

Evaluación de la calidad de la medición de carbono total en suelo mediante ensayo de intercomparación

Quality evaluation of the measurement of total carbon in soil by an inter-comparison assay

Armando Guerrero Peña¹, Aarón Jarquín Sánchez^{2‡}, Jorge D. Etchevers Barra³, Irma J. González Acuña⁴, Lorena del C. Hernández Nataren⁵, José A. Cueto Wong⁶, Aurelio Báez Pérez⁷, Claudia I. Hidalgo Moreno³, Miguel A. López Anaya⁸ y Margarita Martínez Vargas⁹

¹ Laboratorio agroindustrial de suelos y plantas, COLPOS Campus Tabasco. Periférico Carlos A. Molina km 3.5. 86500 Cárdenas, Tabasco, México.

² Laboratorio de Biogeoquímica, ECOSUR. Carretera Villahermosa a Reforma km 15.5, Ranchería El Guineo 2ª secc. 86280 Villahermosa, Tabasco, México.

[‡] Autor para correspondencia (ajarquin@ecosur.mx)

³ Laboratorio de Fertilidad de Suelos y Química Ambiental, COLPOS Campus Montecillo. Carretera México-Texcoco km 36.5. Montecillo. 56230 Texcoco, Estado de México, México.

⁴ Laboratorio de fertilidad de suelo y nutrición vegetal, INIFAP-CIRPAC, CE Santiago I. Entronque Carretera Internacional México-Nogales km 6. 63300 Santiago Ixcuintla, Nayarit, México.

⁵ Departamento de Ciências do Solo: Fertilidade e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Lavras. Caixa Postal 3037. CEP 37200-000 Lavras, MG, Brasil.

⁶ Instituto Nacional de Investigaciones Forestales y Agropecuarias y Pesqueras, CE La Laguna. Blvd. José Santos Valdés no. 1200 pte. 27440 Matamoros, Coahuila, México.

⁷ Instituto Nacional de Investigaciones Forestales y Agropecuarias y Pesqueras. Carretera Celaya-San Miguel de Allende km 6.5. 38010 Celaya, Gto., México.

⁸ Laboratorio de suelos y plantas, ECOSUR. Periférico sur s/n, María Auxiliadora. 29290 San Cristóbal de las Casas, Chiapas, México.

⁹ Laboratorio de análisis de materiales, INEGI. Av. Héroe de Nacozari sur no. 2301, Frac. Jardines del Parque. 20276 Aguascalientes, Aguascalientes, México.

RESUMEN

La Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006, establece que los laboratorios deben tener procedimientos de control de calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y las calibraciones, dicho seguimiento debe ser planificado y revisado con: a) el uso regular de materiales de referencia certificados o un control de calidad interno de referencia secundarios; b) la participación en comparaciones interlaboratorios o programa de ensayos de aptitud; c) la repetición de ensayos o calibraciones utilizando el mismo método o métodos diferentes; d) la repetición del ensayo o de la calibración de los objetos determinados; e) la correlación de los resultados para diferentes características de un material de referencia certificado MRC. La evaluación de la calidad de los resultados de los ocho laboratorios de la Red de Laboratorios para el Análisis, Uso, Conservación y Manejo del Suelo (REDLABS) incluyó los elementos de los incisos a), b), c) y d); con objeto de comprobar

la hipótesis de que los laboratorios emiten resultados repetibles, reproducibles y sin sesgo. En el presente trabajo fueron utilizados analizadores elementales de diferentes marcas, para la medición de carbono total del suelo. En el Ejercicio de Intercomparación, se incluyó un material de referencia certificado. Con las muestras del ejercicio de intercomparación fue evaluada la repetibilidad y reproducibilidad de los análisis de carbono; mientras que con el MRC fue calificada la precisión de los análisis de cada laboratorio. Los resultados obtenidos indican que los laboratorios presentan repetibilidad en sus análisis; que no existen diferencias estadísticas en los resultados, es decir existe reproducibilidad al evaluarlos mediante un ejercicio de intercomparación y, finalmente los datos emitidos por los laboratorios no presentaron sesgo cuando fueron evaluados con un material de referencia certificado.

