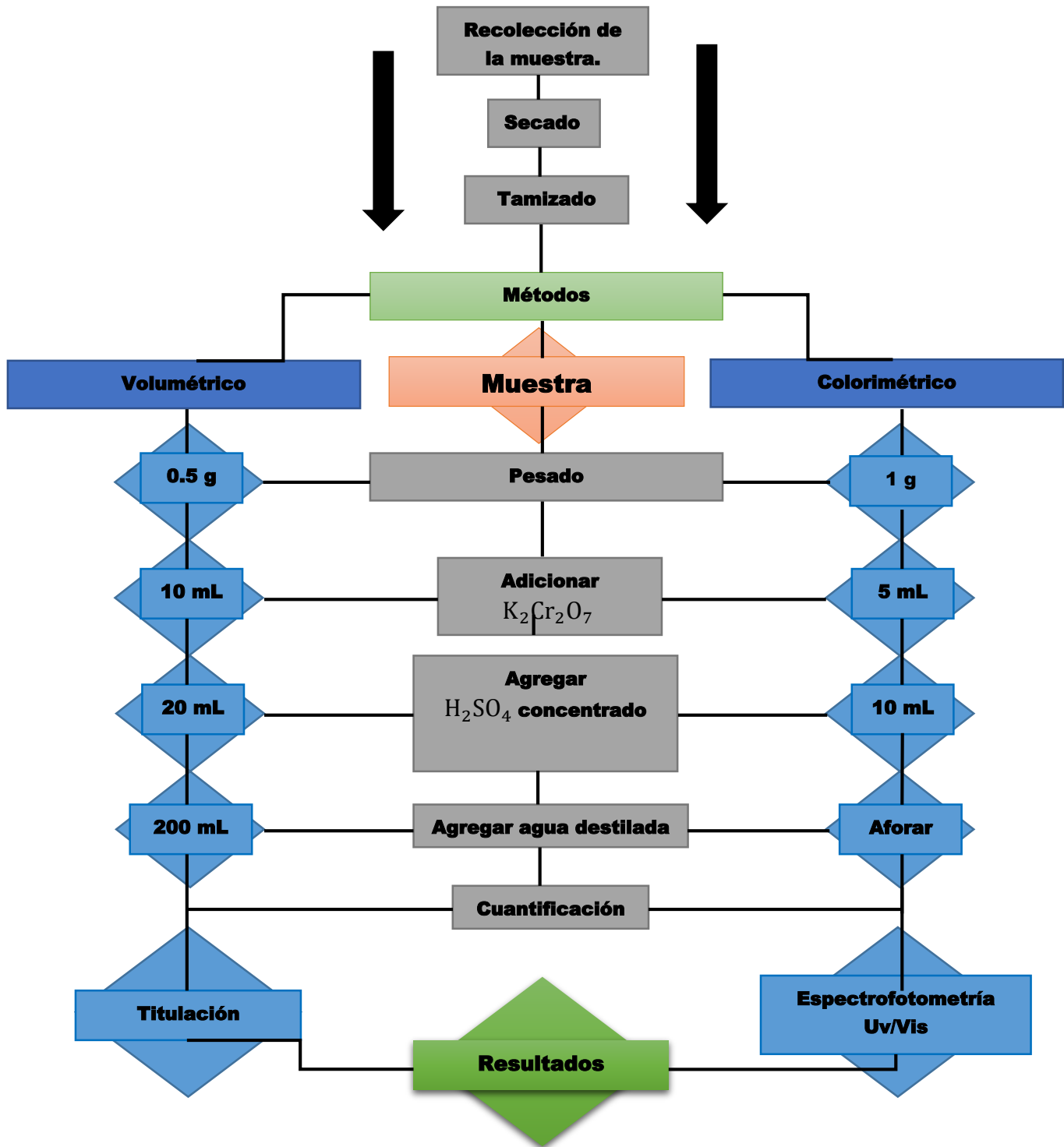


Diagrama 1. Flujograma de los Procedimiento.

CAPÍTULO V

ORGANIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

5.1 Organización de los Resultados

5.1.1 Determinación del carbono orgánico por la técnica volumétrica a las muestras WEPAL y PLANTEL

La tabla 7 compila los resultados del ítem 4.5.3.6 de la metodología experimental

Tabla 7. Resultados obtenidos de la determinación de la [C.O g/kg] por la técnica volumétrica

Número de replicas	Masa de la muestra (g)	Volumen gastado de sal de Mohr en la titulación (mL)	Concentración [C.O g/kg]	
Estándar WEPAL 866	1	0.5001	15.9	12.30
	2	0.5002	16.0	12.00
	3	0.5000	16.1	11.70
	4	0.5001	16.0	12.00
	5	0.5000	16.0	12.00
	6	0.5000	16.1	11.70
	7	0.5000	16.4	10.80
	8	0.5001	16.8	9.60
	9	0.5000	16.2	11.40
	10	0.5001	16.5	10.50
Muestra PLANTEL	1	0.5001	15.1	14.70
	2	0.5002	15.5	13.50
	3	0.5000	15.5	13.50
	4	0.5001	15.4	13.80
	5	0.5000	15.5	13.50
	6	0.5000	14.9	15.30
	7	0.5001	15.3	14.10
	8	0.5002	15.6	13.20
	9	0.5000	15.6	13.20
	10	0.5001	15.6	13.20
	11	0.5000	15.3	14.10
	12	0.5000	15.6	13.20
	13	0.5000	15.4	13.80
	14	0.5001	15.6	13.20
	15	0.5000	15.5	13.50
	16	0.5000	15.4	13.80
	17	0.5000	15.7	12.90
	18	0.5000	14.5	16.50
	19	0.5001	15.5	13.50
	20	0.5001	14.5	16.50
BLANCOS	1	0.0000	20	0.00
	2	0.0000	19.8	0.60
	3	0.0000	20.2	0.00

5.1.1.1 Contraste de Grubbs

Para efectos de corroboración de los resultados, se procede a utilizar la prueba de Grubbs. Este método fue planteado por Frank E. Grubbs desde el año 1969. La prueba de Grubbs se utiliza para detectar valores atípicos en un conjunto de datos univariante y se basa en el supuesto de normalidad (Hoaglin & Iglewicz, 1993)

$$G = \frac{(16.5 - 13.95)}{1.0369} = 2.459 \quad (5.1)$$

Los valores sospechosos de las réplicas 18 y 20 de la muestra Plantel no se rechazan. El valor crítico ($P= 0.05$) del (ANEXO 12) es de 2.557.

5.1.2 Determinación de la exactitud y precisión de la técnica volumétrica

Para la determinación de la exactitud se realizan, un estimado de “ $n=10$ ” mediciones a una muestra control de concentración conocida de carbono orgánico (se prepara a partir de una muestra de suelo certificada), este conjunto de datos permite la realización de los cálculos estadísticos y determinar la exactitud del método.

La exactitud, es determinada utilizando el resultado del valor verdadero o sea el determinado por en el ítem anterior, éste se compara con el valor de referencia de un material caracterizado para este caso un Material de Referencia Certificado (**MRC**). Los datos que se obtienen permiten determinar el sesgo o error, error relativo y el porcentaje de error relativo; a un solo nivel de concentración por medio de la ecuación (2.37) y (2.38) respectivamente abordadas en el ítem 2.4.2 del Marco de Referencia.

La precisión, este parámetro se evalúa de acuerdo a los procedimientos descritos en (Miller, 2010). El desarrollo del mismo, dá inicio con el uso de una muestra dosificada de concentración conocida, con sus réplicas, las cuales se prepararan en el laboratorio, estas se hacen para un único nivel seleccionado para este método y se prepara una sola concentración.

A estos datos se les determinan los parámetros estadísticos como la media aritmética con la ecuación (2.32), la desviación estándar con la ecuación (2.33) y el porcentaje del coeficiente de variación (% CV) también conocido como desviación estándar relativa (% RSD) mediante la ecuación (2.35) todos estos abordados en el ítem 2.4.1 del Marco de Referencia.

En cuanto al tercer objetivo referido a esta investigación la tabla 8 compila los resultados de los parámetros de eficiencia para la técnica volumétrica los cuales son: exactitud y precisión.

Tabla 8. Estimación de parámetros estadísticos para la determinación de exactitud y precisión para la técnica volumétrica utilizando como MRC: WEPAL ISE 2014.1 ID: 866.

Exactitud y Precisión de las muestras	
WEPAL	
Promedio de la concentración experimental obtenida (\bar{x})	11.40
Desviación estándar del lote de muestra (s)	0.8485
Concentración de referencia considerada como verdadera	8.933
Error Absoluto (ε)	2.4670
Error Relativo (ε_r)	0.2762
Error Relativo Porcentual (% ε_r)	27.6167
Error Relativo Porcentual (% ε_r) Aceptable según la WEPAL	26.00
RSD	0.0744
Coeficiente de variación (% CV)	7.4432
Coeficiente de variación (% CV) Aceptable	15.00
PLANTEL	
Promedio de la concentración experimental obtenida (\bar{x})	13.95
Desviación estándar del lote de muestra (s)	1.0369
RSD	0.0743
Coeficiente de variación (% CV)	7.4333
Coeficiente de variación (% CV) Aceptable según la WEPAL	15.00

La exactitud expresado como el porcentaje de error relativo (% ε_r) (**27.6%**) de la muestra WEPAL está por encima del porcentaje de error aceptado (% ε_r) (**26%**). La precisión indicada como el coeficiente de variación (% CV) (**7.4%**) para la muestra WEPAL y (% CV) (**7.43%**) para la muestra PLANTEL ambas muestras están por debajo del (% CV) (**15%**) aceptado.

5.1.3 Cálculo de la incertidumbre expandida asociada a la determinación de carbono orgánico a la muestra WEPAL por la técnica volumétrica

Para estimar la incertidumbre expandida asociada al resultado final de la concentración de carbono orgánico determinado en todas las muestras en estudio se deben tener en cuenta todas aquellas variables, que son fuentes de incertidumbres estándar, incluidas en la ecuación para el cálculo de dicha concentración. Entonces la ecuación debe ser expresada así:

$$\frac{\mu[C.O]}{[C.O]} = \frac{\mu(\text{meq } K_2Cr_2O_7) - \mu(\text{meq } FeSO_4) \times 0.003}{\mu(0.5_m)} \times 1000 \times f_r \quad (5.2)$$

Donde:

$$\text{meq } K_2Cr_2O_7 = V_{10 \text{ mL}} \times N_1 = 10$$

$$\text{meq } FeSO_4 = V_{16.2 \text{ mL}(\text{sal de Mohr})} \times N_{0.5} = 8.1$$

f_r = factor de repetibilidad es equivalente a 1

0.003 = factor de conversión

1000 = factor de conversión

Cabe mencionar que $V_{10 \text{ mL}}$ se refiere a la adición de 10 mL de dicromato de potasio en cada una de las muestras analizadas, N_1 a la concentración del dicromato de potasio, $V_{16.2 \text{ mL}}$ al volumen promedio gastado de sal de Mohr en la muestra WEPAL, $N_{0.5}$ a la concentración de la sal de Mohr, 0.5_m a la masa de la muestra medida.

5.1.3.1 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la porción de muestra medida para la técnica volumétrica $\mu(m)$.

Las literaturas de los fabricantes de balanzas analíticas identifican tres fuentes de incertidumbre para una pesada tarada; la legibilidad (resolución digital) de la escala de la balanza; y la contribución debida a la incertidumbre en la función de la calibración de la escala.

Esta función de calibración tiene dos fuentes potenciales de incertidumbre, identificadas como la sensibilidad de la balanza y su linealidad. La sensibilidad puede ser omitida porque la masa por diferencia es hecha en la misma balanza sobre un rango muy estrecho (EURACHEM/CITAC, 2012).

- **Componente Linealidad**

El manual de usuario de la *balanza analítica Ohaus Adventurer AR0640* reporta una linealidad de $\pm 0.2 \text{ mg}$ en todo el intervalo de medición. Por consiguiente se estima como una incertidumbre de tipo B, rectangular simétrica:

$$\mu(Lin) = \frac{L}{\sqrt{3}} = \frac{0.0002 \text{ g}}{\sqrt{3}} = 0.0001 \text{ g}$$

Esta contribución tiene que ser tomada en cuenta dos veces, una vez por la tara y otra por la masa bruta, porque cada una es una observación independiente y los efectos de linealidad no están correlacionados. Por lo tanto:

$$\mu(Lin) = \sqrt{2 \times (0.0001)^2} = 0.000000027 \text{ g}$$

- **Componente Resolución**

El manual de usuario de la *balanza analítica Ohaus Adventurer AR0640* declara una linealidad de 0.1 mg . La incertidumbre por resolución se estima asumiendo una distribución rectangular asimétrica. Al igual que la contribución por linealidad, la contribución por resolución tiene que ser estimada dos veces; por lo tanto:

$$\mu(Res) = \frac{Res}{2\sqrt{3}} = \frac{0.0001 \text{ g}}{2\sqrt{3}} = 0.00004 \text{ g}$$

$$\mu(Res) = \sqrt{2 \times (0.00004)^2} = 0.000000017 \text{ g}$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente a la porción de muestra medida se aplica la regla 1 (ANEXO 5). Por consiguiente la incertidumbre estándar combinada para $\mu(m_{muestra})$ no es más que:

$$\mu(m_{muestra}) = \sqrt{\mu(Lin)^2 + \mu(Res)^2}$$

$$\mu(m_{muestra}) = \sqrt{(0.000000027)^2 + (0.000000017)^2}$$

$$\mu(m_{muestra}) = \mathbf{0.0002 \text{ g}}$$

5.1.3.2 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la concentración de la solución 1 N de Dicromato de Potasio

- **Componente Volumen**

Calibración

El fabricante del material de vidrio menciona un volumen del matraz volumétrico de 1000 mL \pm 0,3 mL medido a una temperatura de 20 °C. El valor de la incertidumbre se da sin un nivel de confianza o información sobre su distribución, por lo que será necesaria una aproximación. En este caso, la incertidumbre estándar se calcula suponiendo una distribución triangular:

$$\mu(Cal) = \frac{Tol}{\sqrt{6}} = \frac{0.3}{\sqrt{6}} = 0.1225 \text{ mL}$$

Se elige una distribución triangular, ya que en un proceso productivo eficaz, el valor nominal es más probable que los extremos. La distribución resultante está mejor representada por una distribución triangular que por una rectangular (EURACHEM/CITAC, 2012).

Temperatura

De acuerdo con el fabricante, el matraz se ha calibrado a una temperatura de 20 °C, mientras que la temperatura de laboratorio varía en el margen de \pm 4°C. Para estimar la incertidumbre por este efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y el coeficiente de expansión del volumen. La temperatura reportada en la especificación del matraz volumétrico es de 20 °C y la temperatura en la cual se trabaja en el laboratorio es de 21.3. El coeficiente de expansión del volumen del agua es $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Por consiguiente, la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura es:

$$\mu(Temp) = \frac{(1000 \text{ mL})(2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})(21.3^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C})}{\sqrt{3}} = 0.1576 \text{ mL}$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente al volumen se aplica la regla 1 (ANEXO 5). Por consiguiente la incertidumbre estándar combinada para $\mu(V_{1000\text{ mL}})$ no es más que:

$$\mu(V_{1000\text{ mL}}) = \sqrt{\mu(\text{Cal})^2 + \mu(\text{Temp})^2}$$

$$\mu(V_{1000\text{ mL}}) = \sqrt{(0.1225)^2 + (0.1576)^2}$$

$$\mu(V_{1000\text{ mL}}) = 0.1996\text{ mL}$$

- **Componente masa del reactivo**

Se utiliza la *balanza semianalítica GIBERTINI EU500 CL*, para la componente masa del reactivo se toma en cuenta los componentes antes mencionado en el ítem 5.1.3.1 repasando serian: Linealidad y Resolución

Linealidad:

El manual de usuario de la *balanza semianalítica GIBERTINI EU500 CL* reporta una linealidad de ± 2 mg en todo el intervalo de medición. Por consiguiente:

$$\mu(\text{Lin}) = \frac{L}{\sqrt{3}} = \frac{0.002\text{ g}}{\sqrt{3}} = 0.0012\text{ g}$$

$$\mu(\text{Lin}) = \sqrt{2 \times (0.0012)^2} = 0.0016\text{ g}$$

Resolución:

El manual de usuario de la *balanza semianalítica GIBERTINI EU500 CL* declara una linealidad de 1 mg.

$$\mu(\text{Res}) = \frac{0.001\text{ g}}{2\sqrt{3}} = 0.0003\text{ g}$$

$$\mu(\text{Res}) = \sqrt{2 \times (0.0003)^2} = 0.0004\text{ g}$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente la masa del reactivo aplica la regla 1 (ANEXO 5). Por consiguiente la incertidumbre estándar combinada para la masa del reactivo no es más que:

$$\mu(m_{reactivo}) = \sqrt{\mu(Lin)^2 + \mu(Res)^2}$$

$$\mu(m_{reactivo}) = \sqrt{\mu(0.0016)^2 + \mu(0.0004)^2}$$

$$\mu(m_{reactivo}) = 0.0017 \text{ g}$$

- **Componente pureza del reactivo**

El fabricante declara una pureza en la etiqueta del reactivo de 99.98% donde la diferencia $R = 0.02/100$

$$\mu(P) = \frac{R}{\sqrt{3}} = \frac{0.0002}{\sqrt{3}} = \mathbf{0.0001}$$

- **Componente del masa molecular**

Cálculo de la incertidumbre debido a la masa molecular (ANEXO 6).

$$\mu(M.M) = 0.0004$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente a la Normalidad del Dicromato de Potasio se aplica la regla 2 (ANEXO 5). El cálculo de la incertidumbre estándar correspondiente a la concentración de la solución 1 N de dicromato de potasio es realizado por el método de Kragten (ANEXO 7)

$$\mu(N_1) = \mathbf{0.0002 \text{ N}}$$

5.1.3.3 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la concentración de la solución 0.5 N Sal de Mohr

La incertidumbre estándar correspondiente a la concentración de 0.5 N $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ debe ser evaluada estrictamente del mismo modo que fue estimada la incertidumbre correspondiente a la concentración de la solución de Dicromato de Potasio, salvo que el volumen del matraz volumétrico es de 500 mL. Por consiguiente retomando el ítem 5.1.3.2.

- **Componente Volumen**

Calibración

$$\mu(Cal) = \frac{Tol}{\sqrt{6}} = \frac{0.2}{\sqrt{6}} = 0.0816mL$$

Temperatura

$$\mu(Temp) = \frac{(500 mL)(2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ C^{-1})(21.3^\circ C - 20^\circ C)}{\sqrt{3}} = 0.0788mL$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente al volumen se aplica la regla 1 (ANEXO 5). Por consiguiente la incertidumbre estándar combinada para $\mu(V_{500 mL})$ no es más que:

$$\mu(V_{500 mL}) = \sqrt{\mu(Cal)^2 + \mu(Temp)^2}$$

$$\mu(V_{500 mL}) = \sqrt{(0.0816)^2 + (0.0788)^2}$$

$$\mu(V_{500 mL}) = 0.1135 mL$$

- **Componente masa del reactivo**

Se utiliza la *balanza semianalítica GIBERTINI EU500 CL* para medir la masa de la Sal de Mohr, el cálculo de la incertidumbre por masa ya ha sido realizado en el ítem 5.1.3.2.

$$\mu(m_{reactivo}) = 0.0017 g$$

- **Componente pureza del reactivo**

El fabricante declara una pureza en la etiqueta del reactivo de 99.50% donde la diferencia $R = 0.5/100$

$$\mu(P) = \frac{R}{\sqrt{3}} = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.0029$$

- **Componente de la masa molecular**

Cálculo de la incertidumbre debido a la masa molecular (ANEXO 8).

$$\mu(M.M) = 0.0004$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente a la Normalidad de la Sal de Morh se aplica la regla 2 (ANEXO 5). El cálculo de la incertidumbre estándar correspondiente a la concentración de la solución 0.5 N de la Sal de Morh es realizado por el método de Kragten (ANEXO 9)

$$\mu(N_{0.5}) = 0.0014 N$$

5.1.3.4 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen gastado de sal de Morh

- **Componente de Calibración**

$$\mu(Cal) = \frac{Tol}{\sqrt{6}} = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.0122 mL$$

- **Componente de temperatura**

$$\mu(Temp) = \frac{(25 mL)(2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})(21.3^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C})}{\sqrt{3}} = 0.0039 mL$$

- **Componente de resolución**

$$\mu(Res) = \frac{Res}{\sqrt{3}} = \frac{0.1 mL}{\sqrt{3}} = 0.0866 mL$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente al volumen se aplica la regla 1 (ANEXO 5). Por consiguiente la incertidumbre estándar combinada para $\mu(V_{16.2 mL})$ no es más que:

$$\begin{aligned}\mu(V_{16.2 mL}) &= \sqrt{\mu(Cal)^2 + \mu(Temp)^2 + \mu(Res)^2} \\ \mu(V_{16.2 mL}) &= \sqrt{(0.0122)^2 + (0.0039)^2 + (0.0866)^2}\end{aligned}$$

$$\mu(V_{16.2 \text{ mL}}) = 0.0876 \text{ mL}$$

5.1.3.5 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de 10 mL que se adicionada de la solución de Dicromato de Potasio 1N

- **Componente de Calibración**

$$\mu(Cal) = \frac{Tol}{\sqrt{6}} = \frac{0.020}{\sqrt{6}} = 0.0082 \text{ mL}$$

- **Componente de temperatura**

$$\mu(Temp) = \frac{(10 \text{ mL})(2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})(21.3^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C})}{\sqrt{3}} = 0.0016 \text{ mL}$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente al volumen se aplica la regla 1 (ANEXO 5). Por consiguiente la incertidumbre estándar combinada para $\mu(V_{10 \text{ mL}})$ no es más que:

$$\mu(V_{10 \text{ mL}}) = \sqrt{\mu(Cal)^2 + \mu(Temp)^2}$$

$$\mu(V_{10 \text{ mL}}) = \sqrt{(0.0082)^2 + (0.0016)^2}$$

$$\mu(V_{10 \text{ mL}}) = 0.0083 \text{ mL}$$

5.1.3.6 Estimación de la incertidumbre correspondiente a $\mu(f_r)$ la repetibilidad de la técnica volumétrica

La técnica muestra una repetibilidad para la determinación de 0.0744 (como desviación estándar relativa RSD). Este valor puede utilizarse directamente para el cálculo de la incertidumbre estándar combinada asociada a los diferentes términos de repetibilidad (EURACHEM/CITAC, 2012).

$$\mu(f_r) = \frac{s}{\bar{x}} = 0.0744 \quad (5.4)$$

Donde:

s: desviación estándar de los valores de carbono orgánico de la muestra WEPAL.

\bar{x} : valor promedio de las repeticiones.

5.1.3.7 Cálculo de la incertidumbre estándar combinada asociada a la determinación de carbono orgánico por la técnica volumétrica de la muestra WEPAL

Se han logrado expresar todas las variables que sobrellevan fuentes de incertidumbres estándar las cuales al ser combinadas aportan una incertidumbre estándar combinada asociada al mesurando para la técnica volumétrica.

