



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEHLICH-3 CON ELEMENTOS EXTRAÍBLES CALCIO (Ca),
MAGNESIO (MG), POTASIO (K) Y FÓSFORO (P) EN SUELO, DETERMINADO POR ICP-
OES, BAJO LA GUÍA EURACHEM “LA ADECUACIÓN AL USO DE LOS MÉTODOS
ANALÍTICOS” EN UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD ISO 17025:2017**

Francisca Antonia Par Méndez

Asesorado por el Ing. Darwin José Morales Guerra

Guatemala, julio de 2021

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEHLICH-3 CON ELEMENTOS EXTRAÍBLES CALCIO (Ca),
MAGNESIO (MG), POTASIO (K) Y FÓSFORO (P) EN SUELO, DETERMINADO POR ICP-
OES, BAJO LA GUÍA EURACHEM “LA ADECUACIÓN AL USO DE LOS MÉTODOS
ANALÍTICOS” EN UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD ISO 17025:2017**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

FRANCISCA ANTONIA PAR MÉNDEZ
ASESORADO POR EL ING. DARWIN JOSÉ MORALES GUERRA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, JULIO DE 2021

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Christian Moisés De La Cruz Leal
VOCAL V	Br. Kevin Vladimir Armando Cruz Lorente
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
EXAMINADORA	Inga. Adela María Marroquín Gonzáles
EXAMINADOR	Ing. Sergio Alejandro Recinos
EXAMINADOR	Ing. Estuardo Edmundo Monroy Benítez
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEHLICH-3 CON ELEMENTOS EXTRAÍBLES CALCIO (Ca),
MAGNESIO (MG), POTASIO (K) Y FÓSFORO (P) EN SUELO, DETERMINADO POR ICP-
OES, BAJO LA GUÍA EURACHEM “LA ADECUACIÓN AL USO DE LOS MÉTODOS
ANALÍTICOS” EN UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD ISO 17025:2017**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 14 de octubre de 2019.

Francisca Antonia Par Méndez

Guatemala 29 de agosto de 2020


Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela Ingeniería Química
Presente.


Estimado Ingeniero Álvarez:

Le saludo cordialmente, deseándole éxitos en sus actividades. Por medio de la presente hago constar que he revisado y aprobado el Informe Final de EPS (6 meses) Con Seminario de Investigación del trabajo de graduación titulado: "VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEHLICH-3 CON ELEMENTOS EXTRAÍBLES CALCIO (Ca), MAGNESIO (Mg), POTASIO (K) Y FÓSFORO (P) EN SUELO, DETERMINADO POR ICP-OES, BAJO LA GUÍA EURACHEM "LA ADECUACIÓN AL USO DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS" EN UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD ISO 17025:2017", elaborado por el estudiante de la carrera de Ingeniería Química, Francisca Antonia Par Méndez, quien se identifica con el registro académico 2011-46423 y con el CUI 2130 56933 02 07.

Agradeciendo la atención a la presente, me suscribo de usted,

Atentamente,


Darwin José Morales Guerra
ASESOR
Ingeniero Químico
Colegiado activo no. 2211

 **NaturAlab**
Análisis de Suelos y Foliareş

Universidad de San Carlos de
Guatemala



Facultad de Ingeniería
Unidad de EPS

Guatemala, 05 de octubre de 2020.
REF.EPS.D.155.10.2020.

Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía
Director Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente

Estimado Ingeniero Álvarez Mejía.

Por este medio atentamente le envío el informe final correspondiente a la práctica del Ejercicio Profesional Supervisado, (E.P.S) titulado **"VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEHLICH-3 CON ELEMENTOS EXTRAÍBLES CALCIO (Ca), MAGNESIO (Mg), POTASIO (K) Y FÓSFORO (P) EN SUELO, DETERMINADOS POR ICP-OES, BAJO LA GUÍA EURACHEM "LA ADECUACIÓN AL USO DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS" EN UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD ISO 17025:2017"** que fue desarrollado por la estudiante universitaria Francisca Antonia Par Méndez, quien fue debidamente supervisada por el Ingeniero Sergio Alejandro Recinos.

Por lo que habiendo cumplido con los objetivos y requisitos de ley del referido trabajo y existiendo la aprobación del mismo por parte del Asesor - Supervisor de EPS, en mi calidad de Director apruebo su contenido solicitándole darle el trámite respectivo.

Sin otro particular, me es grato suscribirme.

Atentamente,
"Id y Enseñad a Todos"

Ing. Oscar Argueta Hernández
Director Unidad de EPS



/ra



Guatemala, 02 de febrero de 2021.
Ref. EIQ.TG-IF.004.2021.

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el registro de evaluación, correlativo **045-2019**, le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL

Solicitado por el estudiante universitario: **Francisca Antonia Par Méndez**.
Identificado con número de carné: **2130569330207**.
Identificado con registro académico: **201146423**.
Previo a optar al título de la carrera: **Ingeniería Química**.
En la modalidad: **Informe Final EPS (6 meses), Seminario de Investigación**.

Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEHLICH-3 CON ELEMENTOS EXTRAÍBLES
CALCIO (Ca), MAGNESIO (Mg), POTASIO (K) Y FÓSFORO (P) EN SUELO,
DETERMINADO POR ICP-OES, BAJO LA GUÍA EURACHEM "LA
ADECUACIÓN AL USO DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS" EN UN SISTEMA DE
GESTIÓN DE CALIDAD ISO 17025:2017**

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por:

Darwin Jose Morales Guerra, profesional de la Ingeniería Química

Habiendo encontrado el referido trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"

Estuardo Edmundo Monroy Benítez
profesional de la Ingeniería Química
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación

Estuardo Monroy Benítez
Ingeniero Químico
Colegiado No. 446

C.c.: archivo



Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Ingeniería y Arquitectura





Guatemala, 20 de julio de 2021.
Ref. EIQ.130.2021

Aprobación del informe final del trabajo de graduación

Ingeniera
Aurelia Anabela Cordova Estrada
Decana
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala

Revisado el INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADUACIÓN (EJERCICIO PROFESIONAL SUPERVISADO), DENOMINADO **VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEHLICH-3 CON ELEMENTOS EXTRAÍBLES CALCIO (Ca), MAGNESIO (Mg), POTASIO (K) Y FÓSFORO (P) EN SUELO, DETERMINADO POR ICP-OES, BAJO LA GUÍA EURACHEM "LA ADECUACIÓN AL USO DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS" EN UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD ISO 17025:2017** del(la) estudiante Francisca Antonia Par Méndez, se conceptúa que el documento presentado, reúne todas las condiciones de calidad en materia administrativa y académica (rigor, pertinencia, secuencia y coherencia metodológica), por lo tanto, se procede a la autorización del mismo, para que el(la) estudiante pueda optar al título de Ingeniería Química.

"Id y Enseñad a Todos"


Ing. Williams G. Sánchez, M.I.Q., I.E.
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química



Cc. Archivo
WGAM/wgam



Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería



Formando Ingenieros Químicos en Guatemala desde 1939



**NO SALGAS
QUÉDATE EN
CASA**

DTG. 304-2021

La Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEHLICH-3 CON ELEMENTOS EXTRAÍBLES CALCIO (Ca), MAGNESIO (MG), POTASIO (K) Y FÓSFORO (P) EN SUELO, DETERMINADO POR ICP-OES, BAJO LA GUÍA EURACHEM “LA ADECUACIÓN AL USO DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS” EN UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD ISO 17025:2017**, presentado por la estudiante universitaria: **Francisca Antonia Par Méndez**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Irig. Analea Cordova Estrada
Decana



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
DECANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
★

Guatemala, julio de 2021

AACE/cc

ACTO QUE DEDICO A:

Dios

Por permitirme haber culminado con éxito esta importante etapa de mi vida, ya que sin el nada soy y nada podría lograr, ha sido la fuente de fortaleza, perseverancia y sabiduría para poder avanzar día a día.

Mis padres

Francisco Par Cotí y Nora Méndez Garcia por su incondicional amor y apoyo, no solo les debo la vida si no también lo que soy en día, a pesar de las dificultades muchas veces económicas, de salud y otras, siempre me brindaron lo necesario, pero aún más importante me enseñaron con su ejemplo a valorar lo verdaderamente importante, la familia, el amor, a honrar a Dios y actuar siempre de manera correcta.

Mis hermanos

Mayra, Francisco, Nora y María Par, quienes siempre estuvieran animándome a continuar y apoyándome en cada etapa, por aguantar mis enojos, cambios de humor por andar estresada y cansada muchas veces, sin embargo, ellos siempre estuvieron a mi lado cuando les necesitaba y buscaron la forma de animarme cuando sentía que no iba a poder.

Mis cuñados

Pricila Villagrán, Luis Moreno y Miguel Ángel Morales, son como mis hermanos y les guardo un especial cariño, cada uno de ellos siempre me han brindado su apoyo y cariño, siempre que necesite de su apoyo me lo brindaron. Cada uno de los mencionados han sido importante a lo largo del tiempo para poder ver cumplida esta meta.

Mis abuelos

Papá Fito a quien recuerdo con un especial amor, por todas sus enseñanzas, cariño, él siempre me indico que podía alcanzar lo que yo quisiera y mi mamá Chica, por haber inculcado buenos valores siempre, por su amor y enseñanzas, sé que desde el cielo están orgullosos de verme cumpliendo una meta más. Mi muy especial Mamariita por estar en cada etapa de mi vida dando su amor, consintiendo y animándome a siempre seguir adelante, y le doy gracias a Dios por aun tenerla conmigo y permitirme compartir esta alegría con ella.

AGRADECIMIENTOS A:

**Universidad de San
Carlos de Guatemala**

Que se convirtió en mi segunda casa durante mis años de estudio, por brindarme la oportunidad de acceder a educación superior de calidad y formarme bajo altos estándares académicos.

**Facultad de
Ingeniería**

Por ser una importante influencia en mi carrera, en sus salones pude adquirir valiosos conocimientos y tener la dicha de formarme bajo la guía de grandes catedráticos, y darme las herramientas necesarias para poder culminar exitosamente mi carrera.

**Mis amigos de la
facultad**

Por estar en las buenas y en las malas dándome su apoyo a lo largo de cada ciclo académico y aun después de culminados los estudios.

Licda. Evelin

Mi maestra de primaria, por haber sido la responsable de despertar en mí el interés por las ciencias, darme una excelente formación.

**Profesores Edwar
Balcarcel y Rolando
Herrera**

Por sus enseñanzas y consejos, el especial cariño que guardan para la familia, además de ser unos excelentes maestros, cuyas enseñanzas siempre atesoraré.

Ing. William Fagiani

Uno de mis mejores catedráticos de la universidad, por todos los conocimientos compartidos y siempre haber estado dispuesto a explicar un poquito más cuando algo se me dificultaba, más que un catedrático fue una inspiración a nunca dejar de aprender.

Ing. Estuardo Monroy

Por ser una gran influencia en mi carrera profesional y compartirme sus conocimientos, por siempre estar dispuesto a apoyar y resolver las dudas que iban surgiendo, pero sobre todo por brindarme su amistad.

Ing. Darwin Morales

Por darme su apoyo y brindarme la oportunidad de poder desarrollar mi trabajo de graduación bajo su asesoría, por compartir sus conocimientos para enriquecer mi formación profesional.

Naturaceites S.A.

Por la oportunidad de iniciar mi experiencia profesional y desarrollar este trabajo de graduación. A todos los maravillosos profesionales con quienes pude compartir a lo largo de tantos meses de trabajo y que me dieron su amistad, muy especialmente al equipo del laboratorio de análisis de suelo y tejido vegetal NaturaLab.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO	IX
RESUMEN.....	XIII
OBJETIVOS.....	XV
HIPÓTESIS.....	XVI
INTRODUCCIÓN	XVII
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEORICO.....	3
2.1. Buenas prácticas de laboratorio	3
2.2. Sistema de gestión de calidad (SGC).....	3
2.3. Validación de métodos de ensayo.....	4
2.3.1. Evaluación de los parámetros de desempeño del método.....	4
2.3.2. Evaluación de los parámetros de desempeño según guía EURAHEM métodos analíticos adecuados a su propósito, guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.	5
2.3.2.1. Confirmación de la identidad y selectividad/especificidad	5
2.3.2.2. Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)	6

2.3.2.3.	Estimación del límite de detección (LOD).....	7
2.3.2.4.	Estimación del límite de cuantificación (LOQ).....	8
2.3.2.5.	Capacidad de detección para un análisis cualitativo	11
2.3.2.6.	Intervalo de trabajo e intervalo lineal....	11
2.3.2.7.	Exactitud.....	13
2.3.2.8.	Veracidad	14
2.3.2.9.	Precisión.....	17
2.3.2.10.	Repetibilidad.....	17
2.3.2.11.	Reproducibilidad.....	17
2.4.	¿Qué es ISO?	19
2.5.	Norma ISO 17025:2017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración	20
2.6.	Estructura de la norma ISO/IEC 17025:2017	21
2.6.1.	Requisitos del proceso	24
2.6.1.1.	Selección, verificación y validación de métodos.....	24
2.6.1.2.	Registros técnicos	25
2.6.1.3.	Aseguramiento de la validez de los resultados.....	26
2.7.	Política de la OGA sobre la selección y validación de los métodos de ensayo	26
2.7.1.	Política de la OGA sobre la selección y validación de los métodos de ensayo.....	27
2.7.2.	Selección de los métodos de ensayo	27
2.7.3.	Métodos normalizados	27
2.7.4.	Métodos no normalizados	27

2.7.5.	Métodos desarrollados por el laboratorio.....	28
2.7.6.	Validación de los métodos de ensayo	28
2.7.6.1.	Caso 1- Método normalizado.....	29
2.7.6.2.	Caso 2- Método no normalizado.....	29
2.7.6.3.	Caso 3- Método desarrollado por el laboratorio.....	29
2.8.	Palma aceitera (<i>Elaeis guineensis</i>)	29
2.9.	Cultivo de palma.....	30
2.10.	Nutrición vegetal.....	31
2.11.	Análisis de suelo.....	32
2.12.	Metodo Mehlich-3	32
3.	DISEÑO METODOLÓGICO	35
3.1.	Variables.....	35
3.2.	Delimitación del campo de estudio	36
3.3.	Recurso humano disponible	36
3.4.	Recurso material disponible	36
3.5.	Técnica cuantitativa.....	37
3.6.	Recolección y ordenamiento de información.....	38
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información.....	42
3.8.	Análisis estadístico	43
3.8.1.	Promedio estadístico	44
3.8.2.	Desviación estándar	44
3.8.3.	Linealidad y coeficiente de correlación	45
3.8.4.	Porcentaje de recuperación (exactitud)	45
3.8.5.	Coeficiente de variación o desviación estándar relativa:	45
3.9.	Plan de análisis de los resultados	45

3.9.1.	Métodos y modelos de los datos según tipo de variable.....	45
3.9.2.	Programas a utilizar para análisis de datos.....	47
4.	RESULTADOS.....	49
4.1.	Exactitud (medido como porcentaje de recuperación)	49
4.2.	Precisión	50
4.3.	Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).....	51
4.4.	Linealidad.....	52
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	59
6.	LOGROS OBTENIDOS.....	63
	CONCLUSIONES.....	65
	RECOMENDACIONES	67
	BIBLIOGRAFÍA.....	69
	APÉNDICES.....	71
	ANEXOS.....	79

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Cálculo de la desviación estándar.....	10
2.	Estructura norma ISO/IEC 17025:2017	23
3.	Diagrama de flujo para verificación de método Mehlich-3.....	41
4.	Intensidad versus concentración calcio.....	53
5.	Líneas espectrales de Ca (intensidad [ctas/s] vs longitud de onda [nm]).....	54
6.	Intensidad versus concentración potasio	54
7.	Líneas espectrales de K (intensidad [ctas/s] vs longitud de onda [nm]).....	55
8.	Intensidad versus concentración fósforo	55
9.	Líneas espectrales de P (intensidad [ctas/s] vs longitud de onda [nm]).....	56
10.	Intensidad versus concentración magnesio	56
11.	Líneas espectrales de Mg (intensidad [ctas/s] vs longitud de onda [nm]).....	57

TABLAS

I.	Información general sobre las características de desempeño evaluadas habitualmente durante la validación del método.....	5
II.	Selectividad.....	6
III.	Límite de detección (LOD)	8
IV.	Límite de cuantificación (LOQ).....	9

V.	LOD para análisis cualitativos.....	11
VI.	Intervalo de trabajo e intervalo lineal	12
VII.	Veracidad.....	16
VIII.	Repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad	18
IX.	Nutrientes esenciales.....	31
X.	Variables.....	35
XI.	Toma de datos para elementos extraídos.....	42
XII.	Toma de datos para lectura de blancos.....	42
XIII.	Estándares de calibración.....	43
XIV.	Porcentaje de recuperación muestra ISE 950	49
XV.	Evaluación parámetro de desempeño analítico exactitud.....	50
XVI.	Coeficiente de variación (CV) muestra ISE 950.....	50
XVII.	Evaluación parámetro de desempeño analítico precisión.....	51
XVIII.	Límite de detección y límite de cuantificación usando blanco reactivo.....	51
XIX.	Evaluación parámetro de desempeño analítico LOD y LOQ	52
XX.	Rango de estándares preparados.....	53
XXI.	Coeficientes de determinación.....	57
XXII.	Evaluación parámetro de desempeño analítico linealidad del método.....	58

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
S	Azufre
B	Boro
Ca	Calcio
cmol+	Centimol carga
Cu	Cobre
r (R)	Coefficiente de correlación
r² (R²)	Coefficiente de determinación
% CV	Coefficiente de variación
M	Concentración molar
S_o	Desviación estándar
ST	Estándar
K_Q	Factor usado en cálculo de LOD y LOQ
P	Fósforo
°C	Grado Celsius
g	Gramos
H₁	Hipótesis alternativa
H_o	Hipótesis nula
kg	Kilogramo
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
mg	Miligramos
ml	Mililitro
nm	Nanómetro

N	Nitrógeno
n	Número de réplicas
%	Porcentaje
Si	Silicio
Σ	Sumatoria
Zn	Zinc

GLOSARIO

Acreditación	Atestación de tercera parte relativa a un organismo de evaluación de conformidad que manifiesta la demostración formal de su competencia para llevar a cabo tareas específicas de evaluación de la conformidad.
Agrimensura	Disciplina que se ocupa de la ubicación, identificación, delimitación, medición y valuación del espacio y propiedad territorial.
ANOVA	Análisis de varianza.
Blanco reactivo	Muestra o estándar de calibración que contiene los reactivos utilizados para la preparación de la muestra, sin contener el analito.
CENICAFE	Centro Nacional de Café.
ctas/s	Cantidad de intensidad luminosa por unidad de tiempo.
EPA	Environmental Protection Agency.

Espectroscopia	Es el estudio de la interacción entre radiación electromagnética y materia, con absorción o emisión de energía radiante.
Exactitud	Ajuste completo o fidelidad de un dato, cálculo, medida, entre otros.
Foliar	Hojas de las plantas.
ICP-OES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.
IEC	International Electro technical commission.
Incertidumbre	Parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al valor a medir.
Intensidad	Es el nivel de fuerza con que se expresa una magnitud, propiedad, fenómeno entre otro.
ISE	International Soil-Analytical Exchange.
ISO	International Organization for Standardization.
Linealidad	Cualidad de lo que es lineal. Indica que el valor esperado de la variable dependiente depende linealmente de las variables independientes.

LOD	Límite de detección, cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado.
LOQ	Límite de cuantificación, cantidad más pequeña de un analito que se puede cuantificar confiablemente.
Metrología	Ciencia que tiene por objeto el estudio de los sistemas de medida.
MR	Material de referencia.
MRC	Material de referencia certificado.
MRC ISE 950	Material de referencia certificado International Soil-Analytical Exchange 950 (950: identificación de la muestra de suelo certificada).
Muestra	Parte o cantidad pequeña de una cosa que se considera representativa del total y que se toma o se separa de ella con ciertos métodos estadísticos para someterla a estudio, análisis o experimentación.
Norma	Regla que debe seguirse o a la que deben ajustarse conductas, tareas, actividades, entre otros.
OGA	Oficina Guatemalteca de acreditación.

