



Pecuária Sudeste

***ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA
LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL
-EPLNA-
ANO 9 - 2006***

Gilberto Batista de Souza
gilberto@cppse.embrapa.br

RESUMO

✓ Os programas de ensaios interlaboratoriais envolvem subamostras selecionadas aleatoriamente de uma fonte de material, sendo distribuídas simultaneamente aos laboratórios participantes para ensaios em paralelo. Após a conclusão dos ensaios, os resultados são retornados à coordenação, sendo comparados com os **valores designados**, para que se tenha uma indicação do desempenho individual dos laboratórios e do grupo como um todo

INTRODUÇÃO

TERMINOLOGIA

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM LABORATÓRIOS ANALÍTICOS

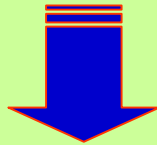


**MÉTODOS PARA VERIFICAR O DESEMPENHO DE
LABORATÓRIOS NA REALIZAÇÃO DE ENSAIOS, POR
MEIO DE COMPARAÇÕES INTERLABORATORIAIS**

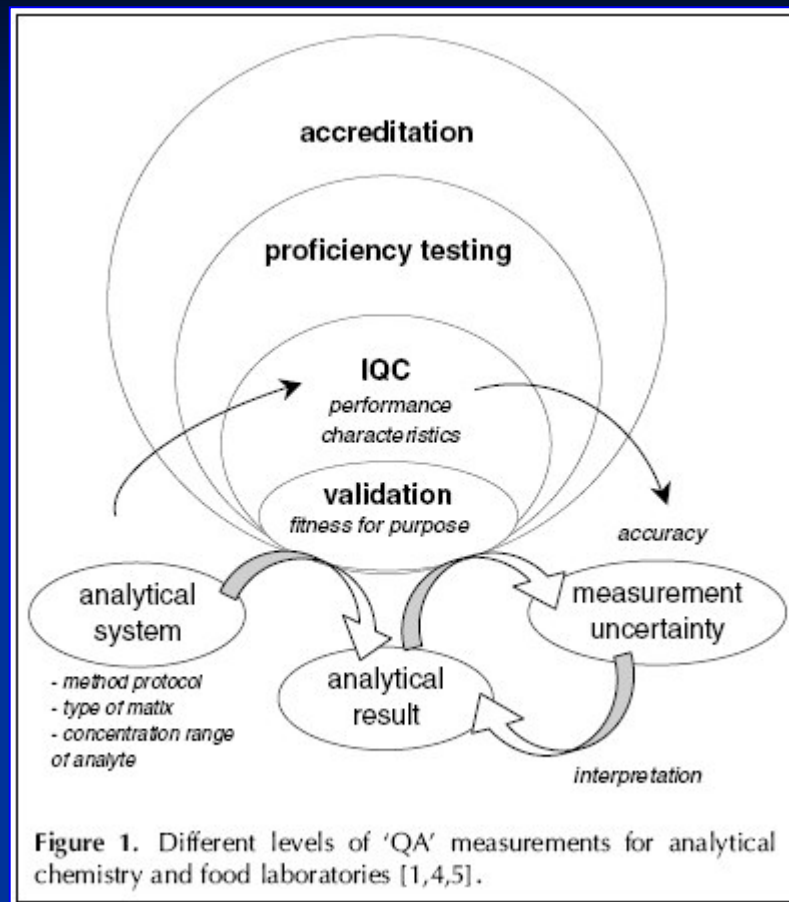
ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999

INTRODUÇÃO

O ENSAIO DE PROFICIÊNCIA É UMA FERRAMENTA UTILIZADA POR LABORATÓRIOS PARA A VERIFICAÇÃO DA CONFIABILIDADE DOS DADOS POR ELE PRODUZIDOS.



ESTA ATIVIDADE ESTÁ INTEGRADA AO PROCESSO DE CREDENCIAMENTO DEVENDO O LABORATÓRIO TER PARTICIPAÇÃO EM, PELO MENOS, UMA ATIVIDADE DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA.



Taverniers, I.; Loose, M. D.; Van Bockstaele E. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 8, 2004

INTRODUÇÃO

- ✓ **FORNECER SUPORTE PARA CREDIBILIDADE DO LABORATÓRIO**
- ✓ **FORNECER REGULARMENTE UMA AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS DO LABORATÓRIO**
- ✓ **PROMOVER UMA MELHORIA QUANTO A QUALIDADE DOS DADOS ANALÍTICOS**
- ✓ **COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DE DIFERENTES MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PELOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES**
- ✓ **PRODUÇÃO DE MATERIAIS PARA UTILIZAÇÃO EM CONTROLE DE QUALIDADE**
- ✓ **DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS E TECNOLOGIAS**

VALORES DESIGNADOS $(\bar{x})$

DEVE SER CONSIDERADO A MELHOR ESTIMATIVA DO VALOR VERDADEIRO

1- VALORES CONHECIDOS: FORMULAÇÕES ESPECÍFICAS DO ÍTEM DE ENSAIO.

