
Estudios interlaboratorios sobre métodos para analizar fertilizantes en Venezuela

Inter-laboratory studies on methods to analyze fertilizers in Venezuela

Carmen E. Carrillo de Cori¹ y Magaly Ruiz²

¹*Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía, Instituto de Edafología, efcori@cantv.net*; ²*Universidad Rómulo Gallegos, Centro de Investigación y Extensión en Suelos y Aguas, CIESA, magaruiz@movistar.net.ve*

RESUMEN

Los estudios interlaboratorios para unificar métodos de análisis de fertilizantes en Venezuela, surgieron como una necesidad durante los años de la eliminación de los subsidios a esos productos, ante la libre importación de esos insumos y para actualizar las normas oficiales (Normas COVENIN) sobre análisis de fertilizantes. Este proceso originó el Grupo Interinstitucional para Uniformar Métodos Analíticos (GIUMA), uno de cuyos objetivos es unificar métodos para analizar

ABSTRACT

Interlaboratory studies to standardize methods of fertilizers analysis in Venezuela emerged as a necessity due to the removal of subsidies by the government on these products, their free importation, and to update the official standards for fertilizers analysis (Standards COVENIN). A inter-institution group for standardization analytical methods for analyzing fertilizers (GIUMA), comprised of representatives from different official and private institutions, was created to carry out these studies. The

fertilizantes. La finalidad de este trabajo es describir el proceso de unificación de métodos de análisis de fertilizantes en Venezuela y detallar los logros alcanzados. El GIUMA está integrado por representantes instituciones oficiales y privadas. Para evaluar los métodos, se recopilan las modalidades analíticas para un determinado elemento, se elaboran cuadros comparativos, se establecen semejanzas y diferencias. Se comparan experimentalmente las diferencias encontradas, utilizando muestras comunes. Los resultados son analizados estadísticamente. Se determina la precisión a través de la repetibilidad (r) y la Reproducibilidad (R), según la Norma COVENIN N° 2972-92 (ISO 5725-86). La exactitud se evalúa a través de la recuperación del elemento analizado en un estándar. Hasta el presente se han unificado métodos para analizar nitrógeno, fósforo, azufre y potasio. Se trabaja actualmente en la determinación de microelementos, calcio y magnesio. Los métodos unificados por el GIUMA están siendo utilizados en las diversas instituciones con fines de investigación, docencia y prestación de servicios.

Palabras clave: estudios Interlaboratorios, análisis de fertilizantes, fertilizantes, variabilidad analítica

objective of this paper is to describe the process of unification of methods of analysis of fertilizers in Venezuela and to describe their achievements. To evaluate the methods, the first step is a compilation of the analytical methods to analyze a specific element, to produce comparative tables, and to select the analytical techniques which do not use reagents and material that involve high risk for human and environmental health. The next step is to establish, experimentally, statistically similarities and differences between the techniques by using common samples. The precision was determined by the repeatability (r) and Reproducibility (R) as established by the standard of COVENIN No. 2972-92 (ISO 5725-86). The accuracy was evaluated through the recovery of the element analyzed in a standard. At the present time it has been unified the method to analyze nitrogen, phosphorus, sulfur and potassium, and we are working on the determination of trace elements, and calcium and magnesium. The methods selected by the GIUMA are used in institutions of research, teaching and service around the country.

Key words: Inter laboratory comparisons, fertilizer analysis, analytical variability.

INTRODUCCIÓN

La industria de fertilizantes en Venezuela es de fecha relativamente reciente, ya que aunque la Petroquímica Nacional se creó en 1953 e inició sus operaciones en 1956 fue solo entre 1962 y 1964, expandidas entre 1966 y 1969, cuando iniciaron su funcionamiento las plantas de fertilizantes nitrogenados y fosfatados y en 1973 las de granulados NPK (Petroquímica de Venezuela, S.A., 2008).