Patrón	Medida materializada, instrumento de medida, material de referencia o sistema de medida destinado a definir, conservar o reproducir la unidad o varios valores de magnitud para que sirva de referencia.
Raquis	Parte axial de numerosas estructuras compuestas en las plantas.
SGC	Sistema de Gestión de Calidad.
SI	Sistema internacional.
STA	Servicios Técnicos Agrícolas.
Validación	Es la acción y efecto de validar (convertir algo en válido, darle fuerza o firmeza).
Variable	Está sujeta a cambios frecuentes o probables.
Verificación	Es la acción de comprobar o examinar la veracidad de algo. Suele ser el proceso que se realiza para revisar si una determinada cosa está cumpliendo con los requisitos y normas previstos.

RESUMEN

El proyecto de EPS desarrollado en las instalaciones del laboratorio NaturAlab tuvo como objetivo principal realizar la verificación del método Mehlich-3 con elementos extraíbles calcio, magnesio, potasio y fósforo en suelo, determinados por medio de ICP, utilizando como guía los criterios y parámetros de desempeño descritos por EURACHEM. La adecuación al uso de los métodos analíticos, políticas y criterios de aceptación de OGA, sirven para probar que el laboratorio es apto y tiene la capacidad de reproducir la técnica, como el cumplimiento de los requisitos de su SGC con base en la norma ISO 17025:2017.

Se utilizó muestras de suelo del MRC ISE 950, para evaluar los parámetros de desempeño analítico de exactitud y precisión, cuantificados por medio del porcentaje de recuperación y coeficiente de variación. Para determinar el límite de detección y límite de cuantificación se realizó lecturas de muestras blanco. La linealidad del rango de trabajo se evaluó analizando muestras de estándares certificados de los elementos calcio, magnesio, potasio y fósforo a diferentes concentraciones, con los datos obtenidos se graficó las curvas y determino el coeficiente de determinación para cada uno.

Posterior a realizar el análisis estadístico de los diferentes parámetros de desempeño se comparó los resultados obtenidos y los criterios de aceptación establecidos por OGA, concluyendo que estos son aceptables, se aprueba la verificación del método, y el laboratorio puede hacer uso de esta técnica para la determinación de elementos calcio, magnesio, potasio y fósforo en muestras de suelo, confiando en la veracidad de los resultados.

OBJETIVOS

General

Realizar la verificación del método Mehlich-3, en cumplimiento con la norma ISO 17025:2017 en el laboratorio de análisis de suelos y foliares, NaturAlab de la empresa NaturAceites S.A.

Específicos

1. Actualizar y adecuar la documentación necesaria para la verificación del método. Mehlich-3.
2. Evaluar los parámetros de desempeño analítico: exactitud, precisión (repetibilidad), linealidad, límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) en el método analítico Mehlich-3
3. Documentar los resultados y registros de la verificación del método de análisis Mehlich-3.
4. Comprobar hipótesis estadística por medio de la evaluación de los resultados obtenidos en las mediciones realizadas.

Hipótesis

Hipótesis científica

Es posible verificar una técnica que permita la cuantificación de los elementos fósforo (P), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg) en suelo a través de la evaluación de parámetros estadísticos que garanticen su desempeño.

Hipótesis estadística

Hipótesis nula (H₀):

No es posible verificar una técnica que permita la cuantificación de los elementos fósforo (P), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg) en suelo a través de la evaluación de parámetros estadísticos que garanticen su desempeño.

Hipótesis de alternativa (H₁):

Las concentraciones certificadas de fósforo (P), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg) de la muestra de suelo ISE 950, son iguales a las determinadas en el laboratorio de análisis de suelos y foliares, Naturalab por medio de la metodología Mehlich-3.

INTRODUCCIÓN

Se observó a los diferentes miembros del laboratorio, los análisis y actividades desarrolladas por los mismos, prestando principal atención a la evolución del método utilizado por el laboratorio, para determinar los nutrientes calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo (P) en suelo por medio del método Mehlich-3, del cual se presentará a continuación el proceso de validación y/o verificación realizada. El laboratorio se encontraba desarrollando e implementando su sistema de gestión de calidad, adecuándolo al cumplimiento de la norma ISO 17025:2017, y se revisó que la documentación generada para poder realizar la verificación se encontrará dentro del SGC del laboratorio, y cumpla con lo requerido por este.

Al estar familiarizado con la metodología y los diferentes procedimientos se procedió a realizar la actualización de los procedimientos y formatos involucrados, para posteriormente someterlos a proceso de revisión y aprobación por la jefatura; se realizó una investigación bibliográfica para determinar y seleccionar los parámetros que deberán ser evaluados, y así poder realizar la validación y/o verificación del método Mehlich-3 con elementos extraíbles calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo (P); empleando los formatos designados por el SGC se planteó a la coordinación y jefatura del laboratorio la programación (cronograma), de las diferentes actividades a desarrollar para poder realizar la verificación, luego de ser aprobado, se coordinó con los miembros del laboratorios involucrados para ejecutar las diferentes actividades.

Se supervisó la ejecución de los parámetros a evaluar (exactitud, precisión, linealidad, LOQ y LOD), verificando que se cumpliera con los requisitos y

lineamientos propuestos por las diferentes referencias tanto internas (instructivos, procedimientos, manuales, entre otros.) como externas (información bibliográfica externa), se recopiló los resultados obtenidos de la medición de los diferentes parámetros y procedió a realizar un análisis estadístico de los datos.

Se elaboró el informe de validación y/o verificación utilizando los formatos establecidos por el SGC donde se dio a conocer los resultados, el tratamiento de estos y las conclusiones obtenidas, a partir de las cuales se decidió que el método evaluado fue verificado con éxito, y es válido para el uso en el laboratorio, este informe se envió a revisión con la jefatura y coordinación del laboratorio.

Durante el tiempo de permanencia en el laboratorio también se brindó apoyo como capacitador en temas de química general y analítica, enfocándolo y relacionándolo con las actividades diarias del personal técnico (analistas, auxiliares, supervisor y coordinador de laboratorio).

Brindando apoyo en la implementación del SGC y en la verificación de los otros métodos que el laboratorio planea acreditar.

1. ANTECEDENTES

NaturAceites tiene más de 30 años de tener presencia en Guatemala, este se dedica a la elaboración, comercialización de aceite vegetal, subproductos obtenidos durante la extracción y refinación del mismo. Es una empresa comprometida con el medio ambiente y utiliza métodos de cultivo sostenible buscando minimizar el impacto que tienen los monocultivos en la región, cuenta con varias fincas propias ubicadas en la región de Izabal, San Luis Petén, la Franja Transversal del Norte, y con 3 plantas de beneficio, sumado a esto, cuenta con un grupo de productores asociados a los cuales brinda asesoría técnica para garantizar cultivos de calidad. Su planta refinadora se ubica en el kilómetro 61,5 Antigua Carretera a Puerto de San José, Escuintla, Guatemala.

En la elaboración de sus productos utiliza el fruto de la palma africana (*Elaeis guineensis*), este proceso se inicia con la siembra y cultivo de la palma, se utilizan técnicas de agrimensura, adecuadas en el cultivo, y con el fin de garantizar un aceite de calidad, se lleva un control de los nutrientes presentes en suelo y de la cantidad de nutrientes que la palma está absorbiendo, esto se monitorea por medio de análisis de suelos y tejido vegetal.

En 2012 se crea NaturAlab, un laboratorio dedicado al análisis de suelos y tejido vegetal, el primero en especializarse en la determinación de parámetros de cultivo de palma aceitera (*Elaeis guineensis*), y fertilidad de suelos en Guatemala, siguiendo procedimientos y normas establecidos para la correcta determinación de resultados, así brindar la información necesaria al departamento de Servicios Técnicos Agrícolas (STA), donde realizan la interpretación de los datos para poder tomar las medidas necesarias y asegurar la correcta nutrición de los

cultivos porque de esto dependerá el tamaño del fruto de la palma, la cantidad de aceite extraíble y su calidad.

Inicialmente el laboratorio estaba a disposición únicamente de NaturAceites y agricultores asociados, ofreciendo los análisis:

- Determinación de macro (Ca, Mg, K, P y S) y micro (B) nutrientes en tejido vegetal, por medio del método 3052 de Epa Digestión ácida por medio de microondas para matrices de base biológica.
- Determinación de Nitrógeno total en tejido vegetal, por medio del método Dumas -2003.
- Acidez intercambiable de Aluminio en suelo, por medio del método "J". Carrillo I.F. 1985.1980 Manual de laboratorio de suelos CENICAFE.
- Cuantificación de materia Orgánica en suelos.
- Determinación de pH en suelos.
- Determinación calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K), y fósforo (P) en suelo, por medio del método Mehlich 3.

Actualmente brindan este servicio también a clientes externos nacionales e internacionales, NaturAlab busca poder brindar confianza a sus clientes, de la validez de los resultados obtenidos a través de los diferentes métodos de análisis de suelo y tejido vegetal que realiza, así asegurar la imparcialidad y confidencialidad de los mismos.

2. MARCO TEORICO

2.1. Buenas prácticas de laboratorio

Proceso y condiciones de organización en que se proyectan, realizan, supervisan, archivan y comunican los estudios de laboratorio. Incluyen un sistema de protocolos (Procedimientos operativos estándar), que se recomienda adoptar y así evitar la obtención de datos poco fiables o erróneos.

2.2. Sistema de gestión de calidad (SGC)

El sistema comprende actividades que mediante la organización identifica sus objetivos y determina los procesos y recursos requeridos, para lograr los resultados deseados. El SGC gestiona los procesos que interactúan y los recursos que se requieren, así proporcionar valor y lograr los resultados para las partes interesadas.

El SGC posibilita a la alta dirección optimizar el uso de los recursos considerando las consecuencias de sus decisiones a largo y corto plazo. Un SGC proporciona los medios a fin de identificar las acciones para abordar las consecuencias previstas y no previstas en la provisión de productos y servicios.

2.3. Validación de métodos de ensayo

Una validación “es la confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista.”¹

La validación de un método analítico es el proceso de establecer los parámetros y las limitaciones de desempeño del método, así como de identificar los factores que pueden influir en el cambio de dichos parámetros y limitaciones; permite demostrar que el método es adecuado para el propósito, esto es, para resolver un problema analítico particular.²

2.3.1. Evaluación de los parámetros de desempeño del método

La guía EURACHEM brinda los criterios para la evaluación de los parámetros de desempeño en general a métodos de ensayo:

¹ Comité Técnico ISO/TC 176. *Norma Internacional ISO 9000:2000 Sistema de gestión de calidad conceptos y vocabulario*. p. 17.

² LAZOS MARTÍNEZ, Rubén J.; HERNÁNDEZ GUTIÉRREZ Ignacio. *La validación de métodos: un enfoque práctico*. p. 1.

Tabla I. **Información general sobre las características de desempeño evaluadas habitualmente durante la validación del método**

CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO
Selectividad
Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)
Intervalo de trabajo
Sensibilidad analítica
Veracidad <ul style="list-style-type: none"> • Sesgo, recuperación
Precisión <ul style="list-style-type: none"> • Repetitividad, precisión intermedia y reproducibilidad
Incertidumbre de medida*
*En sentido estricto, la incertidumbre de medida no es una característica del desempeño de un procedimiento de medida particular, pero si de los resultados obtenidos al usar dicho procedimiento.
Robustez

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.* p. 9.

2.3.2. Evaluación de los parámetros de desempeño según guía EURACHEM métodos analíticos adecuados a su propósito, guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados

Se presenta a continuación la información que permite evaluar los parámetros de desempeño, de acuerdo a las guías y métodos analíticos.

2.3.2.1. Confirmación de la identidad y selectividad/especificidad

La selectividad analítica o especificidad se relaciona con el grado en el que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencia de otros componentes de comportamiento similar.

La especificidad se considera generalmente que es el 100 % de la selectividad, pero el acuerdo no es universal. Cuando la etapa de la medición no es específica, es posible establecer que ciertos analitos no interfieren, habiendo primero revisado que este es el caso.

El analista debe decidir en qué punto es razonable terminar de buscar interferencias. Estos parámetros se aplican al análisis cuantitativo y cualitativo.

Tabla II. **Selectividad**

Qué hacer	Cuántas veces	Qué calcular/determinar a partir de la información	Comentarios
Analice muestras de ensayo y MR por el método candidato y otros métodos independientes	1	Use los resultados de las técnicas confirmatorias para evaluar la capacidad del método y confirmar la identidad del analito y su capacidad para medir el analito aislado de otras interferencias.	Decida qué cantidad razonable de información adicional es necesaria para conferir suficiente confiabilidad.
Analice muestras de ensayo conteniendo varias interferencias sospechadas en la presencia de los analitos de interés	1	Examine el efecto de las interferencias. ¿La presencia de la interferencia inhibe la detección y cuantificación de los analitos?	Si la detección o cuantificación es inhibida por las interferencias, será necesario continuar con el desarrollo del método.

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. p. 20.

2.3.2.2. Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)

Cuando las mediciones se realizan a concentraciones bajas, existen tres conceptos generales a considerar. En primer lugar, puede ser necesario establecer un valor de resultado que es considerado un nivel de analito significativamente diferente de cero, a esto se le conoce como valor crítico. En segundo lugar, es importante conocer la concentración más baja del analito que puede ser detectada por el método a un nivel de confianza especificado a esto

se le conoce como límite de detección (LOD). En tercer lugar, es adicionalmente importante establecer el nivel más bajo, en este el desempeño es aceptable para una aplicación típica. Este tercer concepto usualmente es referido como el límite de cuantificación (LOQ).

Se debe distinguir entre el límite de detección del instrumento y el límite de detección del método. El límite de detección del instrumento puede basarse en el análisis de una muestra, usualmente un blanco de reactivo, sometido directamente al instrumento. Para obtener el LOD de un método, debe basarse en el análisis de muestras que hayan sido sometidas a todo el proceso de medición obteniendo resultados calculados con la misma ecuación que para las muestras de ensayo.

El dato más útil en la validación del método, es el límite de detección del método. La importancia de determinar esto y los problemas implícitos, surgen del hecho que la probabilidad de detección no cambia repentinamente de cero a la unidad cuando se cruza un umbral.

2.3.2.3. Estimación del límite de detección (LOD)

Con el propósito de la validación, normalmente es suficiente con proveer un valor aproximado del LOD, es el nivel en el que la detección del analito se vuelve problemática. Para este propósito será normalmente suficiente el enfoque de “3s” mostrado en la tabla III. Cuando el trabajo ofrezca soporte para el cumplimiento reglamentario o de especificaciones, se requiere un enfoque más exacto, en particular teniendo en cuenta los grados de libertad asociados son S_o .

Tabla III. Límite de detección (LOD)

Qué hacer	Cuántas veces	Qué calcular/determinar a partir de la información	Comentarios
a) Medidas replicadas de muestras blanco, matrices que no contengan cantidades detectables de analito. O Medidas replicadas de la muestra de ensayo con una baja concentración del analito.	10	Calcule la desviación estándar, S_o de los resultados. Calcule S'_o a partir de S_o siguiendo el diagrama de flujo de la figura 1. Calcule LOD como $LOD = 3 \times S'_o$	
b) Medidas replicadas de blancos de reactivo. O Medidas replicadas de blancos de reactivos fortificados con una baja concentración del analito	10	Calcule la desviación estándar, S_o de los resultados. Calcule S'_o desde S_o siguiendo el diagrama de flujo de la figura 3. Calcule LOD como $LOD = 3 \times S'_o$	El método b) es aceptable cuando no es posible obtener muestras blanco o muestras de ensayo con una baja concentración. Cuando estos blancos de reactivo no son sometidos a todo el procedimiento de medición, y se presentan directamente al instrumento, los cálculos resultarán en el LOD del instrumento.
<p>NOTAS</p> <p>1. Para algunas técnicas analíticas, p. ej. Cromatografía, puede ser necesario fortificar muestras de ensayo conteniendo una concentración demasiado baja o blancos reactivo, para obtener una desviación estándar diferente de cero.</p> <p>2. El procedimiento de medición debería ser repetido enteramente para cada determinación.</p> <p>3. La desviación estándar se expresa en unidades de concentración. Cuando la desviación estándar se expresa en el ámbito de la señal, el LOD es la concentración correspondiente a la señal del blanco $y_B + 3 \times S'_o$.</p> <p>4. Un ejemplo corto de cálculo de LOD en el ámbito de la señal se proporciona también en la tabla VII</p>			

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. p. 24.

2.3.2.4. Estimación del límite de cuantificación (LOQ)

El LOQ es el mínimo nivel del analito que puede ser determinado con desempeño aceptable. Desempeño aceptable es considerado de diversas formas por diferentes guías incluyendo precisión y veracidad, o incertidumbre de medición. En la práctica, sin embargo, el LOQ es calculado de acuerdo a la

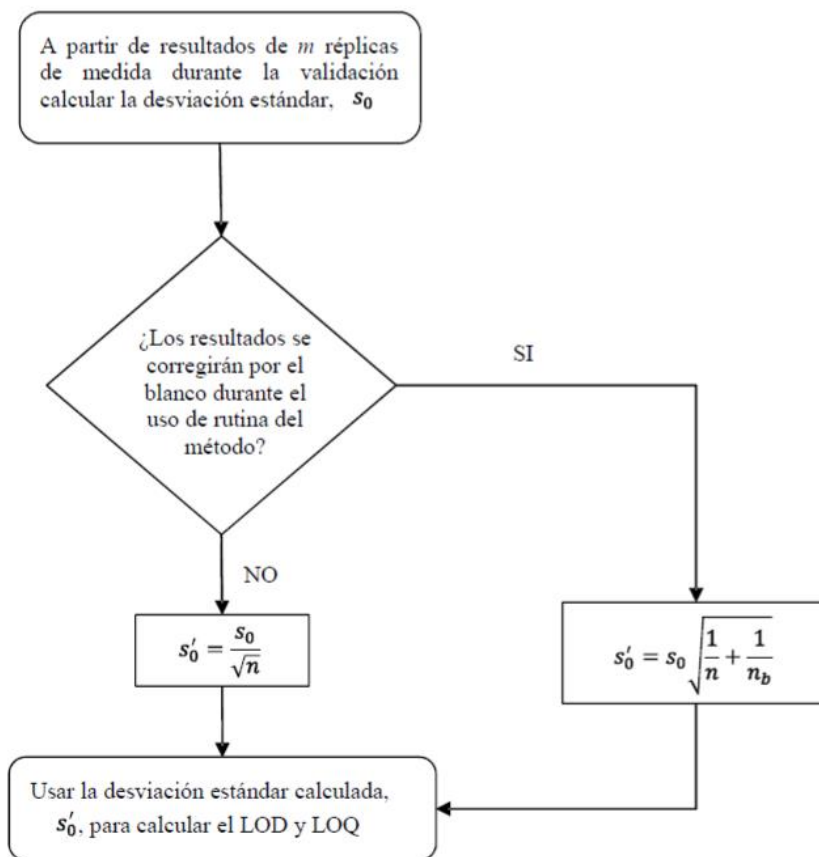
mayoría de las convenciones como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenida (S_o) a niveles bajos multiplicada por un factor, k_Q . El valor por defecto para k_Q es 10 según IUPAC y si la desviación estándar es aproximadamente constante a bajas concentraciones este multiplicador corresponde a una desviación estándar relativa de 10 %.

Tabla IV. Límite de cuantificación (LOQ)

Qué hacer	Cuántas veces	Qué calcular/determinar a partir de la información	Comentarios
a) Medidas replicadas de muestras blanco, matrices que no contengan cantidades detectables de analito. O Medidas replicadas de la muestra de ensayo con una baja concentración del analito.	10	Calcule la desviación estándar, S_o de los resultados. Calcule $S'o$ a partir de S_o siguiendo el diagrama de flujo de la figura 1. Calcule LOD como $LOQ = k_Q \times S'o$	El valor del multiplicador k_Q usualmente es 10, pero se usan comúnmente otros valores como 5 o 6 (basado en criterios de "adecuación al uso")
b) Medidas replicadas de blancos de reactivo. O Medidas replicadas de blancos de reactivos fortificados con una baja concentración del analito	10	Calcule la desviación estándar, S_o de los resultados. Calcule $S'o$ desde S_o siguiendo el diagrama de flujo de la figura 3. Calcule LOD como $LOD = k_Q \times S'o$	El método b) es aceptable cuando no es posible obtener muestras blanco o muestras de ensayo con una baja concentración. Cuando estos blancos de reactivo no son sometidos a todo el procedimiento de medición, y se presentan directamente al instrumento, los cálculos resultarán en el LOQ del instrumento.
NOTAS			
5. Para algunas técnicas analíticas, p. ej. Cromatografía, puede ser necesario enriquecer muestras de ensayo conteniendo una concentración demasiado baja o blancos reactivo, para obtener una desviación estándar diferente de cero.			
6. El procedimiento de medición debería ser repetido enteramente para cada determinación.			
7. La desviación estándar se expresa en unidades de concentración.			

