

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA
UNAN-LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE ESTADÍSTICA - MATEMÁTICA



“Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (calcio, magnesio, fósforo, potasio, nitrógeno amoniacal y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002.”

*MONOGRAFÍA PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN ESTADÍSTICA*

Autor:

➤ *Br. César Ottoniel Pinell Galindo*

Tutor:

➤ *Msc. Rafael Espinoza*

Agosto 22 – 2003



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo(ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

DEDICATORIA

Dedico mi trabajo monográfico primeramente a mis padres Adán Pinell y Carmen Galindo a mis hermanos Ulises Eduardo, Ronald, Julio Bismark, Marvin Eberto, Alcides Alejandro, Olga Aurora y Gladys Maria Pinell.

Cesar Ottoniel Pinell Galindo.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

AGRADECIMIENTO

Agradezco primeramente a DIOS todo poderoso por darme la vida, la salud y la sabiduría y lograr mis sueños, a mis padres y mis hermanos por brindarme su incondicional apoyo moral y económico, por guiarme por un camino de actitudes correctas, a mis maestros de universidad por darme el pan del saber cada día y a esta casa magna de estudios (UNAN-LEÓN) por la oportunidad de formarme como profesional.

Cesar Ottoniel Pinell Galindo.



Índice	Pág.
I. Introducción.....	1
II. Justificación.....	2
III. Objetivos.....	3
1. Objetivo General.....	
2. Objetivos específicos.....	
IV. Marco teórico.....	4
1. Descripción de los equipos.....	
1.1 Kit de campo para análisis de suelo.....	
1.1.1 Método de ensayo.....	
1.2 Laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN.....	5
2. Tipos de errores.....	
2.1 Errores aleatorios.....	
2.2 Errores sistemáticos.....	
2.2.1 Fuentes de errores sistemáticos.....	
2.2.1 Clasificación de errores constantes.....	6
3. Criterios que definen la eficiencia de un método.....	7
3.1 Criterios primarios.....	
3.2 Criterios secundarios.....	8
4. El suelo.....	9
4.1 El pH del suelo.....	10
4.1.1 Suelos ácidos.....	
4.1.2 Suelos alcalinos.....	
4.1.3 El pH y la disponibilidad de los nutrientes.....	11
4.2 Macro nutrientes.....	
V. Pruebas no paramétricas.....	12
1. Prueba de Wilcoxon de rango con signo para un experimento apareado.....	13
2. Prueba H de Kruskal – Wallis para un diseño completamente aleatorio.....	15
3. Prueba U de Mann – Whitney.....	
VI. Hipótesis.....	18



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

VII. Materiales y métodos.....	19
VIII. Resultados.....	20
IX. Discusión.....	22
X. Conclusiones.....	23
XI. Recomendaciones.....	24
XII. Bibliografía.....	25

Anexos.



I. INTRODUCCION

El Departamento de Química de la Facultad de Ciencias es responsable del Laboratorio de Suelo, que se encuentra ubicado en el Campus Agropecuario de la UNAN-LEÓN. A partir del año 2000 el laboratorio recibe una ayuda significativa por parte del gobierno de Japón en infraestructura y equipos de laboratorio, lo que permite fortalecerlo en las áreas de docencia, investigación y extensión.

Con la introducción de estos equipos, se hace necesario comparar la medición de ciertos parámetros que caracterizan a un suelo mediante el aparato Kit y el laboratorio, para ver si existían o no diferencias significativas de ambos procedimientos. Por lo que se propone la tarea a dos estudiantes de química y a uno de estadística para dar respuesta al problema planteado.

Durante los meses de mayo y julio se llevó a cabo la experimentación, bajo la asesoría del experto Japonés Yassushi Hirai, y de la profesora Anabelle Martínez, quienes propusieron la realización del trabajo de mucha importancia, luego que en nuestro ámbito nacional no se conocen estudios al respecto. Por los altos costos de reactivos para los análisis el número de muestras a considerar tendría que ser pequeño, por lo que en cuanto a los procedimientos estadísticos a aplicar caerían dentro de los métodos no paramétricos, que se caracterizan por no considerar supuestos (normalidad, homogeneidad,) que son supuestos indispensables de los métodos paramétricos de comparaciones de media. En la planificación y análisis de los resultados del presente trabajo se caracteriza por la participación desde un inicio de un equipo multidisciplinario, de diversas especialidades lo que le dá mayor fortaleza y consistencia a los resultados.

Para el trabajo contamos con la asesoría del experto Japonés Yassushi Hirai quien nos proporcionó información durante todo el proceso de la investigación y nos orientó de cómo íbamos a llevar a cabo la realización del mismo.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo(ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

II. JUSTIFICACIÓN

El Departamento de Química recibe una donación muy significativa de equipos y reactivos que permite estructurar dentro del departamento una nueva área de desarrollo como es el análisis de suelo. Sin embargo esto trae consigo la necesidad de comparar ciertos procedimientos para ver si obtienen las mismas mediciones de ciertos parámetros de suelo, para poder trabajar con el más económico y práctico. Los métodos a utilizar serán; uno medido con el aparato Kit y el otro mediante el análisis en el Laboratorio.

El kit de campo es una alternativa para realizar análisis de suelo en los terrenos al momento que la muestra es tomada, con personal que tenga preparación técnica o una mayor preparación científica. Las condiciones de trabajo son diferentes (Ver tabla 3 en anexos), ya que el kit es un método colorimétrico visual y el laboratorio es un método espectrofotométrico. Por esta razón puede al momento de analizarse un componente del suelo, con ambos métodos, producir variaciones en los resultados, debido a que el laboratorio cuenta con métodos de mayor precisión y el kit solo es una aproximación de resultados.