- ADICIONA QUANTIDADE CONHECIDA.

2- VALORES DE REFERÊNCIA

- DETERMINADOS POR ANÁLISE DO ÍTEM DE ENSAIO EM RELAÇÃO A UM MATERIAL OU PADRÃO DE REFERÊNCIA.

VALORES DESIGNADOS $(\bar{X})$

3- VALORES DE CONSENSO DE LABORATÓRIOS ESPECIALISTAS

- VALORES DETERMINADOS POR LABORATÓRIOS DE REFERÊNCIA

4- VALORES DE CONSENSO DOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES

Estatística Clássica

Média dos
resultados

$\bar{X}$

Estatística Robusta

Mediana dos
resultados

INTERVALO DE CONFIANÇA S

Estatística Clássica

Desvio Padrão

$$s = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

Estatística Robusta

$$S_{MED} = x_i - \text{mediana}$$

$$\hat{S} = 1,5 S_{MED}$$

Intervalo Interquartílico

$$IQN = (Q3 - Q1) \times 0,7413$$

INTERVALO DE CONFIANÇA S

EQUAÇÃO DE HORWITZ

$$\sigma_P = \frac{0,22c}{mr}$$

→ $c < 120$ ppb

$$\sigma_P = \frac{0,02c^{0,8495}}{mr}$$

→ $c \geq 120$ ppb e $\leq 13,8\%$

$$\sigma_P = \frac{0,01c^{0,5}}{mr}$$

→ $c > 13,8\%$

Concentração do valor designado

$$c = \bar{X}$$

mr = razão adimensional da massa:

1 ppm = 10^{-6} ou % = 10^{-2}

EXCLUSÃO DE OUTLIERS

Valores tabelados

Teste de Dixon (teste Q)



$$Q = \frac{|valor_{susp} - valor_{viz}|}{valor_{maior} - valor_{menor}}$$

Teste de Cochran



$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum s_i^2}$$

Teste de Grubbs



$$G = \frac{|x_i - \bar{X}|}{s}$$

EXCLUSÃO DE OUTLIERS

Teste de Hampel

$$r_i = |x_i - \bar{X}|$$

$$r_i$$

Residual
absoluto

$$\bar{X}$$

Mediana

OUTLIER

se

$$r_i \geq r_m \times 5,06$$

r_m = residual mediano

Teste de z-score

$$z = \frac{(x_i - \bar{X})}{s}$$

OUTLIER

se

$$z \geq \pm 2$$

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO

[ABNT] ISO/IEC GUIA 43-1, 1999, Ensaios de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais - Parte 1: Desenvolvimento e Operação de Programas de Ensaios de Proficiência.

TÉCNICA DO Z-SCORE

$$z = \frac{(x_i - \bar{X})}{s}$$

x_i Resultado informado pelo laboratório

$\bar{X}$ Estimativa do valor verdadeiro

s Estimativa do desvio padrão

$|z| \leq 2$ —————> Satisfatório
 $2 < |z| < 3$ —————> Questionável
 $|z| \geq 3$ —————> Insatisfatório

OBJETIVOS

Comparar os resultados das análises com técnicas estatísticas diferentes e avaliar o quanto os tratamentos estatísticos podem afetar a determinação do valor designado, o intervalo de aceitação e a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes.

ESTABELECE



**PROTOCOLO HARMONIZADO PARA ENSAIO DE
PROFICIÊNCIA EM LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL**

INFLUÊNCIA DE TÉCNICAS ESTATÍSTICAS NA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.

Thomas Peter, et al. THE INFLUENCE OF DIFFERENT EVALUATION TECHNIQUES ON THE RESULTS OF INTELABORATORY COMPARISONS. *Accred. Qual Assur* (1998) 3:322-327

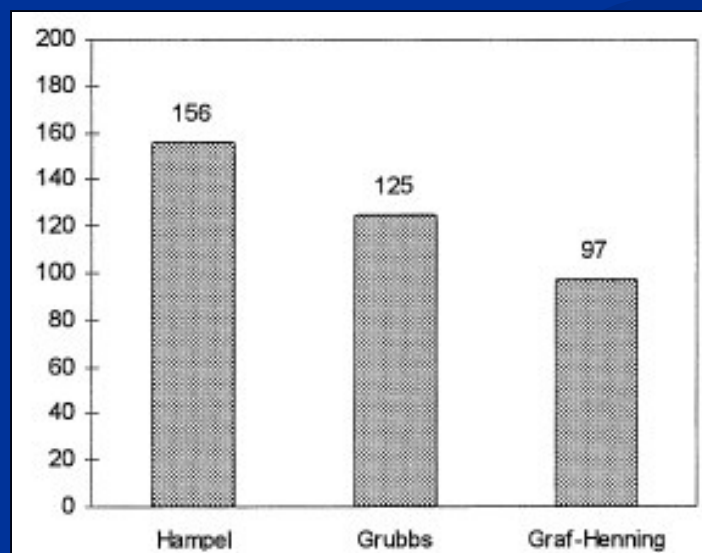
Programa Interlaboratorial: determinações de nutrientes em amostras de água: Ca, Mg, Na, K, NO_3^{1-} , SO_4^{2-} , Cl, HCO_3 , B, o-PO_4^{2-} e Carbono Org. Dissolvido.