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.* p. 25.

Figura 1. Cálculo de la desviación estándar



s_0 es la desviación estándar estimada de m resultados individuales en o cerca de concentración cero.

s_0' es la desviación estándar usada para calcular LOD y LOQ.

n es el número de réplicas de observación promediadas cuando se informan resultados donde cada réplica es obtenida siguiendo enteramente el procedimiento de medición.

n_b es el número de observaciones de blanco promediadas cuando se calcula la corrección del blanco de acuerdo al procedimiento de medición.

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. p. 23.

2.3.2.5. Capacidad de detección para un análisis cualitativo

Involucra la identificación o clasificación de sustancias y es efectivamente una respuesta “Si” /” No” a una concentración de corte dada para un analito. En métodos cualitativos, la precisión no puede ser expresada como una desviación estándar o desviación estándar relativa, pero puede ser expresada como tasas de verdaderos y falsos positivos y negativos.

Tabla V. **LOD para análisis cualitativos**

Qué hacer	Cuántas veces	Qué calcular/determinar a partir de los datos
Mida en orden aleatorio, muestras blanco enriquecidas con el analito en un intervalo de niveles de concentración	10	Se debería construir una curva de respuesta de porcentajes de resultados positivos o negativos frente a la concentración, de la cual será posible determinar por inspección, la concentración umbral a la cual el ensayo se vuelve poco confiable.

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.* p. 26.

2.3.2.6. Intervalo de trabajo e intervalo lineal

El intervalo de trabajo es aquel en el que método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable. El extremo inferior del intervalo de trabajo está determinado por el límite de cuantificación, LOQ. El extremo superior del intervalo de trabajo está definido por las concentraciones a las cuales se observan anomalías significativas en la sensibilidad analítica. El intervalo de trabajo del método que se va a validar, debe indicarse en el alcance del procedimiento documentado.

Durante la validación, es necesario confirmar que el método puede utilizarse en este intervalo. Puede haber dos intervalos de trabajo. El intervalo de trabajo del método, dado en el alcance del método, se relaciona con la concentración de la muestra de laboratorio. El intervalo de trabajo del instrumento está definido en términos de la concentración de una muestra de ensayo procesada presentada al instrumento para su medición. En la validación se debe evaluar tanto el intervalo de trabajo del instrumento como el del método.

Tabla VI. **Intervalo de trabajo e intervalo lineal**

Qué hacer	Cuántas veces	Qué calcular/determinar a partir de la información	Comentarios
1) Medir un blanco más patrones de calibración, a 6-10 concentraciones Espaciadas uniformemente en el rango de interés.	1	Graficar la respuesta (eje y) en función de la concentración (eje x). Examinar visualmente para identificar el rango lineal aproximado y los límites superior e inferior del intervalo de trabajo del instrumento. Luego pasa a 2)	Esto dará una confirmación visual de si el intervalo de trabajo del instrumento es lineal o no. Nota: Cuando la señal no es directamente proporcional a la concentración, por ejemplo, al trabajar con pH u otros electrodos de ion selectivo o métodos inmunométricos, se requiere una transformación de los valores medidos antes de que se pueda evaluar la linealidad.
2) Medir un blanco más patrones de calibración, 2-3 veces a 6-10 concentraciones espaciadas uniformemente en el rango lineal.	1	Graficar la respuesta (eje y) en función de la concentración (eje x). Examinar visualmente para determinar valores atípicos que quizá no se reflejen en la regresión. Calcular las estadísticas de regresión apropiadas. Calcular y graficar los residuales (la diferencia entre el valor observado de y y el valor calculado de y pronosticado por la línea recta, para cada valor de x). La distribución aleatoria de residuales en torno a cero confirma la linealidad. Las tendencias sistemáticas indican la no linealidad o un cambio de varianza con el nivel.	Esta etapa es necesaria para ensayar un intervalo de trabajo, que se considere lineal y especialmente en el que el método utilice una calibración de dos puntos. Si la desviación estándar es proporcional a la concentración, entonces considerar utilizar un cálculo de regresión ponderado en vez de una regresión lineal no ponderada simple. Es peligroso eliminar un valor atípico sin verificarlo primero utilizando otras mediciones a concentraciones cercanas. En ciertas circunstancias, para la calibración de instrumentos, puede ser mejor tratar de ajustar una curva no lineal a los datos. En ese caso, se debe incrementar el número de muestras. Por lo general, no se recomienda el uso de funciones superiores a las cuadráticas.

Continuación de la tabla VI.

<p>3) Calibrar el instrumento de acuerdo con el procedimiento de calibración propuesto.</p> <p>Medir, de acuerdo con el método documentado, un blanco más material de referencia o blanco de muestra adicionado 2-3 veces a 6-10 concentraciones espaciadas uniformemente en el rango de interés.</p>	<p>1</p>	<p>Graficar la concentración medida (eje y) en función de la concentración de las muestras de ensayo (eje x).</p> <p>Examinar visualmente para identificar el rango lineal aproximado y los límites superior e inferior del intervalo de trabajo.</p> <p>Calcular las estadísticas de regresión apropiadas. Calcular y graficar los residuales (la diferencia entre el valor observado de y y el valor calculado de y pronosticado por la línea recta, para cada valor de x). La distribución aleatoria de residuales en torno a cero confirma la linealidad. Las tendencias sistemáticas indican la no linealidad.</p>	<p>Este paso se requiere para evaluar si el rango propuesto del instrumento y el procedimiento de calibración son aptos para el uso.</p> <p>Si pueden encontrarse datos en estudios de precisión y sesgo que cubren el rango de interés, quizás no se requiera otro estudio del intervalo de trabajo del método.</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.* p. 29.

2.3.2.7. Exactitud

La exactitud de medición expresa la proximidad de un único resultado a su valor de referencia (A veces al valor de referencia se le denomina valor verdadero o valor convencionalmente verdadero).

La validación de los métodos trata de investigar la exactitud de los resultados evaluando los efectos sistemáticos y aleatorios sobre resultados individuales. Normalmente la exactitud se estudia como dos componentes: la veracidad y la precisión.

2.3.2.8. Veracidad

Veracidad de medición es una expresión de la proximidad de la media de un número infinito de resultados (producidos con el método) a un valor de referencia. Puesto que no es posible realizar un número infinito de mediciones, no se puede medir la veracidad. Sin embargo, se puede realizar una evaluación práctica de la veracidad.

Por lo general, esta evaluación se expresa cuantitativamente en términos de sesgo. Adicionalmente, una expresión cada vez más común de exactitud es la incertidumbre de medición, la cual proporciona una figura única de expresión de la exactitud.

La evaluación práctica de la veracidad se fundamenta en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos, la veracidad se determina contra un valor de referencia (un valor verdadero o un valor verdadero convencional).

Se dispone de dos técnicas básicas: la verificación con respecto a los valores de referencia de un material caracterizado o de otro método caracterizado.

Los valores de referencia son idealmente trazables a patrones nacionales o internacionales. Los materiales de referencia certificados por lo general se aceptan como medio de proveer valores trazables y, por lo tanto, el valor de referencia es el valor certificado del MRC.

Obsérvese que los valores de referencia, certificados u otros pueden ser absolutos (trazables al SI), o convencionales, que son acordados para un propósito en particular.

Para verificar la veracidad utilizando un material de referencia, se determina la media y la desviación estándar de una serie de réplicas de una prueba y se compara contra el valor caracterizado del material de referencia.

El material de referencia ideal sería un material de referencia certificado de matriz natural, muy semejante a las muestras de interés. Claramente la disponibilidad de estos materiales es limitada. Los materiales de referencia para una validación pueden ser, por consiguiente:

- Preparados por adición de materiales típicos con materiales de referencia de pureza certificada u otros materiales de pureza y estabilidad adecuadas.
- Materiales típicos bien caracterizados, de estabilidad verificada internamente y conservados para control de calidad interno.

Tabla VII. Veracidad

Qué hacer	Cuántas veces	Qué calcular/determinar a partir de la información	Comentarios
a) Medir el MR utilizando el método candidato	10	<p>Comparar el valor medio, \bar{x} con el valor de referencia \bar{x}_{ref} para el MR. Calcular el sesgo, b, el sesgo relativo en porcentaje, b (%) o la recuperación relativa en porcentaje (recuperación aparente).</p> $b = \bar{x} - \bar{x}_{ref}$ $b(\%) = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{ref}}{\bar{x}_{ref}} * 100$ $R(\%) = \frac{\bar{x}}{\bar{x}_{ref}} * 100$	<p>Da una medida del sesgo tomando en cuenta los efectos del sesgo del método y del laboratorio.</p>
b) Medir blancos de matriz o muestras de ensayo no adicionadas y adicionadas con el analito de interés en un intervalo de concentraciones.	10	<p>Comparar la diferencia entre el valor medio de adiciones \bar{x}' y el valor medio \bar{x}, con la concentración añadida $x_{adición}$.</p> <p>Calcular la recuperación relativa de adiciones R' (%) a las diferentes concentraciones:</p> $R'(\%) = \frac{\bar{x}' - \bar{x}}{x_{adición}} * 100$	<p>Se deben comparar las muestras adicionadas con la misma muestra no adicionada para evaluar la recuperación neta de la adición.</p> <p>Las recuperaciones a partir de muestras adicionadas o blancos de matriz generalmente serán mejores que para muestras de rutina en las cuales el analito está más fuertemente ligado.</p>
c) Medir el MR/muestra de ensayo utilizando el método candidato y el método alternativo.	10	<p>c) Medir el MR/muestra de ensayo utilizando el método candidato y el método alternativo</p> $b = \bar{x} - \bar{x}_{ref}$ $b(\%) = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{ref}}{\bar{x}_{ref}} * 100$ $R(\%) = \frac{\bar{x}}{\bar{x}_{ref}} * 100$	<p>Da una medida del sesgo en relación con el método alternativo. El método alternativo puede ser un método de referencia o, si la intención es sustituir un método por otro y hace falta demostrar el desempeño equivalente, un método utilizado actualmente en el laboratorio.</p> <p>El método alternativo por sí mismo puede estar sesgado, en cuyo caso el experimento no dará una medición absoluta de la veracidad.</p>
<p>NOTA El sesgo puede variar con la matriz y el nivel de concentración, lo cual significa que el número de matrices y niveles de concentración que se va a examinar, debe indicarse en el plan de validación.</p>			

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.* p. 33.

2.3.2.9. Precisión

Precisión (precisión de la medida) es una medida de cuán cerca están los resultados entre sí. Se expresa mediante parámetros estadísticos que describen la propagación de los resultados, típicamente la desviación estándar (o desviación estándar relativa), calculada a partir de los resultados obtenidos mediante la realización de mediciones repetidas en un material adecuado en condiciones específicas.

Repetibilidad de medición y reproducibilidad de medición representan las dos medidas de precisión que se pueden obtener.

2.3.2.10. Repetibilidad

Supone dar la más pequeña variación de los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados cuando una medición se lleva a cabo por un solo analista utilizando el mismo equipo en un corto plazo de tiempo.

2.3.2.11. Reproducibilidad

Supone dar la mayor variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados entre laboratorios. (En validación, reproducibilidad se refiere a la variación entre laboratorios utilizando el mismo método. También puede referirse a la variación observada entre laboratorios utilizando diferentes métodos, pero con la intención de medir la misma magnitud)

Entre estos dos extremos, “la precisión intermedia (de medida)” ofrece una estimación de la variación en los resultados cuando las mediciones se realizan en un solo laboratorio, pero en condiciones que son más variables que en las condiciones de repetitividad. Las condiciones exactas utilizadas deben establecerse en cada caso.

El objetivo es obtener una estimación de la precisión que refleje todas las fuentes de variación que se producirán en un solo laboratorio en condiciones de rutina (diferentes analistas, períodos de tiempo prolongado, diferentes piezas de equipos entre otros.).

La precisión es generalmente dependiente de la concentración de analito, y así debe determinarse en una serie de concentraciones a través del intervalo de interés. Esto podría concluir una concentración particular de interés (como un límite reglamentario) más concentraciones a los límites del intervalo de medición.

Si procede, la relación entre la precisión y la concentración de analito debe estar establecida. En los casos en que la concentración medida está muy por encima del límite de detección, la precisión que se determina, es a menudo proporcional a la concentración de analito.

En tales casos, puede ser más apropiado expresar la precisión como una desviación estándar relativa, que ésta aproximadamente constante a lo largo del rango de interés.³

Tabla VIII. Repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad

Qué hacer	Cuántas veces	Qué calcular/determinar de los datos	Comentarios
Medir materiales de referencia (MR), muestras excedentes de ensayo o blancos de muestra adicionados a diversas concentraciones en todo el intervalo de trabajo. La repetibilidad y la precisión intermedia se pueden determinar a partir de estudios por separado (véase a) y b) o simultáneamente en un solo estudio (ver c).			
a) Mismo equipo y mismo analista, mismo laboratorio, cortó plazo de tiempo.	6-15 réplicas para cada material	Determinar la desviación estándar (s) de los resultados para cada material.	Estimar la desviación estándar de repetibilidad s, para cada material

³ BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen; et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.* p. 35.

Continuación de la tabla VIII.

b) Analistas y equipos diferentes, mismo laboratorio, plazo prolongado de tiempo.	6-15 réplicas para cada material	Determinar la desviación estándar (s) de los resultados para cada material.	Estimar la desviación estándar de la precisión intermedia s_i para cada material.
c) Analistas y equipos diferentes, mismo laboratorio, plazo prolongado de tiempo.	6-15 grupos de medidas duplicadas ^b obtenidas bajo condiciones de repetibilidad en días/equipos diferentes para cada material.	Calcular la desviación estándar de repetibilidad de los resultados de ANOVA para cada material. Calcular la desviación estándar entre grupos de los resultados de ANOVA y combinarla con la desviación estándar de repetibilidad para cada material.	Estimar la desviación estándar de repetibilidad s_r para cada material. Estimar la desviación estándar de la precisión intermedia s_i para cada material.
d) Analistas y equipos diferentes, laboratorios diferentes, plazo prolongado de tiempo.	6-15 grupos de medidas duplicadas ^b obtenidas bajo condiciones de repetibilidad en diferentes laboratorios para cada material.	Calcular la desviación estándar de repetibilidad de los resultados de ANOVA para cada material. Calcular la desviación estándar entre grupos de los resultados de ANOVA y combinarla con la desviación estándar de repetibilidad para cada material.	Estimar la desviación estándar de repetibilidad s_r para cada material. Estimar la desviación estándar de reproducibilidad s_R para cada material. Esto requiere una comparación especial entre laboratorios ('ensayo colaborativo').
^a Una desviación estándar de repetibilidad también se puede estimar al reunir varios conjuntos pequeños de datos, por ejemplo, $n = 2$, de diferentes días. ^b Las mediciones duplicadas dentro de cada grupo proporcionará un número equilibrado de grados de libertad para las estimaciones las desviaciones estándar inter y entre grupos. Aumentando el número de repeticiones por grupo aumentará el número de grados de libertad asociados con la estimación de la repetibilidad.			

Fuente: BARWICK, Vicki; MORILLAS, Pablo; ELLISON, Stephen. et. al. *La adecuación al uso de métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. p. 37.

2.4. ¿Qué es ISO?

Es una red de instituciones gubernamentales y no gubernamentales para las normas nacionales en 163 miembros nacionales (países) con una oficina central que coordina el sistema siendo estándares que mantienen la calidad de un producto.

En normas de Calidad, las normas ISO se clasifican:

La familia de Normas ISO 9000 citadas a continuación se ha elaborado para asistir a las organizaciones, de todo tipo y tamaño, en la implementación y la operación del sistema de gestión de la calidad eficaz.

- ISO 9000 describe los fundamentos de los sistemas de gestión de la calidad y especifica la terminología para los sistemas de gestión de la calidad.
- ISO 9001 especifica los requisitos para los sistemas de gestión de la calidad aplicables a toda organización que necesite demostrar su capacidad para

proporcionar productos que cumplan los requisitos de sus clientes y los reglamentarios que le sean de aplicación, y su objetivo es aumentar la satisfacción del cliente.

- ISO 9004 proporciona directrices que consideran tanto la eficacia como la eficiencia del sistema de gestión de la calidad. El objetivo de esta norma es la mejora del desempeño de la organización y la satisfacción de los clientes y de otras partes interesadas.

Las normas ISO tienen como finalidad: orientar, coordinar, simplificar y unificar, esto ayuda a conseguir efectividad y calidad. Los principios básicos son:

- Enfoque al cliente
- Liderazgo
- Participación del personal
- Enfoque basado en procesos
- Enfoque del sistema para la gestión
- Mejora continua
- Enfoque basado en hechos para la toma de decisiones
- Relaciones mutuamente beneficiosas con los proveedores.⁴

2.5. NORMA ISO 17025:2017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración

Es una normativa internacional desarrollada por ISO (International Organization for Standardization) en la que se establecen los requisitos que deben cumplir los laboratorios de ensayo y calibración. Se trata de una norma de calidad que tiene base en la serie de normas ISO 9000, aunque introduce una serie de requisitos técnicos imprescindibles para lograr la acreditación de los laboratorios de ensayo y calibración. Surgió como una guía genérica de referencia para aquellos laboratorios que realizan actividades de ensayo o calibración y que pretenden mostrar:

- Que tienen un sistema de gestión de la calidad eficaz y en mejora continua, que les permiten administrar y utilizar la documentación del laboratorio, tanto de gestión como técnica.

⁴ VÁSQUEZ FIGUEROA, Mayra Viviana; YÉPEZ REYES, Cristhian Israel. *Sistema de gestión de calidad ISO 17025 para laboratorio Jozalabsa*. <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/33200/1/TESIS%20MAYRA%20VASQUEZ%20%20%CRISTHIAN%20YEPEZ%20MAYO%202017%20CD.pdf>.

- Que son técnicamente competentes, demostrando la competencia técnica del personal, instalaciones y condiciones ambientales adecuadas, métodos validados, equipos controlados y patrones confiables con trazabilidad a las Unidades del Sistema Internacional.

Contar con ensayos de análisis acreditados bajo la norma técnica ISO/IEC 17025:2017 garantiza la adopción de un sistema de gestión de calidad a todos sus procesos organizativos y además le asegura su competencia técnica dando validez a los resultados emitidos por el laboratorio. Una vez acreditado el laboratorio las ventajas son muchas, entre ellas:

- Reducción o desaparición de fallas en las pruebas
- Alcanzar la validación de los métodos
- Mejorar el proceso técnico
- Asegurar la confiabilidad de los resultados
- Mejora de la reputación nacional e internacional e imagen del laboratorio
- Herramienta comercial para atraer nuevos clientes

Las principales ventajas para los clientes son:

- Confianza en el servicio contratado
- Se garantiza la aceptación internacional de sus resultados, informes y/o certificados.

