

Cuantificación de calcio y magnesio por espectrofotometría de absorción atómica en fertilizantes. Estudio interlaboratorio

Quantification of calcium and magnesium by atomic absorption spectrophotometry in fertilizers. Interlaboratory study

Carmen E. Carrillo de Cori¹; Magaly Ruíz Dáger²; Isabel E. Arrieche³; L. Marilyn Aular¹; Rosalba Mora¹; Luis Castillo⁴; Rómulo Noguera⁵; Carmen Silva³; María R.Tovar²; Ayuramy Martínez⁶; Aura M. Reverón⁶; Betsaida Ortega⁷; Miguel Belloso⁷; Marianela León R.³ y Shirley Fernández⁵

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía; ²Universidad Rómulo Gallegos-CIESA; ³Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Yaracuy; ⁴EDAFOFINCA; ⁵Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado-Agronomía; ⁶Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Guárico; ⁷Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Maracay. Correos electrónicos: estercori@gmail.com; magaruizdager@gmail.com

RESUMEN

En un estudio interlaboratorio se evaluó un método espectrofotométrico para cuantificar calcio y magnesio en fertilizantes inorgánicos, que comprende la extracción de estos elementos con ácido clorhídrico y su determinación en el extracto diluido por espectrofotometría de absorción atómica. Para el análisis de calcio se seleccionaron cuatro materiales portadores de ese elemento: yeso, roca fosfórica 1, roca fosfórica 2 y un fertilizante multinutriente. En el caso del magnesio se analizaron seis materiales: multinutriente 1, multinutriente 2, multinutriente 3, magnesita, sulfato doble de potasio y magnesio y fórmula NPK/Mg. Como estándares se utilizaron carbonato de calcio (CaCO₃) y magnesio metálico, ambos grado analítico, para determinar la exactitud del método. Los análisis se realizaron en los laboratorios de siete instituciones. La precisión en términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R), se evaluó aplicando la Norma venezolana COVENIN (Comisión Venezolana de Normas Industriales) 2972-92 (ISO 5725-86). El método evaluado mostró una exactitud aceptable según los criterios considerados, con una recuperación entre el 97,20 % y 102,91 % del calcio y entre el 97,26 % y 103,75 % del magnesio. La repetibilidad y la reproducibilidad resultaron dependientes del contenido de magnesio, pero no de calcio, al aplicar el procedimiento analítico a este último elemento, por lo que se calcularon sus valores promedios (r=1,34 y R=2,69). El método evaluado es exacto, rápido y consume pocos reactivos, lo que lo hace adecuado para el análisis de rutina, aunque se observó cierta dispersión al comparar los resultados entre laboratorios, que podría atribuirse en parte, a las diferencias en los instrumentos y equipos de medición utilizados.

Palabras Clave: Calcio en fertilizantes; magnesio en fertilizantes; análisis de fertilizantes; estudio interlaboratorio

ABSTRACT

A spectrophotometric method to quantify calcium and magnesium in inorganic fertilizers was evaluated in an interlaboratory study. This method includes the extraction of these elements with hydrochloric acid and their determination in diluted extract by atomic absorption. For analyzing calcium, four materials were selected: Gypsum, phosphate rock 1, phosphate rock 2, and a multinutrient fertilizer. For analyzing magnesium, six materials were used: multinutrient 1, multinutrient 2, multinutrient 3, magnesite, potassium double sulphate and magnesium and formula NPK / Mg. Calcium carbonate (CaCO₃) and magnesium metal (both analytical grade) were used as standards to determine the accuracy of the method. Analyses were carried out in the laboratories of seven institutions. Indicators of precision as repeatability (r) and reproducibility (R) were evaluated using the Venezuelan COVENIN Standard 2972-92 (ISO 5725-86). The evaluated method exhibited an acceptable accuracy according to the criteria used, with a recovery between 102.91 % and 97.20 % for calcium, and between 97.26 % and 103.75 % for magnesium. Repeatability and reproducibility were dependent on magnesium concentration, but not on calcium, so in this case their average values (r = 1.34 and R = 2.69) were calculated. The evaluated method is accurate, rapid, and consumes less reagents, which makes it suitable for routine analysis, although some dispersion was observed when comparing results between laboratories, that could be attributed in part to differences in measuring instruments and equipment used.

