

Un método turbidimétrico para determinar azufre en fertilizantes inorgánicos^a

A turbidimetric method to determine sulphur in inorganic fertilizers

Carmen E. Carrillo de Cori¹, Magaly Ruiz², Linda M. Aular¹, Rosalba Mora¹, Luis Castillo³, Isabel E. Arrieche⁴, Tirso Díaz⁴, Shirley Fernández⁵, Rómulo Noguera⁵, Ayuramy Martínez⁶ y María R. Tovar²

¹Universidad Central de Venezuela estercori@gmail.com; ²Universidad Rómulo Gallegos-CIESA; ³Edafofinca; ⁴Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Yaracuy; ⁵Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado; ⁶Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Guárico

RESUMEN

Con el objeto de seleccionar un método práctico para analizar azufre en forma de sulfato (S-SO₄=) en fertilizantes, se hicieron adaptaciones a un método turbidimétrico utilizado en el análisis de plantas. Cinco laboratorios participaron en un estudio inter-laboratorio, donde se analizaron cinco fertilizantes comerciales con contenidos de S-SO₄= entre 6% y 24%. Se analizó también el estándar sulfato de potasio, con la finalidad de determinar la exactitud del método. La precisión en términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) se obtuvo aplicando la Norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86). Se comparó el método adaptado con una modalidad analítica gravimétrica, detectándose y comprobándose en esta última, la interferencia del ión amonio. No se encontraron diferencias significativas entre los métodos comparados ni entre los laboratorios. La exactitud promedio en el método turbidimétrico fue de 101,79 % y en el gravimétrico de 101,35% de recuperación de S-SO₄= . La precisión fue mayor en el método gravimétrico r= 0,369 y R= 0,529), por lo que se recomienda el método turbidimétrico como opción para análisis de rutina y como método alternativo, la modalidad gravimétrica considerando siempre que puede haber interferencia cuando el ión amonio está presente.

Palabras clave: Azufre en fertilizantes, estudio Inter-laboratorio, método turbidimétrico

ABSTRACT

The aim of this research was to make adjustments to a turbidimetric method used in sulphur plant analysis, in order to determine sulphur as sulphate (S-SO₄=) in fertilizers. Five laboratories were involved in this inter-laboratories test, in which five commercial fertilizers with concentrations of S-SO₄= between 6% and 24% were used. Potassium sulphate was used as a standard to determine the accuracy of the adjusted method. Precision in terms of repeatability (r) and reproducibility (R) was obtained according to the COVENIN Standard 2972-92 (ISO 5725-86). After comparing the adjusted method to a gravimetric analytical method, the ammonium ion interference was detected in the gravimetric one. There were no statistically significant differences between the methods nor between laboratories. For S-SO₄= concentration recovery, mean accuracy was 101.79% and 101.35% for the turbidimetric and the gravimetric method, respectively; this last had the highest precision (r=0.369 and R=0.529). Therefore, we recommend the adjusted version of the turbidimetric method as an option for routine analysis, while using the gravimetric procedure must consider interference of the ammonium ion.

Key words: Sulphur in fertilizers, Inter-laboratories test, turbidimetric method

^a Recibido: 25-04-10; Aceptado: 23-09-10

INTRODUCCIÓN

El Azufre es uno de los constituyentes más comunes de la corteza terrestre, siendo el elemento N° 17, según su abundancia. Se presenta en forma de S elemental, sulfuros metálicos, sulfatos, sulfuro de hidrógeno y compuestos complejos de naturaleza orgánica.

El azufre (S), macroelemento esencial secundario en la nutrición de las plantas, se requiere en cantidades menores que los elementos esenciales primarios, pero por ser un nutriente esencial es de igual importancia su suplencia adecuada para el desarrollo normal de los cultivos.

