

# ANÁLISIS INTERLABORATORIOS DE SULFATOS EN SUELO. II Análisis de exactitud.

**Russi, D., F.H. Gutiérrez 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 se desarrolló con el objetivo de determinar si la falta de exactitud en los valores de azufre, obtenidos por un mismo laboratorio o entre laboratorios distintos, podía ser una de las barreras al desarrollo de métodos de diagnóstico de la disponibilidad de azufre en el suelo. Para ello se seleccionaron 10 suelos con niveles contrastantes de azufre y se enviaron en 2 fechas distintas (tandas) 3 submuestras de cada suelo a 5 laboratorios comerciales de relevancia de la región Pampeana. Para estimar la exactitud de las mediciones se testeó su similitud entre laboratorios a través de una regresión ajustada por ejes principales estandarizados (SMA). Se testeó el efecto de las tandas de envío por modelos lineales generalizados (varianza no homogénea). Conforme los resultados obtenidos, el 60% de los laboratorios estudiados realizan mediciones de sulfato equivalentes entre sí. El 40% restante tiene sesgos, dependientes (laboratorio 4) o no (laboratorio 1) del valor medido, que pueden entorpecer el desarrollo de un método de diagnóstico y/o la implementación posterior. Por lo tanto sería recomendable que los laboratorios comerciales que miden azufre participen de los ensayos interlaboratorios existentes. Estos ensayos se deberían realizar sobre muestras de suelos que cubran un amplio rango de contenido de sulfatos, para detectar los errores asociados a la magnitud del valor medido, como sucedió en el laboratorio 4.

**Palabras claves: Exactitud-sulfatos-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. Los laboratorios de análisis de suelos utilizan diversos extractantes para extraer sulfatos del suelo. En la región Pampeana el método analítico de cuantificación empleado por los laboratorios de análisis de suelos es el método turbidimétrico. Este método es muy sencillo, pero presenta una serie de interferencias ocasionadas por el efecto protector de la materia orgánica, 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. Otro factor que puede afectar la calidad de la determinación es la diversidad de extractantes que usan los laboratorios, encontrándose entre los más comunes el fosfato de calcio, acetato de amonio y fosfato de potasio.

Para evaluar la calidad de las mediciones que diferentes laboratorios obtienen con una técnica de análisis de suelos, se determinan la exactitud y la precisión de las mediciones. La **exactitud** es la proximidad de los resultados a un valor verdadero o esperado y es afectada por errores aleatorios y sistemáticos o sesgo. Los errores aleatorios son más difíciles de corregir en las mediciones analíticas (Miller y Miller, 2002). El objetivo del presente trabajo es estimar los errores de las mediciones turbidimétricas de sulfatos en suelos a través de su exactitud, 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 con un homogeneizador tipo riffle splitter. Se seleccionaron 10 suelos con niveles contrastantes de azufre de sulfatos (S-SO<sub>4</sub>) 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 cuales no fueron notificados de que se estaba realizando de un ensayo comparativo de mediciones entre laboratorios. Los laboratorios involucrados realizaron la medición de S-SO<sub>4</sub> 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).

Para estimar la exactitud de las mediciones se compararon las medias por suelo de los laboratorios entre sí a fin de determinar si uno o más laboratorios obtenían mediciones cuyos valores se alejaban del resto. Se utilizó el análisis de regresión ajustado por ejes principales estandarizados (SMA) entre laboratorios. Este método ha sido señalado como más apropiado que la regresión lineal cuando el objetivo es describir la relación entre dos variables medidas con error, o para testear si dos métodos de medición concuerdan (Warton et al., 2006; Webster, 1997). La línea ajustada por este método no cambia al permutar las variables Y y X (es decir, la pendiente de Y vs. X es la recíproca de la pendiente de X vs. Y). Se testeó si las pendientes de las líneas ajustadas fueron iguales a 1 y si las ordenadas al origen fueron iguales a 0. Para ajustar las líneas y testear la significancia de sus parámetros se utilizó el software SMATR (Falster et al., 2006). El efecto sobre la exactitud de las mediciones generado por las tandas se determinó utilizando modelos lineales generalizados (MLG). Adicionalmente, se realizó un test t para evaluar la significancia del efecto tanda dentro de cada laboratorio.

