



Ministerio
**de Ganadería,
Agricultura y Pesca**

Dirección General
de Recursos Naturales

CUARTA RONDA DE COMPARACIÓN ENTRE LABORATORIOS CON SERVICIOS DE ANÁLISIS DE SUELO

Informe

Abril 2023

RESUMEN

La Ronda Interlaboratorios de Suelos 2022, contó con la participación voluntaria de 21 laboratorios.

El coordinador y proveedor de los ítems de ensayo fue el Laboratorio de suelos de la Dirección General de Recursos Naturales, ubicado en el departamento de Montevideo, Millán 4703.

Se incluyen en esta Ronda las técnicas: pH en agua y KCl, C orgánico, P Bray N°1, K intercambiable en Acetato de amonio a pH7 y N-Nitratos. Para las cuales se cuenta con protocolos armonizados. A diferencia de Rondas anteriores, los protocolos armonizados para las técnicas de pH en agua, y pH en KCl, emplean en relación 1:2,5 (suelo/solución).

También se propuso de forma exploratoria, la determinación de C total, (Dumas), siendo voluntaria la participación en cada técnica analítica.

En esta Ronda se evalúa el desempeño de cada laboratorio participante, mediante la comparación de su resultado en relación al valor más probable (VMP), definido por los resultados de todos los participantes.

Síntesis de la evaluación de resultados

Resultados	Resultados (N°)	Resultados (%)
Satisfactorio (%) $ Z \leq 2$	380	84
Cuestionable (%) $2 < Z \leq 3$	24	5
Insatisfactorio (%) $ Z > 3$	48	11
Total	452	100

El Informe general quedará publicado en la Web del MGAP, manteniendo la identificación de los laboratorios de forma confidencial.

Asimismo, cada laboratorio participante recibirá una constancia indicando la posición de sus resultados en relación al valor más probable (VMP). Esta evaluación se realiza por muestra, para cada una de las técnicas en las que participa.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. LABORATORIOS PARTICIPANTES.....	3
3. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	4
3.1 Técnicas analíticas.....	4
3.2 Ítems de ensayos	5
3.3 Recepción de muestras y manejo de la información.	5
3.4 Evaluación.....	5
4. RESULTADOS REPORTADOS	6
4.1 Resultados por los participantes	6
5. EVALUACIÓN DE RESULTADOS	11
5.1 Resumen estadístico.	11
5.2 Evaluación General de la Ronda.....	13
5.3 Evaluación de desempeño de los participantes.....	¡Error! Marcador no definido.
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21

1. INTRODUCCIÓN

Dado el desarrollo de la agricultura, y la necesidad de racionalizar el uso de los fertilizantes, los análisis de suelo, se jerarquizan como herramienta para la toma de decisiones de fertilización.

El 13 de noviembre de 2014, se crea por resolución ministerial, el “Sistema de Orientación y Control de los laboratorios con Servicios de Análisis de Suelos y Plantas para la evaluación de fertilidad, y de Aguas para el Riego” (resolución n° 003/1482/2014), y se establecen como cometidos: recomendar métodos de análisis con poder predictivo de la disponibilidad de nutrientes; uniformizar los protocolos analíticos y manejo de muestras; y controlar periódicamente la calidad de los resultados de los laboratorios en rondas interlaboratorios.

Asimismo, se establece su organización, compuesta por un Comité Técnico Asesor, y por una unidad ejecutora, encargada de llevar adelante las Rondas. Se asigna como unidad ejecutora de las rondas interlaboratorios, al laboratorio de suelos de la Dirección General de Recursos Naturales.

En este marco es que en 2015, se realiza una primera ronda interlaboratorios, en la cual no se realiza una evaluación de la calidad de los resultados, sino que solamente se describe la situación en la que nos encontrábamos los laboratorios en ese momento. En 2016, y 2019, se realizan la segunda, y tercera ronda interlaboratorios.

Este informe corresponde a la cuarta ronda de comparación interlaboratorios de análisis de suelo, realizada 2022, con el fin de contribuir en el control de calidad de los resultados de las determinaciones analíticas, para las que se realizan ensayos.

2. LABORATORIOS PARTICIPANTES

De los 21 laboratorios registrados en el MGAP a noviembre 2022, 18 participaron en la presente ronda. Participaron también, los laboratorios de suelos de la Facultad Agronomía, el laboratorio de suelos del INIA-La Estanzuela, y el Laboratorio de Caracterización de Suelos de la Dirección Gral. Recursos Naturales-MGAP totalizando así los 21 laboratorios participantes.

La participación en la Ronda, así como en las determinaciones analíticas propuestas es voluntaria.

A continuación, se listan los laboratorios participantes:

LABORATORIOS PARTICIPANTES

Agroanálisis
 Análisis del Sur
 Campolab
 COLAVECO
 Estudiolab
 Geo Agro
 INIA - La Estanzuela
 Laboratorio Agrofertil
 Laboratorio Agroindustrial Mercedes (LAM)
 Laboratorio Analítico Agro Industrial - LAAI
 Laboratorio de suelos - Facultad de Agronomía
 Laboratorio de suelos - MGAP
 Laboratorio Ecotech
 Laboratorio Industrial Montevideo (LIMSA)
 Laboratorio Kemia
 Laboratorio Oriental del Este
 Laboratorio Oriental del Litoral
 Laboratorio Oriental Durazno
 Laboratorio Roig
 Laboratoro Cristar Zerbi
 LAVSA

3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1 Técnicas analíticas

En esta Ronda, se incluyen las siguientes técnicas analíticas: pH en agua (relación 1:2,5) y en KCl (relación 1:2,5); C orgánico (Walkley Black); P Bray No1; K intercambiable en acetato de amonio a pH7; N-Nitratos; y de forma exploratoria CT Dumas. Siendo también voluntaria la participación en cada determinación analítica, pudiendo el laboratorio elegir si participar en algunas o en todas las determinaciones.

Cuadro 1: Técnicas que se incluyen en la Ronda

Analito	Técnica
pH	En agua (Rel 1:2,5)
pH	En KCl (Rel 1:2,5)
P extractable	Bray N°1 (Rel 1:7,5)

C orgánico	Walkley-Black
K intercambiable	AcNH ₄ pH7
N-NO ₃	A elección de cada lab. ⁽¹⁾

(1) Los laboratorios pueden optar entre dos protocolos sugeridos por el comité asesor, uno con base a determinación colorimétrica, y el otro con base a potenciometría.

3.2 Ítems de ensayos

Se seleccionaron 4 muestras de suelo, de modo de obtener variabilidad en los parámetros analíticos incluidos en la ronda.

Las 4 muestras seleccionadas fueron secadas en estufa de aire forzado, a 38°C durante 48 horas, y posteriormente molidas y tamizadas con tamiz de 2mm. A partir de cada una de ellas se generaron 35 submuestras. La homogeneidad de las submuestras, se verificó analizando los valores de P Bray, por ser el parámetro de mayor variabilidad, y también por medio de CT Dumas. Para esto, se utilizó el procedimiento y criterio propuesto en el Anexo B, de la norma ISO 13528.

A cada laboratorio participante se le entregó una submuestra de cada una de las 4 muestras, identificadas como: 065, 066, 067, y 068. Conteniendo cada una de ellas aproximadamente 250 g de suelo seco y molido, (fracción < 2mm).

3.3 Recepción de muestras y manejo de la información.

Las muestras fueron enviadas por mensajería a los laboratorios participantes. También se envió vía correo electrónico la siguiente información:

- N° de Participante asignado de manera aleatoria al respectivo Laboratorio participante en esta ronda.
- Protocolos analíticos aprobados por el Comité de Orientación y Control, que los participantes deberán utilizar en esta Ronda, a los efectos de hacer comparables los resultados de los diferentes laboratorios.
- Planilla para el reporte de resultados, en la cual, los laboratorios participantes deberán reportar los resultados con réplica.

Dado el carácter confidencial de esta ronda, sólo 3 personas conocen la relación entre resultados e identidad del laboratorio participante, con el compromiso de confidencialidad de esta información. Con el fin de mantener esta confidencialidad, en este informe los laboratorios participantes se identifican por medio de su número de participación

3.4 Evaluación

Para el análisis de los resultados reportados, se estimó:

- el Valor Más Probable (VMP) de las muestra para cada técnica analítica, como el promedio robusto (X^*) a partir de los resultados reportados por todos los participantes;
- y el Desvío Estándar Interlaboratorio, como el desvío estándar robusto (SD^*). Estimado a partir de los promedios de las dos réplicas reportadas por cada laboratorio.

Para la estimación de ambos parámetros, se emplea la metodología de análisis robusto propuesta en la norma ISO 13528. Esta metodología implica la detección y ajuste de los datos fuera de rango, minimizando la influencia de los mismos sobre los parámetros estadísticos estimados (X^* y SD^*), asimismo, evita la eliminación a priori de los datos fuera de rango lo que conduciría a una subestimación del desvío estándar.

La evaluación de los laboratorios es realizada mediante **Z-score**, estimado de la siguiente como se indica a continuación.

$$Z = \frac{(x - X^*)}{SD^*}$$

Dónde:

Z, es el Valor de z-score del laboratorio participante.

x, es el valor promedio de los valores reportados por el laboratorio participante, (dos réplicas).

X^* , es el promedio robusto.

SD^* , es el desvío robusto.

El desempeño de los laboratorios participantes se definirá como satisfactorio, cuestionable o no satisfactorio aplicando los siguientes criterios, de acuerdo a la norma ISO 13528.

Si:

$|Z| \leq 2$, es Satisfactorio

$2 < |Z| \leq 3$, es Cuestionable

$|Z| > 3$, es No satisfactorio

4. RESULTADOS REPORTADOS

4.1 Resultados por los participantes

En los siguientes cuadros, (Cuadros, 2; 3; 4 y 5), se presentan los resultados reportados por cada laboratorio para cada muestra, en cada una de las técnicas.

Cuadro N°2. Resultados reportados por los laboratorios participantes. Muestra 065

ID Lab	Réplica	pH H2O 1:2,5	pH KCl 1:2,5	C org. WB (%)	CT Dumas (%)	P Bray 1 (ppm)	K int. (mEq/100g)	N-NO3 (ppm)
1	1	5,6	4,4	2,1	ND	10	0,57	10
1	2	5,6	4,4	2,3	ND	11	0,59	12
2	1	ND	ND	2,4	ND	9	0,5	17
2	2	ND	ND	2,4	ND	9	0,53	17
3	1	5,3	4,4	2,5	ND	12	1,82	11
3	2	5,1	4,4	2,3	ND	11	2,08	12
4	1	5,2	4,5	2,5	ND	11	0,54	11
4	2	5,3	4,4	2,5	ND	10	0,56	10
5	1	5,1	4,3	2,3	ND	10	0,55	11
5	2	5,2	4,3	2,3	ND	10	0,56	11
6	1	5,3	4,4	2,4	2,4	10	0,54	ND
6	2	5,3	4,4	2,3	2,4	10	0,54	ND
7	1	5,4	4,4	ND	2,4	11	0,72	6
7	2	5,4	4,4	ND	2,5	11	0,70	7
8	1	5,2	4,4	2,4	ND	10	0,57	12
8	2	5,2	4,3	2,4	ND	10	0,56	11
9	1	5,6	4,4	ND	2,5	10	0,52	ND
9	2	5,7	4,4	ND	2,5	11	ND	ND
10	1	5,4	4,2	2,6	ND	10	0,76	8
10	2	5,5	4,3	2,5	ND	11	0,78	8
11	1	5,5	4,4	2,60	ND	ND	ND	ND
11	2	5,5	4,5	2,70	ND	ND	ND	ND
12	1	5,3	4,4	2,3	2,4	10	0,58	13
12	2	5,3	4,4	2,4	2,5	10	0,58	13
13	1	5,5	ND	2,3	ND	12	0,60	ND
13	2	5,5	ND	2,2	ND	9	0,55	ND
14	1	5,9	6,5	2,3	ND	12	0,50	12
14	2	5,9	6,4	2,3	ND	11	0,51	12
16	1	5,4	4,4	4,4	ND	9	0,58	11
16	2	5,5	4,4	4,2	ND	9	0,6	13
17	1	5,5	4,5	0,2	ND	16	0,68	10
17	2	5,4	4,4	0,2	ND	15	0,60	9
19	1	5,1	4,5	2,8	ND	144	5,42	9
19	2	5,1	4,5	2,8	ND	160	5,58	9
20	1	5,4	4,4	2,4	ND	10	0,55	11
20	2	5,2	4,4	2,4	ND	11	0,56	11
21	1	5,5	4,6	2,4	ND	10	0,55	11
21	2	5,5	4,6	2,4	ND	10	0,54	11
22	1	5,2	4,3	2,3	ND	10	0,56	9
22	2	5,3	ND	ND	ND	10	0,57	8
25	1	5,7	4,5	ND	ND	62	0,01	ND
25	2	5,7	4,5	ND	ND	62	0,01	ND

Cuadro N°3. Resultados reportados por los laboratorios participantes. Muestra 066