El azufre, junto con el nitrógeno y el fósforo constituyen "elementos estructurales accesorios" para la nutrición de las plantas, cuya función en el metabolismo es la de acompañar a los elementos estructurales principales (carbono, hidrógeno y oxígeno) para formar compuestos específicos como aminoácidos y fosfolípidos. En el caso concreto del azufre, éste al ser un componente de los aminoácidos, es pilar fundamental en la síntesis de las proteínas. Este elemento es absorbido por las plantas en su forma divalente (sulfato: $\text{SO}_4^{=}$), aunque en algunas ocasiones el azufre atmosférico en forma de SO_2 , puede ser incorporado mediante la absorción directa a través de las hojas (Casanova, 2005); sin embargo, esto representa una proporción muy pequeña para las necesidades nutricionales de los cultivos. De allí que la mayoría de los fertilizantes portadores de S, lo contienen en forma de sulfato.

Las fuentes de S, materia prima para la producción de fertilizantes, son variadas, encontrándose desde S elemental, pirita, petróleo (0,1 a 2,8 %) y gas natural; en éste último en forma de H_2S (UNIDO, IFDC, 1998)

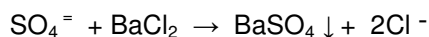
Los métodos para determinar azufre en fertilizantes contemplan modalidades analíticas para formas orgánicas e inorgánicas, pero al final del procedimiento en todos los casos, el S es transformado en la forma de sulfato antes de su determinación. Ésta se trata de una extracción en caliente con HCl, seguido de la precipitación del S en forma de sulfato de bario y su posterior determinación gravimétrica, secando el precipitado hasta peso constante. En el caso de las formas inorgánicas, se señalan procedimientos para S total, S elemental, sulfitos, tiosulfatos y sulfatos (Ministerio de Fomento, 1981, AOAC, 1997, EMBRAPA, 1999). En casi todas las modalidades, primero se extrae el $\text{S-SO}_4^{=}$ con HCl y el residuo insoluble se trata con diferentes reactivos que transforman de manera selectiva, según el reactivo usado, las otras formas a $\text{S-SO}_4^{=}$.

La literatura señala (NFDC,TVA, 1979) que cuando las muestras contienen iones tales como amonio, nitrato, hierro férrico y fosfato y se aplica el método gravimétrico del sulfato de bario, para determinar el contenido de S en forma de sulfato, se producen interferencias que generan resultados diferentes a los esperados. Por otra parte, los métodos gravimétricos para analizar $\text{S-SO}_4^{=}$ en fertilizantes requieren papel de fibra de vidrio (AOAC, 1997), crisoles de fondo poroso (Embrapa, 1999) y crisoles preparados con asbesto (Ministerio de Fomento, 1981) para filtrar el precipitado de cloruro de bario.

En virtud de lo previamente expuesto, se decidió aprovechar la experiencia en la aplicación de un método turbidimétrico para determinar S en plantas (Motta de Muñoz, 1990), haciendo las adaptaciones necesarias para aplicarlo a fertilizantes y una vez comprobada su factibilidad, compararlo con el método gravimétrico del AOAC (1997).

MATERIALES Y MÉTODOS

El método evaluado en este estudio se basa en la precipitación del azufre presente en el fertilizante en forma de sulfato ($\text{SO}_4^{=}$), mediante la adición de cloruro de bario, para formar sulfato de bario según la siguiente ecuación:



Este precipitado produce una turbidez que puede ser medida en un espectrofotómetro visible a través de la lectura de la absorbancia o la transmitancia. Se adaptó el procedimiento descrito por Motta de Muñoz (1990) para analizar S en tejidos vegetales, efectuando modificaciones en cuanto al peso y la preparación de la muestra, los reactivos y procedimientos necesarios para la extracción del elemento (con base en los métodos propuestos por NFDC-TVA, 1979), y la curva de calibración requerida en la determinación turbidimétrica. Brevemente, el método se describe como sigue: se pesa 1 g de muestra, si el producto a analizar contiene más de 10% de S, ó 2 g si contiene menos de 10%. Se transfiere a un

