

Unificación de criterios para la determinación de la materia orgánica del suelo. Estudio interlaboratorio^a

Unification of criteria for determining soil organic matter. Interlaboratory study

Isabel Arrieche¹, Magaly Ruíz D.², Carmen E. Carrillo de Cori³, Marianela León R.¹, Linda M. Aular³, Rosalba Mora³, Luis Castillo⁴, María R. Tovar², Ayuramy Martínez⁵, Tirso Díaz¹, Heyra Baptista⁶, Jeglay Cruz⁶, Aura M. Reveron⁵, Carmen Silva¹, Nidia Alfonso⁵.

¹Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Yaracuy, ²Universidad Rómulo Gallegos-CIESA, ³Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía, ⁴EDAFOFINCA, ⁵Instituto de Investigaciones Agrícolas-Guárico, ⁶Agri de Venezuela.

Correos electrónicos: ieluna99@hotmail.com y magaruizdager@gmail.com

RESUMEN

Se compararon dos métodos (M1 y M2) para la determinación de la materia orgánica (MO) de los suelos, en los laboratorios de seis instituciones: UCV-Agronomía, INIA-Yaracuy, UNERG, EDAFOFINCA, INIA-Guárico y AGRI de Venezuela, con la finalidad de unificar criterios y bajar la dispersión en los resultados analíticos de la MO entre laboratorios. Los métodos están basados en la digestión húmeda de la muestra con ácido sulfúrico y dicromato de potasio, y la cuantificación del carbono orgánico por espectrofotometría UV-Visible. Las diferencias fundamentales comprendían: peso de muestra 0,1 g y 0,5 g; longitud de onda de 650 y 590 nm; y tiempo de reacción entre 3 y 24 horas para M2 y M1 respectivamente. Se utilizaron dos muestras con niveles de MO bajo y alto. Se evaluó la precisión de los métodos en términos de repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R). Se encontró que al aplicar el método M1 se obtuvieron valores de MO más exactos (en relación al valor medio del límite de confianza establecido en las muestras de suelos) tanto para las muestras como para los laboratorios. Los valores de MO obtenidos por ambos métodos correlacionaron significativamente ($r = 0,6591$; $p = 0,0005$) para la muestra de nivel alto en MO; y no presentaron diferencias significativas entre laboratorios. En comparación con el método M2, el método M1 oxida más carbono orgánico del suelo, con una mayor precisión y menor variabilidad entre laboratorios, por lo que se recomienda adoptar este último en el análisis de suelos con fines de fertilidad.

Palabras clave: Carbono orgánico de suelos; métodos de análisis; intercomparación de laboratorios.

ABSTRACT

Two methods (M1 and M2) used to determine soil organic matter (SOM), were compared, in different laboratories from the following institutions: UCV-Agronomy, INIA-Yaracuy, UNERG, EDAFOFINCA, INIA-Guárico and AGRI of Venezuela. The aim was to unify criteria and to get the lower dispersion of the analytical results between laboratories. The methods are based on wet digestion with sulfuric acid and potassium dichromate, and quantification of organic carbon by UV-Visible spectrophotometry. The fundamental differences among them, comprising: sample weight of 0.1 g and 0.5 g, the wavelength of 650 and 590 nm, and the reaction time between 3 and 24 hours for M2 and M1 respectively. Two control samples with low and high level of SOM were used. The accuracy of the methods in terms of repeatability (r) and Reproducibility (R) was evaluated. It was found that by applying the method M1, organic matter values were more accurate (relative to the mean value confidence limits established in soils samples) for both samples and laboratories. SMO values obtained for both methods were significantly correlated ($r = 0.6591$, $p = 0.0005$) for the sample with high SMO concentration, and no significant differences between laboratories were found. Comparing both methods, M1 oxidized more soil organic carbon than M2, with the greatest precision and the lowest variability between laboratories, for this we recommend to adopt M1 in soil fertility analysis.

Key Word: Soil organic carbon; analysis methods; interlaboratory studies.