III. OBJETIVOS:

1 General

- ❖ Comparar el método kit de campo (colorimétrico visual) con los análisis químicos en el laboratorio de la UNAN-LEÓN (espectrofotométrico) en la determinación de los componentes Ca, Mg, P, K, NH₄N y PH en el suelo.

2 Específicos

- ❖ Aplicar el método calorimétrico visual (kit) y espectrofotométrico (Laboratorio) en la determinación de nutrientes Ca, Mg, P, K, NH₄N y PH en el suelo.
- ❖ Comparar los nutrientes del suelo Ca, Mg, P, K, NH₄N medidos con el método calorimétrico visual (Kit) y espectrofotométrico mediante técnicas estadísticas no paramétricas.



IV. MARCO TEÓRICO

1 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS:

1.1 Kit de campo para análisis de suelo:

Este equipo pertenece al modelo de serie STH o combinación de equipos de suelo (código 5029) de la compañía Lamotte.

Es un equipo portátil, con la capacidad de analizar catorce parámetros entre ellos calcio. Magnesio. Fósforo, Potasio, Nitrógeno Amoniacal y el pH de muestras de suelo y tres de análisis foliar, con instrumentación completa y suficientes reactivos para determinar diecisiete parámetros.

Es un método colorimétrico el cual se determinan las sustancias dependiendo de su habilidad de absorber luz visible. Es un método visual que se basa en la comparación de color de una solución de concentración conocida contra una solución de concentración no conocida. La sensación de color es la respuesta a una serie de estímulos físicos, químicos y biológicos, combinados de ciertas partes de la retina del ojo.

Los métodos colorimétricos visuales presentan como principales desventajas:

- Debe de utilizarse siempre un patrón o series de patrones.
- No es capaz de comparar colores si está presente en la disolución una segunda muestra coloreada.
- No es tan sensible a pequeñas diferencias de color como un dispositivo fotoeléctrico (13).

1.1.1 Método de ensayo.

Los métodos de cuadro de color se utilizan para todos los ensayos excepto para el potasio. La reacción es ejecutada en un tubo o en un plato de depósito y el color resultante se compara con un cuadro de color laminado. La prueba de potasio mide la cantidad de turbidez en una muestra relacionada con el contenido de potasio (12).



1.2 Laboratorio de análisis de suelo de la UNAN – León.

Este cuenta con equipos modernos y sensibles para el estudio general de la fertilidad del suelo y cuantificar la concentración de elementos en plantas (análisis foliar). Usa diferentes métodos, como el fotométrico (UV/V) (tiene una lámpara de cátodo hueco de tungsteno con espejo de 10 v – 3 A, con un tiempo de vida de 1000 horas) para determinar Ca, Mg., K, P, NH₄N etc. Así como también cuenta con un peachimetro (pH-metro), un Kjendal, balanzas analíticas, horno entre otros, a su vez cuenta también con una cristalería completa para cada análisis disponible.

Las muestras reciben un tratamiento previo y luego se procede a determinar cada parámetro en las mejores condiciones de trabajo (temperatura y presión estándar).

2. TIPOS DE ERRORES

Los diferentes tipos de errores son la causa de la inexactitud de las mediciones analíticas. Si logramos describir su origen podemos minimizarlos y para ello es necesario hacer una búsqueda sistemática a través del proceso de calibración utilizando las técnicas quimiométricas.

Los errores se clasifican en aleatorios y sistemáticos:

2.1 Errores aleatorios.

Son los que no pueden predecirse y varían de signo y magnitud se evidencian cuando al realizar una serie de análisis repetitivo de una misma muestra se obtienen resultados que oscilan alrededor de un valor central. A medida que aumenta el número de repeticiones el efecto de los errores aleatorios sobre medidas que estiman el valor central, tienden a disminuir dado que se compensan unos a otros

2.2 Errores sistemáticos.

Son los que producen una desviación en un determinado sentido, positivo o negativo, respecto al valor esperado. Tradicionalmente en análisis se dice que un



método es exacto cuando está exento de error sistemático. Estos son la principal causa de la inexactitud de un proceso analítico (17).

2.2.1 Clasificación de los errores sistemáticos.

- Instrumentales:
 - Defectos o limitaciones de la instrumentación. Tales como desperfectos en el detector de señales.
 - Inestabilidad de la fuente de alimentación, ocasionando problemas de ruido de fondo, alterando la señal etc.
- Operacionales:
 - Errores personales.
 - Errores de calibración en la instrumentación.
 - Reactivos inadecuados o contaminados.
 - Tratamiento inadecuado de las muestras etc.
- Metodológicos :
 - Modelo de calibración inadecuadas.
 - Interferencia de fenómenos no tomados en cuentas por ejemplo en espectrometría las desviaciones de Lamber – Beer.

Las principales fuentes de error son los problemas de calibración en la instrumentación. Los errores provocados por la inestabilidad de los reactivos o por el deterioro del equipo.

2.2.2. Clasificación de los errores constantes.

Los errores sistemáticos pueden ser constantes (absolutos) y proporcionales (Relativos). Los errores constantes son independientes de la concentración del componente que se requiere analizar (analito) y los relativos dependen de la concentración de éste.



Las principales fuentes de errores constantes son:

- ♣ Selectividad insuficiente (interferencia).

El cual es provocado por otro componente que tiene el mismo comportamiento, que el analito, obteniéndose resultados con valores más altos.

