

AVANCES DE LOS RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACION METODOLOGICA EN LA RED DE LABORATORIOS DE ANALISIS DE SUELOS DEL ECUADOR, (RELASE)

Gloria Carrera López¹

1. INTRODUCCION

La Red de Laboratorios de Análisis Químico de Suelos del Ecuador (RELASE) inicio sus actividades el 21 de Febrero del 2001 con el apoyo de la **Sociedad Ecuatoriana de la Ciencia del Suelo** con la participación de 21 laboratorios. En la actualidad se encuentran 14 laboratorios participando.

Los objetivos de la RELASE son: 1. Mejorar la calidad analítica de los resultados de los laboratorios de análisis químicos de suelos y plantas, evaluando la exactitud de las mediciones analíticas, haciendo uso de materiales de referencia certificados. 2. Realizar Intercomparaciones de suelos y plantas cruzando muestras control dos veces al año entre los laboratorios participantes.

Los laboratorios participantes se encuentran ubicados en las siguientes provincias: Cinco en Pichincha, dos en Santo Domingo de los Sáchilas, uno en los Ríos, uno en el Oro, dos en Loja, cuatro en el Guayas. Tabla 1 en anexos.

A siete años de iniciada la RELASE, se han realizado 15 intercomparaciones de análisis químico de suelos y 8 de análisis químico de plantas, es importante resaltar que los representantes de los laboratorios están cada vez más interesados en continuar realizando esfuerzos con la inversión de tiempo, energía y recursos económicos en las actividades de control de la calidad de los laboratorios con la finalidad de entregar al cliente datos confiables.

La Norma ISO/IEC 17025 establece en el numeral 5.9 que los laboratorios deben tener procedimientos de control de calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos llevados a cabo, Entre las alternativas para este control esta la participación en programas de ensayos de aptitud/ comparaciones Interlaboratorios.

Definiciones

Ensayos de aptitud. Determinación del desempeño de los laboratorios en la realización de ensayos o calibraciones, mediante comparación interlaboratorios.

Comparaciones interlaboratorio.- Organización, ejecución, y evaluación de ensayos o calibraciones sobre los mismos o similares ítems de ensayo o calibraciones por 2 o más laboratorios de acuerdo a condiciones predeterminadas.

Los ensayos de aptitud / comparaciones interlaboratorios son una herramienta fundamental para que los laboratorios aseguren la calidad de los resultados de ensayo lo que permita demostrar su competencia.

2. PROCEDIMIENTO

2.1 CONFIDENCIALIDAD DE LOS RESULTADOS

Se establece un sistema de codificación la misma que es renovada cada 2 años o puede ser solicitada por uno de los participantes y que será conocido solo por el coordinador de la RELASE

¹ Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias - Boliche. Departamento de Manejo de Suelos, Aguas y Plantas. INIAP km. 26 Vía Durán - Tambo. Correo electrónico: gloriacarrera@hotmail.com

2.2. CONDICIONES DE SEGURIDAD

En la preparación y manipulación de las muestras

La RELASE se compromete:

- 2.2.1 Garantizar la homogenización de la muestra.- Para lo cual se realizaron diferentes determinaciones y la evaluación estadística se efectuó por medio de un diseño irrestrictamente al azar.
- 2.2.2. Evaluar las muestras, antes de su empleo, desde el punto de vista de su exactitud, precisión y durabilidad.
- 2.2.3. Emplear métodos de conservación de acuerdo con el tipo de muestra
- 2.2.4. En la preparación de las muestras no se emplearon utensilios, y equipos que puedan contaminar el producto (muestra control); esto es válido para los envases, los cuales deben garantizar un cierre hermético.
- 2.2.5. Enviar las muestras por procedimientos ágiles, que permitan que estas lleguen a su destino en el menor tiempo posible y con seguridad, por lo que el embalaje de ellas será adecuado para su protección.
- 2.2.6. Los resultados deberán ser enviados a la coordinación en el formato estipulado.

2.3. ACCIONES CORRECTIVAS

Los resultados permiten evaluar los laboratorios participantes con el ánimo de realizar acciones correctivas. Las cuales pueden solicitarse a la RELASE por el propio laboratorio afectado o pueden realizarse internamente. Dentro de las acciones correctivas tenemos:

- Asesoría directa sistemática
- Auditorías al sistema de calidad del laboratorio.
- Capacitación del personal

En los casos que se haga un acuerdo entre el laboratorio y la RELASE, se podrán enviar sistemáticamente muestras para evaluar el laboratorio por un periodo de tiempo determinado.