## RESULTADOS Y DISCUSION:

### Análisis de exactitud de las mediciones

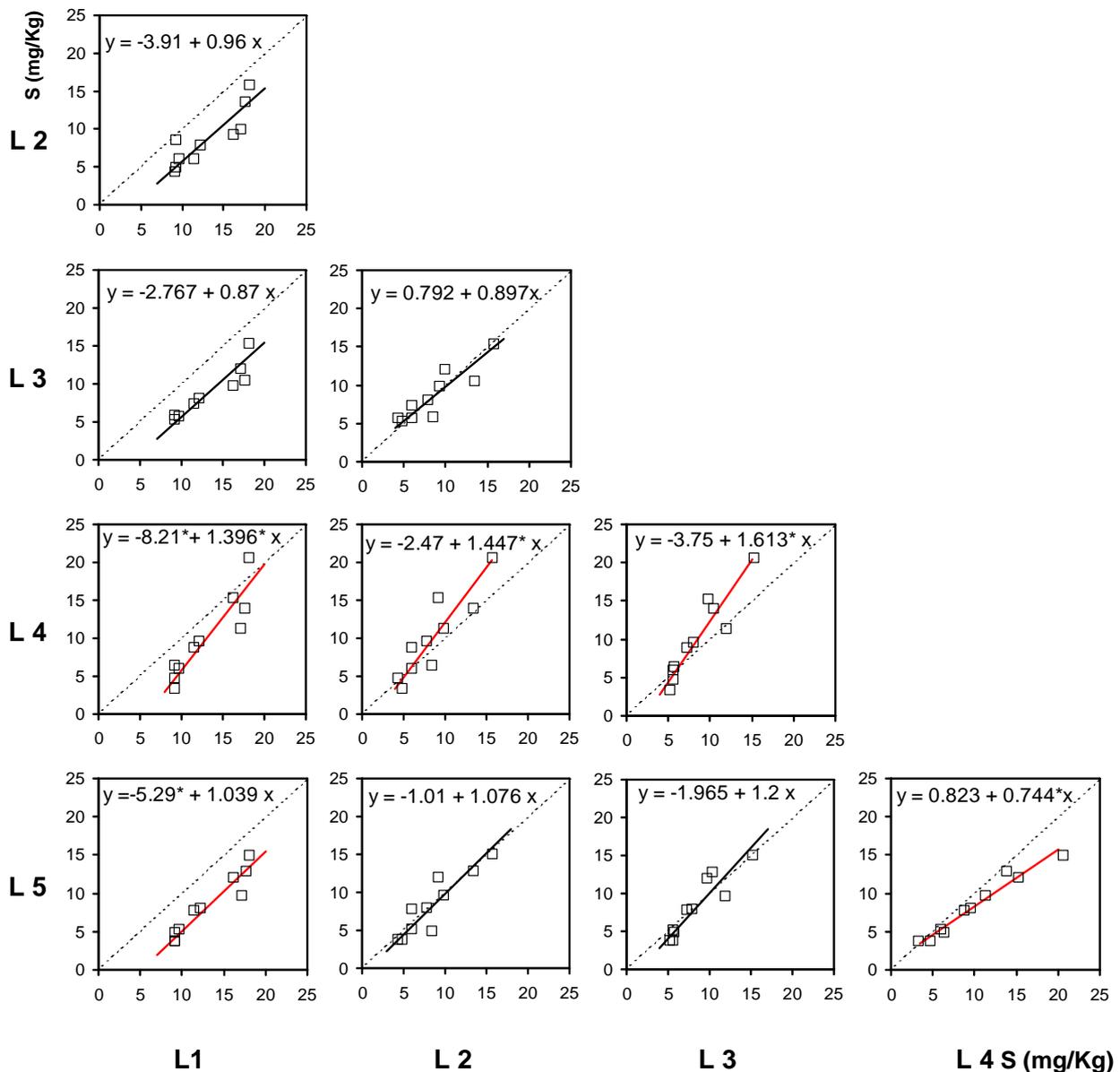
En la Tabla 1 se presentan los parámetros de las funciones ajustadas para comparar las determinaciones de sulfatos de los distintos laboratorios. Se observa que los laboratorios 1, 2, 3 y 5 mostraron pendientes cercanas a 1 y que no se diferenciaron estadísticamente de ese valor, cuando se compararon entre ellos. Sin embargo, las determinaciones del laboratorio 1 fueron superiores a las de los otros laboratorios en casi todos los casos (en 39 de 40 pares de suelos), presentando un sesgo promedio de 4.17 mg/Kg más de sulfatos (Figura 1). En dos comparaciones entre laboratorios la ordenada al origen fue distinta de 0 ( $p < 0.05$ , L1 vs. L4 y L5), y en otra tuvo una tendencia a ser distinta ( $p < 0.10$ , L3).