- ♣ Correcciones inadecuadas del blanco.

Los errores proporcionales, son provocados por los errores en la calibración y más específicamente por diferentes pendientes de las líneas de calibración para la muestra y estándar. Esto se debe al uso de modelos de calibración inadecuada (9, 16, 14).

3. Criterios que definen la eficiencia de un método

Los criterios de eficiencia pueden clasificarse en primarios y secundarios.

3.1. Criterios primarios

- Precisión de los datos analíticos:

Se define como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenidos de una misma forma. La Precisión mide el error aleatorio, o indeterminado de un análisis.

- Exactitud:

Se define como la concordancia de una medición con el valor verdadero conocido, para la cantidad que se esta midiendo. La exactitud mide el error sistemático o determinado de un método analítico. Para determinar la exactitud hay que analizar uno o varios materiales de referencia cuyas concentraciones de analito se conozcan.

- Limite de detección del método (LDM):

Se define a partir de la mas pequeña cantidad detectable por encima del ruido en un procedimiento y dentro de un límite declarado de aceptación. Los límites de aceptación se establecen de modo que las probabilidades de que se presenten errores de tipo I y de tipo II sean razonablemente pequeños (11, 10).



Error de tipo I: También denominado error alfa, es la probabilidad de determinar que un componente está presente cuando en realidad está ausente.

Error de tipo II: También denominado error beta, es la probabilidad de no detectar un componente que en realidad está presente.

3.2 Criterios secundarios

Los criterios secundarios son los que tienen influencia en los primarios.

Son criterios de eficiencia secundarias los siguientes:

- **Linealidad:**

Describe el comportamiento entre la respuesta y la concentración a través del modelo lineal de calibración. Es un parámetro que sirve para observar si el modelo de un determinado método es lineal.

- **Rango:**

Representa el intervalo (niveles inferiores y superiores del analito) en el cual la relación lineal u otro modelo de calibración utilizado es correcta.

- **Límite de Cuantificación (LDC):**

Concentración de componente que produce una señal suficiente mayor que el blanco. Es la concentración típica que produce una señal diez veces la desviación estándar de la señal del blanco.

- **Selectividad:**

Es cuando el método responde preferentemente a un determinado tipo de especie química siendo mucho menos o incluso nula la respuesta del método a otras especies. Este parámetro asegura que la señal medida no es influenciada por otras sustancias presentes en la muestra y en el caso contrario garantiza la remoción de las mismas.

- **Sensibilidad:**



Se define el método como la pendiente de una línea de calibración y siempre que la representación sea lineal puede ser medida en cualquier punto de ella.

▪ **Robustez:**

Mide en que extensión un método es sensible a pequeños cambios en el procedimiento. La robustez de un procedimiento analítico es su capacidad de producir resultados exactos en presencia de pequeños cambios de las condiciones experimentales factibles de producirse durante su utilización.

4. El suelo.

El suelo puede ser definido como el material no consolidado depositado de forma natural y que cubre la superficie de la tierra y cuyas propiedades Físicas, Químicas y Biológicas son capaces de permitir el crecimiento de la planta.

El suelo es producto de las fuerzas de descomposición natural que actúan sobre la roca nativa, la vegetación y desechos de animales por un periodo de tiempo extremadamente largo.

Los factores que influyen en la formación natural del suelo son:

1. La materia viva (plantas, animales y microorganismos).
2. El clima frío (frío, calor, nieves, lluvias y vientos).
3. Materiales primarios (el tamaño de la partícula así como su composición química y mineralógica).
4. La forma del suelo (pendientes y llanuras).
5. El tiempo.

Para la mayoría de los suelos estos necesitan un pH entre 6.0 y 6.5. Niveles de pH en el suelo superior a 7.5 puede crear problemas con ciertos micros nutrientes y particularmente el Mn.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

De ahí la clave para una producción buena de cultivos es mantener el pH dentro de un rango donde la flora y la actividad microbiana dentro del suelo puedan funcionar a su nivel óptimo.

4.1 El PH del suelo.

Conocido también como reactivo del suelo, esta medida se basa en la escala pH donde 7.0 es neutral, valores desde 1.0 hasta 7.0 son ácidos y valores de 7.0 hasta 14.0 son alcalinos. El pH del suelo se determina a través de una prueba química simple donde se agrega una solución indicadora sensible directamente a una muestra de suelo en un plato de ensayo.

4.1.1 Suelos ácidos.

Son suelos que tienen un PH menor de 7.0 los cuales pueden ser ácidos por naturaleza de vida a su origen rocoso o se pueden volver ácidos debido a la descomposición de las hojas o debido a los aditivos férricos.

Los suelos ácidos se neutralizan usualmente mediante la adición de productos calizos.