^a Recibido: 19-04-13; Aceptado: 17-02-14

INTRODUCCIÓN

Los estudios de comparación de datos experimentales tienen como propósito validar métodos, evaluar el desempeño técnico de los laboratorios, y/o unificar procedimientos de análisis que permitan asegurar la calidad analítica de resultados, entre otros. Así, podrían citarse algunas investigaciones como la realizada por Hartonen *et al.*, (2002), en la que participaron 11 laboratorios y se evaluaron dos métodos para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo en suelos, con la finalidad de comparar su eficiencia y precisión en relación al método convencional. Llamosa y Villareal (2010) proponen que algunos de los criterios utilizados en la intercomparación de laboratorios de calibración y ensayos, podrían implementarse en laboratorios de física experimental, argumentando que las comparaciones entre los laboratorios son necesarias para verificar y/o asegurar la "Equivalencia" entre los participantes. Estudios de intercomparación de análisis de suelos y plantas en México, han permitido identificar aquellos laboratorios que generaban resultados fiables en el análisis foliar (López *et al.* 2007).

Sleutel *et al.*, (2007) con el objetivo de sustituir los métodos de oxidación en húmedo de Walkley y Black, para determinar el carbono orgánico de los suelos, los compararon con aquellos que utilizan analizadores modernos de combustión seca. Ellos encontraron excelentes correlaciones entre ambos métodos, lo que a su vez era necesario para poder comparar los datos pasados y actuales en estudios de suelos belgas a largo plazo. Otra de las conclusiones de este trabajo fue que el factor de 1,724 tradicionalmente usado en la cuantificación del porcentaje de materia orgánica no fue válido para este tipo de suelo, por lo que recomendaban establecer y adoptar factores específicos en cada región. De igual forma, La Manna *et al.*, (2007) comparando el procedimiento de combustión húmeda de Walkley-Black con el de ignición en la cuantificación de la materia orgánica de suelos de la Patagonia en Argentina, establecieron ecuaciones de regresión con valores de coeficientes de correlación altos entre ambas modalidades; asimismo, determinaron que los métodos se comportaban de manera diferente con respecto a los suelos que soportan distintos tipos de vegetación.

En Costa Rica se han llevado a cabo programas de intercomparación entre laboratorios durante 6 años, con los cuales han logrado una exitosa homologación de metodologías en los análisis de suelos y tejidos foliares, con una variabilidad baja dentro de los laboratorios y una variación entre los resultados de diferentes laboratorios bastante aceptable pero mejorable (Corrales *et al.*, 2005). Por otra parte, Sadzawka *et al.*, (2005), destacan que el Índice de excelencia de los laboratorios aumentó de 78% en 1995 a más de 90% a partir del año 2000, producto de las comparaciones entre diversos laboratorios de análisis de suelos en Chile.

En Venezuela el Grupo Interinstitucional para Uniformar Metodologías Analíticas (GIUMA), ha realizado diversos estudios interlaboratorio de métodos para analizar fertilizantes (Carrillo de Cori y Ruiz, 2008). Hasta el presente se han unificado métodos para determinar nitrógeno (Carrillo de Cori *et al.*, 1998) fósforo (Carrillo de Cori *et al.*, 1999, 2002, 2008, 2012), potasio (Ruiz *et al.*, 2010), y azufre (Carrillo de Cori *et al.*, 2010).

En vista de que en el país se habían observado diferencias importantes en los resultados de las determinaciones de la materia orgánica del suelo generados por distintos laboratorios, el GIUMA se propuso hacer una revisión de los métodos que se estaban utilizando.

La materia orgánica es un componente importante de la calidad del suelo (Doran *et al.*, 1998). La contribución de la materia orgánica a la productividad de los suelos ha sido reconocida en la agricultura tradicional ya que es la base de su fertilidad, de allí la importancia de cuantificar su contenido en el suelo.