**Tabla 1: Comparación de las mediciones de sulfatos entre laboratorios. Parámetros de las funciones ajustadas y valores de p de los test. En rojo se indican los parámetros que resultaron significativos y el valor p.**

Laboratorios (Y vs. X) ( $Y = a + b X$ )	Ordenada al origen (a)	Valor p $H_0: a=0$	Pendiente (b)	Valor p $H_0: b=1$
2 vs. 1	-3.919	0.123	0.9653	0.847
3 vs. 1	-2.767	0.095	0.8656	0.281
3 vs. 2	0.792	0.556	0.8967	0.512
4 vs. 1	-8.210	0.017	1.396	0.047
4 vs. 2	-2.468	0.260	1.447	0.038
4 vs. 3	-3.747	0.073	1.613	0.004
5 vs. 1	-5.286	0.008	1.039	0.728
5 vs. 2	-1.014	0.518	1.076	0.637
5 vs. 3	-1.965	0.221	1.200	0.215
5 vs. 4	0.823	0.185	0.7441	0.002

El laboratorio cuatro tiene una pendiente significativamente distinta de uno cuando se lo compara con el resto de los laboratorios, con un valor medio de 1.45. La ordenada al origen es siempre negativa con valores ubicados entre -8.21 (L4 vs. L1) y -1.10 (L4 vs. L5).

Esto indica que el laboratorio 4 tiende a determinar valores mayores de sulfatos que el resto de los laboratorios, con diferencias crecientes a medida que aumenta el valor de sulfatos. Sin embargo, en el rango de valores menores a 10 mg/Kg, sus determinaciones son similares a las de los laboratorios 2, 3 y 5.



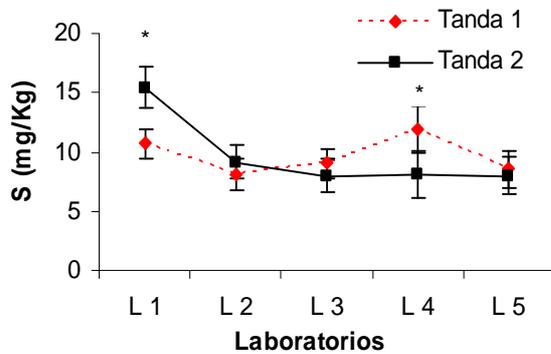
**Figura 1:** Cada gráfico representa la asociación entre las 10 medias (de las 6 repeticiones por suelo) de dos laboratorios. En la abcisa y ordenada principal se indica que laboratorio representa cada eje. En línea punteada se grafica la función  $Y = x$ , y con línea llena la función obtenida por SMA para los dos laboratorios, que se presenta en el gráfico. El \* señala las pendientes que difieren significativamente de 1 o aquellas ordenadas al origen que difieren significativamente de 0 ( $\alpha=0.05$ ).