La necesidad de analizar fertilizantes en el país surgió a medida que aparecieron en el mercado, tanto los productos nacionales como los importados. Para tal fin se utilizaban métodos reconocidos, tales como los del AOAC (Association of Official Analytical Chemists, 1965), ya que las primeras normas oficiales (COVENIN) sobre fertilizantes, se elaboraron al final de la década de los años 70. Para esa época los laboratorios que analizaban fertilizantes eran muy escasos, incluyendo el de Pequiven-Morón, el del Ministerio de Agricultura y Cría, con fines de registro y los de algunas universidades con fines docentes y de investigación. Aunque la mayoría de las normas COVENIN no han sido revisadas desde entonces, los diferentes laboratorios que realizaban análisis de fertilizantes, introdujeron modificaciones a fin de actualizar y/o adaptar los métodos empleados, sin que estos cambios fueran publicados. Esta necesidad trajo como consecuencia trabajos como los realizados en la UCV por Vásquez (1991), González (1991) y Galíndez (1991) sobre métodos para analizar nitrógeno, fósforo y potasio respectivamente, resumidos en una publicación de PALMAVEN (Carrillo de Cori, 1993) y posteriormente el estudio sobre métodos para analizar microelementos en fertilizantes (Olivero, 1994).

En 1993 surge la necesidad de comparar las modalidades analíticas utilizadas por los diferentes laboratorios, principalmente debido a la inminente eliminación de los subsidios a los fertilizantes, ante la libre importación de esos insumos y para actualizar las normas oficiales (Normas COVENIN) sobre análisis de fertilizantes. Otras razones para estudiar las metodologías para analizar fertilizantes eran la necesidad de producir resultados analíticos comparables entre instituciones, la demanda de los agricultores para comprobar la composición de los fertilizantes y la necesidad de conocer los contenidos exactos de los nutrientes, para dosificarlos adecuadamente, a fin de evitar excesos y contribuir así a controlar la

contaminación del ambiente. Eran unos 10 laboratorios de suelos, que venían trabajando para unificar sus métodos, a los cuales se sumaron otras tres instituciones, relacionadas con la Industria de los Fertilizantes y con el registro de productos agroquímicos. Por razones de diversa índole, algunos laboratorios de suelos no continuaron en el trabajo con fertilizantes. Al principio el trabajo fue lento, sobre todo, tomando en cuenta que desde sus inicios los delegados de las diferentes instituciones siempre han conservado sus obligaciones habituales y este proceso les ha acarreado tareas adicionales. Durante 16 años, algunas instituciones han permanecido formando parte de este Grupo de Trabajo y otras han participado por períodos concretos, pero independientemente del tiempo de permanencia, es importante mencionar a EDAFOFINCA, Central El Palmar, FUSAGRI, Agri de Venezuela, INIA Anzoátegui, INIA Yaracuy, MAC-SASA, MARN Aragua, MARN Lara, PEQUIVEN Morón, Servifertil Morón, UCLA Agronomía, UCV Agronomía, UNELLEZ Guanare y UNERG CIESA, ya que en mayor o menor grado han contribuido en esta área del conocimiento. Además, con el tiempo se generó una metodología de trabajo muy particular cuyos resultados se evidencian más adelante. Así, nació el Grupo Interinstitucional para Uniformar Métodos Analíticos (GIUMA). Se originó entre los laboratorios que realizan análisis de Suelos (Organismos de investigación, universidades, y laboratorios privados), ya que en Venezuela son muy pocos los laboratorios dedicados exclusivamente al análisis de fertilizantes. La sede está en la Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Agronomía, Instituto de Edafología, Maracay, Venezuela. Su objetivo general es “*Establecer métodos únicos para analizar suelos, plantas, aguas, fertilizantes y enmiendas*”, para lograr resultados comparables entre laboratorios. A pesar de la amplitud de este objetivo, hasta el presente se ha trabajado principalmente con los métodos para analizar fertilizantes y sustratos. En los laboratorios de suelos, es frecuente encontrar estudios de unificación de métodos analíticos, como los llevados a cabo en Venezuela (Cabrera-Bisbal *et al.*, 2007), Chile (Sadzawka *et al.*, 2005; Grez *et al.*, 2001) y Costa Rica (Bertsch, 2007). El ejemplo de Venezuela se refiere exclusivamente a suelos, los de Chile a suelos y tejidos vegetales y en el caso de Costa Rica se trabajó con métodos para analizar suelos, tejidos vegetales y abonos orgánicos.