Key words: Calcium in fertilizers, magnesium in fertilizers, fertilizer analysis, interlaboratory study

INTRODUCCIÓN

El calcio y el magnesio son elementos químicos que tienen propiedades muy similares. Ambos se ubican en el grupo IIA de la tabla periódica y junto con el resto de los elementos de ese grupo (Be, Sr, Ba, Ra) se les denomina metales alcalino-térreos. El término alcalino-térreos proviene del nombre que recibían los óxidos de esos elementos: "tierras", que tienen propiedades básicas. El Mg y el Ca nunca se encuentran en forma metálica en la naturaleza, porque ellos son reductores activos y reaccionan fácilmente con una variedad de no metales (Mahan, 1977). El calcio es el quinto elemento en abundancia en la corteza terrestre (3,6% en peso), se encuentra en proporciones importantes en forma de CaCO_3 en materiales como el mármol, la piedra caliza y la tiza. El magnesio es el séptimo elemento en abundancia, constituye un 2% de la corteza terrestre y es el segundo elemento metálico más abundante disuelto en el agua de mar. El ion magnesio es esencial para todas las células vivas. Al igual que todos los elementos del grupo IIA, el Ca y el Mg tienen una configuración electrónica ns^2 , es decir, tienen un orbital s con 2 electrones, como si fuera la estructura de un gas noble, en su nivel de mayor energía. Cuando reaccionan, siempre pierden estos 2 electrones produciendo un estado de oxidación de +2 (Ca^{+2} , Mg^{+2}) (Brady y Humiston, 1993).

En el suelo, el calcio y el magnesio se originan a partir de la meteorización de minerales que los contienen en su estructura; por ejemplo, el calcio forma parte de algunos feldespatos como la anortita; está presente en la calcita, dolomita, apatitas y anfíboles. El Mg se halla en silicatos como la biotita, clorita, serpentina y olivino, y al igual que el Ca en los anfíboles y piroxenos. Cuando esos minerales se desintegran liberan calcio o magnesio a la solución del suelo en su forma iónica (Ca^{+2} , Mg^{+2}) y así pueden ser absorbidos por las plantas y otros organismos, perderse por lavado, ser adsorbidos a las cargas negativas de la fracción coloidal del suelo, o precipitados como minerales secundarios (Solórzano, 1997).

El calcio y el magnesio, macroelementos esenciales secundarios para el desarrollo de las plantas, junto con el potasio, tienen funciones principalmente metabólicas, aunque los primeros también realizan funciones estructurales (Casanova, 2005). Además, el magnesio es el único constituyente mineral de la molécula de la clorofila, por lo que su deficiencia implica una insuficiencia de la misma y una disminución del proceso fotosintético. El suministro de calcio al suelo se hace bien como enmienda en suelos ácidos, para neutralizar el aluminio intercambiable o simplemente para corregir deficiencias de este elemento. Entre los materiales portadores de calcio se encuentran las rocas fosfóricas, las rocas fosfóricas parcialmente aciduladas, los superfosfatos, las cales, el yeso, el nitrato de calcio, entre otros. Por su parte, la forma más económica de corregir las deficiencias de magnesio en suelos ácidos es aplicar cal dolomítica, sin embargo, si el pH del suelo es mayor de 6, pueden aplicarse con éxito otras fuentes portadoras de este elemento, tales como sulfato de magnesio, cloruro de magnesio, carbonato de magnesio, sulfato de potasio y magnesio, entre otras. (UNIDO e IFDC, 1998).

Tanto el calcio como el magnesio, por ser elementos secundarios y requerirse en cantidades relativamente menores que los macroelementos primarios, normalmente son objeto de menor atención en cuanto a su cuantificación en los fertilizantes. Sin embargo, su exacta determinación es importante, no solamente en aquellos materiales portadores de estos elementos, sino también en aquellos productos que los contienen como acompañantes de otros nutrientes, ya que en muchos casos esto contribuye a explicar la respuesta de los cultivos o el comportamiento de alguna variable en particular.

