

INFORME FINAL

RONDA INTERLABORATORIO PARA

ANÁLISIS DE SUELOS AGROPECUARIOS

2018

Análisis Estadístico

Prof. Silvina Forastieri

INTI – Departamento de Calidad en las Mediciones



Suma valor a un país de ideas



Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial

INTI



Ministerio de
Producción y Trabajo
**Presidencia
de la Nación**



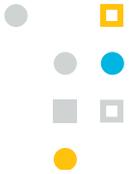
OBJETIVO PROINSA

“Propender a mejorar la calidad de los resultados analíticos de los ensayos de los laboratorios de suelos del país, públicos y privados”



MÉTODOS ESTADÍSTICOS APLICADOS EN LA EVALUACIÓN DE RESULTADOS DE INTERLABORATORIOS

- ***ISO 5725 Accuracy (Trueness and Precision) of measurement methods and results***
- ***ISO 1352, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons***



Etapas del interlaboratorio

- **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 s_{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 interlaboratorio o por efectos propios de los participantes, más que a efectos causados por la inestabilidad de las muestras,

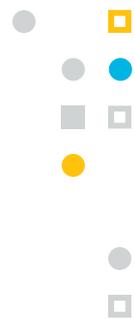
Las muestras deben ser estables para los parámetros incluidos en el EA, durante el período que va desde su preparación hasta culminar la fecha propuesta para las mediciones

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



Análisis de los resultados enviados por 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



Qué pasa cuando se reciben datos con unidades erróneas?

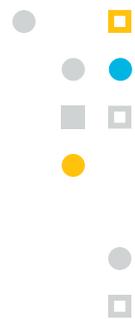
Los datos son analizados tal como han sido enviados, Es por esto que los participantes deben tener especial cuidado con los errores de tipeo o transcripción. Por ejemplo, si el resultado analítico

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

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,



Determinación del valor medio

¿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

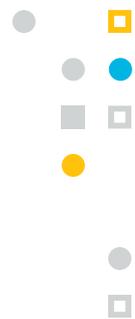
El valor asignado de cada parámetro es calculado “por consenso” a partir de los resultados aportados por los propios participantes, usando métodos estadísticos adecuados.

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

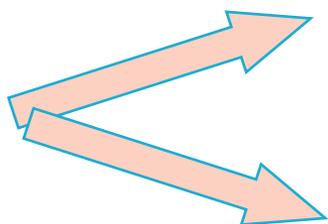


Consenso entre todos los participantes

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



Estimaciones de valor medio

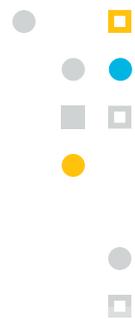


Promedio (medida eficiente)

Mediana (medida robusta)

Buscamos medidas robustas y eficientes al mismo tiempo:

ALGORITMO A



Determinación de la desviación estándar interlaboratorio s_{IL}

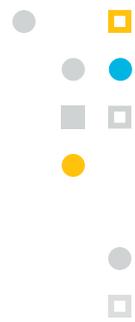
- Por consenso
- Valor determinado a priori (por ejemplo, normalizado)



Determinación de indicadores de desempeño de los participantes

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

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

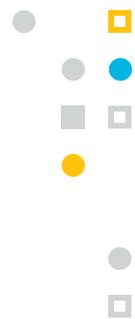


Diferentes modos de evaluar el desempeño

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

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

Más exigente
para los
participantes
que aplican
otros metodos



Se establece la siguiente clasificación:

$|Z| \leq 2$ SATISFACTORIO

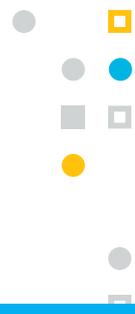
$2 < |Z| < 3$ CUESTIONABLE

$|Z| \geq 3$ NO SATISFACTORIO



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

Informe 2018

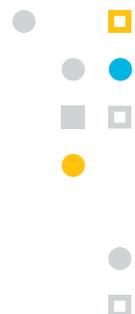


Informe 2018 – Muestra A

PARÁMETRO	VMIL	S*	CV	U
Carbono org. oxidable /(g/100g)	0,52	0,10	19,1%	0,03
Nitrógeno total /(g/100g)	0,079	0,015	19,0%	0,005
Fósforo extraíble /(mg/kg)	5,7	2,1	35,8%	0,5
Cap. inter. Catiónico /(cmolc/kg)	14,8	2,7	18,5%	0,9
Ca ²⁺ /(cmolc/kg)	7,6	1,1	14,3%	0,3
Mg ²⁺ /(cmolc/kg)	2,7	0,9	31,9%	0,3
Na ⁺ /(cmolc/kg)	7,6	2,5	32,1%	0,8
K ⁺ /(cmolc/kg)	2,5	0,5	18,8%	0,1
pH 1:2,5 (agua)	9,7	0,3	3,0%	0,1
Nitratos (muestra seca) /(mg/kg)	17,8	9,2	51,7%	2,6