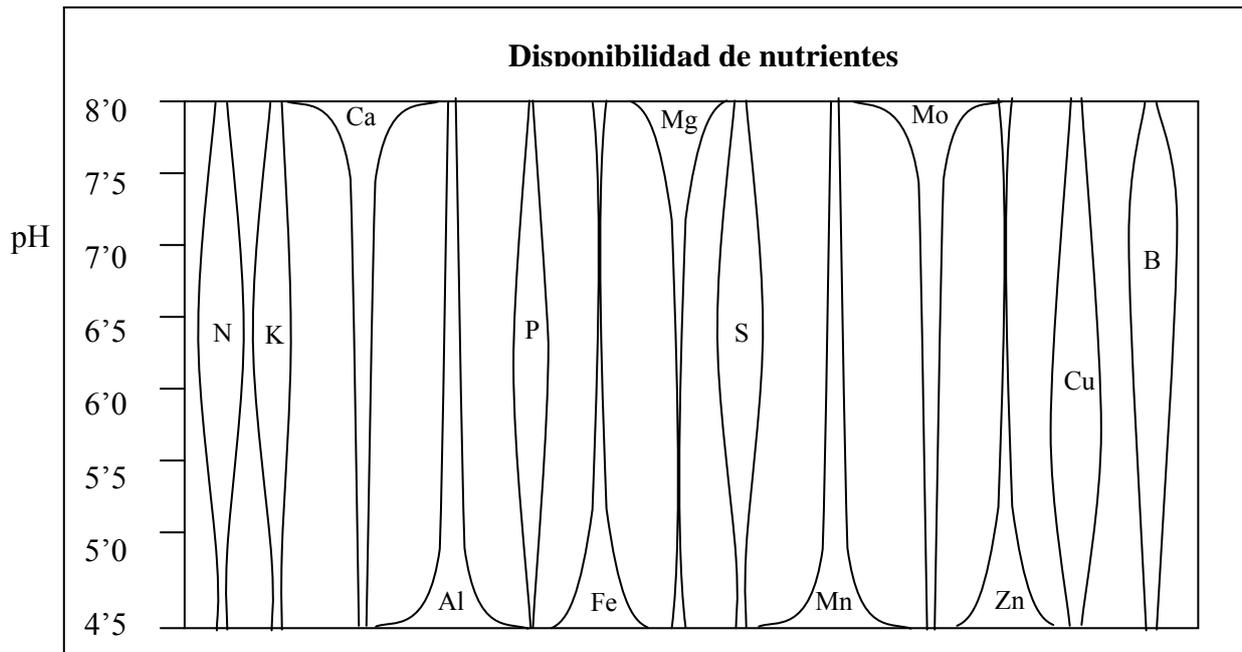
4.1.2 Suelos alcalinos.

Son suelos que tienen un pH arriba de 7.0, al contrario de los suelos ácidos, los suelos alcalinos usualmente son causados por las piedras calizas nativas u otros materiales alcalinos, sin embargo se pueden causar en jardines por sobrecalinización. Mientras que las plantas consumidoras de ácidos se volverán atrofiadas y raquíticas en los suelos alcalinos, hay algunas plantas de jardín que se desarrollaran en suelos neutrales o ligeramente alcalinos.



4.1.3 El pH y disponibilidad de los nutrientes

La relación general entre el pH del suelo y la disponibilidad de los elementos esenciales se muestra en la figura (15).



4.2 Macro nutriente:

Los macro nutrientes son los elementos que se necesitan en grandes cantidades. Los principales elementos esenciales como nutrientes en el suelo son: N, P, K, Ca, Mg, y S. Otros nutrientes necesarios principales son: C, H, y O, que provienen del agua y del dióxido de carbono atmosférico CO₂.

Los nutrientes que son absorbidos por las plantas en los suelos, son suministrados por diversos medios.

- Minerales liberados por la descomposición de rocas nativas y descomposición de materia orgánica.
- Deposición con el suelo de corriente de agua.
- Aplicación de piedra caliza y materiales fertilizantes comerciales.
- Uso de desperdicios animales y plantas.



V. PRUEBAS NO PARAMÉTRICAS

Los procedimientos estadísticos no paramétricos son útiles para hacer inferencias en situaciones en donde existiera incertidumbre acerca de las suposiciones requeridas por la metodología estándar. Por ejemplo la prueba t para comparar dos medias se basa en el supuesto de que ambas poblaciones tengan distribuciones normales con varianzas iguales (1,2).

El experimentador nunca sabrá si estos supuestos se cumplen en una situación práctica, pero a menudo estará razonablemente seguro de que las desviaciones de las suposiciones serán lo bastante pequeñas como para que las propiedades del procedimiento estadístico no sean afectadas. Es decir α (probabilidad de cometer error tipo I) y β (probabilidad de cometer error tipo II) serán aproximadamente normal lo que el experimentador considere. Por otro lado, no es raro que el experimentador cuestione los supuestos y se pregunte si aplica un procedimiento estadístico válido. Esta dificultad se soluciona utilizando una prueba estadística no paramétrica, y así se evita confiar en un conjunto muy inseguro de suposiciones (5, 6, 7).

El término estadística no paramétrica no tiene una definición estándar que acepten todos los estadísticos. Sin embargo, la mayoría está de acuerdo en que los métodos estadísticos no paramétricos funcionan bien en suposiciones muy generales acerca de las características de cualquier distribución de probabilidad o parámetros involucrados en un problema inferencial.

Como una definición de trabajo definiremos los métodos paramétricos como aquellos que se aplican a problemas para los cuales se especifica(n) la(s) distribución(es) de donde se obtiene(n) la(s) muestra(s), con excepción de los valores de un número finito de parámetros. De esta manera los métodos estadísticos no paramétricos se aplican en todos los demás casos.

Por ejemplo la prueba t se puede aplicar en problemas de una muestra en los cuales la población tiene una distribución normal de la cual se toma la muestra con



paramétrico. Por otra parte suponga que se toman muestras independientes de dos poblaciones y queremos probar la hipótesis de; las dos poblaciones son iguales pero de una forma desconocida. En este caso la distribución no se especifica y hay que probar la hipótesis utilizando los métodos no paramétricos.

Las investigaciones han demostrado que las pruebas estadísticas no paramétricas son tan capaces de detectar diferencias entre poblaciones como los métodos paramétricos, cuando la condición de normalidad y otras suposiciones se satisfacen.