beaker, se añade 15 mL de HCl concentrado y se hierve por 5 a 10 minutos en plancha eléctrica bajo campana extractora de gases. Se añade 100 mL de agua caliente (40-50°C), se mezcla, se traspasa a un balón aforado de 250 mL, se deja enfriar a temperatura ambiente, se enrasa y se filtra. Se diluye una alícuota de 5 mL de ese extracto a un volumen total de 100 mL. Se transfieren 5 mL de esta última solución a un balón aforado de 25 mL, se agrega 5 mL de agua desmineralizada, 1 mL de solución de clorhidrato de hidroxilamina (5%) y 500 mg de BaCl₂ previamente pulverizado. Se agita, se agregan 2 mL de solución de goma arábiga (0,25%) y se enrasa a 25 mL con agua desmineralizada. Se deja en reposo 30 minutos, se agita y se mide la turbidez (en la muestra y en un blanco) en un espectrofotómetro visible a 420 nm.

Para comparar los resultados obtenidos con la modalidad en estudio, se utilizó el método gravimétrico 980.02 de la AOAC (1997). En este caso el análisis también se basa en la precipitación del azufre presente en el fertilizante en forma de sulfato, mediante la adición de cloruro de bario, para formar sulfato de bario, pero se diferencia en que el precipitado que se forma se seca, se pesa y se calcula el contenido de S-SO₄= a partir de ese peso. El procedimiento puede resumirse del siguiente modo: se pesa 1 ó 2 g de muestra dependiendo de que el contenido de S sea mayor o menor de 10%. Se añade 200 mL de agua, 15 mL de HCl concentrado y se somete a ebullición por 10 minutos. Se adicionan 15 mL de solución de cloruro de bario al 10 % p/v; se digiere a baja temperatura durante una hora. Se deja en reposo a temperatura ambiente durante la noche y posteriormente se filtra a través de un crisol Gooch que contenga papel de fibra de vidrio y que haya sido previamente calentado a 250 °C, enfriado y pesado. Se seca el crisol y su contenido durante una hora a 250 °C, se enfría y se pesa.

En la realización de los ensayos se utilizaron cinco fertilizantes comerciales inorgánicos, que corresponden a la siguiente denominación genérica: Sulfato de potasio y magnesio, Multinutriente (fertilizante granulado que contiene macro y microelementos), sulfato de amonio, sulfato de potasio y sulfato de zinc.

Para investigar si existían interferencias en la determinación de S en fertilizantes que contienen amonio, cuando se utiliza el método gravimétrico (NFDC-TVA, 1979), se realizó un ensayo en el que se empleó sulfato de amonio y sulfato de potasio, ambos de grado analítico, y se determinó su contenido de S-SO₄= por los dos métodos descritos, mediante cuatro repeticiones.

La exactitud de los métodos se evaluó utilizando como estándar el K₂SO₄ grado analítico, previamente secado a 105° C y calculando el porcentaje de recuperación mediante la fórmula:

$$\%Rec = \frac{\%S - SO_4^=}{18,4} \times 100$$

Donde:

% Rec : Porcentaje de Recuperación del S-SO₄= en el estándar

% S-SO₄= : Porcentaje de S-SO₄= obtenido en el análisis.

18,40: Porcentaje de S-SO₄= teórico en el K₂SO₄; éste debe ser modificado, de acuerdo a la pureza del estándar

Las determinaciones se llevaron a cabo por el personal técnico y en los laboratorios de cinco instituciones: EDAFOFINCA, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Yaracuy, Universidad Central de Venezuela-Agronomía, Universidad Nacional Experimental Rómulo Gallegos-Centro de Investigación y Extensión en Suelos y Aguas y Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado-Agronomía.

El ensayo se estableció como un muestreo irrestricto para factor de efecto fijo, que incluye cinco laboratorios, dos métodos y seis productos, resultando 60 extracciones, que repetidas cuatro veces dieron un total de doscientos cuarenta (240) análisis.

A los datos obtenidos se les hizo una prueba de normalidad de Wilk-Shapiro. El análisis de varianza se realizó mediante la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis.

En el análisis estadístico se utilizó el programa Statistix para Windows, Versión 8 (Statistix 2003).