Palabras clave: análisis de suelo, carbono total, control de calidad, interlaboratorios, suelo.

Cita recomendada:

Guerrero Peña, A., A. Jarquín Sánchez, J. D. Etchevers Barra, I. J. González Acuña, L. C. Hernández Nataren, J. A. Cueto Wong, A. Báez Pérez, C. I. Hidalgo Moreno, M. A. López Anaya y M. Martínez Vargas. 2019. Evaluación de la calidad de la medición de carbono total en suelo mediante ensayo de intercomparación. *Terra Latinoamericana* 37: 273-277.

DOI: <https://doi.org/10.28940/terra.v37i3.377>

Recibido: 13 de diciembre de 2017.

Aceptado: 31 de octubre de 2018.

Publicado en *Terra Latinoamericana* 37: 273-277.

SUMMARY

The Mexican regulation NMX-EC-17025-IMNC-2006, establishes that laboratories must have quality control procedures to monitor the validity of tests and calibrations, such monitoring must be planned and reviewed with: a) the regular use of certified reference materials or internal quality control of secondary references; b) participation in inter-laboratory comparisons or a proficiency testing program; c) the repetition of tests or calibrations using the same method or different methods; d) the repetition of the test or the calibration of determined objects; e) the correlation of results for different characteristics of a reference material certified by MRC. The quality evaluation of results from the eight laboratories of the Laboratory Network for Analysis, Use, Conservation and Management of Soil (REDLABS) included the elements of sections a), b), c), and d) in order to verify the hypothesis that laboratories emit repeatable, reproducible and unbiased results. In our study, elemental analyzers of different brands were used to measure the total carbon of soil. A certified reference material was included in the Inter-comparison Practice. Repeatability and reproducibility of the carbon analyzes were evaluated with samples from the inter-comparison practice; the precision of analyzes from each laboratory was qualified with MRC. The results obtained indicate that the laboratories show repeatability in their analyzes with no statistical differences, *i.e.* reproducibility is detected by inter-comparison. The data issued by the laboratories were unbiased according to their evaluation with certified reference material.

Index words: *interlaboratories, quality control, soil analysis, soil, total carbon.*

INTRODUCCIÓN

Los estudios de carbono en suelo son necesarios para estimar los almacenes y la dinámica de este elemento en ecosistemas templados (Galicía *et al.*, 2016), tropicales (Campo *et al.*, 2016), áridos y semiáridos (Montaño *et al.*, 2016) y manglares (Herrera *et al.*, 2016); así como para evaluar el impacto que tienen las políticas públicas (plantaciones forestales maderables, labranza de conservación, sistemas de cultivo intercalado con árboles frutales, sistemas silvopastoriles en la selva, bosques con plan de manejo forestal, plantaciones

forestales, etc.) en el carbono edáfico (Covaleda *et al.*, 2016). Debido a la relevancia que tienen los resultados de los contenidos de carbono del suelo emitidos por los laboratorios, es necesario el aseguramiento de la calidad en el proceso analítico completo para que el dato sea válido (Hayes, 1996, Llauradó, 2001).

