

ANÁLISIS INTERLABORATORIOS DE SULFATOS EN SUELO.¹

I Análisis de precisión.

Russi, D., F.H. Gutierrez Boem, P. Prystupa, G. Rubio
Cátedra de Fertilidad y Fertilizantes, Facultad de Agronomía, UBA.
Av. San Martín 4453, C1417DSE Ciudad de Buenos Aires.
drussi@agro.uba.ar

RESUMEN:

El trabajo fue desarrollado con el objetivo de estimar los errores de las mediciones turbidimétricas de sulfatos en suelos a través de su precisión, para determinar si la variabilidad de las mediciones sería un factor capaz de entorpecer el desarrollo de métodos de diagnóstico de la disponibilidad de azufre en el suelo. Se enviaron 30 submuestras de diez suelos en 2 tandas a 5 laboratorios de análisis de suelos de rutina representativos de la Región Pampeana. Se calcularon la varianza, el coeficiente de variación y el error absoluto medio por laboratorio y por tandas individuales. Se testeó la significancia de la varianza de los laboratorios. El coeficiente de variación medio de los 5 laboratorios fue de 16,1% con un rango entre 12,2% y 22,0%. Se pudo concluir que la precisión en los análisis de sulfatos de los laboratorios de rutina de la Región Pampeana analizados fue igual o superior a la determinada en varios ensayos previos a nivel internacional y que no sería la falta de precisión el factor determinante de la carencia de métodos de diagnóstico.

Sulfatos-precisión-laboratorios.

INTRODUCCIÓN:

Debido a la inconsistente asociación entre variables de suelo y respuesta de los cultivos a la fertilización azufrada, aún no se cuenta con herramientas sólidas para efectuar el diagnóstico de disponibilidad de azufre basado en análisis de suelo.

En la región Pampeana el método analítico empleado por los laboratorios para determinar sulfatos en extractos de suelos es el método turbidimétrico. Este método es muy sencillo y presenta como contrapartida una serie de errores ocasionados por el efecto protector de la MO, el color del extracto y la estabilidad de la suspensión (Anderson, 1992; Ajwa & Tabatabai, 1993). Esto determina su menor precisión respecto a la cromatografía de iones y la técnica de azul de metileno y en ciertos casos menor exactitud (Ajwa y Tabatabai, 1993). Para evaluar la calidad de las mediciones que se obtienen con una técnica de análisis de suelos, se determinan la exactitud y precisión. La **precisión** se refiere a la reproducibilidad de los resultados obtenidos por cada laboratorio y es afectada por errores aleatorios. La misma se evaluó mediante la varianza o de los coeficientes de variación (CV) obtenidos de las muestras con repetición (Quaggio, 1987). Si la precisión es medida en una sucesión rápida, en la cual un mismo operario utiliza los mismos reactivos y materiales (racha o tanda) se denomina **repetibilidad**. Si las valoraciones las realizan distintos operarios o laboratorios, se puede medir la precisión entre rachas que es la **reproducibilidad**. Los errores aleatorios son más difíciles de corregir en las mediciones analíticas (Miller y Miller, 2002). Sin embargo no es usual su cálculo en los ensayos interlaboratorios. El objetivo del presente trabajo fue estimar los errores de las mediciones turbidimétricas de sulfatos en suelos analizando su precisión, para determinar si la variabilidad de las mediciones entre laboratorios y dentro de un mismo laboratorio sería un factor capaz de entorpecer el desarrollo de métodos de diagnóstico de la disponibilidad de azufre en el suelo.

MATERIALES Y MÉTODOS:

Se tomaron muestras de 10 Kg del horizonte superficial de 30 suelos de la Pampa Ondulada, que posteriormente se secaron al aire, se tamizaron por 2 mm y homogenizaron

¹ Presentado en el XXII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, mayo-junio 2010, Rosario

con un homogeneizador tipo riffle splitter. Se seleccionaron 10 suelos con niveles contrastantes de azufre de sulfatos ($S-SO_4$) y se prepararon 30 submuestras de cada suelo. En enero y junio de 2009 se enviaron tres submuestras de cada suelo (tanda) a 5 laboratorios de análisis de suelos de rutina representativos de la región Pampeana. Los laboratorios involucrados realizaron la medición de $S-SO_4$ por turbidimetría, utilizando los siguientes extractantes: acetato de amonio y ácido acético (Laboratorios 1 y 2); fosfato monocálcico (L 3 y L 5) y fosfato ácido de potasio (L4).

Previo al análisis estadístico se organizó un set de 100 grupos de datos (10 suelos, 5 laboratorios y 2 tandas). Se evaluó la homogeneidad de varianzas por Bartlett, y se utilizó el test de F para comparar varianzas. Se calcularon los errores absolutos medios (MAE) y los CV (%). El MAE se calcula como el promedio de los valores absolutos de las diferencias entre el valor medido en cada repetición y el promedio de las repeticiones consideradas (3 en este caso). En el caso de calcularse para un laboratorio se promedian las diferencias absolutas obtenidas para cada suelo y tanda de ese laboratorio (Willmot, 2005).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Variabilidad dentro de tandas de medición

De los ANOVA realizados para cada laboratorio se obtuvo la varianza de cada laboratorio (Figura 1) y las medias de las mediciones de $S-SO_4$, que permitieron calcular los respectivos coeficientes de variación (Figura 2).