El objetivo del presente trabajo es “Describir las investigaciones realizadas en el proceso de unificación de métodos de análisis de fertilizantes en Venezuela, particularmente los estudios interlaboratorios y detallar los logros alcanzados”.

MATERIALES Y MÉTODOS

El GIUMA se viene reuniendo desde 1993, con una periodicidad mensual. Hasta febrero de 2009 se han realizado 148 talleres ordinarios donde se deciden las metas a alcanzar y se planifican las estrategias y actividades para lograrlas. También se han efectuado 11 talleres especiales dedicados a un tema particular y 9 talleres abiertos al público con un tema central relacionado con los fertilizantes, para ser abordado en sus diferentes aspectos por especialistas. Estas últimas reuniones se han llevado a cabo tanto en el lugar de la institución sede (Instituto de Edafología, Facultad de Agronomía de la Universidad Central de Venezuela, Maracay, Venezuela), así como en otras instituciones participantes en el Grupo.

Para seleccionar, estudiar o validar los métodos, se procede como sigue:

1. Se recopilan las modalidades analíticas para analizar un determinado elemento, incluyendo las que utilizan las instituciones nacionales, por supuesto, los métodos oficiales (Normas COVENIN) y los métodos adoptados por organismos internacionales de reconocido prestigio.
2. Se elaboran cuadros comparativos que contienen los detalles más importantes de esos métodos.
3. En lo posible, se trata de seleccionar técnicas de análisis que no impliquen el uso de reactivos y/o materiales de alto riesgo tanto para la salud humana como para el ambiente.
4. Se establecen semejanzas y diferencias.
5. Se someten a comparación experimental las diferencias encontradas, mediante el uso de muestras comunes. Los análisis son realizados por los técnicos de las instituciones participantes, en sus respectivos laboratorios.
6. Se recopilan los resultados provenientes de la comparación experimental realizada en cada laboratorio y se someten a análisis estadísticos: análisis de varianza y prueba de medias, con el objeto de determinar si existen diferencias significativas entre las modalidades analíticas comparadas o entre laboratorios.

7. La precisión del método se calcula aplicando la norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86) (Ministerio de Fomento, 1992), para evaluar los resultados en términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R): Se calcula el promedio y la varianza de cada laboratorio; mediante la prueba de Cochran (Pearson y Hartley, 1976) se detecta qué laboratorio (s) presenta(n) problemas de repetibilidad y con la prueba de Dixon (Crow *et al.* 1960), entre los laboratorios que continúan en evaluación, se detectan aquellos que presentan problemas de reproducibilidad. La repetibilidad permite 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 (Ministerio de Fomento, 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 utilizan para el cálculo de “ r ” y “ R ” respectivamente.

8. La exactitud se evalúa a través de la recuperación del elemento analizado en un reactivo estándar (Buresh, 1991) previamente secado a 105° C y se calcula el porcentaje de recuperación mediante la fórmula:

$$\text{Rec} = (E \times 100)/T$$

Donde:

Rec = % de Recuperación del E en el estándar

E= Porcentaje del elemento (o la forma como se expresa) obtenido en el análisis,

T= porcentaje de E total teórico en el reactivo estándar

Según los criterios de Buresh (1991), empleados en estudios donde se requiere alta precisión, el porcentaje de recuperación se considera aceptable si varía entre $100 \pm 3\%$

9. Se redacta el método seleccionado siguiendo una estructura estándar.

RESULTADOS

Cumplidos los pasos descritos anteriormente, se redacta el método de acuerdo a la siguiente estructura: *Título, Alcance y Aplicación, Concepto, Fundamento, Materiales y Equipos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos, Observaciones al Procedimiento y Bibliografía.*

El trabajo realizado por GIUMA ha permitido hasta el presente, seleccionar y validar los siguientes métodos:

Nitrógeno

N amoniacal

Se seleccionó un método basado en la conversión de las sales amoniacales en amoníaco, mediante tratamiento básico con hidróxido de sodio. El amoníaco producido o libre, se destila y se recibe en una solución de ácido bórico, determinándose luego por titulación con una solución valorada de un ácido

mineral fuerte (HCl ó H_2SO_4) en presencia de una mezcla de los indicadores verde de bromocresol y rojo de metilo (GIUMA, 1995).