Para analizar el calcio y el magnesio en fertilizantes, se utilizan métodos gravimétricos, volumétricos y espectrofotométricos (absorción atómica: AA). Estos últimos, aunque requieren de una inversión inicial elevada, por lo costoso del equipo, debido a su practicidad han desplazado a los dos primeros, quedando éstos solamente como una alternativa a ser usada en circunstancias muy especiales. Los métodos volumétricos tienen el inconveniente de consumir mayor cantidad de tiempo y reactivos, además de presentar puntos finales que a veces no son muy nítidos; como por ejemplo, el procedimiento incluido en la norma venezolana COVENIN 1501-79 (COVENIN, 1979) para determinar calcio, en la cual además se indica el uso de fibra de asbesto como material filtrante.

La cuantificación espectrofotométrica del calcio y el magnesio presentes en el fertilizante consiste en la extracción de esos elementos mediante la digestión de la muestra con HCl concentrado y su posterior determinación por espectrofotometría de absorción atómica. Durante el análisis de Ca y Mg por esta técnica pueden producirse interferencias químicas, si en la muestra se encuentran presentes ciertos aniones, como fosfatos, sulfatos, piro-sulfatos y silicatos, o elementos que puedan formar aniones, tal es el caso del aluminio que produce aluminatos. La interferencia se debe a la formación de sales o complejos de Ca o Mg bastante estables térmicamente, lo que conduce a una disminución de la cantidad de átomos libres de los elementos a analizar.

La interferencia de los aniones en la determinación de calcio o magnesio se reduce o se elimina añadiendo (a la muestra y a los patrones) un exceso de iones lantano o estroncio, ya que estos cationes reaccionan de preferencia con el interferente y evitan su interacción con el analito, al hacer que se formen sales o complejos de estroncio o de lantano, en lugar de formarse compuestos de calcio o magnesio (Skoog et al., 2008).

En Venezuela, las normas oficiales para analizar fertilizantes están siendo revisadas y en una primera etapa realizada entre 2011-2012, se incluyeron las modificaciones sugeridas por el Grupo Interinstitucional para uniformar métodos Analíticos (GIUMA). En el caso de las modalidades analíticas para analizar calcio y magnesio en fertilizantes, este Grupo de Trabajo decidió evaluar el método espectrofotométrico contenido en la Norma COVENIN 1816-81 (COVENIN, 1981), mediante un estudio interlaboratorio. Esta norma también contempla el análisis de microelementos, lo cual representa una ventaja, ya que se parte de una extracción común.

MATERIALES Y MÉTODOS

El método evaluado se basa fundamentalmente en la norma COVENIN 1816-81 (COVENIN, 1981) y en el Manual de la AOAC (AOAC, 1997) y se resume de la forma siguiente: Se pesan 0,5 gramos de muestra y se añaden 10 mL de HCl concentrado se calienta hasta ebullición y se evapora la solución casi hasta sequedad. Se disuelve el residuo en 20 mL de HCl 2 M. Se trasvasa el extracto a un balón aforado de 250 mL, se enrasa con agua destilada, se mezcla y se filtra a través de papel de filtro una cantidad suficiente para las determinaciones posteriores. Se toma una alícuota de 1 mL, se coloca en un balón aforado cuyo volumen permita obtener una dilución tal que proporcione una lectura adecuada en el espectrofotómetro de absorción atómica. Para eliminar las posibles interferencias aniónicas se agrega un volumen de solución de lantano al 2,5% p/v, con el que se logre una concentración final aproximada de 0,1 % de La. Se enrasa con agua destilada.