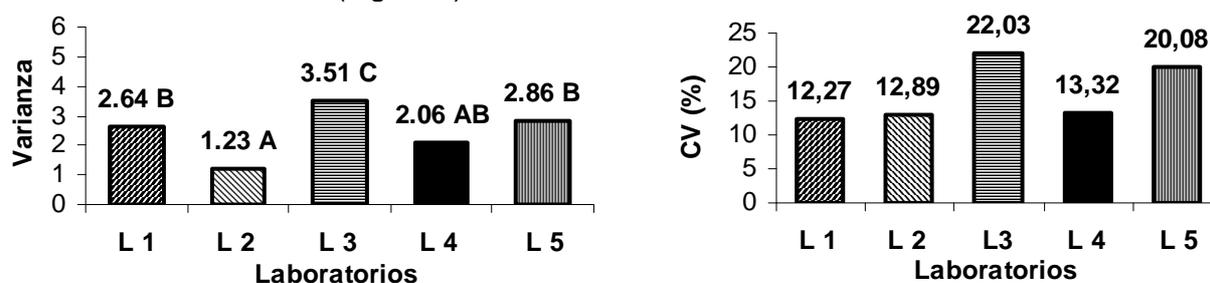


Figura 1: Varianza de cada laboratorio (L1 a L5). Figura 2: Coeficientes de variación (CV %) Letras distintas indican diferencias significativas de cada laboratorio (L1 a L5). (test de F, $\alpha=0.05$)

Se observaron diferencias significativas de repetibilidad entre los laboratorios. De acuerdo a sus varianzas los laboratorios 2 y 4 fueron los más precisos y el 3 el que presentó menor capacidad en repetir el mismo valor para una muestra de suelo idéntica. El resto de los laboratorios presentó un comportamiento intermedio.

El coeficiente de variación promedio de los 5 laboratorios fue de 16%. El rango de CVs (12.3% a 22%) indica la variación de la precisión entre laboratorios. Al relativizar el error con los promedios de mediciones del laboratorio, calculando los CVs, cambió el ranking de precisión para L1 que posee una media de 13 ppm, mayor que la media general de todos los laboratorios (de 9.8 ppm). Los valores de CVs de cada tanda de suelos de este ensayo son bajos en comparación a las obtenidas en otros ensayos interlaboratorios de sulfatos en suelos, de 36% a 44,8% (Crosland, 2001). Los CVs son similares e incluso menores a los obtenidos en mediciones turbidimétricas de sulfatos (CVs entre 10.9% y 28.5%) para suelos de similares características (Ajwa y Tabatabai, 1993). Sin embargo, si se calcula el CV a través de todas las mediciones para el mismo suelo, este se amplía considerablemente indicando la conveniencia de enviar las muestras siempre a un mismo laboratorio si se está midiendo azufre disponible en suelos.

Para tener independencia con la distribución de los errores, se determinó la variabilidad de las mediciones calculando los errores absolutos medios: MAE (Figuras 3 y 4).

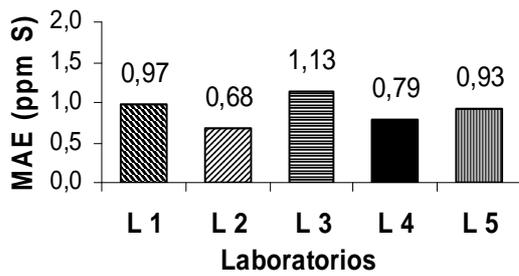


Figura 3: Errores absolutos medios de cada laboratorio (L1 a L5).

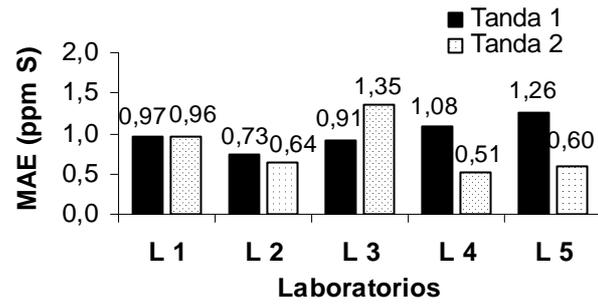


Figura 4: Errores absolutos medios en cada una de las tandas enviadas al laboratorio.

La evaluación mediante el MAE o mediante la varianza conservó un ranking similar de precisión de laboratorios y tandas de medición, corroborándose que la determinación de precisión a partir de la varianza no es afectada por la distribución de los residuales para un mismo laboratorio.