2.4. METODOS DE ENSAYO

En este aspecto se ha estandarizado las Metodologías de Análisis de suelos y plantas.

Tabla 2. Metodologías de análisis utilizadas en la Red de Laboratorios de Suelos del Ecuador. (RELASE).

Matriz	Parámetro	Método	Cuantificación
Suelo	pH	Potencio métrico	
Suelo	Nitratos	Fenol disulfónico	Colorimétrica
Suelo	Fósforo	Olsen Modificado	Colorimétrica
Suelo	Potasio, Calcio, Magnesio, Cobre, Hierro, Manganeso y Zinc	Olsen Modificado	Absorción Atómica
Suelo	Materia Orgánica	Walkley Black	Volumetría
Plantas	Nitrógeno	Micro Kjeldhal	Volumetría
Plantas	Fósforo	Digestión Húmeda	Colorimetría
Plantas	Potasio, Calcio, Magnesio, Cobre, Hierro, manganeso y Zinc	Digestión Húmeda	Absorción Atómica

2.5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente. Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “Z”, definido de la siguiente manera:

$$Z = (X_{1/2} - X) / S_L$$

Donde:

$$X_{1/2} = \text{promedio por cada laboratorio} = \sum Xi / r$$

X_{ref} = Valor asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada.

En este caso se utilizó el valor medio ínter laboratorios obtenido en el procedimiento descrito.

R = número de replicas informadas 5

S_L = desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o varianza entre laboratorios)

Este último parámetro es el obtenido mediante el tratamiento estadístico, es decir, representa el desvío estándar de los datos estadísticamente aceptables.

De acuerdo con la definición dada, es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

$[Z] \leq 2$ satisfactorio, $2 < [Z] < 3$ cuestionable, $[Z] \geq 3$ no satisfactorio

Los valores del parámetro Z así obtenidos pueden verse en el Tabla 3

Tabla 3. Evaluación del desempeño de los laboratorios mediante Z score.

Suelos	$[Z] \leq 2$ satisfactorio	$2 < [Z] < 3$ Cuestionable	$[Z] \geq 3$ No satisfactorio
pH	12	-----	-----
Potasio	12	-----	-----
Calcio	11	-----	-----
Magnesio	8	1	-----
Cobre	9	-----	-----
Zinc	7	1	-----
Materia Orgánica	9	1	-----
Plantas			
Nitrógeno	10	-----	-----
Fosforo	9	1	-----
Potasio	8	1	-----
Calcio	9	-----	-----

2.6 TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

Los datos se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs:

2.6.1 Prueba de Cochran

Dado un conjunto de desviaciones estándar S_i todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = S^2_{max} / \sum S^2_i$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95% de nivel de confianza.

2.6.2 Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos tres datos). Y luego la desviación estándar de esos L promedios (designada como la s Original). Se calcula la desviación estándar del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto(S_a) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo(S_b)

Entonces se calcula la desviación porcentual en la desviación estándar como sigue:

$$100x [1-(S_b/s)] \quad \text{y} \quad 100x [1-(S_a/s)]$$

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio.

Tabla 4. Matriz de parámetros, valor medio, desviación estándar, relativa.

Matriz	Parámetro	Valor medio interlab	Desviación estándar interlab.	Desviación estándar interlab. Relativa porcentual (SLrelativa%)
Suelo	pH	6.13	0.31	5.06
Suelo	Potasio cmol/Kg	0.20	0.037	18.5
Suelo	Calcio cmol/Kg	7.78	0.29	3.73
Suelo	Magnesio cmol/Kg	2.67	0.21	7.86
Suelo	Cobre ug/ml	11.83	2.55	21.55
Suelo	Zinc ug/ml	2.24	0.497	22.19
Suelo	Materia Orgánica %	1.91	0.255	13.35
Plantas				
Plantas	Nitrógeno%	1.98	0.236	1.92
Plantas	Fosforo%	0.12	0.014	11.66
Plantas	Potasio%	0.75	0.24	32.0
Plantas	Calcio%	1.13	0.25	22.1

