

EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LA DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO TOTAL EN SUELOS

Evaluation of quality parameters for the determination of total nitrogen in soils

Marco Antonio Lopez Choque¹, Miguel Angel Lopez Mamani², Elizabeth Yujra Ticona³

RESUMEN

El nitrógeno es un elemento indispensable para la nutrición de los cultivos, pocas veces se encuentra en cantidades suficientes en el suelo para satisfacer las necesidades de los cultivos, por tanto, su adecuada determinación establecerá la cantidad de nitrógeno en el suelo y los programas de abonamiento. El objetivo del presente trabajo de investigación fue evaluar los parámetros de calidad método Kjeldahl para la determinación de nitrógeno total en suelos estableciendo de esta manera si es que el método es apto para realizar este análisis. La determinación del nitrógeno total, se basó en el método Kjendahl, que básicamente tiene tres etapas: digestión el cual consiste en romper todos los enlaces de nitrógeno de la muestra de suelos y convertirlo todo el nitrógeno unido orgánicamente en iones amonio. La siguiente etapa es la destilación en donde los iones amonio se convierten en amoniaco mediante la adición de un álcali. La última etapa es la valoración el cual consiste en la utilización de ácido bórico como solución absorbente. Las variables fueron evaluadas según los diferentes parámetros de calidad de un método analítico según norma internacional NB-ISO/IEC 17025:2017, estas comprenden la linealidad, límites de detección y cuantificación, exactitud, precisión e incertidumbre. Los resultados obtenidos de nitrógeno total, obtenido en el laboratorio de la Facultad de Agronomía cumplen con los parámetros de calidad como la linealidad, exactitud, precisión, cumpliendo de esta manera con la norma boliviana NB-ISO/IEC 17025:2017.

Palabras clave: nitrógeno total, suelos, Kjendahl, validación de nitrógeno, norma boliviana NB-ISO/IEC 17025:2017.

ABSTRACT

Nitrogen is an indispensable element for crop nutrition, but it is rarely found in sufficient quantities in the soil to satisfy crop needs; therefore, its adequate determination will establish the amount of nitrogen in the soil and the fertilization programs. The objective of this research work was to evaluate the quality parameters of the Kjeldahl method for the determination of total nitrogen in soils, thus establishing whether the method is suitable for this analysis. The determination of total nitrogen was based on the Kjendahl method, which basically has three stages: digestion, which consists of breaking all the nitrogen bonds in the soil sample and converting all the organically bound nitrogen into ammonium ions. The next stage is distillation where the ammonium ions are converted to ammonia by the addition of an alkali. The last stage is titration which consists of using boric acid as an absorbent solution. The variables were evaluated according to the different quality parameters of an analytical method according to international standard NB-ISO/IEC 17025:2017, these include linearity, limits of detection and quantification, accuracy, precision and uncertainty. The results obtained for total nitrogen, obtained in the laboratory of the Faculty of Agronomy comply with the quality parameters such as linearity, accuracy, precision, thus complying with the Bolivian standard NB-ISO/IEC 17025:2017.

Keywords: total nitrogen, soils, Kjendahl, nitrogen validation, bolivian standard NB-ISO/IEC 17025:2017.

¹ Facultad de Agronomía, Universidad Mayor de San Andrés, Bolivia.

² Docente y Docente Investigador, Facultad de Agronomía, Universidad Mayor de San Andrés, Bolivia.

³ Investigadora, Facultad de Agronomía, Universidad Mayor de San Andrés, Bolivia. eytelizabethyujra@gmail.com

INTRODUCCIÓN

La importancia del estudio del N en los sistemas de producción se debe a que el N es uno de los elementos más limitantes en la producción de cultivos, por otro lado, el N ha tomado importancia por su incidencia en los problemas de impacto ambiental, pues el uso excesivo de fertilizantes nitrogenados provoca desnitrificación que contribuye a las emisiones de N (GEI, NO_x o N₂), asimismo, la lixiviación de estos compuestos contamina los acuíferos (Schlesinger, 2008).