La precisión del método se calculó aplicando la norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86) (COVENIN,1992), para evaluar los resultados en términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R): Se calculó el promedio y la varianza de cada laboratorio; mediante la prueba de Cochran se detectó que laboratorio (s) presentaba(n) problemas de repetibilidad y con la prueba de Dixon, en los laboratorios

que continuaban en evaluación, se detectó 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

“ 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.

RESULTADOS

Los resultados de la aplicación del método turbidimétrico a cinco fertilizantes y un estándar, por los cinco laboratorios, se presentan en el Cuadro 1. El análisis estadístico reveló que no se encontraron diferencias significativas entre los resultados obtenidos por los diferentes laboratorios.

Cuadro 1. Contenido de azufre (S-SO₄⁼)* en cinco fertilizantes y un estándar, analizados por cinco laboratorios, utilizando el método turbidimétrico

Fertilizante	L A B O R A T O R I O S					Promedio
	1	2	3	4	5	
Estándar	18,15a	18,56a	18,55a	18,92a	18,61a	18,56
Sulfato de K y Mg	20,60a	22,64a	20,02a	21,66a	22,13a	21,41
Multinutriente	6,03a	5,30a	5,43a	6,49a	6,95a	6,04
Sulfato de amonio	24,16a	22,88a	22,28a	25,15a	26,54a	24,20
Sulfato de potasio	17,86a	16,71a	18,31a	18,88a	19,82a	18,32
Sulfato de Zinc	16,68a	15,79a	16,03a	17,6a	17,75a	16,77

*Promedio de cuatro repeticiones

En una misma fila, medias seguidas por la misma letra, no son diferentes con una probabilidad del 95%, según la prueba de Kruskal Wallis

Exactitud del método turbidimétrico: Los valores de recuperación del S al analizar el estándar, se observan en el Cuadro 2, variando entre 99,54 y 103,76 %. Estas cifras se encuentran dentro del rango aceptado, según los criterios de Buresh *et al* (1982).

Cuadro 2. Contenido de azufre ($(S-SO_4^-)$) (promedio de cuatro repeticiones), porcentaje de recuperación (Rec.) y $\Delta 100$ del $S-SO_4^-$ en el K_2SO_4 , analizado por cinco laboratorios aplicando un método turbidimétrico

L A B O R A T O R I O S						
	1	2	3	4	5	Promedio
S-SO₄ (%)	18,15	18,56	18,55	18,92	18,61	18,56
Rec (%)	99,54	101,79	101,73	103,76	102,06	101,79
$\Delta 100$	-0,46	1,79	1,73	3,76	2,06	1,79

% Rec. = $(\%S-SO_4^- / 18,40 \times 0,991) \times 100$
 18,40= % teórico de $S-SO_4^-$ en el K_2SO_4 puro
 18,40X0,991= 18,2344

$\Delta 100 = \% Rec. - 100$

0,991= factor de corrección de acuerdo a la pureza del estándar utilizado (99,1 %)

Precisión del método turbidimétrico. Al aplicar la norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86), se encontró que los valores de "r" variaron entre 0,54 y 1, 50, resultando dependientes del nivel de S, con un coeficiente de correlación de 0,8289 ($P < 0,05$) como se aprecia en la Figura 1.