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada de la ecuación 5.2 se aplica la regla 1 (ANEXO 5) para el numerador, por lo que se considera que $(meq K_2Cr_2O_7)$ y $(meq FeSO_4)$ es igual a "Rmeq" por tanto al combinarse aplicando la regla se expresa como:

$$(Rmeq) = (meq K_2Cr_2O_7) - (meq FeSO_4)$$

$$(Rmeq) = (V_{10 mL} \times N_1) - (V_{16.2 mL} \times N_{0.5})$$

$$\mu (Rmeq) = \sqrt{\mu^2(V_{10 mL}) + \mu^2(N_1) + \mu^2(V_{16.2 mL}) + \mu^2(N_{0.5})}$$

Luego de demostrar el modelo lineal de "Rmeq", el cual es la resta de los miliequivalentes de la solución de dicromato de potasio y sal de Mohr, se procede a sustituir valores de incertidumbre, esto con el fin de realizar la combinación de todas aquellas fuentes de incertidumbre que están vinculadas directamente con los meq;

$$\mu (Rmeq) = \sqrt{(0.0083)^2 + (0.0002)^2 + (0.0876)^2 + (0.0014)^2}$$

$$\mu (Rmeq) = \sqrt{(0.0001) + (0.0000) + (0.0077) + (0.0000)}$$

$$\mu (Rmeq) = \sqrt{0.0077}$$

$$\mu (Rmeq) = 0.0880 meq$$

Ahora la ecuación 5.2 se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\mu[C.O]}{[C.O]} = \frac{\mu(Rmeq) \times 0.003}{\mu(0.5_m)} \times 1000 \times fr \quad (5.5)$$

Ahora a la ecuación 5.3 se le aplica la segunda regla de la QUAM para modelos matemáticos que involucran multiplicación y división, por lo tanto la ecuación para la estimación de la incertidumbre combinada queda expresada de la siguiente forma:

$$\mu_c[C.O] = [C.O] \times \sqrt{\left[\frac{\mu(Rmeq)}{Rmeq}\right]^2 + \left[\frac{\mu(0.5_m)}{0.5_m}\right]^2 + \left[\frac{\mu(fr)}{fr}\right]^2}$$

$$\mu_c[C.O] = [11.40] \times \sqrt{\left[\frac{0.0880}{1.9}\right]^2 + \left[\frac{0.0002}{0.5}\right]^2 + \left[\frac{0.0744}{1}\right]^2}$$

$$\mu_c[C.O] = [11.40] \times 0.0877$$

$$\mu_c[C.O] = 0.9993$$

5.1.3.7.1 Cálculo de la incertidumbre expandida para la técnica volumétrica.

Una vez que se conoce la incertidumbre combinada, resta calcular la incertidumbre expandida (U_{ex}), que se consigue multiplicando la incertidumbre combinada por un factor de cobertura que permita establecer un intervalo de concentraciones en el que se encuentre de forma razonable el mensurando. Para poder escoger el valor de este factor de cobertura k es necesario definir el nivel de confianza requerido, tener conocimiento de distribuciones subyacentes y cualquier idea sobre el número de valores utilizados para estimar los efectos aleatorios ($k=2$ para $\alpha=0,05$).

$$U_{ex} = \mu_c[C.O] \times k$$

$$U_{ex} = 0.9993 \times 2 = 1.9983$$

$$[C.O]: (11.40 \pm 2.00)g/kg$$

5.1.4 Determinación del carbono orgánico por la técnica colorimétrica a las muestras WEPAL y PLANTEL

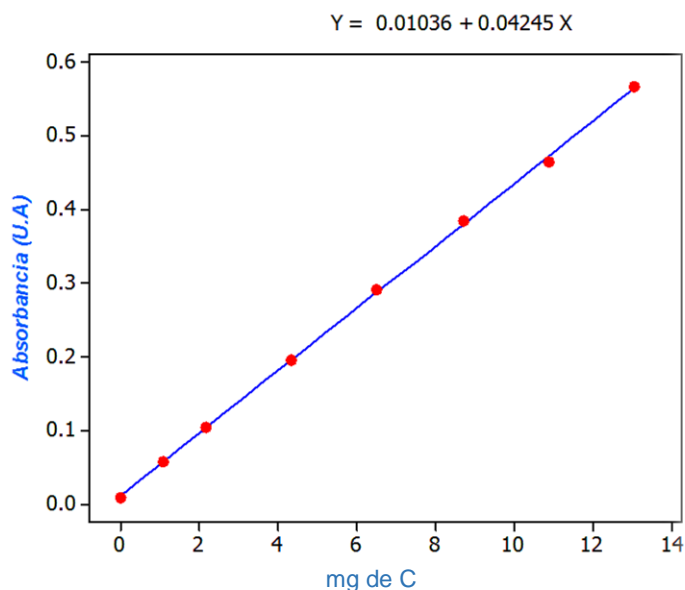
5.1.4.1 Curva de calibración a partir de estándares externos de concentración conocida de sacarosa.

Los valores registrados en la tabla 9 permiten una interpolación lineal de los datos, reflejándose las concentraciones de los estándares en el eje de las x_i y las absorbancias producidas por estos estándares en el eje de las y_i . Estos valores se utilizan para la determinación del carbono orgánico en las muestras analizadas.

Tabla 9. Absorbancias obtenidas a partir de los estándares externos (0 - 13.0518), en el espectrofotómetro UV/Visible Perkin Elmer Lambda EZ 201

ID estándares	Concentración mg C/mL	Masa de Carbono en cada estándar.	Absorbancias por estándar
1	0	0	0.008
2	0.021751	1.0876	0.056
3	0.043502	2.1753	0.103
4	0.087004	4.3506	0.196
5	0.130506	6.5259	0.291
6	0.174008	8.7012	0.384
7	0.217510	10.8765	0.464
8	0.261012	13.0518	0.566

En el (ANEXO 10) se muestra el cálculo optimizado en Microsoft Excel 2013 donde se sintetizan los estadísticos asociados en la regresión de la curva de calibración.



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo.

Gráfico 1. Salida de Minitab® para la gráfica de la recta de calibrado no pondera.

5.1.4.2 Determinación del carbono orgánico a las muestras WEPAL y PLANTEL

Tabla 10. Resultados obtenidos de la determinación de la [C.O g/kg] en las por la técnica colorimétrica

Número de replica		Masa de la muestra (g)	Absorbancia "A"	Concentración [C.O g/kg]
Estándar WEPAL 866	1	1.0003	0.361	8.2693
	2	1.0001	0.351	8.0243
	3	1.0001	0.344	7.8594
	4	1.0001	0.349	7.9772
	5	1.0001	0.363	8.3070
	6	1.0001	0.344	7.8594
	7	1.0002	0.346	7.9065
	8	1.0001	0.346	7.9065
	9	1.0001	0.425	9.7866
	10	1.0000	0.426	9.7913
Muestra PLANTEL	1	1.0004	0.682	15.8225
	2	1.0003	0.691	16.0345
	3	1.0004	0.6988	16.2183
	4	1.0002	0.6866	15.9309
	5	1.0002	0.697	16.1759
	6	1.0002	0.6644	15.4078
	7	1.0002	0.6648	15.4173
	8	1.0002	0.669	15.5162
	9	1.0001	0.6688	15.5115
	10	1.0004	0.6888	15.9827
	11	1.0004	0.6688	15.5115
	12	1.0003	0.6894	15.9968
	13	1.0001	0.6902	16.0157
	14	1.0001	0.6966	16.1665
	15	1.0001	0.6686	15.5068
	16	1.0001	0.682	15.8225
	17	1.0001	0.6866	15.9309
	18	1.0002	0.6966	16.1665
	19	1.0001	0.6644	15.4078
	20	1.0001	0.6966	16.1665
BLANCOS	1	0.0000	-0.006	-0.3863
	2	0.0000	-0.004	-0.3392
	3	0.0000	0.001	-0.22145

5.1.4.3 Determinación de la exactitud y precisión para la técnica colorimétrica

Para determinar la exactitud de la técnica colorimétrica se realizan, un estimado de " $n=10$ " repeticiones a una muestra control de concentración conocida de Carbono Orgánico (se prepara a partir de una muestra de suelo certificada), este

conjunto de datos permite la realización de los cálculos estadísticos y determinar la exactitud del método.

Tabla 11. Estimación de parámetros estadísticos para la determinación de exactitud y precisión para la técnica volumétrica utilizando como MRC: WEPAL ISE 2014.1 ID: 866.

Exactitud y Precisión de las muestras	
WEPAL	
Promedio de la concentración experimental obtenida (\bar{x})	8.3687
Desviación estándar del lote de muestra (s)	0.7649
Concentración de referencia considerada como verdadera	8.933
Error Absoluto (ε)	0.5642
Error Relativo (ε_r)	0.0632
Error Relativo Porcentual (% ε_r) experimental	6.3165
Error Relativo Porcentual (% ε_r) aceptable según la WEPAL	26.00
RSD	0.0914
Coefficiente de variación (% CV)	9.1401
Coefficiente de variación (% CV) aceptable	15.00
PLANTEL	
Promedio de la concentración experimental obtenida (\bar{x})	15.8355
Desviación estándar del lote de muestra (s)	0.2982
RSD	0.0188
Coefficiente de variación (% CV)	1.8834
Coefficiente de variación (% CV) aceptable según la WEPAL	15.00

La exactitud expresado como el porcentaje de error relativo (% ε_r) (**6.31%**) de la muestra WEPAL está por debajo del porcentaje de error aceptado (% ε_r) (**26%**). La precisión indicada como el coeficiente de variación (% CV) (**9.14%**) para la muestra WEPAL y (% CV) (**1.88%**) para la muestra PLANTEL ambas muestras están por debajo del (% CV) (**15%**) aceptado.

5.1.5 Cálculo de la incertidumbre expandida asociada a la determinación de carbono orgánico a la muestra WEPAL por la técnica colorimétrica

Para estimar la incertidumbre expandida asociada al resultado final de la concentración de carbono orgánico determinado en todas las muestras en estudio se deben tener en cuenta todas aquellas variables, que son fuentes de

incertidumbres estándar, incluidas en la ecuación para el cálculo de dicha concentración. Entonces la ecuación debe ser expresada así:

$$[C.O] (g/kg) = \frac{\text{Absorbancia} - \text{Intercepto}}{\text{Pendiente de la curva} \times \text{Masa de la muestra}}$$

$$\frac{\mu[C.O]}{[C.O]} = \frac{(S_{x_0})}{\mu(0.5_m)} \times f_r \quad (5.6)$$

Donde:

(S_{x_0}) = estadístico con el cual se calcula la incertidumbre estándar de la $[C.O]$

(0.5_m) = masa de la muestra (g)

f_r = factor de repetibilidad es equivalente a 1

5.1.5.1 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la porción de muestra medida para la técnica colorimétrica $\mu(m)$.

La incertidumbre estándar correspondiente a la porción de la muestra medida ya ha sido calculada en el ítem 5.1.3.1 puesto que la muestra utilizada para el método colorimétrico fue medida en la misma *balanza analítica Ohaus Adventurer AR0640*.

$$\mu(m_{\text{muestra}}) = 0.00020 \text{ g}$$

5.1.5.2 Estimación de la incertidumbre estándar asociada a las concentraciones de carbono orgánico de la muestra WEPAL

Para estimar la incertidumbre estándar asociada a la concentración de carbono orgánico. El estadístico S_{x_0} abordado en el ítem 2.3.4.4.3 del Marco de Referencia ayuda a la estimación de esta fuente de incertidumbre la cual es la curva de calibración (ANEXO 10).

Para cada muestra se realizan 5 lecturas fotométricas, así $m = 5$ y $y_0 = 0.426$ la cual es la señal promedio de repetición "10".

$$S_{x_0} = \frac{0.004199203}{0.04244576} \times \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{8} + \frac{(0.426 - 0.2585)^2}{(0.04244576)^2 \times (158.372261)}}$$

$$S_{x_0} = (0.098931036) \times \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{8} + 0.0983290587}$$

$$S_{x_0} = (0.098931036) \times \sqrt{0.4233290587}$$

$$S_{x_0} = (0.098931036) \times (0.604330605)$$

$$S_{x_0} = 0.06437$$

5.1.5.3 Estimación de la incertidumbre correspondiente a $\mu(f_r)$ la repetibilidad de la técnica colorimétrica

La técnica muestra una repetibilidad para la determinación de 0.0914 (como desviación estándar relativa RSD). Este valor puede utilizarse directamente para el cálculo de la incertidumbre estándar combinada asociada a los diferentes términos de repetibilidad, de la misma manera que 5.1.3.6.

5.1.5.4 Cálculo de la incertidumbre estándar combinada asociada a la determinación de carbono orgánico por la técnica colorimétrica

La ecuación (5.6) es un caso particular de la Regla 2 detallada en (ANEXO 5) por lo que la incertidumbre estándar combinada asociada al resultado final promedio de las concentraciones de carbono orgánico determinadas en todas las muestras puede ser estimada según:

$$\mu_c[C.O] = [\bar{C.O}] \times \sqrt{\left[\frac{\mu(S_{x_0})}{x_0}\right]^2 + \left[\frac{\mu(1_m)}{1_m}\right]^2 + \left[\frac{\mu(f_r)}{f_r}\right]^2}$$

$$\mu_c[C.O] = [8.37] \times \sqrt{\left[\frac{0.0644}{8.3688}\right]^2 + \left[\frac{0.0002}{1.0002}\right]^2 + \left[\frac{0.0914}{1}\right]^2}$$

$$\mu_c[C.O] = [8.37] \times 0.0917$$

$$\mu_c[C.O] = 0.7676$$

5.1.5.4.1 Cálculo de la incertidumbre expandida para la técnica colorimétrica

Se denota por “U” y se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura “k”

$$U = \mu_c[C.O] \times k$$

$$U = 0.7676 \times 2 = 1.5350$$

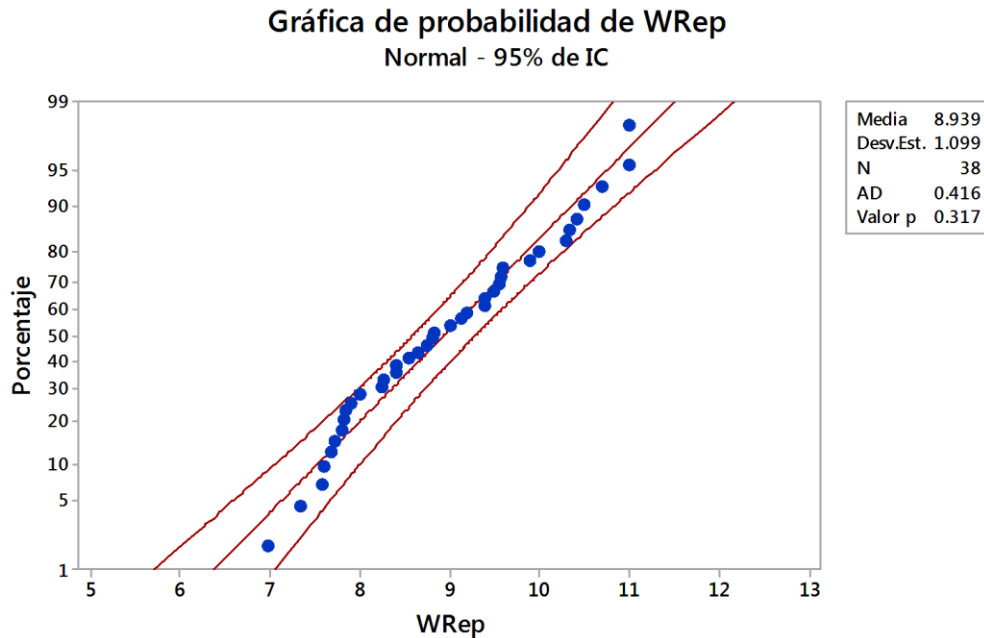
$$[\overline{C.O}]: (8.37 \pm 1.54)g/kg$$

5.2 Análisis de los Resultados

El análisis de datos así como la organización de estos, se fundamentan en el objetivo del estudio.

5.2.1 Gráfica de probabilidad de los resultados emitidos por WEPAL

Primeramente se realiza una prueba de probabilidad de los datos reportados por la Wepal (Wrep).



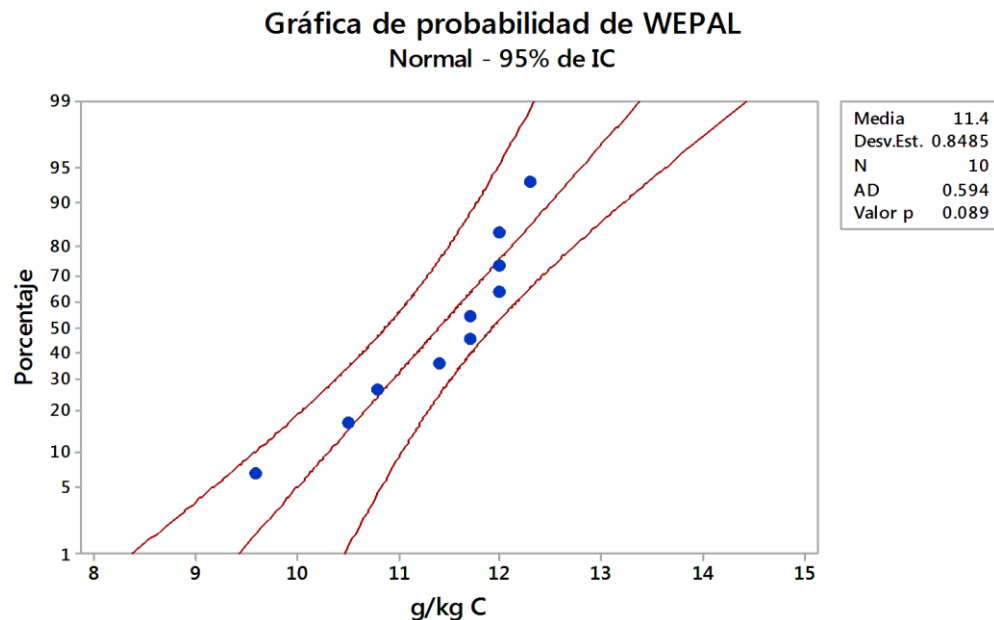
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 2. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de los datos de carbono orgánico reportados por la WEPAL (Wrep).

La gráfica 2 de probabilidad para los valores de carbono orgánico muestra que el conjunto de datos reportados por la WEPAL se sitúan cerca de la línea normal ajustada y dentro del intervalo de confianza. Además, el valor p (0.317) está por encima del nivel de significancia seleccionado de 0.05, este valor sugiere aceptar la hipótesis nula (H_0) de que los datos siguen una distribución normal, la cual ocuparemos como referencia para probar la normalidad de los datos obtenidos experimentalmente en la investigación.

Luego de las determinaciones del contenido carbono orgánico, se estima una media aritmética de 11.40 g/ kg C de los resultados de 10 réplicas de la muestra estándar WEPAL, posteriormente se estima una media aritmética de 13.95 g/kg C de los resultados de 20 réplicas de la muestra PLANTEL. Se realiza una prueba de probabilidad normal de los datos obtenidos e histograma para comprobar la normalidad de los datos.

5.2.2 Gráfica de probabilidad de los resultados de la muestra WEPAL técnica volumétrica.

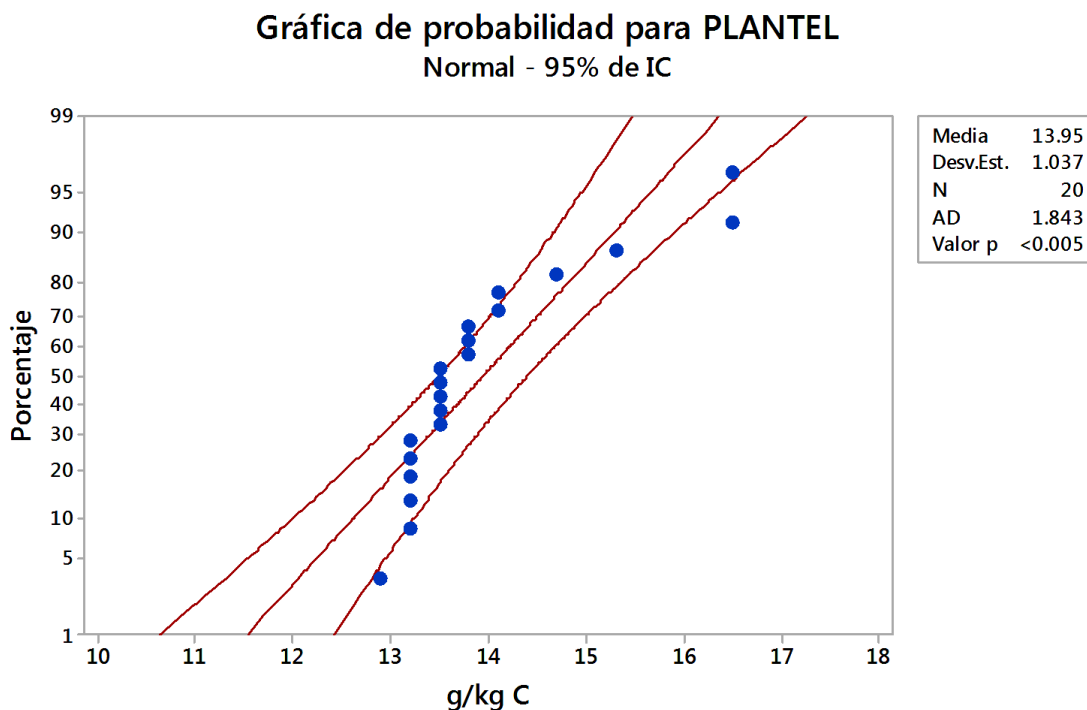


Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo.

Gráfico 3. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las concentraciones de carbono orgánico para la muestra WEPAL obtenidas por la técnica volumétrica.

La gráfica 3 de probabilidad para los valores de carbono orgánico muestra que el conjunto de datos correspondientes a WEPAL se sitúan cerca de la línea normal ajustada y dentro del intervalo de confianza. Además, el valor p (0.089) está por encima del nivel de significancia seleccionado de 0.05, este valor sugiere aceptar la hipótesis nula (H_0) de que los datos siguen una distribución normal.

5.2.3 Gráfica de probabilidad de los resultados de la muestra PLANTEL técnica volumétrica.



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo.

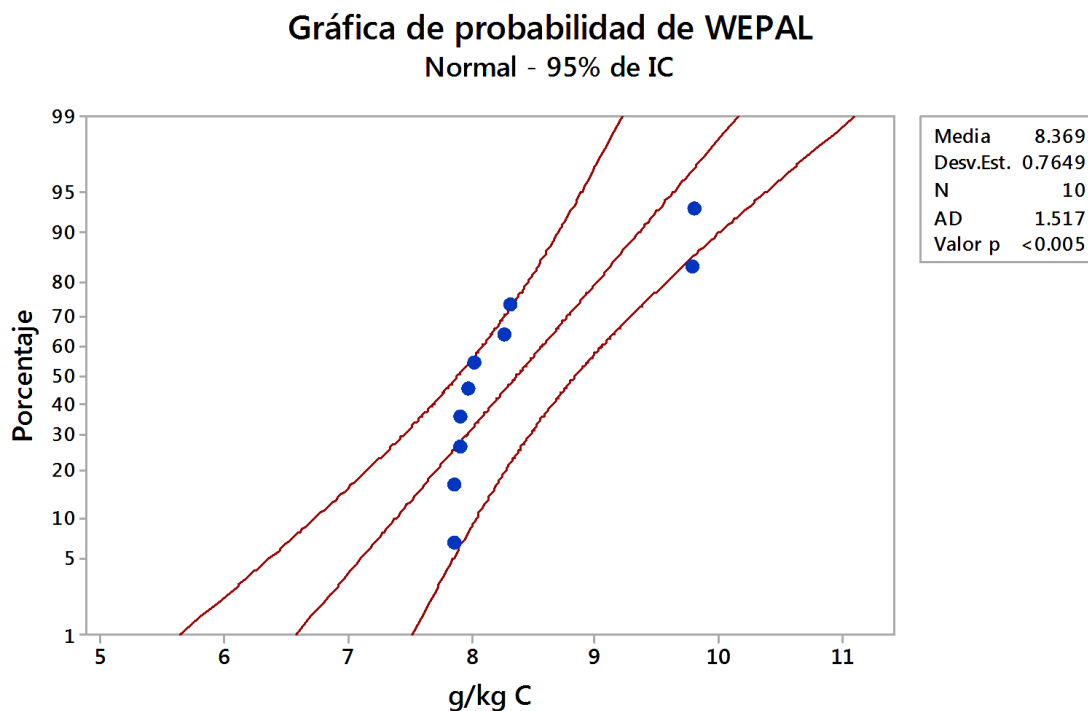
Gráfico 4. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las concentraciones de Carbono Orgánico para la muestra PLANTEL obtenidas por el método volumétrico.

La gráfica 4 de probabilidad para los valores de carbono orgánico muestra que el conjunto de datos correspondientes a PLANTEL no están situados cerca de la línea normal ajustada y algunos datos están fuera del intervalo de confianza. Además, el valor p (<0.005) está por debajo del nivel de significancia seleccionado de 0.05, este valor propone aceptar la hipótesis alternativa (H_1) la cual propone que

no hay suficiente evidencia estadística para decir que los datos no siguen una distribución normal.

5.2.4 Gráfica de probabilidad de los resultados de la muestra WEPAL técnica colorimétrica.

Luego de las determinaciones fotométricas en el Espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda EZ201 del contenido carbono orgánico, se estima una media aritmética de 8.37 g/ kg C de los resultados de 10 réplicas de la muestra estándar WEPAL, posteriormente se estima una media aritmética de 15.8355 g/kg C de los resultados de 20 réplicas de la muestra PLANTEL. Se realiza una prueba de probabilidad normal de los datos obtenidos.



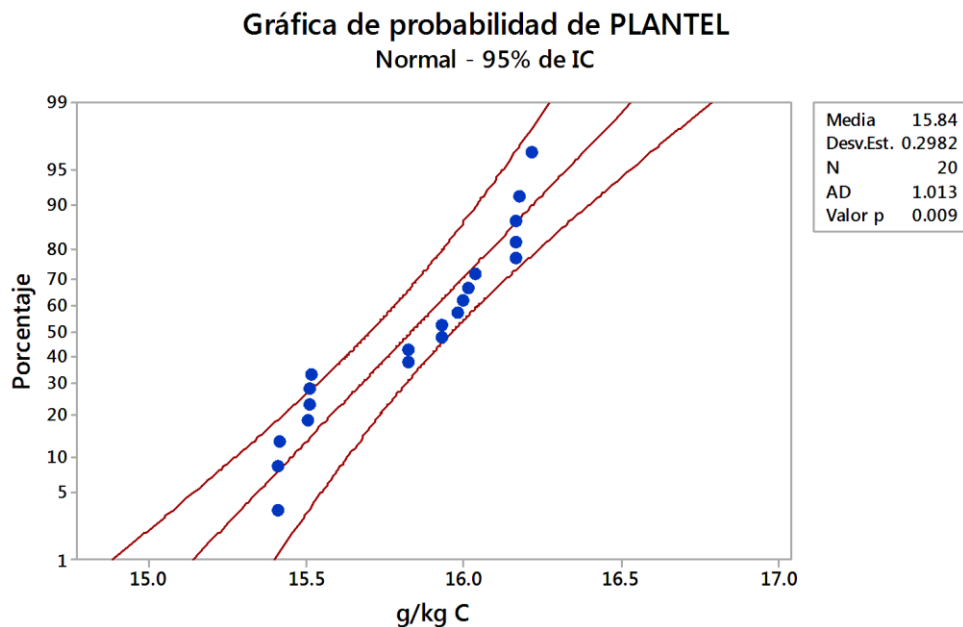
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo.