El extractante usado por el laboratorio 4 es fosfato de potasio, que produce una baja floculación de la materia orgánica (Watkinson y Kear, 1996). Es probable entonces que la variación del laboratorio 4 este asociada a las conocidas interferencias de la MO en mediciones turbidimétricas (mediciones más bajas a bajas concentraciones de  $S-SO_4$  y mediciones más a altas a mayores concentraciones de  $S-SO_4$ ).

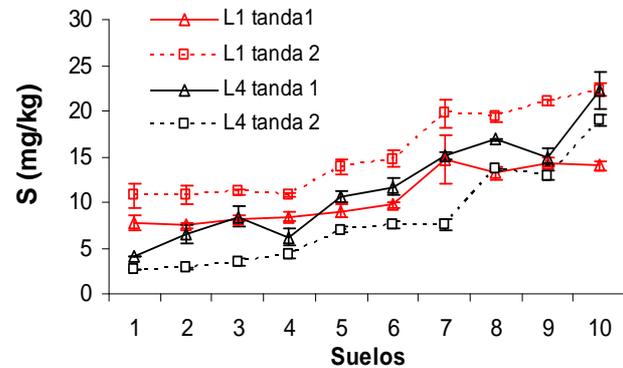
### Variación entre tandas de envío

Del análisis de MLG no se encontró un efecto de la tanda de envío sobre las mediciones de todos los laboratorios en conjunto ( $p=0,51$ ), pero sí un efecto de la interacción laboratorio x tanda ( $p<0,01$ ) (Figura 2).

Al comparar las medias de las dos tandas para cada laboratorio mediante un test t de medias apareadas se observaron diferencias significativas entre tandas sólo para los laboratorios 1 y 4 ( $p<0,01$ ) (Figura 3). La diferencia entre tandas fue de 4,7 y 3,8 mg/Kg de S-SO<sub>4</sub> para el laboratorio 1 y 4, respectivamente.



**Figura 2: Valores medios de todas las mediciones de sulfatos para cada tanda y laboratorio obtenido del análisis con MLG. Los asteriscos indican diferencias significativas para el test t ( $\alpha=0,05$ ).**



**Figura 3: Comparación de las medias de ambas tandas de envío para los laboratorios 1 y 4.**

### CONCLUSIONES:

Conforme los resultados obtenidos, el 60% de los laboratorios estudiados realizan mediciones de sulfato equivalentes entre sí (95% de confianza). El 40% restante tiene sesgos, dependientes (laboratorio 4) o no (laboratorio 1) del valor medido, que pueden entorpecer el desarrollo de un método de diagnóstico y/o la implementación posterior. Además, estos mismos laboratorios no son consistentes con sus mediciones en el tiempo (efecto tanda).

Los análisis interlaboratorios existentes permiten detectar los errores por sesgo, los cuales son más fáciles de corregir que los errores aleatorios. Nuestros resultados indican que sería recomendable que los laboratorios comerciales que miden azufre participen de ensayos interlaboratorios y que estos ensayos se realicen sobre muestras de suelos que cubran un amplio rango de contenido de sulfatos, de esta forma se pueden detectar los errores asociados a la magnitud del valor medido, como en el caso del laboratorio 4.

### 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.
- Falster, D.S., D.I. Warton and I.J. Wright. 2006. SMATR: Standardised major axis tests and routines, ver 2.0. <http://www.bio.mq.edu.au/ecology/SMATR/>.
- Miller, J N. y J. C. Miller. 2002. Estadística y quimiometría para química analítica. 4ª ED. Prentice Hall. 286 pp.
- Tabatabai M.A. Ed.1986. Sulfur in Agriculture. *Agronomy* N° 27. USA. 667 pp.
- Warton, D. I., I. J. Wright, D. S. Falster & M. Westoby. 2006. Bivariate line-fitting methods for allometry. *Biological Reviews* 81: 259-291.
- Watkinson, J.H. & M.J. Kear. 1996. Sulfate and mineralizable organic sulfur in pastoral soils in New Zealand. II. A soil test for mineralizable organic sulfur. *Soil Res.* 34, 405-12.
- Webster, R. 1997. Regression and functional relations. *European Journal of Soil Science*, 48: 557-566.