2.6. Estructura de la norma ISO/IEC 17025:2017

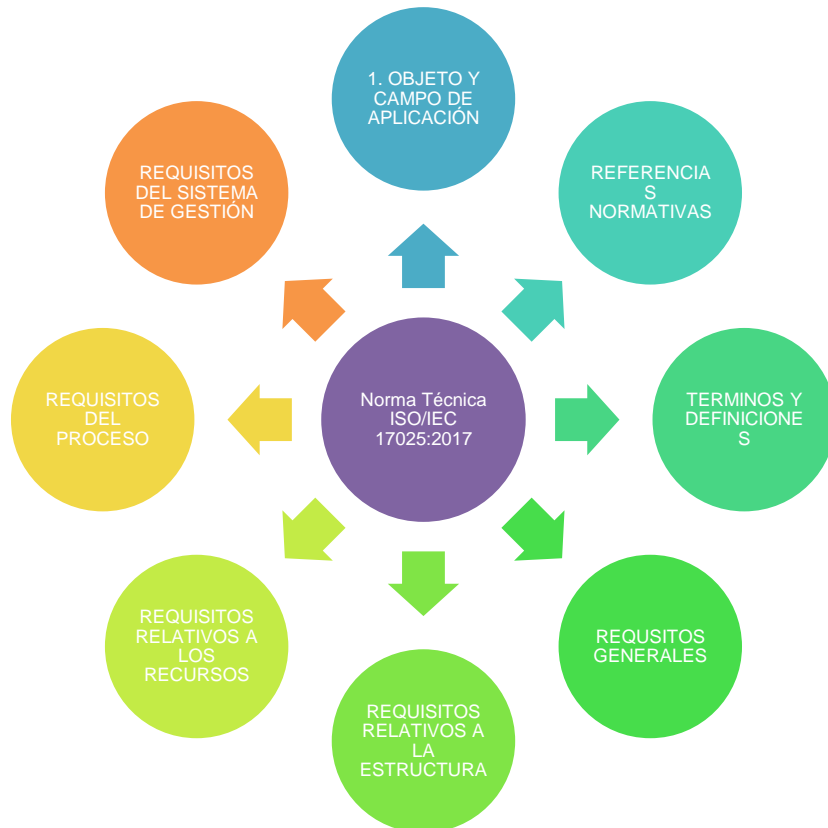
La norma técnica ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración en su segunda edición ISO/IEC 17025:2017, se compone de ocho (8) capítulos, de los cuales los capítulos cuatro

(4) al siete (7) son referentes a los requisitos con que debe cumplir el laboratorio, el capítulo ocho indica la opción a utilizar para comprobar que el laboratorio cumple con los requisitos exigidos por la norma. A continuación, se detallan los diferentes capítulos que conforman la norma:

- Contenido de la norma
 - Objeto y campo de aplicación
 - Referencias normativas
 - Términos y definiciones
 - Requisitos generales
 - Imparcialidad
 - Confidencialidad
 - Requisitos relativos a la estructura
 - Requisitos relativos a los recursos
 - Generalidades
 - Personal
 - Instalaciones y condiciones ambientales
 - Equipamiento
 - Trazabilidad metrológica
 - Productos y servicios suministrados externamente
 - Requisitos del proceso
 - Revisión de solicitudes, ofertas y contratos
 - Selección, verificación y validación de métodos
 - Muestreo
 - Manipulación de los Ítems de ensayo y calibración
 - Registros técnicos
 - Evaluación de la incertidumbre
 - Aseguramiento de la validez de los resultados
 - Informe de los resultados

- Quejas
- Requisitos del sistema de gestión

Figura 2. Estructura norma ISO/IEC 17025:2017



Fuente: elaboración propia.

A continuación, se detalla un resumen de las secciones de la norma que se ven involucradas al realizar la validación del método de análisis Mehlich-3 (Se utilizara la numeración descrita en el documento citado):

2.6.1. Requisitos del proceso

El proceso tiene ciertos que requisitos que debe llevar a cabo y se muestran a continuación.

2.6.1.1. Selección, verificación y validación de métodos

Se deben usar métodos y procedimientos apropiados para los ensayos desarrollados, asegurando que se utiliza la última versión vigente del método, a menos que no sea apropiado o posible. “En caso que el laboratorio no utilice la última versión de la norma o el método, debe demostrar que el utilizado no afecta negativamente la validez del resultado.”⁵

El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, métodos desarrollados por el laboratorio y métodos normalizados utilizados fuera de su alcance previsto o modificados, se deberá conservar registro de las validaciones de los métodos. Las técnicas utilizadas para la validación del método pueden ser una de las siguientes o una combinación de ellas:

- Calibración o evaluación del sesgo y precisión utilizando patrones de referencia o materiales de referencia.
- Evaluación sistemática de los factores que influyen en el resultado.
- Robustez del método de ensayo.
- Comparación de los resultados obtenidos con otros métodos validados.
- Comparaciones interlaboratorio.
- Evaluación de la incertidumbre de medición de los resultados.

⁵ Oficina Guatemalteca de Acreditación. *T-OGA-GEC-006 Criterios para la acreditación de laboratorios de ensayo y calibración*. p. 17.

El laboratorio debe conservar los siguientes registros de validación:

- Procedimiento de validación utilizado.
- Especificación de los requisitos.
- Determinación de las características de desempeño del método.
- Resultados obtenidos.
- Declaración de la validez del método, indicando su aptitud para el uso previsto.

2.6.1.2. Registros técnicos

El laboratorio debe asegurar que los registros técnicos:

- Identifican factores que afectan el resultado de la medición
- Posibiliten la repetición de la actividad lo más cercanamente posible a las condiciones originales.
- Establecer criterio para las modificaciones a registros técnicos permitiendo que estos sean trazables a versiones anteriores o al dato original. También se definirá quienes están autorizados para realizar modificaciones y el alcance de estos.
- Observaciones, datos y cálculos originales se deben registrar en el momento en que se hacen y se identifican con la actividad específica que se realizó.
- Deben incluir fecha, identificación del personal responsable.

2.6.1.3. Aseguramiento de la validez de los resultados

El laboratorio debe monitorear regularmente la validez de los resultados. Este monitoreo debe incluir, cuando corresponda, pero no estar limitado a:

- Uso de material de referencia o materiales de control de calidad
- Comprobaciones funcionales del equipo de ensayo y medición
- Uso de patrones de referencia o trabajo con gráficos de control cuando sea aplicable.
- Comprobaciones intermedias en los equipos de medición.
- Repetición de ensayos utilizando mismos métodos o diferentes métodos.
- Re-ensayo de los ítems conservados.
- Correlación de resultados para diferentes características del ítem.
- Revisión de los resultados informados.
- Comparaciones inter-laboratorio.
- Participación en ensayos de aptitud.
- Ensayos de muestras ciegas.

Deberá contar con los procedimientos y registros respectivos para validar esta información.

2.7. Política de la OGA sobre la selección y validación de los métodos de ensayo

A continuación, se hace referencia de la postura de la oficina guatemalteca de acreditación respecto a la selección y validación de los métodos de ensayo:

2.7.1. Política de la OGA sobre la selección y validación de los métodos de ensayo

Indica que, al existir diferentes metodologías para la determinación de cierto analito, el laboratorio debe asegurar que utiliza el método que mejor se adecue a las necesidades y los recursos del mismo. El método que se selecciona debe ser validado como parte de su desarrollo y además el laboratorio debe verificar su desempeño contra las especificaciones de la validación. El laboratorio deberá demostrar que domina el método y lo usa correctamente.

2.7.2. Selección de los métodos de ensayo

Es responsabilidad del laboratorio utilizar los métodos apropiados para el propósito, según el alcance requerido. Estos métodos pueden ser normalizados, no normalizados o desarrollados por el propio laboratorio.

2.7.3. Métodos normalizados

Las normas de calidad y regulaciones frecuentemente requieren el uso de métodos normalizados. A la vez, el uso de métodos normalizados es deseable en situaciones en las que el método será ampliamente utilizado; sin embargo, algunas veces el laboratorio puede contar con un método propio más adecuado para el propósito. Los métodos normalizados deben ser utilizados por el laboratorio exactamente como están descritos.

2.7.4. Métodos no normalizados

Los métodos no normalizados deben estar apropiadamente validados para poder utilizarlos, ya sean éstos desarrollados por un tercero o resultado de la

modificación de un método normalizado. En el caso de modificaciones, es necesario evidenciar que éstas no tienen una repercusión sobre la calidad de los resultados. El laboratorio debe desarrollar un procedimiento de ensayo.

2.7.5. Métodos desarrollados por el laboratorio

El laboratorio debe probar que tiene un plan en el que incluye la evaluación de su capacidad en cuanto a personal, equipo y demás recursos que le permitan desarrollar métodos propios. Los métodos desarrollados por el laboratorio deben estar adecuadamente validados, documentados y autorizados antes de su uso.

2.7.6. Validación de los métodos de ensayo

La validación de un método de ensayo consiste en examinar el método para determinar su conformidad con el uso previsto, se realiza sobre la versión final del método desarrollado, bajo condiciones de operación definidas. Se recomienda incluir como parámetros de desempeño: exactitud, exactitud relativa, desviación, desviación positiva, desviación negativa, efecto matricial, repetibilidad, precisión intermedia, reproducibilidad, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, rango, sensibilidad, robustez y fortaleza, entre otras.

Una validación debe reflejar las condiciones reales de aplicación. Se deberá incluir dentro de la validación la estimación de la incertidumbre y la recuperación imperfecta (considerante homogeneidad y estabilidad de la muestra).

2.7.6.1. Caso 1- Método normalizado

El laboratorio que va a utilizar un método normalizado debe verificarlo contra sus especificaciones de validación, atendiendo los requisitos para el aseguramiento de la calidad, y no necesita validarlo. Esta verificación permite evidenciar que el laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente.

2.7.6.2. Caso 2- Método no normalizado

El laboratorio que va a modificar un método normalizado debe revalidarlo para probar que las especificaciones del método original no se ven afectadas por la modificación introducida. El nivel de revalidación requerido aumenta conforme la magnitud de los cambios realizados. El diseño experimental y el análisis de los resultados deben ser estadísticamente válidos.

2.7.6.3. Caso 3- Método desarrollado por el laboratorio

El laboratorio que desarrolla y utiliza sus propios métodos debe validarlos, para argumentar que cumplen con los criterios de aceptación adecuados para el propósito de aplicación. Una vez está en uso el método, el laboratorio debe verificar su desempeño contra los parámetros de validación, para demostrar que sigue dominando el ensayo y lo realiza correctamente.

2.8. Palma aceitera (*Elaeis guineensis*)

Elaeis guineensis, comúnmente llamada palma africana de aceite o palma aceitera, es una especie del género *Elaeis*. Como todas las especies de su género *Elaeis* posee un tronco (estipe) alto y único. Las inflorescencias se

producen en las axilas de las hojas, éstas son grandes y de tipo pinnado compuesto, con folíolos que parten desde el raquis sobre dos planos regulares.

Es una planta perenne, alcanzando más de 100 años, pero bajo cultivo solo se le permite llegar hasta los 25 años, que es cuando alcanza los 12 m de altura. En estado natural llega a superar los 40 metros. Los frutos se agrupan en una fruticencia, una drupa, cubiertos de un tejido ceroso llamado exocarpio, una pulpa denominada mesocarpo y una estructura dura y redonda, en cuyo interior se aloja una almendra, denominada endocarpio, que es la que protege al embrión.

2.9. Cultivo de palma

En el cultivo de palma, la actividad más representativa en el costo de producción por tonelada de fruta fresca es la nutrición. El fertilizante constituye cerca del 30 – 35 % del costo total de producción. La concentración de cada nutriente en el suelo, el raquis de la hoja y los folíolos es dinámica y varía de acuerdo: al país, región, plantación, pante, material, edad, productividad, ciclo de producción, entre otros.

Para que la palma de aceite pueda mantener altas productividades y para darle un manejo adecuado al recurso suelo, es necesario mantener el equilibrio entre los nutrientes que la planta absorbe y las reservas del suelo. Para ello se elaboran programas de fertilización, basados en análisis químicos de suelo, tejido foliar y raquis (tejido vegetal). Los elementos principalmente manejados dentro de los programas de fertilización son: nitrógeno (N), fósforo (P), potasio (K), magnesio (Mg), boro (B), calcio (Ca) y silicio (Si).

2.10. Nutrición vegetal

Es el conjunto de procesos mediante los cuales los vegetales toman sustancias del exterior para sintetizar sus componentes celulares o usarlas como fuente de energía.

La nutrición recurre a procesos de absorción de gas y de soluciones minerales ya sea directamente en el agua para los vegetales inferiores, y en el caso de los vegetales como la palma de aceite en la solución nutritiva del suelo por las raíces o en el aire por las hojas. Los nutrientes esenciales son:

Tabla IX. **Nutrientes esenciales**

Para todas las plantas		Para algunas plantas	
Requeridos en cantidades relativamente grandes		Requeridos en cantidades relativamente pequeñas	
Tomados por lo general del aire o de la solución del suelo	De la solución del suelo		
Carbono Hidrógeno Oxígeno	Nitrógeno Fósforo Potasio Calcio Magnesio Azufre	Hierro Manganeso Boro Molibdeno Cobre Zinc Cloro Níquel	Sodio Silicio Cobalto Vanadio

Fuente: elaboración propia.

Función de alguno de los nutrientes principales:

- Nitrógeno (N): es el motor de crecimiento, área foliar
- Fósforo (P): energía, desarrollo de raíces, sinergia N

- Potasio (K): actividades fisiológicas, peso de los racimos, incremento del uso eficiente del agua.
- Magnesio (Mg): clorofila, energía, aceite en racimos.
- Azufre (S): aminoácidos, proteínas, síntesis de aceite.
- Boro (B): puntos de crecimiento, germinación del polen, crecimiento del tubo polínico.

2.11. Análisis de suelo

El análisis de suelos es una herramienta que permite conocer el grado de fertilidad que posee el suelo con base en la cantidad de nutrientes disponibles, pH, porcentaje de materia orgánica, entre otros. El análisis de suelos tiene dos funciones básicas:

- Indica los niveles nutricionales en el suelo y por lo tanto es útil para desarrollar un programa de fertilización.
- Sirve para monitorear en forma regular los cambios en la fertilidad del suelo que ocurren como consecuencia de la explotación agrícola y los efectos residuales de la aplicación de fertilizantes.

2.12. Método Mehlich-3

Este método fue desarrollado para evaluar los niveles de macro y micronutrientes en suelo, utilizando una solución extractora, y así poder medir la disponibilidad de estos para la planta. Este método es adecuado para una amplia gama de suelos, tanto ácidos como alcalinos.

El método consiste en una extracción sólido/líquido en donde la solución Mehlich-3 es agregada al suelo, y así los macro y micronutrientes se extraen de la fase sólida hacia la solución.

La solución extractora es de tipo amoniacal y se compone por ácido acético 0,20 M, nitrato de amonio 0,25M, fluoruro de amonio 0,015 M, ácido nítrico 0,013 M y agente quelante EDTA 0,001M a un pH de 2,5. Esto permite extraer simultáneamente calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K), sodio (Na), fósforo (P) y micronutrientes como cobre (Cu), zinc (Zn), manganeso (Mn) entre otros. Su capacidad para la extracción de fósforo resalta en suelos muy pobres, por su contenido de fluoruro de amonio.

También por su contenido de EDTA es fuerte extractora especialmente de cobre y zinc.

La solución líquida es analizada utilizando un espectrofotómetro ICP-OES para determinar las concentraciones de los macro y micronutrientes presentes en los analitos.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

Para el desarrollo de la verificación del método Mehlich-3 se utilizarán un tipo de investigación cuantitativa.

3.1. Variables

Una variable es una característica, cualidad o propiedad de un hecho o fenómeno que tiende a variar y adquirir diferentes valores y que es susceptible a ser medida.

Tabla X. **Variables**

Variable	Independiente	Dependiente	Constante	No Constante
Número de analitos		X		X
Concentración de fósforo		X		X
Concentración de potasio		X		X
Concentración de calcio		X		X
Concentración de magnesio		X		X
Concentración de estándares para curvas de calibración ICP	X		X	

Fuente: elaboración propia.

3.2. Delimitación del campo de estudio

Este trabajo se desarrolla en el laboratorio de análisis de suelos y foliares, NaturAlab de la empresa NaturAceites S.A., donde se realizará la verificación del método Mehlich-3 como parte del cumplimiento de los requisitos de acreditación con base a la norma ISO/IEC 17025:2017.

3.3. Recurso humano disponible

Para realizar este proyecto se tendrá disponibilidad de:

- Investigador: Francisca Antonia Par Méndez
- Asesor y encargado de proyecto: Ing. Darwin José Morales Guerra
- Supervisor EPS: Ing. Alejandro Recinos
- Auxiliares de laboratorio
- Analistas de laboratorio

3.4. Recurso material disponible

Para llevar a cabo la verificación del método Mehlich-3 será necesario hacer uso de diferentes equipos, cristalería y reactivos, los cuales serán proporcionados en su totalidad por el laboratorio NaturAlab. Para la preparación de las muestras y cuantificación de los nutrientes en suelo se utilizará:

- Equipo
 - Agitador de potencia
 - Dispensador de volúmenes (ya existen dispensadores que son utilizados únicamente en este método).
 - Potenciómetro.
 - Balanza de precisión.

- Espectrofotómetro ICP-OES.
- Cristalería
 - Balón de 5 000 ml
 - Probetas, una de 25 ml y una de 50 ml
 - Pipeta
 - Beacker
 - Varilla de vidrio
 - Vasos plásticos de 80 ml con tapadera
 - Bandejas de aluminio con tres gradillas de duroport de 10 vasos cada una
 - Papel filtro Whatman #2, 110
 - Cuchara medidora para muestras
 - Gradillas plásticas
 - Tubos de ensayo plásticos de 15 ml
- Reactivos
 - Ácido acético glacial (CH_3COOH) grado analítico
 - Nitrato de amonio (NH_4NO_3) grado analítico
 - Fluoruro de amonio (NH_4F) grado analítico
 - EDTA grado analítico
 - Material de referencia y estándar de calibración
 - Gases en ICP: argón, aire comprimido, nitrógeno.

3.5. Técnica cuantitativa

- Construcción de gráficas de calibración para ICP-OES
- Determinación de concentración de calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo (P) en analitos de suelo por medio de espectroscopia ICP-OES.
- Verificación de método Mehlich-3.

3.6. Recolección y ordenamiento de información

Se realizó utilizando técnicas de investigación (observación, entrevista, recolección de datos, análisis estadístico entre otras).

Para realizar la verificación del método Mehlich-3 se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

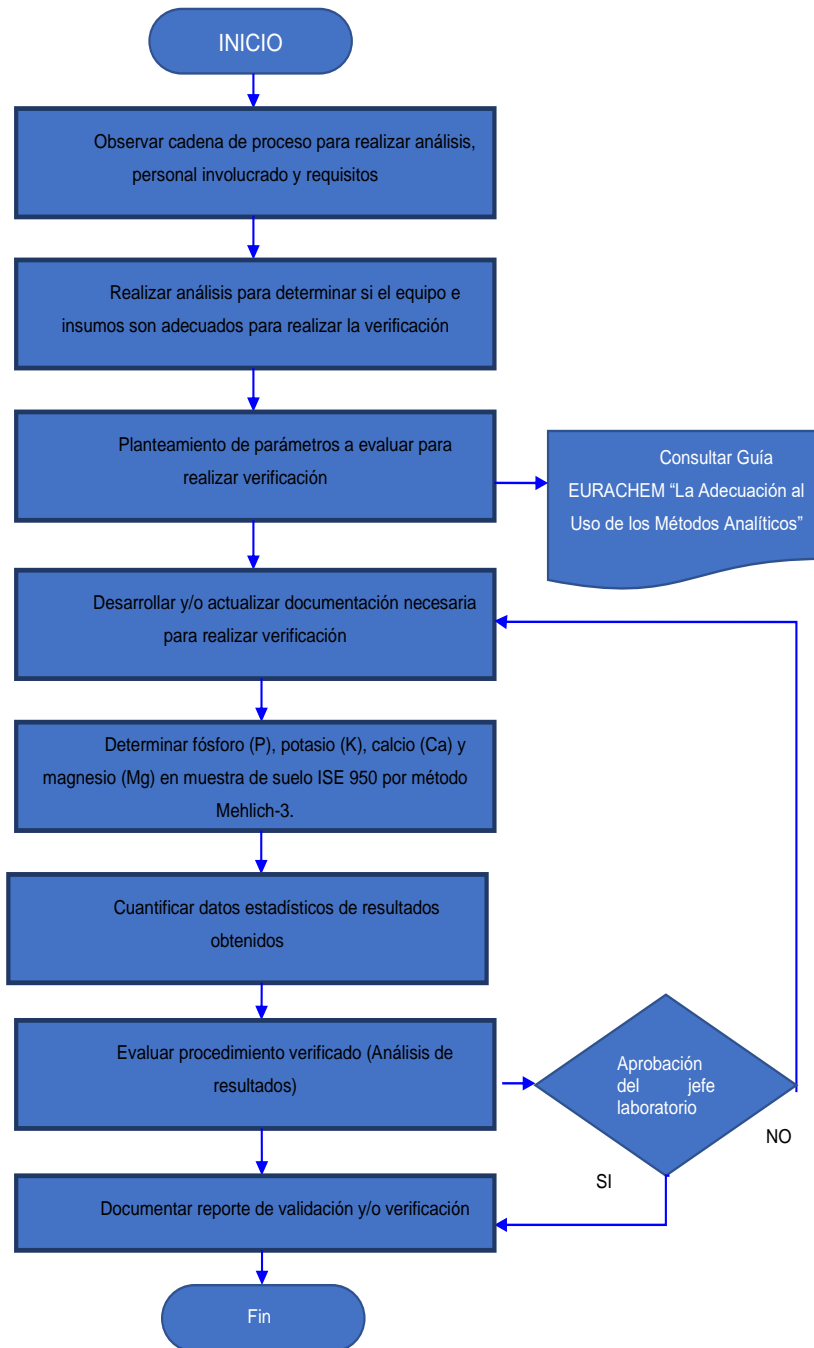
- Se observó al personal involucrado en la cadena del proceso de análisis para determinar si cumplía con los procedimientos documentales y requisitos técnicos que el laboratorio presenta para el desarrollo del análisis Mehlich-3 con elementos extraíbles calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo (P) en suelo, y se actualizó la documentación necesaria, como parte del cumplimiento y adecuación al sistema de gestión de calidad de la norma ISO 17025:2017.
- Se realizó un análisis para determinar si el equipo, instrumentos, cristalería, reactivos, entre otros insumos necesarios para el desarrollo del método cumplen con los requisitos para poder desarrollar una verificación del método siguiendo los lineamientos de la guía EURACHEM.
- Se plantearon los parámetros a evaluar para realizar la verificación del método siguiendo las recomendaciones y lineamientos de la guía EURACHEM La adecuación al uso de métodos analíticos y la política de selección y validación de métodos OGA.
- Se elaboró y presentó a la coordinación y jefatura del laboratorio propuesta de programa para realizar verificación del método Mehlich-3 con elementos extraíbles calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo (P) en suelo,

haciendo uso de formatos y procedimientos acorde al sistema de gestión de calidad ISO 17025:2017 que se estaba implementando.