Para los análisis de calcio se prepara una solución madre de $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ del elemento, utilizando carbonato de calcio grado analítico. Mediante la dilución de la misma, se obtiene una solución de trabajo de $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, con la que se hacen las diluciones apropiadas para obtener una serie de patrones de 0, 1, 2, 4, 10, 15 y $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de calcio, a los que se agregan 5 mL de solución de Lantano al 2,5 % p/v, para eliminar las interferencias aniónicas. Con relación a los análisis de magnesio, se utiliza una solución madre de $500 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de este elemento, empleando virutas de magnesio metálico grado analítico. A partir de allí se prepara una solución de trabajo de $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, con la cual se obtienen mediante la dilución adecuada, patrones de 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 y $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de Mg, a los que se agrega un volumen de solución de Lantano al 2,5 % p/v, para alcanzar una concentración aproximada de La de 0,1 %. Se puede utilizar una solución de estroncio al 2 % p/v, en lugar de lantano.

Se determina la concentración de calcio y de magnesio en las muestras mediante espectrofotometría de absorción atómica. Es importante destacar, que previo al estudio interlaboratorio se realizaron pruebas preliminares que permitieron sustituir la solución de lantano al 5 %, recomendada en la norma COVENIN 1816-81, por otra al 2,5 % del mismo elemento o por una de estroncio al 2 %, lo cual representa un ahorro importante por concepto de reactivos. Además, se disminuyó el número de soluciones ácidas, unificando en lo posible las concentraciones de las mismas.

Para los análisis de calcio se utilizaron cuatro fertilizantes inorgánicos, que corresponden a la siguiente denominación genérica: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), roca fosfórica 1, roca fosfórica 2 y un fertilizante multinutriente (producto granulado que contiene macro y microelementos). En el caso del magnesio se emplearon seis fertilizantes inorgánicos, que corresponden a la siguiente denominación genérica: tres fertilizantes multinutrientes (fertilizante multinutriente 1, fertilizante multinutriente 2 y fertilizante multinutriente 3), magnesita, sulfato doble de potasio y magnesio y fórmula NPK/Mg. Los materiales analizados en cada laboratorio provenían de una muestra única, previamente homogeneizada para evitar diferencias en cuanto al producto evaluado. Se utilizó como estándar el CaCO_3 (99 % Ca) para los análisis de calcio y el magnesio metálico en virutas (99% Mg) en la cuantificación del magnesio. En ambos casos se usaron como estándares, materiales grado analítico que fueron previamente secados a 105°C .

Las determinaciones fueron llevadas a cabo por el personal técnico y en los laboratorios de siete instituciones: Universidad Central de Venezuela-Agronomía, Universidad Nacional Experimental Rómulo Gallegos-Centro de Investigación y Extensión en Suelos y Aguas, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Yaracuy, EDAFOFINCA, Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado-Agronomía, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Guárico e Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Aragua. Los espectrofotómetros de absorción atómica utilizados variaron desde equipos analógicos a digitales con diferentes grados de automatización y exactitud.

El ensayo se estableció como un muestreo irrestricto para factor de efecto fijo, que incluye siete laboratorios, un método y cinco productos en el caso del calcio, resultando 35 extracciones, que repetidas cuatro veces, dieron un total de 140 análisis, mientras que para el magnesio se analizaron siete materiales, totalizando 49 extractos y 196 datos. En el análisis estadístico se utilizó el programa Statistix para Windows, Versión 8 (Statistix 2003)

La exactitud de los métodos se calculó a través del porcentaje de recuperación de los elementos en los estándares (EST), calculado mediante las fórmulas:

$$\text{Rec Ca} = \frac{\text{Ca}}{39,64} \times 100 \quad \text{y} \quad \text{Rec Mg} = \frac{\text{Mg}}{99,00} \times 100$$

Siendo:

Rec Ca: porcentaje de recuperación de Ca en el carbonato de calcio

Ca: porcentaje de calcio obtenido en el análisis del estándar

39,64 = 40,04 X 0,99 = porcentaje de Ca en el CaCO₃ de acuerdo a la pureza del estándar utilizado (99,00 %).

40,04 = contenido (porcentaje) teórico de Ca en el CaCO₃ puro

Rec Mg: Porcentaje de recuperación de Mg en el magnesio puro

Mg: porcentaje de magnesio obtenido en el análisis del estándar

99,00 = 100 X 0,99 = porcentaje de Mg en el Mg metálico utilizado (99,00 %)

100: porcentaje de magnesio teórico en el magnesio en virutas puro

En la recuperación se utilizó el criterio sugerido por Buresh *et al.* (1982), cuyos resultados se consideran aceptables si varían entre 100 ± 3%.