3. RESULTADOS

3.1 Análisis Químico de suelos

- 3.1.1 pH. En esta determinación participaron 13 laboratorios, en el tratamiento estadístico se elimino el laboratorio 6, los 12 laboratorios están de acuerdo al Z score en nivel satisfactorio. Fig. 1
- 3.1.2 Potasio. Participaron 12 laboratorios en el tratamiento estadístico no se elimino ningún laboratorio quedando todos en un nivel satisfactorio de acuerdo al Z score. Fig. 2
- 3.1.3 Calcio. Participaron 12 laboratorios eliminándose en el tratamiento estadístico el laboratorio 11, quedando los restantes laboratorios en un nivel satisfactorio según Z score. Fig. 3
- 3.1.4 Magnesio. Participaron 10 Laboratorios en el tratamiento estadístico se elimino el laboratorio 11, los 8 laboratorios estuvieron en un nivel satisfactorio y un laboratorio cuestionable según Z score. Fig. 4

- 3.1.5 Cobre. Para este elemento participaron en la Intercomparación 9 laboratorios, en el tratamiento estadístico no se eliminó ningún laboratorio, quedando los 9 laboratorios en un nivel satisfactorio según Z score. Fig. 5
- 3.1.6 Zinc. En este elemento participaron 8 laboratorios en el tratamiento estadístico no se eliminó discrepantes, en el cálculo de Z score 7 laboratorios están en un nivel satisfactorio y uno cuestionable. Fig. 6
- 3.1.7 Materia Orgánica.- En esta determinación participaron 13 laboratorios siendo eliminados en el tratamiento estadístico los laboratorios 10, 14, 15. Los laboratorios restantes quedaron en un nivel satisfactorio según Z score Fig. 7

3.2. Análisis Químico de plantas

- 3.2.1. Determinación de Nitrógeno. Participaron en la Intercomparación 10 laboratorios, en el tratamiento estadístico no se eliminó ningún Laboratorio quedando todos los laboratorios participantes en un nivel satisfactorio según Z score. Fig. 8
- 3.2.2. Determinación de Fósforo. En este elemento participaron 10 laboratorios en el tratamiento estadístico no se eliminó ningún laboratorio al ser calculado el Z score quedaron 9 en un nivel satisfactorio y uno cuestionable. Fig. 9
- 3.2.3. Determinación de Potasio. En esta determinación tuvimos la participación de 9 al realizar la evaluación por medio del Z score se encontró que 8 están en un nivel satisfactorio y uno como cuestionable. Fig 10
- 3.2.4. Determinación de Calcio. En esta intercomparación tuvimos la participación de 9 laboratorios y al realizar el tratamiento estadístico no se eliminó ningún laboratorio quedando todos los laboratorios participantes en un nivel satisfactorio. Fig. 11

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados estadísticos realizados con los laboratorios participantes en esta Intercomparación se puede concluir que el país cuenta con laboratorios de análisis químico de suelos y plantas que entregan resultados confiables, los mismos que se encuentran al servicio del sector agropecuario.

En lo que respecta a las determinaciones efectuadas en muestras de suelos podemos concluir que: Los resultados de pH en el 92% de los laboratorios participantes fueron satisfactorios y el 8% no satisfactorio.

El 100% de los resultados de los laboratorios que participaron en la intercomparación de potasio y Cobre fueron satisfactorios.

En la determinación de Magnesio tenemos que el 80% está a nivel satisfactorio, 10% cuestionables y un 10% no satisfactorio.

En la determinación de Zn el 87.5% satisfactorios y el 12.5% cuestionable.

Los resultados de Materia Orgánica fueron satisfactorios en el 77% de los laboratorios y el 23% no satisfactorio.

En lo concerniente a análisis químico de tejido vegetal se concluye que:

En las determinaciones de Nitrógeno y Calcio el 100% de los resultados fueron satisfactorios.

En cuanto a Fósforo el 87.5% fueron satisfactorios y el 12.5% cuestionables.

El 87.5% de los resultados de Potasio fueron satisfactorios y el 12.5% cuestionables.

Con el desarrollo de la Intercomparaciones se ha logrado que del 77% al 100% del conjunto de los laboratorios que participan en la RELASE sus resultados sean confiables en los diferentes ensayos.-

5. BIBLIOGRAFIA

Enríquez, C. et.al. 1998. La Fertilidad de Suelos. Manual de Laboratorio. CIA. Universidad de Costa Rica. San José 64 p.