El aseguramiento de la calidad de los laboratorios que analizan los contenidos de carbono del suelo con técnicas “environmentally friendly” o amigables con el medio ambiente (analizadores elementales para C, N, O, H, S, espectroscopia de infrarrojo, etc.) conlleva realizar ejercicios de intercomparación, el uso de materiales de referencia certificados (MRC), así como un sistema de gestión interno de la calidad, en cada laboratorio. Con estas acciones es posible cuantificar el grado de precisión, repetibilidad, y de reproducibilidad, así como la veracidad del resultado; establecidos en las Normas Mexicanas NMX-EC-043-1-IMNC-2005 (IMNC, 2006), NMX-CH-5725-1-IMNC-2006 (IMNC, 2006), y la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 (IMNC, 2006) para fines de acreditación. En el presente estudio fue evaluada la calidad de los resultados del análisis de carbono que emite la Red de Laboratorios para el Análisis, Uso, Conservación y Manejo del Suelo” (REDLABS) mediante un ejercicio de intercomparación y una muestra de referencia certificada; con objeto de comprobar la hipótesis de que los laboratorios emiten resultados repetibles, reproducibles y sin sesgo.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente trabajo participaron ocho laboratorios, que conforman “REDLABS”, en el ejercicio de intercomparación organizado por el Programa de Calidad e Intercomparación de Análisis de Suelo y Planta (ISP) de la Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo. El ejercicio consistió en evaluar la repetibilidad, reproducibilidad y la veracidad en el análisis de carbono mediante el método analítico establecido con analizadores elementales (modelo FLASH 2000, marca THERMO FISHER SCIENTIFIC, país de origen Alemania; modelo TRUSPEC CN, marca LECO CORPORATION, país de origen estados Unidos; modelo TOC 5000, y marca SHIMADZU, país de origen Japón).

En el ejercicio de intercomparación fueron incluidos tres muestras de control de calidad (MCC) de suelos (ISP-C1, ISP-C2 e ISP-C3) y el uso de un material de

referencia certificado (MRC), este fue preparado por Thermo Fisher Scientific, Hanna-Kunath-Str. 11,28199 de Bremen, Alemania, Con número de producto 338 400 25 y número de certificado 133317 (01/10/2015). Cada laboratorio midió con su analizador elemental cinco veces cada MCC intercomparado y cinco veces el MRC. Con los MCCs del ISP fue evaluada la repetibilidad y reproducibilidad de la medición del carbono. Y con el MRC fue medida la veracidad de la medición de carbono, en cada laboratorio.

Las medidas utilizadas para evaluar el desempeño de los laboratorios en el ensayo de aptitud fueron los estadísticos establecidos en la Norma Mexicana NMX-EC-043-1-IMNC-2005 (IMNC, 2006) y por Montgomery (2011). Para los MCCs del ISP, el valor asignado, \bar{X} , fue definido por consenso de los resultados de los laboratorios. Los estadísticos son:

a) para la repetibilidad fue utilizado el coeficiente de variación (CV) o desviación estándar relativa $CV = (\frac{DE}{\bar{X}}) * 100$ (Pérez, 2002) y considerando como criterio un $CV < 2.00$ (calculado con la ecuación de Horwitz (Thompson y Lowthian (1995) para un valor de carbono del 1.00 %);

b) para la reproducibilidad fue utilizado el z-score, considerando los siguientes criterios: Si $|z| \leq 2$ es satisfactorio, $2 < |z| \leq 3$ es cuestionable y Si $|z| \geq 3$ no es satisfactorio.

$$z\text{-score} = \left(\frac{X_i}{\bar{X}} \right) / S \quad (1)$$

en el cuál:

X_i = valor obtenido por el laboratorio participante.

\bar{X} = media de la población.

S = desviación estándar de la población.

c) y para la veracidad fue utilizado una prueba de t de Student,

$$t_0 = \left[\frac{\bar{X} - \mu_0}{S/\sqrt{n}} \right] \quad (2)$$

En la cual se rechaza

$$H_0: \mu_0 = \bar{X}, \text{ si } |t_0| > t_{\alpha/2, n-1}. \quad (3)$$

\bar{X} = promedio de las cinco repeticiones.

μ_0 = valor de referencia del MRC.

S = desviación estándar de la población.

n = número de repeticiones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los Cuadros 1, 2 y 3 son presentados los resultados de las pruebas de repetibilidad y en las Figuras 1, 2 y 3 los valores de z, del análisis de carbono en suelo con el analizador elemental. Los ocho laboratorios presentan en promedio resultados satisfactorios. En los tres MCCs intercomparados, los laboratorios obtuvieron coeficientes de variación menores a dos, que fue el valor del CV estimado con la ecuación de Horwitz (Thompson y Lowthian, 1995). Con lo cual se demuestra repetibilidad en el análisis de carbono total.