N nítrico + amoniacal

El método se basa en la reducción de los nitratos a amoníaco, que ocurre mediante el hidrógeno naciente generado por la reacción del cinc y el aluminio en medio fuertemente alcalino. El amoníaco producido, junto con el proveniente del nitrógeno amoniacal presente en la muestra se destila y se recibe en una solución de ácido bórico, determinándose luego por titulación con una solución valorada de un ácido mineral fuerte (HCl ó H_2SO_4) en presencia de una mezcla de los indicadores verde de bromocresol y rojo de metilo (GIUMA, 1995).

N total

El método se basa en la conversión de todas las formas de nitrógeno, tanto orgánicas como inorgánicas, en nitrógeno amoniacal, mediante una combustión húmeda con ácido sulfúrico concentrado en presencia de sales que elevan el punto de ebullición del ácido, y de sustancias reductoras, cuando la muestra contiene N nítrico. El N amoniacal producido junto con el presente en la muestra, se destila como amoníaco en un medio fuertemente alcalino, y se recibe en una solución de ácido bórico, determinándose luego por titulación con una solución valorada de un ácido mineral fuerte (HCl ó H_2SO_4) en presencia una mezcla de los indicadores verde de bromocresol y rojo de metilo (Carrillo de Cori *et al*, 1998).

Fósforo

P total en fertilizantes inorgánicos, método espectrofotométrico

El método se basa en la transformación de todos los compuestos de fósforo en ortofosfatos, cuando se somete la muestra de fertilizante a una digestión con ácido clorhídrico 1:1 y ácido nítrico concentrado en proporción 2:3 (Carrillo de Cori *et al*, 1999). Luego una porción del extracto se trata con soluciones ácidas de molibdato de amonio y metavanadato de amonio, formándose con el fósforo el complejo amarillo de ácido molibdovanadofosfórico y se cuantifica por espectrofotometría visible a 400 nm.

P total en fertilizantes inorgánicos, método volumétrico

*En este caso, una vez transformados todos los compuestos de fósforo en ortofosfatos mediante una digestión ácida, el fósforo se precipita con una solución nítrica de molibdato de amonio, en forma de fosfomolibdato de amonio. Posteriormente, este precipitado se disuelve en una cantidad conocida de una solución valorada de hidróxido de sodio y el exceso de este último se titula con ácido nítrico valorado usando fenolftaleína como indicador. Debido a que ésta es la modalidad analítica contemplada en la norma COVENIN (Ministerio de Fomento, 1977) y su aplicación implica la preparación de un filtro con fibra de asbesto, material de uso prohibido por presentar riesgos potenciales para la salud pública, surgió la necesidad de comparar este método con el espectrofotométrico y averiguar si eran equivalentes. A través de esta comparación se demostró (Carrillo de Cori *et al*, 2008), que no existen diferencias significativas entre los resultados generados por la modalidad espectrofotométrica propuesta por el GIUMA (Carrillo de Cori *et al*, 1999) y el método volumétrico contenido en la norma oficial (Ministerio de Fomento, 1977) por lo que se sugirió descartar el uso de este último debido a los riesgos mencionados anteriormente.*

P total para todo tipo de fertilizantes, especialmente fertilizantes orgánicos, método espectrofotométrico.

El método se basa en la transformación de todos los compuestos de fósforo en ortofosfatos, cuando se somete la muestra de fertilizante a una digestión con ácido nítrico y ácido perclórico. Luego una porción del extracto se trata con soluciones ácidas de molibdato de amonio y metavanadato de amonio, que forman con el fósforo el complejo amarillo de ácido molibdovanadofosfórico, el cual se cuantifica por espectrofotometría visible a 400 nm (AOAC, 1997, validado por el GIUMA, datos no publicados).

