

TERCER RONDA DE COMPARACIÓN ENTRE LABORATORIOS CON SERVICIOS DE ANÁLISIS DE SUELO

Informe Final

Abril 2020

RESUMEN

La Ronda Interlaboratorios de Suelos 2019, contó con la participación de 19 laboratorios.

En octubre de 2019 se enviaron a los participantes 4 muestras de suelo, secas y molidas.

Las determinaciones incluidas en esta ronda fueron las siguientes: P Bray 1, pH en agua, pH en KCl, C orgánico, K intercambiable y N-NO₃;

Resumen de resultados por técnica.

Analito	P Bray 1	pH agua	pH KCl	Corg	K interc	NO3
Total de resultados (N°)	76	76	68	60	72	68
Resultados satisfactorios (%) Z ≤ 2	83	82,9	85	90	88,9	82,4

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	3
2. LABORATORIOS PARTICIPANTES	3
3. METODOLOGÍA DE TRABAJO	4
3.1 Material utilizado	4
3.2 Recepción de muestras y manejo de la información	4
4. RESULTADOS	5
4.1Resultados enviados por los participantes	5
5. EVALUACIÓN de RESULTADOS	7
5.1 Procesamiento estadístico.	7
5.2 Evaluación de desempeño de los participantes	9
5.3 Evaluación General de la Ronda	10
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	17
7. ANEXOS	17

1. INTRODUCCIÓN

En el marco del "Sistema de Orientación y Control de los laboratorios con Servicios de Análisis de Suelos y Plantas para la evaluación de fertilidad, y de Aguas para el Riego" se realiza una tercera ronda de comparación interlaboratorios en análisis de suelo.

El proveedor de las muestras es el laboratorio de suelos de la Dirección General de Recursos Naturales, ubicado en el departamento de Montevideo, Millán 4703. Las determinaciones incluidas en esta ronda fueron las siguientes: pH en agua y KCl, C orgánico, P Bray Nº1, K intercambiable en Acetato de amonio a pH7 y N-Nitratos. Los resultados reportados por los laboratorios participantes se evalúan según criterios estadísticos detallados en el punto 4 del presente informe. Los laboratorio declaran utilizar los protocolos sugeridos por el programa interlaboratorio.

Cada laboratorio participante recibirá una constancia indicando la posición de sus resultados en relación al valor más probable (VMP). Esta evaluación se realiza por técnica y por muestra.

2. LABORATORIOS PARTICIPANTES

De los 29 laboratorios Registrados en el MGAP a octubre 2019, 17 participaron de manera voluntaria en la presente ronda. Participaron también, los laboratorios de suelos de la Facultad Agronomía, y el Laboratorio de Caracterización de Suelos de la Dirección Gral. Recursos Naturales-MGAP totalizando así los 19 laboratorios participantes.

Debido a que la participación en las determinaciones analíticas propuestas es voluntaria, el número de resultados reportados difieren según la técnica.

A continuación, se listan los laboratorios participantes:

LABORATORIOS PARTICIPANTES

Campolab
COLAVECO
Estudiolab
Facultad de Agronomía
geoAGRO
INIA-La Estanzuela
Laboratorio Agrofertil
Laboratorio Agroinustrial Mercedes (LAM)
Laboratorio Analítico Agro Industrial (LAAI)
Laboratorio CRISTAR ZERBI
Laboratorio de Caracterización de Suelos - MGAP
Laboratorio ECOTECH
Laboratorio Kemia

Laboratorio Oriental Durazno Laboratorio Oriental Este Laboratorio Oriental Litoral Laboratorio ROIG LAGROSUR LAVSA

3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1 Material utilizado

Se seleccionaron 4 muestras de suelo que presentan variabilidad en los parámetros analíticos incluidos en la ronda.

Las 4 muestras seleccionadas fueron secadas en estufa de aire forzado a 38°C durante 48 horas y posteriormente molidas a menos de 2mm. A partir de cada una de ellas se generaron 35 submuestras representativas del total. La homogeneidad de las submuestras, se verificó analizando los valores de P Bray, al ser el parámetro de mayor variabilidad. Para esto, se utilizó el procedimiento y criterio propuesto en la norma ISO 13528, Anexo B.

A cada laboratorio participante se le entregó una submuestra de aproximadamente 250 g de suelo seco y molido, (fracción >2mm), de cada una de las 4 muestras.

3.2 Recepción de muestras y manejo de la información.

Las muestras fueron enviadas por mensajería a los laboratorios participantes, adjuntándose además una hoja con el N° de Participante asignado de manera aleatoria al respectivo Laboratorio en esta ronda.

Se solicitó a los Participantes aplicar para cada técnica (Cuadro 1), los protocolos analíticos aprobados por el Comité de Orientación y Control, a los efectos de hacer comparables los resultados de los diferentes laboratorios. Estos protocolos fueron enviados vía correo electrónico.

Cuadro 1: Técnicas indicadas por el Comité asesor

Analito	Técnica				
pН	En agua (Rel 1:1)				
pН	En KCl (Rel 1:2)				
P extractable	Bray N°1 (Rel 1:7,5)				
C orgánico	Walkley-Black ⁽¹⁾				
K intercambiable	AcNH₄ pH7				
N-NO ₃	A elección de cada lab. ⁽²⁾				

(1). Los laboratorio pueden optar entre dos métodos sugeridos por el comité asesor, uno con base a titulación (Walkley-Brack) o el otro con base a combustión seca (Dumas), debiéndose especificar el/los elegidos. (2) Los

laboratorios pueden optar entre dos protocolos sugeridos por el comité asesor, uno con base a determinación colorimétrica y el otro con base a potenciometría.

Se indicó a los participantes, remitir los resultados por correo electrónico al laboratorio de suelos del MGAP en planilla Excel provista para tales efectos.

Dado el carácter Confidencial de estar ronda, solo 2 personas conocen la relación entre resultados e identidad del Laboratorio Participante, con el compromiso de confidencialidad de esta información. Con el fin de mantener esta confidencialidad, en este informe los laboratorios participantes se identifican por medio de su número de participación

4. RESULTADOS

4.1Resultados enviados por los participantes

En los siguientes cuadros, (Cuadros, 2; 3; 4 y 5), se presentan los resultados reportados por cada laboratorio para cada muestra, en cada una de las técnicas.