ID Lab	Réplica	pH H ₂ O 1:2,5	pH KCl 1:2,5	C org. WB (%)	CT Dumas (%)	P Bray 1 (ppm)	K int. (mEq/100g)	N-NO ₃ (ppm)
1	1	5,6	4,4	2,0	ND	9	0,80	11
1	2	5,6	4,4	2,0	ND	10	0,82	13
2	1	ND	ND	2,4	ND	8	0,72	18
2	2	ND	ND	2,4	ND	7	0,71	19
3	1	5,3	4,4	2,2	ND	11	0,90	13
3	2	5,0	4,4	2,1	ND	10	0,84	12
4	1	5,3	4,5	2,2	ND	9	0,79	11
4	2	5,2	4,4	2,2	ND	10	0,79	10
5	1	5,1	4,3	2,3	ND	9	0,79	12
5	2	5,2	4,3	2,2	ND	10	0,8	12
6	1	5,4	4,5	2,1	2,3	9	0,73	ND
6	2	5,3	4,5	2,2	2,3	8	0,71	ND
7	1	5,4	4,4	ND	2,2	10	1,16	8
7	2	5,4	4,4	ND	2,3	10	1,05	8
8	1	5,3	4,4	2,3	ND	10	0,8	13
8	2	5,3	4,4	2,2	ND	9	0,8	13
9	1	5,7	4,5	ND	2,3	9	0,76	ND
9	2	5,7	4,4	ND	2,3	10	ND	ND
10	1	5,3	4,3	2,3	ND	8	0,98	7
10	2	5,3	4,3	2,2	ND	8	1,03	6
11	1	5,4	4,4	2,70	ND	ND	ND	ND
11	2	5,5	4,5	2,70	ND	ND	ND	ND
12	1	5,2	4,5	2,3	2,3	8	0,84	14
12	2	5,2	4,5	2,3	2,2	8	0,85	13
13	1	5,5	ND	2,2	ND	11	0,84	ND
13	2	5,5	ND	2,1	ND	8	0,79	ND
14	1	6,0	6,5	2,3	ND	9	0,72	13
14	2	6,0	6,5	2,3	ND	9	0,72	13
16	1	5,3	4,4	3,7	ND	7	0,85	14
16	2	5,3	4,4	4	ND	8	0,87	16
17	1	5,5	4,5	0,2	ND	14	0,97	9
17	2	5,3	4,5	0,2	ND	13	0,99	9
19	1	5,1	4,5	2,6	ND	141	7,83	10
19	2	5,1	4,5	2,6	ND	150	7,78	10
20	1	5,3	4,4	2,3	ND	9	0,79	12
20	2	5,3	4,4	2,3	ND	9	0,80	12
21	1	5,5	4,6	2,2	ND	9	0,78	13
21	2	5,5	4,6	2,2	ND	8	0,77	13
22	1	5,1	4,2	2,2	ND	9	0,79	13

22	2	5	ND	ND	ND	8	0,78	13
25	1	5,8	4,6	ND	ND	48	0,01	ND
25	2	5,8	4,6	ND	ND	48	0,01	ND

Cuadro N°4. Resultados reportados por los laboratorios participantes. Muestra 067

ID Lab	Réplica	pH H ₂ O 1:2,5	pH KCl 1:2,5	C org. WB (%)	CT Dumas (%)	P Bray 1 (ppm)	K int. (mEq/100g)	N-NO ₃ (ppm)
1	1	6,2	4,9	1,1	ND	3	0,72	4
1	2	6,3	4,9	1,3	ND	3	0,74	5
2	1	ND	ND	1,4	ND	3	0,63	7
2	2	ND	ND	1,4	ND	2	0,65	7
3	1	6,1	5,0	1,3	ND	3	0,89	3
3	2	5,7	4,9	1,2	ND	3	0,78	3
4	1	5,9	5,0	1,3	ND	2	0,71	2
4	2	6,0	4,9	1,3	ND	2	0,72	2
5	1	5,9	4,9	1,3	ND	2	0,7	3
5	2	6	4,9	1,3	ND	2	0,71	3
6	1	6,2	5,0	1,2	1,3	2	0,71	ND
6	2	6,2	5,0	1,2	1,3	1	0,70	ND
7	1	6,1	4,9	ND	1,3	2	0,88	3
7	2	6,2	4,9	ND	1,3	2	0,88	4
8	1	5,9	4,9	1,3	ND	2	0,69	2
8	2	5,9	5	1,3	ND	2	0,71	3
9	1	6,4	4,9	ND	1,3	1	0,69	ND
9	2	6,4	4,9	ND	1,3	2	ND	ND
10	1	5,9	4,7	1,3	ND	1	0,92	1
10	2	6	4,8	1,3	ND	1	0,9	1
11	1	6,2	4,9	1,80	ND	ND	ND	ND
11	2	6,3	5	1,90	ND	ND	ND	ND
12	1	5,9	4,9	1,3	1,3	2	0,74	5
12	2	5,9	4,9	1,2	1,3	2	0,75	5
13	1	6,2	ND	1,3	ND	2	0,77	ND
13	2	6,2	ND	1,2	ND	1	0,71	ND
14	1	6,7	7,1	1,6	ND	2	0,63	4
14	2	6,7	7,1	1,7	ND	3	0,64	4
16	1	6,1	4,9	2,4	ND	1	0,7	3
16	2	6	4,9	2,7	ND	3	0,75	5
17	1	5,7	4,9	0,1	ND	3	0,77	6
17	2	5,7	4,9	0,1	ND	3	0,83	4
19	1	5,8	5,0	1,5	ND	37	6,52	2

19	2	5,8	5,0	1,4	ND	42	5,24	3
20	1	6,0	4,9	1,3	ND	2	0,71	2
20	2	6,0	4,9	1,3	ND	2	0,70	3
21	1	6,2	5,1	1,2	ND	2	0,69	2
21	2	6,2	5,1	1,2	ND	2	0,69	2
22	1	6,0	4,8	1,3	ND	2	0,70	4
22	2	6,1	ND	ND	ND	2	0,71	5
25	1	6,5	5,1	ND	ND	13	0,01	ND
25	2	6,5	5,1	ND	ND	13	0,01	ND

Cuadro N°5. Resultados reportados por los laboratorios participantes. Muestra 068

ID Lab	Réplica	pH H2O 1:2,5	pH KCl 1:2,5	C org. WB (%)	CT Dumas (%)	P Bray 1 (ppm)	K int. (mEq/100g)	N-NO3 (ppm)
1	1	5,8	4,6	1,6	ND	19	0,52	6
1	2	5,8	4,6	1,6	ND	20	0,54	7
2	1	ND	ND	1,5	ND	18	0,46	12
2	2	ND	ND	1,5	ND	18	0,45	12
3	1	5,4	4,5	1,8	ND	23	0,67	8
3	2	5,2	4,5	1,6	ND	26	0,58	7
4	1	5,3	4,5	1,7	ND	22	0,51	4
4	2	5,4	4,6	1,8	ND	23	0,53	3
5	1	5,4	4,5	1,8	ND	20	0,52	6
5	2	5,4	4,4	1,8	ND	20	0,53	6
6	1	5,4	4,5	1,7	1,7	22	0,51	ND
6	2	5,4	4,5	1,7	1,7	22	0,50	ND
7	1	5,6	4,4	ND	1,8	24	0,64	6
7	2	5,6	4,4	ND	1,7	24	0,65	6
8	1	5,5	4,5	1,8	ND	20	0,54	6
8	2	5,5	4,6	1,7	ND	20	0,52	6
9	1	5,8	4,5	ND	1,8	24	0,50	ND
9	2	5,8	4,5	ND	1,7	24	ND	ND
10	1	5,3	4,3	1,9	ND	21	0,69	2
10	2	5,2	4,1	2	ND	23	0,67	2
11	1	5,6	4,5	1,90	ND	ND	ND	ND
11	2	5,7	4,6	2,00	ND	ND	ND	ND
12	1	5,4	4,5	1,7	1,7	21	0,52	8
12	2	5,4	4,5	1,7	1,8	20	0,52	8
13	1	5,6	ND	1,7	ND	25	0,57	ND
13	2	5,6	ND	1,6	ND	21	0,51	ND
14	1	6,1	6,7	1,9	ND	24	0,48	8

14	2	6,1	6,7	1,8	ND	25	0,49	8
16	1	5,5	4,5	3,4	ND	42	0,51	10
16	2	5,4	4,4	3,4	ND	41	0,59	14
17	1	5,3	4,5	0,2	ND	32	0,65	6
17	2	5,3	4,5	0,2	ND	31	0,63	6
19	1	5,2	4,6	2,0	ND	263	4,78	4
19	2	5,2	4,6	2,0	ND	290	4,91	5
20	1	5,5	4,5	1,8	ND	21	0,52	6
20	2	5,4	4,5	1,8	ND	20	0,53	6
21	1	5,6	4,7	1,7	ND	22	0,51	6
21	2	5,6	4,7	1,7	ND	22	0,51	6
22	1	5,4	4,4	1,6	ND	21	0,56	7
22	2	5,4	ND	ND	ND	21	0,57	6
25	1	5,8	4,6	ND	ND	118	0,01	ND
25	2	5,8	4,6	ND	ND	118	0,01	ND

5. EVALUACIÓN DE RESULTADOS

5.1 Resumen estadístico.

En el cuadros N°6 se presentan los resultados del análisis estadístico. Para cada una de las técnicas analíticas, y muestras de suelo, se presenta el promedio robusto (X*), el desvío estándar robusto (SD*), y el coeficiente de variación (CV), estimado a partir del X* y del SD*.

Cuadro N°6. Resumen de Parámetros Estadísticos estimados

Muestra	Parámetro	pH agua	pH KCl	C org.	P Bray 1	K Interc.	N-NO3
065	X*	5,4	4,4	2,4	11	0,57	11
	SD*	0,21	0,08	0,13	0,84	0,04	1,68
	CV %	4	2	6	8	7	16
066	X*	5,4	4,4	2,3	9	0,81	12
	SD*	0,20	0,08	0,12	1,35	0,08	1,76
	CV %	4	2	5	15	10	15
067	X*	6,1	4,9	1,3	2	0,72	3
	SD*	0,22	0,06	0,12	0,69	0,04	1,48
	CV %	4	1	9	32	6	44
068	X*	5,5	4,5	1,7	23	0,53	6
	SD*	0,20	0,08	0,17	3,02	0,04	1,62
	CV %	4	2	10	13	8	26

En el siguiente cuadro se presenta un resumen estadístico correspondiente al carbono total, (CT), por el método Dumas, el cual se incluye en esta Ronda de forma exploratoria. Sólo 4 laboratorios presentan resultados por este método, no siendo un número suficiente para estimar el promedio, y el desvío estándar, por la metodología robusta propuesta en la norma ISO 13528, la cual fue utilizada para el resto de las técnicas analíticas.

Cuadro N°7. Resumen Estadístico. CT Dumas

Muestra	Parámetro	CT Dumas
065	X	2,5
	SD	0,04
	CV %	1,6
066	X	2,3
	SD	0,03
	CV %	1,3
067	X	1,3
	SD	0,002
	CV %	0,2
068	X	1,7
	SD	0,01
	CV %	0,6

Cuadro N°8. Límites Estadísticos

Muestra	Límite	pH agua		pH KCl		C org. (%)		P Bray 1 (ppm)		K Interc. (mEq/100g)		NO3 (ppm)	
		Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín
065	2 SD	5,8	5,0	4,6	4,3	2,7	2,1	12	9	0,65	0,48	14	7
	3 SD	6,0	4,8	4,6	4,2	2,8	2,0	13	8	0,69	0,44	16	6
066	2 SD	5,7	5,0	4,6	4,3	2,5	2,0	12	7	0,98	0,64	16	9
	3 SD	5,9	4,8	4,7	4,2	2,6	1,9	13	5	1,06	0,56	17	7
067	2 SD	6,5	5,6	5,1	4,8	1,5	1,1	4	1	0,80	0,63	6	0
	3 SD	6,8	5,4	5,1	4,7	1,7	1,0	4	0	0,85	0,59	8	-1
068	2 SD	5,9	5,1	4,7	4,4	2,1	1,4	29	17	0,62	0,45	10	3
	3 SD	6,1	4,9	4,7	4,3	2,2	1,2	32	14	0,66	0,41	11	1

5.2 Evaluación General de la Ronda

Para la gran mayoría de los ensayos se obtuvieron bajos valores de CV, indicando la homogeneidad de los datos evaluados. De todas formas se debe considerar que la metodología de evaluación, en la cual se utiliza el promedio de las réplicas para obtener un único valor por laboratorio contribuye a una disminución de los valores de CV.

La técnica que presentó coeficientes de variación más altos, fue la de N-NO₃. El análisis de las diferentes metodologías, (potenciométrico, y reducción por Cadmio), no es concluyente debido a la reducida cantidad de datos que se dispone para cada una de ellas.

Los CV que resultaron altos, son en la muestra 067, para P Bray, y para N-NO₃, esta muestra es la que presenta menor valor de X* para ambas técnicas.

A continuación, se presentan la cantidad de resultados, obtenidos como: satisfactorios, cuestionables, y no satisfactorios, expresados en N° y porcentaje.

Cuadro N°9: Cantidad total de resultados según Z-score

Resultados	Resultados (N°)	Resultados (%)
Satisfactorio (%) $ Z \leq 2$	380	84
Cuestionable (%) $2 < Z \leq 3$	24	5
Insatisfactorio (%) $ Z > 3$	48	11
Total	452	100

A continuación, se presentan la cantidad de Z-score, obtenidos como: satisfactorios, cuestionables, y no satisfactorios, (expresada como porcentaje), discriminados por técnica analítica.