Cuadro 1. Evaluación de la repetibilidad en el análisis de carbono total para el MCC ISP-C1.

Table 1. Evaluation of repeatability in total carbon analysis with MCC ISP-C1.

Laboratorio	Promedio	Desv Est	CV
	%		%
ISP2016-L1	3.11	0.01	0.28
ISP2016-L2	2.94	0.06	2.02
ISP2016-L3	3.35	0.02	0.62
ISP2016-L4	3.21	0.04	1.1
ISP2016-L5	3.15	0.02	0.54
ISP2016-L6	2.75	0.05	1.79
ISP2016-L7	3.18	0.02	0.76
ISP2016-L8	2.75	0.05	1.79

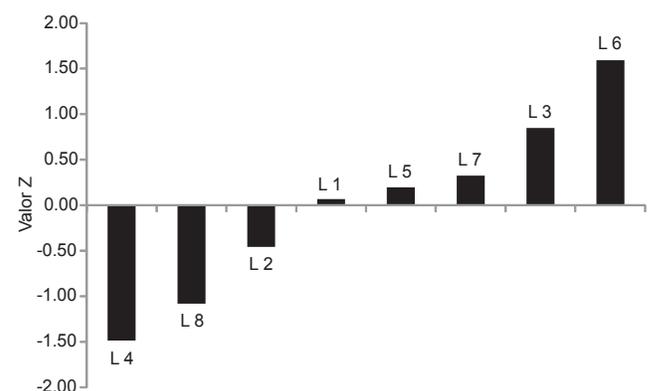


Figura 1. Valor z de los laboratorios participantes en el ejercicio de intercomparación de carbono total en suelo, muestra ISP-C1.
Figure 1. Z-value for each laboratory in the inter-comparison practice of total carbon in soil, sample ISP-C1.

Cuadro 2. Evaluación de la repetibilidad en el análisis de carbono total con el MCC ISP-C2.

Table 2. Evaluation of repeatability in total carbon analysis with MCC ISP-C2.

Laboratorio	Promedio	Desv Est	CV
	%		%
ISP2016-L1	1.07	0.01	1.14
ISP2016-L2	1.06	0.02	2.07
ISP2016-L3	1.26	0.01	1.07
ISP2016-L4	1.25	0.00	0.36
ISP2016-L5	1.21	0.00	0.41
ISP2016-L6	1.06	0.02	1.43
ISP2016-L7	1.27	0.03	2.64
ISP2016-L8	1.06	0.022	1.43

Los valores de z (Figuras 1, 2 y 3) en el MCC ISP-C1, ISP-C2 e ISP-C3 fueron en un promedio redondeado a un decimal, 0.0, -0.1 y -0.1, respectivamente; los cuales son menores a 2, siendo este un resultado satisfactorio con base a lo establecido en la NMX-CH-165-IMNC-2008 (IMNC, 2008). Merchel y Bremser (2005) mencionan que la buena calidad de los laboratorios disminuye la variabilidad, lo cual permitirá que estos no presenten diferencias significativas en los programas de intercomparación.

En el Cuadro 4 son presentados los resultados de la prueba de veracidad. Con base en los resultados de la prueba de t_0 del análisis del MRC podemos afirmar

Cuadro 3. Evaluación de la repetibilidad en el análisis de carbono total con el MCC ISP-C3.

Table 3. Evaluation of repeatability in total carbon analysis with MCC ISP-C3.