Gráfico 5. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las concentraciones de carbono orgánico para la muestra WEPAL obtenidas por el método colorimétrico.

La gráfica 5 de probabilidad para los valores de carbono orgánico muestra que el conjunto de datos correspondientes a WEPAL no están situados cerca de la

línea normal ajustada y algunos datos están fuera del intervalo de confianza. Además, el valor p (<0.005) está por debajo del nivel de significancia seleccionado de 0.05, este valor propone aceptar la hipótesis alternativa (H_1) la cual propone que no hay suficiente evidencia estadística para decir que los datos no siguen una distribución normal.

5.2.5 Gráfica de probabilidad de los resultados de la muestra PLANTEL técnica colorimétrica.



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo.

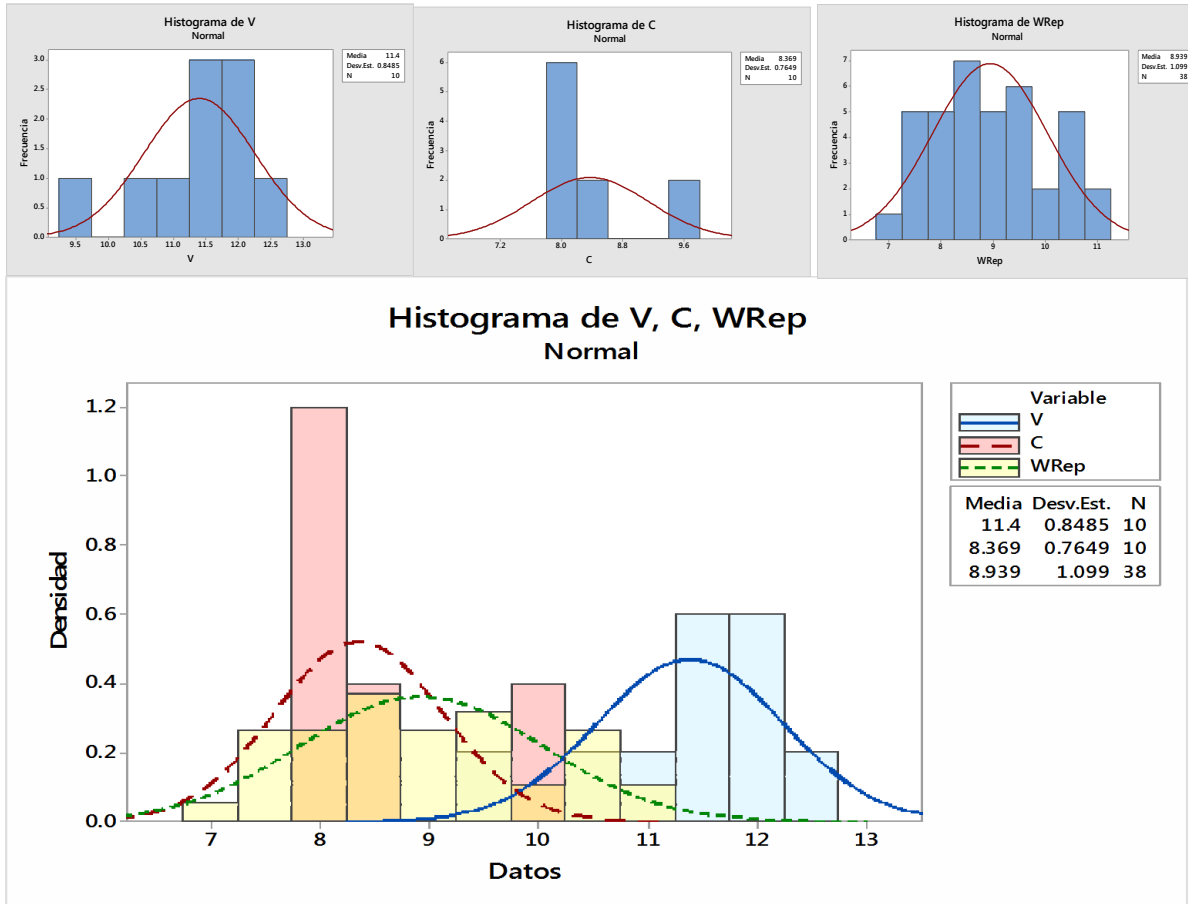
Gráfico 6. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las concentraciones de carbono orgánico para la muestra PLANTEL obtenidas por el método colorimétrico.

La gráfica 6 de probabilidad para los valores de carbono orgánico muestra que el conjunto de datos correspondientes a WEPAL no están situados cerca de la línea normal ajustada y algunos datos están fuera del intervalo de confianza. Además, el valor p (0.009) está por debajo del nivel de significancia seleccionado de 0.05, este valor propone aceptar la hipótesis alternativa (H_1) la cual propone que no hay suficiente evidencia estadística para decir que los datos no siguen una distribución normal.

5.2.6 Histogramas

5.2.6.1 Histogramas para la muestras WEPAL

Al observar que la gráfica 5, no pasa la prueba de normalidad, se procede a realizar un histograma con una línea de distribución ajustada para comprobar visualmente el comportamiento normal de los datos.



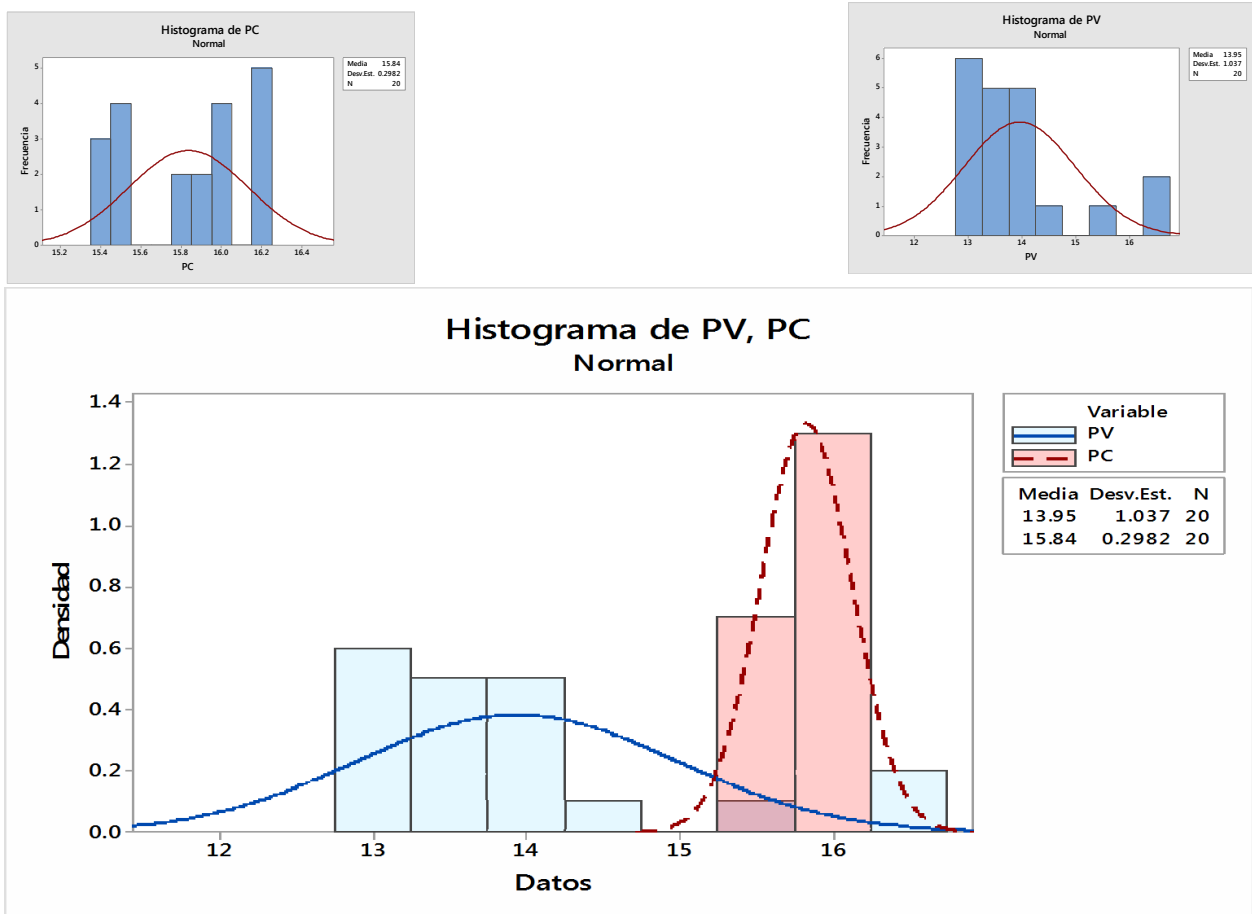
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 7. Salida de Minitab® para la gráfica de Histograma con línea de distribución ajustada de la muestra WEPAL

El gráfico 7 presenta los histogramas de la muestra WEPAL, para la técnica volumétrica (V), para la técnica colorimétrica (C) y para los datos reportados por la WEPAL en una sola ilustración. Donde se observa el comportamiento de los datos con normalidad. Mostrando la actuación para cada uno de los grupos de datos en la parte superior.

5.2.6.2 Histogramas para la muestras PLANTEL

Al observar que la Gráfica 4 y Gráfico 6, no pasa la prueba de normalidad, se procede a realizar un histograma con una línea de distribución ajustada para comprobar visualmente el comportamiento normal de los datos.



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

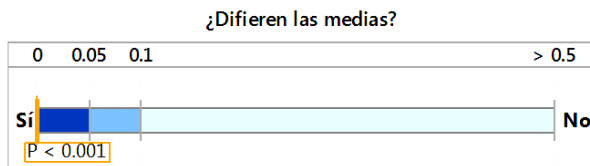
Gráfico 8. Salida de Minitab® para la gráfica de Histograma con línea de distribución ajustada de la muestra PLANTEL

El gráfico 8 presente los histogramas de la muestra PLANTEL, para la técnica volumétrica (PV), para la técnica colorimétrica (PC) en una sola gráfica. Donde se observa el comportamiento de los datos con normalidad. Mostrando la actuación para cada uno de los grupos de datos en la parte superior.

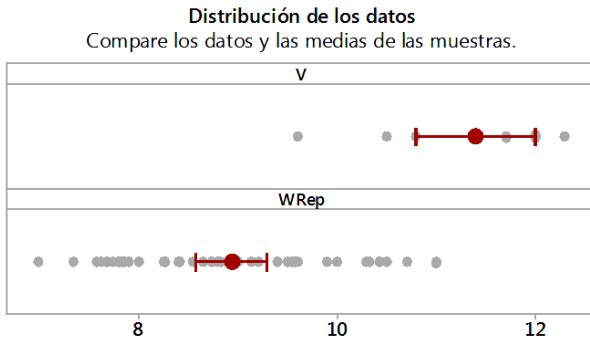
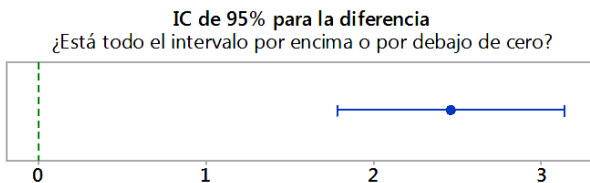
5.2.7 Contraste de significación

5.2.7.1 Comparación de la media experimental de la técnica volumétrica con el valor considerado como verdadero

Prueba t de 2 muestras para la media de V y WRep Informe de resumen



La media de V es significativamente diferente de la media de WRep ($p < 0.05$).



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo.

Estadísticas	Muestras individuales	
	V	WRep
Tamaño de la muestra	10	38
Media	11.4	8.9387
IC de 95%	(10.79, 12.01)	(8.5775, 9.2998)
Desviación estándar	0.84853	1.0987

Estadísticas	*Diferencia
Diferencia	2.4613
IC de 95%	(1.7817, 3.1410)

*Diferencia = V - WRep

Comentarios

- Prueba: Usted puede concluir que las medias difieren en el nivel de significancia de 0.05.
- IC: Cuantifica la incertidumbre asociada a la estimación de la diferencia en las medias a partir de los datos de las muestras. Usted puede tener una seguridad de 95% de que la diferencia verdadera se encuentra entre 1.7817 y 3.1410.
- Distribución de datos: Compare la ubicación y las medias de las muestras. Busque datos poco comunes antes de interpretar los resultados de la prueba.

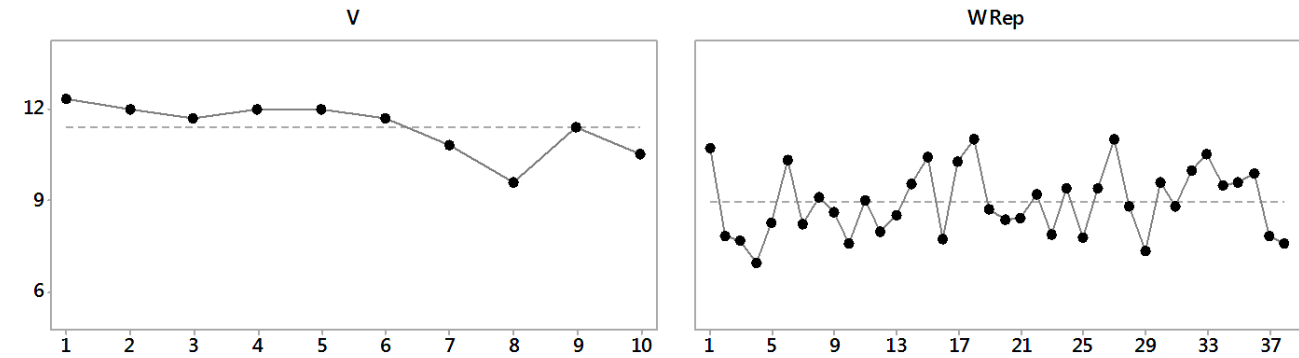
Gráfico 9. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de la media experimental del método volumétrico con el valor de referencia.

La gráfica 9, presenta una ilustración de la distribución de los datos de la media aritmética con respecto al valor considerado como verdadero (objetivo), donde se observa la ubicación de la media experimental y el objetivo. EL valor de p (<0.001) está por debajo del nivel de significancia 0.05, este valor revela aceptar la

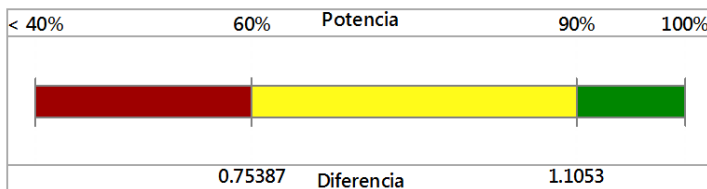
hipótesis nula (H_0) la cual sugiere de que hay evidencia estadística para concluir que si hay diferencia significativa entre la media experimental y el objetivo.

Prueba t de 2 muestras para la media de V y WRep
Informe de diagnóstico

Orden de los datos en la hoja de trabajo
Investigar cual quier valor atípico (marcado en rojo).



¿Cuál es la probabilidad de detectar una diferencia?



Para $\alpha = 0.05$ y tamaños de muestra = 10, 38:
Si hubiera una diferencia de 0.75387 entre las medias, usted tendría una probabilidad de 60% de detectar la diferencia. Si la diferencia fuera de 1.1053, tendría una probabilidad de 90%.

¿Qué diferencia puede detectar con sus tamaños de muestra de 10 y 38?

Diferencia	Potencia
0.75387	60%
0.84644	70%
0.95484	80%
1.1053	90%

Diferencia observada = 2.4613

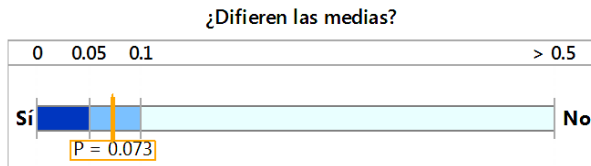
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo.

Gráfico 10. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de la media experimental del método volumétrico con el valor de referencia.

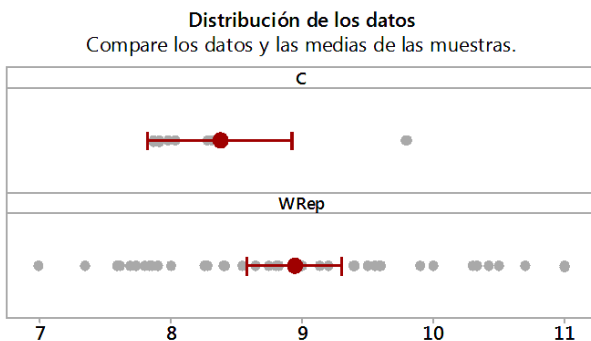
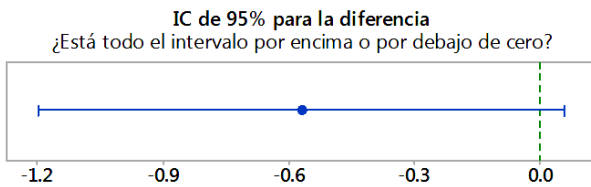
La gráfica 10, presenta una ilustración de X-barra la cual muestra el orden de los datos en búsqueda de valores atípicos, no se encuentra ningún valor atípico. La grafica también muestra una prueba de potencia que indica, que cuando hay una diferencia de 0.66 g/kg o de 0.97 g/kg de carbono entre la media experimental y el objetivo, existe un 60% y 90%, respectivamente, de probabilidad de detectar estas diferencias con ($n = 10$) cantidad de réplicas.

5.2.7.2 Comparación de la media experimental de la técnica colorimétrica con el valor considerado como verdadero

Prueba t de 2 muestras para la media de C y WRep Informe de resumen



La media de C no es significativamente diferente de la media de WRep ($p > 0.05$).



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 11. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de la media experimental del método colorimétrico con el valor de referencia.

La gráfica 11, presenta una gráfica de distribución de los datos de la media experimental con respecto al valor considerado como verdadero (objetivo), donde se observa la ubicación cercana de la media experimental y el objetivo. La gráfica 8, presenta una ilustración de la distribución de los datos de la media aritmética con respecto al valor considerado como verdadero (objetivo), donde se observa la ubicación de la media experimental y el objetivo. EL valor de p (0.109) está por encima del nivel de significancia 0.05, este valor revela aceptar la hipótesis

Estadísticas	Muestras individuales	
	C	WRep
Tamaño de la muestra	10	38
Media	8.3688	8.9387
IC de 95%	(7.822, 8.916)	(8.5775, 9.2998)
Desviación estándar	0.76490	1.0987

Estadísticas	*Diferencia
Diferencia	-0.56989
IC de 95%	(-1.1988, 0.058980)

*Diferencia = C - WRep

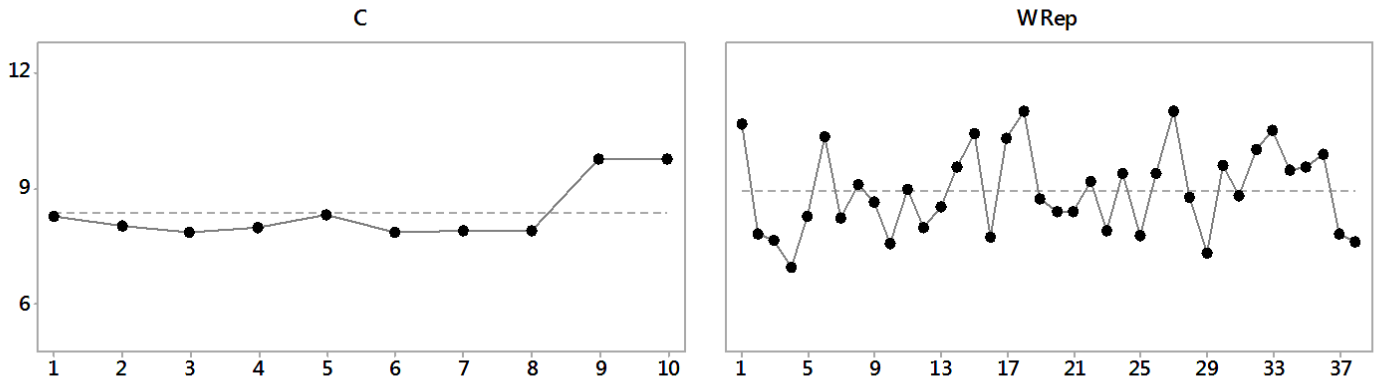
Comentarios

- Prueba: No existe suficiente evidencia para concluir que las medias difieren en el nivel de significancia de 0.05.
- IC: Cuantifica la incertidumbre asociada a la estimación de la diferencia en las medias a partir de los datos de las muestras. Usted puede tener una seguridad de 95% de que la diferencia verdadera se encuentra entre -1.1988 y 0.058980.
- Distribución de datos: Compare la ubicación y las medias de las muestras. Busque datos poco comunes antes de interpretar los resultados de la prueba.

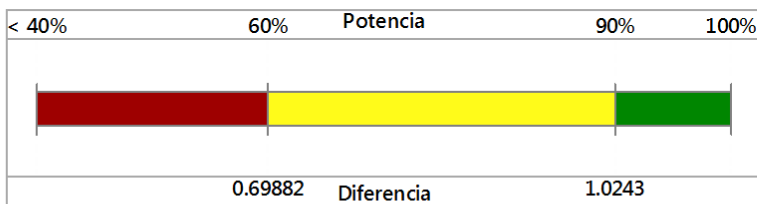
alternativa (H_1) la cual propone de que no existe diferencia significativa entre la media experimental y el objetivo.

Prueba t de 2 muestras para la media de C y WRep Informe de diagnóstico

Orden de los datos en la hoja de trabajo
Investigar cual quier valor atípico (marcado en rojo).



¿Cuál es la probabilidad de detectar una diferencia?



Para $\alpha = 0.05$ y tamaños de muestra = 10, 38:
Si hubiera una diferencia de 0.69882 entre las medias, usted tendría una probabilidad de 60% de detectar la diferencia. Si la diferencia fuera de 1.0243, tendría una probabilidad de 90%.

¿Qué diferencia puede detectar con sus tamaños de muestra de 10 y 38?

Diferencia	Potencia
0.69882	60%
0.78459	70%
0.88500	80%
1.0243	90%

Diferencia observada = -0.56989

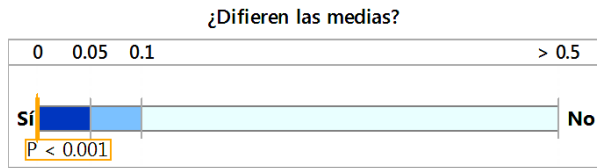
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 12. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de la media experimental del método colorimétrico con el valor de referencia.

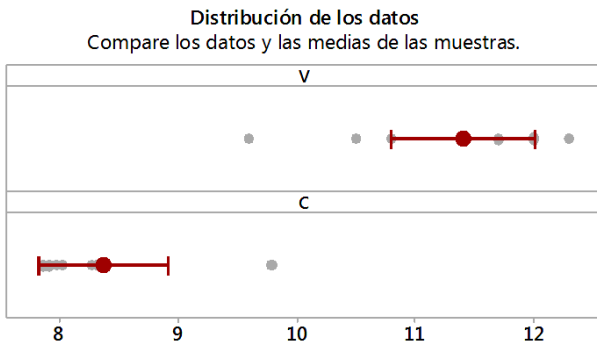
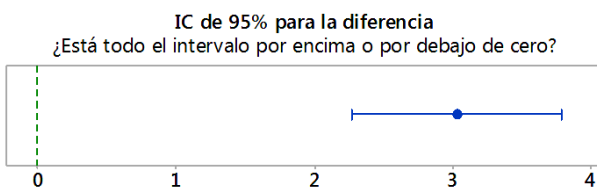
La gráfica 12, presenta una ilustración la cual ya fue explicada anteriormente. La grafica también muestra una prueba de potencia que indica, que cuando hay una diferencia de 0.60 g/kg o de 0.88 g/kg de carbono entre la media experimental y el objetivo, existe un 60% y 90%, respectivamente, de probabilidad de detectar estas diferencias con ($n = 10$) cantidad de réplicas.

5.2.7.3 Comparación de las dos medias experimentales de la muestra estándar WEPAL

Prueba t de 2 muestras para la media de los métodos Volumétrico y Colorimétrico Informe de resumen



La media de V es significativamente diferente de la media de C (p < 0.05).



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 13. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de las medias experimentales de las técnicas volumétrica y colorimétrica.

La gráfica 13, muestra una ilustración de la distribución de los datos de las técnicas (volumétrica y colorimétrica) donde se observa la distancia entre las medias experimentales de la muestra WEPAL. EL valor de p (<0.001) está por debajo del nivel de significancia 0.05, este valor revela aceptar la hipótesis nula (H₀) la cual apunta de que hay evidencia estadística para concluir que si hay diferencia significativa entre las medias.