Cuadro N°10. Porcentaje de resultados según Z-score, por técnica analítica

Z-score	pH agua	pH KCl	C. org.	P Bray1	K interc	N-NO₃	Total
$ Z \leq 2$	94	85	81	85	74	86	84
$2 < Z \leq 3$	5	8	4	1	8	6	5
$ Z > 3$	1	7	15	14	19	8	11
Total	100	100	100	100	100	100	100

Las técnicas que presentan mayor porcentaje de resultados no satisfactorios son, K intercambiable, C orgánico, y P Bray. Estos resultados se presentan en todas las

muestras, independientemente del valor de X^* , y del CV de la muestra, (Figuras 9; 10; y 11).

Estos resultados no satisfactorios se encuentran distribuidos en 5 laboratorios para K intercambiable, en 3 laboratorios para C orgánico, y en 4 laboratorios para P Bray, (anexo 2).

El total de laboratorios que presentan al menos un resultado no satisfactorio son 8, (anexos 2, y 3).

Cuando un participante reporta un resultado que da lugar a un z-score sobre 3,0 o debajo de -3,0, entonces el resultado se debe considerar como una “señal de acción”. Igualmente, un z-score sobre 2,0 o debajo de -2,0 se debe tomar como una “señal de advertencia”. Cuando el participante obtiene una señal de advertencia o de acción en dos participaciones sucesivas, entonces debe iniciar una investigación sobre esa anomalía. (ISO 13528:2005)

Pueden ocurrir casos en que el valor del resultado reportado por el laboratorio participante, se encuentre aparentemente en el límite del rango satisfactorio ($X^* \pm 2SD^*$), sin embargo, al evaluarlo por Z, resulte cuestionable. Esto se debe al redondeo que es necesario realizar a los valores límites, a los efectos de presentarlos en el informe.

En anexo N°2 se presenta, en gráficos para cada técnica, el valor promedio de las determinaciones por participante, y sus rangos de datos satisfactorios, establecidos siguiendo metodología descripta en punto 3.4.

Los resultados de los z-score de cada laboratorio para cada uno de los ensayos, se encuentran en el anexo N°3.

A continuación se presenta una gráfica para cada técnica analítica, considerando los valores de todas las muestras. En cada una de ellas se presentan las frecuencias relativas para los siguientes rangos de Z-score: < -3 ; $[-3, -2)$; $[-2, -1)$; $[-1, 0)$; $[0, 1]$; $(1, 2)$; $(2, 3)$; > 3

Se representan en color verde los rangos de Z-score desde 2 a -2, correspondiendo a las frecuencias relativas de resultados considerados satisfactorios; con color amarillo los rangos de z-score de 2 a 3, y de -2 a -3, correspondiendo a las frecuencias relativas de resultados considerados cuestionables; y con color rojo los Z-score mayores a 3, y menores a -3 correspondiendo a las frecuencias relativas de resultados considerados no satisfactorios.

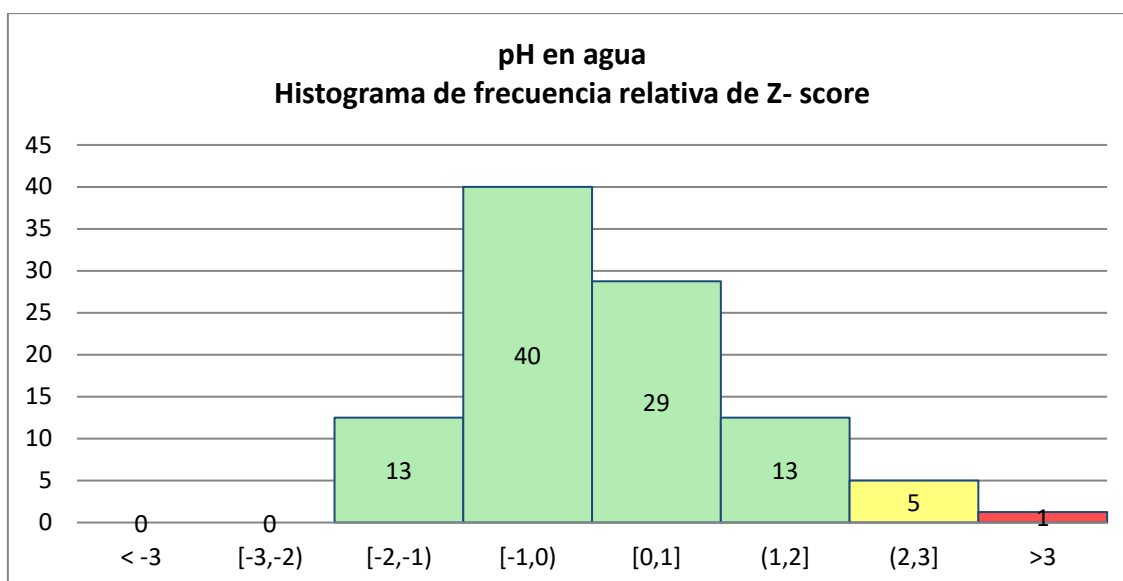


Figura 1: pH en agua - Histograma de frecuencia relativa de z-score. El eje de las ordenadas, corresponde a la frecuencia relativa al total de determinaciones de pH en agua. En el eje de abscisas, cada barra corresponde a un rango de Z-score.

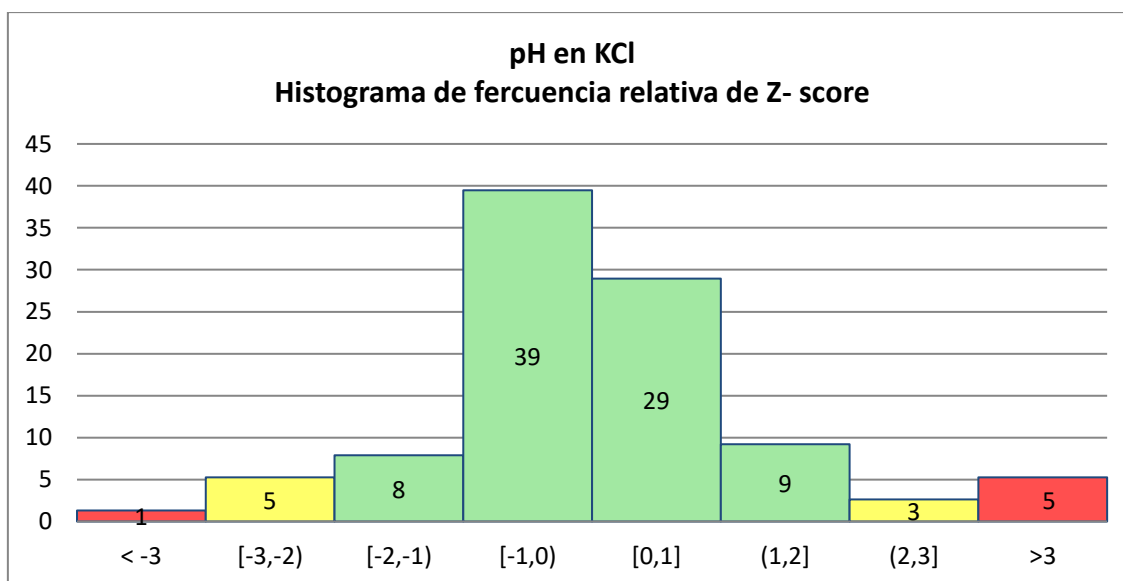


Figura 2: pH en KCl - Histograma de frecuencia relativa de z-score. El eje de las ordenadas, corresponde a la frecuencia relativa al total de determinaciones de pH en agua. En el eje de abscisas, cada barra corresponde a un rango de Z-score.

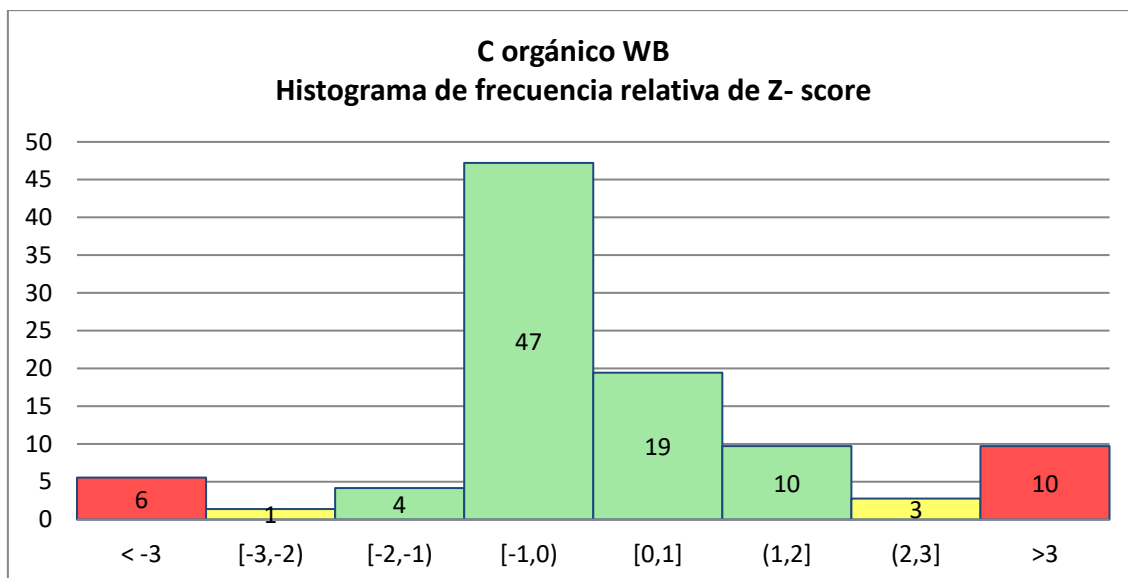


Figura 3: C orgánico. Histograma de frecuencia relativa de z-score. El eje de las ordenadas, corresponde a la frecuencia relativa al total de determinaciones de pH en agua. En el eje de abscisas, cada barra corresponde a un rango de Z-score.

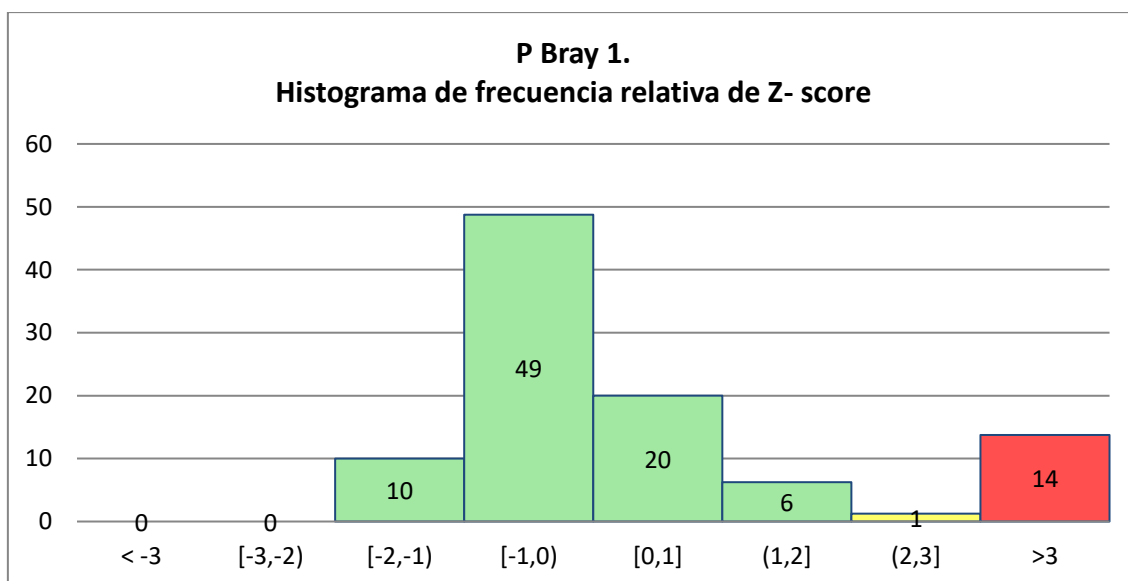


Figura 4: P - Bray N° 1. Histograma de frecuencia relativa de z-score. El eje de las ordenadas, corresponde a la frecuencia relativa al total de determinaciones de pH en agua. En el eje de abscisas, cada barra corresponde a un rango de Z-score.

