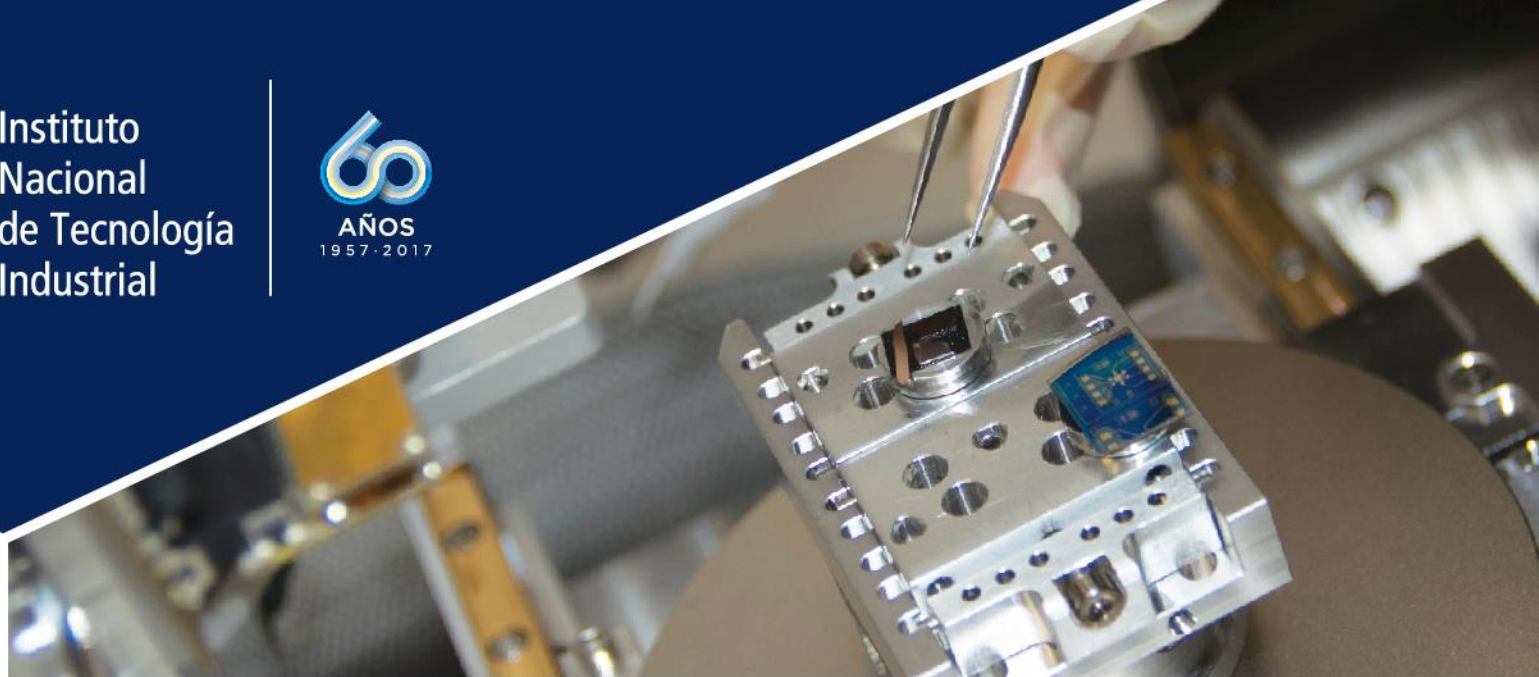




Instituto  
Nacional  
de Tecnología  
Industrial



## INFORME FINAL

# RONDA INTERLABORATORIO PARA ANALISIS DE SUELOS AGROPECUARIOS 2017

## Análisis Estadístico

Lic. Marisa Delbón  
INTI- Departamento Metrología Científica e Industrial



Ministerio de Producción  
Presidencia de la Nación

# MÉTODOS ESTADÍSTICOS APLICADOS EN LA EVALUACIÓN DE RESULTADOS DE INTERLABORATORIOS

- ***ISO 5725 Accuracy (Trueness and Precision) of measurement methods and results***
- ***ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons***

- ***Control de la homogeneidad de las muestras***
- ***Control de la estabilidad de las muestras***
- ***Análisis de los resultados enviados por los participantes***
- ***Determinación del valor medio***
- ***Determinación de la desviación estándar interlaboratorio  $\sigma_{IL}$***
- ***Determinación de indicadores de desempeño de los participantes***