Al momento de utilizar la referencia de un método analítico para emplearlo en un laboratorio, este debe ser evaluado en base a diferentes parámetros de calidad de un método, para posteriormente poder ser utilizado por el laboratorio teniendo la certeza de que los valores obtenidos sean correctos. El N que está en el suelo proviene originalmente del gas N que está en la atmósfera y cuya molécula es N₂. El nitrógeno que está presente en el suelo es dinámico, la cantidad existente de N en el suelo está controlado por las condiciones climáticas y por la vegetación. Los suelos con mayor contenido de arcilla generalmente contienen más N que otro tipo de suelos. Por ejemplo, bajo estas condiciones los suelos del intersalar, presentan valores muy bajos (Orsag et al., 2013).

Sobre el análisis del N total en el suelo, se han desarrollado varios métodos para su determinación Greenfield y Southgate (2003). Existe una variedad de métodos para analizar N, siendo el Kjeldahl el más ampliamente utilizado en los laboratorios de suelo del mundo, incluyendo redes de interlaboratorios de suelos. Este método consiste en un análisis químico que determina el contenido de N en una sustancia particular. De esta manera se determina la cantidad de N resultante de la suma del N orgánico y el amonio en el análisis químico de suelo.

Según Saez-Plaza et al. (2019), Johan Kjeldahl publicó en el año 1883 su "Nuevo método para determinar nitrógeno en compuestos orgánicos" y con él revolucionó el análisis de nitrógeno. La versatilidad de este método y la fácil ejecución del análisis con una precisión elevada lo han convertido en modelo de referencia en el sector alimentario, análisis de suelos y del agua y allí donde deba determinarse el nitrógeno. Este método sigue teniendo la misma importancia que antes. De acuerdo a Ocampo (2013), la muestra debe ser descompuesta con ácido sulfúrico y sulfato de potasio en presencia del

catalizador de sulfato de cobre, de esta manera se transfieren los compuestos orgánicos conectados con el nitrógeno con los compuestos inorgánicos de sulfato de amonio. Esta operación debe ser llevada a cabo por medio de vapor de agua y un dispositivo de destilación. De esto resulta una solución líquida de amoniaco, la cual es introducida en una determinada cantidad de solución de ácido bórico y finalmente se determina el contenido de nitrógeno. Según Pérez (2013), el método kjeldahl puede ser dividido, básicamente en tres etapas: digestión o mineralización, destilación y valoración. El procedimiento a seguir es diferente en función de si en la etapa de destilación el nitrógeno liberado es recogido sobre una disolución de ácido bórico o sobre un exceso conocido de ácido clorhídrico o sulfúrico patrón. Ello condicionará la forma de realizar la siguiente etapa de valoración, así como los reactivos empleados.

Por otro lado, las metodologías desarrolladas y realizadas por diversos laboratorios deben contar con estudios que garanticen la confiabilidad de los resultados, en este sentido en Bolivia se cuenta con la norma ISO/IEC/17025:2017 que en su numeral 5.4.5 menciona que todo laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto. La validación debe ser tan amplia como sea necesaria, para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación de datos. Finalmente, el laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método para el uso previsto. Asimismo, el numeral 5.5.6 de la norma mencionada, sobre la estimación de la incertidumbre de la medición, señala que "Los laboratorios de ensayo deben tener y deben aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de la medición". En algunos casos la naturaleza del método de ensayo puede excluir un cálculo riguroso, metrológicamente y estadísticamente válido, de la incertidumbre de la medición". Un laboratorio, debe por lo menos tratar de identificar todos los componentes de la incertidumbre. Una estimación razonable se debe basar en un conocimiento del desempeño del método y en el alcance de la medición y debe hacer uso, por ejemplo, de la experiencia adquirida y de los datos de validación anteriores (NB-ISO/IEC 17025:2017).