En todos los laboratorios de análisis de suelos de Venezuela, la materia orgánica (MO) se mide por el método de Walkley y Black (1934), el cual consiste en una oxidación parcial del carbono (C) orgánico por la adición de una mezcla ácida de dicromato de potasio, sin la aplicación externa de calor. Sin embargo las diferencias en el procedimiento analítico en cada laboratorio, tales como el peso de muestra, longitudes de ondas, tiempo de reacción, instrumentos de medidas entre otros generan valores de MO dispersos, que a su vez conllevan a interpretaciones distintas desde un punto de vista de fertilidad. Se detectó que el fundamento de los métodos era el mismo, digestión húmeda según Walkley y Black (1934), determinación por espectrofotometría (UV-visible) y el uso de los factores de conversión de 1,333 y 1,742 para calcular los valores de porcentaje de MO. No obstante se encontraron diferencias fundamentales en: el peso de la muestra, entre 0,1g y 0,5 g; la longitud de onda (λ) entre 590 nm y 650 nm y el tiempo de reacción: entre 3 y 24 horas. Con el propósito de unificar criterios y obtener resultados analíticos confiables en los contenidos de materia orgánica de los suelos, en este estudio se compararon los dos métodos que presentaron variaciones extremas en las diferencias antes mencionadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el estudio participaron seis laboratorios que analizan en forma rutinaria el contenido de materia orgánica en el suelo, adscritos a las siguientes instituciones: Universidad Central de Venezuela-Agronomía, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Yaracuy (INIA-Yaracuy), Universidad Rómulo Gallegos-CIESA, EDAFOFINCA, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Guárico (INIA-Guárico) y AGRI de Venezuela. Entre los métodos utilizados por esos laboratorios se seleccionaron para la comparación los dos procedimientos que presentaban mayores diferencias, los cuales se distinguieron como método M1 y método M2; y se estableció de acuerdo a las pruebas preliminares, un valor de longitud de onda de 590 nm para ambos. Las metodologías aplicadas se describen a continuación:

Método M1: Pesar 0,5000g \pm 0,0050g de cada una de las muestras de suelo seco al aire en balón aforado de 50 mL, añadir 5 mL de solución de dicromato de potasio 1N, rotar suavemente el frasco para mezclar bien, agregar 10 mL de ácido sulfúrico concentrado 96%-98% p/p, y agitar nuevamente durante 5 a 10 segundos. Luego agregar agua destilada hasta alcanzar un volumen cercano al enrase, en el mismo orden en que se agregó el ácido a las muestras. Dejar en reposo 3 o 4 horas y enrasar a 50 mL con agua destilada, mezclar y dejar en reposo durante la noche. Al día siguiente trasvasar el sobrenadante transparente a las celdas y leer a la longitud de onda (λ) de 590 nm en espectrofotómetro UV-Visible. Previamente preparar patrones en balones de 50 mL que contengan 0,0000; 1,0876; 2,1753; 4,3506; 6,5259; 8,7012; 10,8765; 13,0518 y 17,4024 mg C; a partir de una solución patrón de sacarosa o glucosa equivalente a 2,1753 mg C/mL. Agregar en forma sucesiva 5 mL de dicromato de potasio 1N, 10 mL de ácido sulfúrico y luego aforar a 50 mL con agua destilada siguiendo el mismo procedimiento que se aplicó a las muestras. Dejar en reposo hasta al día siguiente y leer en espectrofotómetro UV-Visible a λ de 590 nm en orden ascendente. El % MO se calculó según la fórmula:

$$\%MO = \frac{(\text{Lectura absorbancia} - \text{Intercepto curva calibración}) \times 1,3333 \times 1,724 \times 100}{(\text{Pendiente curva calibración} \times P_m \times 1000)}$$

Donde:

P_m = Peso de muestra, (g)

1,333 = Factor resultante de la consideración que la oxidación promedio del carbono por este método es del 75% y

1,724 = Factor de Van Bemmelen para convertir el contenido de carbono orgánico en materia orgánica.

Método M2: Macerar 1,00 g de muestra de suelo y pesar 0,10 g; transferir a tubo de ensayo y adicionar 1 mL de agua destilada. Previo se preparan patrones de 0,25; 0,50; 1,00; 2,00 y 3,00 mg de C/mL a partir de una solución de glucosa que contiene 10 mg C/mL. Luego se toma 1 mL de cada una de las soluciones patrones y 1 mL de agua destilada para realizar el blanco de la determinación. Se añade a cada uno de los tubos de ensayo (muestra, patrones y blanco) 2 mL de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) al 8% y 3,0 mL del ácido sulfúrico concentrado. Se deja enfriar por espacio de 2 a 3 horas y se agrega a cada tubo 10 mL de agua destilada. La muestra se centrifuga durante 10 minutos a 2500 rpm. El sobrenadante de la muestra centrifugada se pasa a tubo de espectrofotómetro al igual que los patrones y el blanco. Se hacen las lecturas en el espectrofotómetro UV a una longitud de onda de 590 nm. El % MO se calculó según la fórmula:

$$\%MO = \frac{(\text{Lectura absorbancia} - \text{Intercepto curva calibración}) \times 1,3333 \times 1,724 \times 100}{(\text{Pendiente curva calibración} \times P_m \times 1000)}$$

Donde:

P_m = Peso de muestra, (g)

1,333 = Factor resultante de la consideración que la oxidación promedio del carbono por este método es del 75% y

1,724 = Factor de Van Bemmelen para convertir el contenido el carbono orgánico en materia orgánica.