- **Control de la homogeneidad de las muestras**
- **Control de la estabilidad de las muestras**
- *Análisis de los resultados enviados por los participantes*
- *Determinación del valor medio*
- *Determinación de la desviación estándar interlaboratorio  $\sigma_{IL}$*
- *Determinación de indicadores de desempeño de los participantes*

## ***Control de la homogeneidad***

Cuando un lote de material es fraccionado para distribuir a varios laboratorios, las unidades pueden presentar diferencias entre ellas en relación a los parámetros a medir, Se busca demostrar que esas diferencias son no significativas en relación a la variación introducida por las mediciones hechas por los participantes,

- Se realiza antes de enviar las muestras
- Al menos para los parámetros más representativos
- Se analizan por duplicado una cantidad de muestras (al menos 10)
- Se aplica ANOVA

- O bien, debe cumplirse  $s_m \leq 0.3 \cdot \hat{\sigma}_{IL}$

## ***Control de la estabilidad***

Asegurar que los ítems de ensayo permanezcan estables a lo largo de todo el periodo de medición,

De esta forma, las posibles diferencias entre resultados del EA pueden explicarse por variaciones de reproducibilidad inter-laboratorio o por efectos propios de los participantes, más que a efectos causados por la inestabilidad de las muestras,

Las muestras deben ser estables para los parámetros incluidos en el EA, durante el período que va desde su preparación hasta culminar la fecha propuesta para las mediciones

$$|\bar{y}_I - \bar{y}_F| \leq 0.3 \cdot \hat{\sigma}_{IL}$$

- *Control de la homogeneidad de las muestras*
- *Control de la estabilidad de las muestras*
- ***Análisis de los resultados enviados por los participantes***
- *Determinación del valor medio*
- *Determinación de la desviación estándar interlaboratorio  $\sigma_{IL}$*
- *Determinación de indicadores de desempeño de los participantes*

- Los participantes tratan y miden la muestra del mismo modo que las muestras de rutina
- Se piden resultados por triplicado. Se trabaja con el promedio.
- El interlaboratorio evalúa el desempeño global del laboratorio
- Esto incluye la transcripción de resultados



Qué pasa cuando se reciben datos con unidades erróneas?

Los datos son analizados tal como han sido enviados, Es por esto que los participantes deben tener especial cuidado con los errores de tipeo o transcripción. Por ejemplo, si el resultado analítico

$$1,33 \text{ g} / 100 \text{ g}$$

es informado, por error, como

$$13,3 \text{ g} / 100 \text{ g} \quad \text{o como} \quad 133 \text{ g} / 100 \text{ g}$$

el participante obtendrá un mal resultado,

- *Control de la homogeneidad de las muestras*
- *Control de la estabilidad de las muestras*
- *Análisis de los resultados enviados por los participantes*
- ***Determinación del valor medio***
- *Determinación de la desviación estándar interlaboratorio  $\sigma_{IL}$*
- *Determinación de indicadores de desempeño de los participantes*

## ¿Cuál es el verdadero valor de cada analito?

No conocemos el “valor verdadero” de cada muestra, La complejidad intrínseca de la matriz hace imposible para la mayoría de los parámetros obtener valores metrológicamente trazables

El valor de referencia de cada parámetro es calculado “por consenso” a partir de los resultados aportados por los propios participantes, usando métodos estadísticos adecuados,

Un “buen” resultado en el interlaboratorio, por tanto, debe ser interpretado como un resultado cercano a la mayoría de los participantes



INTI



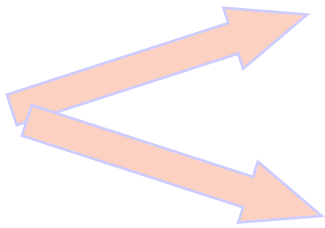
Ministerio de  
**Industria**  
Presidencia de la Nación



## **Consenso entre todos los participantes**

El valor asignado (VMIL) se calculan a partir de los valores obtenidos por los laboratorios participantes, utilizando procedimientos estadísticos robustos

## Estimaciones de valor medio



Promedio (medida eficiente)

Mediana (medida robusta)

**Buscamos medidas robustas y eficientes al mismo tiempo:**

**ALGORITMO A**

- *Control de la homogeneidad de las muestras*
- *Control de la estabilidad de las muestras*
- *Análisis de los resultados enviados por los participantes*
- *Determinación del valor medio*
- ***Determinación de la desviación estándar interlaboratorio  $\sigma_{IL}$***
- *Determinación de indicadores de desempeño de los participantes*

## Desviación estándar del interlaboratorio

- Por consenso
- Valor determinado a priori (por ejemplo, normalizado)

## **Riesgos y desventajas de la estimación por consenso:**

Puede ser el modo más natural, Sin embargo...