Muestras individuales

Estadísticas	V	C
Tamaño de la muestra	10	10
Media	11.4	8.3688
IC de 95%	(10.79, 12.01)	(7.8216, 8.9160)
Desviación estándar	0.84853	0.76490

Diferencia entre muestras

Estadísticas	*Diferencia
Diferencia	3.0312
IC de 95%	(2.2690, 3.7934)

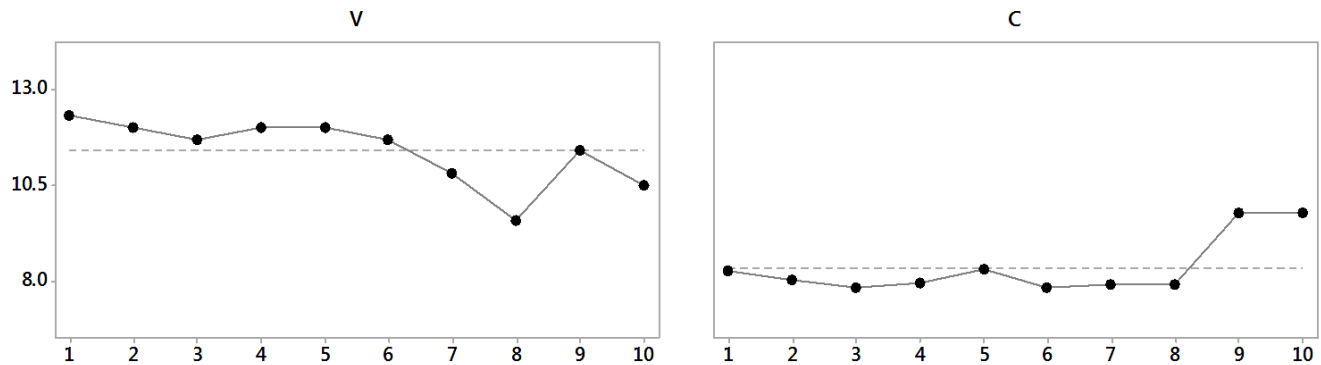
*Diferencia = V - C

Comentarios

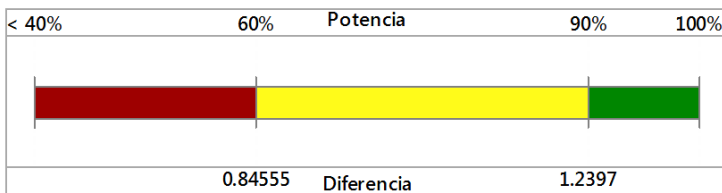
- Prueba: Usted puede concluir que las medias difieren en el nivel de significancia de 0.05.
- IC: Cuantifica la incertidumbre asociada a la estimación de la diferencia en las medias a partir de los datos de las muestras. Usted puede tener una seguridad de 95% de que la diferencia verdadera se encuentra entre 2.2690 y 3.7934.
- Distribución de datos: Compare la ubicación y las medias de las muestras. Busque datos poco comunes antes de interpretar los resultados de la prueba.

Prueba t de 2 muestras para la media de los métodos Volumétrico y Colorimétrico
Informe de diagnóstico

Orden de los datos en la hoja de trabajo
Investigar cual quier valor atípico (marcado en rojo).



¿Cuál es la probabilidad de detectar una diferencia?



¿Qué diferencia puede detectar con los tamaños de sus muestras de 10?

Diferencia	Potencia
0.84555	60%
0.94938	70%
1.0710	80%
1.2397	90%

Para $\alpha = 0.05$ y tamaños de muestra = 10:
Si hubiera una diferencia de 0.84555 entre las medias, usted tendría una probabilidad de 60% de detectar la diferencia. Si la diferencia fuera de 1.2397, tendría una probabilidad de 90%.

Diferencia observada = 3.0312

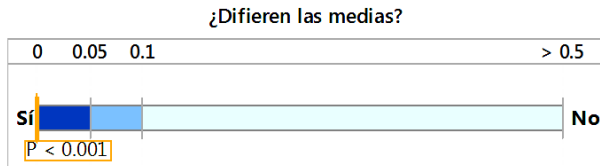
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 14. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de las medias experimentales de las técnicas volumétrica y colorimétrica.

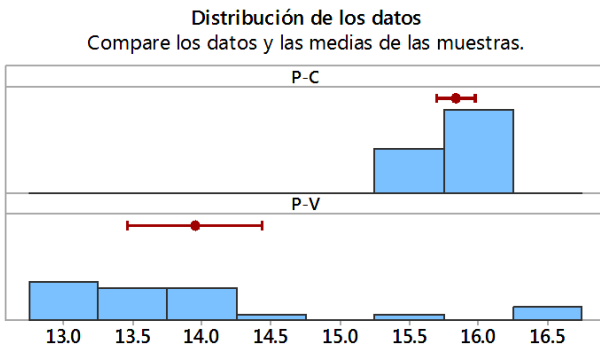
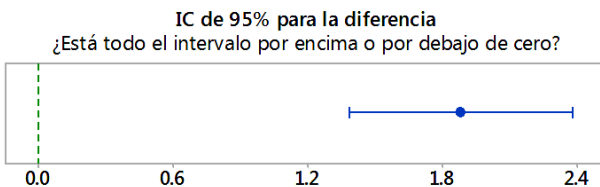
La gráfica 14, presenta una ilustración la cual ya fue explicada anteriormente. La grafica también muestra una prueba de potencia que indica, que cuando hay una diferencia de 0.84 g/kg o de 1.23 g/kg de carbono entre las dos medias experimentales existe un 60% y 90%, respectivamente, de probabilidad de detectar estas diferencias con ($n = 10$) cantidad de réplicas para cada técnica.

5.2.7.4 Comparación de las dos medias experimentales de la muestra PLANTEL

Prueba t de 2 muestras para la media de P-C y P-V Informe de resumen



La media de P-C es significativamente diferente de la media de P-V ($p < 0.05$).



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 15. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de las medias experimentales de las técnicas volumétrica y colorimétrica.

La gráfica 15, muestra una ilustración de la distribución de los datos de las técnicas (volumétrica y colorimétrica) donde se observa la distancia entre las medias experimentales de la muestra PLANTEL. EL valor de p (< 0.001) está por debajo del nivel de significancia 0.05, este valor revela aceptar la hipótesis nula (H_0) la cual apunta de que hay evidencia estadística para concluir que si hay diferencia significativa entre las medias.

Estadísticas	Muestras individuales	
	P-C	P-V
Tamaño de la muestra	20	20
Media	15.835	13.95
IC de 95%	(15.70, 15.98)	(13.465, 14.435)
Desviación estándar	0.29822	1.0369

Estadísticas	*Diferencia
Diferencia	1.8855
IC de 95%	(1.3851, 2.3859)

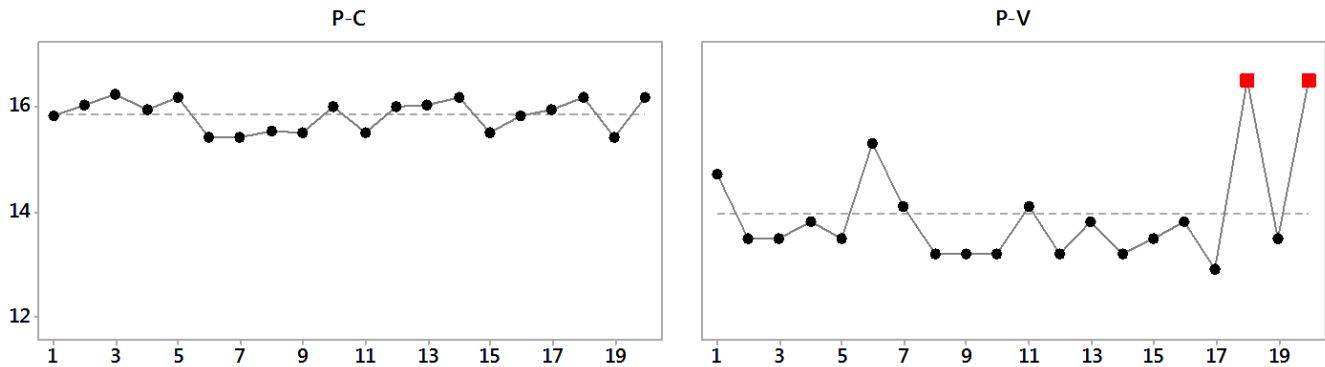
*Diferencia = P-C - P-V

Comentarios

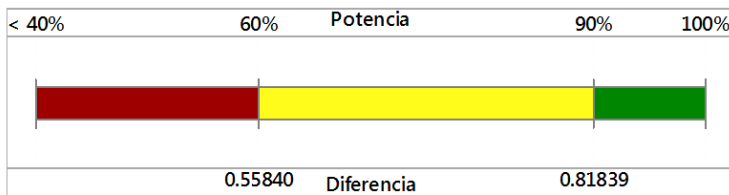
- Prueba: Usted puede concluir que las medias difieren en el nivel de significancia de 0.05.
- IC: Cuantifica la incertidumbre asociada a la estimación de la diferencia en las medias a partir de los datos de las muestras. Usted puede tener una seguridad de 95% de que la diferencia verdadera se encuentra entre 1.3851 y 2.3859.
- Distribución de datos: Compare la ubicación y las medias de las muestras. Busque datos poco comunes antes de interpretar los resultados de la prueba.

Prueba t de 2 muestras para la media de P-C y P-V
Informe de diagnóstico

Orden de los datos en la hoja de trabajo
Investigar cual quier valor atípico (marcado en rojo).



¿Cuál es la probabilidad de detectar una diferencia?



Para $\alpha = 0.05$ y tamaños de muestra = 20:
Si hubiera una diferencia de 0.55840 entre las medias, usted tendría una probabilidad de 60% de detectar la diferencia. Si la diferencia fuera de 0.81839, tendría una probabilidad de 90%.

¿Qué diferencia puede detectar con los tamaños de sus muestras de 20?

Diferencia	Potencia
0.55840	60%
0.62691	70%
0.70711	80%
0.81839	90%

Diferencia observada = 1.8855

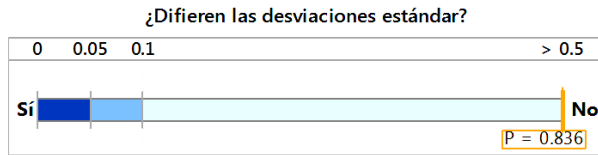
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 16. Salida de Minitab® para la gráfica de comparación de las medias experimentales de las técnicas volumétrica y colorimétrica.

La gráfica 16, presente un gráfico de X-barra, donde se muestra dos valores atípicos que fueron evaluados en el ítem 5.1.1.1 La grafica también muestra una prueba de potencia que indica, que cuando hay una diferencia de 0.55 g/kg o de 0.81 g/kg de carbono entre las dos medias experimentales existe un 60% y 90%, respectivamente, de probabilidad de detectar estas diferencias con ($n = 20$) cantidad de réplicas para cada técnica.

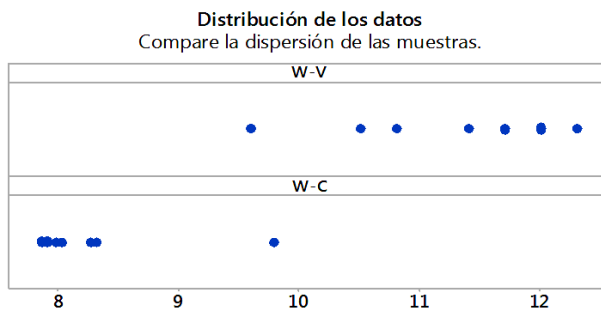
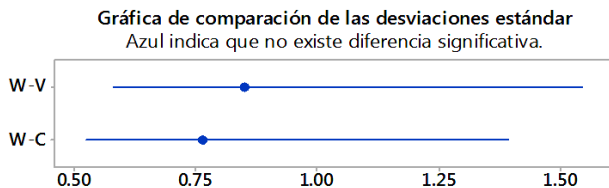
5.2.7.5 Prueba de desviación estándar para las dos técnicas de la muestra WEPAL

Prueba de desviación estándar de 2 muestras para W-V y W-C Informe de resumen



La desviación estándar de W-V no es significativamente diferente de W-C ($p > 0.05$).

Estadísticas	W-V	W-C
Tamaño de la muestra	10	10
Media	11.4	8.3688
Desviación estándar	0.84853	0.76490
IC individual de 95%	(0.4351, 2.058)	(0.3239, 2.247)



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Comentarios

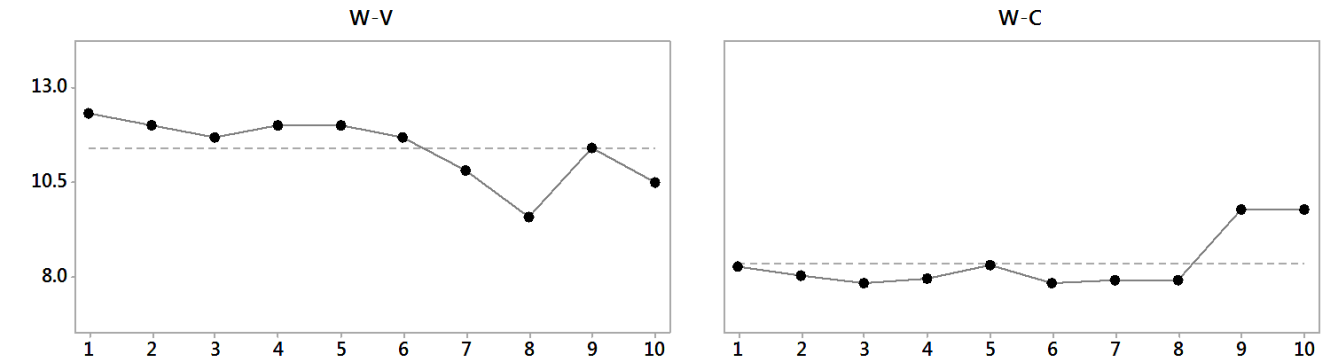
- Prueba: No existe suficiente evidencia para concluir que las desviaciones estándar difieren en el nivel de significancia de 0.05.
- Gráfica de comparación: los intervalos azules indican que las desviaciones estándar no difieren significativamente.
- Distribución de los datos: Compare la dispersión de las muestras. Busque datos poco comunes antes de interpretar los resultados de la prueba.

Gráfico 17. Salida de Minitab® Prueba de desviaciones estándar de 2 muestras para W-V y W-C.

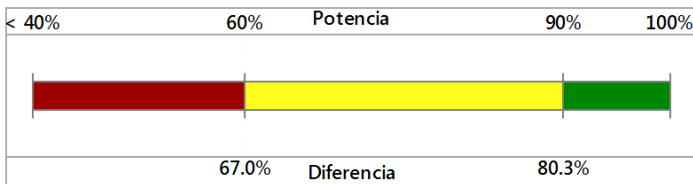
La gráfica 17, muestra una ilustración de la distribución de comparación de las desviaciones estándares de las técnicas volumétrica y colorimétrica donde se observa la distancia entre las medias entre ellas EL valor de p (0.836) está por encima del nivel de significancia 0.05, este valor revela aceptar la hipótesis alternativa (H_1) la cual apunta de que hay evidencia estadística para concluir que no hay diferencia significativa entre las dos desviaciones estándar de la técnica volumétrica y colorimétrica.

Prueba de desviación estándar de 2 muestras para W-V y W-C Informe de diagnóstico

Orden de los datos en la hoja de trabajo
Investigar cual quier valor atípico (marcado en rojo).



¿Cuál es la probabilidad de detectar una diferencia?



Para $\alpha = 0.05$ y tamaños de muestra = 10:

Si la desviación estándar real de una muestra fuera 67.0% más pequeña que la otra, usted tendría una probabilidad de 60% de detectar la diferencia. Si una fuera 80.3% más pequeña que la otra, usted tendría una probabilidad de 90%.

¿Qué diferencia puede detectar con los tamaños de sus muestras de 10?

% de diferencia	Potencia
67.0%	60%
71.2%	70%
75.4%	80%
80.3%	90%

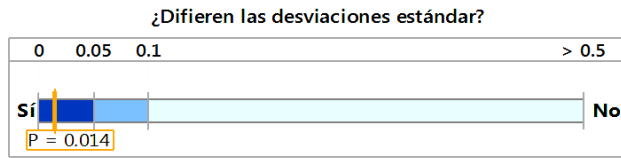
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 18. Salida de Minitab® Prueba de desviaciones estándar de 2 muestras para W-V y W-C.

La gráfica 18, presenta una ilustración la cual ya fue explicada anteriormente. La grafica también muestra una prueba de potencia que indica, que cuando hay una diferencia de 67% o de 80.3 % entre las dos desviaciones estándares existe un 60% y 90%, respectivamente, de probabilidad de detectar estas diferencias con ($n = 10$) cantidad de réplicas para cada técnica.

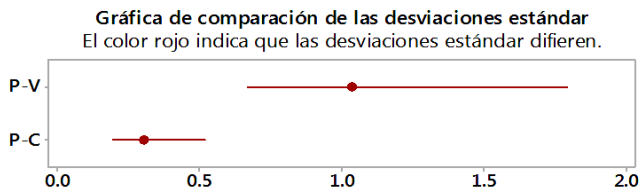
5.2.7.6 Prueba de desviación estándar para las dos técnicas de la muestra PLANTEL

Prueba de desviación estándar de 2 muestras para P-V y P-C Informe de resumen



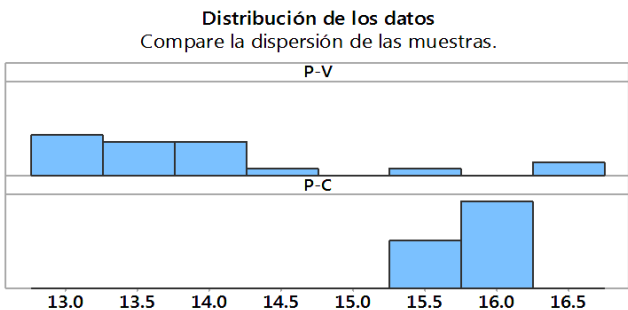
La desviación estándar de P-V es significativamente diferente de P-C ($p < 0.05$).

Estadísticas	P-V	P-C
Tamaño de la muestra	20	20
Media	13.95	15.835
Desviación estándar	1.0369	0.29822
IC individual de 95%	(0.6135, 1.943)	(0.2541, 0.3880)



Comentarios

- Prueba: Usted puede concluir que las desviaciones estándar difieren en el nivel de significancia de 0.05.
- Gráfica de comparación: Los intervalos en rojo indican que las desviaciones estándar difieren. Considere el tamaño de la diferencia para determinar si tiene implicaciones prácticas.
- Distribución de los datos: Compare la dispersión de las muestras. Busque datos poco comunes antes de interpretar los resultados de la prueba.



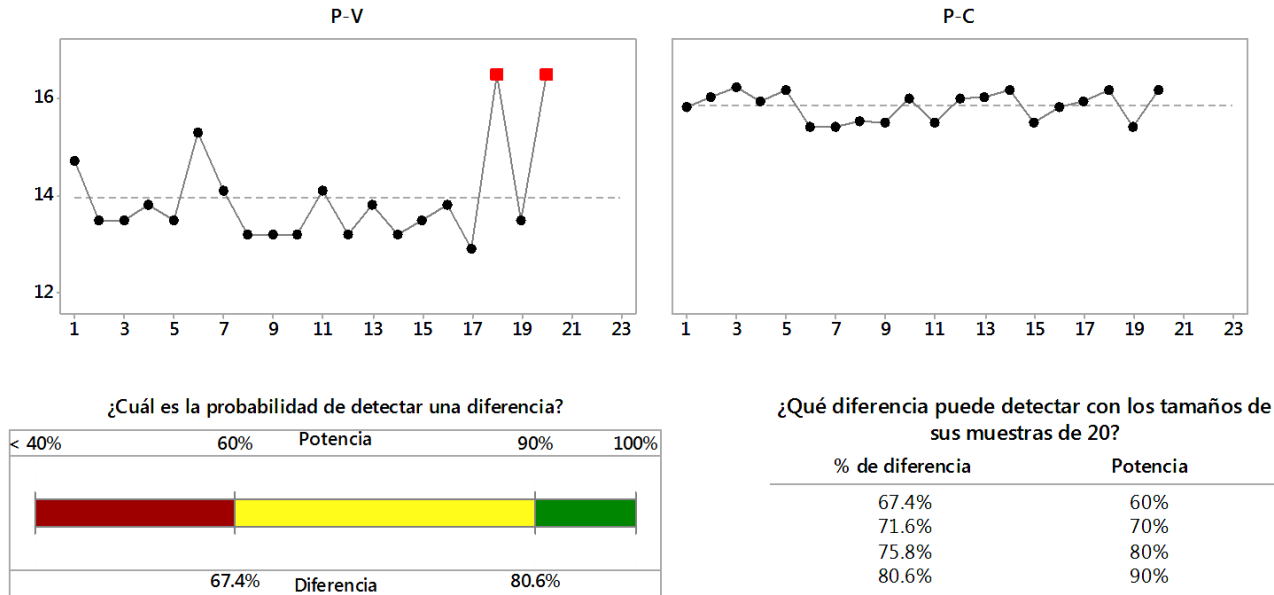
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 19. Salida de Minitab® Prueba de desviaciones estándar de 2 muestras para P-V y P-C.

La gráfica 19, muestra una ilustración de la distribución de comparación de las desviaciones estándares de las técnicas volumétrica y colorimétrica donde se observa la distancia entre las medias entre ellas EL valor de p (0.014) está por encima del nivel de significancia 0.05, este valor revela aceptar la hipótesis nula (H_0) la cual apunta de que hay evidencia estadística para concluir que si hay diferencia significativa entre las dos desviaciones estándar de la técnica volumétrica y colorimétrica.

Prueba de desviación estándar de 2 muestras para P-V y P-C
Informe de diagnóstico

Orden de los datos en la hoja de trabajo
Investigar cual quier valor atípico (marcado en rojo).



Para $\alpha = 0.05$ y tamaños de muestra = 20:
Si la desviación estándar real de una muestra fuera 67.4% más pequeña que la otra, usted tendría una probabilidad de 60% de detectar la diferencia. Si una fuera 80.6% más pequeña que la otra, usted tendría una probabilidad de 90%.

Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 20. Salida de Minitab® Prueba de desviaciones estándar de 2 muestras para P-V y P-C.

La gráfica 20, presenta una ilustración la cual ya fue explicada anteriormente. La grafica también muestra una prueba de potencia que indica, que cuando hay una diferencia de 67.4 o de 80.6 % entre las dos desviaciones estándares existe un 60% y 90%, respectivamente, de probabilidad de detectar estas diferencias con ($n = 20$) cantidad de réplicas para cada técnica.

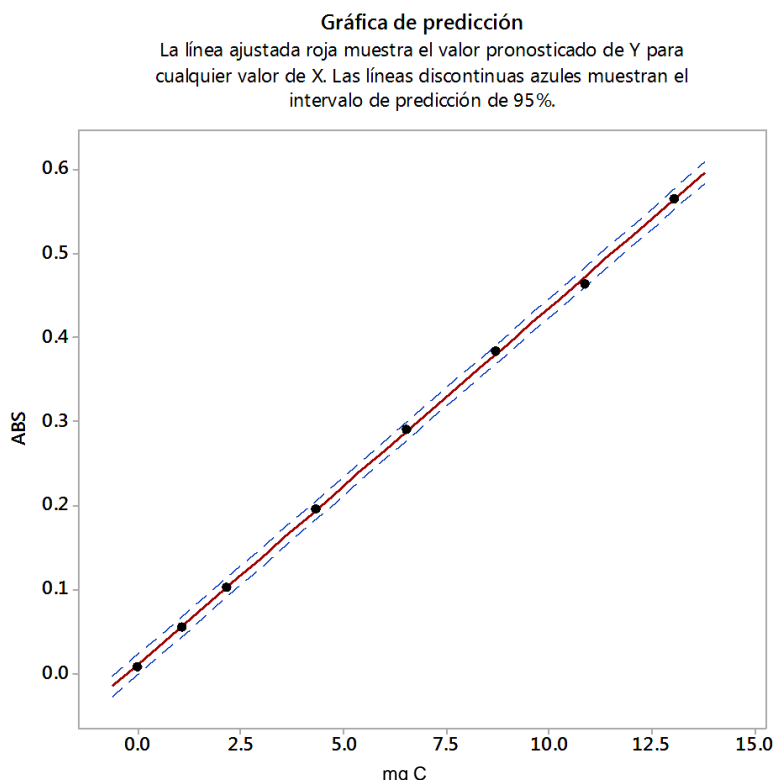
5.2.8 Curva de calibración a partir de estándares externos de concentración conocida de carbono.

La curva de calibración es preparada de acuerdo con la metodología experimental expuesta en el ítem 4.5.3.5 del Capítulo del Diseño Metodológico. Un total de 8 estándares se preparan en el intervalo de 0.0 – 13.0518 mg de carbono.

El Gráfico 21 evidencia la relación directamente proporcional que existe entre la absorbancia de los estándares de carbono y los mg de C de cada concentración, calculada multiplicando la concentración por el volumen de 50 del matraz aforado. No obstante, dicha correlación debe ser contrastada estadísticamente. De igual forma un análisis de los residuos de las absorbancia debe realizarse con el fin de probar normalidad, asimetría, y varianza constante en la distribución de los errores aleatorios asociados a las curva de calibración.

Recta de Calibrado con sus respectivos intervalos de confianza
Informe de predicción

Y: ABS
X: CONC



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 21. Salida de Minitab® para la recta de calibrado con sus respectivos límites de confianza.

5.2.8.1 Contraste estadístico para probar una correlación significativa

Uno de los contrastes estadísticos de gran utilidad para saber si el coeficiente de correlación es significativo, es el contraste “*t* de Student”. El valor de *t* calculado se compara con el valor de *t* tabulado al nivel de significación deseado, utilizando un contraste de *t* de dos colas y $(n - 2)$ grados de libertad. Si el valor calculado de

t es mayor que el valor tabulado, se concluye en tal caso que existe una correlación significativa. Como se esperaba, cuanto más próximo esté $|r|$ de 1, es decir, cuanto más acusada se haga la relación lineal, se obtienen valores más grandes de t (Miller, 2010).