Pueden y a menudo lo son mas eficaces para detectar diferencias entre poblaciones cuando los supuestos no se satisfacen. Por esta razón, muchos estadísticos abogan por el uso de los procedimientos no paramétricos en lugar de su contraparte paramétrica.

Las pruebas estadísticas no paramétricas aquí mencionadas representan solamente algunos de los muchos métodos estadísticos no paramétricos disponibles.

1. PRUEBA DE WILCOXON DE RANGOS CON SIGNO PARA UN EXPERIMENTO APAREADO

Si se tienen n observaciones apareadas de la (x_i, y_i) y que $D_i = x_i - y_i$ estamos interesados en probar la hipótesis de las x y las y , tienen la misma distribución frente la alternativa de que las distribuciones difieren en ubicación.

Conforme a la hipótesis nula de que no hay diferencias entre las x y la y , se esperaría (en promedio) que la mitad de las diferencias de los pares sean negativas y la otra mitad sean positivas, es decir el número esperado de los pares con diferencias negativas sería $n/2$ (en donde n el número de pares). Además las diferencias positivas y negativas con el mismo valor absoluto, deberán ocurrir con la misma probabilidad. Si se ordenan las diferencias según su valor absoluto y se les asigna un rango de menor a mayor, el valor esperado de las sumas de los rangos para las diferencias negativas y



positivas sería igual. Diferencias considerables entre las sumas de los rangos asignados a las diferencias positivas y negativas proporcionan evidencias para indicar un desfasamiento en la ubicación de las distribuciones.

Para realizar la prueba de Wilcoxon, calculamos la diferencias (D_i) para cada uno de los n pares. Se eliminan las diferencias que sean iguales a cero y se reduce conforme a ello el número de pares n . Luego se ordenan los valores absolutos de las diferencias asignándole el rango 1 al más pequeño, el rango 2 al siguiente, etc. Si dos más valores absolutos de las diferencias empatan para un mismo rango, entonces se asigna a cada miembro del conjunto empatado el promedio de los rangos que habrían asignado a estas diferencias.

Pasos para realizar la prueba de Wilcoxon de rangos con signo para un experimento apareado.

Ho: Las distribuciones poblacionales para las x y las y son idénticas.

H1: Las dos distribuciones poblacionales difieren en ubicación (dos colas) o bien, H1: la distribución de frecuencias relacionadas de la población para las x esta desfasada hacia la derecha de la distribución de las y (una cola).

Estadístico de prueba:

- 1) Para una prueba de dos colas, utilice $T = \min(T^+, T^-)$, en donde T^+ es la suma de los rangos de las diferencias positivas y T^- la suma de los rangos de las diferencias negativas.
- 2) Para la prueba de una cola (para detectar la alternativa de una cola dada anteriormente) utilice la suma de los rangos T^- de las diferencias negativas.

Región de rechazo:

- 1) Para una prueba de dos colas, rechace Ho si $T < T_0$, en donde T_0 es el valor crítico dado en la tabla de valores críticos.
- 2) Para la prueba de una cola (antes descrita), rechace Ho si $T^- \leq T_0$, esto para detectar un desfasamiento de la distribución de las x hacia la derecha de las y .



2. PRUEBA H DE KRUSKAL – WALLIS PARA UN DISEÑO COMPLETAMENTE ALEATORIO

Kruskal y Wallis demostraron que si los n_i son grandes la distribución de H según H_0 se puede aproximar mediante una distribución Ji-cuadrada con $k-1$ grados de libertad. Esta aproximación se acepta generalmente si cada uno de los n_i es mayor o igual a 5.

Resumen de los procedimientos de Kruskal y Wallis para muestras grandes.

H_0 : Las k distribuciones poblacionales son idénticas.

H_1 : Al menos dos de las distribuciones poblacionales difieren en ubicación.

Estadístico de la prueba:

$$H = (12/n(n+1)) * (\sum (R_i^2 / n_i) - 3(n+1))$$

En donde n_i es el número de mediciones en la muestra de la población i
 R_i es la suma de los rangos para la muestra i , en donde el rango de cada medición se calcula según su tamaño relativo en el conjunto global de $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ observaciones obtenidas al combinar los datos para las k muestras.

Región de rechazo:

Se rechaza H_0 si $H; > X^2_{\alpha}$ con $k-1$ grados de libertad.

Supuestos.

Las k muestras se extraen al azar e independientemente. Hay cinco o más mediciones en cada muestra (5, 7).

3. PRUEBA U DE MANN - WHITNEY

El estadístico U de Mann-Whitney fue propuesta en 1947 ésta, sigue una ley normal y se obtiene ordenando las $(N_1 + N_2)$ observaciones (siendo en este caso N_1 las observaciones obtenidas con el laboratorio y N_2 las observaciones obtenidas con el kit de campo,) de acuerdo a su magnitud y contando las observaciones de la muestra A que



precede a cada observación de la muestra B. El estadístico U de Mann es la suma de estos números.

Para realizar la prueba de U de Mann-Whitney se requiere cumplir con los siguientes pasos.

Paso 1. Combinar todos los valores muestrales en una ordenación del menor al mayor y asignar rangos a todos esos valores. Si dos o mas valores muestrales son idénticos (o sea son coincidencias), se les asigna a cada uno, la media de los rangos que les hubiera correspondido sin tal coincidencia.