Variabilidad entre dos tandas de muestras

Para determinar si la variabilidad era similar entre las dos tandas enviadas a un mismo laboratorio, se realizó un test de F comparando las varianzas de las dos tandas (Figura 5).

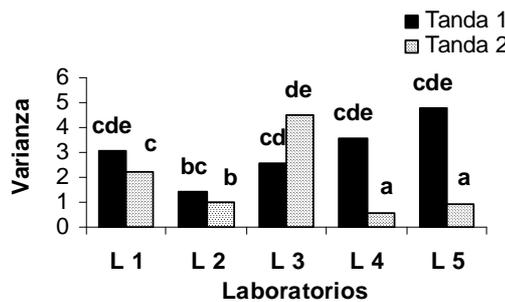


Figura 5: Varianza por laboratorio y tanda. Letras distintas indican varianzas significativamente diferentes entre sí.

Los laboratorios 4 y 5 tuvieron una tanda de mediciones variables y otra más homogénea. Esto indica que la precisión no es igual para todas las tandas de envío.

Efecto de la magnitud del valor medido sobre la variabilidad

Se realizó un análisis de correlación de la varianza y el CV % versus los valores medios de sulfatos por laboratorio, tanda y suelo. Se halló una débil correlación positiva entre la varianza de la determinación y el valor de sulfatos medido ($r=0,32$, $p=0,001$) (Figura 6).

Se observó una tendencia a aumentar 0,3 unidades de varianza por aumento de una ppm promedio de S-sulfatos. En el caso de los CVs, no se encontró asociación entre el promedio de las mediciones y el coeficiente de variación (Figura 7).

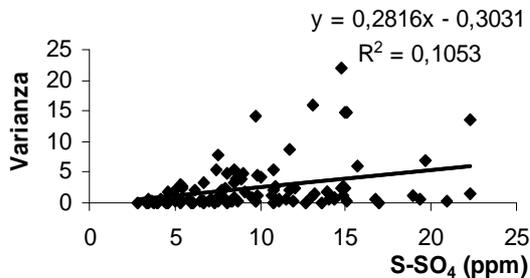


Figura 6: Varianza para cada grupo (suelo-tanda-laboratorio) en función del valor medio obtenido para el mismo grupo.

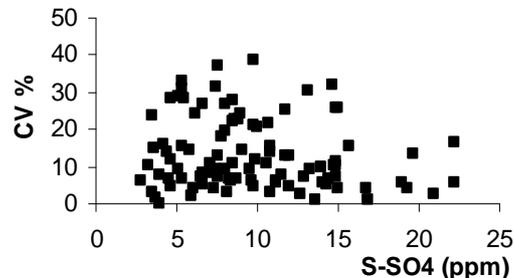


Figura 7: Coeficiente de variación (CV %) para cada grupo (suelo-tanda-laboratorio) en función del valor medio obtenido para el mismo grupo.

CONCLUSIONES:

Los laboratorios de análisis de suelos de rutina miden azufre de sulfatos disponibles en el suelo con diferente precisión. El análisis de comparación de la varianza permitió distinguir al laboratorio cuya precisión fue significativamente menor al resto para todas las mediciones (laboratorio 3) o para alguna de las tandas (laboratorio 5). El ranking de precisión obtenido con MAE fue idéntico al obtenido para la varianza y similar al obtenido a partir del cálculo de de los CVs.

La precisión en los análisis de sulfatos de los laboratorios de la Región Pampeana incluidos en este estudio fue igual o superior a la determinada en varios ensayos previos a nivel internacional. Debido a que los laboratorios desconocían la presencia de repeticiones dentro de las muestras enviadas, el ensayo reflejó la performance real de cada laboratorio. En consecuencia, no sería la falta de precisión en el análisis el factor determinante de la carencia de métodos de diagnóstico.

REFERENCIAS:

- Ajwa, H.A. & M.A. Tabatabai, 1993. Comparison of some methods for determination of sulphate in soils. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* 24 (15 & 16), 1817-1832.
- Anderson, G., R. Lefroy, N. Chinoim & G.J. Blair. 1992. Soil sulphur testing. *Sulphur in Agriculture* 16: 6-14.
- Crosland, A.R., F.J. Zhao & S. McGrath. 2001. Interlaboratory comparison of sulphur and nitrogen analysis in plants and soils. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* 32 (5&6): 685-695.
- Miller, J N. y J. C. Miller. 2002. *Estadística y quimiometría para química analítica*. 4ª ED. Prentice Hall. 286 pp.
- Quaggio, J. A. 1987. Programa de laboratorios de análise de solo do estado de São Paulo. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo, Campinas*, 12 (2): 61-69.
- Tabatabai M.A. Ed. 1986. *Sulfur in Agriculture*. Agronomy Nº 27. USA. 667 pp.
- Willmot, C.J., K. Matsuura. 2005. Advantajes of the mean absolute error (MAE) over the root mean square error (RMSE) in assessing average model performance.