ISO/IEC. 17025. 1999. Requisitos Generales relativos a la competencia de los Laboratorios de ensayo y calificación

INSTITUTO NACIONAL AUTONOMO DE INVESTIGACIONES AGROPECUARIAS 2001. Métodos de Análisis de Suelos, Plantas y Aguas utilizados en los Laboratorios del INIAP, Departamento Nacional de Manejo de Suelos y Aguas. E.E.Boliche. 79 p.

Merino, Leonardo. 2005 Validación de Métodos Analíticos y Calculo de la Incertidumbre de la Medición, Curso dictado por OAE y la CAF

Precision of test methods. Determination of repeatability and reproducibility for a Standard test method by interlaboratory test, International Standard ISO 5725.

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement EURCHEM/CITAC Guide. Second ition (2000).

Serrano, Roque. 2003. Introducción al Análisis de Datos Experimentales. Universidad Jaume I, España 189p.

ANEXOS

TABLA Y FIGURAS

Tabla 1. Laboratorios participantes en la RELASE

#	Nombre	Ciudad
1	Clinica Agrícola (AGROBIOLAB)	Quito
2	Centro de Investigación de la Caña de Azúcar (CINCAE)	El Triunfo
3	Laboratorio de Investigación Agrícola de Comisión de Energía Atómica (CEEA)	Quito
4	Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas y Aguas (INIAP-E.E. Boliche)	Guayaquil
5	Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas y Aguas (INIAP- E.E. Santa Catalina)	Quito
6	Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas y aguas (INIAP- E.E. (Pichilingue)	Quevedo
7	Laboratorio Agropecuario	Santo Domingo
8	Laboratorio del Campo del Ingenio San Carlos	Guayaquil
9	Laboratorio de Suelos (SESA/MAG)	Tumbaco
10	Laboratorio NEMALAB	Machala
11	Laboratorio de Química Agrícola y Suelos Universidad Central	Quito
12	Laboratorio de Suelos, Aguas y Plantas, Universidad Agraria del Ecuador	Guayaquil*
13	Laboratorio de Análisis de Suelos y Foliar. Universidad Tecnológica Equinoccial de Santo Domingo de los Colorados	Santo Domingo
14	Laboratorio Métodos Instrumentales. Universidad Particular de Loja	Loja
15	Laboratorio de Suelos, Aguas y Plantas. Universidad Nacional de Loja	Loja*

* Sin participar desde el año 2004

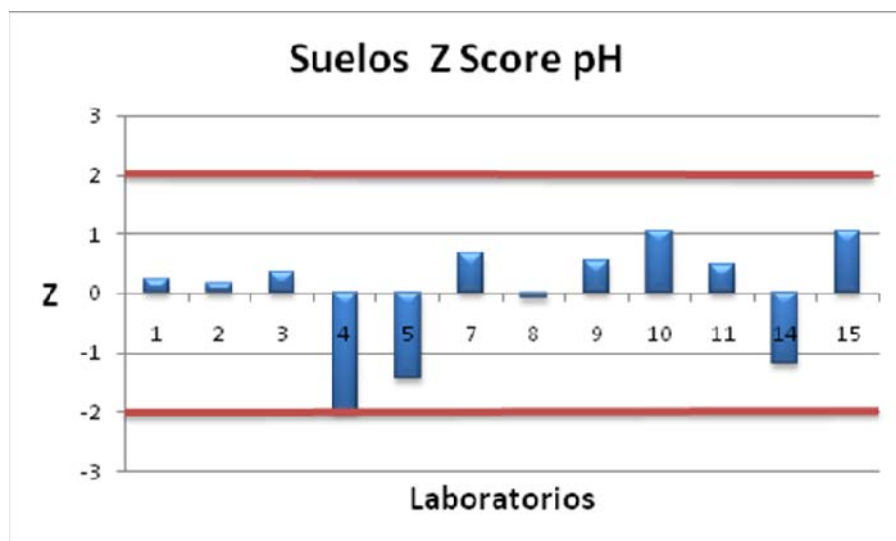


Figura 1. Z Score de los resultados de pH en suelos de los Laboratorios participantes en la RELASE