Para estudiar la precisión en términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R), se aplicó la Norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86) (COVENIN, 1992). De acuerdo a esta norma, en la evaluación de la precisión deben incluirse varios niveles del parámetro que se está midiendo. En nuestro caso se escogieron distintos fertilizantes con diferentes contenidos o concentraciones de calcio o magnesio. Cada fertilizante representó un nivel. El cálculo de r y R se llevó a cabo en forma separada para cada nivel. Para ello 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 revelaban 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 "S_r" y "S_R" y el factor $t \sqrt{2}$ se aproxima a 2,8, lo cual conduce a las expresiones $r = 2,8 S_r$ y $R = 2,8 S_R$, las cuales se utilizaron en este trabajo para el cálculo de "r" y "R" respectivamente.

Una vez obtenidos los valores de r y R para todos los niveles, se establece una correlación entre los mismos y los valores de los parámetros que se están midiendo, en nuestro caso, las concentraciones de Ca o Mg. Si los coeficientes de correlación de Pearson resultan significativos (p < 0,05), quiere decir

que r y R son dependientes del nivel del parámetro medido y se expresan a través de la ecuación de la recta de regresión originada, como ocurrió con el magnesio en este estudio. En los casos en que el coeficiente de correlación de Pearson resulta no significativo, porque r y R no dependen del nivel del parámetro medido, se calcula un promedio con los valores obtenidos, como resultó en la cuantificación del calcio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Contenidos de calcio y magnesio

Los resultados del análisis de los cuatro materiales portadores de calcio y un estándar, en los siete laboratorios, se presentan en el Cuadro 1. Cada material se analizó por separado para detectar diferencias entre los resultados generados por los laboratorios. Al aplicar la prueba de normalidad de Wilk-Shapiro a los datos provenientes de cada producto, sólo el Estándar y el Multinutriente presentaron distribución normal, por lo que se realizó un análisis de varianza a través de la prueba de F y posteriormente se les aplicó la prueba de comparación de medias de Tukey, en los casos que se encontraron diferencias significativas; mientras que los otros tres productos (Yeso, Roca Fosfórica 1 y Roca Fosfórica 2), fueron sometidos a la prueba de Kruskal Wallis, ante la ausencia de normalidad de los datos.

Cuadro 1. Contenido de calcio (%Ca)* en cuatro fertilizantes y un estándar analizados en siete laboratorios por espectrofotometría de absorción atómica

FERTILIZANTES	LABORATORIOS						
	1	2	3	4	5	6	7
	% Ca						
Estándar	39,64 abc	40,00 ab	39,04 bc	40,80 a	37,58 d	39,67 abc	38,46 cd
Yeso	19,06bc	20,61ab	18,91 c	21,50 a	19,49abc	19,94abc	19,66abc
Roca Fosfórica 1	26,70ab	26,25ab	27,30ab	28,41 a	27,17 b	27,17ab	26,42 b
Roca Fosfórica 2	25,38ab	25,70 b	25,24ab	27,46 a	24,92ab	25,49ab	24,75ab
Multinutriente	11,79bcd	12,74bc	11,37 d	14,11 a	12,56bcd	11,61 cd	12,84 b

* Promedio de 4 repeticiones

En cada fila, medias seguidas por la misma letra, son estadísticamente similares a un nivel de significación del 5 % según la prueba de Kruskal-Wallis (Yeso, Roca Fosfórica 1 y Roca Fosfórica 2) o de Tukey (Estándar y Multinutriente).