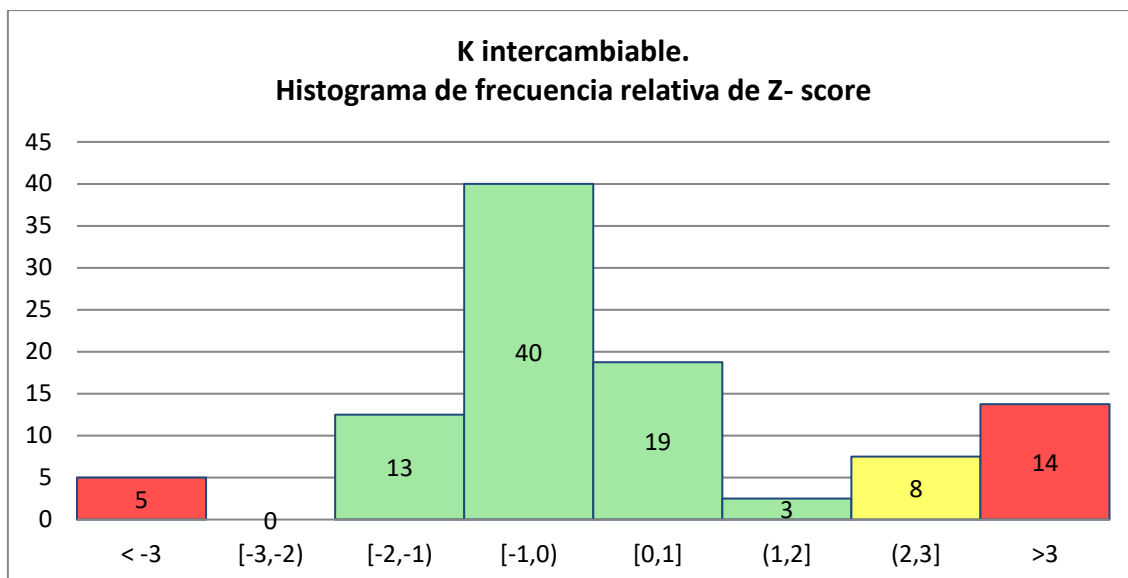


Figura 5: K intercambiable. Histograma de frecuencia relativa de z-score. El eje de las ordenadas, corresponde a la frecuencia relativa al total de determinaciones de pH en agua. En el eje de abscisas, cada barra corresponde a un rango de Z-score.

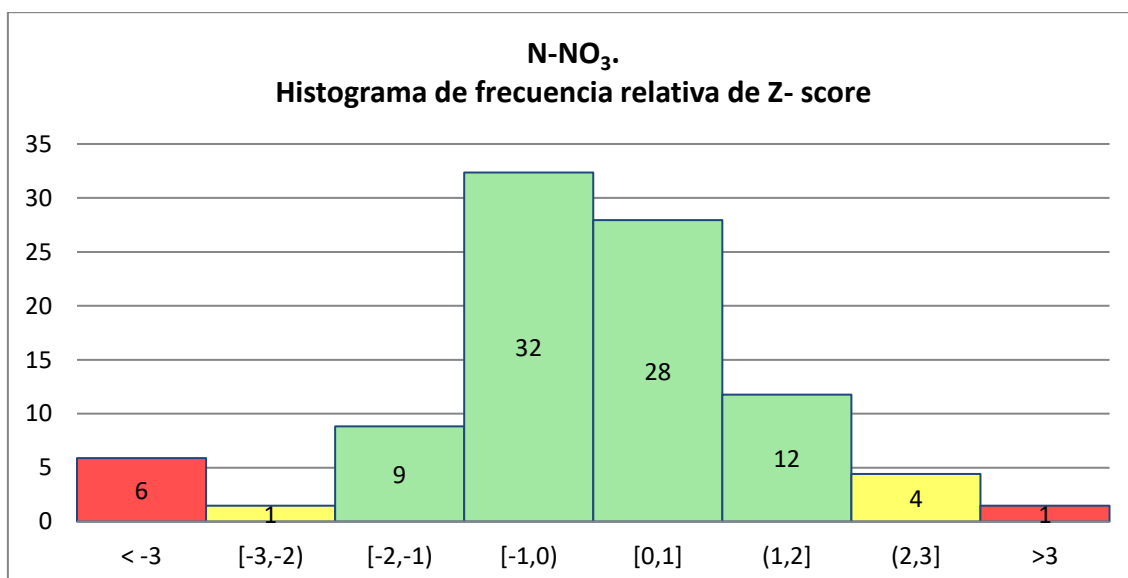


Figura 6: N-NO₃ Histograma de frecuencia relativa de z-score. El eje de las ordenadas, corresponde a la frecuencia relativa al total de determinaciones de pH en agua. En el eje de abscisas, cada barra corresponde a un rango de Z-score.

Para evaluar el posible efecto de las muestras, sobre el desempeño de la técnica analítica se estudia el porcentaje de determinaciones satisfactorias discriminado por muestra dentro de cada parámetro. Los resultados se presentan en las siguientes gráficas (Figuras 7, 8, 9, 10, 11, y 12).