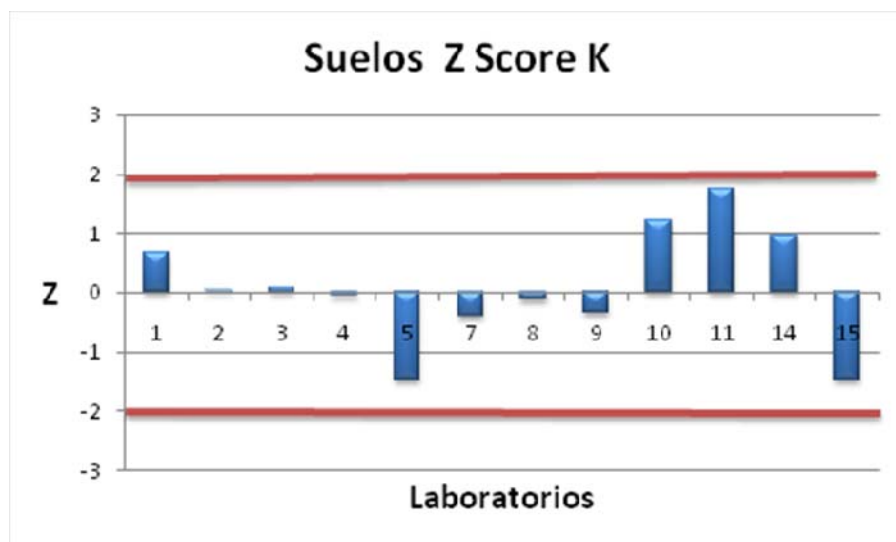


Figura 2. Z Score de los resultados de Potasio de suelos en los Laboratorios participante en la RELASE

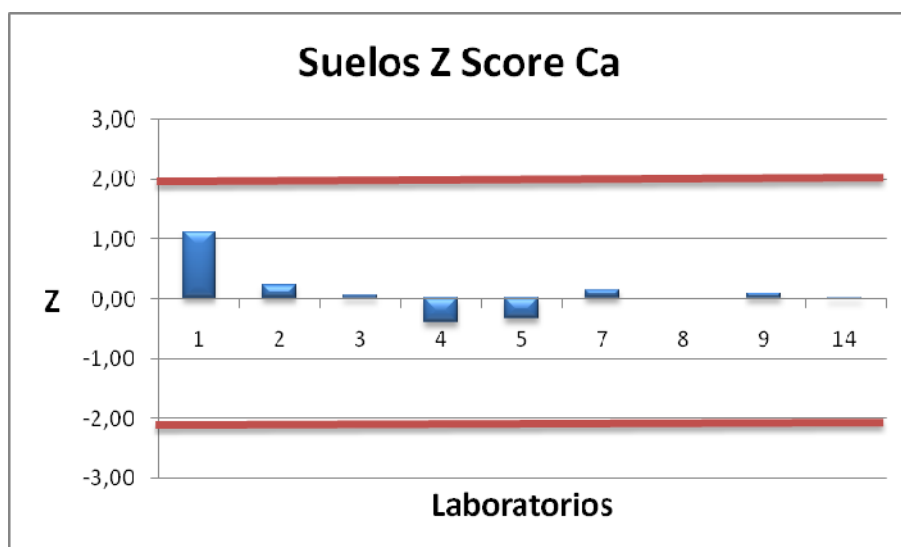


Figura 3. Z Score de los resultados de Calcio en suelos de Laboratorios participantes en la RELASE