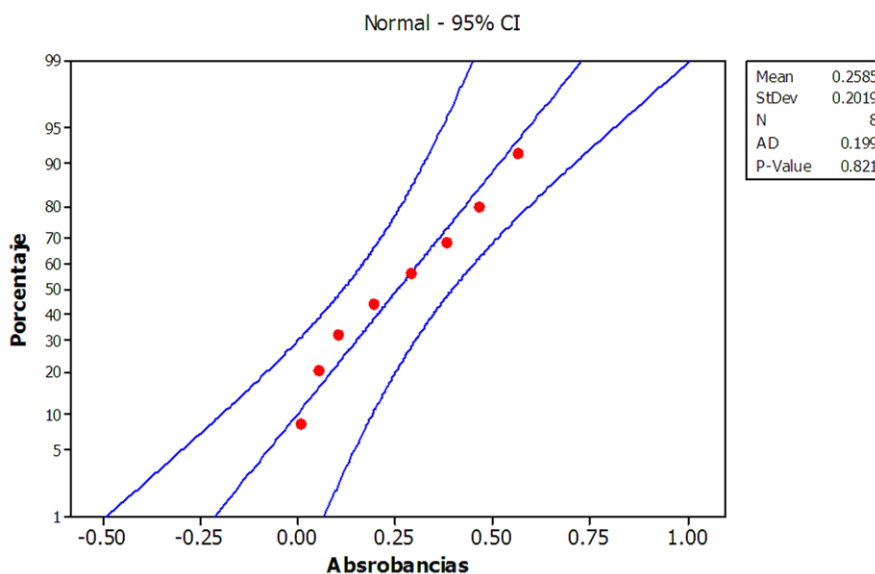
El (ANEXO 10) contiene los datos del coeficiente de correlación y coeficiente de determinación que facilita el cálculo del contraste estadístico.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (5.7)$$

$$t = \frac{|0.999814653|\sqrt{8-2}}{\sqrt{1-0.99962934}} = \frac{2.448581815}{0.019252544} = 127.1822474 \therefore$$

Como el valor de calculado es mayor que el valor de tabulado (ANEXO 11) a un nivel de confianza del 95 % y 6 grados de libertad, se concluye que *existe una correlación significativa en la curva de calibración*.

5.2.8.2 Prueba de probabilidad normal de las absorbancias de los estándares



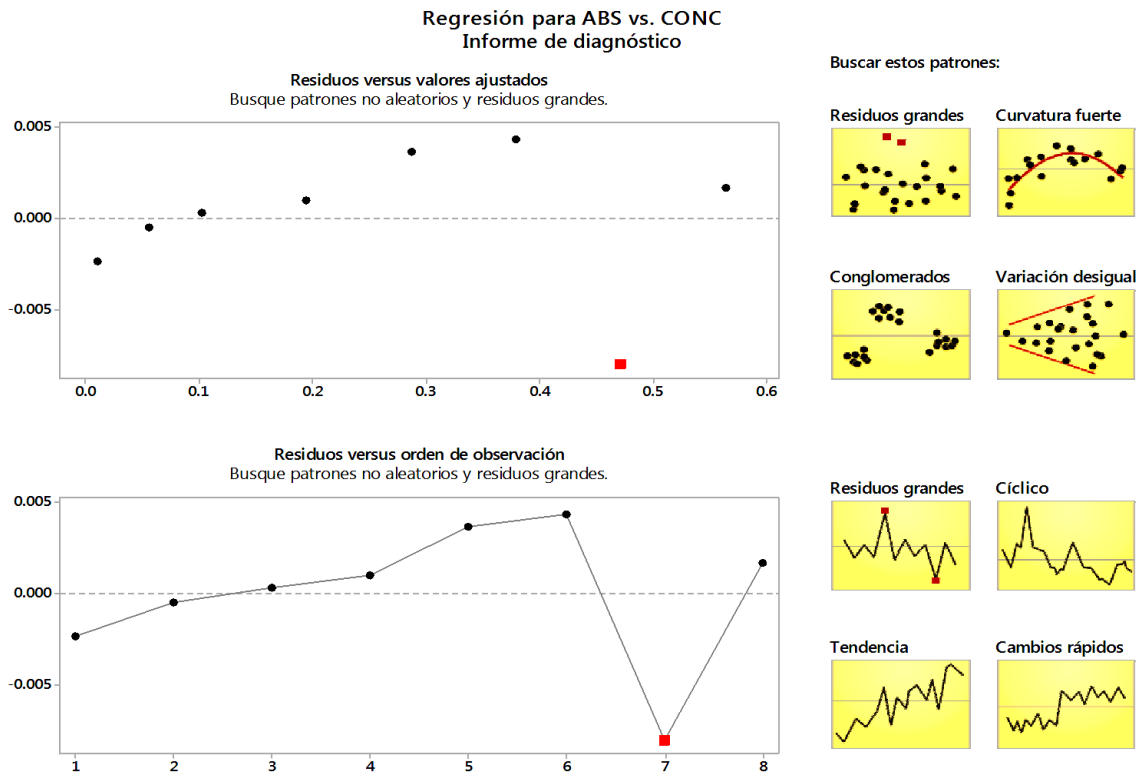
Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 22. Salida de Minitab® para la gráfica de probabilidad normal de las absorbancias de los estándares externos.

La gráfica 22 de probabilidad para los valores de las absorbancia de los estándares externos muestra que el conjunto de datos se sitúan cerca de la línea normal ajustada y dentro del intervalo de confianza. Además, el valor p (0.821) está por encima del nivel de significancia seleccionado de 0.05, este valor sugiere aceptar la hipótesis nula (H_0) de que los datos siguen una distribución normal.

5.2.8.3 Valores atípicos de los residuos de las absorbancias de los estándares de carbono

Se utiliza los residuos versus valores ajustados para verificar el supuesto de que los residuos tienen varianza constante.

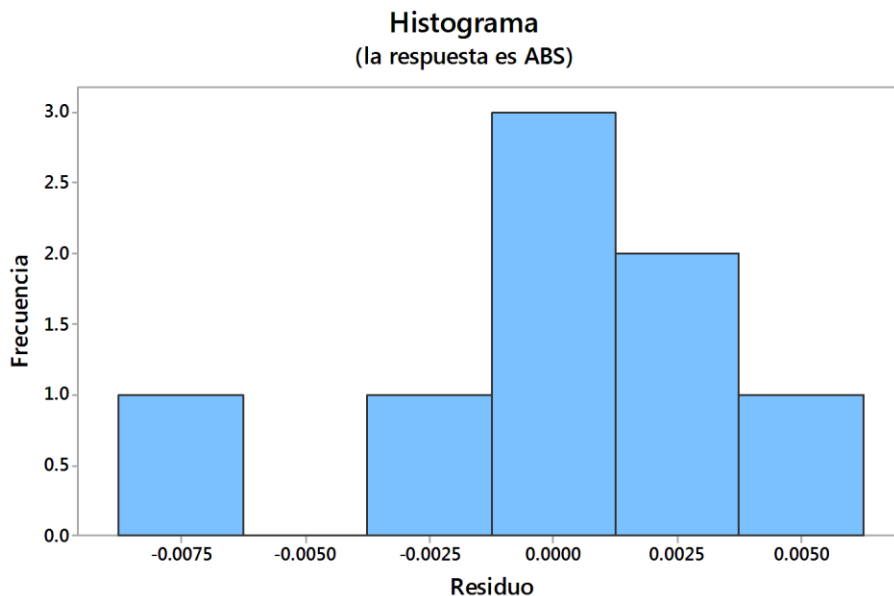


Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 23. Salida de Minitab® para la gráfica de residuos versus los valores ajustados.

Esta gráfica representa los residuos versus los valores ajustados. Los residuos deben estar dispersos aleatoriamente alrededor de cero (Minitab, 2014).

Un histograma de residuos muestra la distribución de los residuos para todas las observaciones (Minitab, 2014). Se utiliza el histograma como una herramienta de exploración para obtener información sobre las siguientes características de los datos: 1) Valores típicos, dispersión o variación y forma. 2) Valores poco comunes en los datos. El histograma de residuos debería tener forma de campana (Minitab, 2014).



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 24. Salida de Minitab® para la gráfica Histograma de los residuos.

Por defecto luego de ser realizada la gráfica de probabilidad normal, la cual indica que los valores de las absorbancias de los estándares externos se distribuyen de una manera normal, la gráfica de residuos versus valores ajustados muestra un residuo grande.

5.2.9 Cálculo de la incertidumbre expandida asociada al resultado de las muestras WEPAL analizadas

La incertidumbre determinada y reportada para una medición en particular, debe ser el estimado más confiable de esta. El proceso para determinar la incertidumbre tiene varias etapas, las cuales se siguen cuidadosamente, y resultarán en un estimado aceptable de la incertidumbre de la medición. Estas etapas se presentan en los ítems 5.1.3 y 5.1.5 respectivamente.

5.2.9.1 Evaluación de la incertidumbre expandida asociada al resultado de las muestras analizadas por la técnica volumétrica

En términos prácticos para poder definir bien el mensurando es necesario realizar un listado de las magnitudes de influencia y fuentes de incertidumbre relevantes la técnica analítica de medición. Este listado de magnitudes de influencia se pueden representar gráficamente, esta representación procurará identificar las principales fuentes de incertidumbre y disminuye el riesgo de omitir o discriminar fuentes de incertidumbre que sean importantes para la estimación de la incertidumbre (EURACHEM/CITAC, 2000). Las incertidumbres estándares estimadas a lo largo del ítem 5.1.3 del Capítulo V Organización y Análisis de los Resultados pueden ser reflejadas en un diagrama causa y efecto también conocido como diagrama Ishikawa ó espina de pescado.

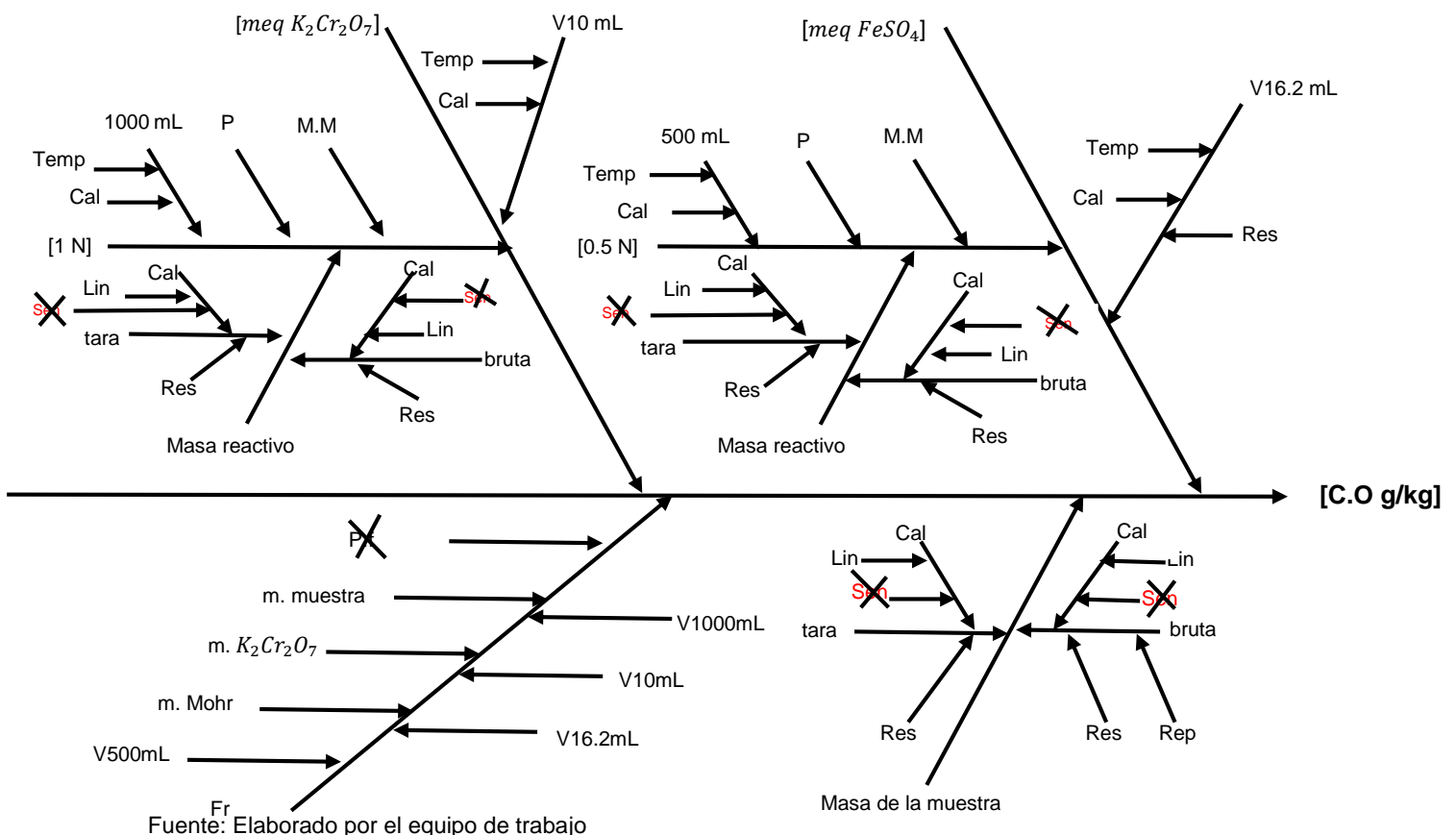


Diagrama 2. Diagrama detallado de causa y efecto (Ishikawa) para las fuentes de incertidumbre establecidas para la determinación del contenido de carbono orgánico en suelo por la técnica volumétrica.

Para la identificación de las fuentes de incertidumbre significativas, se parte del modelo matemático correspondiente, así como de aquellas fuentes que no están descritas explícitamente en el modelo y que provienen de otras fuentes y se pueden apreciar en el diagrama de Ishikawa.

En el diagrama 2, aparecen las ramas principales del diagrama de Ishikawa, a los parámetros de la ecuación para obtener el resultado de la concentración de carbono orgánico en las muestras, se le agregan los factores que contribuyen a su incertidumbre combinada.

En este diagrama se presenta la fuente de incertidumbre de la masa de la muestra, en este punto cabe aclarar que la componente de sensibilidad ha sido resaltada en rojo para recordar que no fue tomada en cuenta en la combinación de la incertidumbre debida a la masa ya que se usa la misma balanza.

Ahora bien, siguiendo con el diagrama 2, se presentan las ramas de las fuentes de incertidumbre proveniente de los meq de sal de Mohr, cabe mencionar que están vinculadas las componentes de; volumen de 16.2 mL, que corresponde al volumen gastado de sal de Mohr, en dicho volumen se ven relacionadas componentes de incertidumbre tales como: temperatura, resolución de la bureta y calibración de ésta.

Resta mencionar la componente de concentración de la sal de Mohr a la cual se le asocian componentes de incertidumbre como: volumen, pureza de reactivo, masa molecular y masa de reactivo.

Siempre siguiendo con el diagrama 2, presenta la rama de incertidumbre de los meq de Dicromato de Potasio, a ella se le atribuyen la fuente de incertidumbre de 10 mL la cual corresponde a la alícuota de dicromato de potasio que se adiciona a cada muestra, a ésta incertidumbre se le ven vinculadas las componentes de calibración y temperatura. Ahora bien, resta mencionar la componente de incertidumbre de la concentración de Dicromato de Potasio la cual está estrechamente relacionada con fuentes de incertidumbre como: volumen, masa de reactivo, pureza de reactivo y masa molecular.

Las fuentes de incertidumbre se calculan como: *incertidumbre de Tipo B* para las componentes de calibración y temperatura, es importante mencionar que la componente de resolución de la bureta se calcula a partir de una distribución rectangular asimétrica.

El diagrama 2 de Ishikawa muestra a su vez la fuente de incertidumbre de: “Fr” Factor de repetibilidad de la técnica, ésta es evaluada como *incertidumbre de Tipo A*. En ella están relacionadas todas las componentes de incertidumbre por repetibilidad de los casos anteriores en los que no fue evaluada la incertidumbre por repetibilidad, un ejemplo de ello sería la incertidumbre del llenado del material volumétrico o de la pesada de muestra.

5.2.5.1.1 Estimación de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida de la técnica volumétrica por el método de Kragten

El cálculo de incertidumbres se realiza utilizando el método de Kragten. A continuación se muestran los cálculos realizados para la determinación de la incertidumbre y de la contribución de los distintos factores de la misma en el cálculo de la incertidumbre combinada para la determinación de carbono orgánico del suelo, esto se lleva a cabo utilizando el Apéndice E.2 (*Spreadsheet method for uncertainty calculation*) de la Guía Internacional QUAM:2012 (ANEXO 13)

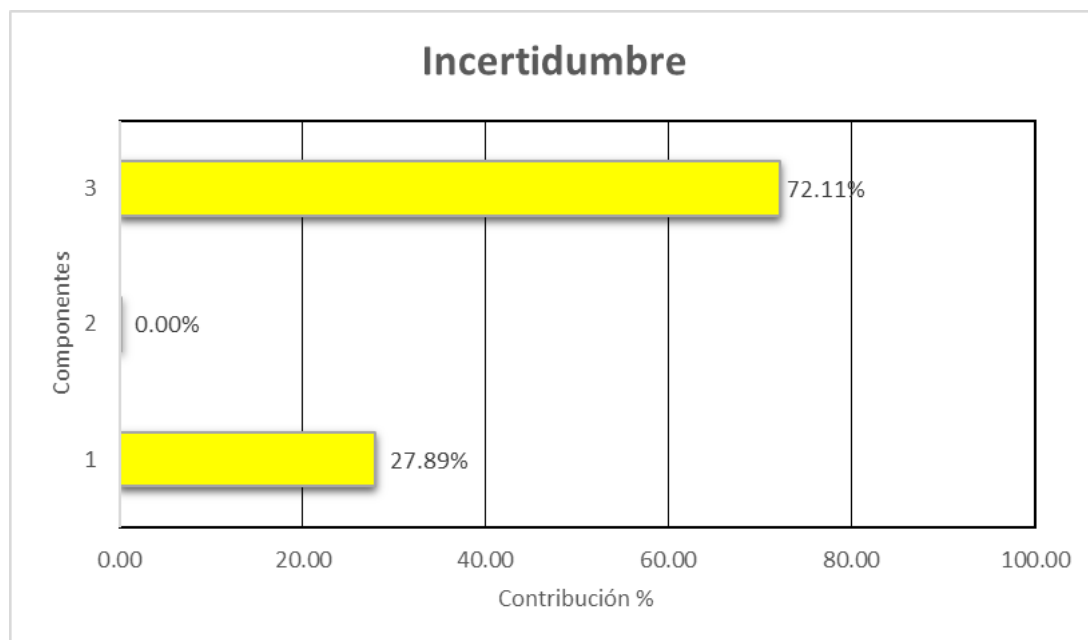
Tabla 12. Hoja de cálculo Microsoft Excel, método de Kragten

QUAM/Kragten		Rmeq	0.5m	Fr
	Valor	1.9	0.5001	1
	u(xi)	0.0880	0.0002	0.0744
	Rmeq	1.9	1.9880	1.9
	0.5m	0.500057143	0.500057143	0.5002
	Fr	1	1	1.0744
	[C.O]	11.39869729	11.9	11.4
	u(y, xi)*		0.527695158	-0.003835644
	u(y)²	0.998312349	0.27846218	1.47122E-05
	Contribución	%	27.89	0.00
	Componente		1	2
	uc [C.O]	0.9992		
	U[C.O]	1.9983		
	* el signo de la diferencia ha sido retenido			

Las contribuciones representadas en la gráfica 25 muestran que el mayor aporte de incertidumbre estándar combinada en la determinación del contenido de carbono orgánico en las muestras analizadas lo proporciona la componente número 3 la cual es el factor de repetibilidad de la técnica analítica con un 72.11%, lo que indica que de requerirse mejorar la calidad de medición, es decir, reducir la incertidumbre, se debería aumentar el número de mediciones (repeticiones).

Las componentes:

- 2 correspondiente a la masa de muestra contribuye un 0.00%.
- 1 correspondiente a Rmeq (Resta de meq) contribuye un 27.89%



Elaborado por el equipo de trabajo

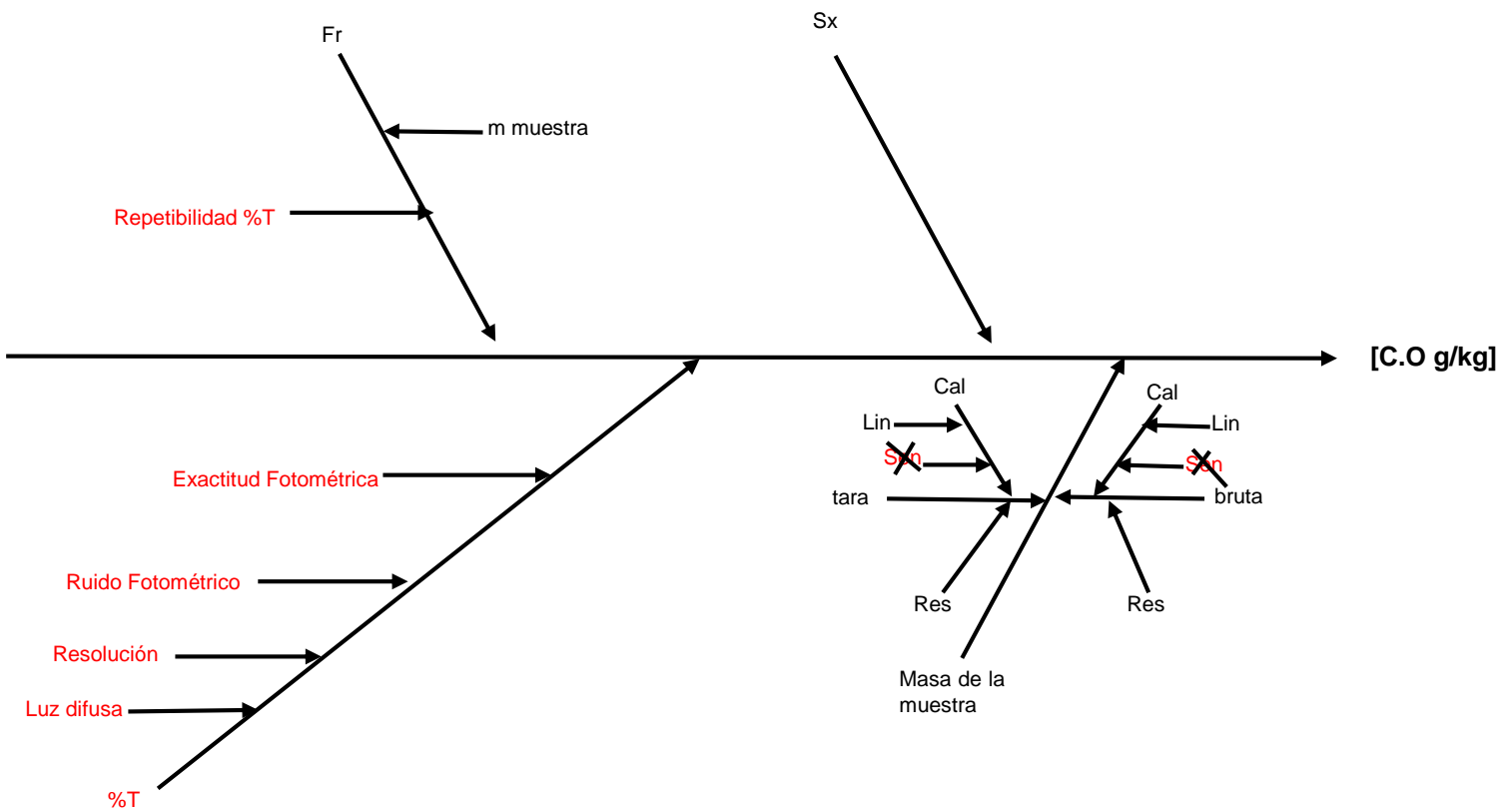
Gráfico 25. Salida de Excel Contribuciones de las incertidumbres en la determinación del contenido de carbono orgánico por la técnica volumétrica

5.2.9.2 Evaluación de la incertidumbre expandida asociada al resultado de las muestras analizadas por la técnica colorimétrica

Las incertidumbres estándares estimadas a lo largo del ítem 5.1.5 del Capítulo V Organización y Análisis de los Resultados pueden ser reflejadas en un

diagrama causa y efecto también conocido como diagrama Ishikawa ó espina de pescado.

En el diagrama 3 se muestra un análisis causa-efecto de las variables involucradas en el proceso de la técnica colorimétrica. Se observa que existen 3 componentes que afectan la medición: la incertidumbre debida a la curva de calibración, peso de la muestra y el factor de repetibilidad de la técnica colorimétrica.



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Diagrama 3. Diagrama detallado de causa y efecto (Ishikawa) para las fuentes de incertidumbre establecidas para la determinación del contenido de carbono orgánico en suelo por la técnica colorimétrica.

En el diagrama 3 se puede observar la componente S_x la cual corresponde a la desviación estándar de la concentración del mensurando, se considera ésta

incertidumbre debida al ajuste por mínimos cuadrados del sistema. Las demás componentes han sido mencionadas con anterioridad.