P soluble en agua, método espectrofotométrico

El método seleccionado se basa en una extracción del fósforo soluble en agua cuando la muestra es lavada con agua destilada por un período no mayor de una hora. Luego una porción del extracto se trata con soluciones ácidas de molibdato de amonio y metavanadato de amonio, formándose con el fósforo el complejo amarillo de ácido molibdovanadofosfórico y se cuantifica por espectrofotometría visible a 400 nm (Carrillo de Cori *et al.*, 2004).

P insoluble en citrato de amonio y agua

Este método se basa en una extracción del fósforo con citrato de amonio a pH 7 y agua destilada, en baño de maría a 65 °C durante una hora, descartándose el extracto soluble. La fracción insoluble se extrae con HCl 1:1 y ácido nítrico concentrado. Luego una porción de ese extracto se trata con soluciones ácidas de molibdato de amonio y metavanadato de amonio, formándose con el fósforo el complejo amarillo de ácido molibdovanadofosfórico y se cuantifica por espectrofotometría visible a 400 nm (Carrillo de Cori *et al.*, 2005)

P disponible

El fósforo disponible comprende la fracción soluble en agua y la que se disuelve en citrato de amonio neutro. Se determina en el fertilizante a través de métodos indirectos o directos.

Método indirecto: Se basa en el análisis de fósforo insoluble en citrato de amonio y agua, el cual se le resta al fósforo total para obtener el fósforo disponible o asimilable por diferencia. Como el estudio interlaboratorio mostró que el método para determinar fósforo insoluble en citrato tiene una precisión muy baja, posiblemente por la excesiva manipulación de la muestra, debido a que se requieren dos determinaciones, (Carrillo de Cori *et al.*, 2005), se abordó el estudio del método directo, como se menciona a continuación.

Método directo: se efectuó la comparación experimental de una modalidad descrita en el manual de EMBRAPA (EMBRAPA, 1999), a la cual se le realizaron modificaciones y adaptaciones relacionadas con la curva de calibración y la decoloración de los extractos de aquellos fertilizantes que producen soluciones coloreadas. Los resultados permiten recomendar este método directo para la determinación del fósforo disponible en fertilizantes (datos aún no publicados).

Potasio

Se compararon tres tipos de extracciones: *en oxalato de amonio*, para una determinación volumétrica, *en agua* y *en ácido*

Determinación volumétrica

Se basa en la extracción del potasio con oxalato de amonio y su determinación por titulación con tetraetilborato de sodio. Este método está contemplado en la norma COVENIN (Ministerio de Fomento, 1979) y en el manual de la AOAC (1997). En la comparación experimental se observó un alto porcentaje de recuperación para este método, lo que demuestra que es de gran exactitud. De igual manera su precisión también resultó alta. La desventaja encontrada, en comparación con los otros métodos evaluados, radica en la utilización de reactivos que no son de uso común en los laboratorios y en que el procedimiento en general consume mayor cantidad de tiempo.

Determinación por absorción atómica:

Se utilizaron dos formas de extracción:

Extracción con mezcla de ácidos (COVENIN, 1979)

Extracción con agua destilada. (Perkin Elmer, 1976), (Arvelo de Valls *et al.*, 2001)

Determinación por fotometría de llama o emisión:

Se utilizaron dos formas de extracción:

Extracción con mezcla de ácidos (AOAC, 1997)

Extracción con agua destilada. La determinación del potasio por fotometría de llama en los extractos acuosos es una modificación del método que sugiere el Manual del espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer (Perkin Elmer, 1976)

No se encontraron diferencias significativas entre los resultados de las cinco modalidades comparadas, lo cual indica que los diferentes laboratorios pueden obtener resultados comparables con cualquiera de las técnicas utilizadas, de acuerdo a los recursos disponibles.

Azufre

Debido a que es la forma más común de este elemento, se ha trabajado principalmente en el estudio de métodos para determinar S-SO₄ en fertilizantes inorgánicos. Se adaptó con éxito un método turbidimétrico (Mota de Muñoz, 1990) para analizar azufre en plantas. Posteriormente se comparó con un método gravimétrico clásico (AOAC, 1997), en virtud de que todos los métodos encontrados en la literatura se basan en técnicas gravimétricas. No se encontraron diferencias significativas entre los resultados obtenidos con ambos métodos (Datos aún no publicados).