Cuadro N°2 Resultados reportados por los laboratorios participantes. Muestra 013

Laboratorio	pH H2O	pH KCL	%C	P Bray 1	K int	NO3
1	4,9	4,4	2,5	28,0	0,51	40,0
2	5,0	4,6	2,3	32	0,56	52
4	5,3	4,5	s/d	27,0	0,44	s/d
5	5,0	4,3	3,80	26	0,55	35
6	5,1	4,6	2,6	27,0	0,55	39,0
7	5,1	4,5	2,4	30	0,6	37
8	5,1	4,6	s/d	26	0,57	38
9	5,2	4,6	2,50	24	0,51	37
10	5,2	4,6	s/d	178	s/d	s/d
11	5,1	4,3	2,30	24	0,50	33
12	5,1	4,5	2,40	35	0,47	14
14	5,1	4,5	2,6	25	0,6	38
17	5,1	4,5	2,4	30	0,57	37
18	5,5	4,6	s/d	28	0,5	27
20	5,2	4,5	2,4	30	0,57	37
21	5,1	s/d	3,9	18	0,64	77
22	5,5	s/d	4,2	28	0,5	27
23	5,2	4,4	2,4	27	0,61	28
24	4,9	4,5	2,3	25	0,50	35

Cuadro N°3 Resultados reportados por los laboratorios participantes. Muestra 026

Laboratorio	pH H2O	pH KCL	%C	P Bray 1	K int	NO3
1	5,3	4,5	0,90	11	0,19	2
2	5,5	4,6	0,9	14	0,20	1
4	6,0	4,5	s/d	10	0,17	s/d
5	5,6	4,8	1,50	11	0,21	6
6	5,4	4,6	0,9	10	0,19	1
7	5,6	4,6	0,9	11	0,2	2
8	5,5	4,6	s/d	11	0,24	2
9	5,7	4,6	0,90	9	0,20	1
10	5,7	4,6	s/d	95	s/d	s/d
11	5,8	5,5	1,80	11	0,21	1
12	5,6	4,5	0,90	15	0,20	1
14	5,1	4,3	0,6	5	0,3	4
17	5,6	4,6	0,9	11	0,21	2
18	6,1	4,6	s/d	12	0,2	3
20	5,6	4,6	0,9	11	0,21	2
21	5,6	s/d	1,8	8	0,25	6
22	6,0	s/d	1,6	10	0,2	3
23	5,6	4,5	0,9	12	0,26	1
24	4,9	4,3	0,5	7	0,25	11

Cuadro N°4. Resultados reportados por los laboratorios participantes. Muestra 032

Laboratorio	pH H2O	pH KCL	%C	P Bray 1	K int	NO3
1	4,6	4,3	0,60	6	0,25	5
2	5,0	4,4	0,5	7	0,23	6
4	5,5	4,4	s/d	5	0,21	s/d
5	5,2	4,2	0,90	6	0,26	10
6	5,1	4,40	0,60	5	0,25	4
7	5,1	4,4	0,6	6	0,3	4
8	5,2	4,5	s/d	6	0,29	3
9	5,1	4,4	0,60	5	0,26	4
10	5,2	4,5	s/d	208	s/d	s/d
11	5,2	4,3	0,30	5	0,23	3
12	5,1	4,4	0,60	10	0,24	1
14	5,7	4,5	0,9	10	0,2	1
17	5,2	4,4	0,6	6	0,26	4

18	5,6	4,5	s/d	6	0,3	5
20	5,1	4,4	0,6	6	0,26	4
21	5,4	s/d	1,0	4	0,29	7
22	5,6	s/d	0,9	6	0,4	5
23	5,1	4,3	0,6	7	0,31	3
24	5,3	4,6	0,9	10	0,21	7

Cuadro N°5 Resultados reportados por los laboratorios participantes. Muestra 061

Laboratorio	pH H2O	pH KCL	%C	P Bray 1	K int	NO3
1	6,2	5,7	2,50	4	0,45	12
2	6,4	5,8	2,3	4	0,43	15
4	6,8	5,9	s/d	3	0,40	s/d
5	6,2	5,7	3,6	5	0,46	12
6	6,60	5,90	2,40	4	0,48	11
7	6,6	5,9	2,2	4	0,5	12
8	6,2	5,8	s/d	4	0,49	7
9	6,5	5,9	2,4	4	0,46	12
10	6,6	5,9	s/d	57	s/d	s/d
11	6,3	5,4	2,0	5	0,39	9
12	6,4	5,8	2,4	7	0,43	4
14	6,5	5,8	2,5	4	0,5	10
17	6,6	5,9	2,2	4	0,48	12
18	6,5	5,8	s/d	5	0,5	8
20	6,6	5,9	2,2	4	0,48	12
21	6,5	s/d	4,3	5	0,55	31
22	6,5	s/d	4,3	4	0,5	8
23	6,4	5,7	2,3	5	0,52	9
24	6,1	5,5	2,2	5	0,44	12

5. EVALUACIÓN de RESULTADOS

5.1 Procesamiento estadístico.

En esta ronda se define el **Valor Más Probable** (VMP) como la Media Robusta de los resultados de todos los participantes, salvo que se especifique lo contrario.

Para el análisis estadístico se estima el VMP como el promedio robusto (X*), y el **Desvío Estándar Interlaboratorio** como el desvío estándar robusto (SD*), ambos estimados a partir de los resultados reportados por los participantes, y empleando la metodología de análisis robusto propuesta en la norma ISO 13528 (anexo 1).

Esta metodología implica la detección y ajuste de los datos fuera de rango, minimizando es la influencia de los mismos sobre los parámetros estadísticos estimados (X* y SD*), asimismo, evita la eliminación a priori de los datos fuera de rango lo que conduciría a una subestimación del desvío estándar.