Se escogieron dos muestras de suelos procedentes del estado Yaracuy, una con alto contenido en MO (mA), ubicada en Jurimiquire, municipio Veroes donde predomina el cultivo de plátano; y otra muestra con nivel bajo en MO (mB), localizada en Joboliso, municipio Peña, cultivada con maíz. Estas fueron suministradas por el Laboratorio de suelo del INIA-Yaracuy preparadas y manejadas de acuerdo a INIA (2003) y siguiendo el protocolo ISO-REMCO N280 (2006), para el establecimiento de sus límites de confianza. Sus características físicas y químicas se presentan en el Cuadro 1. Las muestras fueron analizadas por cuadruplicado en cada laboratorio.

Cuadro 1. Ubicación y características físicas y químicas de los suelos.

Muestra	Textura	pH	CE (dS.m ⁻¹)	Materia Orgánica (%)	
				Límite Inferior	Límite Superior
mA	FAL	7,7	0,410	4,84	5,14
mB	Fa	6,1	0,080	1,32	1,44

Los resultados de la comparación experimental, se procesaron con el Programa Statistix para Windows, versión 8 (Statistix, 2003) y así se analizaron las diferencias obtenidas entre laboratorios y entre métodos. Para estudiar la precisión en términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R), se aplicó la Norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86) (COVENIN, 1992). Se determinaron los valores de r y R en forma separada para cada nivel de materia orgánica, como lo establece la norma. Se calculó el promedio y la varianza de cada laboratorio; mediante la prueba de Cochran se detectaron los laboratorios que presentaban problemas de repetibilidad y con la prueba de Dixon, en los laboratorios que continuaban en evaluación, se encontraron aquellos que presentaban problemas de reproducibilidad. La repetibilidad permitió conocer la variabilidad del ensayo en cada laboratorio bajo condiciones constantes (el mismo laboratorio, el mismo operador y el mismo equipo) a intervalos reducidos de tiempo y se expresa como:

$$r = t \sqrt{2\sigma_r}$$

La reproducibilidad mide la variabilidad entre laboratorios, ensayos realizados en condiciones ampliamente variables (laboratorios diferentes con operadores y equipos distintos) y se expresa como:

$$R = t \sqrt{2\sigma_R}$$

En ambas expresiones:

“t” es el factor t de student para dos colas, para un nivel de confianza de 95 %

“σ r” es la desviación estándar de repetibilidad

“σ R” es la desviación estándar de reproducibilidad

De acuerdo a la norma COVENIN 2972-92 (COVENIN, 1992) y a FONDONORMA (2002), en la práctica, como los valores exactos de “σ r” y “σ R” no se conocen, se reemplazan por sus valores estimados “Sr ” y “SR” y el factor t se aproxima a 2,8, lo cual conduce a las expresiones $r = 2,8 Sr$ y $R = 2,8 SR$, las cuales se utilizaron en este trabajo para el cálculo de “r” y “R” respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las pruebas preliminares consistieron en uniformar el criterio de la longitud de onda, mediante un barrido en el espectro comprendido entre 550 y 650 nm con seis patrones de carbono orgánico (P1 a P6), lo que permitió corroborar que la mayor absorbancia se encuentra a la longitud de onda de 590 nm (Figura 1), resultado que coincide con reportado por Arrieche y Pacheco (2000), cuando compararon los datos obtenidos mediante la técnica analítica de titulación del carbono orgánico

con los procedentes de las medidas realizadas en un espectrofotómetro UV-Visible.

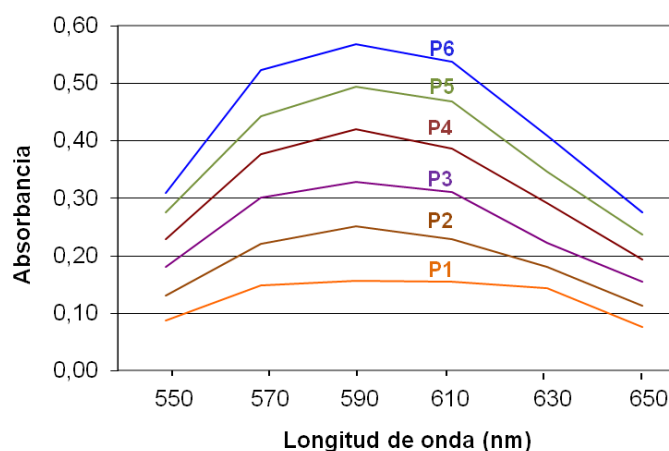


Figura 1. Barrido de espectro obtenido con seis patrones (P1 a P6) de carbono orgánico entre el rango de longitud de onda (λ) de 550 a 650 nm.