Laboratorio	Promedio	Desv Est	CV
	%		%
ISP2016-L1	2.05	0.01	0.34
ISP2016-L2	2.00	0.02	1.24
ISP2016-L3	2.23	0.02	0.74
ISP2016-L4	2.18	0.00	0.05
ISP2016-L5	2.15	0.01	0.58
ISP2016-L6	1.91	0.02	0.91
ISP2016-L7	1.91	0.017	0.907

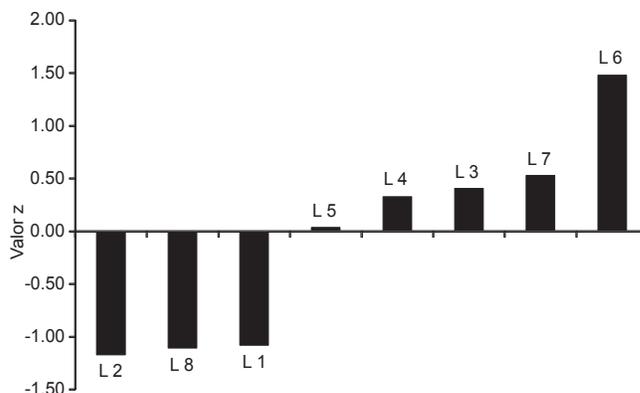


Figura 2. Valor z de los laboratorios participantes en el ejercicio de intercomparación de carbono total en suelo, muestra ISP-C2.
Figure 2. Z-value for each laboratory in the inter-comparison practice of total carbon in soil, sample ISP-C2.

que los laboratorios de la Red obtienen resultados precisos; lo anterior, es debido a que $|t_0| < t_{\alpha/2, n-1}$, con un $\alpha = 0.01$. $|t_0| = 0.26 < 2.776$. Esto significa que no fue posible demostrar diferencias estadísticas entre el valor de referencia y el valor asignado al material de referencia; por ejemplo, en el caso del laboratorio L7 el MRC tiene un valor de 2.51 % de carbono total y una incertidumbre de 0.0067. Esto es similar a lo reportados por otros ejercicios de intercomparación, donde indican que los laboratorios trabajan con calidad suficiente para no presentar elevada heterogeneidad (Belli *et al.*, 2009).

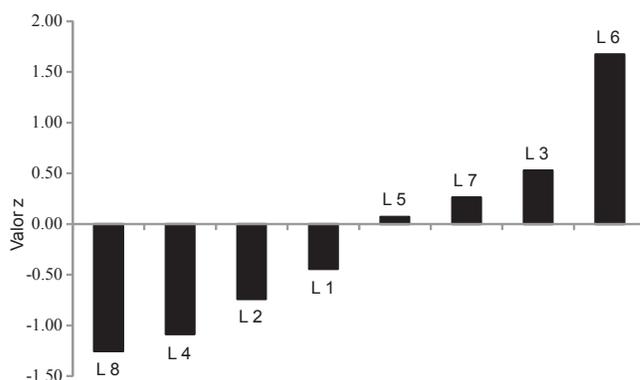


Figura 3. Valor z de los laboratorios participantes en el ejercicio de intercomparación de carbono total en suelo, muestra ISP-C3.
Figure 3. Z-value for each laboratory in the inter-comparison practice of total carbon in soil, sample ISP-C3.

Cuadro 4. Resultados de la prueba de veracidad en el análisis de carbono total mediante analizadores elementales.
Table 4. Veracity test in the total carbon analysis using elemental analyzers.

	Laboratorio							
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
Promedio	2.318	2.276	2.292	2.317	2.2367	2.51	2.317	2.2960
Desv Est	0.0044	0.017	0.063	0.0673	0.0136	0.0071	0.0688	0.0182
$ \bar{X} - \mu $	0.028	0.014	0.002	0.0256	-0.0533	0.035	0.0268	0.0060
Tc	0.8944	0.434	0.0638	0.8561	-1.7026	0.2140	0.8561	0.1917

CONCLUSIONES

Con base en la evaluación realizada con el ejercicio de intercomparación se concluye que los ocho laboratorios de la REDLABS realizan análisis de carbono total en suelo con analizadores elementales con resultados repetibles, por obtener valores en CV menores a dos que fue el criterio establecido para este ejercicio; y reproducibles porque los valores z-score indican que no existen diferencias significativas en los valores de carbono realizados a los tres MCCs de suelo intercomparados. Con el análisis de un material de referencia certificado, podemos concluir que los laboratorios tienen veracidad en sus análisis, al no existir diferencias estadísticas entre el valor de referencia y el obtenido por cada uno de los laboratorios.