- Una vez aprobada la programación se procedió a cumplir con la programación propuesta.
- Para realizar la verificación, todas las muestras de material de referencia fueron sometidas al mismo procedimiento y cuidados pre-ensayo utilizado durante el análisis de muestras particulares.
- Para el estudio de límite de detección y límite de cuantificación, se realizó el análisis y lectura de 10 blancos, los cuales fueron tratados como cualquier otra muestra.
- En la evaluación de exactitud se utilizó el porcentaje de recuperación, para esto se analizaron muestras de material certificado, realizando una corrida con 10 lecturas de muestras certificadas, para evaluar los elementos calcio (Ca), magnesio (Mg) y potasio (K).
- En el caso del elemento fósforo (P) por encontrarse el valor indicado en la muestra certificada a utilizar (ISE 950), fuera del rango de la curva de calibración normal utilizada por el laboratorio, se prepararon 10 muestras de material certificado realizando una dilución 1:7, considerando para el análisis los 6 datos más próximos.
- Se utilizó muestras de control interno, para la evaluación de la precisión, realizando una corrida con 10 lecturas de muestras de control interno.

- Para la evaluación de linealidad se utilizó estándares de referencia certificados, preparando muestras a 6 concentraciones diferentes más una muestra blanco para cada uno de los elementos, calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo (P), realizando la lectura de las mismas, para observar el comportamiento. Estas muestras fueron procesadas cumpliendo los procedimientos utilizados para muestras cotidianas.
- Con los resultados obtenidos de la evaluación de parámetros propuestos se realizó un análisis estadístico para determinar la validez del método Mehlich-3 y la adecuación de su uso por medio de su verificación.
- Se elaboró un informe de validación y/o verificación según formatos y procedimientos descritos por el laboratorio cumpliendo con los requisitos de su sistema de gestión de calidad, donde se informó si la verificación del método es válida o no, presentando los resultados y conclusiones obtenidos.
- Se brindó apoyo al laboratorio dando capacitaciones al personal técnico en temas solicitados.
- Se desarrollaron actividades propuestas por jefatura y coordinación como apoyo en la implementación del sistema de gestión de calidad del laboratorio.
- Diagrama de Flujo: para el desarrollo de la verificación del método Mehlich-3 con elementos extraíbles calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo (P) en suelo determinados por ICP-EOS se siguió el siguiente diagrama de flujo:

Figura 3. Diagrama de flujo para verificación de método Mehlich-3



Fuente: elaboración propia.

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

Tabulación y ordenamiento de información: Para la evaluación de exactitud y precisión se realizaron corridas de 10 muestras de material certificado, se utilizó la tabla XI para documentar las concentraciones determinadas.

Tabla XI. Toma de datos para elementos extraídos

Muestra	P	K	Ca	Mg
	mg/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg
Muestra 1				
Muestra 2				
Muestra 3				
Muestra 4				
Muestra 5				
Muestra 6				
Muestra 7				
Muestra 8				
Muestra 9				
Muestra 10				

Fuente: elaboración propia.

Para la evaluación del límite de detección y límite de cuantificación, se realizaron corridas de muestras blanco, se utilizó la tabla XII para documentar las concentraciones detectadas.

Tabla XII. Toma de datos para lectura de blancos

Muestra	P	K	Ca	Mg
	mg/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg
Blanco 1				
Blanco 2				
Blanco 3				
Blanco 4				
Blanco 5				
Blanco 6				

Continuación de la tabla XII.

Blanco 7				
Blanco 8				
Blanco 9				
Blanco 10				

Fuente: elaboración propia.

Para la evaluación de linealidad se realizó lectura de 6 muestras de estándar a diferentes concentraciones, se utilizó la tabla XIII para documentar.

Tabla XIII. **Estándares de calibración**

ST	Concentración [mg/L]			
	Ca	Mg	K	P
Blanco				
Estándar 1				
Estándar 2				
Estándar 3				
Estándar 4				
Estándar 5				
Estándar 6				

Fuente: elaboración propia.

- Procesamiento de la información: Esta etapa consistió en realizar la evaluación de los parámetros de desempeño electos.

3.8. Análisis estadístico

Los parámetros estadísticos que se evaluaron para validar los resultados son: precisión, exactitud, linealidad del método, límite de detección y límite de

cuantificación. Las herramientas estadísticas a utilizar para el procesamiento e interpretación de datos fueron:

- Promedio estadístico
- Desviación estándar
- Linealidad y coeficiente de correlación
- Exactitud (evaluada por medio de porcentaje de recuperación)
- Coeficiente de variación o desviación estándar relativa

3.8.1. Promedio estadístico

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Dónde:

\bar{x} : valor promedio

x_i : valor i

n: número de datos

3.8.2. Desviación estándar

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_i^n |\bar{x} - x_i|}{n-1}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Dónde:

S_x : desviación estándar de la variable x

\bar{x} : valor promedio

x_i : valor i

n: número de datos

3.8.3. Linealidad y coeficiente de correlación

$$y = b_1X + b_0 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Método de mínimos cuadrados

$$b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n} \quad (\text{Ecuación 5})$$

3.8.4. Porcentaje de recuperación (exactitud)

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{cantidad recuperada}}{\text{cantidad adicionada}} * 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

3.8.5. Coeficiente de variación o desviación estándar relativa

$$\% CV = \frac{S_x}{\bar{x}} * 100 \quad (\text{Ecuación 7})$$

3.9. Plan de análisis de los resultados

A continuación, se detalla la forma y modelos a seguir para poder realizar el análisis de los resultados.

3.9.1. Métodos y modelos de los datos según tipo de variable

Para realizar la verificación del método, se aplicó el procedimiento establecido en el instructivo interno del laboratorio para el procesamiento de las muestras y blancos.

- Preparación de muestras de suelos
 - Seleccionar y ordenar las muestras a analizar

- Pesar 4 g de muestra de suelo previamente secada, molida y tamizada en la balanza de precisión, utilizando los vasos de plástico y colocándolos en las gradillas de duroport. Hacerlo dejando en cada gradilla de duroport el primer vaso vacío (blanco), el segundo agregarle control de suelo (el cual debe de estar seco por media hora a una temperatura de 40 ± 2 °C), y comenzar a agregar las muestras a analizar a partir del tercer vaso.
- Agregar 40 ml de solución Mehlich a cada vaso plástico con la ayuda del dispensador automático.
- Tapar los vasos plásticos y colocar la bandeja en el agitador.
- Colocar filtros #2 110 a cada frasco para el proceso de filtrado.
- Fijar el tiempo en 5 minutos en el temporizador, al activarlo encender el agitador.
- Sacar la bandeja del agitador una vez finalizado el tiempo de agitación.
- Filtrar el contenido de los vasos utilizando para ello la bandeja de filtrado correspondiente con filtros #2 110, cuidando agregar la muestra en el que corresponde.
- Dejar filtrando las muestras durante media hora y después servir las en tubos plásticos de ensayo plásticos de 15 ml.

Determinación de elementos en suelos por espectrofotómetro ICP-OES:

- Purgar compresor de aire y verificar presiones de los gases (estos rangos se encuentran en la parte posterior del ICP).
 - Encender el equipo, el auto muestreador y la computadora
 - Arrancar el software del auto muestreador (ESI) e inicializar el auto muestreador. Arrancar el software Winlab 32. Esperar a que el equipo esté listo.

- Revisar que los recipientes de lavado (control fast y lavado normal) tengan suficiente agua desmineralizada y que el recipiente de desechos tenga capacidad suficiente.
- Cargar la metodología indicada en instructivo correspondiente, y crear un nuevo método con las siguientes condiciones.
- Definir las muestras que serán analizadas en el archivo de información de muestras (*sample info file*), colocando el peso, el volumen de preparación y diluciones si fueran necesarias. Guardar el archivo según el formato establecido (intervalo de muestras + S suelos + fecha).
- Llenar los tubos plásticos de 15 ml, con las muestras líquidas de suelos. Hacer un enjuague previo con una pequeña cantidad de muestra y desechar el enjuague en un *beaker* de plástico, y colocar el *rack* en el *autosampler*.
- Iniciar el análisis automático. Indicar nombre de archivo donde se guardarán los datos. Mientras se realizan los análisis cuidar que no se vacíe los recipientes de agua ni que se llene el recipiente de desechos.
- Antes de finalizar el análisis programar el lavado y apagado del equipo.

3.9.2. Programas a utilizar para análisis de datos

Para el procesamiento y análisis de datos se hizo uso de Microsoft Excel 2010.

4. RESULTADOS

4.1. Exactitud (medido como porcentaje de recuperación)

Se reporta el valor promedio de las mediciones realizadas siendo n=6 en el caso de fósforo (P) y n=10 para los elementos calcio (Ca), magnesio (Mg) y potasio (K). En el caso del elemento fósforo (P), las mediciones se realizaron aplicando dilución 1/7 de la muestra ISE 950. (Ver apéndice datos calculados).

Tabla XIV. **Porcentaje de recuperación muestra ISE 950**

Elemento	Símbolo	Unidad	Valor Certificado ISE 950	Media obtenida ISE 950	Porcentaje de recuperación %
Fósforo	P	mg/kg	70,00	69,83	99,76
Potasio	K	cmol+/kg	0,54	0,55	101,76
Calcio	Ca		9,60	9,62	100,19
Magnesio	Mg		2,67	2,79	104,79

Fuente: elaboración propia.

Tabla XV. Evaluación parámetro de desempeño analítico exactitud

Parámetro	Criterio	Evaluación (aceptación o rechazo)
Exactitud	El porcentaje de recuperación puede estar entre 90 y 110 % del valor teórico para productos no regulados.	Se acepta, los valores de porcentaje de recuperación se encuentran dentro del rango, ver tabla XIV

Fuente: elaboración propia.

4.2. Precisión

Se reporta el valor medio y el coeficiente de variación de las mediciones realizadas siendo n=10 para la evaluación de los elementos calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K), para el elemento fósforo (P) se utilizó n=6, en el caso del elemento P se aplicó dilución 1/7 a las muestras de ISE 950 analizadas. (Ver apéndice datos originales y datos calculados).

Tabla XVI. Coeficiente de variación (CV) muestra ISE 950

Elemento	Símbolo	Unidad	Media obtenida ISE 950	% CV reportado ISE 950	% CV aceptado
Fósforo	P	mg/kg	69,83	5,16	≤30 %
Potasio	K	cmol+/kg	0,55	1,1	≤10 %
Calcio	Ca		9,62	2,32	≤10 %
Magnesio	Mg		2,80	2,81	≤10 %

Fuente: elaboración propia.

Tabla XVII. Evaluación parámetro de desempeño analítico precisión

Parámetro	Criterio	Evaluación (aceptación o rechazo)
Precisión	El coeficiente de variación debe ser menor o igual al 30% para P y menor o igual al 10% para calcio (Ca), magnesio (Mg), y potasio (K). (Variación de los análisis de suelos y foliares y criterios para su interpretación agronómica, Floria Bertsch, pág. 5/18)	Se acepta, los valores reportados para el porcentaje de coeficiente de variación de cada elemento evaluado son menores al % CV máximo permitido. Ver tabla XVI

Fuente: elaboración propia.

4.3. Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)

Se reporta la desviación estándar (S_0) de las mediciones obtenidas, utilizando 10 muestras blancos ($n=10$). El valor calculado para LOD ($3S_0$) y LOQ ($10S_0$). (Ver apéndice datos calculados).

Tabla XVIII. Límite de detección y Límite de cuantificación usando blanco reactivo

Muestra	P	Ca	K	Mg
	mg/kg	cmol+/kg		
Desv (S_0)	0,58	0,042	0,003	0,23
LOD ($3S_0$)	1,375	0,126	0,009	0,070
LOQ ($10S_0$)	4,583	0,419	0,030	0,234

Fuente: elaboración propia.

Tabla XIX. **Evaluación parámetro de desempeño analítico**
“LOD y LOQ”

Parámetro	Criterio	Evaluación (aceptación o rechazo)
Límite de Detección (LOD)	Las concentraciones mínimas detectadas estén debajo de los valores típicos medidos	Se acepta el LOD reportado para cada elemento, dado que el rango de trabajo es superior a los valores registrados. Ver tabla XVIII
Límite de cuantificación (LOQ)	Las concentraciones mínimas cuantificadas son inferiores a los valores típicos medidos	Se acepta, ya que el rango de trabajo para concentraciones mínimas cuantificadas es superior al LOQ reportado. Ver tabla XVIII y tabla XXI

Fuente: elaboración propia.

4.4. Linealidad

Los estándares de calibración se prepararon considerando como referencia el valor de una concentración por encima del LOQ para la primera concentración y un valor de concentración por encima del nivel excesivo del elemento nutriente para palma africana para el último estándar.

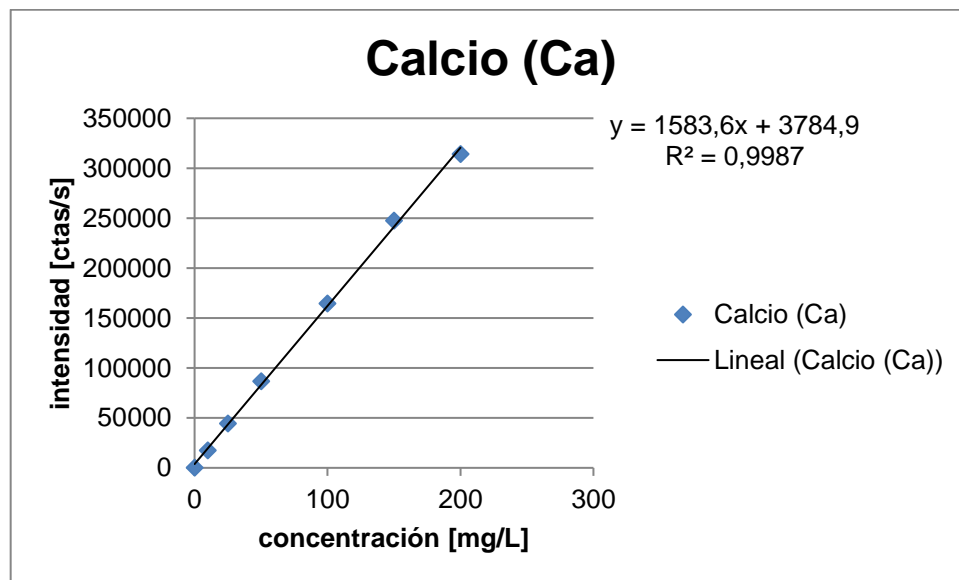
Tabla XX. **Rango de estándares preparados**

Elemento	ST1 [mg/L]	ST2 [mg/L]	ST3 [mg/L]	ST4 [mg/L]	ST5 [mg/L]	ST6 [mg/L]
K	2,5	10	30	50	70	90
Ca	10	25	50	100	150	200
Mg	3	10	25	50	75	100
P	0.6	2	4	6	8	10

Fuente: elaboración propia.

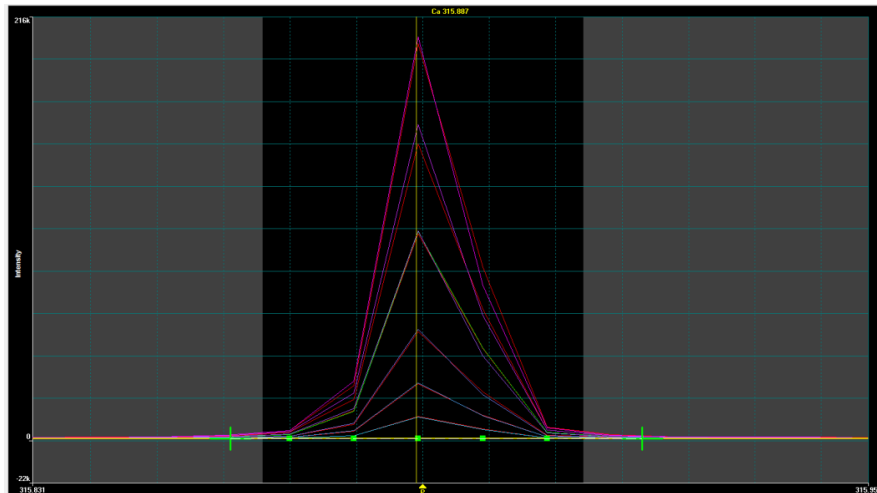
A continuación, se grafica los resultados de la intensidad detectada para cada elemento evaluado en el rango de concentraciones establecidos en la tabla XX, donde la intensidad se encuentra en el eje vertical “y” como variable dependiente y la concentración en el eje horizontal “x” como variable independiente.

Figura 4. **Intensidad versus concentración calcio**



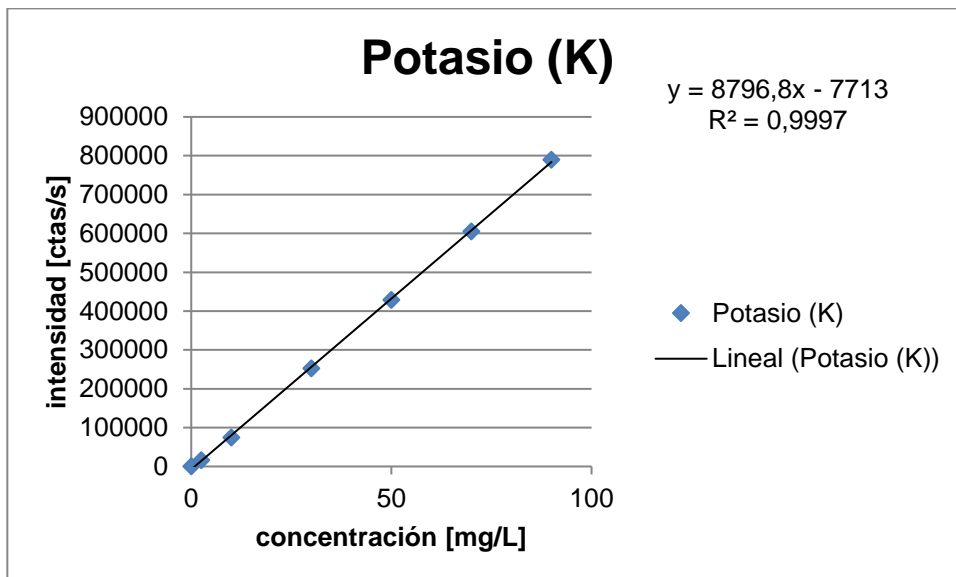
Fuente: elaboración propia.