Los resultados correspondientes al análisis de los seis materiales portadores de magnesio y un estándar, en los siete laboratorios, se presentan en el Cuadro 2. La prueba de normalidad de Wilk Shapiro aplicada a los datos provenientes de cada producto, mostró que a excepción del multinutriente 1, en todos los casos los datos presentaron distribución normal, por esa razón, una vez realizado el análisis de varianza a través de la prueba F, se efectuó la prueba de comparación de medias de Tukey, cuando se detectaron diferencias significativas. Los resultados del análisis del multinutriente 1 se sometieron a la prueba de Kruskal Wallis, ante la ausencia de normalidad de los datos. En todos los casos, los resultados muestran que existen diferencias significativas entre laboratorios (Cuadros 1 y 2), lo cual podría atribuirse en parte a la variación en la precisión y calidad de los instrumentos utilizados.

Cuadro 2. Contenido de magnesio (%Mg)* en seis fertilizantes y un estándar analizados en siete laboratorios por espectrofotometría de absorción atómica

FERTILIZANTES	LABORATORIOS						
	1	2	3	4	5	6	7
	% Mg						
Estándar	98,66 bc	102,23 a	98,03 bc	102,71 a	100,43 ab	101,94 a	96,29 c
Multinutriente 1	6,59 a	5,59 ab	5,51 ab	5,53 ab	6,47 a	5,45 b	5,55 ab
Magnesita	25,63 ab	23,17 d	24,20 c	22,40 de	25,28 b	21,91 e	26,45 a
Multinutriente 2	6,58 ab	6,81 a	6,46 bcd	6,12 e	6,22 de	6,56 abc	6,24 cde
Multinutriente 3	2,01 b	1,83 cd	1,60 e	1,68 de	2,27 a	1,84 c	1,81 cd
Sulfato de K y Mg	15,88 a	14,77 b	15,79 a	14,97 b	15,93 a	14,07 c	13,29 d
NPK/Mg	1,69 a	1,44 b	1,46 b	1,45 b	1,51 b	1,33 c	1,27 c

* Promedio de 4 repeticiones

En cada fila, medias seguidas por la misma letra, no son estadísticamente diferentes a un nivel de significación del 5 % según la prueba de Kruskal-Wallis (Multinutriente 1) o de Tukey (Estándar, magnesita, multinutriente 2, multinutriente 3, sulfato de potasio y magnesio, NPK/Mg).

Exactitud del método

Los valores de recuperación del calcio al analizar el estándar, se observan en el Cuadro 3 y varían entre 97,02 y 102,91.

Cuadro3. Contenido de Calcio (% Ca, promedio de cuatro repeticiones), porcentaje de recuperación (Rec) y $\Delta 100$ del % Ca en el CaCO_3 , analizado por siete laboratorios por espectrofotometría de absorción atómica

Parámetro	Laboratorios							PROMEDIO
	1	2	3	4	5	6	7	
% Ca	39,64	40,00	39,04	40,80	39,60	39,67	38,46	39,60
% Rec	99,99	100,91	98,48	102,91	99,90	100,08	97,02	99,90
$\Delta 100$	-0,01	0,91	-1,52	2,91	-0,10	0,08	-2,98	-0,10

$$\% \text{ Rec} = [\% \text{ Ca} / (40,04 \times 0,99)] \times 100$$

$$\Delta 100 = \% \text{ Rec} - 100$$

40,04 = porcentaje teórico de Ca en el CaCO_3 puro

40,04X 0,99= 39,64 % de Ca en el CaCO_3 de acuerdo a la pureza del estándar utilizado (99, 00 %)

El porcentaje de recuperación del magnesio en el estándar varió entre 97,26 y 103,75 % (Cuadro 4). Tanto para el calcio como para el magnesio, los porcentajes de recuperación en el estándar se encuentran dentro del rango de aceptación, de acuerdo al criterio de Buresh *et al* (1982), según el cual los resultados se consideran aceptables si la recuperación varía entre $100 \pm 3\%$. Solamente en el caso del magnesio, el laboratorio 2 y el 4 exceden el rango mencionado en 0,26 % y 0,75 % respectivamente (Cuadro 4), lo cual se considera un porcentaje muy pequeño.

Precisión del método evaluado

Los valores de repetibilidad y reproducibilidad, correspondientes a los niveles de calcio analizados, se presentan en el Cuadro 5.