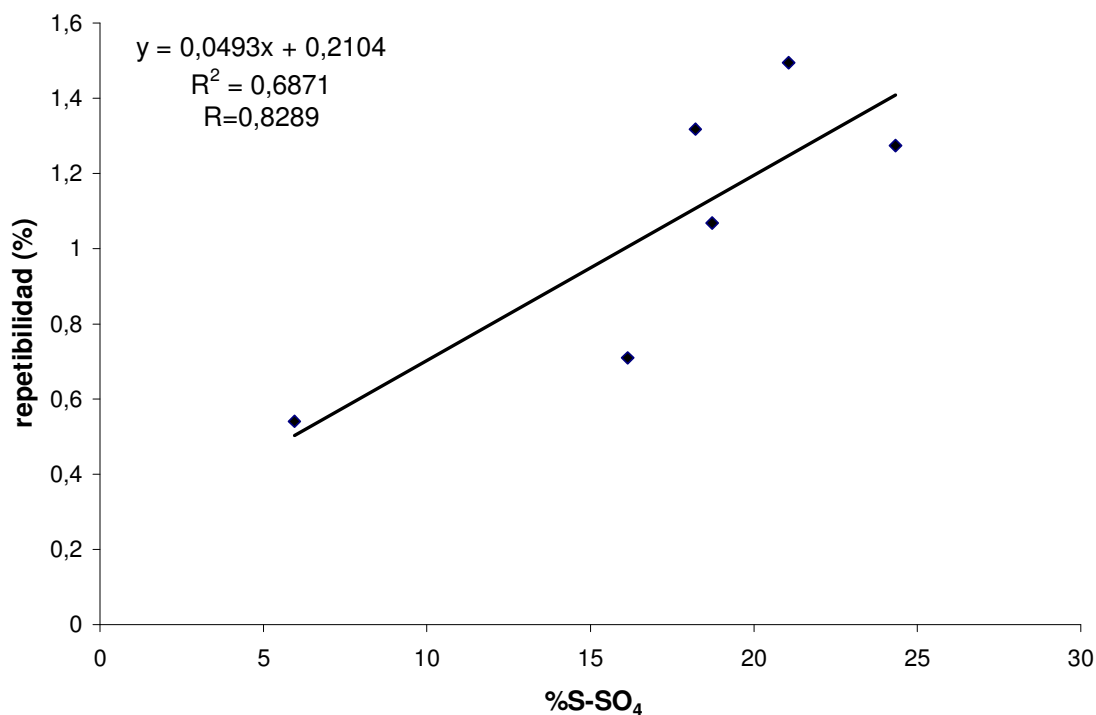


Figura 1.- Relación entre la repetibilidad y el contenido de $S-SO_4^-$ en cinco fertilizantes y un estándar analizados por cinco laboratorios por el método turbidimétrico

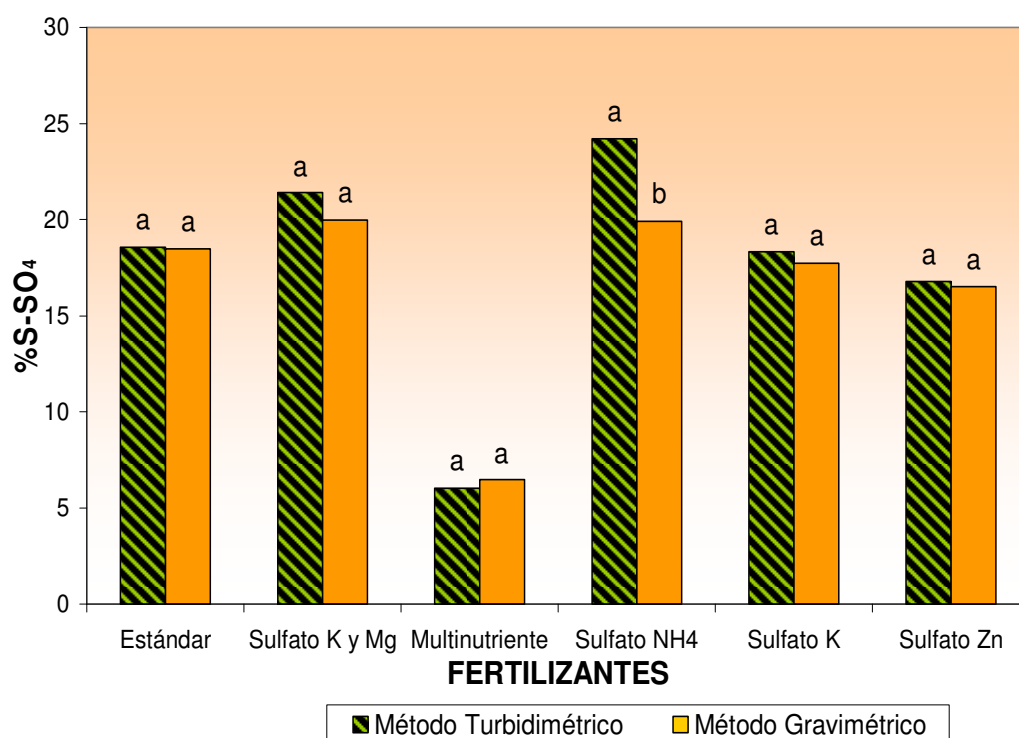
Los valores de "R" para cada nivel de S, calculados según la norma Covenin N° 2972-72 (ISO 5725-86), variaron entre 1,48 y 4,24, no existiendo correlación con el contenido de S en el fertilizante, por lo cual se calculó el promedio (Cuadro 3).