Autores como Montoya y Montoya (2012), indican que la validación de un método analítico es el proceso por el cual se establece, mediante estudios de laboratorio, que las características de desempeño del método cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas. Ariza (2006) menciona que la demostración objetiva del cumplimiento de los requisitos exigidos para los cuales fue desarrollado cada uno de los métodos, se hace mediante la determinación estadística de los atributos, siendo estos conceptos los que permiten evaluar la tendencia de los datos que, para el caso de las mediciones respectivas en la estimación de los analitos resulta ser una distribución normal. Los parámetros de validación son: el intervalo de trabajo, linealidad, límite de cuantificación, límite de detección, precisión, exactitud entre otros.

Para cualquier método cuantitativo de laboratorio es necesario determinar el intervalo de trabajo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse. Este parámetro, se refiere al intervalo de concentraciones o a los valores de la propiedad relacionada, de las disoluciones medidas realmente más que de las muestras originales. En el extremo inferior del intervalo de concentración, los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o cuantificación (Instituto de Salud Pública de Chile, 2010).

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la determinación del nitrógeno total con el método Kjeldahl a través de parámetros de calidad como la linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión bajo condiciones de repetibilidad y reproductibilidad, así como estimar la incertidumbre de medición asociada a los ensayos a fin de tener confianza en los resultados alcanzados por el laboratorio de suelos de la Facultad de Agronomía de la Universidad Mayor de San Andrés.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación de la zona de estudio

La investigación se realizó en el Laboratorio de la Facultad de Agronomía de Suelos y Aguas (LAFASA) de la Universidad Mayor de San Andrés, Bolivia.

Metodología

Los suelos, objeto de estudio fueron seleccionados del banco de muestras de laboratorio, provenientes de los diferentes municipios del departamento de La

Paz. Los materiales de laboratorio utilizados fueron, un digestor con una batería con capacidad para seis muestras, un extractor de gases Scrubber, destilador semiautomático Bucchi, bureta digital, destilador de agua, balanza analítica OHAUS, pH-metro OAKTON, micro pipeta de 5 ml, dispensador de 10 ml, hidrómetro de Bouyucos y otros materiales de laboratorio. Se realizó la preparación del material de referencia (MR) y material de control de calidad (MCC) a partir de sulfato de amonio ($[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$) de 5, 10, 15, 20 y 25 ppm de N, y para el MCC se prepararon muestras de suelo bajo criterios técnicos del laboratorio, posteriormente se realizó la verificación de la destilación y recuperación de N en el equipo Bucchi.

Para la validación del método Kjeldahl se tomó en cuenta los lineamientos de la Norma Boliviana NB-ISO/IEC 17025:2017. Los parámetros estudiados fueron: linealidad del sistema para lo cual se realizaron dos ensayos por día con un total de 30 muestras con concentraciones de (2, 4, 6, 8 y 10 mg), para el límite de detección y cuantificación se realizaron tres ensayos de blancos (BLK) con 16 repeticiones, para la evaluación de la exactitud se realizaron cuatro ensayos divididos en 24 muestras de suelo enriquecidos con el material de referencia a diferentes niveles (0.5, 1 y 1.5 % de N), en cuanto a la precisión se realizaron ensayos de tres días con cinco niveles del material de referencia sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. El desempeño del laboratorio se evaluó mediante valores z-score y la incertidumbre, cuyos criterios de aceptabilidad se basaron en la guía de EURACHEM (2005), guía de validación de métodos analíticos del Instituto de Salud Pública de Chile (2010), tesis doctoral de Incertidumbre de Maroto (2002), Simposio de metrología de México del Instituto Boliviano de Metrología (2010).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Linealidad del sistema