Deteccão de Outliers:

- Teste de Grubs;
- Teste Graf-Henning
- Teste de Hampel



	All data	Outlier		
		Grubbs	G-H	Hampel
Average [mg/l]	3.07	2.87	2.87	2.87
SD [mg/l]	1.00	0.26	0.30	0.19
RSD [%]	32.5%	9.0	10.5	6.7



AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO

- z-score acumulado →

$$z = \frac{x_i - t}{s}$$

- soma reescalada do z-score →

$$RSZ = \frac{\sum Z}{\sqrt{n}}$$

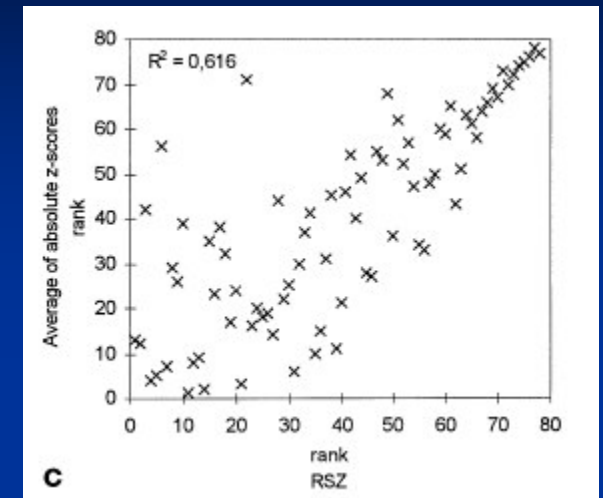
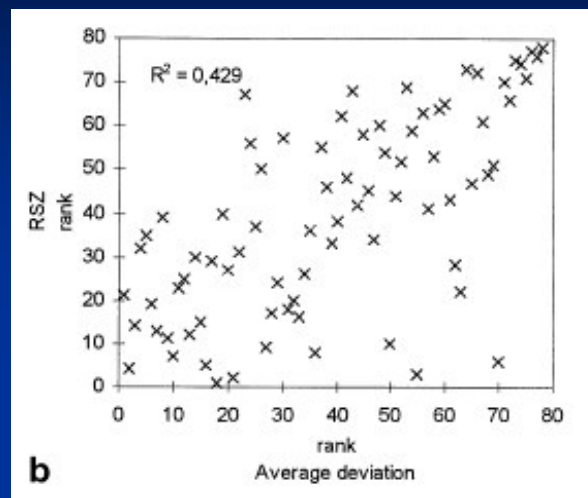
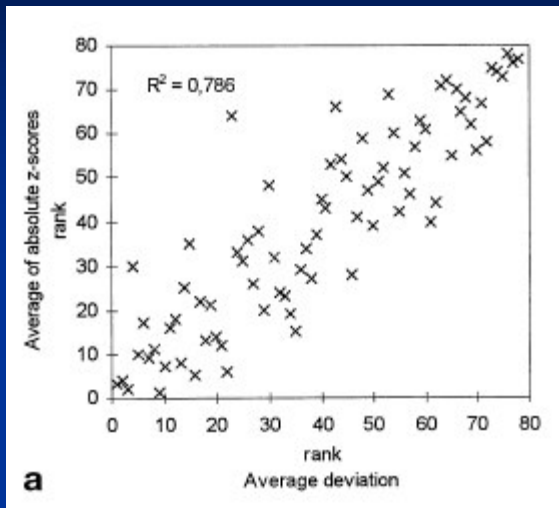
- média do z-score absoluto →

$$\bar{Z} = \frac{\sum Z}{\sqrt{n}}$$

- desvio médio →

$$A = \frac{1}{n} \sum \frac{|x_i - x_t|}{x_t} \times 100$$

LITERATURA



- O teste de Hampel foi o mais rigoroso dos três testes para outlier
- A maior vantagem do teste de Hampel, é que não requer o uso de valores tabulados e pode ser facilmente aplicado
- Índices resumidos mostrou ser limitado para avaliação de desempenho dos laboratórios e devem ser utilizado somente em combinação com resultados individuais.