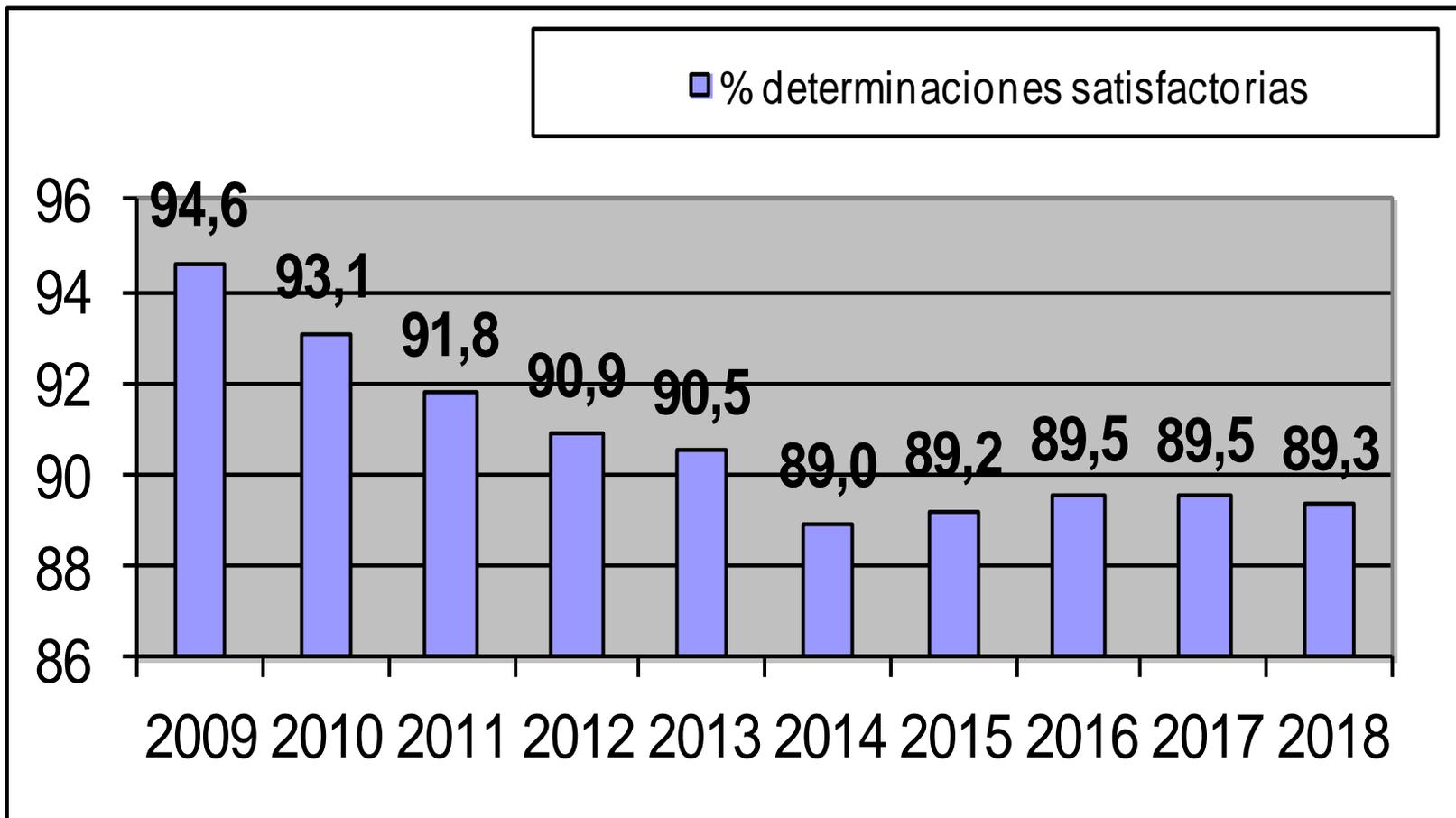
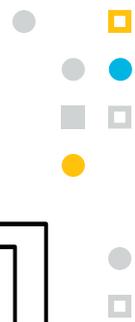
Informe 2018 – Muestra B