Los valores obtenidos de N total fueron sometidos al test de Grubbs al 95 % de confianza (Figura 1), en la misma se observa que los valores G-experimentales de tres días, y concentraciones de N (2, 4, 6, 8 y 10 mg) no exceden al valor G-tabulado de 1.887, lo que significa que no se encontró ningún valor atípico y por tanto, se acepta todos los valores experimentales de N para determinar la linealidad del sistema, de esta manera se cumplió con lo establecido por el Instituto Boliviano de Metrología (2010). Así mismo, se observa la linealidad del sistema del método Kjeldahl para la determinación de nitrógeno total en el material de referencia (MR) sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

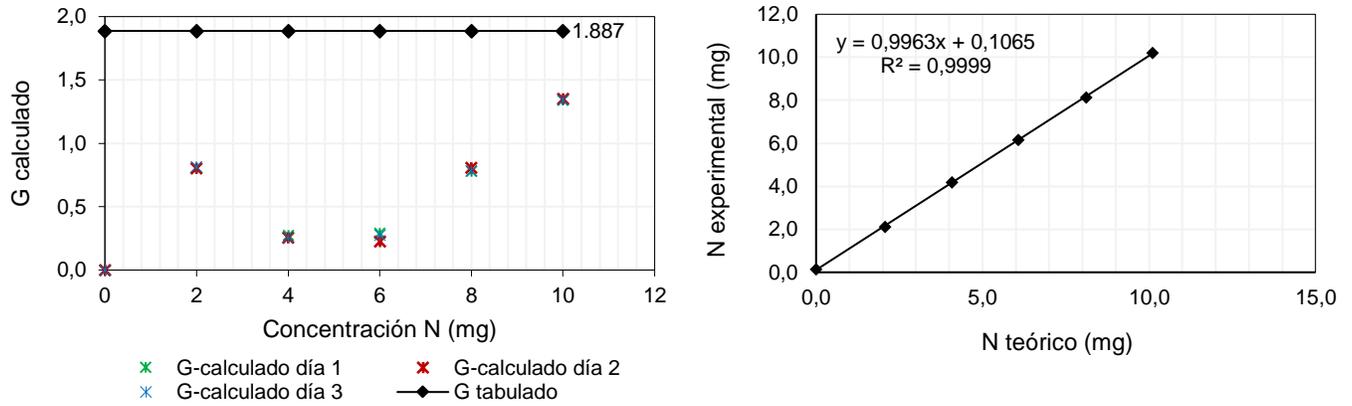


Figura 1. Valores del test de Grups para verificar datos atípicos y la linealidad del sistema del método Kjendahl.

De acuerdo a los datos de linealidad, se puede señalar que hay un valor prominente de correlación entre la concentración teórica de nitrógeno (mg) y la concentración experimental de nitrógeno (mg), cumpliéndose los criterios de aceptación de los indicadores de linealidad tal como lo establece la guía de validación EURACHEM (2005), en ese sentido se muestra que el método Kjeldahl da resultados lineales en la determinación de nitrógeno en un rango de 0 a 10 mg en base a masa. Adicionalmente estas concentraciones se usarán para calibrar periódicamente el proceso de destilación.

Límite de detección y cuantificación

En la [Tabla 1](#) se muestran los resultados del límite crítico (LC) 0.19, el cual es menor al valor del límite de detección (LD) 0.23, y que el mismo valor del límite de detección es menor al límite de cuantificación (LOQ) 0.38, cumpliéndose así el criterio de aceptación para los límites de detección y el límite de cuantificación que sean mayores al límite crítico instruido por el Instituto de Salud Pública de Chile (2005) citado por (Yujra y Miranda, 2018).

Tabla 12. Resumen de resultados límite de detección y cuantificación.