Calcio, magnesio y microelementos

Según la planificación actual, se está trabajando con los métodos para analizar calcio, magnesio y microelementos en la fase de pruebas preliminares. El proyecto contempla la selección de un método por espectrofotometría de absorción atómica (Ministerio de Fomento, 1981) y una modalidad alternativa, que puede ser volumétrica o por espectrofotometría visible, con la finalidad de disponer de una opción validada en caso de que ocurra alguna eventualidad con los equipos de tecnología más avanzada. Con respecto al calcio y magnesio (AOAC, 1990) y zinc (NFDC-TVA, 1979), se analizaron muestras en forma preliminar con métodos basados en titulación con EDTA.

Los resultados obtenidos se difunden a través de diferentes medios. Es así como se han presentado trabajos en seis Congresos Nacionales y dos Congresos Latinoamericanos de la Ciencia del Suelo, conferencias, seminarios, talleres y se han publicado tres artículos en revistas arbitradas (Carrillo de Cori *et al.* 1998, 1999 y 2004). Los métodos evaluados por el GIUMA en su proceso de unificación están siendo utilizados en las diversas instituciones con fines de investigación, docencia, prestación de servicios y control de calidad. Merecen especial mención los análisis de fertilizantes con fines de Registro, para lo cual los resultados generados por la aplicación de estos métodos son de gran confiabilidad.

CONCLUSIONES

Los estudios interlaboratorios de métodos para analizar fertilizantes en Venezuela, se vienen realizando desde 1993 y dieron origen al Grupo Interinstitucional para Uniformar Métodos analíticos (GIUMA). Hasta el presente se han unificado métodos para determinar nitrógeno, fósforo, potasio, y azufre y se trabaja actualmente con calcio, magnesio y microelementos. Este trabajo ha permitido a los laboratorios que integran el GIUMA, disponer de métodos que generan resultados confiables y comparables entre sí. Por otra parte, en esos laboratorios se ha creado una línea adicional de investigación y servicios y en el caso de algunas universidades esos métodos han sido incorporados en las prácticas docentes.

LITERATURA CITADA

- Arvelo de Valls, C., R. Istúriz, F. Sosa y J. Escalona.** 2001. Manual para ejercicios prácticos de laboratorio. Cátedra de Química V (Agrícola). Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela. 49 p.
- Bertsch, F.** 2007. Aseguramiento de la calidad en laboratorios de análisis agronómicos. En: Memorias del XVII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, León Guanajuato, México. 17-21 de septiembre de 2007. Formato CD-Rom.
- Buresh, R. J.; E. R. Austin y E. T. Craswell.** 1992. Analytical methods in ¹⁵N research. *Fert. Res.* 2:227-245.
- Cabrera-Bisbal, E., N. Alfonso, J. Lucas, M. Ostos.** 2007. Implantación de un sistema de gestión de calidad en laboratorios de análisis de suelo y planta. En: Memorias del XVII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, León Guanajuato, México. 17-21 de septiembre de 2007. Formato CD-Rom.
- Carrillo de Cori, C. E.** 1993. Evaluación de metodologías utilizadas en Venezuela para el análisis de nitrógeno, fósforo y potasio en fertilizantes. Apuntes técnicos PALMAVEN, Volumen 1. 79 p.