Cuadro 3. Reproducibilidad (R) para distintos niveles de S-SO₄ en cinco fertilizantes y un estándar, analizados por cinco laboratorios por el método turbidimétrico

Fertilizante	% S-SO ₄	Reproducibilidad "R"
Estándar	18,72	1,48
Sulfato de K y Mg	21,06	3,68
Multinutriente	5,95	2,37
Sulfato de amonio	24,33	4,24
Sulfato de potasio	18,21	2,92
Sulfato de Zinc	16,14	2,98
Promedio		2,98

Comparación entre el método turbidimétrico adaptado y el método gravimétrico AOAC (AOAC, 1997).

Al analizar los resultados obtenidos con el método turbidimétrico y los generados al aplicar el método AOAC 1997 (gravimétrico), haciendo la comparación por fertilizante, se observa que no hay diferencias significativas entre laboratorios ni entre métodos, con excepción del sulfato de amonio, con lo cual se evidencia la existencia de una interferencia negativa que hace que el resultado sea menor que el esperado (Figura 2). Efectivamente, al repetir el análisis de varianza, excluyendo los datos correspondientes al sulfato de amonio, no se encontraron diferencias significativas entre laboratorios ni entre métodos.

**Figura 2.** Comparación entre los métodos turbidimétrico y gravimétrico (promedio de cinco laboratorios), aplicados a cinco fertilizantes y un estándar

Comprobación de la interferencia en fertilizantes que contienen amonio. Para corroborar esta interferencia, en uno de los laboratorios, se analizaron por cuadruplicado, muestras de sulfato de amonio y sulfato de potasio (estándar) grado analítico, con los resultados que se presentan en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Contenido de S* en muestras de sulfato de amonio y sulfato de potasio grado analítico, determinado por los métodos turbidimétrico y gravimétrico

Producto	Método	% S-SO ₄	Desviación Estándar	Coefficiente Variación	% de Recuperación
Sulfato de amonio	Turbidimétrico	24,34	0,7254	2,98	100,81
	Gravimétrico	19,50	0,5366	2,75	80,76
Sulfato de potasio	Turbidimétrico	18,34	0,5164	2,81	100,58
	Gravimétrico	18,40	0,0258	0,14	100,91

*Promedio de cuatro repeticiones

% Recuperación: (% S obtenido X 100)/% S teórico en el estándar utilizado

Se aprecia que con el método gravimétrico, la muestra de sulfato de amonio resulta con 4,84 % de S menos, que con el método turbidimétrico. Esto representa una recuperación de 20,05 % menos y genera una cifra no aceptable (80,76 %). Mientras que los resultados del análisis del sulfato de potasio grado analítico, indican excelente recuperación, atribuible a la no presencia del ión amonio, que según la literatura, causa interferencia al aplicar el método gravimétrico (NFDC-TVA, 1979). Los contenidos de S de los estándares utilizados se presentan en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Contenido de S en sulfato de amonio y sulfato de potasio grado analítico, utilizados para la comprobación de la interferencia del ión amonio.

	Estándar	
	Sulfato de amonio	Sulfato de potasio
% S teórico en estándar puro	24,27	18,40
% pureza del estándar utilizado	99,5	99,1
% S teórico del estándar utilizado	24,1454	18,2324

Es importante resaltar que el único fertilizante portador de S-SO₄⁻ que se produce en Venezuela, es el sulfato de amonio, para cuyo análisis (bien como fertilizante simple o en mezclas), no podría utilizarse un método gravimétrico.