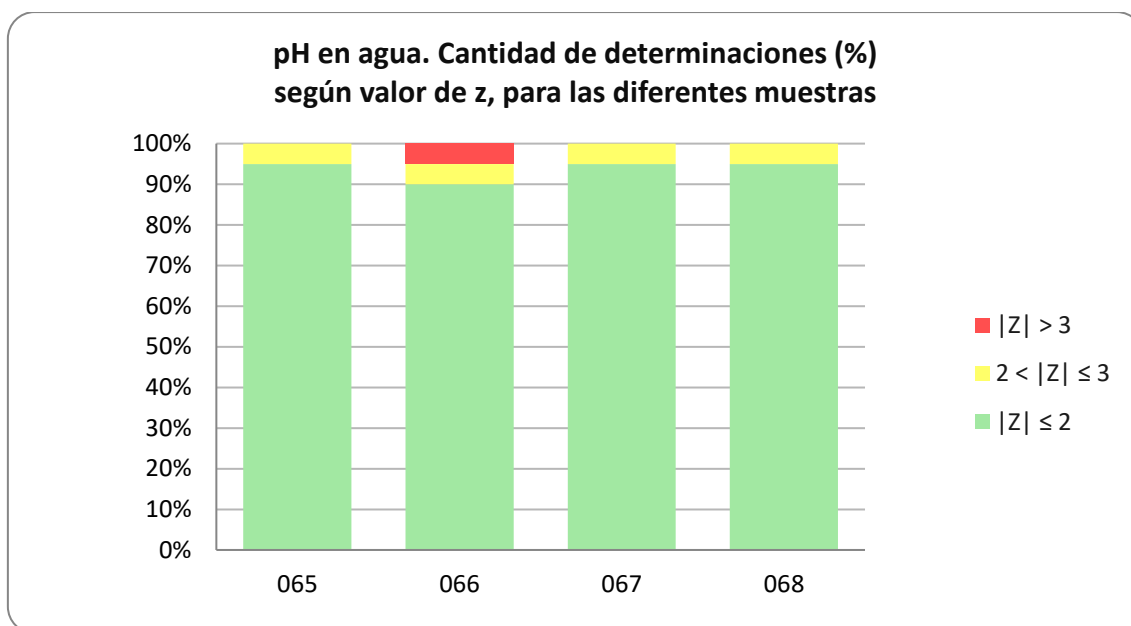


Figura 7: pH en agua. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

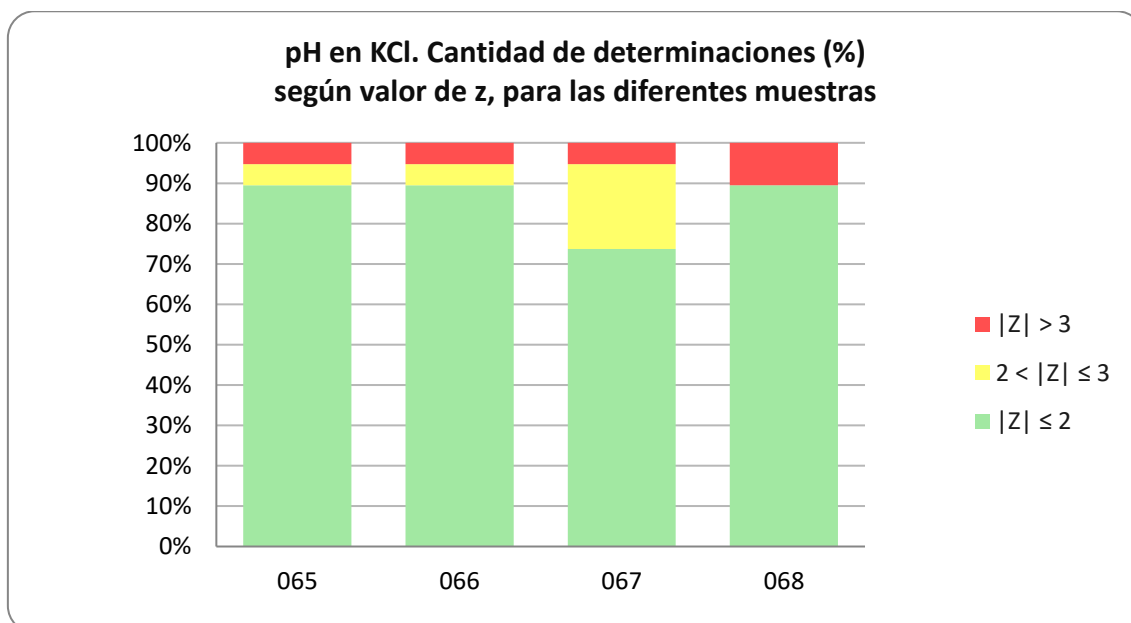


Figura 8: pH en KCl. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

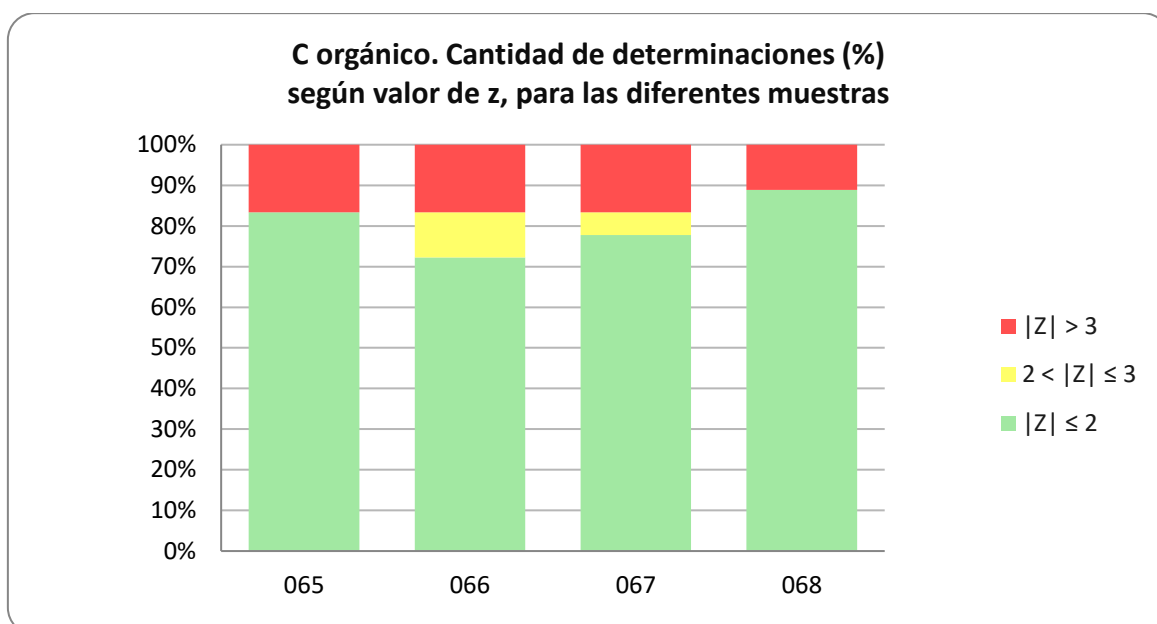


Figura 9: C orgánico. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

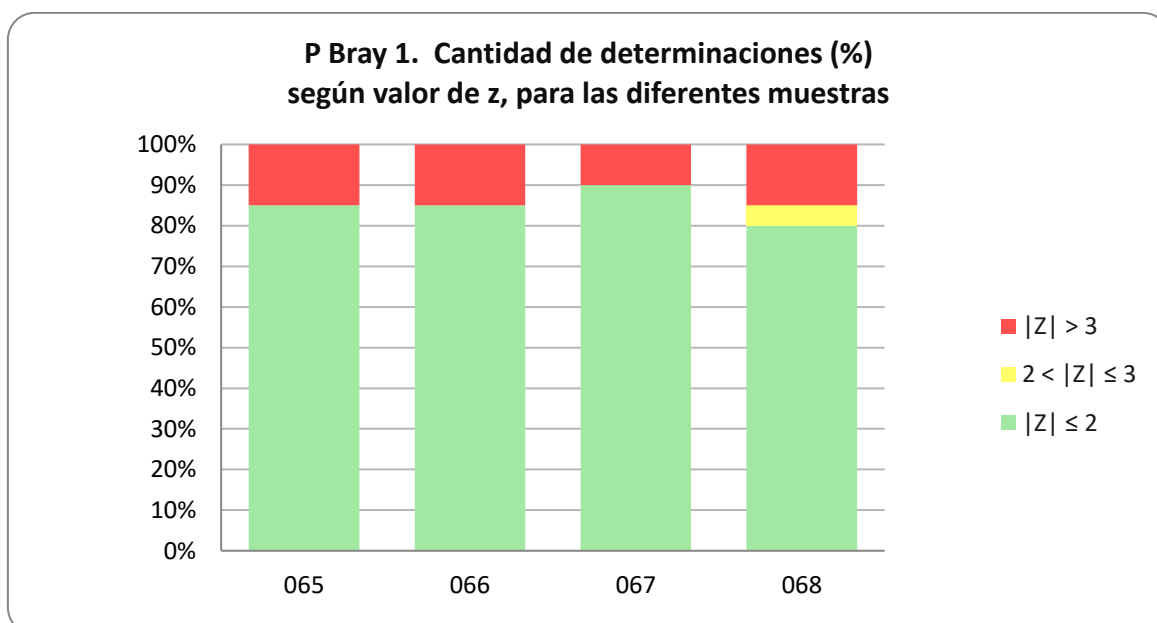


Figura 10: P Bray. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

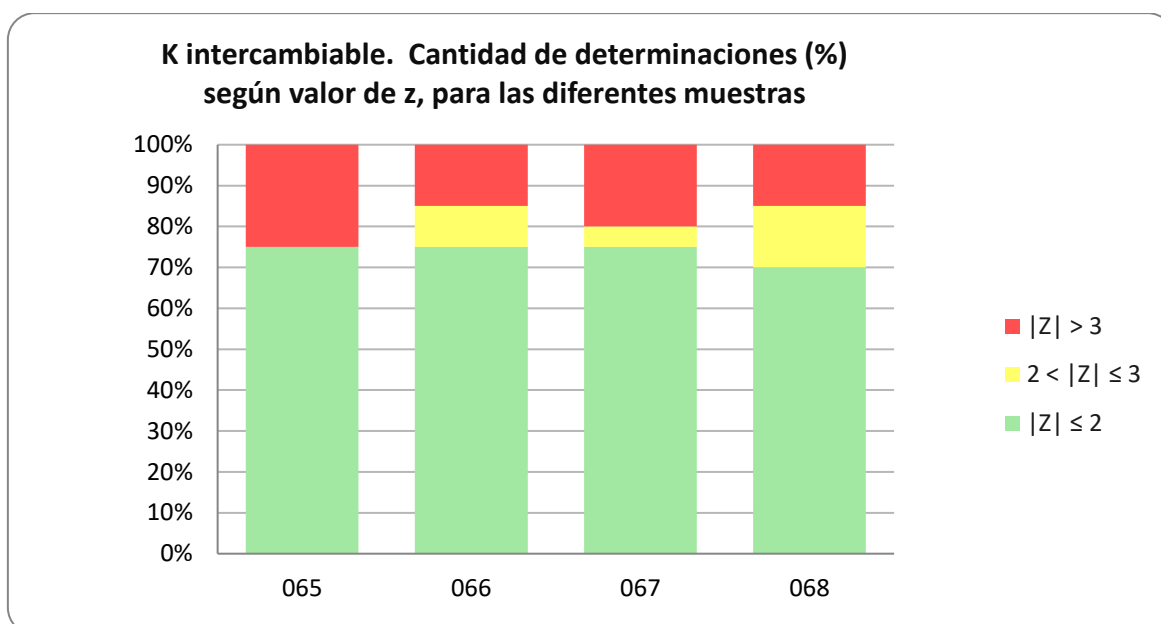


Figura 11: K intercambiable. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

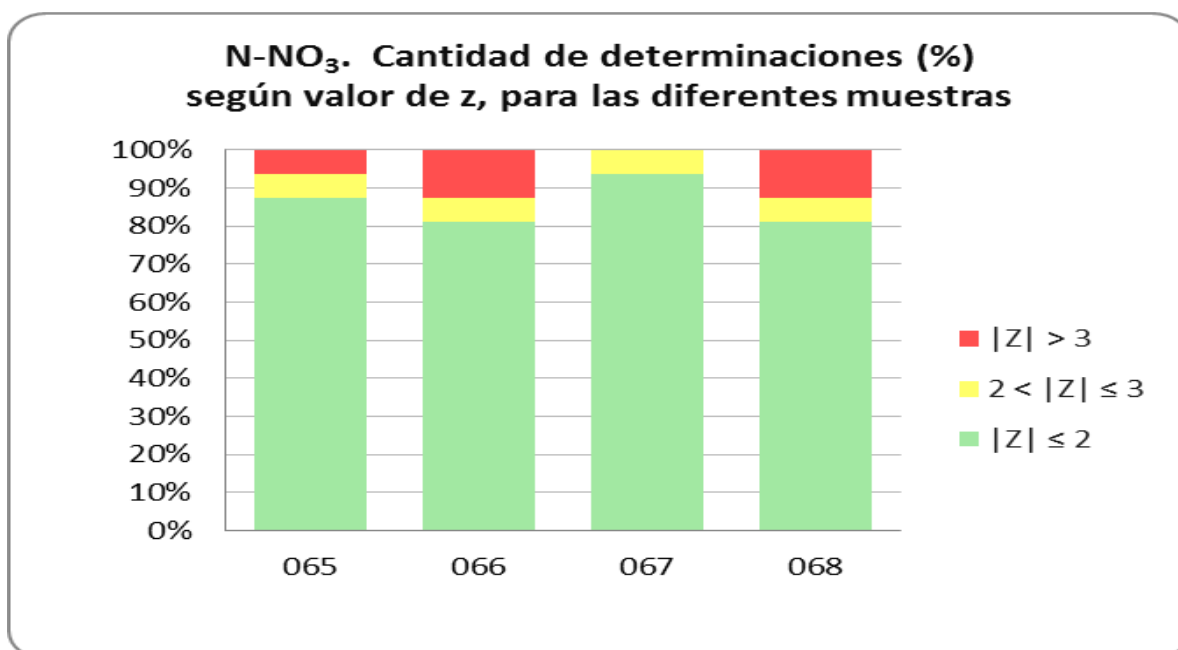


Figura 12: N – NO₃. Cantidad de determinaciones (%) según valor de z, para las diferentes muestras.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ellison, S. L., Barwick, V. J., & Farrant, T. J. D. (2009). Practical statistics for the analytical scientist: a bench guide. Royal Society of Chemistry.

ISO 13528:2005 “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”.

UNIT-ISO/IEC 17043:2010, Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para los ensayos de aptitud.

7. ANEXO 1: Anexo C - Norma ISO 13528:2005(E)

Análisis Robusto: Algoritmo A

- 1- Se ordenan los p resultados, para cada tipo de muestra en orden creciente

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_p$$

- 2- Se identificará al promedio robusto y la desviación robusta como x^* y s^*

- 3- Calcular los valores iniciales para x^* y s^* como:

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (i=1,2,3,\dots,p)$$

$$s^* = 1.483 \text{ promedio de } |x_i - x^*| \quad (i=1,2,3,\dots,p)$$

- 4- Actualizar los valores de x^* y s^*

$$S = 1.5s^*$$

Para cada x_i ($i=1,2,3,\dots,p$), calcular:

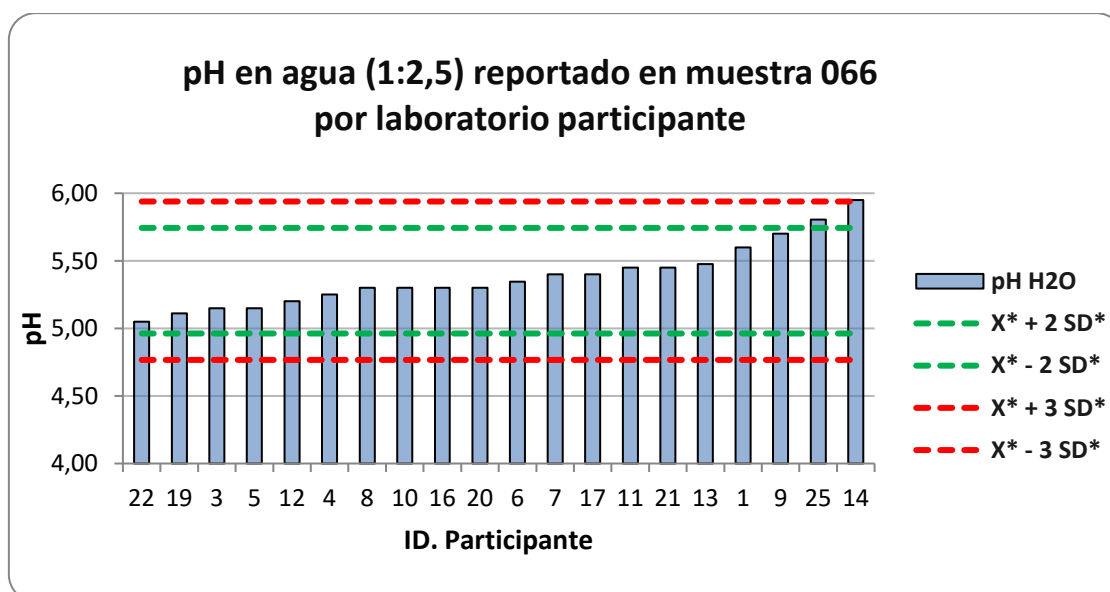
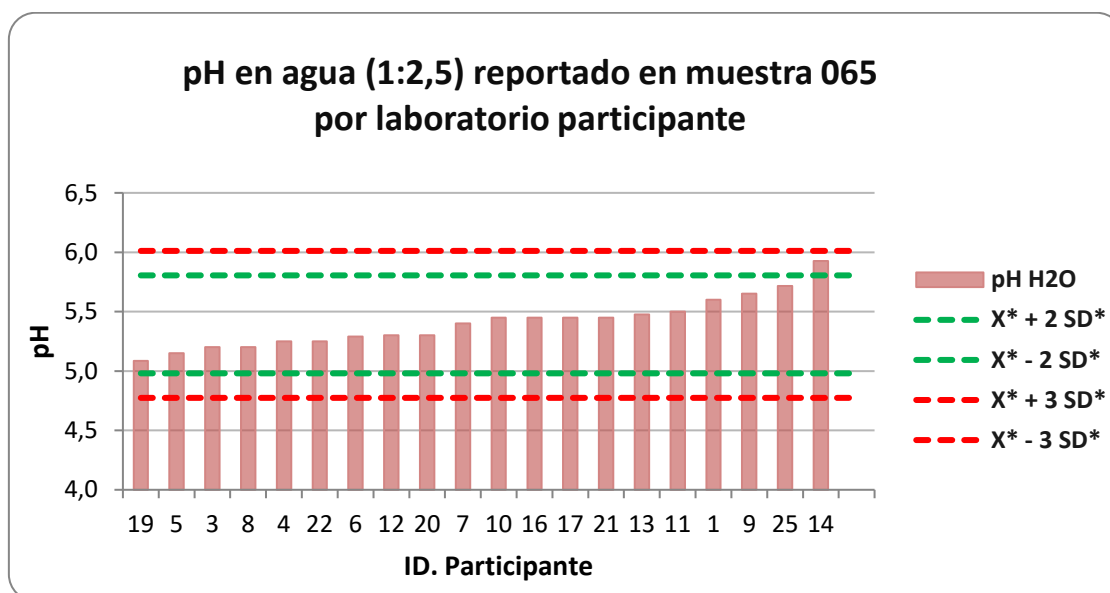
$$x_i^* = \begin{cases} x^* - S, & \text{si } x_i < x^* - S \\ x^* + S, & \text{si } x_i > x^* + S \\ x_i, & \text{si las dos condiciones anteriores se cumplen} \end{cases}$$

Calcular los nuevos valores de x^* y s^* de la siguiente manera:

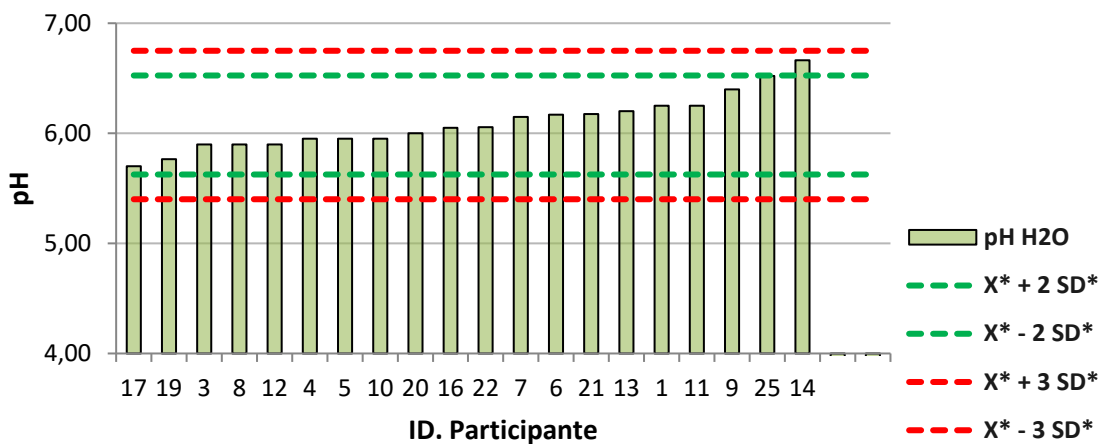
$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\frac{\sum (x_i^* - x^*)^2}{(p-1)}}$$

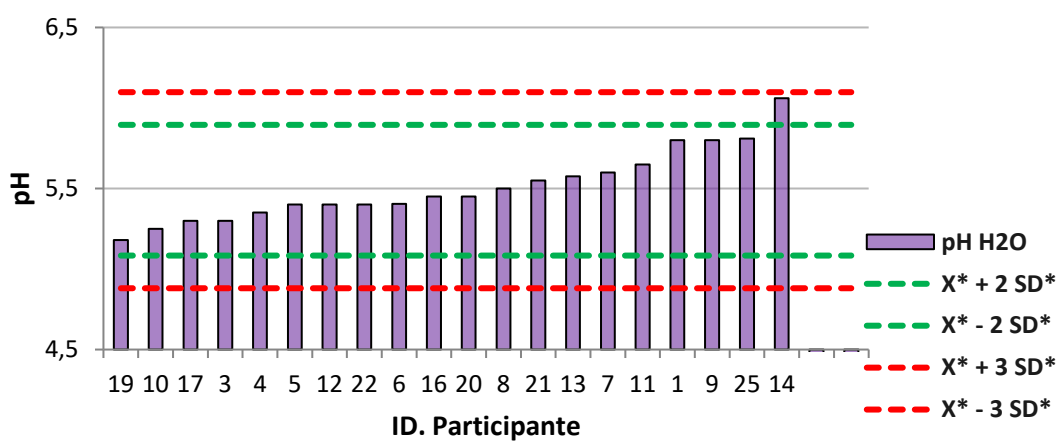
ANEXO 2: Gráficos para cada técnica, presentando el valor promedio de las determinaciones por participante, y sus rangos de datos satisfactorios, establecidos siguiendo metodología descrita en punto 5.1.