- Carrillo de Cori, C. E., C. A. Arvelo de Valls, M. Ruiz, M. Zaragoza, L. Castillo, J. G. Escalona, E. Arteaga, M. Torres, C. Cañizales, B. Arrieche, O. Gamboa, L. Durán, A. Pérez, I. E. Arrieche y L. de Saume.** 1998. Definición de los métodos para analizar nitrógeno total en fertilizantes. *VENESUELOS*, 6 (1 y 2):33-38.
- Carrillo de Cori, C. E., C. A. Arvelo de Valls, M. Ruiz, A. Sánchez, J. G. Escalona, L. Castillo, E. Arteaga, M. Túa, R. Gutiérrez, O. Gamboa, I. E. Arrieche, T. Díaz y F. Sosa.** 1999. Selección de un método para analizar fósforo total en fertilizantes inorgánicos. Método colorimétrico. *VENESUELOS*, 7 (1 y 2) 33-37.
- Carrillo de Cori, C. E., C. A. 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.** 2004. Análisis de fósforo soluble en agua en fertilizantes. *VENESUELOS* 10:5-12. Formato CD-Rom. Disponible en: <http://redpav-fpolar.info.ve/venesuelos>.
- Carrillo de Cori, C. E., M. Ruiz, C. A. Arvelo de Valls, J. G. Escalona, L. Castillo, R. Noguera, T. Díaz, C. Silva, A. Martínez, R. Gutiérrez, M. Navas, E. Arteaga, S. Fernández, I. E. Arrieche, B. Arrieche y O. Sequera.** 2005. Avances en la selección de un método para el análisis de fósforo disponible en fertilizantes. *En*: Memorias del XVII Congreso Venezolano de la Ciencia del Suelo, Maracay, mayo de 2005. Formato CD-Rom.
- Carrillo de Cori, C. E., 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* 16:22-29.
- Crow, E. L., F. A. Davis y M. W. Maxfield.** 1960. *Statistical Manual*. Dover publications. N.Y. USA.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria. Embrapa, Solos,** 1999. Manual de análisis químicos de solos, plantas e fertilizantes, pp: 242-246.
- 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.
- Galíndez, M.** 1991. Evaluación de metodologías utilizadas en Venezuela para analizar potasio, calcio y magnesio en fertilizantes comerciales. Trabajo de Grado. Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela. 127 p.
- Grez, R., A. Sadzawka, M. Mora, M. Carrasco, N. Saavedra y H. Flores.** 2001. Normalización de técnicas y acreditación de laboratorios para el análisis de suelos y de tejidos vegetales en Chile. *En*: Memorias del XV Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, 11-16 de noviembre de 2001. Formato CD-Rom.
- Grupo Interinstitucional para Uniformar Métodos Analíticos (GIUMA).** 1995. Avances en el proceso para uniformar metodologías de análisis de nitrógeno en fertilizantes. *En*: Memorias del XIII Congreso Venezolano de la Ciencia del Suelo, Maracay, Venezuela, p. 39.
- González, L.** 1991. Evaluación de metodologías utilizadas en Venezuela para el análisis fósforo en fertilizantes comerciales. Trabajo de Grado. Facultad de Agronomía, UCV. Maracay. 130 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).** 1977. Determinación de fósforo total. Norma 1172-77 Caracas. 7 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).** 1979. Determinación de potasio. Norma 1141-79. Caracas. 6 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).** 1981. Método de determinación de zinc, cobre, hierro, manganeso, calcio y magnesio por absorción atómica. Norma 1816-81 Caracas. 5 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).** 1992. Norma 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. 53 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 pp: 180-181.
- Officials Methods of Analysis of AOAC International (AOAC).** 1997. *Fertilizers* 16th Ed. 3rd revision. AOAC International, Gaithersburg, MD, USA., Vol 1, pp:1-43.

- Official methods of análisis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC)** 1965. 10^o Ed. Washington D.C.
- Oliveros, L.** 1994. Evaluación de microelementos en fertilizantes portadores de macro y micronutrientes. Trabajo e Grado. Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela. 126 p.
- Pearson, E.S. y H. E. Hartley.** 1976. *Biometrika tables for statisticians*. 3rd Edition. Cambridge University Press. UK.
- Perkin Elmer,** 1976. Análisis de fertilizantes. Determinación de potasio. En: Manual de absorción atómica, p. Ay-10 (1 y 2)
- Petroquímica de Venezuela S.A. (Pequiven).** 2008. Areas operacionales. Complejo Petroquímico Morón. (On line: www.pequiven.com/pgv_new/lacorporacionsp.php. Consulta 13/02/2009).
- Sadzawka, A., R. Grez, M. Carrasco, M. Mora y H. Flores.** 2005. Evaluación analítica de laboratorios de análisis de suelos en Chile. R.C. Suelo Nutr. Veg. 5 (2): 26-34.
- Vásquez, J. A.** 1991. Evaluación de metodologías utilizadas en Venezuela para el análisis de nitrógeno en fertilizantes comerciales. Trabajo de Grado. Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela. 109 p.