Paso 2. Hallar la suma de los rangos para cada muestra. Las denotamos R_1 Y R_2 , donde N_1 Y N_2 son los respectivos tamaños muestrales. Por conveniencia elegimos N_1 que es el menor si son desiguales tales que $N_1 \leq N_2$. Una diferencia significativa entre la suma de los rangos R_1 Y R_2 implica una diferencia significativa entre las muestras.

Paso 3. Para contrastar la diferencia entre las sumas de rangos, usamos el estadístico

$$U_1 = N_1 N_2 + N_1(N_1 + 1) / 2 - R_1 \quad (2)$$

Correspondiente a la muestra 1. La distribución muestral U es simétrica y tiene una media y una varianza dadas por

$$\mu_U = N_1 N_2 / 2 \quad \sigma_U^2 = N_1 N_2 (N_1 + N_2 + 1) / 12 \quad (3)$$

Si N_1 y N_2 son ambos al menos iguales a 8, resulta que la distribución U de Mann es aproximadamente normal, de manera que

$$Z = U - \mu_U / \sigma_U$$

Esta normalmente distribuido con media 0 y varianza 1. (4)

Nota 1. Un valor correspondiente a la muestra 2 viene dado por el estadístico



$$U_2 = N_1N_2 + N_2(N_2 + 1) / 2 - R_2 \quad (5)$$

Y tiene la misma distribución muestral que el ($U_1 = N_1N_2 + N_1(N_1 + 1) / 2 - R_1$), con la media y la varianza de las fórmulas

$$\mu_U = N_1N_2 / 2 \quad \sigma^2_U = N_1N_2(N_1 + N_2 + 1) / 12$$

El estadístico (5) está relacionado con el (2), porque si U_1 y U_2 son los valores correspondientes a los estadísticos (2) y (5) respectivamente se tiene

$$U_1 + U_2 = N_1N_2 \quad (6)$$

Se tiene además

$$R_1 + R_2 = N(N + 1)/2 \quad (7)$$

Donde $N = N_1 + N_2$. El resultado (7) proporciona una comprobación de los cálculos.

Nota 2. El estadístico U en (2) es el número total de veces que los valores de la muestra 1 preceden a los de la muestra 2 cuando todos los valores se ordenan de modo creciente.

Ello proporciona un método alternativo de recuento para hallar U .

Región de rechazo; para establecer la región de rechazo utilice el menor valor de U .

1. Para la prueba de dos colas y un valor dado de α rechace H_0 si $U \leq U_0$ en donde $p(U \leq U_0) = \alpha/2$.
2. Para un contraste unilateral y un valor dado de α rechace H_0 si $U_1 \leq U_0$ en donde $p(U_1 \leq U_0) = \alpha$ (5, 7).



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

VI. HIPÓTESIS

Los resultados promedios de análisis de suelo de el laboratorio de la UNAN-LEÓN y los kit de campo en cuanto a calcio, magnesio fósforo, potasio nitrógeno amoniacal y ph son iguales.



VII. MATERIALES Y METODOS

Para llevar a cabo la experimentación se realizó un estudio de tipo descriptivo en el cual, las variables a medir para hacer la comparación de los métodos kit de campo y el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEON fueron Ca, Mg, P, K, NH₄N y el PH cada una analizada en unidades de ppm (partes por millón) con ambos métodos.

Para el desarrollo de los métodos kit de campo y el laboratorio para análisis de suelo de la UNAN-LEON, los expertos sugirieron tomar cuatro muestras escogidas de manera aleatoria en un área de siete manzanas aproximadamente. Las muestras fueron seleccionadas partiendo en cuatro toda el área de estudio, quedando así cuatro parcelas y luego cada una fue muestreada en cinco puntos diferentes en las esquinas y al centro a la profundidad de 30 centímetros para cubrir todo el terreno. Los cinco puntos de referencia se mezclaron hasta hacer la mezcla homogénea una vez obtenida la cantidad de suelo de cada punto, se obtuvo una sola muestra, de esta forma se hizo el estudio con cuatro muestras una de cada parcela de toda el área de estudio.

Los parámetros del estudio fueron analizados dos veces con el aparato kit y el laboratorio para obtener una mayor precisión del valor del parámetro.

1. Plan de análisis.

Se hizo uso de paquetes estadísticos como el SPSS para el procesamiento y análisis de los datos, Microsoft Word y power point para la presentación del trabajo final (3).

Debido a que el tamaño de la muestra resulta ser reducido, esto debido a la escasez y costos de los reactivos para realizar los análisis, se vio que lo más recomendable para hacer el análisis de los datos es utilizar las pruebas estadísticas no paramétricas como la U de Mann – Whitney para probar si existen o no diferencias significativas entre el kit y el laboratorio.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

VIII. Resultados

TABLA 1.

Resultados promedio de los parámetros obtenidos con el Kit del Campo y en el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEON.

PARÁMETRO	KIT DE CAMPO	LABORATORIO	UNIDADES
PH	7.2	6.93125	PPM
K	167.375	842.5	PPM
P	56.375	39.9375	PPM
Mg	81.25	878.5	PPM
Ca	1100	4125	PPM
NH ₄ N	6.125	42.6875	PPM



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (Ca, Mg, P, K, NH₄N y PH), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

Tabla 2.

Resultados del contraste de hipótesis de la comparación de los promedios de los parámetros Ca, Mg, P, K, NH₄N y PH mediante el Kit de Campo y el Laboratorio de suelo de la UNAN-LEON.