Al realizar el procesamiento de los datos utilizando esta metodología, se presentaron excepciones, en los que el SD* resultaba igual a 0, por lo que el rango establecido como satisfactorio se reducía a un único valor, correspondiéndose con el X*. Para estos casos, se define el VMP como el promedio (X), sin emplear la metodología robusta, eliminando previamente los datos que se ubican fuera de los límites X±3SD. El Desvío Estándar (SD), se estima considerando los mismos datos para los que se estimó el X.

El rango de resultados satisfactorios, quedó definido por los **límites superior e inferior** estimados de la siguiente forma:X*±2SD*, o X±2SD, según corresponda.

En los casos en que la estimación de los límites resulta en un número negativo, se considera el valor del límite igual a 0.

Los resultados del análisis estadístico se presentan en los cuadros 6 y 7.

Cuadro N°6 Resumen de Parámetros Estadísticos estimados.

MUESTRA	Parámetro	P Bray 1	pH Agua	pH KCl	C org.	K Interc.	NO3
	VMP	27,5	5,13	4,51	2,49	0,538	36,4
013	Desvío	3,00	0,13	0,10	0,17	0,05	3,50
	CV %	11	3	2	7	9	10
	VMP	10,9	5,60	4,55	1,06	0,212	2,3
026	Desvío	1,68	0,17	0,12	0,41	0,02	1,43
	CV %	15	3	3	39	12	63
	VMP	6,3	5,21	4,41	0,68	0,255	4,2
032	Desvío	1,41	0,17	0,09	0,19	0,03	1,64
	CV %	23	3	2	28	14	39
	VMP	4,4	6,46	5,80	2,41	0,466	10,8
061	Desvío	0,86	0,15	0,11	0,30	0,03	2,61
	CV %	19	2	2	12	6	24

VMP: Media (X), o Media robusta (X*); Desvío: Desvío estándar (SD), o Desvío robusto (SD*); CV %: Coef. de variación

Para la gran mayoría de las técnicas, en cada muestra, los CV se encuentran por debajo de 30, por lo que puede afirmarse que el VMP (X* o X), es representativo del conjunto de datos analizados.

La determinación que presentó coeficientes de variación más altos, fue la de N-NO₃. El análisis de los CV para cada técnica, (potenciométrico, y reducción por Cadmio), no es concluyente debido a la reducida cantidad de datos que se dispone para cada una de ellas.

La determinación de C orgánico, resultó con un alto CV para las muestras 026, y 032, las cuales presentaron los menores valores de VMP.

En P Bray se observa un CV mayor para las muestras con menor VMP (muestras

Cuadro N°7 Límites Estadísticos

MUESTRA	LÍMITE	P Bray 1 (ppm)		pH Agua		pH KCl		C org. (%)		K interc. (mEq/100g)		NO ₃ (ppm)	
		Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín
013	2 SD	34	21	5,4	4,9	4,7	4,3	2,8	2,1	0,64	0,44	43	29
013	3 SD	37	18	5,5	4,7	4,8	4,2	3,0	2,0	0,69	0,39	47	26
026	2 SD	14	7	5,9	5,3	4,8	4,3	1,9	0,2	0,26	0,16	5	0
020	3 SD	16	6	6,1	5,1	4,9	4,2	2,3	0,0	0,29	0,14	7	-
032	2 SD	9	3	5,5	4,9	4,6	4,2	1,1	0,3	0,33	0,19	8	1
032	3 SD	11	2	5,7	4,7	4,7	4,1	1,3	0,1	0,36	0,15	9	0
061	2 SD	6	3	6,8	6,2	6,0	5,6	3,0	1,8	0,52	0,41	16	6
001	3 SD	7	2	6,9	6,0	6,1	5,5	3,3	1,5	0,54	0,39	19	3

Al estimar los límites, los valores de los límites inferiores para las técnicas de C orgánico en la muestra 026, y para la técnica de NO₃ en las muestras 026 y 032, resultaron de signo negativo, por lo que se asume que el valor de esos límites de igual a 0. Estos casos, son los mismos para los cuales el CV era mayor a 30.

5.2 Evaluación de desempeño de los participantes

Los resultados reportados por los participantes son evaluados utilizando el criterio estadístico de z-score estimado de la siguiente manera:

$$Z = \underline{(x - X^*)}$$
 SD*

Dónde:

Z: Valor de z-score del laboratorio participante

x: resultado de la medición reportada por el laboratorio participante

X*: promedio robusto

SD*: Desviación estándar robusta

El desempeño de los laboratorios participantes se definirá como satisfactorio, cuestionable o no satisfactorio aplicando los siguientes criterios (norma ISO 13528).

Si:

 $|Z| \le 2$: Satisfactorio 2 < $|Z| \le 3$: Cuestionable

|Z| > 3: No satisfactorio

Cuando un participante reporta un resultado que da lugar a un z-score sobre 3,0 o debajo de-3,0, entonces el resultado se debe considerar como una "señal de acción". Igualmente, un z-score sobre 2,0 o debajo de -2,0 se debe tomar cómo una "señal de advertencia". Cuando el participante obtiene una señal de

advertencia o de acción en dos participaciones sucesivas, entonces debe iniciar una investigación sobre esa anomalía. (1)

Pueden ocurrir casos en que el valor del resultado reportado por el laboratorio participante se encuentre en el límite del rango satisfactorio (X*±2SD*), sin embargo, el valor de Z pueda resultar cómo cuestionable debido al redondeo propio de la estimación de los parámetros estadísticos robustos.

En anexo N°2 se presentan los gráficos con los resultados de cada participante, y límites estadísticos según determinación por muestra.

Los resultados de los z-score de cada laboratorio según determinación se encuentran en el anexo N°3.

5.3 Evaluación General de la Ronda

A continuación, se presentan los porcentajes de determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias para cada técnica analíticas. (Cuadro N°8).

Cuadro N°1 Porcentaje de Determinaciones según valor de z-score para cada técnica analítica

Z-score	P Bray 1	pH agua	pH KCl	C org	K interc	NO3
Z ≤2	83	83	85	90	89	82
2< Z ≤3	9	14	12	0	8	9
Z >3	8	3	3	10	3	9
Total	100	100	100	100	100	100

En las siguientes gráficas (figuras 1, 2, 3, 4, 5, y 6), se presenta la frecuencia de los z-score para cada técnica analítica, y los límites en $Z = \pm 2$ y $Z = \pm 3$.