El %T ha sido puesto en rojo, ya que es una fuente de incertidumbre que ha sido obviada, pues no se cuenta suficientes recursos para ser estimada.

5.2.5.2.1 Estimación de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida según por el método de Kragten

Utilizando el Apéndice E.2 (*Spreadsheet method for uncertainty calculation*) de la Guía Internacional QUAM:2012 (ANEXO 13) se calcula en una hoja de cálculo de Excel.

La hoja de cálculo en Microsoft Excel que se muestra a continuación ilustra la estimación de la incertidumbre del contenido de carbono orgánico por la técnica colorimétrica por el método de Kragten, dicha hoja muestra los resultados numéricos de la estimación de la incertidumbre.

Tabla 13. Hoja de cálculo Microsoft Excel, método de Kragten

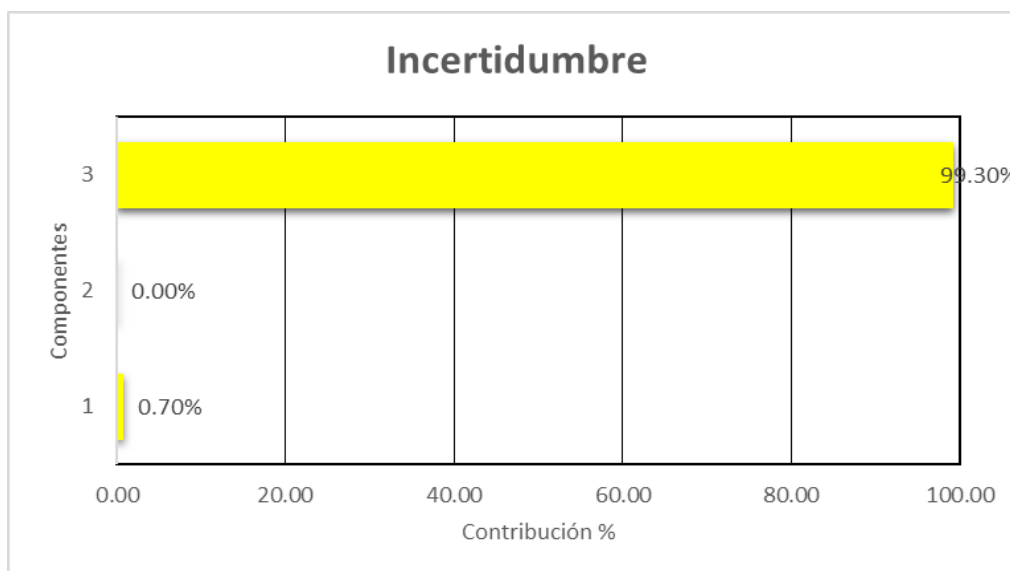
QUAM/Kragten		Sx	1m	Fr
	Valor	8.3688	1.0002	1
	u(xi)	0.0644	0.0002	0.0914
Sx	8.3688	8.4331	8.3688	8.36875
1m	1.0002	1.00016	1.0003	1.0002
Fr	1	1	1	1.09140
[C.O]	8.367437834	8.43179774	8.3660	9.1322
u(y, xi)*		0.06435991	-0.0014	0.7648
u(y)²	0.5891	0.0041	0.0000	0.5849
Contribución	%	0.70	0.00	99.30
Componente		1	2	3
uc [C.O]	0.7675			
U[C.O]	1.5350			
* el signo de la diferencia ha sido retenido				

Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Las contribuciones representadas en la gráfica 26 muestran que el mayor aporte de incertidumbre estándar combinada en la determinación del contenido de carbono orgánico en la muestra analizada lo proporciona la componente número 3 con una contribución de 99.30% ésta es el factor de repetibilidad de la técnica analítica, lo que indica al igual que la técnica volumétrica que de requerirse mejorar la calidad de medición, es decir, reducir la incertidumbre, se debería aumentar el número de mediciones (repeticiones).

Las componentes:

- 2 correspondiente a la masa de la muestra aporta 0.00% de incertidumbre
- 1 correspondiente al estadístico S_x aporta una contribución de 0.70%.



Fuente: Elaborado por el equipo de trabajo

Gráfico 26. Salida de Excel Contribuciones de las incertidumbres en la determinación del contenido de carbono orgánico por la técnica colorimétrica

5.10 Discusión de los resultados de los cálculos y pruebas realizadas

Tabla 14. Hoja de cálculo Microsoft Excel, Resultados de cálculos y pruebas.

WEPAL				PLANTEL			
Parámetros de eficiencia	Medias g/kg C	%C.V	%Er	Difieren los %C.V entre las técnicas?	Medias g/kg C	%C.V	U expandida g/kg C
WRep	8.933	15	26	No		15	
Volumétrico	11.40	7.44	27.61		13.95	7.43	2.00
Diferencia/Significativa?	Si	Si	Por encima				
W REP	8.933	15	26				
Colorimétrico	8.37	9.14	6.31		15.83	1.88	1.54
Diferencia/Significativa?	No	Si	Por debajo		Si	Si	Diferente

La tabla 16 presenta los promedios de las determinaciones mediante las dos técnicas para cada muestra analizada, con sus respectivos porcentajes; de errores relativos, coeficiente de variación. Al igual que los resultados de diferencia significativa entre ellas.

La determinación de carbono orgánico en la técnica volumétrica (**V**) da un promedio de **11.40 g/kg** y para la colorimétrica (**C**) **8.37 g/kg** en la muestra WEPAL. Ahora bien para la muestra PLANTEL **13.95 g/kg (V)** y **15.83 (C)** dichos promedios difieren significativamente.

La exactitud evaluada como error relativo porcentual de la técnica (**V**) es **27.61%** y **6.31%** para la técnica (**C**) dichos porcentajes difieren significativamente entre sí, y la exactitud de la técnica colorimétrica está por debajo de la reportada por a WEPAL de **26%**.

La precisión evaluada como coeficiente de variación porcentual para la técnica (**C**) es de **9.14%** y **7.44%** para la técnica (**V**) dichos porcentajes difieren entre sí, ambos están por debajo del **15%** de coeficiente de variación reportado por WEPAL. La incertidumbre expandida asociada al mensurando de la técnica (**V**) es **2.00 g/kg** y **1.54 g/kg** para la técnica (**C**).

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

En base al análisis de los resultados se obtienen las siguientes conclusiones:

1. El contenido de carbono orgánico por la técnica volumétrica para la muestra *WEPAL* es de **11.40 g/kg C** y *PLANTEL* de **13.95 g/kg C**.
2. El contenido de carbono orgánico por la técnica colorimétrica para la muestra *WEPAL* **8.37 g/kg C** y *PLANTEL* de **15.83 g/kg C**.
3. La exactitud de la técnica volumétrica está por encima de la permitida por la *WEPAL* 26%, obteniendo menos veracidad en los resultados. Sin embargo, la técnica colorimétrica muestra una exactitud, la cual es menor que la permitida por la *WEPAL*.
4. La precisión mediante técnica volumétrica y colorimétrica están por debajo de la precisión permitida por la *WEPAL* 15%. Sin embargo, la técnica volumétrica es más precisa porque su %CV es menor al de la técnica colorimétrica.
5. La técnica colorimétrica presente una incertidumbre menor a la calculada en la técnica volumétrica.
6. Se puede concluir que se afirma la hipótesis planteada en este trabajo, puesto que las mediciones realizadas demuestran que el método colorimétrico logra resultados más exactos, precisos y con menos incertidumbres.

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES

De acuerdo a las conclusiones obtenidas en este trabajo se proponen las recomendaciones siguientes:

1. Para la aplicación de ambas técnicas es conveniente trabajar con equipos y materiales calibrados por un centro metrológico para obtener resultados más confiables.
2. Validar ambas técnicas según la NTN 04 001 05
3. Aumentar el número de muestra mayor de 30 para realizar un análisis estadístico completo.
4. Realizar un diseño experimental con diferentes variables, como los niveles de pH y los tipos de suelo.
5. Eliminar con Nitrato de Plata las posibles interferencias de cloruros en suelos salinos.
6. En la técnica colorimétrica, debe tener sumo cuidado al momento de leer en el espectrofotómetro, ya que de no haber filtrado la muestra es posible que obtenga lecturas de absorbancia erradas.
7. Realizar un análisis más detallado de todas las fuentes de incertidumbre en ambas técnicas.
8. La técnica adecuada para la determinación de carbono es la colorimétrica, para ser utilizada en los laboratorios.
9. Realizar un análisis de costo de las dos técnicas.



BIBLIOGRAFÍA

- Aguilera, S. M. (2000). *Importancia de la protección de la materia orgánica en suelos*. Chile: Valdivia.
- Alison. (1965a). Organic soil carbon by reduction of chromic. *Soil Science*. 40:311-320.
- Broadbent. (1953). *The soil Organic Fraction*. Advan Agron.
- Carreira, D. (2005). Carbono oxidable. Una forma de medir la materia orgánica del suelo. *Tecnologías en análisis de suelos. Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo*.
- Castañeda, B. (1996). *Fundamentos de Estadística. Programa de control de la Calidad y Desarrollo de Laboratorios*. Lima, Perú.: OPS/CEPIS/PUB/96.19.
- Christian, G. D. (2009). *Chemistry, Analytical*. Washington: MMIV John Wiley & Sons.
- EURACHEM/CITAC. (2000). Cuantificación de la Incertidumbre en Mediciones Analíticas. Crown Copyright 1995.
- EURACHEM/CITAC. (2012). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* (Third Edition ed.).
- Fassbender, H. (1980). *Química de Suelos con énfasis en suelos*. San José, Costa Rica.: I.I.C.A.
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative Chemical Analysis Sixth Edition*. New York and Basingstoke: Reverté, S.A, 2007.
- Harvey, D. (2009). *Analytical Chemistry 2.0*. McGraw-Hill Companies.
- Hernández, S., Fernández, C., & Baptista, L. (2006). *Metodología de la Investigación*. McGraw-Hill Interamericana.
- Hoaglin, D., & Iglewicz, B. (1993). How to detect and handle outliers. American Society for Quality Control.
- IANZ. (2005). *Technical Guide: UV/Vis Spectrophotometer Calibration Procedures*. New Zealand.: Auckland.
- ISO17025. (2005). Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. 29.
- Jackson, M. (1958). *Soil Chemical Analysis*. Englewood, New Jersey: Prentice-Hall.
- Jaramillo, D. (2001). *Introducción a la ciencia del suelo*. Medellín.: Escuela de Geociencias, Universidad Nacional de Colombia.

- JCGM. (2012). *Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados*. España.
- Jhonson, R. (1990). *Estadística Elemental*. Mexico,D.F.: Iberoamericana,S.A.
- Miller, J. N. (2010). *Statistics and Chemometrics For Analytical Chemistry*. England: © Pearson Education Limited 2000, 2010.
- Minitab. (2014). *Minitab StatGuide. Software para estadísticas de Minitab, Versión 17 para Windows*. Pennsylvania:Minitab Inc.
- Piura López, J. (2008). *Metodología de la Investigación Científica*. Managua: Xerox.
- Risio, R. O.-C. (2009). *Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas*. Buenos Aires: Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Rosell, R. A. (1999). *Materia Orgánica, fertilidad del suelo y productividad de cultivos*. Chile: Proced XIV congreso Latinoamericano de la ciencia del suelo.
- Skoog D. A., M. W. (s.f.). *Fundamentos de Química Analítica*. Mexico Distrito Federal: Thomson Editores S.A.
- Soil Science Society of America Book Series. (1996). *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods (Soil Science Society of America Book Series, No. 5)*. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America, Inc.
- Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- Zumbado, H. (2004). *Análisis Químico de los Alimentos Métodos Clásicos*. La Habana.



ANEXOS

ANEXO 1

Ubicación de la zona de muestreo PLANTEL. UNA

Sistema de muestreo al azar.

Objetivo del muestreo

Recolectar una muestra de suelo de la Finca del plantel tratada con compost, considerado un suelo apropiado para muestra control para el laboratorio de agua y suelo (LABSA).

Razón para efectuar el muestreo

La muestra que se recolectó en la finca el plantel es necesaria para obtener datos que permitan la comparación de los métodos aplicados en la investigación.

Característica a evaluar

La muestra permite obtener datos para evaluar la comparación de los dos métodos que se utilizan en la investigación. La muestra que se obtiene forma parte de un proyecto de conservación de suelos en la cual se produce compostaje. Dicho suelo tiene condiciones que permiten obtener una muestra poco contaminada y con poca presencia de cloro, que interfiere en las lecturas de carbono orgánico y por ende en las conclusiones de la investigación.

Punto de muestreo

Carretera Tipita – Masaya, kilómetro 60, área de conservación de suelo.



Número de muestras.

Se obtuvieron 1 muestra simples por cada cuadrante, en total se recolectaron 20 muestras simples que se mezclaron para obtener una muestra representativa del área del plantel.

Tipo de envase

Bolsas plásticas de Ziploc limpias de 2.5 kg libras.

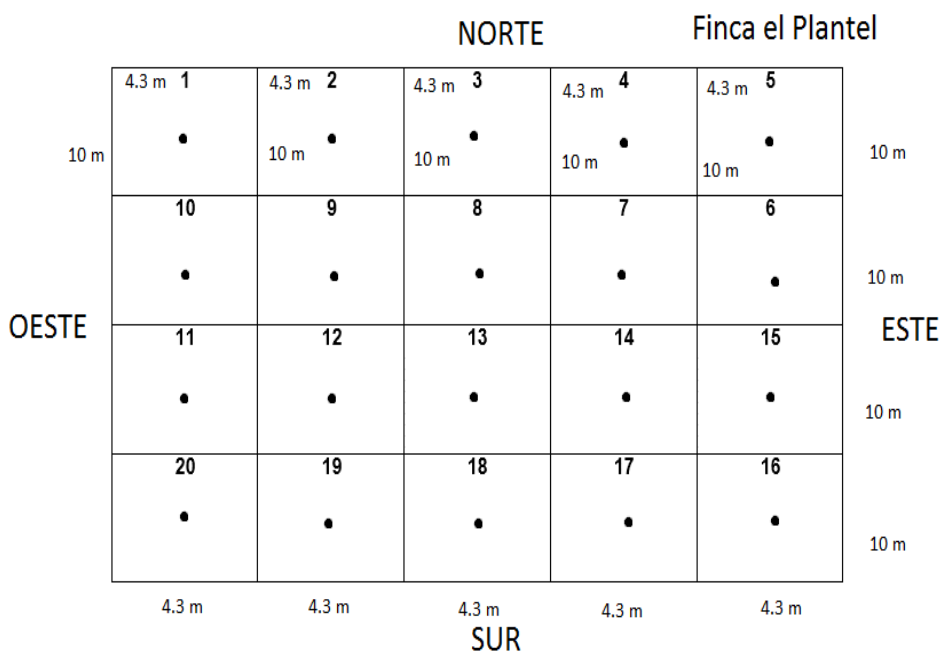
Instrucciones para la toma de muestras.

Primero se preparó la ficha de identificación de la muestra a recolectar, la cual se presenta a continuación.

Tabla 1. Ficha informativa de la etiqueta de la muestra.

Identificación	P (Plantel, Muestra)
Fecha de muestreo	27/10/2015
Lugar de muestreo	Finca el Plantel, UNA, Carretera Tipitapa-Masaya.
Hora de muestreo	09:33 am
Descripción	Área de conservación de suelo
Parámetro a analizar	Carbón Orgánico
Nombre del muestreador	Francisco Guido, Irvin Alemán

Los puntos muestreados fueron elegidos de forma sistemática. Cada cuadrícula medía 10 metros de largo y 4.3 metros de ancho.



Preservación y transporte de la muestra.

Las muestras se recolectaron en bolsas Ziploc y se transportan en cajas de cartón a temperatura ambiente. Evitando cualquier alteración y transformación.

Ilustración del muestreo.



ANEXO 2

Solución estándar de sacarosa 2.1753 mg C/mL

✎ Cálculo de la sacarosa

La solución estándar cuya concentración es de 2.1753 se prepara a partir de sacarosa en un volumen de 50 mL.

Tabla 2 Datos de la sacarosa para el cálculo de la masa molecular

Sacarosa C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁				
Elemento	Cantidad de átomos	Masa atómica u.m.a	Masa atómica u.m.a	Masa atómica en mg
Carbono	12	12,0096	144,1152	144 115.2
Hidrogeno	22	1,0079	22,1738	22 173.8
Oxígeno	11	15,9994	175,9934	175 993.4
Masa molecular			342,2824	342 282.4

$$m_{\text{sacarosa}} = \frac{2.1753 \text{ mg C}}{\text{mL}} * \frac{342,2824 \text{ g Sac}}{1 \text{ mmol Sac}} * \frac{1 \text{ mmol Sac}}{144115.2 \text{ mg C}} * 50 \text{ mL}$$

$$m_{\text{sacarosa}} = 0.2583 \text{ g Sac}$$

$$X \text{ g (sacarosa)} = 0.2583 \text{ g (Sacarosa)}$$

Para calcular los mg de carbono que tiene una concentración de 2.1753 mg de C/mL se multiplica por 50 mL, el cual es el volumen que pertenece al matraz aforado en la cual se prepara la solución, esto permite obtener la masa de carbono que hay en la solución, este procedimiento se realizó para toda las concentraciones de los estándares para obtener la cantidad de carbono en miligramos (mg), esto con el objetivo de graficar la absorbancia con la masa de carbón calculada y no con la concentración, así se obtiene los resultados en unidades de medida de mg C/g lo cual equivale a g/kg C. **(1 mg/g=1g/kg)**

$$m_{\text{carbono}} = \frac{2.1753 \text{ mg C}}{\text{mL}} * 50 \text{ mL}$$

$$m_{\text{carbono}} = 108.7650 \text{ mg C}$$

ANEXO 3

Volúmenes de las alícuotas tomadas de la solución estándar de sacarosa

✍ Preparación de la curva de calibración.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{(0.021751 \text{ mg C/mL}) \times (50 \text{ mL})}{(2.1753 \text{ mg C/mL})} = 0.5 \text{ mL} \quad \text{STD(2)}$$

$$V_1 = \frac{(0.043502 \text{ mg C/mL}) \times (50 \text{ mL})}{(2.1753 \text{ mg C/mL})} = 1.0 \text{ mL} \quad \text{STD(3)}$$

$$V_1 = \frac{(0.087004 \text{ mg C/mL}) \times (50 \text{ mL})}{(2.1753 \text{ mg C/mL})} = 2.0 \text{ mL} \quad \text{STD(4)}$$

$$V_1 = \frac{(0.130506 \text{ mg C/mL}) \times (50 \text{ mL})}{(2.1753 \text{ mg C/mL})} = 3.0 \text{ mL} \quad \text{STD(5)}$$

$$V_1 = \frac{(0.174008 \text{ mg C/mL}) \times (50 \text{ mL})}{(2.1753 \text{ mg C/mL})} = 4.0 \text{ mL} \quad \text{STD(6)}$$

$$V_1 = \frac{(0.217510 \text{ mg C/mL}) \times (50 \text{ mL})}{(2.1753 \text{ mg C/mL})} = 5 \text{ mL} \quad \text{STD(7)}$$

$$V_1 = \frac{(0.261012 \text{ mg C/mL}) \times (50 \text{ mL})}{(2.1753 \text{ mg C/mL})} = 6 \text{ mL} \quad \text{STD(8)}$$

ANEXO 4

Selección de la longitud de onda promedio para la lectura en el Espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda EZ201

Según la ISO/IEC 17025

5.6 Trazabilidad de las mediciones

5.6.1 Generalidades

Todos los equipos utilizados para los ensayos o las calibraciones, incluidos los equipos para mediciones auxiliares (por ejemplo, de las condiciones ambientales) que tengan un efecto significativo en la exactitud o en la validez del resultado del ensayo, de la calibración o del muestreo, **deben ser calibrados antes de ser puestos en servicio**. El laboratorio debe establecer un programa y un procedimiento para la calibración de sus equipos.

NOTA: Es conveniente que dicho programa incluya un sistema para seleccionar, utilizar, calibrar, verificar, controlar y mantener los patrones de medición, los materiales de referencia utilizados como patrones de medición, y los equipos de ensayo y de medición utilizados para realizar los ensayos y las calibraciones.

Debido a lo anterior, se calibra el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda EZ201

Calibración del Espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer Lambda EZ201

Se calibra el Espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda EZ201 utilizando la guía técnica: Procedimientos de Calibración para Espectrofotómetros UV/Vis publicada por el International Accreditation New Zealand (IANZ) de la cual se adecuan aquéllos procedimientos de calibración que el equipo de trabajo y su tutor consideraron necesarios aplicar con el fin de asegurar la trazabilidad de los resultados obtenidos con este instrumento de medición.

- Calibración de la precisión de la longitud de onda en el rango espectral UV/Vis

Idealmente, un estándar para determinar la precisión de longitud de onda hace uso de picos pequeños bien definidos de varias longitudes de onda en los espectros ultravioleta y visible. Por distintas razones no se cuenta con un filtro de vidrio de óxido de holmio comúnmente utilizado como un material de referencia certificado para la calibración de la precisión de la longitud de onda.

No obstante el verificar el manual de usuario del Espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda EZ201 en la sección **2.6 Specifications** se encontraron las especificaciones del producto, en la cual el fabricante declara una precisión de la longitud de onda de ± 0.3 nm.

- Calibración de la precisión fotométrica (absorbancia) en el rango espectral Vis

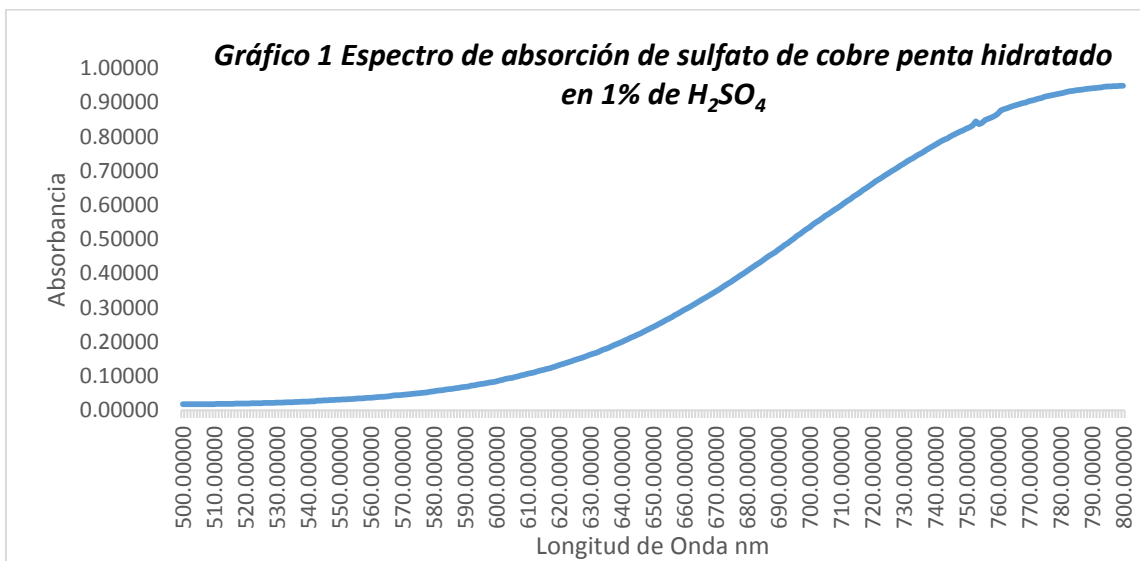
Como la concentración de una especie absorbente es usualmente directamente proporcional a la absorbancia medida, la linealidad y la estabilidad de la escala fotométrica deben ser confirmadas.

- Precisión de la escala fotométrica en la región visible

Por medio del patrón primario $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se obtiene un espectro de absorción de dicho patrón utilizando el Espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda EZ201 donde se leyeron las absorbancias en el intervalo 500-800 nm.

Tabla 2 Valores de Absorbancias para $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Longitud de Onda nm	Absorbancia (Experimental)	Absorbancia (Guía Técnica)	Diferencia Porcentual
600	0.069	0.068	1.47059 %
650	0.244	0.244	0.00000 %
700	0.536	0.527	1.70778 %
750	0.824	0.817	0.85679 %



Según la guía técnica las diferencias porcentuales deben ser menores del 2%, por lo tanto los resultados obtenidos no presentan diferencias significativas al compararlos con los publicados en la guía técnica de referencia y se pueden considerar como aceptables.