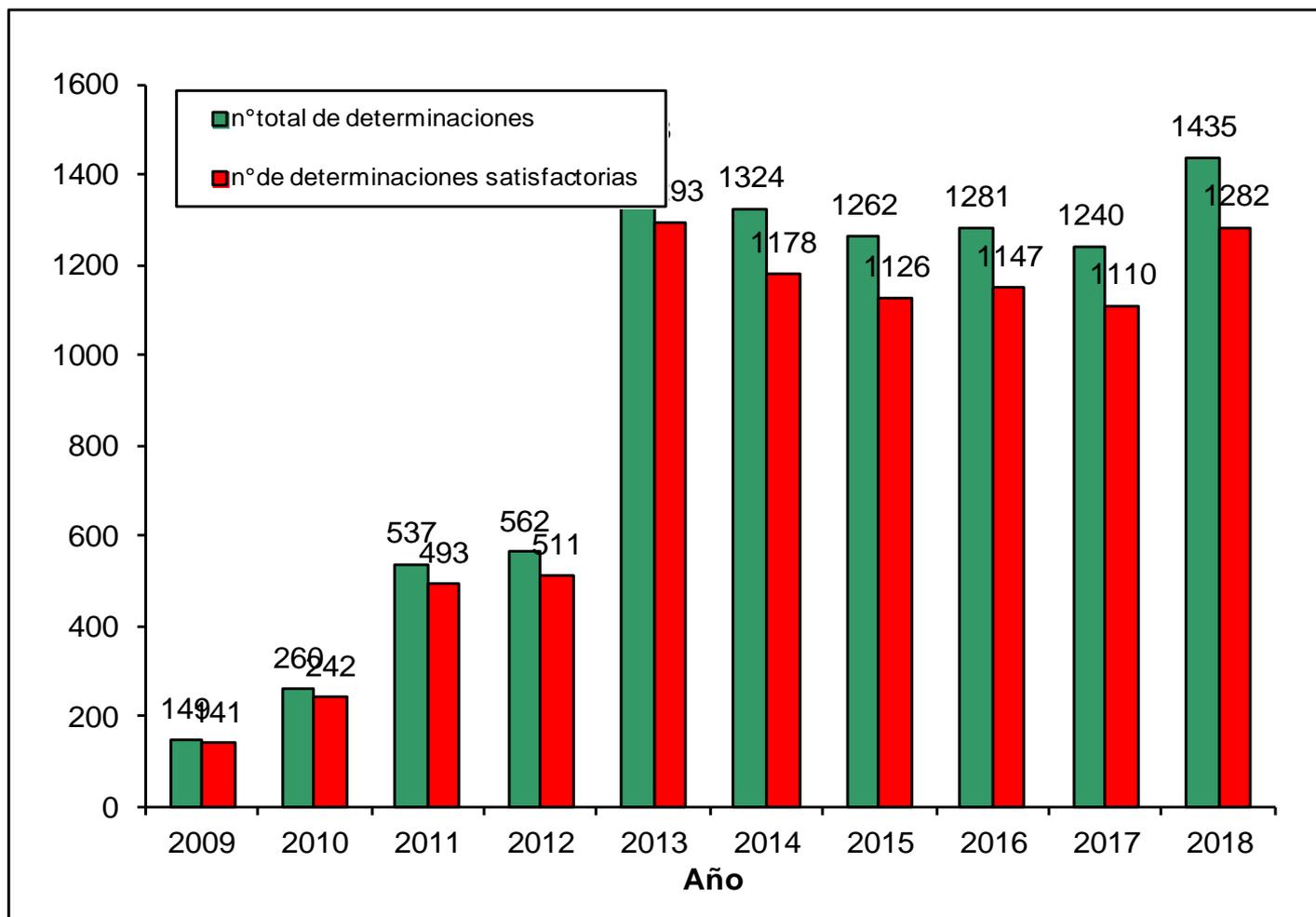
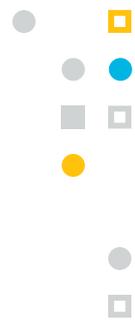
PARÁMETRO	VMIL	S*	CV	U
Carbono org. oxidable /(g/100g)	2,4	0,3	14,0%	0,1
Nitrógeno total /(g/100g)	0,27	0,02	8,9%	0,01
Fósforo extraíble /(mg/kg)	7,9	1,4	18,1%	0,4
Cap. inter. Catiónico /(cmolc/kg)	18,6	3,0	16%	1,0
Ca ²⁺ /(cmolc/kg)	10,2	1,2	12,2%	0,4
Mg ²⁺ /(cmolc/kg)	2,0	0,7	34,6%	0,2
Na ⁺ /(cmolc/kg)	0,23	0,15	66,4%	0,05
K ⁺ /(cmolc/kg)	1,3	0,2	17,8%	0,1
pH 1:2,5 (agua)	5,8	0,2	4,2%	0,1
Nitratos (muestra seca) /(mg/kg)	103,5	27,2	26,3%	7,6