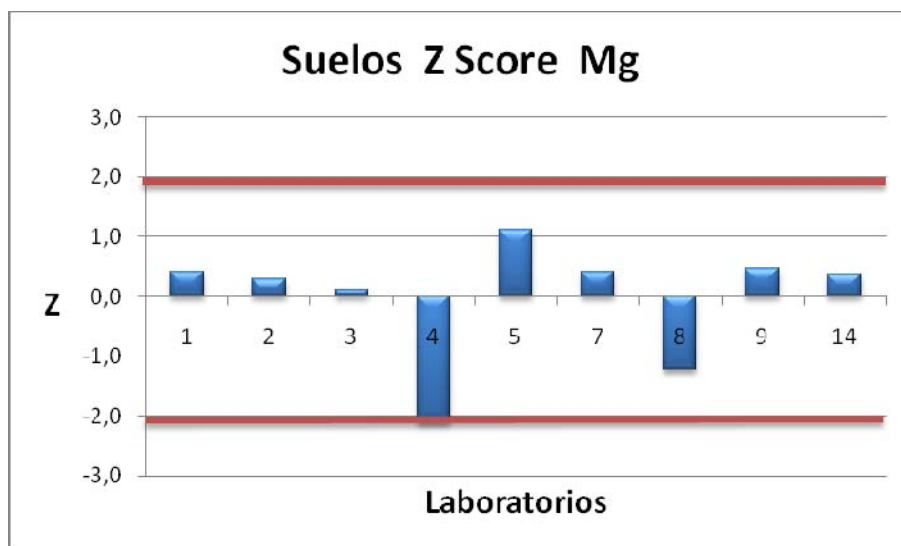


Figura 4. Z Score de los resultados de Magnesio en suelos de los Laboratorios participantes en la RELASE

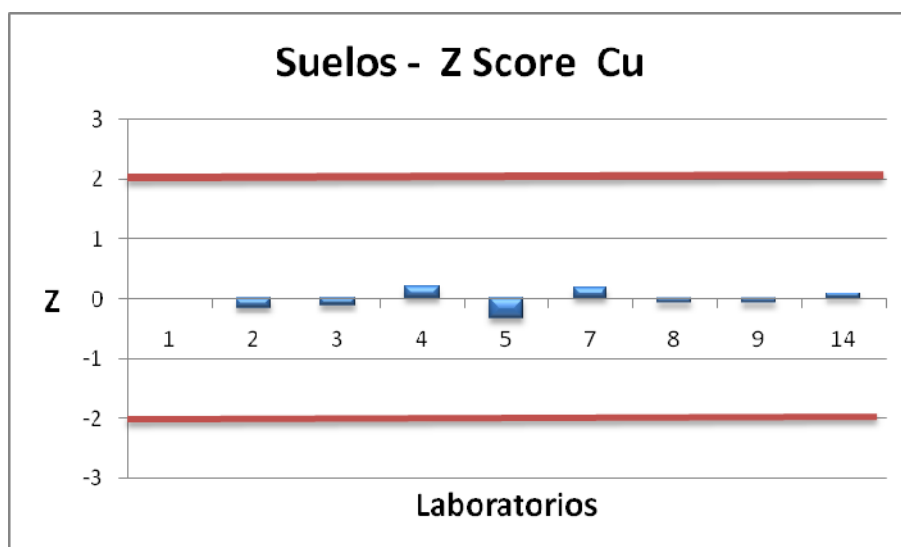


Figura 5. Z Score de los resultados de Cobre en suelos de los diferentes Laboratorios que intervienen en la RELASE

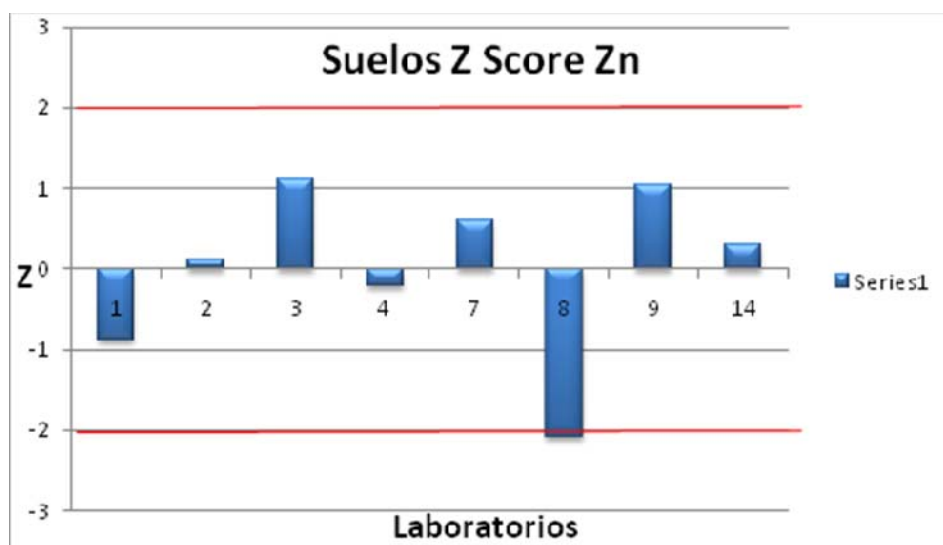


Figura 6. Z Score de los resultados de Zinc en los suelos de diferentes Laboratorios que intervienen en la RELASE