Figura 5. **Líneas espectrales de Ca (intensidad [ctas/s] vs longitud de onda [nm])**



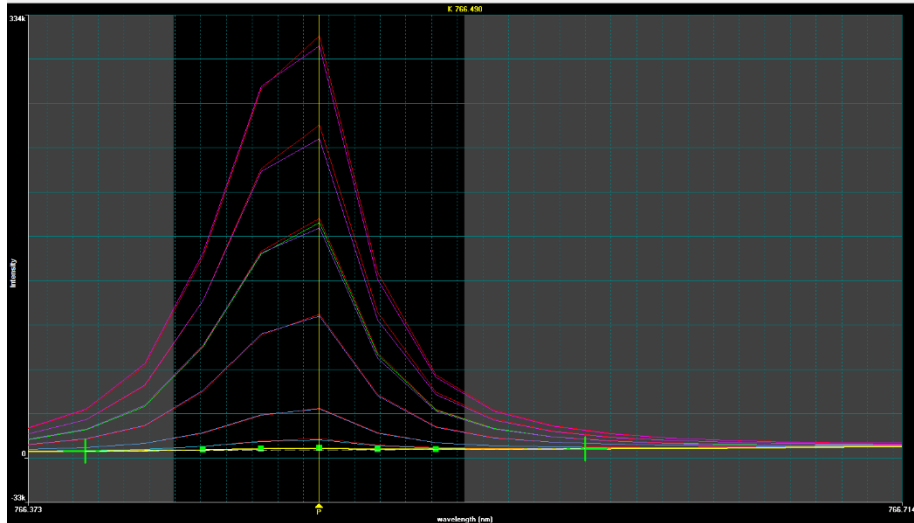
Fuente: elaboración propia, empleando Espectrofotómetro acoplado de plasma inducido ICP-OES 2012.

Figura 6. **Intensidad versus concentración potasio**



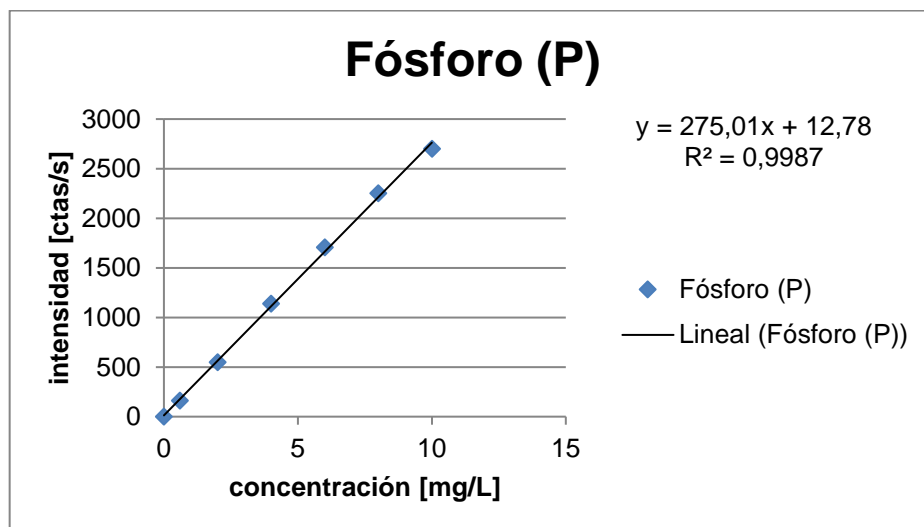
Fuente: elaboración propia.

Figura 7. Líneas espectrales de K (intensidad [ctas/s] vs longitud de onda [nm])



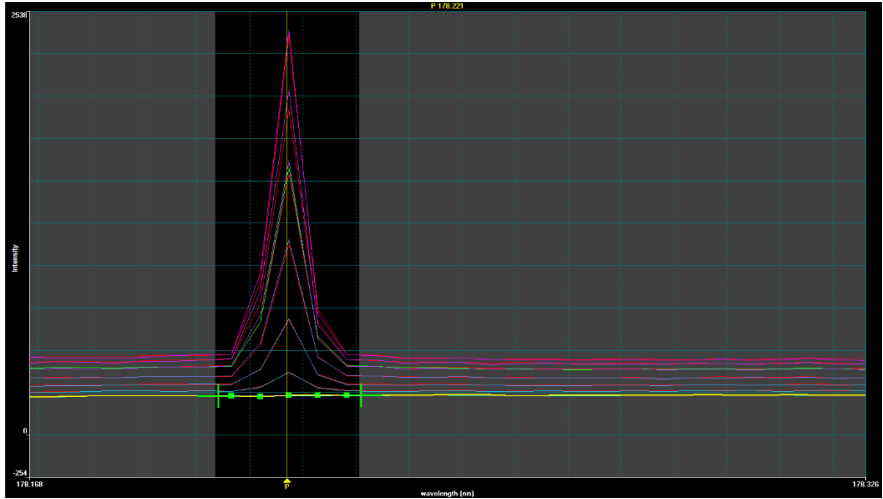
Fuente: elaboración propia, empleando Espectrofotómetro acoplado de plasma inducido ICP-OES 2012.

Figura 8. Intensidad versus concentración fósforo



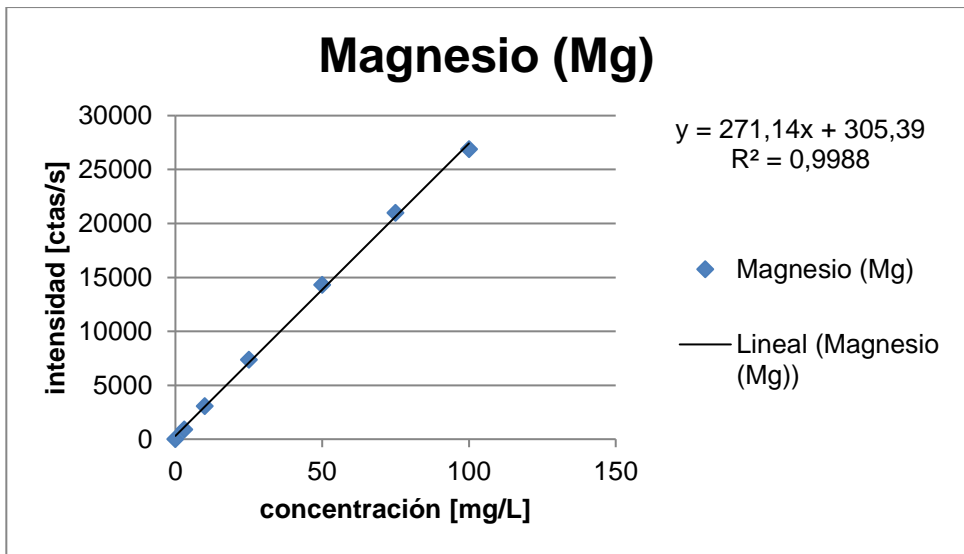
Fuente: elaboración propia.

Figura 9. **Líneas espectrales de P (intensidad [ctas/s] vs longitud de onda [nm])**



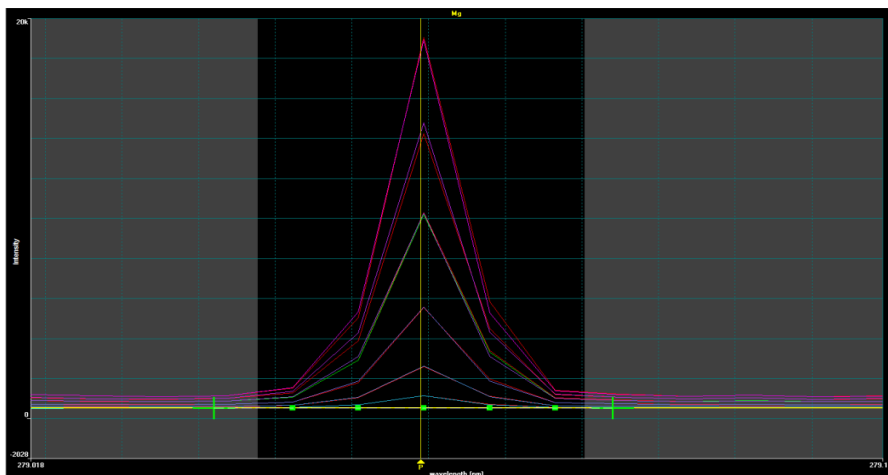
Fuente: elaboración propia, empleando Espectrofotómetro acoplado de plasma inducido ICP-OES 2012.

Figura 10. **Intensidad versus concentración magnesio**



Fuente: elaboración propia.

Figura 11. **Líneas espectrales de Mg (intensidad [ctas/s] vs longitud de onda [nm])**



Fuente: elaboración propia, empleando Espectrofotómetro acoplado de plasma inducido ICP-OES 2012.

Tabla XXI. **Coefficientes de determinación**

Elemento	R ²	Ecuación lineal determinada (y=mx+b)
Calcio (Ca)	0,9987	y=1 583,6x+3 784,9
Potasio (K)	0,9997	y=8 796,8x+7 713
Fósforo (P)	0,9987	y=275,01x+12,78
Magnesio (Mg)	0,9987	y=271,14x+305,39

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXII. **Evaluación parámetro de desempeño analítico**
linealidad del método

Parámetro	Criterio	Evaluación (aceptación o rechazo)
Rango de Trabajo (Linealidad)	OGA en su política para selección y validación de métodos de ensaño recomienda un coeficiente de determinación (R^2) mínimo de 0,98.	Se acepta, los R^2 determinados para los diferentes elementos evaluados son superiores a 0,98, las curvas de calibración muestran un comportamiento lineal y se ajustan a una ecuación lineal.

Fuente: elaboración propia.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Al evaluar los diferentes parámetros de desempeño del método Mehlich-3 con elementos extraíbles calcio, magnesio, potasio y fósforo en suelo utilizado por NaturAlab, se determinó que la metodología empleada es funcional para los propósitos que fue desarrollada, dado que cumple con los requisitos para validación o verificación de un método normalizado, demostrando que el laboratorio es competente para su uso, al haber sido aprobados los criterios de aceptación de exactitud, precisión, linealidad, límite de detección y límite de cuantificación.

La evaluación de exactitud del método indica la capacidad que este tiene para aproximarse al valor real del analito que se encuentra en la muestra analizada, esto se evaluó por medio del porcentaje de recuperación, utilizando material de referencia certificado (ISE 950), al observar los resultados tabla XIV y tabla XV se aprecia que todos los elementos determinados cumplen con el criterio de aceptación establecido por OGA e indica que el porcentaje de recuperación debe ser mayor a 90 por ciento de recuperación, y menor al 110 por ciento de recuperación, por lo tanto los resultados que NaturAlab reporta se establece son exactos.

Para la evaluación de precisión del método se analizó 10 muestras independientes utilizando muestras de suelo provenientes de material de referencia certificado (ISE 950), para establecer la repetibilidad del método, y se determinó el coeficiente de variación (% CV) de los resultados obtenidos (tabla XVI).

Para la interpretación de estos se utilizó como criterio de referencia lo establecido en la bibliografía Variación de análisis de suelo y foliar, criterios para interpretación agronómica de Floria Bertch (tabla XVII), en el caso de las muestras analizadas el coeficiente de variación para todos los elementos determinados permaneció inferior al 10 por ciento del coeficiente de variación (ver tabla XVI), y se determina que el método Mehlich-3 es preciso, que el laboratorio es competente para la reproducción de la técnica empleada, el coeficiente de variación presente en el método es atribuible al factor humano presente y a la incerteza instrumental.

Como parte de los parámetros de desempeño a evaluar para la verificación se incluyó el límite de determinación y el límite de cuantificación del método, donde el primero se reconoce proviene de la amplitud de la señal y el ruido de la línea de fondo del instrumento, es medible como 3 veces la desviación estándar de una serie de muestras blanco, para la verificación realizada se realizó la lectura de 10 muestras blancos.

El segundo (LOQ) corresponde al valor más pequeño que se puede cuantificar de forma confiable por el instrumento utilizado y se mide por medio de 10 veces la desviación estándar de una serie de muestras blanco, en ambos casos las muestras blanco se refiere a muestras que no contienen el analito a determinar pero que han sido tratadas bajo el proceso normal de una muestra común, conteniendo la matriz utilizada para la extracción de los elementos.

Siguiendo el criterio de aceptación indicado por OGA y las recomendaciones de la guía EURACHEM para validación y/o verificación de métodos, se puede establecer que los resultados del límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ), mostrados en la tabla XVIII son aceptables dado que los valores mínimos que cuantifica y reporta típicamente el laboratorio para

las muestras que procesa de forma habitual es superior a los valores límite determinados para cada elemento evaluado.

Por último se comprobó la linealidad del método, para esto se construyó curvas de calibración utilizando un rango de seis concentraciones distintas usando como punto de inicio una concentración cercana al LOQ determinado y como punto superior una concentración superior a la concentración máxima de nutriente presente típicamente en el cultivo de palma africana (*Elaeis guineensis*), los rangos se muestran en la tabla XXII, utilizando para la preparación de las muestras estándares de referencia certificados

Se procedió al análisis de los estándares haciendo uso del ICPS-OES por medio del cual se midió la intensidad de la radiación emitida, la cual se sabe es proporcional a la concentración del analito presente en la muestra analizada o leída (cada elemento describe una longitud de onda específico), y se graficó la intensidad versus la concentración para cada elemento evaluado, para observar si la curva descrita se comporta de forma lineal o no, lo cual fue comprobado de forma visual en las figuras 4, 6, 8 y 10, para cada curva se determinó que se ajustan a una ecuación de tendencia lineal.

Como criterio de aceptación de la linealidad del método se evaluó el coeficiente de determinación o R^2 , según indica OGA este debe ser mayor o igual al 0,99, en la tabla XXII se aprecia que el coeficiente de determinación para los modelos de los diferentes elementos determinados posee un R^2 superior al 0.99 por tanto se establece que el método Mehlich-3 utilizado por el laboratorio corresponde a un modelo lineal.

Debido a que todos los parámetros de desempeño estadísticos a evaluar cumplieron con los criterios de aceptación establecidos, se acepta la hipótesis

científica planteada porque se verifico que la técnica empleada por NaturAlab, método Mehlich-3, permite cuantificar los elementos fósforo, potasio, calcio y magnesio en suelo, de igual forma se da por aceptada la hipótesis alternativa planteada ya que las concentraciones medias de fósforo, potasio, calcio y magnesio determinadas haciendo uso del método Mehlich-3 reportadas en la tabla XIV, corresponden al valor de las concentraciones reportadas de fósforo, potasio, calcio y magnesio en el certificado de la muestra suelo ISE 950, por cumplir con los parámetros de exactitud y precisión, la variación entre el valor reportado por el certificado de la muestra y el determinado en el laboratorio empleando el método Mehlich-3 no se considera significativa.

6. LOGROS OBTENIDOS

- Actualización e implementación de documentación del sistema de gestión de calidad de NaturAlab involucrado para realización de validación o verificación de métodos analíticos.
- Verificación del método Mehlich-3 con elementos extraíbles calcio, magnesio, potasio y fósforo en suelo, demostrando que el laboratorio es apto para el manejo y reproducción de la técnica, cumpliendo con los requisitos descritos por la norma ISO 17025:2017 en sus secciones 7,2 Selección, verificación y validación de métodos, 7,5 Registros Técnicos y 7,7 Aseguramiento de la validez de los resultados, al igual que las políticas descritas por la oficina guatemalteca de acreditación (OGA) para la selección y validación de métodos de ensayo.
- El personal de NaturAlab culminó y aprobó el plan de capacitación en temas generales de química con enfoque en la aplicación que tienen dentro de sus actividades laborales diarias.

CONCLUSIONES

1. Se validó o verifico el método Mehlich-3 con elementos extraíbles calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo en suelo, con la aceptación y aprobación de los parámetros de desempeño analíticos planteados.
2. Para la evaluación de exactitud del método, el porcentaje de recuperación determinado para cada elemento fue superior al 90 % e inferior al 110 %, en la evaluación de la precisión el coeficiente de variación para cada elemento fue inferior al 10 %
3. El límite de detección y el límite de cuantificación determinados son inferiores al rango de trabajo de NaturAlab.
4. El método Mehlich-3 corresponde a un intervalo de trabajo lineal en los rangos normales de trabajo empleados por NaturAlab, en los cual se reportó coeficientes de determinación (R^2) superiores al 0,99 para cada elemento evaluado.
5. Se comprueba la hipótesis estadística alternativa dado que las concentraciones determinadas de fósforo, potasio, calcio y magnesio de la muestra de suelo ISE 950 por NaturAlab por medio de la metodología Mehlich-3 corresponde a lo indicado en el certificado de dicha muestra.

RECOMENDACIONES

1. Realizar una revisión anual de los documentos pertenecientes al SGC que están involucrados en la validación y/o verificación de métodos de ensayo para asegurar se encuentren actualizados.
2. Realizar validación o verificación del método Mehlich-3 por medio de la evaluación de los parámetros de desempeño analítico usando MRC por lo menos cada cuatro años siempre que no exista cambios significativos en el laboratorio (cambio de personal, remplazo de equipo que sea crítico para el desarrollo del método, alteraciones en la técnica de trabajo entre otros), de haber un cambio significativo en el laboratorio, deberá realizarse una validación o verificación del método previo a ser utilizado.
3. Hacer uso de muestras control utilizando material de referencia, de forma periódica y planificada a fin de poder detectar desviaciones en el método y realizar las correcciones necesarias para garantizar que los resultados obtenidos de las muestras analizadas son veraces.
4. Realizar investigación, revisión y comparación por lo menos una vez cada año sobre técnicas o metodologías nuevas para determinación de elementos calcio, magnesio, potasio y fósforo en suelo para asegurar a sus clientes que el laboratorio utiliza el método más reciente y adecuado.

BIBLIOGRAFÍA

1. BONOMELLI, Claudia. *Red-agrícola, nutrición*. [en línea]. <<http://www.redagricola.com/pe/69nálisis-tejidos-vegetales-herramienta-control-nutricional-frutales/>>. [Consulta: abril de 2019].
2. Comité Técnico ISO/TC 176. *Norma Técnica Internacional ISO/IEC 9000:2000 Sistemas de gestión de calidad- fundamentos y vocabulario*. 2a. ed. ISO, 2000. 42 p.
3. Eurolab España. P.P Morillas y colaboradores. *Guía Eurachem: la adecuación al uso de métodos analíticos – Una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. 1a ed. España: 2016. 66 p.
4. LAZOS MARTÍNEZ, Ruben J.; HERNÁNDEZ GUTIÉRREZ, Ignacio. *La validación de métodos: Un enfoque práctico*. 1a ed. México: Centro Nacional de Metrología. 2004. 5 p.
5. Norma Técnica Internacional ISO/IEC 17025:2017. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. 3a ed. Guatemala: ISO, 2017. 38 p.
6. Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito. *Glosario de términos sobre garantía de calidad y buenas prácticas de laboratorio*. 2a ed. New York: Naciones Unidas, 2012. 50 p.

7. Oficina Guatemalteca de Acreditación. *T-OGA-GEC-006 Criterios para la acreditación de laboratorios de ensayo y calibración*. 8a ed. Guatemala: OGA, 2019. 36 p.
8. _____. *T-OGA-GEC-016 Política de la selección y validación de métodos de ensayo*. 2a ed. Guatemala: OGA, 201. 34 p.
9. RAYMENT, George; LYONS, David. *Soil Chemical Methods*. 1a ed. *Australasia*: CSIRO Publishing, 2011. 482 p.
10. SANTACRUZ A., Libardo H. *Guaicaramo. II Seminario de nutrición vegetal en el cultivo de palma de aceite 2018*. [en línea]. <<https://www.grepalma.org/nombre-del-evento/ii-seminario-de-nutricion-vegetal-en-el-cultivo-de-palma-de-aceite-2018/>>. [Consulta: 06 de abril de 2019].
11. VÁSQUEZ FIGUEROA, Mayra Viviana; YÉPEZ REYES, Cristhian Israel. *Sistema de gestión de calidad ISO 17025 para laboratorio Jozalabsa*. Universidad de Guayaquil. [en línea]. <<http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/33200/1/TESIS%20MAYRA%20VASQUEZ%20%20CRISTHIAN%20YEPEZ%20MAYO%202017%20CD.pdf>>. [Consulta: 8 de abril de 2019].