El valor puede variar sustancialmente entre ronda y ronda, dificultando a los participantes interpretar la evolución de sus propios desempeños,

Por ejemplo, si el desempeño global del grupo de participantes va continuamente mejorando, las sucesivas estimaciones de producirán valores decrecientes, y la mejora no será apreciada

Lo mismo en el caso inverso, cuando el desempeño global tienda a ir empeorando,



- *Control de la homogeneidad de las muestras*
- *Control de la estabilidad de las muestras*
- *Análisis de los resultados enviados por los participantes*
- *Determinación del valor medio*
- *Determinación de la desviación estándar interlaboratorio  $\sigma_{IL}$*
- ***Determinación de indicadores de desempeño de los participantes***

## ➤ Indicadores de desempeño

Se define el indicador “z” (z-score) de la siguiente manera:

$$z = \frac{x - VMIL}{\sigma_{IL}}$$

## ➤ Indicadores de desempeño

- Se establece la siguiente clasificación:

$$|Z| \leq 2$$

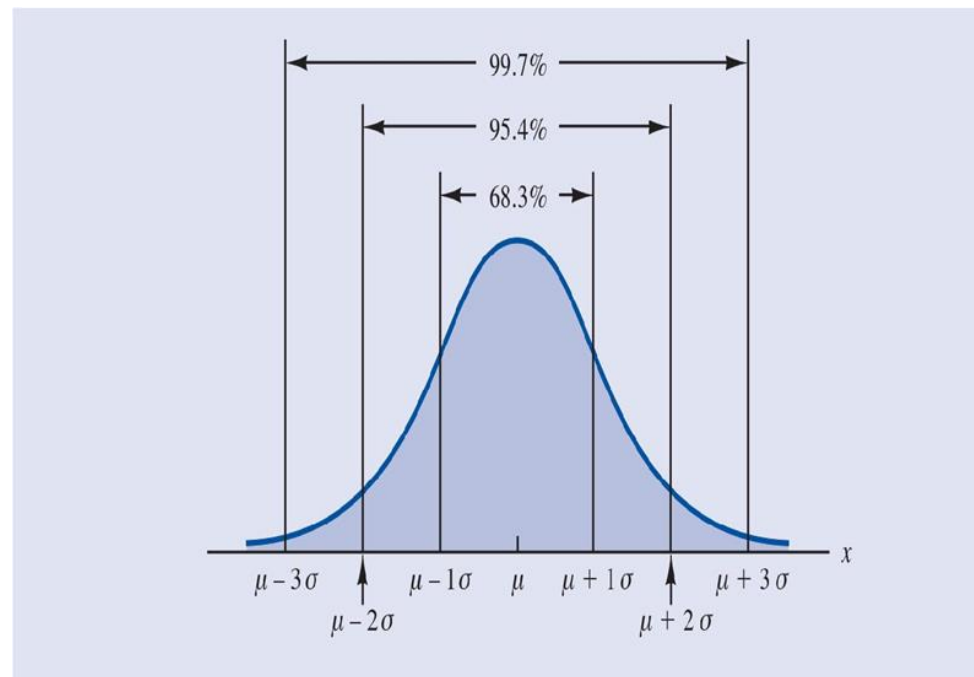
*SATISFACTORIO*

$$2 < |Z| < 3$$

*CUESTIONABLE*

$$|Z| \geq 3$$

*NO SATISFACTORIO*



## Diferentes modos de evaluar el desempeño

$$\sigma_{consenso} \rightarrow z_{consenso} = \frac{x - x_{asignado}}{\sigma_{consenso}}$$

$$\sigma_{norma} \rightarrow z = \frac{x - x_{asignado}}{\sigma_{norma}}$$

¿Más exigente?