Los promedios de cuatro repeticiones del % MO y su desviación estándar, por laboratorio, muestra y métodos de análisis se presentan en el Cuadro 2. Los valores obtenidos por el método M1, son superiores estadísticamente ($p < 0,05$) a los del método M2.

Cuadro 2. Promedio del contenido de MO (%) y desviación estándar, por laboratorio (L1 a L6), muestra (mB y mA) y métodos de análisis (M1 y M2).

Laboratorio	Método	Promedio de MO (%) \pm desviación estándar/Muestra	
		mB	mA
L1	M1	1,63 \pm 0,01	5,49 \pm 0,01
	M2	1,53 \pm 0,01	3,90 \pm 0,08
L2	M1	1,60 \pm 0,26	4,76 \pm 0,16
	M2	1,44 \pm 0,21	3,50 \pm 0,34
L3	M1	1,37 \pm 0,06	4,76 \pm 0,15
	M2	1,26 \pm 0,45	3,32 \pm 0,26
L4	M1	1,19 \pm 0,01	5,24 \pm 0,00
	M2	1,11 \pm 0,05	3,75 \pm 0,05
L5	M1	1,88 \pm 0,05	5,04 \pm 0,28
	M2	1,09 \pm 0,03	3,83 \pm 0,08
L6	M1	1,45 \pm 0,09	4,85 \pm 0,23
	M2	1,17 \pm 0,10	3,39 \pm 0,29

Cuando se compararon las medias de MO en % por laboratorio participante, se observó que con la muestra de suelo de nivel alto (mA), los laboratorios no presentaban diferencias significativas entre los valores arrojados, según la prueba estadística no paramétrica de Kruskal-Wallis para un total de 48 datos y a la probabilidad de 0,05. En el caso de la muestra de nivel bajo en MO (mB), sí existen diferencias significativas entre los laboratorios con valores extremos para los laboratorios L1 y L4 (Cuadro 3). Estos resultados confirman que existe mayor variabilidad analítica cuando el contenido de materia orgánica es menor en la muestra de suelo. Si se tiene en cuenta que los errores relativos en los análisis espectrofotométricos están asociados al peso de la muestra, a los instrumentos de medición y al rango de concentración de los patrones en el uso de la ley de Beer (Skoog *et.al.*, 2003), se comprende que estos errores sean a su vez mayores cuando intervienen diferentes laboratorios.

Cuadro 3. Comparación de rangos según la prueba de Kruskal-Wallis para nivel alto de materia orgánica (mA) y nivel bajo (mB) por laboratorio participante.

Nivel alto (mA)		Nivel bajo (mB)	
Laboratorio	Rango medio	Laboratorio	Rango medio
L1	33,125 a	L1	35,500 a
L5	28,750 a	L2	31,938 ab
L4	27,063 a	L5	26,313 ab
L2	20,500 a	L6	21,000 ab
L6	19,750 a	L3	20,437 ab
L3	17,813 a	L4	11,812 b

En el cuadro 4 se resumen los resultados del análisis de varianza realizado para comparar los valores obtenidos al aplicar dos métodos diferentes para la determinación de la materia orgánica del suelo. Con respecto a la precisión, los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad en la mayoría de los casos, fueron menores en el método M1, indicando una mayor precisión de este método (Cuadro 5).

Cuadro 4. Resumen del análisis de varianza de los métodos analíticos y laboratorios considerados para los resultados de la determinación de materia orgánica en suelos.