Prueba No-Paramétrica U de Mann-Whitney	
Parámetro	sig.
Calcio	0.000
Magnesio	0.000
Fósforo	0.010
Potasio	0.000
Nitrato amoniacal	0.000
PH	1.000



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

IX. DISCUSION

En el planteamiento inicial se esperaba que los resultados de la aproximaciones que brinda el kit de campo en la determinación de componentes del suelo, fueran lo mas cercano posible a los análisis químicos que se obtienen con el laboratorio de suelo de la UNAN-LEON, no obstante desde los resultados descriptivos en los que se obtienen una gran diferencia por ambos métodos excepto en el PH, obviamente la diferencia significativa estadística era de esperarse. Según especialistas en el área de Química debería de haberse medido la precisión de cada método con un estándar. Por lo caro de los reactivos no dio lugar a la repetición del experimento que hubiera sido una buena opción, ya que estos resultados no resultan provechosos para el laboratorio porque se supone que el Kit de campo debería de estar próximo a los resultados de laboratorio.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

X. CONCLUSIONES

1. Existen diferencias significativas entre los resultados del kit y el laboratorio para los parámetros (calcio, magnesio, potasio, fósforo y nitrógeno amoniacal), con una significancia de 0.010 para el fósforo y de 0.000 para el resto de los parámetros con un α de 0.05.
2. para el PH no existe diferencia significativa entre ambos métodos con una significancia de 1.000 y para un α de 0.05.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

XI. RECOMENDACIONES

- Repetir el experimento para obtener resultados más precisos con el mismo número de muestras y en caso de que exista suficiente reactivo aumentarlas.
- Que los métodos (kit de campo y laboratorio para análisis de suelo) a aplicar sean contrastados con un Estándar
- Que se sigan haciendo trabajos en equipo multidisciplinarios.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

XII. BIBLIOGRAFÍA

1. Mendenhall / Scheaffer / Wackerly. Estadística Matemática con Aplicaciones.. Grupo Editorial Ibero América.
2. Mendenhall, William. Introducción a la Probabilidad y a la Estadística.. Grupo Editorial Ibero América S.A de C.V 1979 Estados Unidos
3. Visauta Vinacua, Bienvenido. Análisis Estadístico con SPSS para Windows. Madrid; Mebaw – Hill v. 1. C. 1997.
4. Cochran G. William. Técnicas de Muestreo. México Compañía Editorial Continental 1981.
5. Freund E., John. Estadística Elemental Moderna. La Habana Editorial Pueblo y Educación 1983
6. Mendenhall, William. Estadística Matemática con Aplicaciones. México Grupo Editorial Ibero América. c.1994
7. Scheaffer C., William. Estadística. Versión Español Carlos Prado Campos México Fondo Educativo Interamericano. c.1981
8. Spiegel Murria R. Teoría y problemas de probabilidad y estadística / Murria R. spiegel, John J.Schiller, R. Alu Srinivasan; trad. Libia Patricia Pardo Miller 2^a edi. Bogotá; McGraw Hill, c2001
9. M.L. Jackson. Análisis Químico de Suelos. Edición Revolucionaria. Instituto del Libro 1970.
10. I.S. Kaurichev. Prácticas de Edafología. Editorial MIR Mosch 1984.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

11. Burriel Marti, Fernando. Felipe Lucena Conde y Ciro Arribas. Jimeo Química Analítica Cualitativa. Edición – Madrid: Paraninfo 1979.
12. E.B. Sandell, Calorimetric Determination of Traces of Metals. Ph. D. Third Edition
Revised and Enlarged. Interscience Publishers, INC, New York. Third Printing, November, 1965.
13. Skoog / Leory. Análisis instrumental Cuarta edición.
14. Alan Towns. Encyclopedia of analytical science. Academic press. Vol. 9.
15. Simón Navarro y Gines Navarro García, Química Agrícola. El Suelo y los Elementos Químicos Esenciales para la vida Vegetal. Universidad de Murcia. Mundi – Prensa. Madrid. Barcelona. México 2000.
16. Willar. Análisis instrumental Quinta edición. 2002.
17. Internet.



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo(ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

ANEXOS



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

Tabla: 3

Condiciones de trabajo para kit de campo y el laboratorio de suelo.

Parámetros	Rango de Concentración	Reactivos (Kit)	Rango de concentración	Reactivos (laboratorio)
Potasio	50-200ppm	-Metanol , -Etanol, -Rojo de metilo, -Nitrito de sodio, - Cobaltinitrito de sodio, - bensoato de sodio.	500-1000ppm	-Acetato de amonio (I) para extraer. -fotómetro de llama
Fósforo	5-100ppm	-Molibdato de sodio, -Acido acetico, -Cloruro de estaño, - Cloruro de potasio.	0-500ppm	-Acido sulfurico -Molibdato de amonio -Cloruro estannoso
Magnesio	5-150ppm	Metanol, -Amarillo de Cleyton, -Hidroxido de sodio, -	0-1000ppm	-Solución extractora (I) -Xilidil Blue I
Calcio	150-280ppm	Oxalato de sodio, -	0-10000ppm	-Solución extractora (I) -O-Cresol phthalein
Nitrógeno Amoniacal	5-150ppm	-Hidróxido de sodio, - Cloruro de mercurio, - yoduro de potasio,	0-250ppm	-Solución extractora de cloruro de potasio -Fenol, -Nitroprusiato de sodio, -hipoclorito citrato de sodio.
pH		Indicadores -Azul de bromo timol, -Rojo de metilo,		-Agua



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh4n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

Pruebas no paramétricas Tabla 4

Estadísticos descriptivos

	N	Media	Desviación típica	Mínimo	Máximo
CALCIO	16	2612.5000	1574.3295	1000.00	4500.00
Método con el cual se analiza cada parámetro	16	1.5000	.5164	1.00	2.00