Parámetro z

PARÁMETRO	Muestra	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$
Carbono org. oxidable (g/100g)	muestra A	88%	6%	6%
	muestra B	93%	3%	4%
Nitrógeno total (g/100g)	muestra A	100%	0%	0%
	muestra B	94%	0%	6%
Fósforo extraíble (mg/kg)	muestra A	86%	11%	3%
	muestra B	89%	7%	4%
Cap. inter. catiónico (cmolc/kg)	muestra A	91%	2%	7%
	muestra B	93%	5%	2%
Ca ²⁺ (cmolc/kg)	muestra A	88%	6%	6%
	muestra B	86%	8%	6%
Mg ²⁺ (cmolc/kg)	muestra A	94%	5%	1%
	muestra B	89%	8%	3%
Na ⁺ (cmolc/kg)	muestra A	86%	11%	3%
K ⁺ (cmolc/kg)	muestra A	85%	11%	4%
	muestra B	86%	6%	8%
pH 1:2,5 (agua)	muestra A	87%	6%	7%
	muestra B	92%	4%	4%
Nitratos (muestra seca) (mg/kg)	muestra A	90%	5%	5%
	muestra B	89%	7%	4%





Desviación estándar interlaboratorio relativa porcentual

Parámetro	Ronda 2013		Ronda 2014		Ronda 2015		Ronda 2016		Ronda 2017		Ronda 2018	
	Mtra A	Mtra B										
Carbono org. oxidable (g/100g)	16,20%	16,70%	14,97%	13,57%	17,64%	17,00%	14,67%	13,96%	15,40%	16,03%	19,1%	14,1%
Nitrógeno total (g/100g)	14,10%	14,40%	14,02%	14,01%	13,85%	12,58%	10,96%	13,34%	16,31%	11,22%	19,0%	8,9%
Fósforo extraíble (mg/kg)	15,60%	15,10%	17,92%	33,55%	26,00%	18,48%	18,68%	16,70%	23,98%	13,78%	35,8%	18,1%
Cap. inter. catiónico (cmolc/kg)	14,00%	18,70%	18,54%	20,91%	12,71%	14,67%	16,41%	18,22%	14,89%	13,34%	18,5%	16%
Ca²⁺ (cmolc/kg)	12,80%	13,60%	16,69%	17,63%	11,62%	13,15%	11,92%	13,63%	11,68%	13,18%	14,3%	12,2%
Mg²⁺ (cmolc/kg)	34,20%	41,60%	30,05%	30,47%	31,36%	31,66%	31,28%	39,34%	31,84%	34,34%	31,9%	34,6%
Na⁺ (cmolc/kg)	75,10%	75,00%	52,65%	32,69%	67,36%	66,67%	65,92%	50,56%	58,97%	57,62%	32,1%	66,4%
K⁺ (cmolc/kg)	17,60%	24,30%	20,93%	21,90%	23,82%	23,11%	23,49%	22,16%	20,03%	18,78%	18,8%	17,8%
pH 1:2,5 (agua)	2,90%	3,00%	3,67%	3,69%	3,62%	3,21%	3,16%	2,67%	2,88%	2,58%	3,0%	4,2%
Nitratos (mg/kg)	53,5%	56,8%	58,6%	23,8%	32,7%	33,20%	39,88%	30,21%	21,07%	31,24%	51,7%	26,3%

¡Muchas Gracias!

Preguntas?.....



Suma valor a un país de ideas



Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial



Ministerio de
Producción y Trabajo
Presidencia
de la Nación