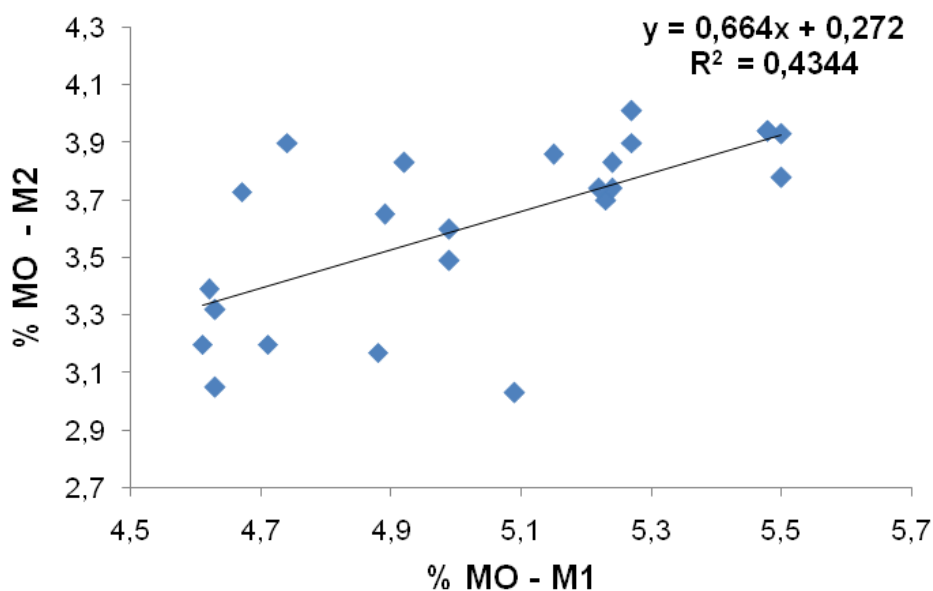
Fuente de variación	Nivel de materia orgánica en el suelo	
	Nivel Bajo (mB)	Nivel Alto (mA)
Métodos	*	*
Laboratorios	*	NS

NS: diferencias no significativas. * Diferencias significativas al 5%.

Cuadro 5. Valores de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) de los métodos evaluados (M1 y (M2) en los suelos (mA) y (mB) en la determinación de la MO entre los laboratorios.

Método	Muestra de suelo			
	mB	mA	mB	mA
	r	r	R	R
M1	0,147	0,482	0,7046	0,9240
M2	0,166	0,614	0,8098	0,8685

La Figura 2 muestra la relación entre el contenido de materia orgánica determinado con M1 y M2, para la muestra de suelo de nivel alto (mA). El análisis de regresión lineal mostró una correlación significativa al 95% con un coeficiente de correlación (r) igual a 0,6591 ($p = 0,0005$). Según la ecuación de regresión, los valores obtenidos por el método M2 resultan menores que los del método M1.

**Figura 2.** Regresión lineal del contenido de MO obtenido por seis laboratorios, con los métodos M1 y M2, en la muestra del nivel alto (mA).

En el caso de la muestra de suelo nivel bajo (mB), no se consiguió significancia al relacionar los datos mediante una regresión lineal, la cual presentó un coeficiente de correlación muy bajo ($r = 0,2566$; $p = 0,2747$), lo que ratifica que cuando las concentraciones de MO son bajas, los métodos de análisis son mucho más sensibles a errores en el procedimiento analítico (Figura 3). A esto se suma el hecho que M2 implica el uso de menor cantidad de muestra, lo cual coincide con los resultados de Sleutel *et al.*, (2007), quienes al comparar el método de digestión húmeda con combustión seca en la cuantificación del carbono orgánico de los suelos, corroboraron que la precisión de los métodos mejora cuando la cantidad de muestra es mayor.