LITERATURA CITADA

- Belli, M., P. de Zorzi, U. Sansone, A. Shakhashiro, A. G. da Fonseca, A. Trinki, and T. Benesch. 2009. A soil sampling intercomparison exercise for the ALMERA network. *J. Environ. Radioact.* 100: 982-987. doi: 10.1016/j.jenvrad.2009.08.002.
- Campo, J., F. García O., A. Navarrete S. y C. Siebe. 2016. Almacenes y dinámica del carbono orgánico en ecosistemas forestales tropicales de México. *Terra Latinoamericana* 34: 31-38.
- Covaleda, S., F. Paz y A. Ranero. 2016. Carbono edáfico en Chiapas: planteamiento de políticas públicas de mitigación de emisiones. *Terra Latinoamericana* 34: 97-112.
- Galicia, L., A. M. Gamboa C., S. Cram, B. Chávez V., V. Peña R., V. Saynes y C. Siebe. 2016. Almacén y dinámica del carbono orgánico del suelo en bosques templados de México. *Terra Latinoamericana* 34: 1-29.
- Hayes, D. 1996. Quality assurance in the microbiology laboratory. *Accred. Qual. Assur.* 1: 18-23.
- Herrera, J. A., A. Camacho R., E. Pech, M. Pech, J. Ramírez R. y C. Teutli H. 2016. Dinámica del carbono (almacenes y flujos) en manglares de México. *Terra Latinoamericana* 34: 61-72.
- IMNC (Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación) NMX-EC-043-1-IMNC-2005. 2006. Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorio – parte 1: desarrollo y funcionamiento de programas de ensayos de aptitud. Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación A. C. México, D. F.
- IMNC (Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación) NMX-CH-5725-1-IMNC-2006. 2006. Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición – parte 1: principios generales y definiciones. Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación A. C. México, D. F.
- IMNC (Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación) NMX-EC-17025-IMNC-2005. 2006. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación A. C. México, D. F.
- IMNC (Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación). 2008. Norma Mexicana NMX-CH-165-IMNC-2008. 2008. Materiales de referencia- principios generales y estadísticos para certificación. Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación A. C. México D. F.
- Llauradó, M., J. M. Torres, J. Tent, A. Sahuquillo, H. Muntau, and G. Rauret. 2001. Preparation of a soil reference material for the determination of radionuclides. *Anal. Chim. Acta* 445: 99-106. doi: 10.1016/S0003-2670(01)01245-4.
- Merchel, S. and W. Bremser. 2005. First international²⁶ Al interlaboratory comparison-Part II. *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B.* 239: 217-226. doi: 10.1016/j.nimb.2005.05.051.
- Montaño, N. M., F. Ayala, S. H. Bullock, O. Briones, F. García O., R. García S., Y. Maya, Y. Perroni, C. Siebe, Y. Tapia T., E. Troyo y E. Yépez. 2016. Almacenes y flujos de carbono en ecosistemas áridos y semiáridos de México: síntesis y perspectivas. *Terra Latinoamericana*. 34: 39-59.
- Montgomery, D. C. 2011. Control estadístico de la calidad. Grupo Editorial Iberoamérica. México, D. F.
- Pérez, C. 2002. Estadística aplicada a través de Excel. Pearson Educación S. A. Madrid, España.
- Thompson, M. and P. J. Lowthian. 1995. A Horwitz-like function describes precision in a proficiency test. *Analyst* 120: 271-272.