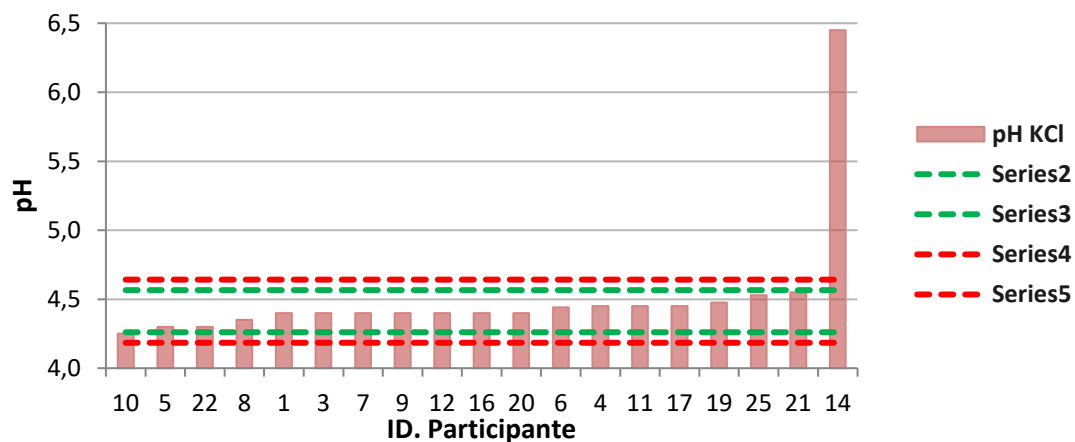
pH en agua (1:2,5) reportado en muestra 067 por laboratorio participante



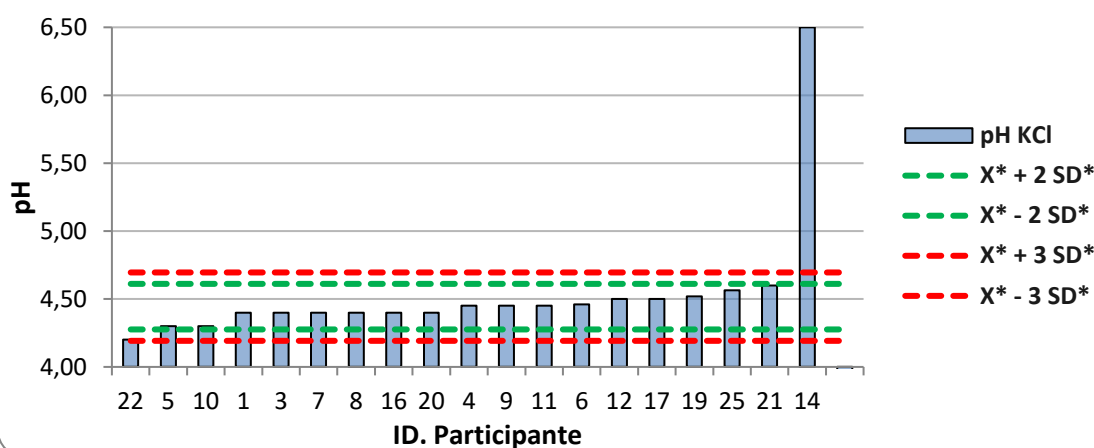
pH en agua (1:2,5) reportado en muestra 068 según laboratorio participante



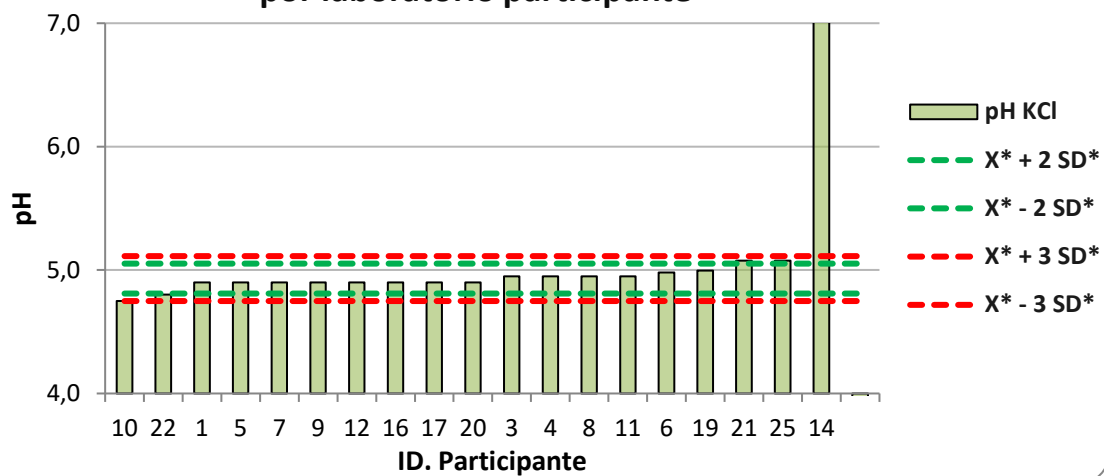
pH en KCl (1:2,5) reportado en muestra 065 por laboratorio participante



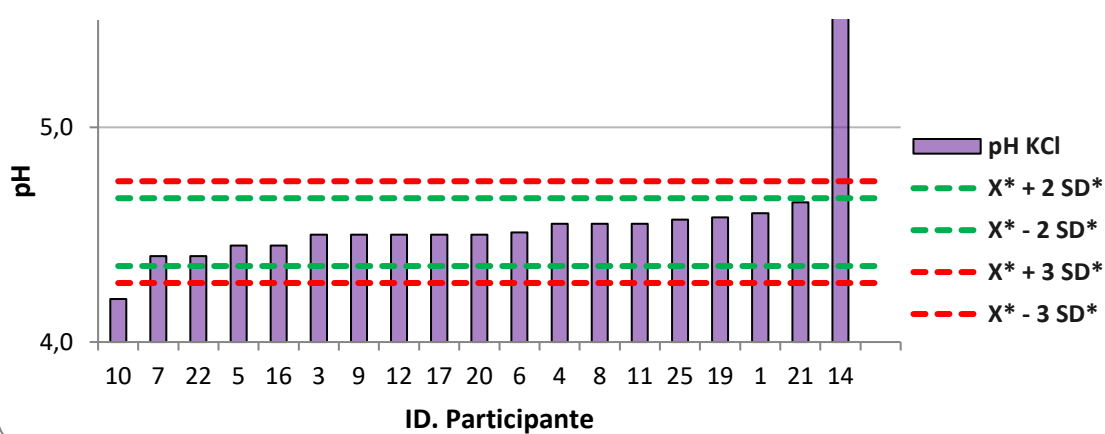
pH en KCl (1:2,5) reportado en muestra 066 por laboratorio participante



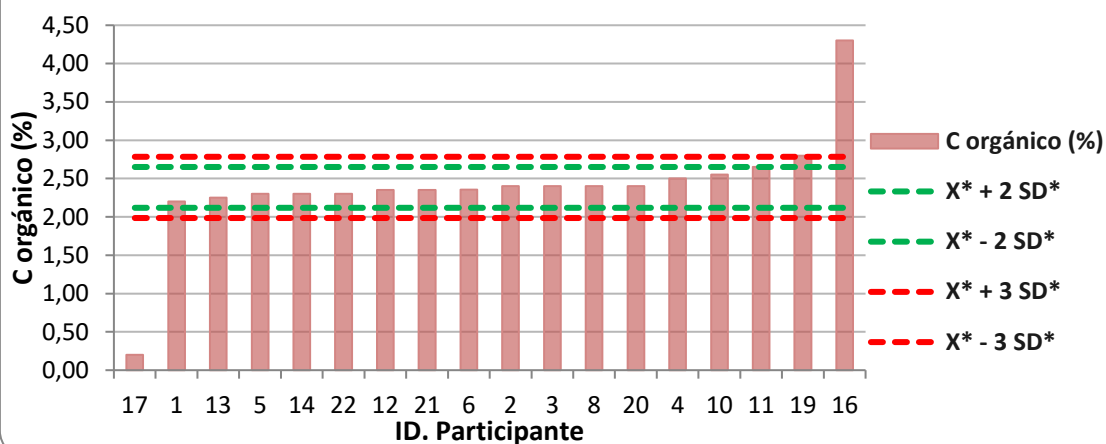
pH en KCl (1:2,5) reportado en muestra 067 por laboratorio participante



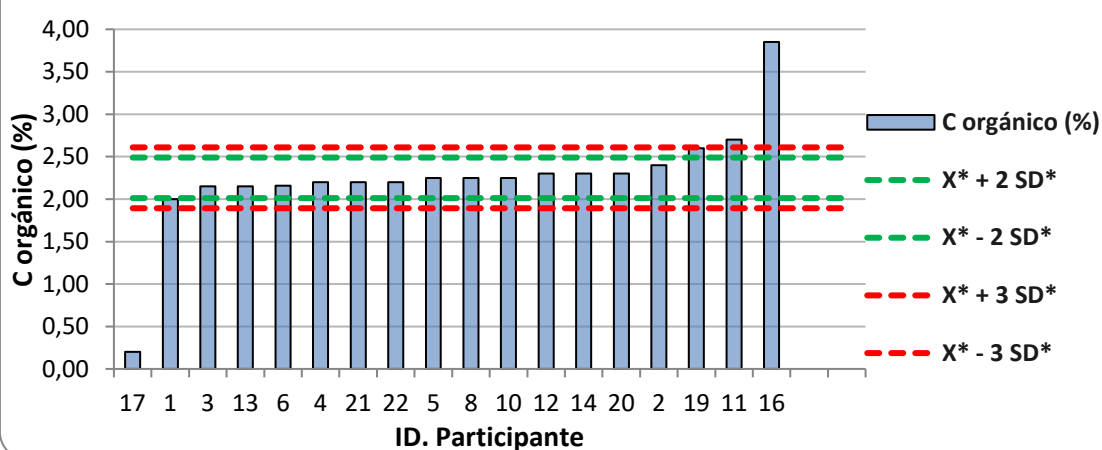
pH en KCl (1:2,5) reportado en muestra 068 según laboratorio participante



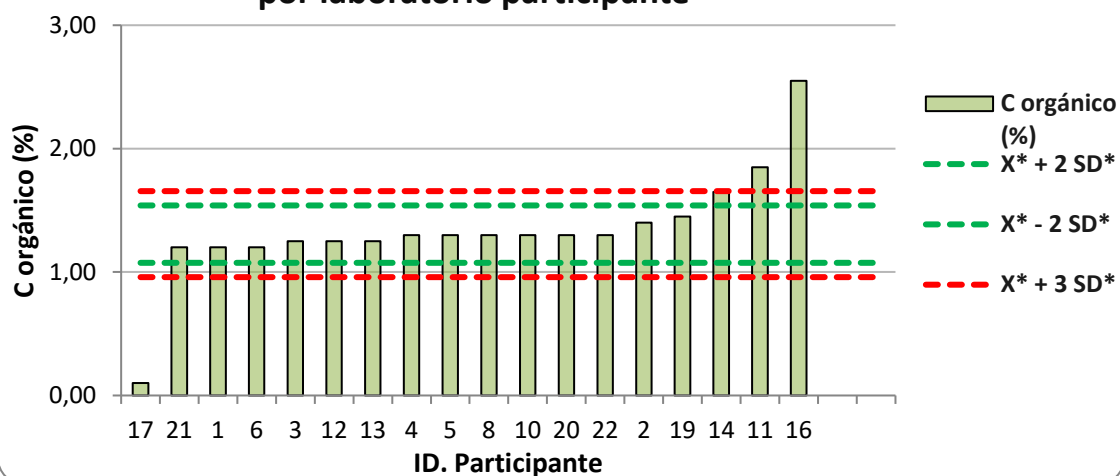
C orgánico (%) reportado en muestra 065 por laboratorio participante



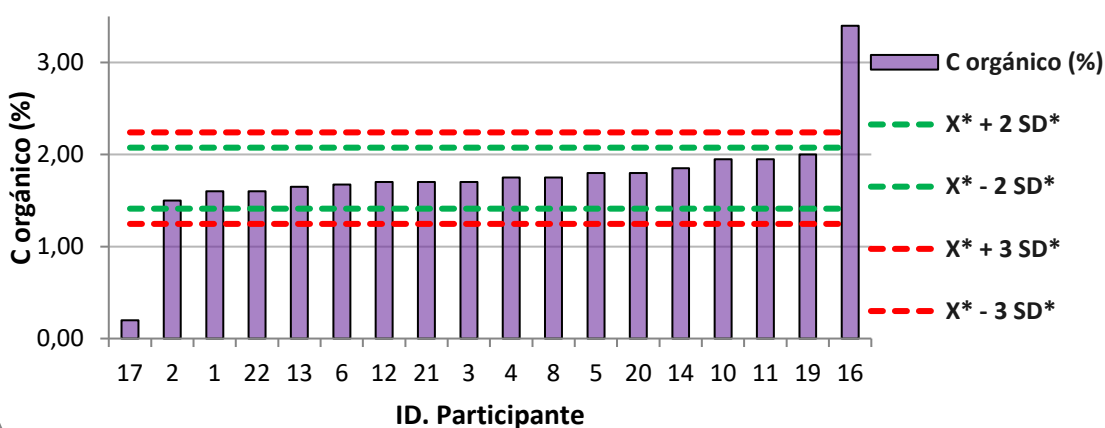
C orgánico (%) reportado en muestra 066 por laboratorio participante