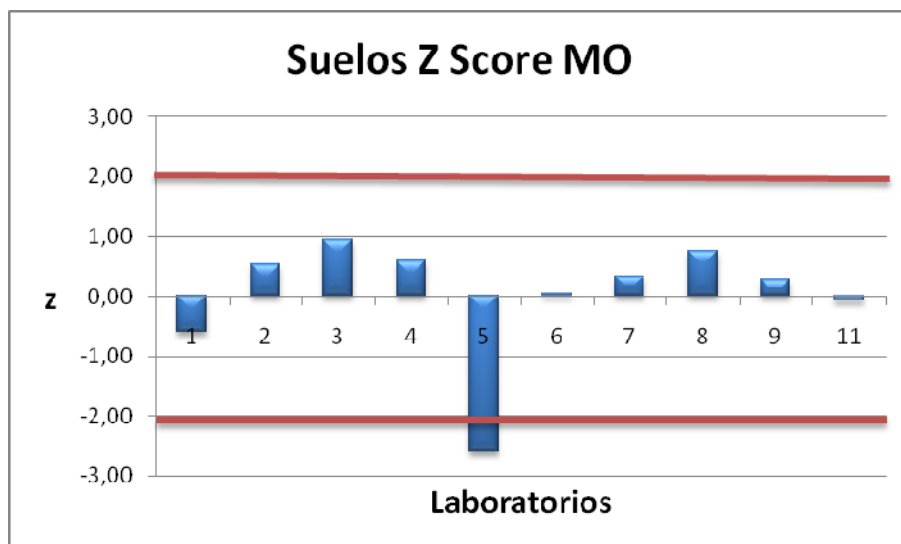


Figura 7. Z Score de los resultados de Materia Orgánica en suelos de los diferentes Laboratorios que intervienen en la RELASE.

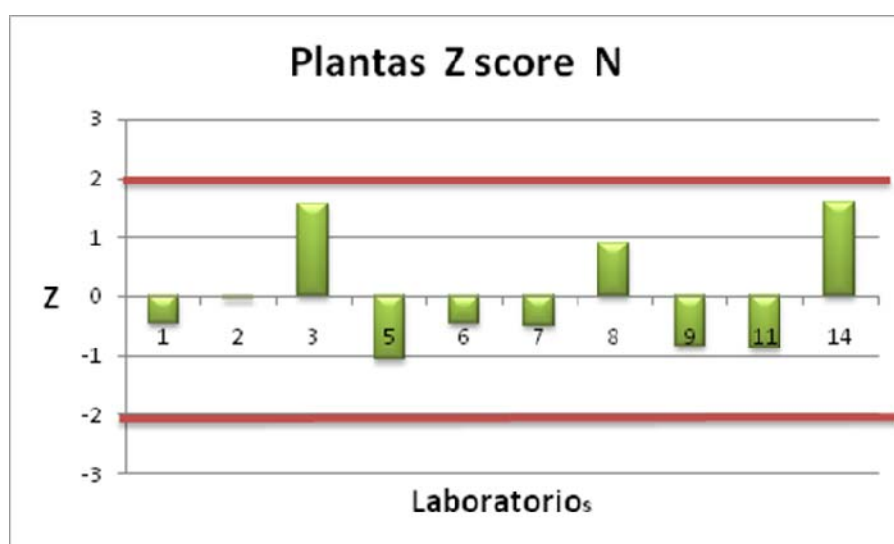


Figura 8 Z Score de Nitrógeno de los resultados en plantas de los Laboratorios que intervienen en la RELASE.