Cuadro 4. Contenido de magnesio (% Mg, promedio de cuatro repeticiones), porcentaje de recuperación (Rec) y $\Delta 100$ del % Mg en el Mg metálico en virutas, analizado por siete laboratorios por espectrofotometría de absorción atómica

Parámetro	Laboratorios							PROMEDIO
	1	2	3	4	5	6	7	
% Mg	98,66	102,23	98,03	102,71	100,43	101,94	96,29	100,04
% Rec	99,66	103,26	99,02	103,75	101,44	102,97	97,26	101,05
$\Delta 100$	-0,34	3,26	-0,98	3,75	1,44	2,97	-2,74	1,05

% Rec. = [% Mg/(100,00 X 0,99)] X 100

$\Delta 100$ = % Rec. - 100

100,00 = porcentaje teórico de Mg en el Mg puro

100,00 X 0,99= 99,00 % de Mg en el Mg utilizado (99, 00 %)

Cuadro 5. Repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R) para distintos niveles de Ca en cuatro fertilizantes y un estándar, analizados por siete laboratorios por espectrofotometría de absorción atómica

Fertilizante	Promedio* % Ca	Repetibilidad "r"	Reproducibilidad "R"
ESTANDAR	39,31	1,66	2,51
YESO	19,88	1,26	2,77
ROCA FOSFORICA 1	27,06	0,83	2,44
ROCA FOSFORICA 2	25,56	1,52	2,83
MULTINUTRIENTE	12,43	1,46	2,92
PROMEDIO	-----	1,34	2,69
Coefficiente Correlación (Pearson)	-----	0,1884	- 0,6981
Probabilidad	-----	0,7616	0,1899
Significación	-----	NS	NS

NS: No significativo; *Promedio de todos los laboratorios

Al aplicar la Norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86), se encontró que los valores de "r" variaron entre 0,83 y 1,66, no resultando dependientes del nivel de Ca, ya que al asociar estas dos variables resultó un coeficiente de correlación de 0,1884 y una probabilidad de 0,7616, motivo por el cual se calculó el promedio (r = 1,34) de las "r" de todos los productos. La "R" varió entre 2,44 y 2,92 y sus valores tampoco estuvieron correlacionados con el contenido de calcio (coeficiente de correlación-0,6981 y probabilidad 0,1899). En este caso, el promedio de las "R" resultó igual a 2,69.

Con relación al magnesio, al aplicar la Norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86), se encontró que los valores de "r" variaron entre 0,12 y 3,72 resultando dependientes del nivel de Mg, ya que al asociar estas dos variables resultó un coeficiente de correlación de 0,9971 y una probabilidad de 0,0000 (Figura 1). La "R" varió entre 0,39 y 7,55 y sus valores también estuvieron correlacionados con el contenido de Mg (coeficiente de correlación 0,9150 y probabilidad 0,0039).