# Ejemplo: C oxidable

## (Norma IRAM-SAGyP 29571-2)

Tabla B – Valores de repetibilidad y reproducibilidad

Identificación de la muestra	Muestras									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Número de laboratorios participantes	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
Número de resultados de ensayo aceptados	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
Contenido promedio de carbono orgánico oxidable (mg/g), base seca	12,8	16,5	7,6	7,8	21,6	16,1	21,6	11,1	20,6	25,9
Desviación estándar de la repetibilidad, $S_r$	0,42	0,43	0,32	0,34	0,64	0,46	0,55	0,45	0,62	0,54
Varianza de repetibilidad, $S_r^2$	0,18	0,19	0,11	0,11	0,41	0,21	0,30	0,20	0,39	0,30
Límite de repetibilidad, $r(2,8 \cdot S_r)$	1,17	1,21	0,91	0,94	1,80	1,28	1,54	1,25	1,75	1,52
Coefficiente de variación ( $S_r$ relativo)	3,26	2,62	4,26	4,32	2,98	2,84	2,55	4,01	3,03	2,10
Desviación estándar de la reproducibilidad, $S_R$	0,96	1,03	0,55	0,64	1,48	1,15	1,58	0,91	1,47	1,81
Varianza de reproducibilidad, $S_R^2$	0,93	1,06	0,30	0,41	2,18	1,31	2,43	0,83	2,16	3,27
Límite de reproducibilidad, $R(2,8 \cdot S_R)$	2,69	2,88	1,54	1,78	4,14	3,21	4,38	2,54	4,11	5,06
Coefficiente de variación ( $S_r$ relativo)	7,49	6,25	7,22	8,17	6,85	7,14	7,22	8,16	7,13	6,99

CV promedio: 7,3%

Ronda		2015		2016		2017	
Muestra		A	B	A	B	A	B
Algoritmo A	VMIL / (g/100 g)	1,19	3,00	2,10	1,33	0,90	1,80
	$s_{IL}$ / (g/100 g)	0,20	0,51	0,31	0,19	0,10	0,30
	CV	<b>17%</b>	<b>17%</b>	<b>15%</b>	<b>14%</b>	<b>15,4%</b>	<b>16,0%</b>
IRAM-SAGyP 29571-2	CV	7,3%	7,3%	7,3%	7,3%	7,3	7,3%
	$\sigma_{IL}$ / (g/100 g)	0,09	0,22	0,15	0,10	0,07	0,13

Todos los  
participantes

## Diferentes modos de evaluar el desempeño

$$\sigma_{\text{consenso}} \rightarrow z_{\text{consenso}} = \frac{x - x_{\text{asignado}}}{\sigma_{\text{consenso}}}$$

$$\sigma_{\text{norma}} \rightarrow z = \frac{x - x_{\text{asignado}}}{\sigma_{\text{norma}}}$$

Más exigente  
para los  
participantes  
que aplican  
otros  
métodos

## Por qué dos muestras (A y B)?

- Para evaluar el desempeño de los laboratorios en diferentes rangos de concentración
- La duplicación de muestras permite evaluar tipos de errores (sistemáticos o aleatorios)
- De esta manera, el participante tiene más información para corregirlos