Parámetro	Análisis de blancos	Criterio de aceptación
Promedio de blancos (mg N)	0.16	
Desviación estándar (S)	0.02	
Límite crítico (LC)	0.19	LC < LD
Límite de detección (LD)	0.23	LD < LQ
Límite de cuantificación (LOQ)	0.38	LQ >> LD > LC

Con los valores experimentales en muestras de los blancos, se identificó el límite de cuantificación (LOQ) ([Figura 2](#)), el mismo presenta un valor de 0.383 mg de N, siendo el punto de partida para el intervalo de

trabajo en la recta lineal del método Kjeldahl, donde los valores de N son cuantificables en el analito suelo. De acuerdo a Yujra y Miranda (2018), en casos en los que las concentraciones de un elemento fuesen menores a los límites de cuantificación se procederá a realizar el análisis con mayor cantidad del analito (mayor peso de la muestra), de igual forma si una muestra obtiene concentraciones mayores al límite de cuantificación se procederá a disminuir el peso de la muestra de suelo dentro del intervalo de trabajo establecido.

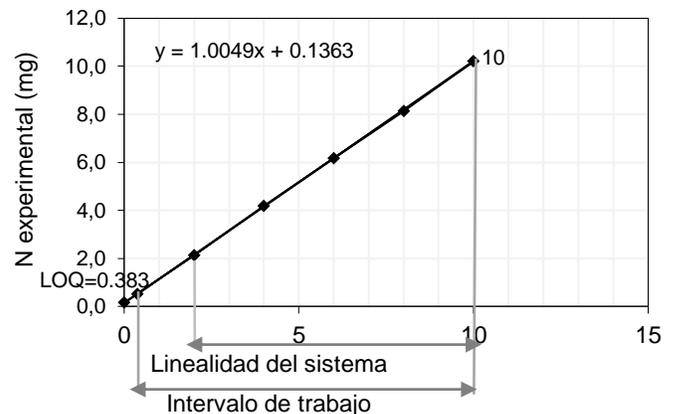


Figura 2. Límite de cuantificación del método Kjeldahl.

Exactitud – sesgo

De acuerdo a los resultados en la [Tabla 2](#), con relación a los ensayos en muestras de suelo enriquecidos con en el material de referencia (MR) sulfato de amonio, los sesgos de los cuatro días de estudio, de acuerdo al análisis estadístico t-Student, el valor “t” calculado es menor al valor “t” tabulado de dos colas al 95 % de confiabilidad ($t_{cal} < t_{tab}$), esto indica que no hay diferencias significativas entre el valor de referencia (MCC+MR) y el valor experimental obtenido al analizar la muestra enriquecida, por tanto el método analítico no tiene un error sistemático

significativo y es trazable al valor de referencia utilizada (MCC+MR), tal como lo indica Maroto (2002).

Tabla 13. Promedio de resultados del sesgo.

Niveles	Concentración % N	Sesgo	t_{cal}	t_{tab} $\alpha=0.05$	Criterio de aceptación
1	0.5	0.01	2.13	2.87	$t_{cal} < t_{tab}$
2	0.9	0.02	1.66	2.87	
3	1.6	0.04	1.88	2.87	

Recuperación del nitrógeno

Con respecto al porcentaje de recuperación del nitrógeno, los mismos se encuentran por encima del 95 %, por lo que los valores de N de diferentes muestras de suelo, se encuentran entre el límite mínimo y máximo, lo que implica que el método Kjeldahl aplicado presenta una óptima recuperación del N y los resultados pueden ser considerados confiables a diferentes niveles de N (bajo, medio y alto) (Figura 3).

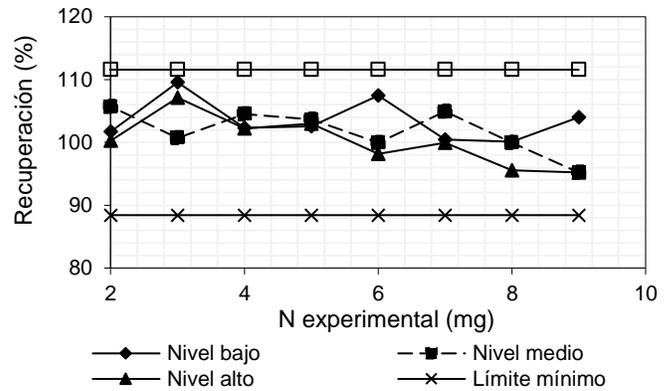


Figura 3. Porcentaje de recuperación del nitrógeno por el método Kjeldahl.