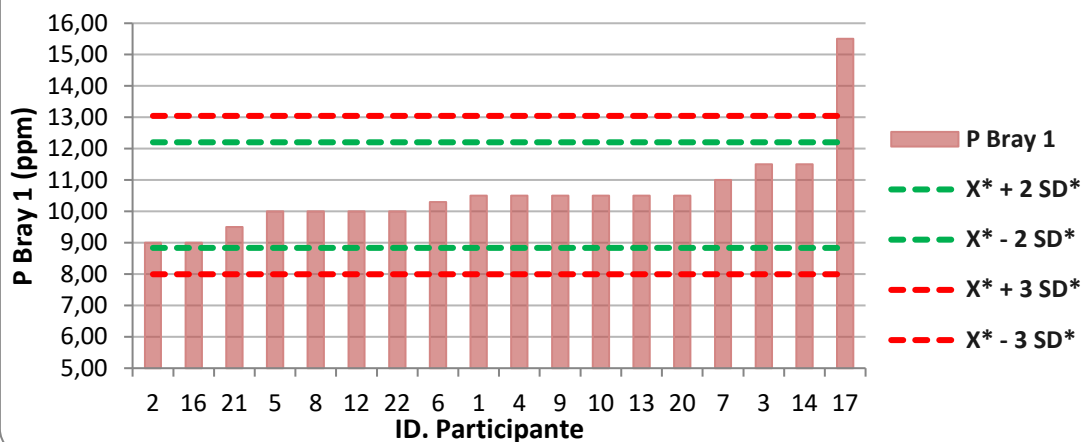
C orgánico (%) reportado en muestra 067 por laboratorio participante



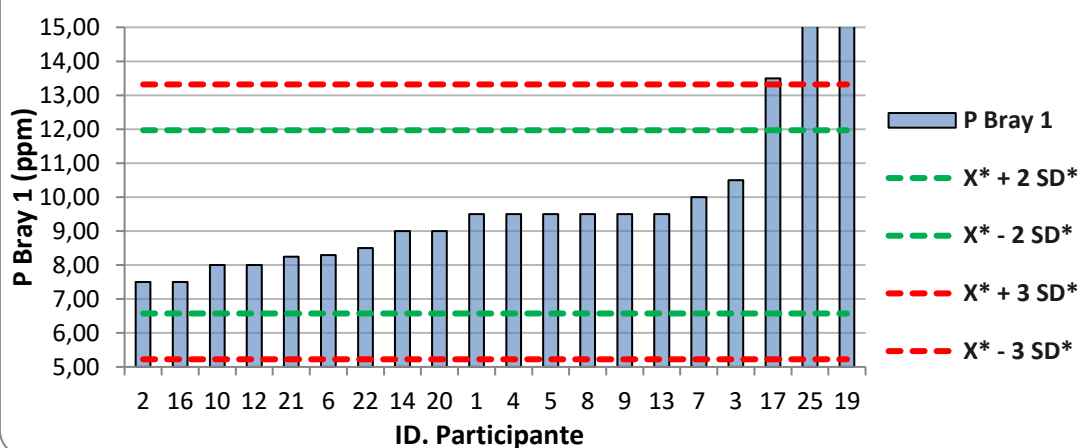
C orgánico (%) reportado en muestra 068 según laboratorio participante



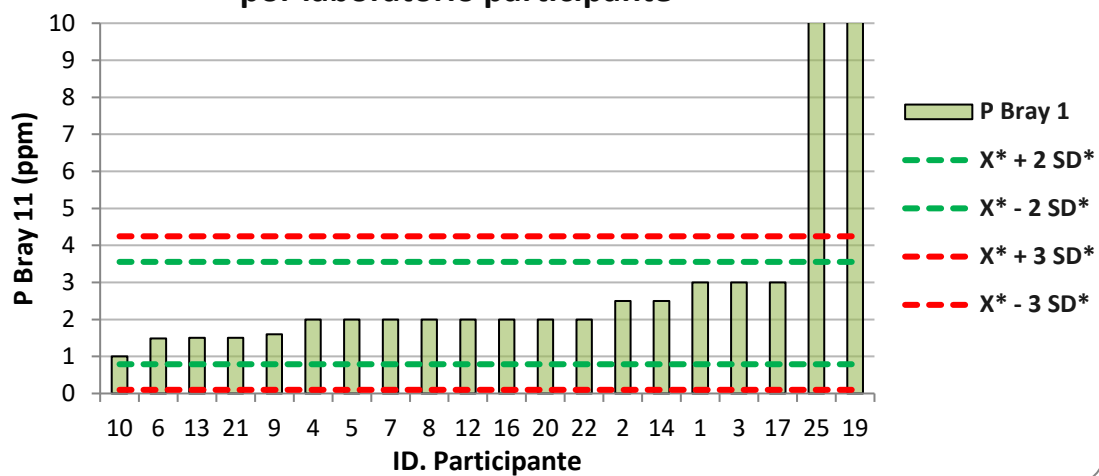
P Bray 1 (ppm) reportado en muestra 065 por laboratorio participante



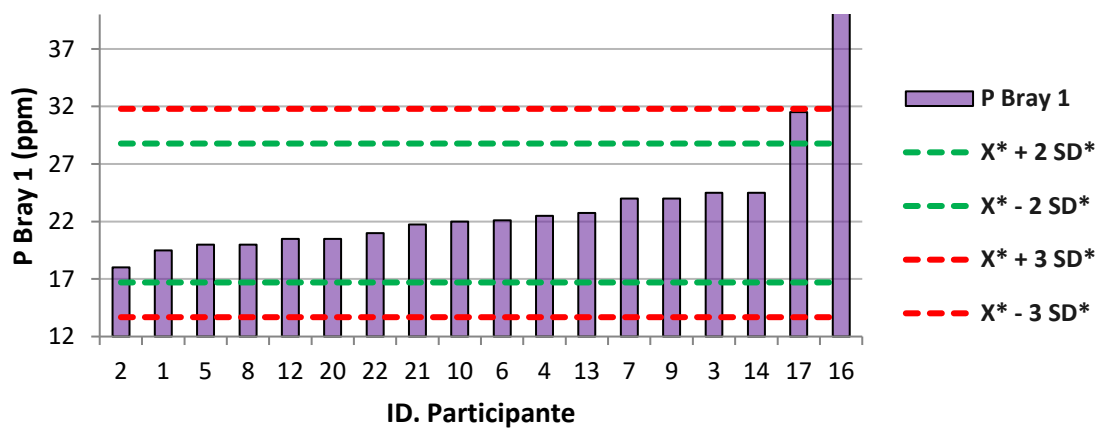
P Bray 1 (ppm) reportado en muestra 066 por laboratorio participante



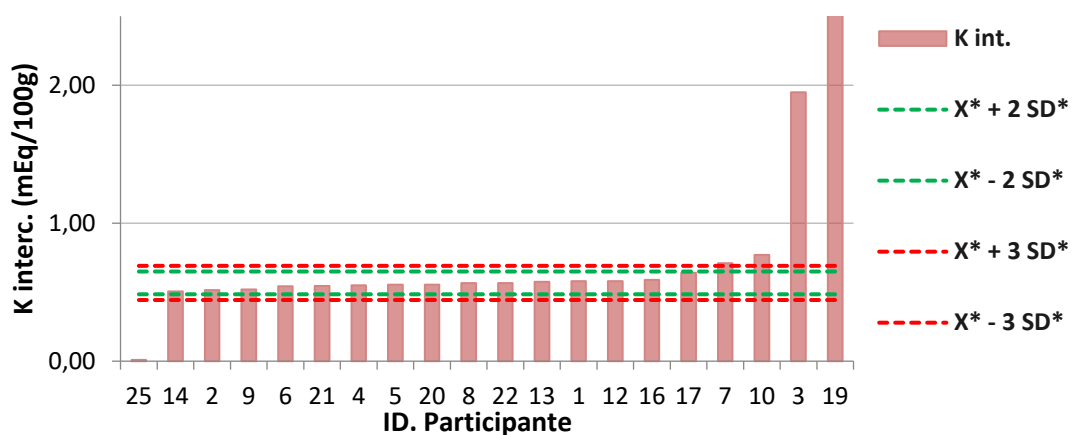
P Bray 1 (ppm) reportado en muestra 067 por laboratorio participante



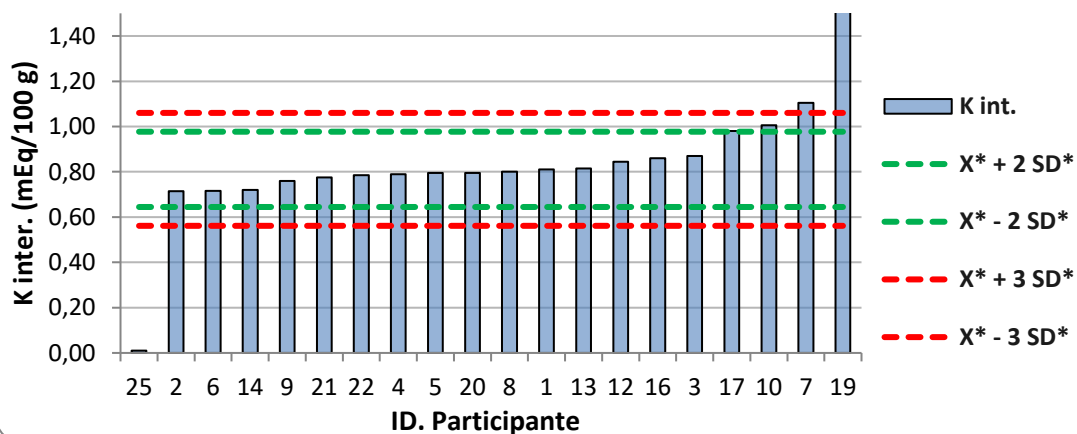
P Bray 1 (ppm) reportado en muestra 068 según laboratorio participante



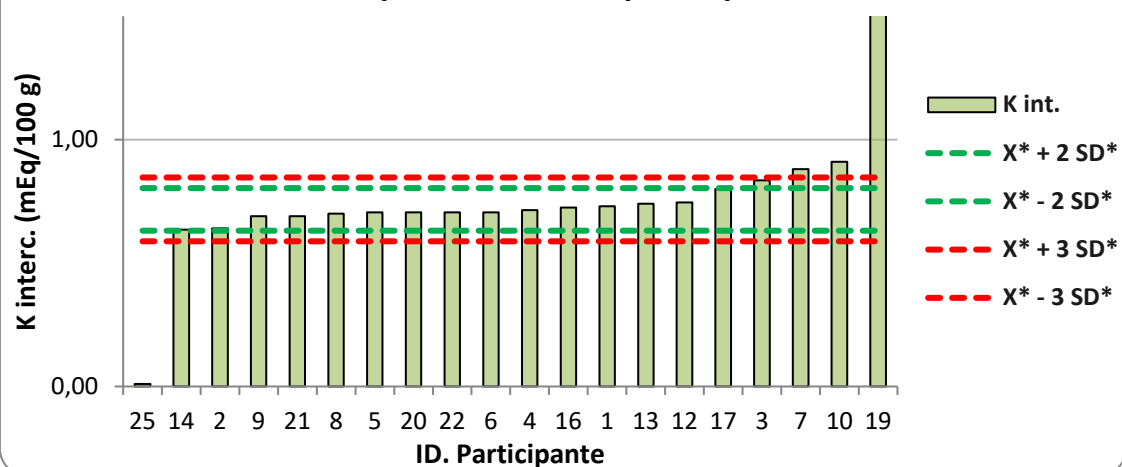
K intercambiable (mEq/ 100 g) reportado en muestra 065 por laboratorio participante



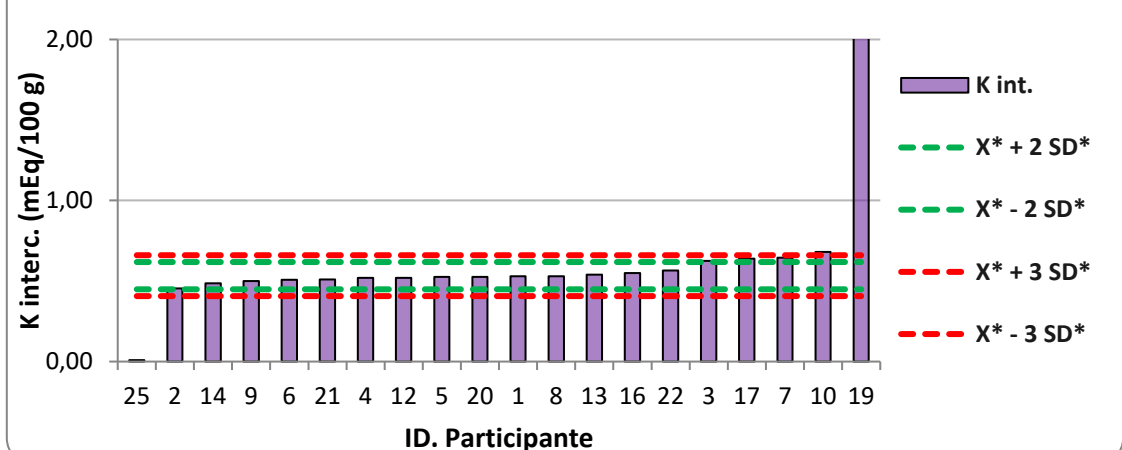
K intercambiable (mEq/100 g) reportado en muestra 066 por laboratorio participante