P-Bray N°1 - Histograma z-score

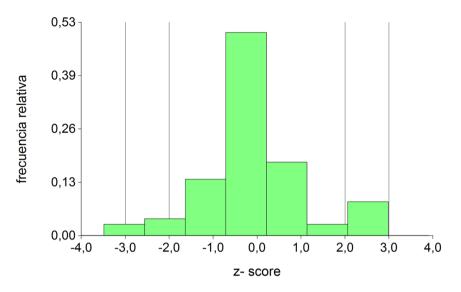


Figura 1: P - Bray. Histograma z-score

pH en agua - Histograma z-score

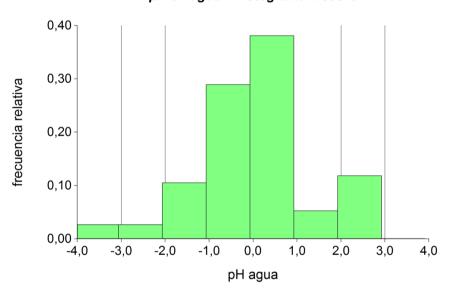


Figura 2: pH en agua - Histograma z-score

pH en KCI - Histograma z-score

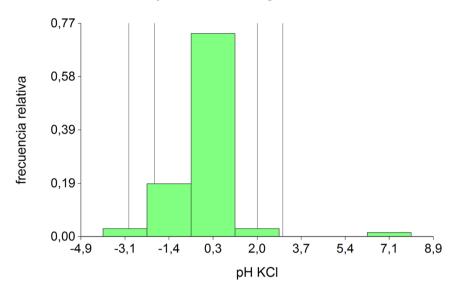


Figura 3: pH en KCI - Histograma z-score

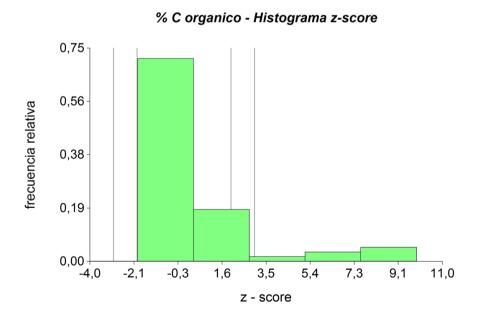


Figura 4: C orgánico - Histograma z-score

K intercambiable - Histograma z-score

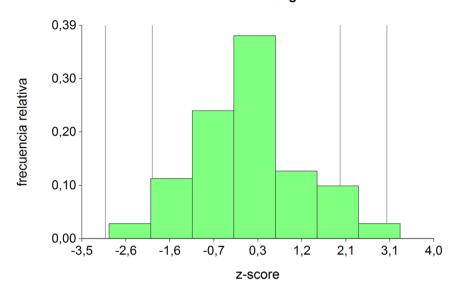


Figura 5: K intercambiable - Histograma z-score

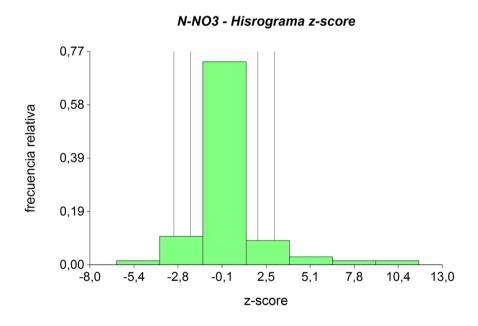


Figura 6: N-NO3 - Histograma z-score

Para evaluar el posible efecto de las muestras, sobre el desempeño de la técnica analítica se estudia el porcentaje de determinaciones satisfactorias discriminado

por muestra dentro de cada parámetro. Los resultados se presentan en las siguientes gráficas (Figuras 7, 8, 9 10, 11, y 12).

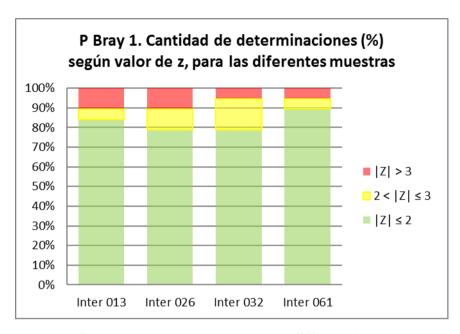


Figura 7: P Bray. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

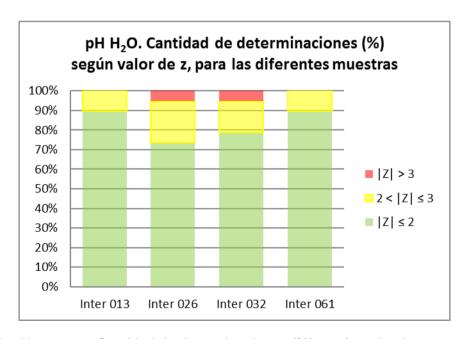


Figura 8: pH en agua. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

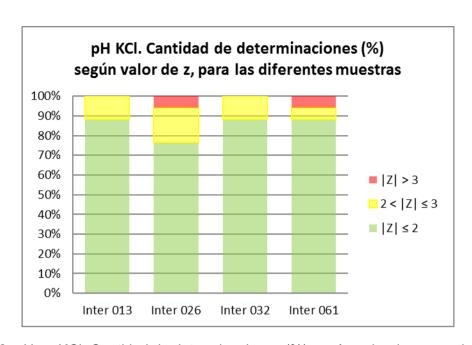


Figura 9: pH en KCl. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

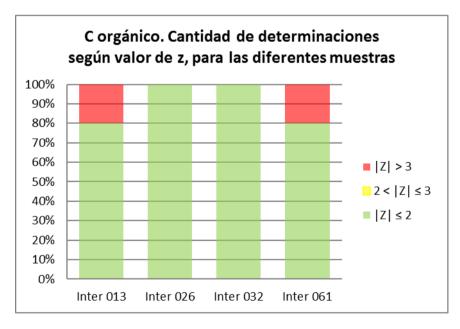


Figura 10: C orgánico. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

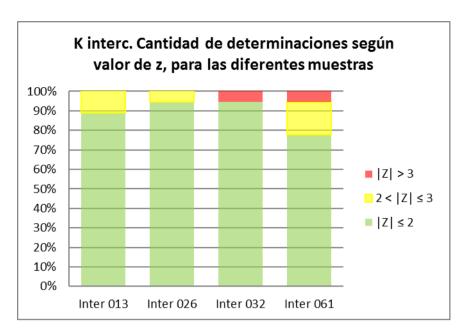


Figura 11: K intercambiable. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