APÉNDICES

Datos originales

Apéndice 1. Toma de datos para elementos extraídos

Muestra	P	K	Ca	Mg
	mg/kg	cmol+/kg	cmol+/kg	cmol+/kg
ISE 950 01	74	0,54	9,58	2,72
ISE 950 02	69	0,55	9,63	2,81
ISE 950 03	81	0,55	9,76	2,79
ISE 950 04	90	0,55	9,67	2,78
ISE 950 05	66	0,55	9,64	2,82
ISE 950 06	66	0,55	9,52	2,81
ISE 950 07	70	0,56	9,66	2,84
ISE 950 08	87	0,54	9,47	2,77
ISE 950 09	81	0,56	9,66	2,85
ISE 950 10	74	0,55	9,59	2,79

Fuente: elaboración propia, empleando Word.

Apéndice 2. Toma de datos para lectura de blancos

BLANCO	P	P (Bk react)	Ca	Ca (Bk react)	K	K (Bk react)	Mg	Mg (Bk react)
	mg/kg		cmol+/kg					
Blanco 1	0	0	0,06	0,02	0,03	0	0,03	0,01
Blanco 2	-1	0	0,05	0,01	0,03	0	0,02	0
Blanco 3	0	0	0,04	0	0,02	0	0,01	0
Blanco 4	0	1	0,05	0,01	0,02	0	0,02	0
Blanco 5	0	1	0,04	0	0,02	0	0,02	0
Blanco 6	1	0	0,05	0,01	0,02	0	0,02	0
Blanco 7	0	0	0,07	0,03	0,03	0	0,02	0,01
Blanco 8	0	0	0,2	0,15	0,03	0	0,1	0,08

Continuación del apéndice 2.

Blanco 9	0	1	0,06	0,02	0,03	0	0,02	0,01
Blanco 10	0	0	0,07	0,03	0,04	0,01	0,02	0

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 3. Estándar de calibración

ST	concentración [mg/L]			
	Ca	Mg	K	P
Blanco	0	0	0	0
Estándar 1	10	3	2,5	0,6
Estándar 2	25	10	10	2
Estándar 3	50	25	30	4
Estándar 4	100	50	50	6
Estándar 5	150	75	70	8
Estándar 6	200	100	90	10

Fuente: elaboración propia.

Datos calculados

Apéndice 4. Cálculo exactitud y precisión

Muestra	mg/kg	cmol+/kg		
	P	K	Ca	Mg
ISE 950 01	74	0,54	9,58	2,72
ISE 950 02	69	0,55	9,63	2,81
ISE 950 03	--	0,55	9,76	2,79
ISE 950 04	--	0,55	9,67	2,78
ISE 950 05	66	0,55	9,64	2,82
ISE 950 06	66	0,55	9,52	2,81

Continuación del apéndice 4.

ISE 950 07	70	0,56	9,66	2,84
ISE 950 08	--	0,54	9,47	2,77
ISE 950 09	--	0,56	9,66	2,85
ISE 950 10	74	0,55	9,59	2,79
MEDIA MRC ISE 950	70	0,54	9,6	2,67
MEDIA	69,83	0,55	9,62	2,80
%RECUPERACIÓN	99,76	101,85	100,19	104,79
%CV	5,16	1,21	2,32	2,81

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 5. **Calculó LOD y LOQ**

BLANCO	mg/kg		cmol+/kg					
	P	P (Bk react)	Ca	Ca (Bk react)	K	K (Bk react)	Mg	Mg (Bk react)
BK01	0	0	0,06	0,02	0,03	0	0,03	0,01
BK02	-1	0	0,05	0,01	0,03	0	0,02	0
BK03	0	0	0,04	0	0,02	0	0,01	0
BK04	0	1	0,05	0,01	0,02	0	0,02	0
BK05	0	1	0,04	0	0,02	0	0,02	0
BK06	1	0	0,05	0,01	0,02	0	0,02	0
BK07	0	0	0,07	0,03	0,03	0	0,02	0,01
BK08	0	0	0,2	0,15	0,03	0	0,1	0,08
BK09	0	1	0,06	0,02	0,03	0	0,02	0,01
BK10	0	0	0,07	0,03	0,04	0,01	0,02	0
PROMEDIO	0	0,3	0,069	0,028	0,027	0,001	0,028	0,011
Desviación (S ₀)	0,447	0,458	0,045	0,042	0,006	0,003	0,024	0,023
LOD (3S ₀)	1,342	1,375	0,134	0,126	0,019	0,009	0,073	0,070
LOQ (10S ₀)	4,472	4,583	0,448	0,419	0,064	0,030	0,244	0,234

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 6. **Calculó R² y datos para graficar linealidad**

Calcio (Ca)			
Muestra	C [mg/L]	C [cmol+/kg]	Intensidad
Blanco	0	0	0
ST 1	10	0,5	17 303,9908
ST 2	25	1,25	44 166,729 3
ST 3	50	2,5	86 528.183 7
ST 4	100	5	164 344,033
ST 5	150	7,5	247 440,62
ST 6	200	10	313 963,398
R ²	0,998 7		
Potasio (K)			
Muestra	C [mg/L]	C [cmol+/kg]	Intensidad
Blanco	0	0	0
ST 1	2,5	0,064	15 860,629 5
ST 2	10	0,256	74 588,889 7
ST 3	30	0,768	252 765,083
ST 4	50	1,28	429 124,717
ST 5	70	1,792	605 374,872
ST 6	90	2,304	789 481,588
R ²	0,999 7		
Fósforo (P)			
Muestra	C [mg/L]	C [cmol+/kg]	Intensidad
Blanco	0	0	0
ST 1	0,6	6	161,058 932
ST 2	2	20	547,953 604
ST 3	4	40	1 138,916 44
ST 4	6	60	1 705,060 52
ST 5	8	80	2 251,836 97
ST 6	10	100	2 699,797 09
R ²	0,998 7		
Magnesio (Mg)			
Muestra	C [mg/L]	C [cmol+/kg]	Intensidad
Blanco	0	0	0
ST 1	3	0,249 9	882,869 411
ST2	10	0,833	3 051,206 91
ST 3	25	2,082 5	7 357,005 84

Continuación del apéndice 6.

ST4	50	4,165	14 296,1296
ST5	75	6,2475	20 967,311 6
ST6	100	8,33	26 893,151 6
R ²	0,998 8		

Fuente: elaboración propia.

Programación propuesta para realizar verificación del método, cumpliendo con los formatos de control siguiendo el SGC del laboratorio.

Apéndice 7. Cronograma para verificación Mehlich-3

Método: Mehlich-3 elementos extraíbles Ca, Mg, K y P

Código: I-S-0004

Objetivo: Programar las actividades necesarias para poder verificar que el método Mehlich-3 sea funcional y cumple con los requisitos técnicos del sistema de gestión de calidad del laboratorio, con base a la norma ISO 17025:2017, requisito 7.

Alcance: Aplica a la determinación de los elementos calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y fósforo (P) en suelo por ICP-OES

Fechas Programadas				
Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Investigación de parámetros de desempeño a evaluar	Discusión de parámetros de desempeño a evaluar	Evaluar disponibilidad de insumos	Determinación de Límite de Detección y Cuantificación Evaluación de exactitud y repetibilidad	Preparación de curvas de calibración y muestras de material certificado suelo Evaluación de linealidad y rango de trabajo lineal
Fechas Programadas				
Día 6	Día 7	Día 8	Día 9	Día 10
Análisis y discusión de resultado	Análisis estadístico y discusión de resultados	Conclusiones	Reevaluación de parámetros (si aplicará)	Conclusiones finales, elaboración y presentación de informe de declaración de validación y/o verificación de métodos (F-G-0062)

FORMATO NO OFICIAL DEL LABORATORIO

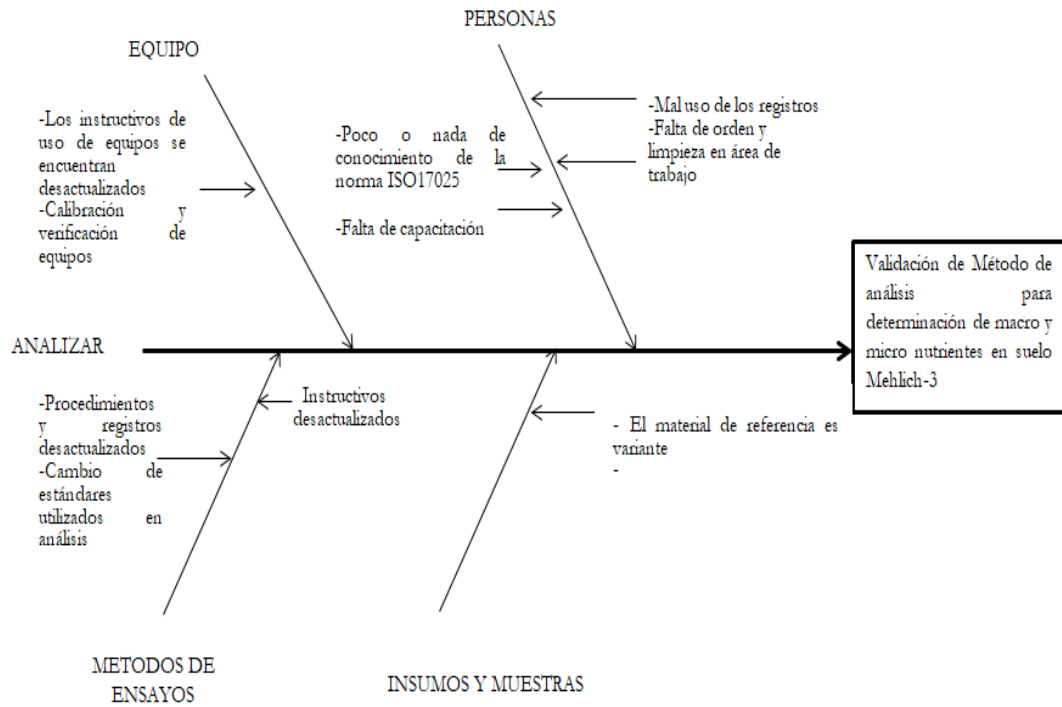
Fuente: elaboración propia, con base en registros del sistema de gestión de calidad.

Apéndice 8. **Tabla de requisitos académicos**

Licenciatura en Ingeniería Química	Área de Química	Química III
		Química IV
		Análisis Cualitativo
		Análisis Cuantitativo
	Área de Fisicoquímica	Técnicas de estudio y de investigación
		Fisicoquímica 2
		Laboratorio de Fisicoquímica 2
	Área de Especialización	Cinetica de procesos químicos
		Procesos Químicos Industriales
	Área de Ciencias Básicas y Complementarias	Estadística 1
		Seminario Investigación EPS

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 9. Diagrama de causa y efecto NaturAlab



Fuente: elaboración propia.


Apéndice 10. Longitud de onda utilizados en ICP-OES longitud de onda

Elemento	Longitud (nm)
Ca	315,887
Mg	279,072
K	766,476
P	178,221

Fuente: elaboración propia.


ANEXOS

Anexo 1. **Certificado de análisis material de referencia: ISE
Sample 950**




WAGENINGEN EVALUATING PROGRAMS
FOR ANALYTICAL LABORATORIES

Certificate of Analysis



International Soil-Analytical Exchange

REFERENCE MATERIAL
ISE sample 950



WAGENINGEN UNIVERSITY
ENVIRONMENTAL SCIENCES

Continuación del anexo 1.



Certificate of Analysis ISE 950



General Information

In this report an overview is given of analytical data for this sample collected in our proficiency testing program. The consensus values are calculated using a robust statistical model. With this NDA model mean and standard deviation are calculated using all reported data when at least 8 results are left after removal of reported 'lower than' (<) and 0 (= zero) values. No outliers are removed.

This report is divided into three sections: Consensus Values, Indicative Values and Values for Information. The division is made on the reliability of the data. Consensus Values are based on at least 16 results while the coefficient of variation is smaller than 25 %. Indicative Values are based on at least 8 and less than 16 results or a coefficient of variation between 25 % and 50 %. Other values, based on less than 8 results or a coefficient of variation higher than 50 %, are given for information only.

In the section with Consensus Values the following parameters are given: mean, standard deviation, coefficient of variation, number of results, median and MAD (Median of Absolute Deviation). The confidence limits (at 95 % probability) are calculated for these determinands.

In the section with Indicative Values the following parameters are given: mean, standard deviation, coefficient of variation, number of results, median and MAD.

In the section with Information Values the following parameters are given: median, MAD and number of results. For determinands which have at least 5 results reported as smaller than (<) the median of these 'smaller than results' is calculated. In some cases this median of '<' values is much smaller than median and mean of the Indicative values. This may be caused by a too optimistic (too low) value for the detection limit reported by a (small) majority of participating laboratories who report '<' values.

Sample information

WEPAL reference materials are from natural sources only. There is no spiking, mixing or other alterations of the samples. ISE samples are dried at 40 °C and milled to pass a 0.5 mm sieve.

This ISE sample 950 of Sandy Soil from Tanzania is prepared for the WEPAL proficiency programs. The sample is used in 3 periods (or rounds). The results on which the values in this report are based were taken from the periods given in the following table.

Year	Period	Number
1997	3	3
2000	2	1
2001	4	4

Continuación del anexo 1.

ISE		Consensus Values ISE 950										IEPA	
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits		95 % confidence limits			
Method: Real totals													
Al	g/kg	81.9	2.08	2.5	72	82.0	1.47	81.4	-	82.3	-	82.3	
Ba	mg/kg	894	35.6	4.0	56	898	24.0	885	-	904	-	904	
Ca	g/kg	20.2	0.95	4.7	77	20.0	0.68	19.96	-	20.39	-	20.39	
Ce	mg/kg	82.3	5.52	6.7	17	81.0	3.94	79.5	-	85.1	-	85.1	
Co	mg/kg	18.5	1.67	9.0	48	18.9	1.15	18.1	-	19.0	-	19.0	
Cr	mg/kg	108	14.3	13.3	73	107	10.0	104.3	-	111.0	-	111.0	
Cu	mg/kg	28.3	4.22	14.9	71	28.1	2.90	27.3	-	29.2	-	29.2	
Fe	g/kg	38.2	1.43	3.8	77	38.2	1.00	37.86	-	38.51	-	38.51	
Ga	mg/kg	18.7	1.43	7.6	31	19.0	1.00	18.2	-	19.3	-	19.3	
K	mg/kg	19900	720	3.6	73	19900	490	19770	-	20110	-	20110	
La	mg/kg	42.7	6.07	14.2	23	43.3	4.00	40.1	-	45.4	-	45.4	
Li	mg/kg	12.8	2.69	21.0	18	13.2	1.94	11.4	-	14.1	-	14.1	
Mg	mg/kg	10400	510	4.9	76	10300	350	10240	-	10470	-	10470	
Mn	mg/kg	664	38.3	5.8	77	663	26.0	656	-	673	-	673	
N - elementary	g/kg	1.14	0.077	6.8	46	1.14	0.050	1.114	-	1.160	-	1.160	
Ni	mg/kg	20600	1060	5.2	62	20600	730	20310	-	20850	-	20850	
Nb	mg/kg	12.0	2.15	17.9	21	12.3	1.40	11.0	-	12.9	-	12.9	
Ni	mg/kg	44.3	4.59	10.4	66	44.2	3.20	43.2	-	45.4	-	45.4	
P	mg/kg	872	73.2	8.4	73	861	49.0	855	-	889	-	889	
Pb	mg/kg	16.0	2.67	16.7	60	16.0	1.85	15.3	-	16.6	-	16.6	
Rb	mg/kg	87.0	5.65	6.5	45	87.0	3.90	85.3	-	88.7	-	88.7	
Sc	mg/kg	13.8	1.16	8.4	16	13.9	0.80	13.2	-	14.4	-	14.4	
Si	g/kg	289	4.9	1.7	50	288	3.5	287.7	-	290.5	-	290.5	
Sr	mg/kg	344	15.6	4.6	57	344	10.0	339	-	348	-	348	
Th	mg/kg	9.65	1.534	15.9	19	9.90	1.100	8.91	-	10.4	-	10.4	
Ti	mg/kg	4320	180	4.2	54	4300	116	4270	-	4370	-	4370	
V	mg/kg	92.5	5.89	6.4	49	93.0	4.00	90.8	-	94.2	-	94.2	
Y	mg/kg	21.2	3.64	17.2	39	21.0	2.50	20.0	-	22.4	-	22.4	
Zn	mg/kg	63.0	4.90	7.8	72	63.1	3.30	61.9	-	64.2	-	64.2	
Zr	mg/kg	388	47.8	12.3	40	383	32.5	373	-	403	-	403	
Method: Acid extractable (So-called totals)													
Al	g/kg	23.8	2.66	11.2	144	23.6	1.80	23.3	-	24.2	-	24.2	
Ba	mg/kg	195	14.7	7.6	101	195	10.0	192.3	-	198.1	-	198.1	
Be	mg/kg	0.663	0.0745	11.2	45	0.660	0.0500	0.640	-	0.685	-	0.685	
Ca	g/kg	4.04	0.701	17.3	180	4.06	0.495	3.94	-	4.15	-	4.15	

ISE		Consensus Values ISE 950										95 % confidence limits	
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	
Method: Acid extractable (So-called totals)													
Co	mg/kg	15.7	1.89	12.0	165	15.7	1.30	15.43 - 16.02	15.43 - 16.02	15.43 - 16.02	15.43 - 16.02	15.43 - 16.02	
Cr	mg/kg	63.2	8.00	12.7	276	63.0	5.50	62.2 - 64.1	62.2 - 64.1	62.2 - 64.1	62.2 - 64.1	62.2 - 64.1	
Cu	mg/kg	35.0	2.21	8.8	301	35.0	1.50	24.76 - 25.26	24.76 - 25.26	24.76 - 25.26	24.76 - 25.26	24.76 - 25.26	
Fe	g/kg	26.8	2.63	9.8	229	26.7	1.80	26.41 - 27.10	26.41 - 27.10	26.41 - 27.10	26.41 - 27.10	26.41 - 27.10	
K	mg/kg	5130	432	8.4	157	5150	300	5070 - 5200	5070 - 5200	5070 - 5200	5070 - 5200	5070 - 5200	
Li	mg/kg	9.48	1.875	19.8	37	9.72	1.280	8.85 - 10.1	8.85 - 10.1	8.85 - 10.1	8.85 - 10.1	8.85 - 10.1	
Mg	mg/kg	6070	406	6.7	181	6060	278	6010 - 6130	6010 - 6130	6010 - 6130	6010 - 6130	6010 - 6130	
Mn	mg/kg	444	38.7	8.7	239	447	26.0	440 - 449	440 - 449	440 - 449	440 - 449	440 - 449	
Ni	g/kg	1.11	0.101	9.1	147	1.11	0.070	1.090 - 1.122	1.090 - 1.122	1.090 - 1.122	1.090 - 1.122	1.090 - 1.122	
Ni	mg/kg	32.9	3.03	9.2	282	33.0	2.05	32.56 - 33.27	32.56 - 33.27	32.56 - 33.27	32.56 - 33.27	32.56 - 33.27	
P	mg/kg	781	52.8	6.8	191	780	36.0	773 - 788	773 - 788	773 - 788	773 - 788	773 - 788	
S	mg/kg	187	31.1	16.6	102	190	21.5	181 - 193	181 - 193	181 - 193	181 - 193	181 - 193	
Sr	mg/kg	32.0	3.31	10.4	62	32.3	2.25	31.1 - 32.8	31.1 - 32.8	31.1 - 32.8	31.1 - 32.8	31.1 - 32.8	
Ti	mg/kg	1550	271	17.5	43	1510	181	1470 - 1630	1470 - 1630	1470 - 1630	1470 - 1630	1470 - 1630	
Y	mg/kg	58.4	6.17	10.6	94	58.2	4.05	57.1 - 59.6	57.1 - 59.6	57.1 - 59.6	57.1 - 59.6	57.1 - 59.6	
Zn	mg/kg	47.6	5.12	10.8	309	47.7	3.50	47.0 - 48.2	47.0 - 48.2	47.0 - 48.2	47.0 - 48.2	47.0 - 48.2	
Method: Extraction with boiling 2M HNO3													
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	
Co	mg/kg	13.2	1.17	8.8	67	13.1	0.80	12.93 - 13.50	12.93 - 13.50	12.93 - 13.50	12.93 - 13.50	12.93 - 13.50	
Cr	mg/kg	43.5	3.21	7.4	75	43.5	2.20	42.8 - 44.3	42.8 - 44.3	42.8 - 44.3	42.8 - 44.3	42.8 - 44.3	
Cu	mg/kg	18.4	1.18	6.4	74	18.3	0.80	18.13 - 18.68	18.13 - 18.68	18.13 - 18.68	18.13 - 18.68	18.13 - 18.68	
Hg	µg/kg	18.7	2.76	14.8	44	19.0	2.00	17.9 - 19.5	17.9 - 19.5	17.9 - 19.5	17.9 - 19.5	17.9 - 19.5	
Mo	mg/kg	0.109	0.0142	13.0	22	0.110	0.0100	0.103 - 0.115	0.103 - 0.115	0.103 - 0.115	0.103 - 0.115	0.103 - 0.115	
Ni	mg/kg	24.9	2.12	8.5	75	24.7	1.40	24.4 - 25.4	24.4 - 25.4	24.4 - 25.4	24.4 - 25.4	24.4 - 25.4	
Pb	mg/kg	5.90	1.008	17.1	73	5.99	0.690	5.66 - 6.13	5.66 - 6.13	5.66 - 6.13	5.66 - 6.13	5.66 - 6.13	
Ti	mg/kg	0.247	0.0281	11.4	27	0.240	0.0200	0.236 - 0.258	0.236 - 0.258	0.236 - 0.258	0.236 - 0.258	0.236 - 0.258	
Zn	mg/kg	39.6	2.81	7.1	74	39.7	1.95	38.9 - 40.2	38.9 - 40.2	38.9 - 40.2	38.9 - 40.2	38.9 - 40.2	
Method: Extraction with 0.1M NaNO3													
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	
Ni	µg/kg	31.6	3.59	11.4	24	32.0	2.40	30.0 - 33.1	30.0 - 33.1	30.0 - 33.1	30.0 - 33.1	30.0 - 33.1	
Method: Extraction with 0.01M CaCl2 1:10													
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	95 % confidence limits	
K	mg/kg	118	9.7	8.2	43	119	6.6	114.8 - 120.5	114.8 - 120.5	114.8 - 120.5	114.8 - 120.5	114.8 - 120.5	
Mg	mg/kg	265	13.3	5.0	49	262	9.5	261.6 - 269.3	261.6 - 269.3	261.6 - 269.3	261.6 - 269.3	261.6 - 269.3	

Continuación del anexo 1.