Tabla 5 Prueba de Mann-Whitney

Rangos

	Método con el cual se analiza cada parámetro	N	Rango promedio	Suma de rangos
CALCIO	Laboratorio	8	12.50	100.00
	kit de campo	8	4.50	36.00
	Total	16		

Tabla 6

Estadísticos de contraste^b

	CALCIO
U de Mann-Whitney	.000
W de Wilcoxon	36.000
Z	-3.459
Sig. asintót. (bilateral)	.001
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	.000 ^a

a. No corregidos para los empates.

b. Variable de agrupación: Método con el cual se analiza cada parámetro



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo(ca, mg, p, k, nh4n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

Pruebas no paramétricas Tabla 7

Estadísticos descriptivos

	N	Media	Desviación típica	Mínimo	Máximo
PH	16	175.8850	302.0879	6.55	685.00
Método con el cual se analiza cada parámetro	16	1.5000	.5164	1.00	2.00

Prueba de Mann-Whitney Tabla 8

Rangos

Método con el cual se analiza cada parámetro	N	Rango promedio	Suma de rangos
PH Laboratorio	8	8.50	68.00
PH kit de campo	8	8.50	68.00
Total	16		

Tabla 9

Estadísticos de contraste^b

	PH
U de Mann-Whitney	32.000
W de Wilcoxon	68.000
Z	.000
Sig. asintót. (bilateral)	1.000
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	1.000 ^a

a. No corregidos para los empates.

b. Variable de agrupación: Método con el cual se analiza cada parámetro



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh4n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

**Pruebas no paramétricas
Tabla 10**

Estadísticos descriptivos

	N	Media	Desviación típica	Mínimo	Máximo
POTASIO	16	504.9375	351.0737	140.00	935.00
Método con el cual se analiza cada parámetro	16	1.5000	.5164	1.00	2.00

**Prueba de Mann-Whitney
Tabla 11**

Rangos

	Método con el cual se analiza cada parámetro	N	Rango promedio	Suma de rangos
POTASIO	Laboratorio	8	12.50	100.00
	kit de campo	8	4.50	36.00
	Total	16		

Tabla 12

Estadísticos de contraste^b

	POTASIO
U de Mann-Whitney	.000
W de Wilcoxon	36.000
Z	-3.366
Sig. asintót. (bilateral)	.001
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	.000 ^a

a. No corregidos para los empates.

b. Variable de agrupación: Método con el cual se analiza cada parámetro



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

Pruebas no paramétricas Tabla 13

Estadísticos descriptivos

	N	Media	Desviación típica	Mínimo	Máximo
MAGNESIO	16	468.2813	400.1193	70.00	904.00
Método con el cual se analiza cada parámetro	16	1.5000	.5164	1.00	2.00

Prueba de Mann-Whitney } Tabla 14

Rangos

Método con el cual se analiza cada parámetro	N	Rango promedio	Suma de rangos
MAGNESIO Laboratorio	8	12.50	100.00
kit de campo	8	4.50	36.00
Total	16		

Tabla 15

Estadísticos de contraste^b

	MAGNESIO
U de Mann-Whitney	.000
W de Wilcoxon	36.000
Z	-3.414
Sig. asintót. (bilateral)	.001
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	.000 ^a

a. No corregidos para los empates.

b. Variable de agrupación: Método con el cual se analiza cada parámetro



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh₄n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

Pruebas no paramétricas

Tabla 16

Estadísticos descriptivos

	N	Media	Desviación típica	Mínimo	Máximo
FOSFORO	16	49.3125	11.5699	28.50	75.00
Método con el cual se analiza cada parámetro	16	1.5000	.5164	1.00	2.00

Prueba de Mann-Whitney

Tabla 17

Rangos

Método con el cual se analiza cada parámetro	N	Rango promedio	Suma de rangos
FOSFORO Laboratorio	8	5.50	44.00
kit de campo	8	11.50	92.00
Total	16		

Tabla 18



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo (ca, mg, p, k, nh4n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

Estadísticos de contraste^b

	FOSFORO
U de Mann-Whitney	8.000
W de Wilcoxon	44.000
Z	-2.543
Sig. asintót. (bilateral)	.011
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	.010 ^a

a. No corregidos para los empates.

b. Variable de agrupación: Método con el cual se analiza cada parámetro

Pruebas no paramétrica

Tabla 19

Estadísticos descriptivos

	N	Media	Desviación típica	Mínimo	Máximo
NH4N	16	23.9562	18.4662	4.00	44.20
Método con el cual se analiza cada parámetro	16	1.5000	.5164	1.00	2.00

Prueba de Mann-Whitney

Tabla 20

Rangos

Método con el cual se analiza cada parámetro	N	Rango promedio	Suma de rangos
NH4N Laboratorio	8	12.50	100.00
kit de campo	8	4.50	36.00
Total	16		



“ Aplicación de pruebas no paramétricas en la comparación de los kit de campo para la determinación de componentes del suelo(ca, mg, p, k, nh4n y ph), con el laboratorio de análisis de suelo de la UNAN-LEÓN en los meses de mayo y julio del 2002 ”

Tabla 21

Estadísticos de contraste^b

	NH4N
U de Mann-Whitney	.000
W de Wilcoxon	36.000
Z	-3.414
Sig. asintót. (bilateral)	.001
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	.000 ^a

a. No corregidos para los empates.

b. Variable de agrupación: Método con el cual se analiza cada parámetro