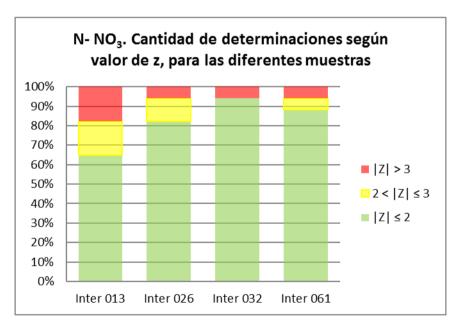


Figura 12: N – NO3. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

En general, para todas las técnicas, se destaca el bajo porcentaje de laboratorios con resultados no satisfactorios.

Los parámetros que presentan mayor porcentaje de laboratorios con resultados no satisfactorios son P Bray, N-NO3, y C orgánico, y dentro de éstos, se observa que los valores no satisfactorios se concentran en las muestras con mayor VMP y menor CV.

Existió una amplia dispersión (diferencia entre mínimo y máximo) en valores de N-NO₃, P-Bray y C orgánico, lo cual conlleva a evaluar satisfactoriamente resultados cuya interpretación sería disímil. Esto puede ser consecuencia del bajo número de participantes, falta de armonización de las técnicas analíticas o deficiencias en la preparación de las muestras. Con respecto a este último punto en principio puede ser descartado como causa dado que los estudios de Homogeneidad realizados a las submuestras fueron satisfactorios. En este contexto el programa seguirá evaluando procedimientos para mejorar la generación de muestras y estimular la participación de los laboratorios; así como exhorta a los participantes a que sigan mejorando sus procedimientos aun cuando el resultado les haya sido satisfactorio acorde al Z-score.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) ISO 13528:2005 "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".

7. ANEXOS

ANEXO 1: Anexo C - Norma ISO 13528:2005(E)

Análisis Robusto: Algoritmo A

1- Se ordenan los *p* resultados, para cada tipo de muestra en orden creciente

$$X_1, X_2, X_3, ...X_i..., X_p$$

- 2- Se identificará al promedio robusto y la desviación robusta como x* y s*
- 3- Calcular los valores iniciales para x* y s*como:

$$x^*$$
= mediana de x_i (i = 1,2,3,... p)
 s^* = 1.483 promedio de | x_i - x^* | (i = 1,2,3,... p)

4- Actualizar los valores dex* y s*

Para cada x_i (i= 1,2,3,...p), calcular:

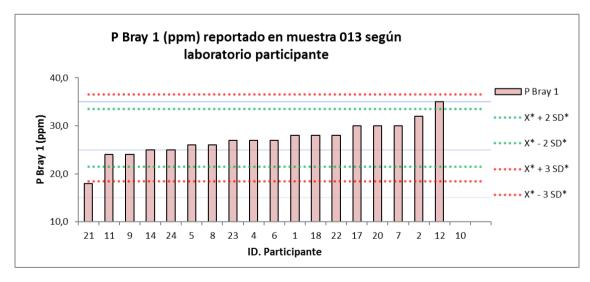
$$x^*$$
-S, si x_i < x^* -S
$$x^*$$
+S, si x_i > x^* +S
$$x_i$$
, si las dos condiciones anteriores se cumplen

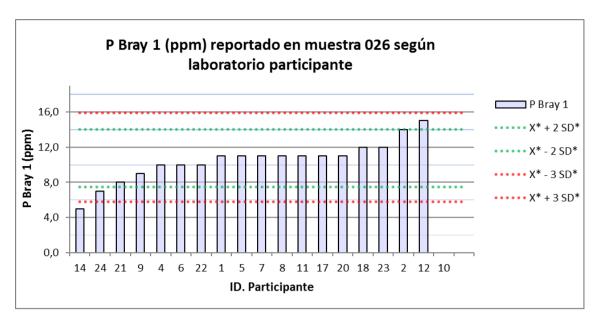
Calcular los nuevos valores de x* y s* de la siguiente manera:

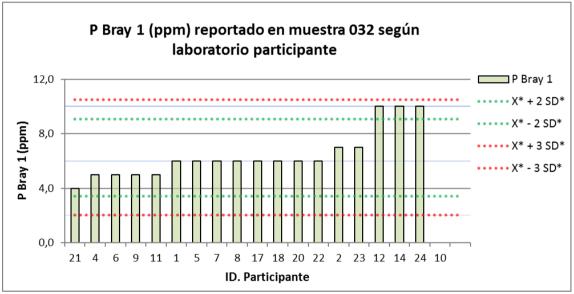
$$x^* = \sum x_i^*/p$$

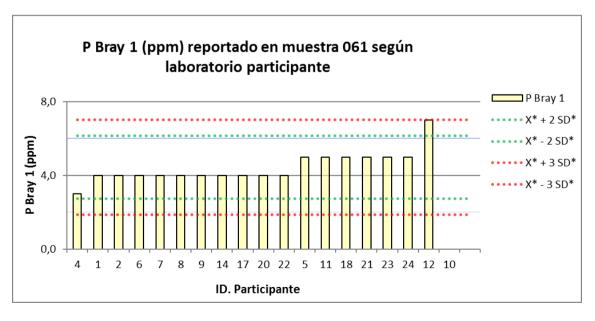
$$s^* = 1.134 \sqrt{\frac{\sum (xi^* - x^*)^2}{(p-1)}}$$

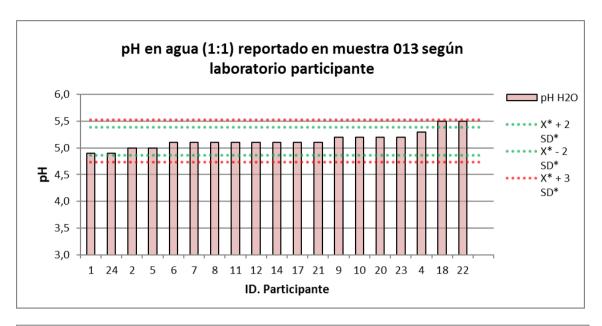
ANEXO 2: Gráficos de Resultados enviados por los participantes, con límites estadísticos de rangos de datos satisfactorios, establecidos siguiendo metodología descripta en punto 5.1.