ISE		Consensus Values ISE 950							SEPA
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	
Method: Extraction with 0.01M CaCl2 1:10									
Mn	mg/kg	35.4	3.45	9.7	16	35.0	2.43	33.6 - 37.2	
N - NH4 (as N)	mg/kg	9.15	1.278	14.0	47	9.10	0.900	8.78 - 9.53	
N - NO3 (as N)	mg/kg	19.1	3.37	17.6	50	18.7	2.38	18.1 - 20.1	
Na	mg/kg	21.8	2.43	11.2	27	22.0	1.70	20.8 - 22.7	
P	mg/kg	1.58	0.309	19.6	37	1.56	0.220	1.48 - 1.68	
Method: Soil characteristics									
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	
C - org others (W&B a.o.)	g/kg	17.0	2.50	14.7	49	17.0	1.75	16.2 - 17.7	
EC-SC (ISO 11265)	mS/m	13.3	3.09	23.2	71	13.3	2.20	12.6 - 14.1	
Fraction < 2 µm	%	16.0	2.47	15.4	77	15.6	1.70	15.4 - 16.5	
Fraction < 63 µm	%	43.6	8.62	19.6	33	43.5	5.70	40.6 - 46.7	
Fraction > 63 µm	%	51.9	5.63	10.9	21	52.3	3.94	49.3 - 54.4	
Org.matter (L.O.I.)	%	5.04	0.788	15.2	120	5.00	0.500	4.90 - 5.18	
pH - CaCl2	...	5.31	0.145	2.7	126	5.30	0.100	5.282 - 5.333	
pH - H2O	...	5.84	0.221	3.8	215	5.85	0.150	5.811 - 5.870	
pH - KCl	...	5.14	0.162	3.1	153	5.15	0.110	5.113 - 5.164	
TC=Total C (org.+inorg.)	g/kg	16.3	0.56	3.1	47	16.3	0.40	16.18 - 16.51	
TOC=Total Org. C	g/kg	17.9	0.89	5.0	41	17.9	0.60	17.66 - 18.23	
Method: Fluoride (Swiss standard procedure)									
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	
F - Total	mg/kg	357	34.3	9.6	23	359	23.2	342 - 372	
Method: Pot. CEC using 1M NH4-acetate at pH=7									
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	
Ca	cmol+/kg	9.05	2.176	24.0	122	9.05	1.480	8.66 - 9.44	
CEC	cmol+/kg	15.6	2.72	17.4	77	15.4	1.80	15.0 - 16.3	
K	cmol+/kg	0.348	0.0521	9.5	126	0.345	0.0350	0.339 - 0.357	
Mg	cmol+/kg	2.69	0.449	16.7	126	2.69	0.315	2.61 - 2.77	
Method: Act. CEC using 0.1M BaCl2 (UNEP-UN/IEC 91065A)									
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits	
Ca	cmol+/kg	10.6	1.05	10.0	16	10.3	0.76	10.0 - 11.1	
Mg	cmol+/kg	2.92	0.261	9.0	16	2.99	0.185	2.78 - 3.06	

Continuación del anexo 1.

Method: Mehlich-3		Consensus Values ISE 950						
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	95 % confidence limits
Ca	mg/kg	1920	134	7.0	17	1930	89	1850 - 1990
K	mg/kg	212	7.8	3.7	17	213	5.0	207.9 - 215.9
Mg	mg/kg	334	19.3	5.8	17	332	13.0	324 - 344
P	mg/kg	69.8	6.84	9.8	21	70.0	5.00	66.7 - 72.9



Continuación del anexo 1.



		Indicative Values ISE 950										Results smaller than (<)	
		Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	Median of <	N				
Method: Real totals													
Element	Unit												
Be	mg/kg	1.58	0.244	15.5	13	1.60	0.160						
Br	mg/kg	6.68	0.776	11.6	14	6.70	0.530						
C - elementary		18.7	0.50	2.7	14	18.7	0.35						
F	g/kg	417	51.1	12.3	13	428	35.0						
Hg	µg/kg	21.0	6.28	29.9	34	20.0	-	1000.0	5				
S	mg/kg	323	110.8	34.3	45	314	78.0						
Sn	mg/kg	2.44	1.040	42.6	17	2.60	0.700	1.00	7				
Tl	mg/kg	0.410	0.0212	5.2	8	0.405	0.0150						
U	mg/kg	1.39	0.554	39.9	15	1.40	0.400						
Method: Acid extractable (So-called totals)													
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	Median of <	N				
Mo	mg/kg	0.472	0.1733	36.7	40	0.505	0.1250	1.500	61				
Na	mg/kg	199	64.4	32.3	134	202	44.0						
Pb	mg/kg	6.73	2.620	38.9	233	7.00	1.800	10.00	53				
Sc	mg/kg	6.28	0.636	10.1	8	6.27	0.440						
Se	mg/kg	0.296	0.0847	28.6	40	0.310	0.0600	2.000	42				
Tl	mg/kg	0.242	0.0663	27.4	23	0.250	0.0500	1.500	6				
U	mg/kg	0.710	0.0404	5.7	9	0.720	0.0300						
Y	mg/kg	10.2	0.92	9.1	8	10.1	0.65						
Method: Extraction with boiling 2M HNO3													
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	Median of <	N				
Cd	mg/kg	0.0345	0.0134	38.9	32	0.0400	0.0100	0.0500	41				
Method: Extraction with 0.1M NaNO3													
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	Median of <	N				
Zn	µg/kg	51.0	22.78	44.6	19	52.0	16.00	50.0	18				
Method: Extraction with 0.01M CaCl2 1:10													
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	Median of <	N				
Fe	mg/kg	0.368	0.1594	43.3	12	0.420	0.1100						
N total soluble	mg/kg	35.7	3.75	10.5	15	36.0	2.80						

ISE		Indicative Values ISE 950									
Method: Soil characteristics											
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD				
Fraction < 16 µm	%	21.4	8.91	41.7	8	23.3	6.25				
Method: Digestion with conc. HNO ₃ + conc. HCl + H ₂ O ₂ (UNEP-JUNEC 91075A)											
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD				
Cu	mg/kg	24.1	5.46	22.7	8	23.3	3.85				
K	mg/kg	4940	983	19.9	8	4750	711				
Mg	mg/kg	5810	469	8.1	9	5700	340				
Mn	mg/kg	431	5.1	1.2	8	431	4.0				
Zn	mg/kg	49.0	1.46	3.0	8	48.8	1.00				
Method: Pot. CEC using 1M NH ₄ -acetate at pH=7											
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD				
Na	cmol+/kg	0.130	0.0578	44.6	101	0.130	0.0400				
Method: Pot. CEC using 1M or 0.1M BaCl ₂ -TEA at pH=8.1 (ISO 13536 OR BZE)											
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD				
CEC	cmol+/kg	20.1	3.92	19.5	9	20.9	2.79				
Method: Pot. CEC using 1M NH ₄ Cl (BZE)											
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD				
CEC	cmol+/kg	15.7	0.80	5.1	8	15.8	0.61				
K	cmol+/kg	0.560	0.0288	5.3	13	0.570	0.0200				
Mg	cmol+/kg	2.18	1.021	46.7	14	2.28	0.730				
Na	cmol+/kg	0.103	0.0086	8.3	10	0.105	0.0050				
Method: Act. CEC using 0.01M BaCl ₂ (ISO 11260)											
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD				
Ca	cmol+/kg	10.7	1.20	11.3	10	10.5	0.85				
CEC	cmol+/kg	14.3	1.43	10.0	9	14.6	0.90				
K	cmol+/kg	0.597	0.1568	26.3	9	0.630	0.1100				
Mg	cmol+/kg	2.58	0.428	16.6	10	2.62	0.300				
Method: Act. CEC using 0.1M BaCl ₂ (UNEP-JUNEC 91065A)											
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD				
CEC	cmol+/kg	14.6	1.15	7.9	12	14.6	0.78				
K	cmol+/kg	0.475	0.0574	12.1	15	0.470	0.0400				
Mn	cmol+/kg	0.242	0.0208	8.6	12	0.240	0.0150				

Continuación del anexo 1.

ISE		Indicative Values ISE 950							EPA	
Element	Unit	Mean	Std.Dev.	CV %	N	Median	MAD	Element	Unit	
Method: Act. CEC using 0.1M BaCl2 (UNEP-JUNEC 91065A)										
Na	cmol+/kg	0.101	0.0417	41.0	15	0.110	0.0300			
Method: Act. CEC using cobalthexamine (AFNOR INF 31 130)										
Ca	cmol+/kg	10.3	0.47	4.6	10	10.3	0.32			
CEC	cmol+/kg	14.3	1.20	8.4	13	14.2	0.80			
K	cmol+/kg	0.550	0.0561	10.2	10	0.565	0.0400			
Mg	cmol+/kg	2.95	0.151	5.1	10	2.98	0.095			
Method: Mehlich-3										
Cu	mg/kg	2.86	0.291	10.2	9	2.80	0.200			
Fe	mg/kg	315	61.7	19.6	9	295	40.0			
Mn	mg/kg	74.0	6.22	8.4	9	73.5	4.40			
Zn	mg/kg	3.80	0.134	3.5	9	3.80	0.100			
Method: Extraction with Ca-lactate (VDLÜFA, Germany)										
K	mg/kg	188	21.6	11.5	13	184	15.0			
P	mg/kg	40.3	6.27	15.6	11	39.2	4.40			
Method: Water soluble 1:10 (w/v) (EN-12457-4)										
F	mg/kg	2.79	0.900	32.3	20	2.79	0.610	Results smaller than (<)		
								Median of <	6	
								2.25		
Method: Phosphorus and related analysis										
P - Bray (as P)	mg/kg	53.8	15.66	29.1	50	54.6	10.50			
P - Olsen (as P)	mg/kg	27.5	7.57	27.6	70	27.8	5.10			

Continuación del anexo 1.

Method: Real totals		ISE 950	
Element	Unit	Median	MAD
Ag	mg/kg	0.200	0.1100
As	mg/kg	1.45	1.050
B	mg/kg	17.0	8.50
Bi	mg/kg	7.00	6.960
Cd	mg/kg	0.1050	0.0400
I	mg/kg	87.4	80.65
Mo	mg/kg	1.90	1.100
Nd	mg/kg	30.1	3.15
Pt	mg/kg	0.860	-
Sb	mg/kg	0.600	0.5300
Se	mg/kg	1.000	0.8000

Method: Acid extractable (So-called totals)		ISE 950	
Element	Unit	Median	MAD
Ag	mg/kg	0.0500	0.0100
As	mg/kg	0.525	0.3250
B	mg/kg	3.13	1.760
Bi	mg/kg	0.0500	0.0300
Cd	mg/kg	0.0700	0.0300
Ce	mg/kg	76.1	-
F	mg/kg	18.2	5.80
Ga	mg/kg	32.7	1.60
Hg	µg/kg	20.0	-
I	mg/kg	2.32	-
La	mg/kg	29.5	2.40
Nb	mg/kg	5.20	-
Nd	mg/kg	31.1	-
Rb	mg/kg	47.1	3.50
Sb	mg/kg	0.0400	0.0200
Si	g/kg	0.365	0.2100
Sn	mg/kg	3.52	2.560
Th	mg/kg	8.16	-
Zr	mg/kg	2.57	0.730

Informative Values		Results smaller than (<)	
Element	N	Median of <	N
Ag	13	0.400	6
As	22	5.00	19
B	9	2.15	6
Bi	3	0.4000	17
Cd	22	2.00	7
I	2	1.000	12
Mo	19	1.000	6
Nd	6	1.000	6
Pt	1	1.000	6
Sb	9	1.000	6
Se	9	1.000	6


Informative Values		Results smaller than (<)	
Element	N	Median of <	N
Ag	3	1.0000	18
As	106	3.000	92
B	40	2.00	22
Bi	8	0.3750	148
Cd	107	0.3750	148
Ce	1	0.3750	148
F	2	0.3750	148
Ga	3	0.3750	148
Hg	95	100.0	84
I	1	100.0	84
La	5	100.0	84
Nb	1	100.0	84
Nd	1	100.0	84
Rb	4	100.0	84
Sb	17	100.0	84
Si	6	100.0	84
Sn	26	100.0	84
Th	1	100.0	84
Zr	5	100.0	84

Continuación del anexo 1.

ISE		Informative Values		ISE 950	
Method: Extraction with 0.1M NaNO3					
Element	Unit	Median	MAD	N	Results smaller than (<)
Cd	µg/kg	0.750	0.3500	5	Median of <
Cu	µg/kg	21.0	8.10	6	5.000
Pb	µg/kg	30.5	0.18	2	50.0
					25.0
					35
Method: Extraction with 0.01M CaCl2 1:10					
Element	Unit	Median	MAD	N	
B	µg/kg	0.370	-	1	
Cd	µg/kg	300	-	1	
Co	µg/kg	100.0	-	1	
Cr	µg/kg	100.0	-	1	
Cu	µg/kg	300	108.0	7	
Ni	µg/kg	100	99.7	2	
SO4	mg/kg	127	12.0	5	
Zn	µg/kg	189	144.0	12	
Method: Extraction with 1M NH4NO3 1:2.5 (w/v) (DIN 19730)					
Element	Unit	Median	MAD	N	Results smaller than (<)
As	µg/kg	-	-	0	Median of <
Cd	µg/kg	140	-	1	5.00
Cr	µg/kg	-	-	0	2.00
Cu	µg/kg	17.4	3.20	3	7.50
Ni	µg/kg	95.7	7.55	6	
Pb	µg/kg	-	-	0	
Tl	µg/kg	1.50	0.020	3	15.0
Zn	µg/kg	143	29.0	7	
Method: Soil characteristics					
Element	Unit	Median	MAD	N	Results smaller than (<)
TIC=Tot.Inorg C(CaCO3)	%	0.520	0.3950	36	Median of <
					0.500
Method: Other determinations					
Element	Unit	Median	MAD	N	Results smaller than (<)
B - Hot water	mg/kg	0.670	0.3400	9	Median of <
CN - Free	mg/kg	-	-	0	1.000
CN - Total	mg/kg	0.920	0.3200	10	1.000
					13

ISE		Informative Values		ISE 950	
Method: Digestion with conc. HNO3 + conc. HCl + H2O2 (UNEP-UN/EC 91075A)					
Element	Unit	Median	MAD	N	
Al	g/kg	21.3	4.60	6	
B	mg/kg	5.50	0.800	4	
Ba	mg/kg	203	-	1	
Ca	g/kg	3.94	0.360	7	
Cd	mg/kg	0.600	0.4100	4	
Co	mg/kg	16.9	1.15	2	
Cr	mg/kg	53.8	3.75	4	
Fe	g/kg	26.0	1.50	7	
Hg	mg/kg	0.100	-	1	
Na	mg/kg	154	49.2	5	
Ni	mg/kg	33.0	3.00	3	
P	mg/kg	820	40.0	7	
Pb	mg/kg	12.1	7.05	2	
S	mg/kg	173	14.0	4	
V	mg/kg	29.4	-	1	
Method: Pot. CEC using 1M NH4-acetate at pH=7					
Element	Unit	Median	MAD	N	
Al	cmol+/kg	0.0300	0.0200	2	
Method: Pot. CEC using 1M or 0.1M BaCl2-TEA at pH=8.1 (ISO 13536 OR BZE)					
Element	Unit	Median	MAD	N	
Al	cmol+/kg	0.0100	-	1	
Ca	cmol+/kg	11.3	0.58	3	
K	cmol+/kg	0.770	-	3	
Mg	cmol+/kg	3.15	0.110	3	
Na	cmol+/kg	0.610	0.5100	3	
Method: Pot. CEC using 1M NH4Cl (BZE)					
Element	Unit	Median	MAD	N	
Al	cmol+/kg	0.0200	0.0100	4	
Ca	cmol+/kg	6.65	2.520	13	
Fe	cmol+/kg	-	-	0	
H	cmol+/kg	0.0100	-	1	
Mn	cmol+/kg	0.190	0.0900	11	
					Results smaller than (<)
					Median of <
					0.0350
					6
					0.0100
					6

Continuación del anexo 1.

		Informative Values		ISE 950
				
Method: Act. CEC using 0.01M BaCl2 (ISO 11260)				
Element	Unit	Median	MAD	N
Al	cmol/kg	0.290	0.0650	4
H	cmol/kg	0.180	-	1
Na	cmol/kg	0.120	0.0450	10
Method: Act. CEC using 0.1M BaCl2 (UNEP/UNEC 94065A)				
Element	Unit	Median	MAD	N
Al	cmol/kg	0.0200	0.0050	4
Fe	cmol/kg	0.0100	-	3
H	cmol/kg	0.0900	0.0600	2
Method: Act. CEC using cobalthexamine (AFNOR NFX 31 130)				
Element	Unit	Median	MAD	N
Al	cmol/kg	0.0350	0.0200	4
H	cmol/kg	0.0600	0.0500	3
Mn	cmol/kg	0.210	0.0150	6
Na	cmol/kg	0.110	0.0100	7
Method: Mehlich-3				
Element	Unit	Median	MAD	N
B	mg/kg	0.585	0.0850	2
Na	mg/kg	42.0	2.90	3
Method: Extraction with double lactate (VDLUGA, Germany)				
Element	Unit	Median	MAD	N
P	mg/kg	49.5	16.50	2

Fuente: Certificado de Material de Referencia, ISE 950.