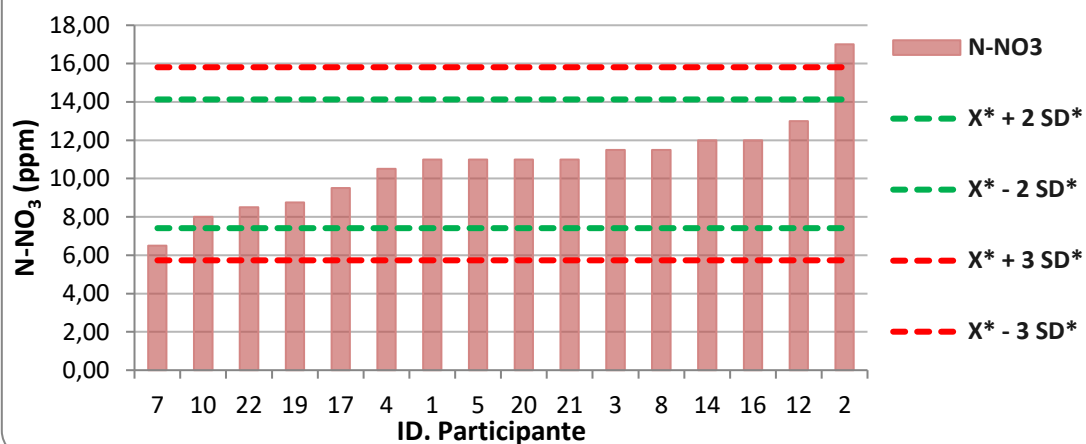
K intercambiable (mEq/100 g) reportado en muestra 067 por laboratorio participante



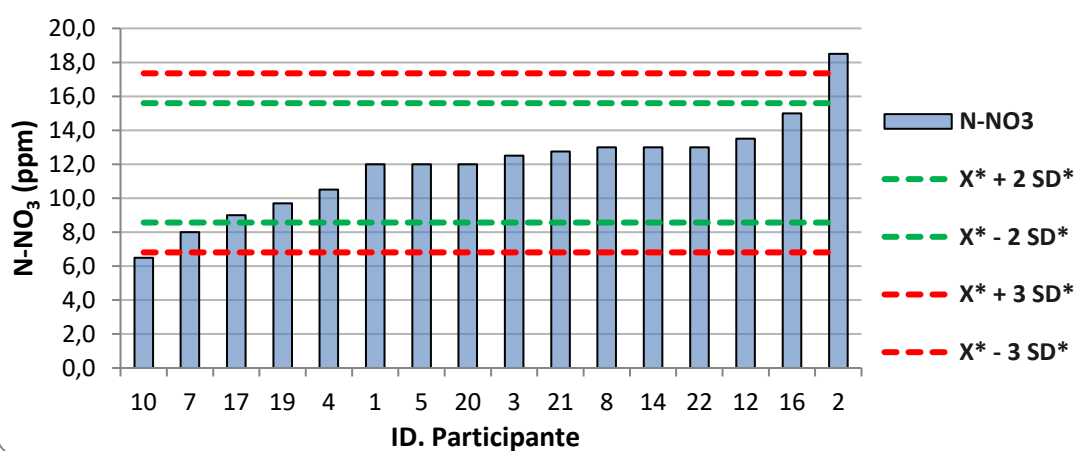
K intercambiable (mEq/100 g) reportado en muestra 068 según laboratorio participante



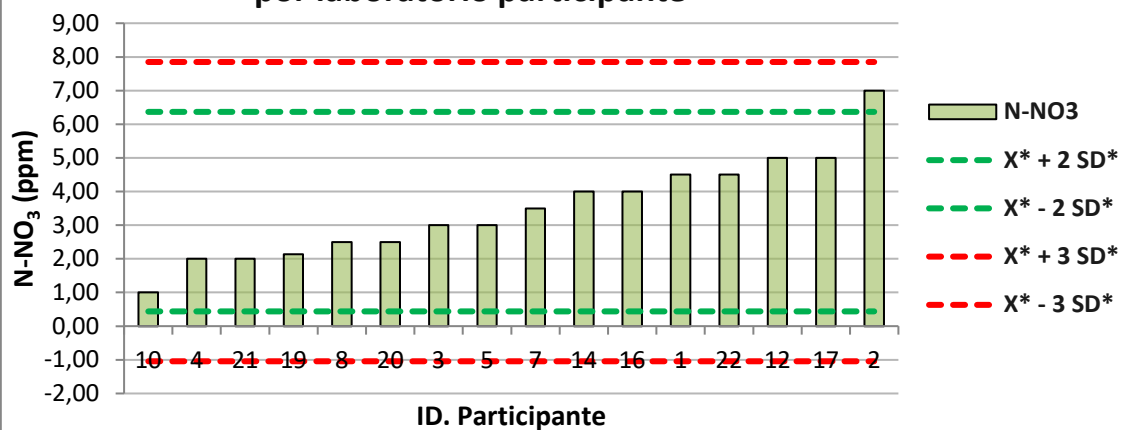
N-NO₃ (ppm) reportado en muestra 065 por laboratorio participante



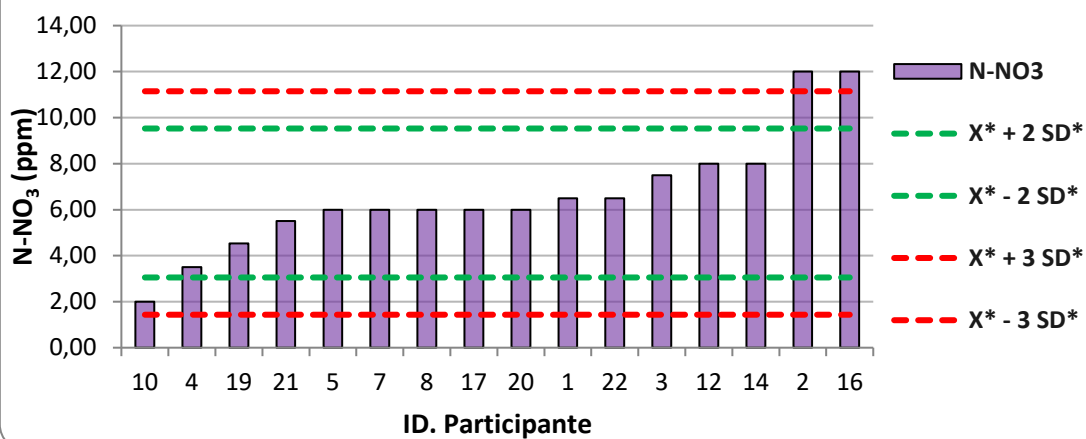
N-NO₃ (ppm) reportado en muestra 066 por laboratorio participante



N-NO₃ (ppm) reportado en muestra 067 por laboratorio participante



N-NO₃ (ppm) reportado en muestra 068 según laboratorio participante



ANEXO 3: Cuadro de Z-score para cada laboratorio por técnica y por muestra.

ID. Lab.	pH agua				pH KCl				C org. %			
	Muestra				Muestra				Muestra			
	065	066	067	068	065	066	067	068	065	066	067	068
1	1,0	1,3	0,8	1,5	-0,2	-0,5	-0,5	1,1	-1,4	-2,1	-0,9	-0,9
2	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	0,1	1,2	0,8	-1,5
3	-0,9	-1,0	-0,8	-0,9	-0,2	-0,5	0,3	-0,2	0,1	-0,8	-0,5	-0,3
4	-0,7	-0,5	-0,6	-0,7	0,5	0,1	0,3	0,5	0,9	-0,4	-0,1	0,0
5	-1,2	-1,0	-0,6	-0,4	-1,5	-1,7	-0,5	-0,8	-0,6	0,0	-0,1	0,3
6	-0,5	0,0	0,4	-0,4	0,4	0,2	0,8	0,0	-0,2	-0,8	-0,9	-0,4
7	0,0	0,2	0,3	0,5	-0,2	-0,5	-0,5	-1,4	sd	sd	sd	sd
8	-0,9	-0,3	-0,8	0,1	-0,8	-0,5	0,3	0,5	0,1	0,0	-0,1	0,0
9	1,2	1,8	1,4	1,5	-0,2	0,1	-0,5	-0,2	sd	sd	sd	sd
10	0,3	-0,3	-0,6	-1,2	-2,1	-1,7	-3,0	-3,9	1,2	0,0	-0,1	1,2
11	0,5	0,5	0,8	0,8	0,5	0,1	0,3	0,5	2,0	3,8	4,7	1,2
12	-0,4	-0,8	-0,8	-0,4	-0,2	0,7	-0,5	-0,2	-0,3	0,4	-0,5	-0,3
13	0,4	0,6	0,6	0,4	sd	sd	sd	sd	-1,0	-0,8	-0,5	-0,6
14	2,6	3,1	2,6	2,8	26,7	24,5	35,8	27,7	-0,6	0,4	2,9	0,6
16	0,3	-0,3	-0,1	-0,2	-0,2	-0,5	-0,5	-0,8	14,4	13,4	10,7	10,0
17	0,3	0,2	-1,7	-0,9	0,5	0,7	-0,5	-0,2	-16,4	-17,2	-10,4	-9,3
19	-1,5	-1,2	-1,4	-1,5	0,8	0,9	1,1	0,9	3,1	2,9	1,2	1,6
20	-0,4	-0,3	-0,3	-0,2	-0,2	-0,5	-0,5	-0,2	0,1	0,4	-0,1	0,3
21	0,3	0,5	0,4	0,3	1,8	1,9	2,4	1,7	-0,3	-0,4	-0,9	-0,3
22	-0,7	-1,6	-0,1	-0,4	-1,5	-2,9	-2,2	-1,4	-0,6	-0,4	-0,1	-0,9
25	1,6	2,3	2,0	1,6	1,5	1,4	2,4	0,7	sd	sd	sd	sd

ID. Lab.	P Bray 1				K interc.				NO3			
	Muestra				Muestra				Muestra			
	065	066	067	068	065	066	067	068	065	066	067	068
1	0,0	0,2	1,2	-1,1	0,3	0,0	0,3	-0,1	0,1	0,0	0,7	0,1
2	-1,8	-1,3	0,5	-1,6	-1,3	-1,2	-1,8	-1,9	3,7	3,7	2,4	3,5
3	1,2	0,9	1,2	0,6	33,5	0,7	2,7	2,2	0,4	0,2	-0,3	0,7
4	0,0	0,2	-0,2	-0,1	-0,4	-0,3	-0,1	-0,3	-0,2	-0,9	-0,9	-1,7
5	-0,6	0,2	-0,2	-0,9	-0,3	-0,2	-0,3	-0,2	0,1	0,0	-0,3	-0,2
6	-0,3	-0,7	-1,0	-0,2	-0,6	-1,1	-0,3	-0,6	sd	sd	sd	sd
7	0,6	0,5	-0,2	0,4	3,5	3,5	3,8	2,6	-2,5	-2,3	0,1	-0,2
8	-0,6	0,2	-0,2	-0,9	-0,1	-0,1	-0,4	-0,1	0,4	0,5	-0,6	-0,2
9	0,0	0,2	-0,8	0,4	-1,1	-0,6	-0,6	-0,8	sd	sd	sd	sd
10	0,0	-0,9	-1,7	-0,2	4,9	2,3	4,5	3,5	-1,6	-3,2	-1,6	-2,6
11	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd
12	-0,6	-0,9	-0,2	-0,7	0,3	0,4	0,6	-0,3	1,3	0,8	1,1	1,1
13	0,0	0,2	-1,0	0,0	0,2	0,0	0,5	0,2	sd	sd	sd	sd
14	1,2	-0,2	0,5	0,6	-1,5	-1,1	-1,9	-1,1	0,7	0,5	0,4	1,1
16	-1,8	-1,3	-0,2	6,2	0,5	0,6	0,2	0,4	0,7	1,7	0,4	3,5
17	5,9	3,1	1,2	2,9	1,8	2,0	1,9	2,5	-0,8	-1,8	1,1	-0,2
19	168,1	101,0	54,0	84,1	119,6	84,1	119,7	101,9	-1,2	-1,4	-0,9	-1,1
20	0,0	-0,2	-0,2	-0,7	-0,3	-0,2	-0,3	-0,2	0,1	0,0	-0,6	-0,2
21	-1,2	-0,8	-1,0	-0,3	-0,5	-0,4	-0,6	-0,6	0,1	0,4	-0,9	-0,5
22	-0,6	-0,6	-0,2	-0,6	-0,1	-0,3	-0,3	0,7	-1,4	0,5	0,7	0,1
25	60,9	28,9	16,1	31,6	-13,5	-9,6	-16,4	-12,4	sd	sd	sd	sd