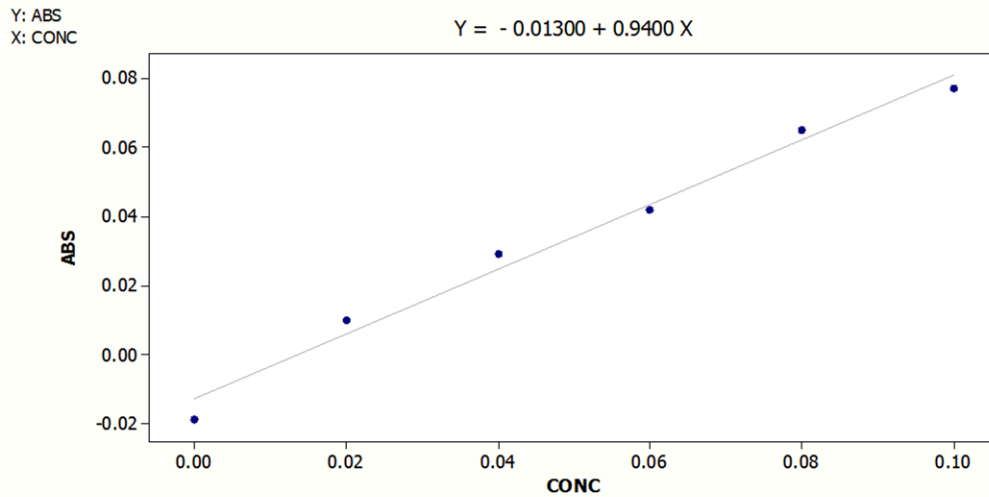
- Test de Linealidad en el rango visible

Soluciones de sulfato de cobre de diferentes concentraciones pueden utilizarse para comprobar la linealidad de la escala de absorbancia. El uso de las absorbancias a 600 nm y 650 nm es particularmente útil para examinar el borde inferior de la escala de absorbancia (IANZ, 2005). En base a lo antes mencionado se preparó un set de estándares con el fin de verificar la linealidad de la escala fotométrica a las longitudes de onda antes citadas.

Tabla 3 Set de estándares de sulfato de cobre pentahidratado (estándar primario)

STD	Volumen de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Concentración del estándar (M)	Absorbancias λ 600 nm	Absorbancias λ 650 nm	Absorbancias λ 650-600 nm
1	0 mL	0.00	-0.019	-0.019	0.000
2	10 mL	0.02	0.01	0.025	0.015
3	20 mL	0.04	0.029	0.085	0.056
4	30 mL	0.06	0.042	0.150	0.108
5	40 mL	0.08	0.065	0.201	0.136
6	50 mL	0.10	0.077	0.258	0.181

Gráfico 2. Linealidad fotométrica en el rango visible de 600 nm



Statistics

	Selected Model	Alternative Models	
	Linear	Quadratic	Cubic
R-squared (adjusted)	98.03%	98.88%	98.73%
P-value, model	0.000*	0.001*	0.008*
P-value, linear term	0.000*	0.004*	0.057
P-value, quadratic term	-	0.138	0.380
P-value, cubic term	-	-	0.506
Residual standard deviation	0.005	0.004	0.004

* Statistically significant ($p < 0.05$)

Análisis de Residual del Gráfico 2.

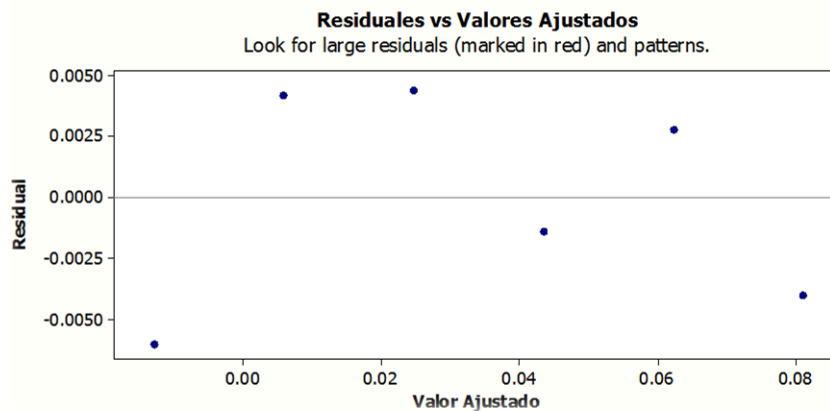
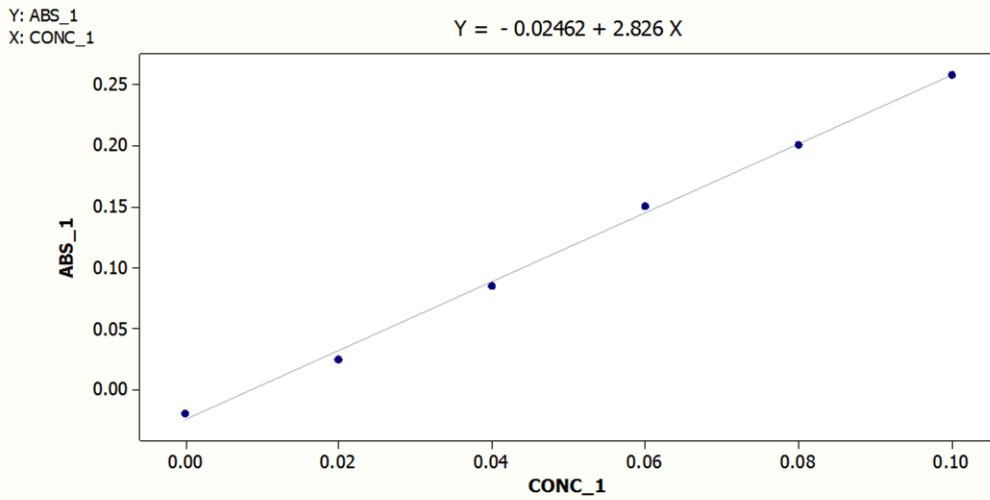


Gráfico 3. Linealidad fotométrica en el rango visible 650 nm



Statistics

	Selected Model	Alternative Models	
	Linear	Quadratic	Cubic
R-squared (adjusted)	99.74%	99.68%	99.81%
P-value, model	0.000*	0.000*	0.001*
P-value, linear term	0.000*	0.002*	0.045*
P-value, quadratic term	-	0.632	0.212
P-value, cubic term	-	-	0.228
Residual standard deviation	0.005	0.006	0.005

* Statistically significant ($p < 0.05$)

Análisis de Residual del Gráfico 3

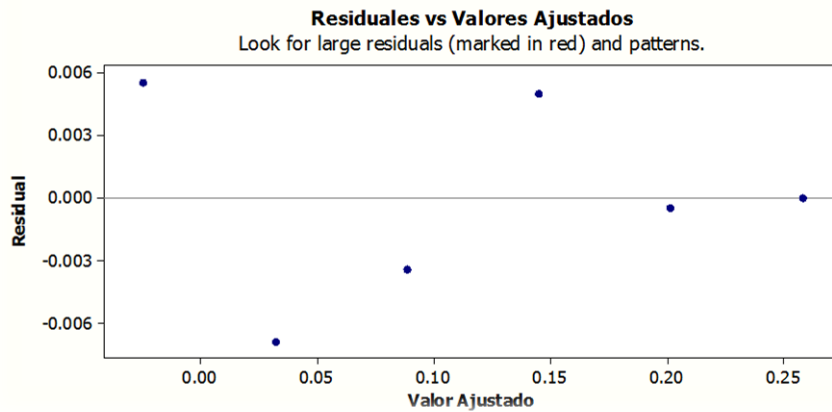
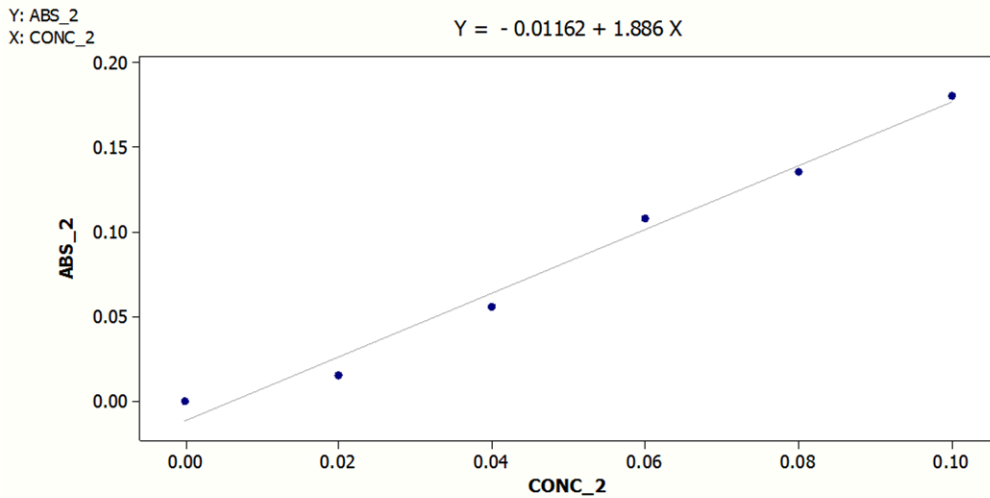


Gráfico 4. Linealidad fotométrica en el rango visible 650-600 nm

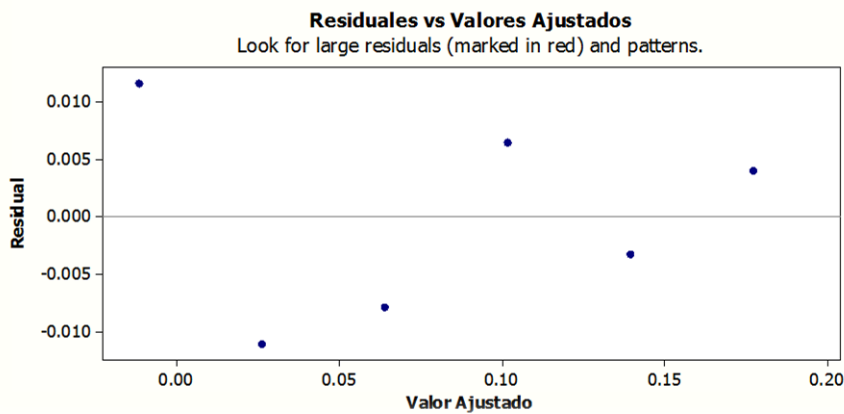


Statistics

	Selected Model	Alternative Models	
	Linear	Quadratic	Cubic
R-squared (adjusted)	98.08%	98.20%	98.53%
P-value, model	0.000*	0.001*	0.009*
P-value, linear term	0.000*	0.038*	0.606
P-value, quadratic term	-	0.344	0.274
P-value, cubic term	-	-	0.324
Residual standard deviation	0.010	0.010	0.009

* Statistically significant ($p < 0.05$)

Análisis de Residual del Gráfico 4



Como se puede ver el Gráfico 4 es la curva de calibración promedio del borde inferior del rango visible deducido a partir de los Gráficos 2 y 3. De igual forma se puede inspeccionar visualmente que la escala fotométrica está relacionada linealmente con las concentraciones de los estándares de sulfato de cobre.

Ahora bien, luego de haber cumplido el ítem 5.6 de la norma ISO 17025 se procede a la selección de la longitud de onda promedio de la lectura de los estándares de carbono.

- ✎ Se realiza un barrido espectral en el rango de λ 650-530 nm a cada estándar, obteniendo como resultado, que la longitud de onda promedio es de λ 590 nm.

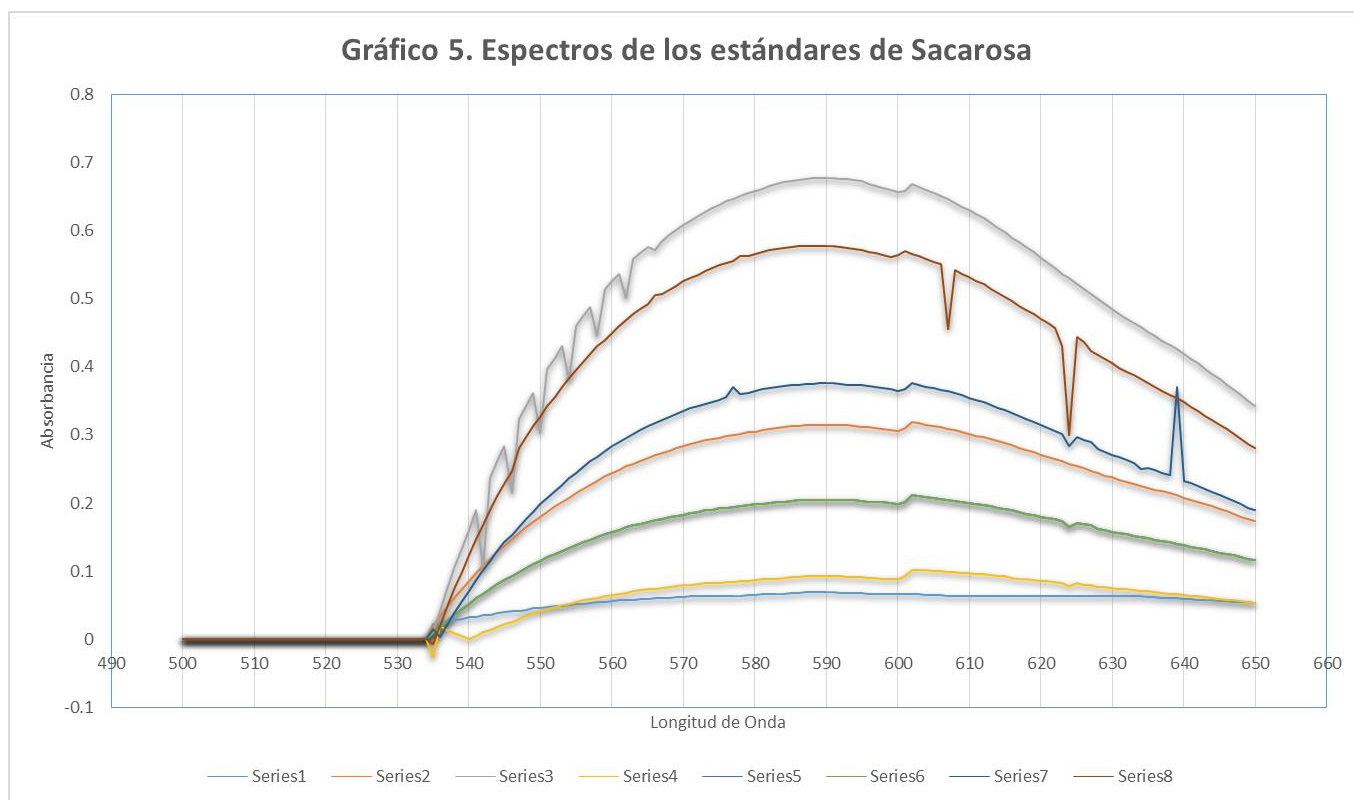
Tabla 4 Datos del barrido espectral para cada uno de los estándares

Longitud λ nm	stand1 ABS	stand2 ABS	stand3 ABS	stand 4 ABS	stand 5 ABS	stand 6 ABS	stand 7 ABS	stand 8 ABS
650	0.006	0.053	0.005	0.116	0.173	0.189	0.281	0.342
649	0.006	0.054	0.005	0.118	0.177	0.193	0.287	0.350
648	0.006	0.054	0.005	0.121	0.180	0.198	0.294	0.358
647	0.006	0.055	0.005	0.123	0.184	0.203	0.301	0.366
646	0.005	0.056	0.005	0.125	0.188	0.207	0.308	0.374
645	0.005	0.056	0.005	0.127	0.191	0.211	0.315	0.382
644	0.005	0.057	0.005	0.130	0.195	0.216	0.322	0.389
643	0.005	0.058	0.005	0.132	0.198	0.220	0.328	0.397
642	0.005	0.058	0.005	0.134	0.201	0.225	0.335	0.406
641	0.005	0.059	0.005	0.136	0.205	0.229	0.341	0.411
640	0.005	0.059	0.005	0.138	0.208	0.233	0.348	0.419
639	0.005	0.060	0.005	0.140	0.211	0.240	0.349	0.426
638	0.005	0.060	0.010	0.142	0.214	0.243	0.350	0.432
637	0.005	0.061	0.014	0.144	0.217	0.244	0.365	0.438
636	0.005	0.062	0.018	0.146	0.219	0.248	0.371	0.445
635	0.005	0.062	0.022	0.148	0.222	0.252	0.376	0.451
634	0.005	0.063	0.025	0.150	0.225	0.250	0.382	0.458
633	0.005	0.063	0.029	0.152	0.228	0.259	0.388	0.464
632	0.005	0.063	0.035	0.154	0.231	0.263	0.393	0.471
631	0.005	0.063	0.039	0.156	0.234	0.267	0.399	0.478
630	0.005	0.063	0.041	0.158	0.238	0.271	0.405	0.485
629	0.005	0.063	0.044	0.160	0.240	0.275	0.412	0.492
628	0.005	0.063	0.047	0.162	0.244	0.280	0.418	0.500
627	0.005	0.063	0.050	0.167	0.247	0.289	0.424	0.507
626	0.005	0.063	0.052	0.169	0.251	0.293	0.437	0.515
625	0.005	0.063	0.054	0.171	0.254	0.297	0.444	0.522
624	0.005	0.063	0.057	0.164	0.258	0.284	0.448	0.530
623	0.005	0.063	0.059	0.173	0.261	0.302	0.431	0.537
622	0.005	0.063	0.061	0.176	0.264	0.306	0.457	0.545
621	0.005	0.063	0.063	0.178	0.268	0.310	0.464	0.553
620	0.005	0.063	0.065	0.180	0.271	0.315	0.470	0.560

619	0.005	0.063	0.067	0.182	0.275	0.319	0.477	0.568
618	0.005	0.063	0.068	0.184	0.278	0.323	0.484	0.576
617	0.005	0.063	0.070	0.187	0.281	0.328	0.490	0.583
616	0.005	0.063	0.072	0.189	0.285	0.332	0.497	0.590
615	0.005	0.063	0.073	0.191	0.288	0.336	0.503	0.598
614	0.005	0.063	0.074	0.193	0.291	0.340	0.509	0.604
613	0.005	0.063	0.075	0.195	0.294	0.344	0.515	0.611
612	0.005	0.063	0.077	0.197	0.297	0.348	0.521	0.618
611	0.005	0.063	0.078	0.197	0.299	0.351	0.526	0.624
610	0.005	0.063	0.079	0.197	0.302	0.353	0.532	0.630
609	0.005	0.063	0.080	0.197	0.304	0.356	0.537	0.635
608	0.005	0.063	0.081	0.198	0.304	0.359	0.542	0.635
607	0.005	0.063	0.082	0.198	0.304	0.359	0.556	0.638
606	0.005	0.065	0.083	0.198	0.306	0.360	0.551	0.640
605	0.005	0.065	0.083	0.199	0.306	0.360	0.554	0.648
604	0.005	0.065	0.084	0.199	0.307	0.363	0.558	0.650
603	0.005	0.066	0.084	0.199	0.307	0.363	0.560	0.655
602	0.005	0.066	0.085	0.200	0.308	0.366	0.561	0.659
601	0.005	0.066	0.086	0.200	0.308	0.366	0.565	0.659
600	0.005	0.066	0.087	0.200	0.309	0.366	0.564	0.660
599	0.005	0.066	0.088	0.200	0.309	0.367	0.562	0.660
598	0.005	0.067	0.088	0.201	0.309	0.369	0.565	0.663
597	0.005	0.067	0.089	0.202	0.310	0.370	0.567	0.666
596	0.005	0.067	0.090	0.202	0.311	0.372	0.569	0.668
595	0.005	0.067	0.091	0.203	0.312	0.373	0.578	0.673
594	0.005	0.067	0.091	0.204	0.313	0.374	0.578	0.674
593	0.005	0.068	0.091	0.204	0.314	0.376	0.578	0.674
592	0.005	0.069	0.091	0.204	0.315	0.376	0.578	0.677
591	0.005	0.069	0.092	0.205	0.315	0.376	0.578	0.677
590	0.005	0.069	0.092	0.205	0.315	0.376	0.578	0.677
589	0.005	0.069	0.092	0.205	0.315	0.376	0.578	0.677
588	0.005	0.069	0.091	0.205	0.315	0.376	0.578	0.677
587	0.005	0.068	0.091	0.204	0.314	0.376	0.578	0.675
586	0.005	0.067	0.091	0.204	0.313	0.374	0.578	0.675
585	0.005	0.067	0.091	0.203	0.313	0.374	0.578	0.673
584	0.005	0.067	0.090	0.202	0.312	0.369	0.574	0.671
583	0.005	0.067	0.089	0.201	0.310	0.369	0.573	0.668
582	0.005	0.066	0.088	0.200	0.309	0.369	0.571	0.666
581	0.005	0.066	0.088	0.199	0.307	0.367	0.568	0.662
580	0.005	0.065	0.087	0.198	0.305	0.365	0.566	0.659
579	0.005	0.065	0.086	0.197	0.304	0.365	0.563	0.655
578	0.005	0.064	0.085	0.195	0.302	0.366	0.563	0.651

577	0.005	0.064	0.084	0.194	0.300	0.365	0.556	0.647
576	0.005	0.064	0.084	0.193	0.298	0.355	0.552	0.643
575	0.005	0.064	0.083	0.192	0.296	0.352	0.549	0.638
574	0.005	0.063	0.083	0.190	0.294	0.349	0.545	0.633
573	0.005	0.063	0.082	0.189	0.292	0.346	0.541	0.627
572	0.005	0.063	0.081	0.187	0.289	0.343	0.535	0.621
571	0.005	0.063	0.080	0.185	0.286	0.339	0.530	0.615
570	0.005	0.062	0.079	0.183	0.284	0.335	0.526	0.608
569	0.005	0.062	0.078	0.181	0.281	0.331	0.519	0.601
568	0.005	0.061	0.077	0.179	0.277	0.327	0.513	0.593
567	0.005	0.060	0.075	0.177	0.274	0.322	0.507	0.585
566	0.005	0.060	0.074	0.175	0.270	0.318	0.505	0.571
565	0.005	0.059	0.073	0.172	0.266	0.313	0.492	0.576
564	0.005	0.059	0.072	0.169	0.262	0.307	0.485	0.567
563	0.005	0.058	0.070	0.167	0.258	0.302	0.477	0.558
562	0.006	0.057	0.068	0.164	0.254	0.296	0.469	0.540
561	0.006	0.057	0.067	0.160	0.249	0.289	0.460	0.530
560	0.007	0.056	0.065	0.157	0.244	0.283	0.450	0.526
559	0.007	0.055	0.063	0.154	0.239	0.276	0.440	0.514
558	0.007	0.054	0.061	0.150	0.233	0.268	0.430	0.490
557	0.007	0.053	0.059	0.146	0.227	0.261	0.419	0.488
556	0.005	0.052	0.057	0.142	0.221	0.253	0.407	0.475
555	0.005	0.051	0.054	0.138	0.215	0.244	0.396	0.460
554	0.005	0.050	0.052	0.134	0.208	0.236	0.383	0.440
553	0.005	0.049	0.050	0.129	0.202	0.227	0.370	0.430
552	0.005	0.048	0.047	0.125	0.195	0.217	0.356	0.420
551	0.005	0.047	0.044	0.120	0.187	0.208	0.342	0.397
550	0.005	0.046	0.041	0.115	0.180	0.198	0.327	0.380
549	0.005	0.045	0.039	0.110	0.172	0.187	0.313	0.361
548	0.005	0.043	0.035	0.104	0.164	0.177	0.297	0.343
547	0.005	0.042	0.029	0.099	0.156	0.165	0.281	0.324
546	0.005	0.041	0.025	0.093	0.147	0.153	0.247	0.290
545	0.005	0.040	0.022	0.087	0.137	0.142	0.228	0.283
544	0.005	0.038	0.018	0.081	0.128	0.129	0.210	0.261
543	0.005	0.036	0.014	0.074	0.118	0.115	0.189	0.240
542	0.005	0.035	0.010	0.067	0.108	0.102	0.168	0.190
541	0.005	0.033	0.005	0.060	0.097	0.087	0.147	0.189
540	0.005	0.032	0.000	0.052	0.085	0.071	0.123	0.161
539	0.005	0.030	0.004	0.044	0.073	0.056	0.099	0.134
538	0.005	0.028	0.009	0.036	0.061	0.039	0.074	0.105
537	0.005	0.026	0.014	0.027	0.047	0.021	0.047	0.073
536	0.005	0.024	0.020	0.018	0.034	0.003	0.020	0.042

535	0.005	0.022	0.000	0.009	0.020	0.015	0.000	0.010
534	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
533	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
532	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
531	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
530	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000



Cálculo de la Incertidumbre Combinada

Según el ítem 8.2 “*Combined standard uncertainty*” página 26 de la QUAM 2012. Después de la estimación de los componentes individuales de la incertidumbre, el siguiente paso es combinar las incertidumbres estándar utilizando uno de los procedimientos descritos a continuación. Si el modelo matemático no corresponde a una de las formas estándar simplificadas entonces se debe emplear el procedimiento general, para el cual se requiere la generación de diferenciales parciales.

El paso final es multiplicar la incertidumbre estándar combinada por el factor de cobertura seleccionado para asignar un nivel de confianza al resultado.