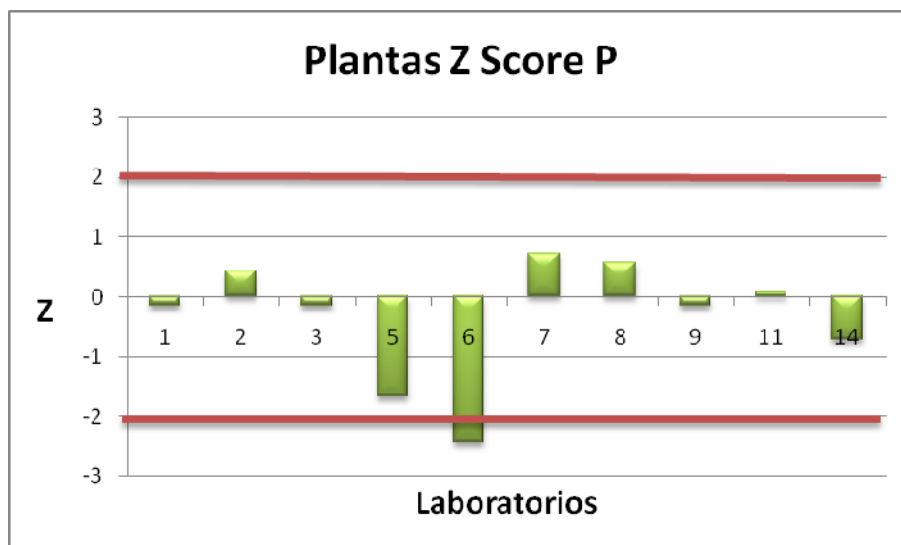


Figura 9. Z Score de los resultados de Fósforo en plantas de los Laboratorios que intervienen en la RELASE.

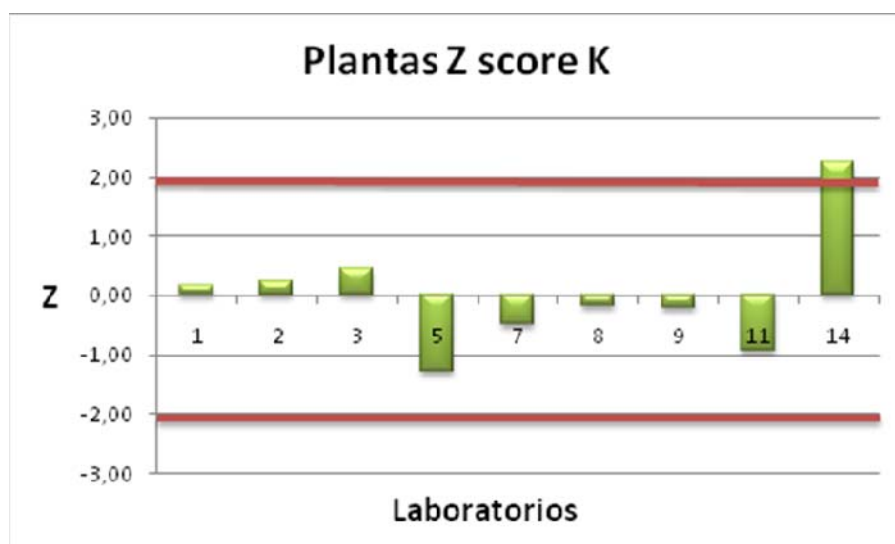


Figura 10. Z Score de los resultados de Potasio en plantas de los Laboratorios que intervienen en la RELASE.

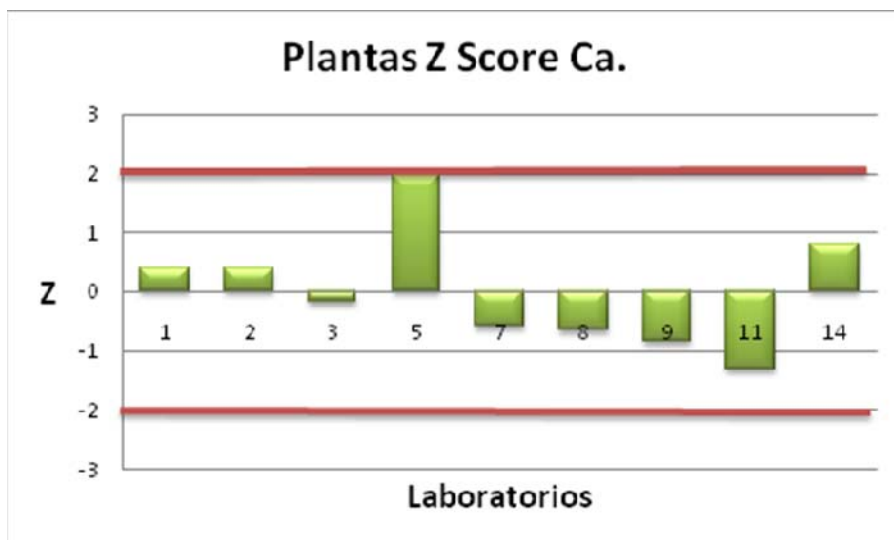


Figura 11. Z Score de Calcio de los resultados en plantas de los Laboratorios que intervienen en la RELASE.