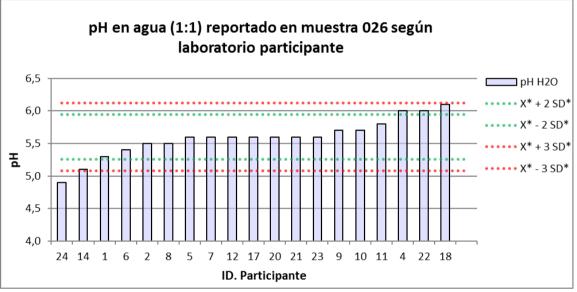


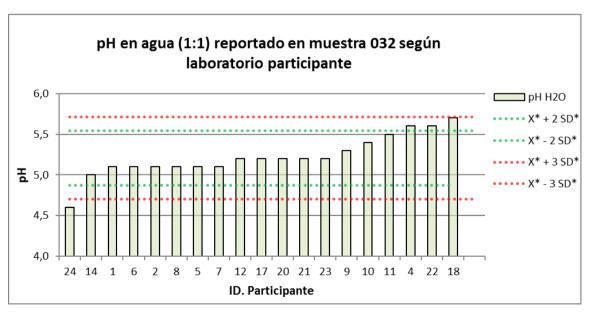


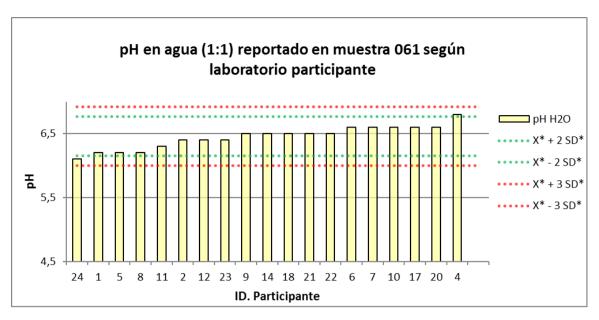


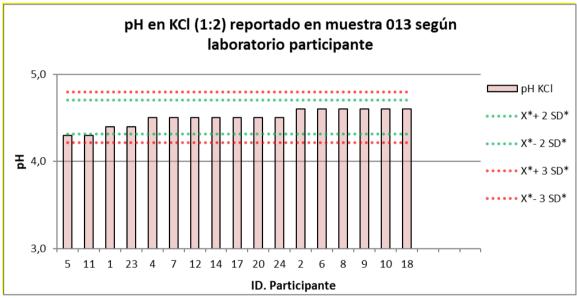


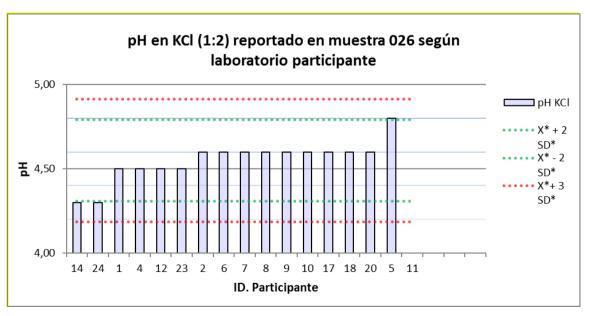


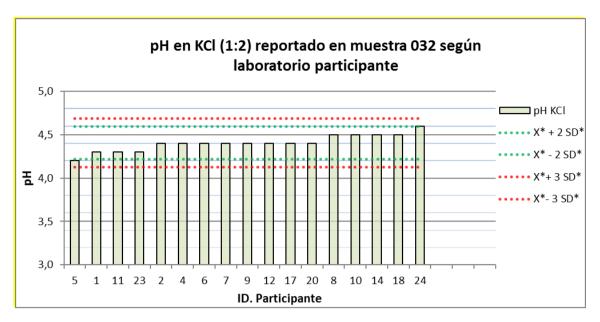


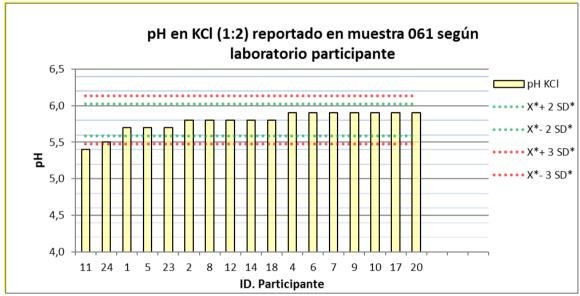


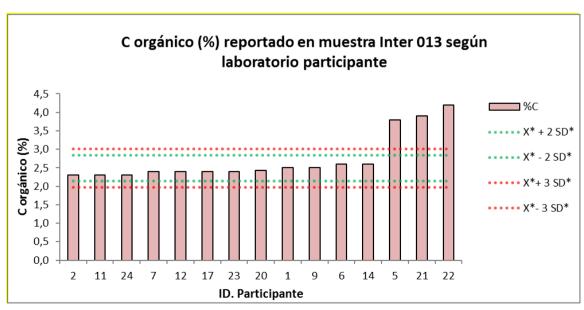


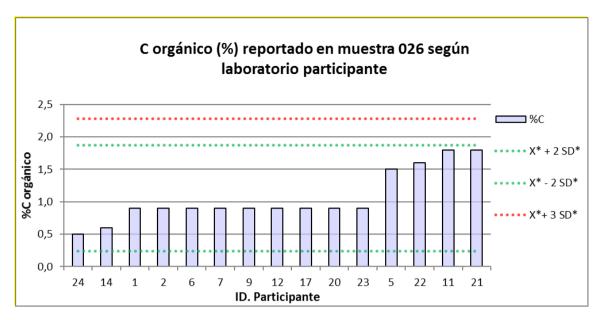


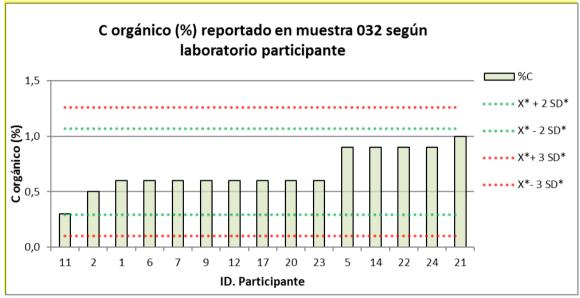