Precisión, repetibilidad y reproductibilidad

La precisión fue determinada en función a la repetibilidad y reproducibilidad. En la Tabla 3, se muestra la repetibilidad del material de referencia (MR) del ensayo con seis niveles de MR. La condición del análisis implicó mantener el analista, los reactivos y el equipo constantes, difiriendo el día de análisis.

Tabla 14. Repetibilidad en material de referencia (MR).

mg N (X)	Desviación estándar (S)	Coefficiente de variación	Criterio de aceptación	Coefficiente de variación Horwitz	HorRat	Criterio de aceptación
2.12	0.03	1.37	$\leq 10 \%$	3.57	0.39	HorRat < 2
4.18	0.13	3.02		3.22	0.93	
6.16	0.08	1.23		3.04	0.41	
8.19	0.24	2.96		2.92	1.01	
10.22	0.24	2.39		2.82	0.84	

Tal como indica la norma NB-ISO/IEC 17025:2017, los valores de Repetibilidad en el análisis de N, están dentro del criterio de aceptación, donde el $CV < 10 \%$, con respecto a la prueba estadística de HorRat ($CV_{HorRat} < 2$), lo que significa que los valores de N son precisos y repetibles en diferentes días de ensayo bajo condiciones de mantener al mismo analista, por lo que el método presenta un buen desempeño (Figura 4).

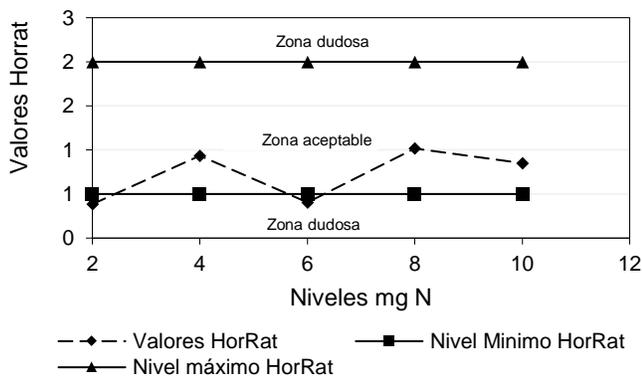


Figura 4. Niveles de control de calidad de HorRat del método Kjeldahl.

En la Figura 4, se muestra los niveles de control de calidad de HorRat verificándose que el promedio de las mediciones de N expresado en mg (4, 8 y 10) están dentro de la zona aceptable ($HorRat < 2$), lo cual implica homogeneidad de las muestras indicando un buen desempeño del método, mientras los valores HorRat de los puntos (2 y 6) mg de N están en la zona dudosa ($HorRat < 0.5$), lo que indica promedios no reportados o excelente entrenamiento y experiencia en el método analítico estudiado cumpliéndose así los criterios de control de calidad señalado por Rivera (2010).

Respecto a la repetibilidad del material de control de calidad (MCC) (Tabla 4), los valores del coeficiente de variación en el analito suelo en los dos días de ensayo, son menores a 10 % ($CV < 10\%$). De este mismo grupo de muestras se obtuvo el coeficiente de variación de HorRat ($CV_{HorRat} < 2$), cuyo valor fue establecido por Rivera (2010), implica que el método Kjeldahl estima el contenido de N con alta precisión en muestras de suelo, y esos valores son repetibles en distintos días de ensayo con el mismo analista.

Tabla 15. Control de calidad de HorRat del material de control de calidad.

Ensayo	% N 12 réplicas	Desviación Standart	CV	CV HorRat	Criterio de aceptación
Día 1	0.11	0.003	3.104	CV ≤ 10%	CV HorRat < 2
Día 2	0.10				

CV = coeficiente de variación.

Para determinar la reproducibilidad del método, se cambió de analista “Analista B”, quien es un personal de laboratorio de suelos. Se realizaron 12 repeticiones en dos días diferentes, el porcentaje de N total obtenido en promedio fue de 0.121%±0.013.