El ítem 8.2.6 página 27 de la Guía QUAM expone dos reglas simples para la combinación de la incertidumbre estándar:

Regla 1

Para modelos que involucran solo una suma o diferencia de cantidades, ej. $y = k(p + q + r + \dots)$ donde k es una constante, la incertidumbre estándar combinada $\mu_c(y)$ es dada por:

$$\mu_c(y(p, q \dots)) = k \sqrt{\mu(p)^2 + \mu(q)^2 + \dots}$$

Regla 2

Para modelos que involucran solo un producto o cociente, ej. $y = k(pqr\dots)$, la incertidumbre estándar combinada $\mu_c(y)$ es dado por:

$$\mu_c(y) = y \sqrt{\left[\frac{\mu(p)}{p}\right]^2 + \left[\frac{\mu(q)}{q}\right]^2 + \dots}$$

donde $(\mu(p/p))$ etc. son las incertidumbres en los parámetros, expresadas como desviaciones estándar relativas. *Nota: La sustracción es tratada de la misma manera que la adición, y la división del mismo modo que la multiplicación.*

ANEXO 6

Incertidumbre asociada a la Masa Molecular				
Elemento	Potasio (K)	Cromo(Cr)	Oxígeno (O)	
MA	78.1966	103.9922	111.99839	294.18719
u(MA)	0.0001	0.0006	0.000001	
u(E)	5.7735E-05	0.00034641	5.7735E-07	
u(PM)	0.00035			

$$\mu (K) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.7735E - 05$$

$$\mu (Cr) = \frac{0.0006}{\sqrt{3}} = 0.00034641$$

$$\mu (O) = \frac{0.000001}{\sqrt{3}} = 5.7735E - 07$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente a la masa molecular del Dicromato de Potasio se aplica la regla 1. (ANEXO 5, pág.16)

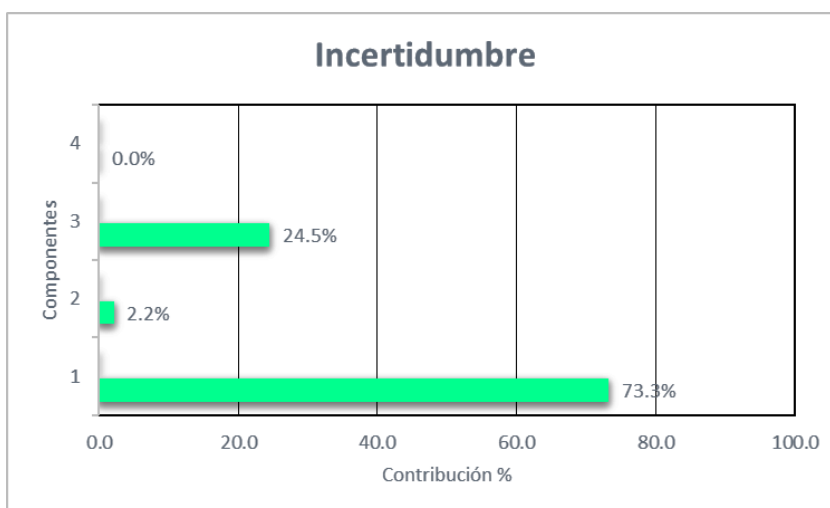
$$\mu (M.M) = \sqrt{(\mu (K))^2 + +(\mu (Cr))^2 + +(\mu (O))^2} = \mathbf{0.00035}$$

ANEXO 7

Aplicación del Método de Kragten para la estimación de la incertidumbre en la concentración del Dicromato de Potasio según la Guía QUAM: 2012.

El fundamento del método de Kragten ha sido abordado brevemente en el Anexo 13. Se ha venido hablando a lo largo del ítem 5.1.3.2 de la página 49 acerca del cálculo de la incertidumbre en la concentración de la solución de Dicromato de Potasio, en ella se ha tomado en cuenta 4 componentes de incertidumbres, dichas componentes son: volumen ($V= 73.3\%$), masa del reactivo ($m= 2.2\%$), pureza del reactivo ($P= 24.5\%$) y masa molecular ($M.M= 0.0\%$).

QUAM/Kragten		V	m	P	M.M
	Valor	1000.0000	49.0300	0.9998	294.1872
	u(xi)	0.1996	0.0017	0.0001	0.0004
V	1000.0000	1000.1996	1000.0000	1000.0000	1000.0000
m	49.0300	49.0300	49.0317	49.0300	49.0300
P	0.9998	0.9998	0.9998	0.9999	0.9998
M.M	294.1872	294.1872	294.1872	294.1872	294.1875
[1 N]	0.9998	0.9996	0.9998	0.9999	0.9998
$u(y, xi)^*$		-0.0002	0.0000	0.0001	0.0000
$u(y)^2$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Contribución	%	73.3	2.2	24.5	0.0
Componente		V	m	P	M.M
$u_c(1N)$	0.0002				
	0.0002				
* el signo de la diferencia ha sido retenido					



ANEXO 8

Incertidumbre asociada a la Masa Molecular						
Elemento	Hierro(Fe)	Nitrogeno (N)	Oxigeno (O)	Hidrogeno (H)	Azufre (S)	
MA	55.845	28.01286	223.99678	20.16	64.152	392.16664
u(MA)	0.0001	0.0006	0.000001	0.00000005	0.00002	
u(E)	5.7735E-05	0.00034641	5.7735E-07	2.88675E-08	1.1547E-05	
u(PM)	0.00035					

$$\mu (Fe) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.7735E - 05$$

$$\mu (N) = \frac{0.0006}{\sqrt{3}} = 0.00034641$$

$$\mu (O) = \frac{0.000001}{\sqrt{3}} = 5.7735E - 07$$

$$\mu (H) = \frac{0.00000005}{\sqrt{3}} = 2.88675E - 08$$

$$\mu (S) = \frac{0.00002}{\sqrt{3}} = 1.1547E - 05$$

Con el fin de calcular la incertidumbre combinada correspondiente al masa molecular de la sal de Mohr se aplica la regla 1 (ANEXO 5, pág.16).

$$\mu (PM) = \sqrt{(\mu (Fe))^2 + (\mu (N))^2 + (\mu (O))^2 + (\mu (H))^2 + (\mu (S))^2} = \mathbf{0.00035}$$

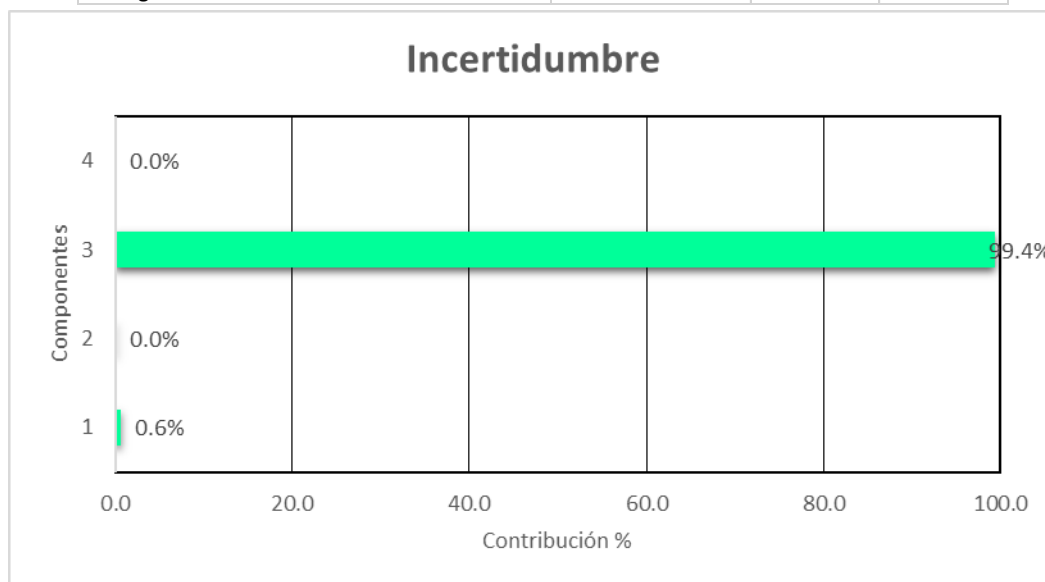
ANEXO 9

Aplicación del Método de Kragten para la estimación de la incertidumbre en la concentración del Dicromato de Potasio según la Guía QUAM: 2012.

El fundamento del método de Kragten ha sido abordado brevemente en el Anex0 13. Se ha venido hablando a lo largo del ítem 5.1.3.3 acerca del cálculo de la incertidumbre en la concentración de la solución de Sal de Mohr, en ella se ha tomado en cuenta 4 componentes de incertidumbres, dichas componentes son: volumen (V= 0.6%), masa del reactivo (m=0.0%), pureza del reactivo (P= 99.4%) y masa molecular (M.M= 0.0%).

QUAM/Kragten		V	m	P	M.M
	Valor	500	98.05	0.995	392.16664
	u(xi)	0.11348	0.00168	0.00289	0.00035
V	500	500.11348	500	500	500
m	98.05	98.05	98.05168	98.05	98.05
P	0.995	0.995	0.995	0.99789	0.995
M.M	392.16664	392.16664	392.16664	392.16664	392.16699
[0.5 N]	0.49754232	0.49742942	0.497550862	0.49898582	0.49754188
u(y, xi)*		-0.0001129	8.54144E-06	0.0014435	-4.4405E-07
u(y)2	2.09651E-06	1.2745E-08	7.29563E-11	2.0837E-06	1.9718E-13
Contribución	%	0.6	0.0	99.4	0.0
Componente		V	m	P	M.M
u _c (0.5N)	0.001447932				
	0.0014				

* el signo de la diferencia ha sido retenido



ANEXO 10

STD	CONC	ABS	$(y_i - \bar{y})^2$	x_i^2	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	\hat{y}	$y_i - \hat{y}$	$(y_i - \hat{y})^2$
1	0	0.008	5.55693E-06	0	-5.8461125	34.17703136	-0.2505	0.06275025	1.464451181	0.010357313	-0.002357313	0.061574793
2	1.0876	0.056	2.71776E-07	1.18287376	-4.7585125	22.64344121	-0.2025	0.04100625	0.963598781	0.056521321	-0.000521321	0.040795387
3	2.1753	0.103	9.63641E-08	4.73193009	-3.6708125	13.47486441	-0.1555	0.02418025	0.570811344	0.102689574	0.000310426	0.024276889
4	4.3506	0.196	9.56805E-07	18.9277204	-1.4955125	2.236557638	-0.0625	0.00390625	0.093469531	0.195021836	0.000978164	0.004029477
5	6.5259	0.291	1.32926E-05	42.5873708	0.6797875	0.462111045	0.0325	0.00105625	0.022093094	0.287354097	0.003645903	0.000832559
6	8.7012	0.384	1.86075E-05	75.7108814	2.8550875	8.151524633	0.1255	0.01575025	0.358313481	0.379686358	0.004313642	0.014686133
7	10.8765	0.464	6.42983E-05	118.298252	5.0303875	25.3047984	0.2055	0.04223025	1.033744631	0.472018619	-0.008018619	0.045590201
8	13.0518	0.566	2.71959E-06	170.349483	7.2056875	51.92193235	0.3075	0.09455625	2.215748906	0.564350881	0.001649119	0.093544761
ΣSuma	46.7689	2.068	0.0001058	431.788512	0	158.372261	0	0.285436	6.72223095	2.068	1.59595E-16	0.2853302
Promedios	5.8461125	0.2585										
R ²	0.99962934											
R	0.999814653											
b	0.04244576											
a	0.010357313											
S _{y/x}	0.004199203											
S _b	0.000333678											
S _a	0.002451421											
Concentración	8.369803925											

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} = \frac{6.72223095}{\sqrt{(158.372261)(0.285436)}} = \mathbf{0.999814653} \therefore$$

$$r^2 = \frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}{(\sum_i (y_i - \bar{y})^2)} = \frac{0.2853302}{0.285436} = \mathbf{0.99962934} \therefore$$

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{6.72223095}{158.372261} = \mathbf{0.04244576} \therefore$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.004199203}{\sqrt{158.372261}} = \mathbf{0.000333678} \therefore$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{0.0001058}{8-2}} = \sqrt{1.76333E-05} = \mathbf{0.004199203} \therefore$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = (0.2585) - (0.04244576) \times (5.8461125) = \mathbf{0.010357313} \therefore$$

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = (0.004199203) \times \sqrt{\frac{431.788512}{(8) \times (158.372261)}} = (0.004199203) \times \sqrt{\frac{431.788512}{1266.978088}}$$

$$S_a = (0.004199203) \times \sqrt{0.340801878} = \mathbf{0.00245142} \therefore$$

$$\pm LC_{b(95\%)} = t_{(n-2)S_b} = (2.78) \times (\mathbf{0.000333678}) = \mathbf{0.000927625}$$

$$\pm LC_{a(95\%)} = t_{(n-2)S_a} = (2.78) \times (\mathbf{0.00245142}) = \mathbf{0.006814948}$$

$$\hat{y}_i = 0.04244576 \pm 0.000927625 [X] + 0.010357313 \pm 0.006814948$$

ANEXO 11

Distribución *t* de Student

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

Los valores críticos de $|t|$ son adecuados para un contraste de *dos* colas. Para un contraste de *una* cola el valor se toma de la columna para *dos veces* el valor de *P* deseado, es decir, para un contraste de una cola, $P = 0.05$, 5 grados de libertad, el valor crítico se lee de la columna $P = 0.10$ y es igual a 2.02.

Fuente: (Miller, 2010) Apéndice 2

ANEXO 12

Valores críticos para la prueba de Grubbs

Number of Observations n	Values of Grubbs Statistic (G)					
	Confidence Level (%)					
	99.9	99.5	99	97.5	95	90
3	1.155	1.155	1.155	1.155	1.153	1.148
4	1.499	1.496	1.492	1.481	1.463	1.425
5	1.780	1.764	1.749	1.715	1.672	1.602
6	2.011	1.973	1.944	1.887	1.822	1.729
7	2.201	2.139	2.097	2.020	1.938	1.828
8	2.358	2.274	2.221	2.126	2.032	1.909
9	2.492	2.387	2.323	2.215	2.110	1.977
10	2.606	2.482	2.410	2.290	2.176	2.036
11	2.705	2.564	2.485	2.355	2.234	2.088
12	2.791	2.636	2.550	2.412	2.285	2.134
13	2.867	2.699	2.607	2.462	2.331	2.175
14	2.935	2.755	2.659	2.507	2.371	2.213
15	2.997	2.806	2.705	2.549	2.409	2.247
16	3.052	2.852	2.747	2.585	2.443	2.279
17	3.103	2.894	2.785	2.620	2.475	2.309
18	3.149	2.932	2.821	2.651	2.504	2.335
19	3.191	2.968	2.854	2.681	2.532	2.361
20	3.230	3.001	2.884	2.709	2.557	2.385
30	3.507	3.236	3.103	2.908	2.745	2.563
40	3.673	3.381	3.240	3.036	2.866	2.682
50	3.789	3.483	3.336	3.128	2.956	2.768
60	3.874	3.560	3.411	3.199	3.025	2.837
70	3.942	3.622	3.471	3.257	3.082	2.893
80	3.998	3.673	3.521	3.305	3.130	2.940
90	4.044	3.716	3.563	3.347	3.171	2.981
100	4.084	3.754	3.600	3.383	3.207	3.017

Source: ASTM E178-00, "Standard Practice for Dealing with Outlying Observations"

Fuente: ASTM E178-00

ANEXO 13

Fundamento de la aplicación del método de Kragten en una hoja de cálculo

La hoja de cálculo básica se establece suponiendo que el resultado y es una función de los cuatro parámetros $p, q, r, y s$.

i) Introduzca los valores de p, q , etc., y la fórmula para calcular y en la columna A de la hoja de cálculo. Copie la columna A, a través de las siguientes columnas. figura E2.1). Es conveniente poner los valores de las incertidumbres $u(p)$, $u(q)$ y así sucesivamente en toda la fila 1, como se muestra.

ii) Adicione $u(p)$ a p en la celda B3, $u(q)$ a q en la celda C4 etc., como en la figura E2.2. Al volver a calcular la hoja, la celda B8 entonces se convierte en $f(p+u(p), q, r)$ (denotado por $f(p', q, r, \dots)$ en las figuras E2.2 y E2.3), las celdas C8 se transforma en $f(p, q+u(q), r, \dots)$ etc.

iii) En la fila 9 introducir la fila 8 menos A8 (por ejemplo, la celda B9 será $B8-A8$). Esto da el valor de $u(y, p)$ como $u(y, p) = f(p+u(p), q, r) - f(p, q, r)$ etc.

iv) Para obtener la incertidumbre estándar de y , estas contribuciones individuales están al cuadrado, sumadas todas juntas y entonces se toma la raíz cuadrada, introduciendo $u(y, p)^2$ en la fila 10 (Figura E2.3) y poniendo la raíz cuadrada de su suma en A10. Esto es, la celda A10 es ajustada a la fórmula $SQRT(SUM(B10+C10+D10+E 10))$ la cual da la incertidumbre estándar de y .

El contenido de las celdas B10, C10 etc. muestran las contribuciones de los componentes individuales a la incertidumbre de y , y así es fácil ver cuales componentes son significativos.

Es sencillo actualizar los cálculos a medida que cambien los valores de los parámetros individuales o que se vuelvan a definir las incertidumbres. En el paso i)

anterior, en lugar de copiar la columna A directamente a las columnas B-E, copiar los valores **p** a **s** por referencia, esto es, las celdas B3 a E3 todas se refieren a A3, B4 a E4 se refieren a A4 etc.

Las flechas horizontales en la Figura E2.1 muestran esta referencia para la fila 3. Note que las celdas B8 a E8 deberán aún referir los valores en la columnas B a E respectivamente, como se muestra para la columna B por las flechas verticales en la Figura E2.1. En el paso ii) anterior, adicione las referencias a la fila 1 por referencia (como lo muestran las flechas en la Figura E2.1). Por ejemplo, la celda B3 se convierte en A3+B1, la celda C4 en A4+C1 etc.

Los cambios que ocurran ya sean los parámetros o en las incertidumbres, se reflejarán inmediatamente en el resultado global en A8 y en la incertidumbre estándar combinada en A10.

Figura E2.1

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p	p	p	p
4	q	q	q	q	q
5	r	r	r	r	r
6	s	s	s	s	s
7					
8	y=f(p,q,...)	Y=f(p,q,...)	y=f(p,q,...)	y=f(p,q,...)	y=f(p,q,...)
9					
10					
11					

Figura E2.2

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p+u(p)	p	p	p
4	q	q	q+u(q)	q	q
5	r	r	r	r+u(r)	r
6	s	s	s	s	s+u(s)
7					
8	y=f(p,q,...)	y=f(p',...)	y=f(..q',...)	y=f(..r',...)	y=f(..s',...)
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10					
11					

Figura E2.3

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p+u(p)	p	p	p
4	q	q	q+u(q)	q	q
5	r	r	r	r+u(r)	r
6	s	s	s	s	s+u(s)
7					
8	y=f(p,q,...)	y=f(p',...)	y=f(..q',...)	y=f(..r',...)	y=f(..s',...)
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10	u(y)	u(y,p) ²	u(y,q) ²	u(y,r) ²	u(y,s) ²
11					

ANEXO 14

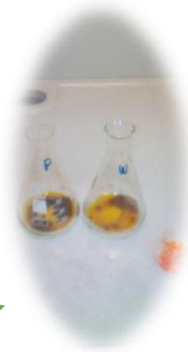
Ilustración de la fase experimental del método volumétrico

Resumiendo el ítem 4.5.4.6 del capítulo IV Diseño Metodológico de la página 42

Pesado de la muestra



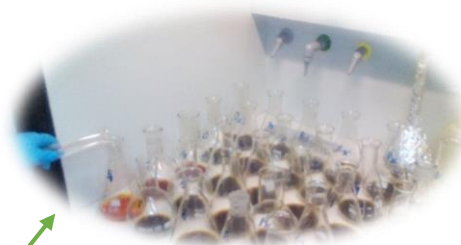
Adición de Dicromato de Potasio



Adición de Ácido Sulfúrico



Adición de Agua



Titulación



ANEXO 15

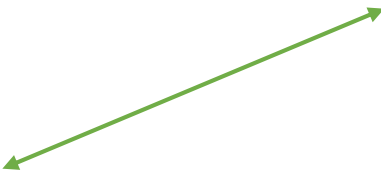
Ilustración de la fase experimental del método colorimétrico

Resumiendo el ítem 4.5.4.7 del capítulo IV Diseño Metodológico de la página 43

Pesado de la muestra



Adición de Dicromato de Potasio

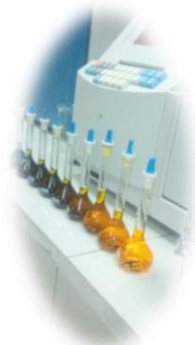


Adición de Ácido Sulfúrico

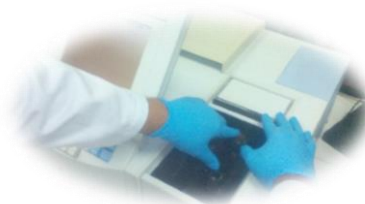


Cuantificación 24 horas después

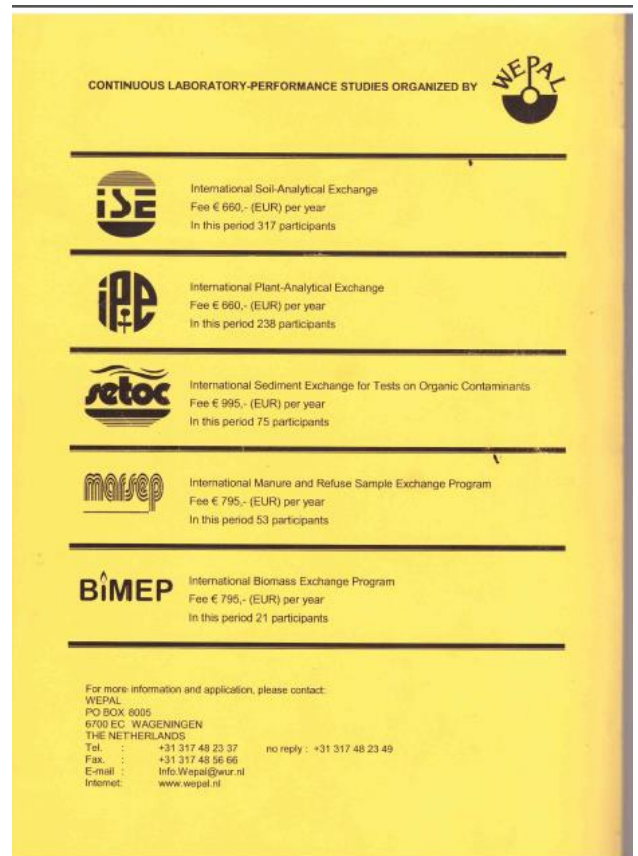
Curva de calibración



Lectura de la Muestra



Libro WEPAL



	Statistical Results			
NDA mean	32.39	8.933	14.14	6.972
NDA st dev	4.00	1.395	2.03	1.041
N	45	43	45	45
Median	32.28	8.799	13.92	7.110
MAD	2.82	0.969	1.38	0.710

ISE 2014.1 - Soil characteristics

Sample	863	866	958	874	MIC
C - org others (W&B a.o.) (g/kg)					
SABAH	3.3 **	1.00 **	1.5 **	0.70 **	
FRIDOLIN	34.5	10.70	14.5	7.04	+ O
RIQJALAB	32.3	7.85	12.7	6.54	Z O
MSIRI	30.1	7.68	11.7	6.69	J E
EDAFONEI	27.9	6.98	11.2	5.23	Z O
DATE	32.4	8.27	13.8	5.92	Z E
POLASP	36.5	10.33	15.4	7.89	
CORBANA	32.7	8.25	12.7	7.79	
SEEDLING	33.6	9.13	14.7	7.17	Z E
DOLE	33.7	8.64	13.8	7.16	+ O
QLDERM	30.9	7.58	13.7	6.38	Z E
LUNJWILA	34.5	9.00	14.6	8.35	-
SPAL	31.0	8.00	12.0	6.00	
AGRILAB	29.3	8.54	13.9	6.77	
IRRI	29.4	9.55	12.8	7.11	Z E
SMART	34.2	10.42	17.6	7.55	
LAF	31.2	7.73	13.2	5.35	O
REDUIT	38.8	10.30	17.7	8.70	
Momolombo	27.8	11.00	13.9	9.75 *	Z Z
ELAEIS.S	32.9	8.74	16.3	7.66	
DAMAL	30.9	8.40	13.6	6.40	Z O
NEMALAB	31.2	8.41	14.0	6.62	+ O
AGROLAB-SL	37.4	9.20	15.3	7.20	+ RC
EV707	37.3	7.90	13.5	6.00	SC
MELILAB	34.7	9.39	14.6	8.52	Z O
RISWC	28.7	7.80	12.2	5.90	+ O
VBBH	36.5	9.40	14.9	7.20	Z O
WBT	37.0	11.00	18.0	9.00	+ O
PASCAnelab	36.6	8.80	14.2	6.90	Z O
LABAMB	27.3	7.34	10.9	5.78	+
CAC	35.1	9.60	13.5	6.80	Z O
MICHAEL	32.7	-	15.7	5.82	+ O
RF-RSD	32.7	8.82	15.0	8.12	+ E
RHODE	32.8	12.20 *	12.5	10.50 **	L E
AGROADGAZA	32.1	10.00	19.0 *	7.79	Z E
LS-MRC	31.8	10.50	18.8 *	11.80 **	Z O
LABZIB	29.7	9.50	13.9	7.50	Z O
SUMIFRUJ	36.3	9.58	16.2	7.42	+ O
Leeg	28.7	9.90	16.4	9.01	Z E
LUNLAB	36.1	7.83	15.3	6.93	
NALARAC	3.8 **	3.75 **	7.2 **	22.25 **	+ O
WASL-DIG	26.4	-	11.1	5.55	
LABTECCOL	27.0	12.52 *	17.0	7.33	
FALAS	2.5 **	0.88 **	1.3 **	0.71 **	E
PALMINAL	26.8	7.61	12.9	7.37	Z E
----- Statistical Results -----					
NDA mean	32.39	8.933	14.14	6.972	
NDA st dev	4.00	1.395	2.03	1.041	
N	45	43	45	45	
Median	32.28	8.799	13.82	7.110	
MAD	2.82	0.969	1.38	0.710	