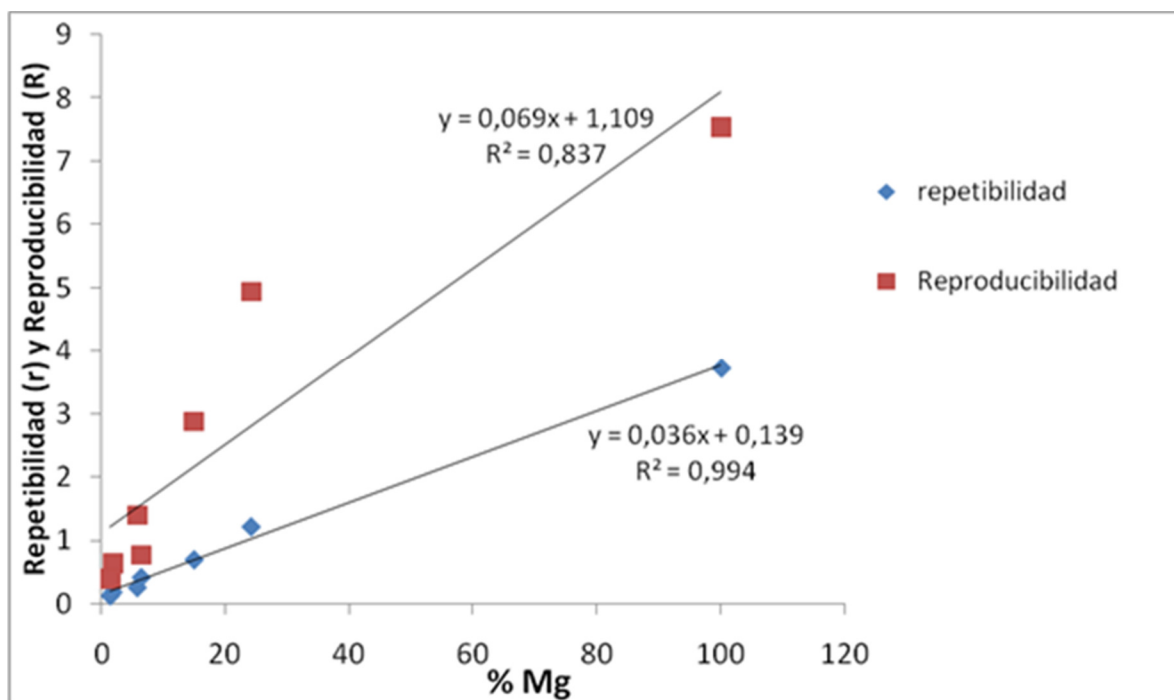


Figura 1. Correlación entre los parámetros de precisión y el contenido de magnesio en los fertilizantes analizados por espectrofotometría de absorción atómica

CONCLUSIONES

El método evaluado es exacto, rápido y consume pocos reactivos, lo que lo hace adecuado para el análisis de rutina, aunque se observó cierta dispersión al comparar los resultados de los laboratorios, lo cual podría atribuirse en parte a las diferencias en la precisión de los instrumentos y equipos de medición utilizados. Las modificaciones introducidas, al disminuir la cantidad de reactivos utilizados, no solamente representan una economía en insumos, sino que también hacen que el método sea más amigable con el medio ambiente.

LITERATURA CITADA

- Brady, J. y G. Humiston.** 1993. Química Básica. Principios y Estructura. Editorial Limusa. Segunda edición. México, DF. 1009 p
- Buresh, R.J., E.R. Austin and E.T. Craswell.** 1982. Analytical Methods in ^{15}N research. *Fert. Res.* 2:227-245
- Casanova, E.** 2005. Introducción a la Ciencia del Suelo. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. 2^a ed. Caracas, Venezuela. 482 p.
- FONDONORMA.** 2002. "Tratamiento estadístico de los resultados analíticos". Curso dictado por FONDONORMA en el marco de la norma ISO 17.025, en INIA, Portuguesa. Duración 16 horas. 176 p.
- Mahan, B.** 1977. Química, curso universitario. Fondo Educativo Interamericano. Segunda edición en español. Estados Unidos. 813 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).** 1979. Norma venezolana. Método de determinación de Calcio. COVENIN 1501-79. 5 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).** 1981. Norma venezolana. Método de determinación de Zinc, Cobre, Hierro, Manganeso, Calcio y Magnesio por absorción atómica. COVENIN 1816-81. 7 p.

- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales(COVENIN).** 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. COVENIN 2972-92 (ISO-5725-86). 53p.
- Official Methods of Analysis of AOAC International (AOAC).** 1997. AOAC official method 965.09. Nutrients (minor) in fertilizers. Atomic absorption spectrophotometric method. Chapter 2, Subchapter 6. 16th Ed. 3rd rev. 1997. AOAC International. Gaithersburg, M.D. USA. pp:25-26.
- Skoog, D.A. , F. J. Holler and S. R. Crouch.** 2008. Principios de análisis instrumental, 6ta edición, Cengage Learning, México. 1064 p.
- Solórzano, P. R.** 1997. Fertilidad de suelos, su manejo en la producción agrícola. Revista Alcance, 51. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Agronomía. Maracay, Venezuela. 207 p.
- STATISTIX.** 2003. Statistix for Windows versión 8.0. User's Manual. Analytical Software. Tallahassee, FL, USA.