Reproducibilidad

En la [Tabla 5](#), se detalla los resultados obtenidos en los ensayos de precisión con un analista “B” en función a los valores experimentales.

Tabla 16. Control de calidad de HorRat con un analista B.

Ensayo	% N 12 réplicas	Desviación Standart	CV	Criterio de aceptación	CV HorRat	Criterio de aceptación
Día 1	0.109	0.013	10	CV ≤ 10%	1.96	CV HorRat < 2
Día 2	0.133					

Tabla 17. Incertidumbre combinada del método Kjeldahl.

u_{RP}	$u_{rM(NH_4)_2SO_4}$	$u_{rM H_4SO_4}$	$u_r Na_2CO_3$	u_{rVg}	u_{rVgB}	u_{rREP}	u_{rC}
2.89E-05	6.68E-12	9.35E-07	4.78E-13	4.04E-07	0.0005	0.0012	0.0013

Donde: u_{RP} : es la incertidumbre relativa de la pureza del estándar sulfato de amonio, $u_{rM(NH_4)_2SO_4}$: es la incertidumbre relativa de la molaridad del sulfato de amonio, $u_{rH_2SO_4}$: es la incertidumbre relativa del ácido sulfúrico, $u_r Na_2CO_3$: es la incertidumbre relativa del carbonato de sodio, u_{rVg} : es la incertidumbre relativa del volumen gastado en la muestra de suelo, u_{rVgB} : es la incertidumbre relativa del volumen gastado de la muestra blanco, u_{rREP} : es la incertidumbre relativa de la repetibilidad del método, u_{rC} : es la incertidumbre relativa combinada de todas las fuentes de incertidumbre.

CONCLUSIONES

Se validó el método para la determinación de nitrógeno en el suelo bajo diferentes parámetros de validación. Luego de una serie de pruebas, se logró un excelente coeficiente de correlación entre el contenido de nitrógeno teórico en el material de referencia (MR) y el contenido de nitrógeno experimental, cuyo valor de correlación es de 0.999 para el método Kjeldahl; cumpliéndose de ésta manera con la linealidad. Se determinó el límite de

De acuerdo a lo mencionado en el anterior acápite de repetibilidad, en la [Tabla 5](#) el CV < 10 % indica que los datos son homogéneos, asimismo los valores HorRat son menores a 2 (CV HorRat < 2) indicando el buen desempeño del método analítico con un analista B.

El analista “A” se acerca más al valor de referencia por las condiciones de repetibilidad y entrenamiento del método, y el analista B el cual tiene una ligera variación con relación al valor de referencia debido a las condiciones de variación (analista, día de ensayo), lo que significa que manteniendo entrenamiento adecuado y constante con un analista se obtendrá valores de N con mayor precisión y certeza en muestras de suelo.

Incertidumbre

En la [Tabla 6](#) se observa el resumen de todas las fuentes de incertidumbre (u_i) dando como resultado la incertidumbre total de $u_{rC} = 0.0013$.

detección y cuantificación en función a los valores experimentales en los blancos, cuyo valor detectable es de 0.231, y el valor cuantificable de nitrógeno fue de 0.383 mg para el método Kjeldahl. El parámetro de exactitud se evaluó en función al sesgo, los valores promedio de N en 24 repeticiones cumplieron con los criterios estadísticos t-student siendo $t_{cal} < t_{tabulado}$ para cada nivel de N (bajo, medio y alto). Del mismo modo, el porcentaje de recuperación de nitrógeno cumple con el rango de aceptación (%R = 88-111) lo que significa que no hay pérdidas ni excesos del %N durante el análisis analítico Kjeldahl. En los ensayos de precisión en función a los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad, se cumplió con los criterios de aceptación de HorRat: los promedios experimentales de N están dentro del límite aceptable $CV_{HorRat} < 2$, lo que significa que el método Kjeldahl, ofrece resultados precisos y confiables bajo condiciones de variación como el día de ensayo, en diferentes muestras de suelo y diferente analista.