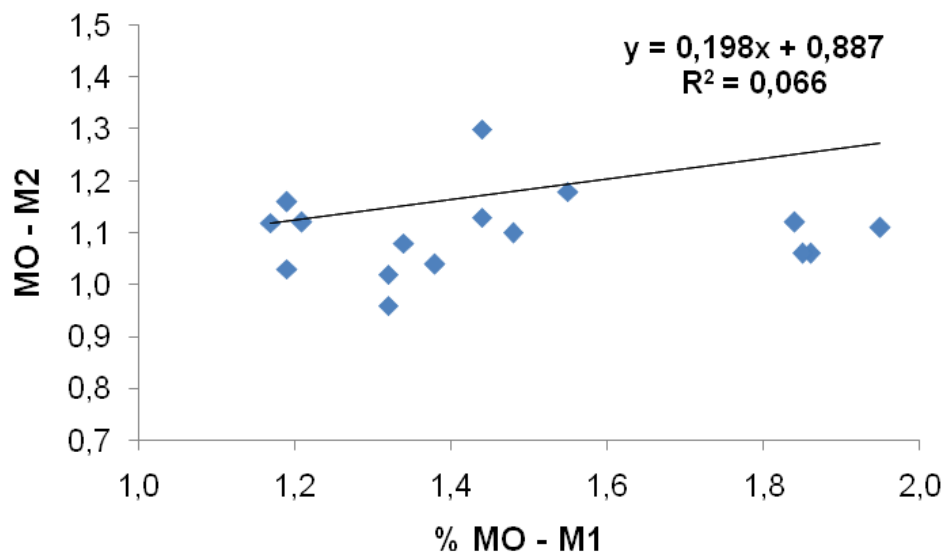


Figura 3. Regresión lineal del contenido de MO obtenido por seis laboratorios, con los métodos M1 y M2, en la muestra del nivel bajo (mB).

CONCLUSIONES

A partir de este estudio de comparación se derivan las siguientes conclusiones:

1. El método M1 arrojó en todos los casos, muestras y laboratorios, valores de materia orgánica más exactos al comparar con el valor medio de límite de confianza establecido como muestra control y una mayor precisión y menor variabilidad entre laboratorios.
2. La utilización de pesos de muestras reducidos (0,1 g) conduce a resultados dispersos demostrados en la ronda experimental; y cuando se compararon los valores generados entre laboratorios.

El método M2 contempla la medición de volúmenes muy pequeños de reactivos para la elaboración de la curva de calibración, y los instrumentos empleados en este caso no tienen la precisión adecuada para garantizar un margen aceptable de error experimental.

RECOMENDACIONES

El método M1 se adapta mejor a las condiciones de un laboratorio de rutina, por lo que se recomienda sea adoptado en los laboratorios de análisis de suelos para la determinación de materia orgánica con fines de fertilidad.

AGRADECIMIENTO: Los autores desean expresar su agradecimiento a la auxiliar de laboratorio de suelos del INIA Yaracuy, Marisabel Cárdenas por su colaboración en los análisis realizados.

LITERATURA CITADA

- Arrieche, I. y Y. Pacheco.** 2000. Determinación de carbono orgánico en muestras de suelos mediante dos procesos analíticos. *Venesuelos* Vol.6, pp: 9-13.
- Carrillo de Cori, C., C. Arvelo de V., M. Ruiz, M. Zaragoza, L. Castillo, J. Escalona, E. Arteaga, M. Torres, C. Cañizales, B. Arrieche, O. Gamboa, L. Durán, A. Pérez, I. Arrieche y L. Saume.** 1998. Definición de los métodos para analizar nitrógeno total en fertilizantes. *VENESUELOS*, 6 (1 y 2): 33-38.