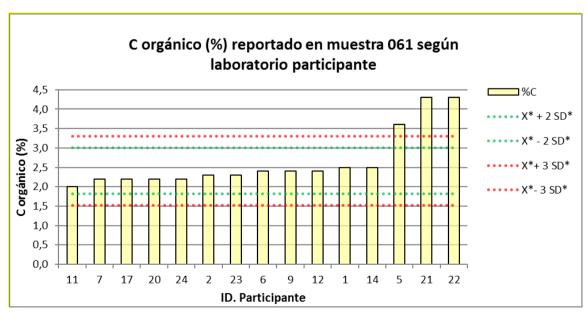


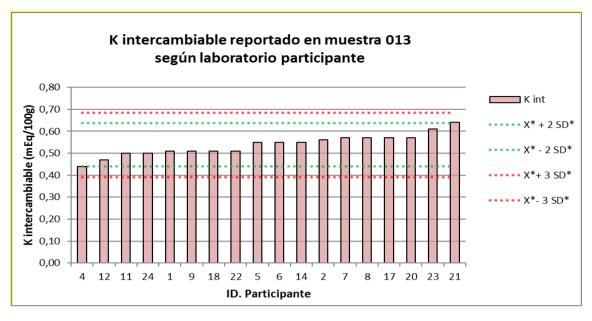


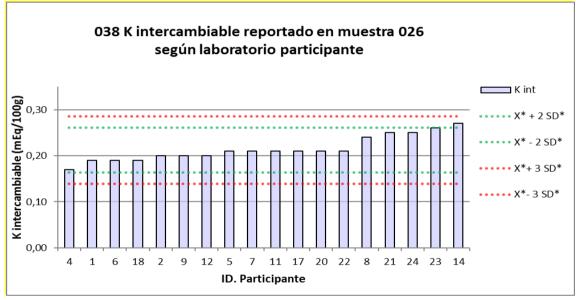


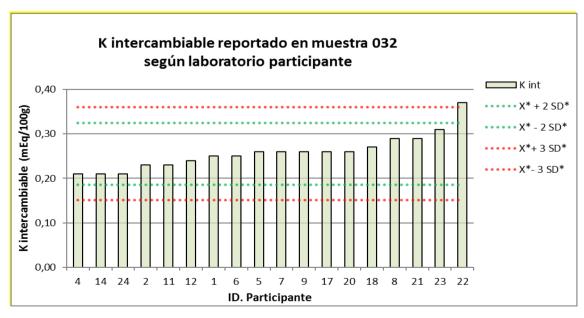


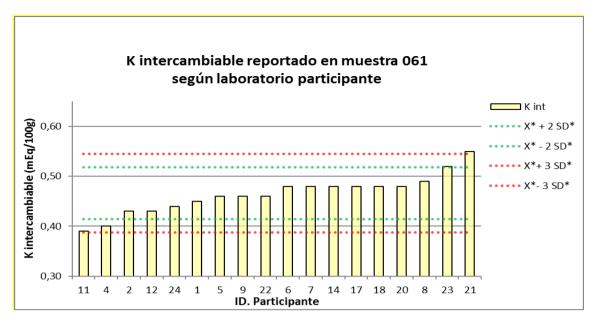


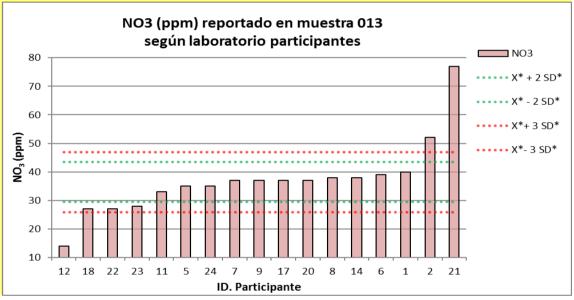


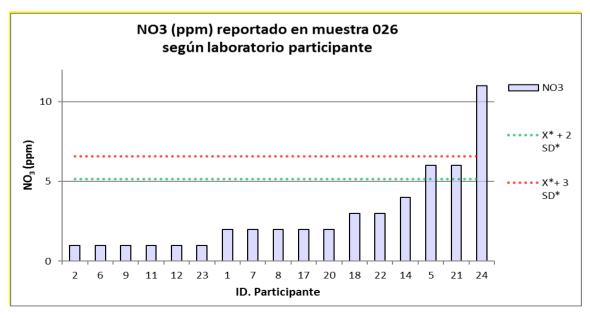


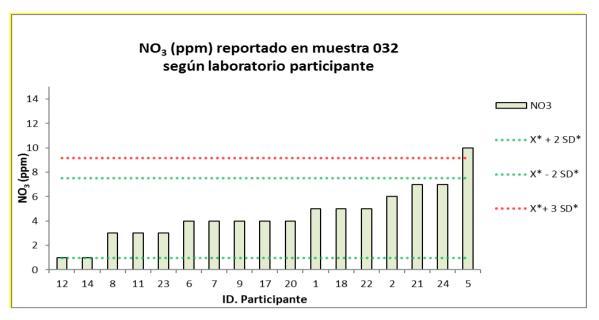


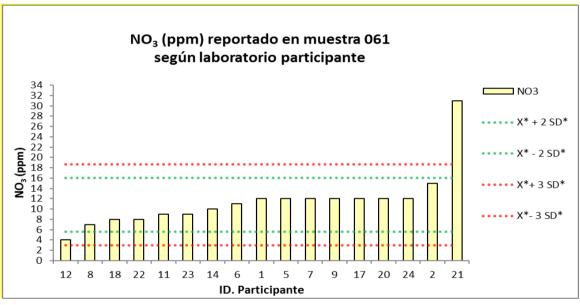












ANEXO 3: Cuadro de Z-score según determinación, para cada muestra.