Correlación entre los métodos turbidimétrico y gravimétrico. En la Figura 3 se presenta la correlación entre los valores generados por el método turbidimétrico con los del método gravimétrico, a la cual le corresponde un alto coeficiente de correlación ($r = 0,9575$), altamente significativo. Esto sugiere que aunque se recomiende el método turbidimétrico, podría considerarse esta modalidad gravimétrica como una alternativa viable.

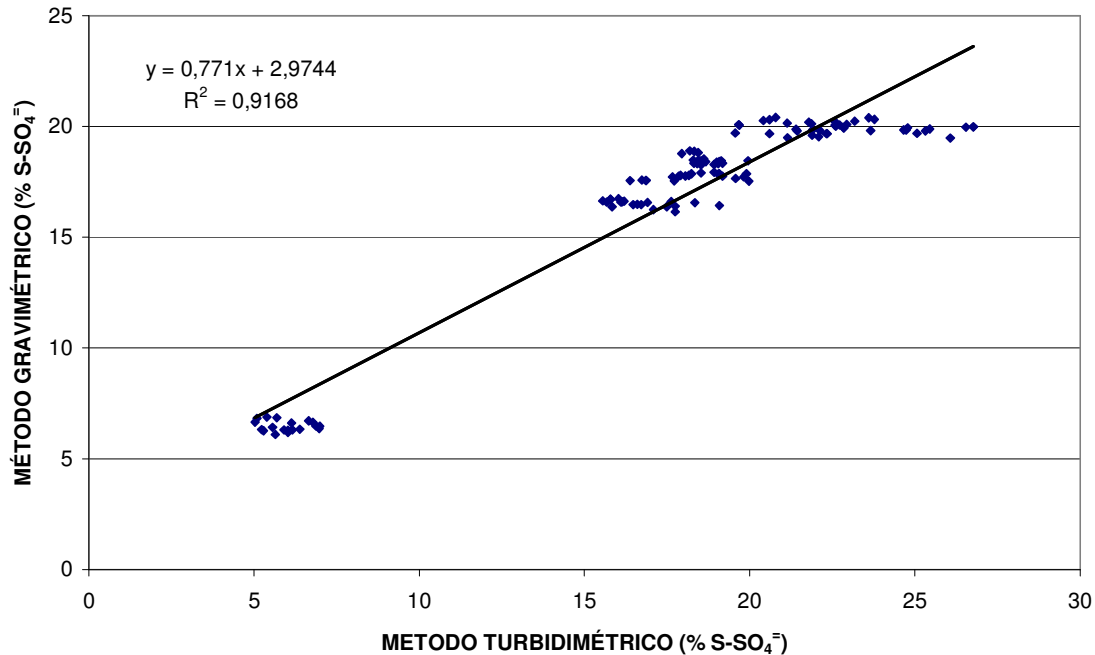


Figura 3. Correlación entre los métodos turbidimétrico y gravimétrico

Exactitud del método gravimétrico. Los valores de recuperación del S-SO₄ al analizar el estándar por el método gravimétrico, se observan en el Cuadro 6, variando entre 100,25 y 103,38 %. Estas cifras se encuentran dentro del rango aceptado, según los criterios de Buresh *et al* (1982).

Cuadro 6. Contenido de azufre ((S-SO₄⁻) (promedio de cuatro repeticiones), porcentaje de recuperación (Rec.) y Δ100 del S-SO₄⁻ en el K₂SO₄, analizado por cinco laboratorios, aplicando un método gravimétrico

L A B O R A T O R I O S						
	1	2	3	4	5	Promedio
S-SO₄ (%)	18,85	18,41	18,43	18,28	18,44	18,48
Rec (%)	103,38	100,96	101,07	100,25	101,13	101,35
Δ 100	3,38	0,96	1,07	0,25	1,13	1,35

% Rec. = (%S-SO₄⁻/ 18,40 X 0,991) X 100 Δ 100 = % Rec. - 100
 18,40= % teórico de S-SO₄⁻ en el K₂SO₄ puro
 18,40X0,991= 18,2344
 0,991= factor de corrección de acuerdo a la pureza del estándar utilizado (99,1 %)