- Carrillo de Cori, C. ; C. Arvelo de V, M. Ruiz, A. Sánchez, J. Escalona, L. Castillo, E. Arteaga, M. Túa, R. Gutiérrez, O. Gamboa, I. Arrieche, T. Díaz y F. Sosa.** 1999. Selección de un método para analizar fósforo total en fertilizantes inorgánicos. *VENESUELOS*, 7 (1 y 2): 33-37.
- Carrillo de Cori, C., C. Arvelo de Valls, M. Ruiz, J. G. Escalona, R. Gutiérrez, M. Navas, L. Castillo, S. Fernández, R. Noguera, C. Silva, E. Arteaga, I. E. Arrieche, T. Díaz, B. Arrieche, O. Gamboa, O. Rojas y F. Sosa.** 2002. Análisis de P soluble en agua en fertilizante. *VENESUELOS*, 10 (1 y 2): 1-5.
- Carrillo de Cori, C., M. Ruiz, J. G. Escalona, L. Castillo, R. Noguera, A. Martínez y S. Fernández.** 2008. Análisis de fósforo total en fertilizantes inorgánicos. ¿Método volumétrico o espectrofotométrico? *VENESUELOS*, 16 (1 y 2): 22-29.
- Carrillo de Cori, C. y M. Ruiz.** 2008. Estudios interlaboratorios sobre métodos para analizar fertilizantes en Venezuela. *Venesuelos* 16 (1). Pp. 29 – 37.
- Carrillo de Cori, C., M. Ruiz, L.M. Aular, R. Mora, L. Castillo, I.E. Arrieche, T. Díaz, S. Fernández, R. Noguera, A. Martínez, M.R. Tovar.** 2010. Un método turbidimétrico para determinar azufre en fertilizantes inorgánicos. *VENESUELOS*, 18 (1): 6-15.
- Carrillo de Cori, C., M. Ruiz, L. M. Aular, R. Mora, L. Castillo, R. Noguera, M. Tovar, T. Díaz, I. E. Arrieche, S. Fernández, C. Silva y O. Gamboa.** 2012. Método directo para determinar fósforo disponible en fertilizantes. *VENESUELOS*, 20 (1): 5-11.
- Corrales, M., F. Bertsch, y J. B. Bejarano.** 2005. Los laboratorios de análisis de suelos y foliares en Costa Rica: Informe del comité de laboratorios de análisis de suelos, plantas y aguas. *Agronomía Costarricense* 29(3): 125-135. ISSN: 0377-9424.
- Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN 2972-92 (ISO-5725-86). Ministerio de Fomento.** 1992. Norma venezolana. Precisión de los métodos de ensayo. Determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de ensayo normalizado mediante ensayos realizados por diferentes laboratorios. 53p.
- Doran, J.W., E. T. Elliott y K. Paustian.** 1998. Soil microbial activity, nitrogen cycling, and long-term changes in organic carbon pools as related to fallow tillage management. *Soil & Tillage Research*. 49, 3-18.
- Fondo para la Normalización y Certificación de la Calidad (FONDONORMA)** 2002. "Tratamiento estadístico de los resultados analíticos". Curso dictado por FONDONORMA en el marco de la norma ISO 17.025, en INIA, Portuguesa. 176 p.
- Hartonen, K., S. Bowadtb, H. P. Dybdahlb, K. Nylundc, S. Sparring, H. Lund y F. Oreld.** 2002. Nordic laboratory intercomparison of supercritical fluid extraction for the determination of total petroleum hydrocarbon, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Journal of Chromatography A*, 958 (2002) 239–248
- Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas: INIA. Programa de Tecnología Agropecuaria: PTA. Proyecto: Sistema de Gestión de la Calidad.** 2003. Preparación de muestras de referencia de suelo. Maracay, Venezuela, 12p.
- ISO-REMCO N280**, 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report), *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 78, No.1, pp. 145-196.
- La Manna, L., C. Buduba, V. Alonso, M. Davel, C. Puentes y J. Irisrri.** 2007. Comparación de métodos analíticos para la determinación de materia orgánica en suelos de la Región Andino-Patagónica: Efectos de la vegetación y el tipo de suelo. *Nota Científica, Suelo (Argentina)* Vol. 25 (2): 179-188.
- Llamosa R., L.E. y M.F Villareal.** 2012. Intercomparación entre laboratorios de investigación en física experimental. *Scientia et Technica* Año XVII, No 46, Diciembre 2010. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701 119.
- López, R. M., J. D. Etchevers B., H. Vaquera H. y M. C. Hidalgo.** 2007. Inter-laboratory comparison of plant analysis accuracy in México. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Vol. 33, Issue 15-18. Pp. 2729-2737.

- Ruiz, M., F. Sosa, C.E. Carrillo de Cori, C. Arvelo de Valls, J.G. Escalona, L.M Aular, L. Castillo, A. Martínez, O. Gamboa, R. Noguera, S. Fernández, M. Navas, B. Arrieche, C. Silva, T. Díaz, I. Arrieche, R. Figueroa.** 2010. Comparación de procedimientos para analizar fertilizantes potásicos. *VENESUELOS*, 18(1): 35-43.
- Sadzawka, R. A., Z. R. Grez, M.A. Carrasco R., G. M. Mora y P. H. Flores.** 2005. Evaluación analítica de laboratorios de análisis de suelos en Chile. *R.C. Suelo Nutr. Veg.*, vol.5, no.2, p.26-34. ISSN 0718-279.
- Skoog, W., D. M. West, F. J. Holler y H. Crouch.** 2003. Aplicaciones de los métodos espectroscópicos atómicos y moleculares. En: *Química Analítica*, 7ª. Ed. McGRAW-HILL. Cap. 23, pp: 614-656.
- Statistix** 2003. STATISTIX for Windows version 8.0. User's Manual. Analytical Software. Tallahassee, FL, USA.
- Sleutel, S., S. De Neve, B. Singier y G. Hofman.** 2007. Quantification of organic carbon in Soils: A Comparison of Methodologies and Assessment of the Carbon Content of Organic Matter. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38: 2647-2657.
- Walkley, A. e I. Black.** 1934. An examination of the Degjtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29-38.