Muestra **A**:  $z = 1.9$

Muestra **B**:  $z = -0.6$



Indicio de errores aleatorios

En cambio

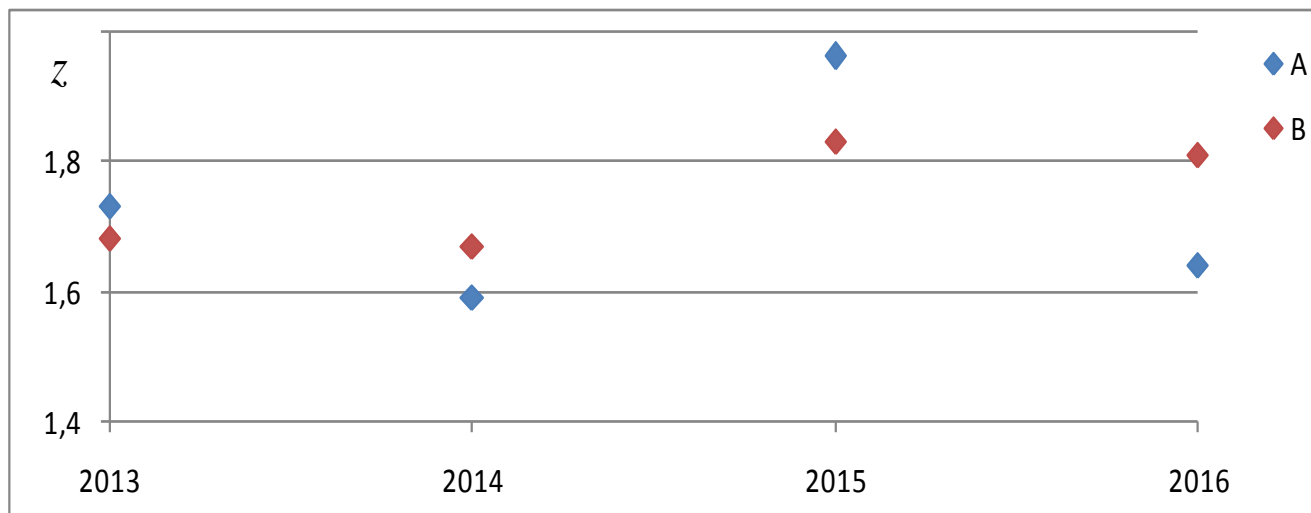
Muestra **A**:  $z = 1.9$

Muestra **B**:  $z = 1.7$



Indicio de error sistemático

La participación  
sistemática  
también ofrece  
información  
muy valiosa



# Informe 2017 – Muestra A

PARÁMETRO	VMIL	S*	CV	U
Carbono org. oxidable /(g/100g)	0,9	0,1	15,4%	0,04
Nitrógeno total /(g/100g)	0,1	0,02	16,3%	0,01
Fósforo extraíble /(mg/kg)	59,3	14,2	24,0%	3,8
Cap. inter. Catiónico /(cmolc/kg)	14,9	2,2	14,9%	0,8
Ca <sup>2+</sup> /(cmolc/kg)	9,4	1,1	11,7%	0,4
Mg <sup>2+</sup> /(cmolc/kg)	2,3	0,7	31,8%	0,2
Na <sup>+</sup> /(cmolc/kg)	0,2	0,1	57,6%	0,0
K <sup>+</sup> /(cmolc/kg)	2,5	0,5	20,0%	0,2
pH 1:2,5 (agua)	7,4	0,2	2,9%	0,1
Nitratos (muestra seca) /(mg/kg)	74,9	15,8	21,1%	4,7

# Informe 2017 – Muestra B

PARÁMETRO	VMIL	$s_L$	CV (%)	U
Carbono org. oxidable /(g/100g)	1,8	0,3	16,0	0,1
Nitrógeno total /(g/100g)	0,2	0,02	11,2	0,01
Fósforo extraíble /(mg/kg)	16,7	2,3	13,8	0,6
Cap. inter. Catiónico /(cmolc/kg)	20,8	2,8	13,3	1,0
Ca <sup>2+</sup> /(cmolc/kg)	11,3	1,5	13,2	0,5
Mg <sup>2+</sup> /(cmolc/kg)	3,7	1,3	34,3	0,4
Na <sup>+</sup> /(cmolc/kg)	0,2	0,1	59,0	0,05
K <sup>+</sup> /(cmolc/kg)	2,2	0,4	18,8	0,1
pH 1:2,5 (agua)	6,6	0,2	2,6	0,04
Nitratos (muestra seca) /(mg/kg)	30,7	9,7	31,8	3,3

## Comparación entre Métodos– C oxidable

A			B		
<b>IRAM 29571-2</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
0,848	0,135	15,9%	1,689	0,200	12,0%
<b>IRAM 29571-2</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
0,924	0,152	16,4%	1,604	0,307	16,4%
<b>Todos</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
0,872	0,136	15,6%	1,763	0,287	16,3%

## Comparación entre Métodos– Ca

A			B		
<b>AA</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
9,33	1,33	14,2%	10,58	2,16	20,4%
<b>EDTA</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
9,60	0,83	8,6%	11,96	0,86	7,2%
<b>Todos</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
9,35	1,08	11,5%	11,39	1,34	11,8%

## Comparación entre Métodos– Mg

A			B		
<b>AA</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
2,250	0,350	15,6%	3,470	0,490	14,1%
<b>EDTA</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
2,220	0,790	35,6%	3,550	1,420	40,0%
<b>Todos</b>					
<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>	<b>VMIL</b>	<b>S*</b>	<b>CV</b>
2,260	0,700	31,0%	3,500	1,210	34,6%



**INTI**



**AÑOS**  
1957 - 2017

*Preguntas?.....*