		ΡI	Bray			рН	H2O			рН	KCI		
		Mu	estra			Mu	estra			Muestra			
ID. Lab.	013	026	032	061	013	026	032	061	013	026	032	061	
1	0,2	0,1	-0,2	-0,5	-1,7	-1,7	-3,6	-1,7	-1,1	-0,4	-1,1	-0,9	
2	1,5	1,9	0,5	-0,5	-1,0	-0,6	-1,2	-0,4	1,0	0,4	-0,1	0,0	
4	-0,2	-0,5	-0,9	-1,7	1,3	2,3	1,7	2,2	-0,1	-0,4	-0,1	0,9	
5	-0,5	0,1	-0,2	0,6	-1,0	0,0	-0,1	-1,7	-2,1	2,1	-2,2	-0,9	
6	-0,2	-0,5	-0,9	-0,5	-0,2	-1,2	-0,6	0,9	1,0	0,4	-0,1	0,9	
7	0,8	0,1	-0,2	-0,5	-0,2	0,0	-0,6	0,9	-0,1	0,4	-0,1	0,9	
8	-0,5	0,1	-0,2	-0,5	-0,2	-0,6	-0,1	-1,7	1,0	0,4	1,0	0,0	
9	-1,2	-1,1	-0,9	-0,5	0,6	0,6	-0,6	0,2	1,0	0,4	-0,1	0,9	
10	50,1	50,0	142,6	61,4	0,6	0,6	-0,1	0,9	1,0	0,4	1,0	0,9	
11	-1,2	0,1	-0,9	0,6	-0,2	1,2	-0,1	-1,1	-2,1	7,8	-1,1	-3,7	
12	2,5	2,5	2,6	3,0	-0,2	0,0	-0,6	-0,4	-0,1	-0,4	-0,1	0,0	
14	-0,8	-3,5	2,6	-0,5	-0,2	-2,9	2,9	0,2	-0,1	-2,1	1,0	0,0	
17	0,8	0,1	-0,2	-0,5	-0,2	0,0	-0,1	0,9	-0,1	0,4	-0,1	0,9	
18	0,2	0,7	-0,2	0,6	2,8	2,9	2,3	0,2	1,0	0,4	1,0	0,0	
20	0,8	0,1	-0,2	-0,5	0,6	0,0	-0,6	0,9	-0,1	0,4	-0,1	0,9	
21	-3,2	-1,7	-1,6	0,6	-0,2	0,0	1,1	0,2	sd	sd	sd	sd	
22	0,2	-0,5	-0,2	-0,5	2,8	2,3	2,3	0,2	sd	sd	sd	sd	
23	-0,2	0,7	0,5	0,6	0,6	0,0	-0,6	-0,4	-1,1	-0,4	-1,1	-0,9	
24	-0,8	-2,3	2,6	0,6	-1,7	-4,1	0,5	-2,4	-0,1	-2,1	2,1	-2,8	

	C org				K intercambiable				NO3			
	Muestra				Muestra				Muestra			
ID. Lab.	013	026	032	061	013	026	032	061	013	026	032	061
1	0,1	-0,4	-0,4	0,3	-0,6	-0,9	-0,2	-0,6	1,0	-0,2	0,5	0,5
2	-1,1	-0,4	-0,9	-0,4	0,4	-0,5	-0,7	-1,4	4,5	-0,9	1,1	1,6
4	sd	sd	sd	sd	-2,0	-1,7	-1,3	-2,5	sd	sd	sd	sd
5	7,6	1,1	1,1	4,0	0,2	-0,1	0,1	-0,2	-0,4	2,6	3,5	0,5
6	0,7	-0,4	-0,4	0,0	0,2	-0,9	-0,2	0,5	0,7	-0,9	-0,2	0,1
7	-0,5	-0,4	-0,4	-0,7	0,7	-0,1	0,1	0,5	0,2	-0,2	-0,2	0,5
8	sd	sd	sd	sd	0,7	1,1	1,0	0,9	0,5	-0,2	-0,8	-1,5
9	0,1	-0,4	-0,4	0,0	-0,6	-0,5	0,1	-0,2	0,2	-0,9	-0,2	0,5
10	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd
11	-1,1	1,8	-2,0	-1,4	-0,8	-0,1	-0,7	-2,9	-1,0	-0,9	-0,8	-0,7
12	-0,5	-0,4	-0,4	0,0	-1,4	-0,5	-0,4	-1,4	-6,4	-0,9	-2,0	-2,6
14	0,7	-1,1	1,1	0,3	0,2	2,4	-1,3	0,5	0,5	1,2	-2,0	-0,3
17	-0,5	-0,4	-0,4	-0,7	0,7	-0,1	0,1	0,5	0,2	-0,2	-0,2	0,5
18	sd	sd	sd	sd	-0,6	-0,9	0,4	0,5	-2,7	0,5	0,5	-1,1
20	-0,3	-0,4	-0,4	-0,7	0,7	-0,1	0,1	0,5	0,2	-0,2	-0,2	0,5
21	8,2	1,8	1,7	6,4	2,1	1,5	1,0	3,2	11,6	2,6	1,7	7,8
22	9,9	1,3	1,1	6,4	-0,6	-0,1	3,3	-0,2	-2,7	0,5	0,5	-1,1
23	-0,5	-0,4	-0,4	-0,4	1,5	2,0	1,6	2,1	-2,4	-0,9	-0,8	-0,7
24	-1,1	-1,4	1,1	-0,7	-0,8	1,5	-1,3	-1,0	-0,4	6,1	1,7	0,5