Respecto a la trazabilidad, los valores $|z - score| < 2$ obtenidos, implican que el laboratorio presenta una competencia satisfactoria al momento de presentar los resultados de nitrógeno. La incertidumbre expandida

fue de $U_{exp} = 0.0026$, lo que implica que el porcentaje del nitrógeno de la muestra coincide con los valores del nitrógeno experimental ($\pm 0.0026\%$). En base a estos datos y las pruebas realizadas con el método Kjeldahl para la determinación de nitrógeno total en muestras de suelos con diferentes características físico-químicas, se logró conseguir la linealidad del sistema, exactitud y precisión, haciendo que el método y el laboratorio presente resultados de N exactos, precisos y confiables, cumpliéndose así con el proceso de evaluación de parámetros de calidad bajo las condiciones establecidas por NB-ISO/IEC 17025:2017.

BIBLIOGRAFÍA

- Ariza, C. 2006. Estandarización y verificación de los métodos analíticos en la compañía de productos alimenticios S.A.
- EURACHEM. 2005. La Adecuación al uso de los métodos analíticos una guía de laboratorio para validación de métodos y temas relacionados. Consultado 11 ene. 2020. Disponible en https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf
- Greenfield H, Southgate D. A. T. 2003. Review of Methods of Analysis. In Food Composition Data. 2nd ed. Roma: Production, Management and Use. 97–148.
- Instituto Boliviano de Metrología. 2010. Dirección Técnica de Acreditación. Consultado 20 mar. 2020. Disponible en <http://www.ibmetro.gob.bo/web/sites/default/files/2018-05/DTA-CRI-016%20V2%20VERIFICACI%C3%93N%20Y%20VALIDACI%C3%93N%20DE%20M%C3%89TODOS.pdf>
- Instituto de Salud Pública de Chile. (2010). En Validación de métodos y Determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos Generales sobre Validación de métodos". Santiago de Chile.
- Montoya, D.; Montoya F. 2012. Validación, cálculo de Incertidumbre y determinación de la trazabilidad para los ensayos de nitrógeno Kjeldahl y nitrógeno amoniacal, en el laboratorio de química ambiental en la universidad tecnológica de Pereira. Trabajo de grado para optar el título de Tecnólogo Químico. Pereira. Universidad Tecnológica de Pereira. 143p.
- Maroto, A. 2002. Incertidumbre en métodos analíticos de rutina. Tesis de Doctorado. Universitat Rovira Virgili. Terragona. 304p.
- Ocampo. 2013. Métodos de análisis de suelos. INIA.
- Orsag, V.; Leon, L.; Pacosaca, O.; Castro., E. 2013. Evaluación de la fertilidad de los suelos para la producción sostenible de quinua. T'inkazos, n 33. 89-112.
- Perez, M. M. 2013. Análisis de carbono y nitrógeno en muestras de suelos y material vegetal de la región semiárida pampeana empleando el método instrumental de oxidación SECA. Tesis de Licenciatura en Química. Santa Rosa-Argentina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de la Pampa. 35p.
- Rivera, C. 2010. Uso de la ecuación de Horwitz en laboratorio de ensayos, simposio de metrología. México.
- Schlesinger, W, H. 2008. On the fate of anthropogenic nitrogen. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 106: 203-208.
- Sáez-Plaza, P.; Garcia, A.; Martin, J. 2019. Mini revisión: Una anotación sobre el método de Kjeldahl. An Real Acad Farm. v. 85, n. 1, 14 – 19.
- Yujra, E.; Miranda, R. 2018. Evaluación de la metodología Bray-Kurtz y Olsen para la determinación de fósforo disponible en suelos. Apathi 5(1):1407-1414

Artículo recibido en: 30 de mayo 2022

Aceptado en: 09 de abril 2023