Precisión del método gravimétrico. Los valores de repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a los niveles de S-SO₄ analizados, se presentan en el Cuadro 7. Al aplicar la norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86), se encontró que los valores de “r” variaron entre 0,144 y 0,671, no resultando

dependientes del nivel de S-SO₄, con un coeficiente de correlación de 0,3276 y una probabilidad de 0,5269, mientras que la "R" varió entre 0,3340 y 0,7800 y sus valores tampoco estuvieron correlacionados con el contenido de S-SO₄⁻ (Coeficiente de correlación de 0,1708 y probabilidad de 0,7463).

Cuadro 7. Repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R) para distintos niveles de S-SO₄ en cinco fertilizantes y un estándar, analizados por cinco laboratorios por el método gravimétrico

Fertilizante	S-SO ₄ (%)	Repetibilidad "r"	Reproducibilidad "R"
Estándar	18,48	0,1580	0,3881
Sulfato de K y Mg	19,98	0,6710	0,7800
Multinutriente	6,47	0,3190	0,6770
Sulfato de amonio	19,91	0,6510	0,6060
Sulfato de potasio	17,73	0,2690	0,3907
Sulfato de Zinc	16,52	0,1440	0,3344
Promedio	----	0,369	0,529
Correlación	----	0,3276	-0,1708
Probabilidad	----	0,5269	0,7463
Significación	----	NS	NS

En virtud de la falta de dependencia de estos parámetros, se calcularon los promedios, resultando r = 0,369 y R= 0,529. Llama la atención la alta precisión de este método, lo que lo hace recomendable como método alternativo, a pesar de no ser muy práctico en análisis de rutina, tomando en cuenta el tiempo y los materiales especiales que requiere. Con ese mismo criterio, podría ser útil en trabajos de investigación.

CONCLUSIONES

A través de esta investigación se comprobaron las bondades del método turbidimétrico adaptado, ya que además de ser menos laborioso, tiene la ventaja de no requerir filtros especiales, ni preparados con fibra de asbesto y los resultados son equivalentes a los obtenidos con un método gravimétrico clásico. El método turbidimétrico adaptado es una modalidad analítica práctica, exacta y precisa para análisis de rutina en fertilizantes que contienen S en forma de sulfatos. Tiene la ventaja sobre las opciones gravimétricas, que no presenta interferencias cuando está presente el ión amonio. Sin embargo, dada la alta precisión del método gravimétrico, éste se considera como una alternativa viable, siempre tomando en cuenta el problema de las interferencias.

En base a lo anterior, se recomienda incluir la alternativa turbidimétrica en la Norma COVENIN.

LITERATURA CITADA

- Buresh, R.J., E.R. Austin y E.T. Craswell. 1982.** Analytical Methods in ¹⁵N research. Fert. Res. 3: 37-62.
- 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.
- Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1992.** Norma Covenin N° 2972-92 (ISO 5725-86) "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". Caracas. 53p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria. EMBRAPA, Solos, 1999.** Manual de análisis químicos de solos, plantas e fertilizantes, pp: 261-263.

- 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.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1981.** Fertilizantes. Método de determinación de azufre. Norma 1801-81. Caracas. 6 p.
- Motta de Muñoz B. 1990:** Métodos Analíticos del Laboratorio de Suelos, Instituto Geográfico Agustín Codazzi, V Edición, Bogotá. Colombia. Pp. 131-132.
- National Fertilizer Development Center-Tennessee Valley Authority (NFDC-TVA). 1979.** Laboratory Manual. Muscle Shoals, Alabama. USA p. 155.
- Official Methods of Analysis 1997.** 16th Ed., 3rd Revision, 1997, **AOAC INTERNATIONAL (AOAC).** Gaithersburg, M.D. USA. Method 980.02.
- STATISTIX 2003.** STATISTIX for Windows version 8.0. User's Manual. Analytical Software. Tallahassee, FL, USA.
- United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC). 1998.** Fertilizer Manual. Kuther Academic Publishers. p.p: 126-127.