LITERATURA

MAIO, F. D. ; ZENEBON, O. ; TIGLEA, P. ; SAKUMA, A. M. . Avaliação de Técnicas Estatísticas Aplicáveis a Programas de Ensaio de Proficiência para Chumbo em Sangue. In: VI Encontro do Instituto Adolfo Lutz, 2005, São Paulo. Revista do Instituto Adolfo Lutz. São Paulo, 2005.

- **Participação de 30 laboratórios**
- **Comparar os diversos tratamentos estatísticos para obtenção dos valores designados e dos intervalos de aceitação**
- **Três níveis de concentração de chumbo**
- **Avaliar o impacto à saúde de população exposta ao chumbo decorrente da adoção de diferentes critérios de aceitação dos resultados**
- **Avaliar os métodos mais adequados de tratamento estatístico na presença de resultados dispersos.**

LITERATURA

Quadro 1. Critérios estatísticos utilizados para o cálculo do valor designado e do intervalo de aceitação baseados na média.

Técnica estatística	Teste de detecção de "outliers"	X = MÉDIA
		Intervalo de aceitação
A	Hampel	$X_{\text{designado}} \pm 2s_A$
B	Z-score	$X_{\text{designado}} \pm 2s_B$
C	Grubbs	$X_{\text{designado}} \pm 2s_C$
D	Dixon	$X_{\text{designado}} \pm 2s_D$
E	Z-score	$X_{\text{designado}} \pm 6$, para concentrações $\leq 40 \mu\text{g}/100\text{mL}$ e $X_{\text{designado}} \pm 15\% X_{\text{designado}}$, para concentrações $> 40 \mu\text{g}/100\text{mL}$

s_A , s_B , s_C e s_D são os desvios padrão obtidos a partir de cada uma das técnicas estatísticas apresentadas e calculados com os resultados válidos após a aplicação dos testes de detecção de valores dispersos.

Quadro 2. Análises estatísticas para a determinação do valor designado e do intervalo de aceitação baseados na mediana.

Técnica estatística	Cálculo do desvio padrão	Intervalo de aceitação
F	$s_F = \frac{2^{(1-0,5\log C)} \times \text{mediana}}{100}$	$X_{\text{designado}} \pm 2s_F$
G	$s_G = 0,02C^{0,8495}$, $1,2 \cdot 10^{-7} \leq C \leq 0,138$	$X_{\text{designado}} \pm 2s_G$

C = razão de concentração expressa em g/g.

Quadro 3. Percentagem de valores dispersos detectados por teste e amostra (X1, X2 ou X3).

Teste de detecção de "outliers"	Percentagem de "outliers" detectados		
	X1 (n=27)	X2 (n=29)	X3 (n=27)
Hampel	7	10	15
Z-score	7	24	15
Grubbs	7	0	0
Dixon	4	0	0

Dixon e Grubbs: ↓ quantidade de outliers

z-score: + rigoroso, ↑ quantidade de outliers

Hampel: baseado em estatística robusta;

detecta ↑ nº de outliers

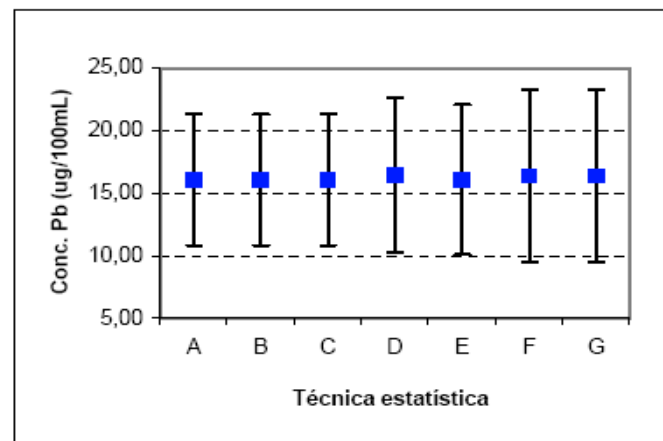
LITERATURA

Quadro 5. Intervalo de aceitação para cada amostra, em $\mu\text{g}/100\text{mL}$, de acordo com a técnica estatística.

Técnica estatística	Intervalo de aceitação para cada amostra		
	X1	X2	X3
A	10,83-21,33	29,72-52,90	54,18-76,89
B	10,83-21,33	34,68-49,54	54,18-76,89
C	10,83-21,33	23,80-60,70	47,71-87,18
D	10,22-22,62	23,80-60,70	47,71-87,18
E	10,08-22,08	35,79-48,43	55,71-75,37
F e G	9,50-23,26	26,69-57,31	44,33-89,97

Intervalos semelhantes

Figura 1. Intervalos de aceitação para a amostra X1.

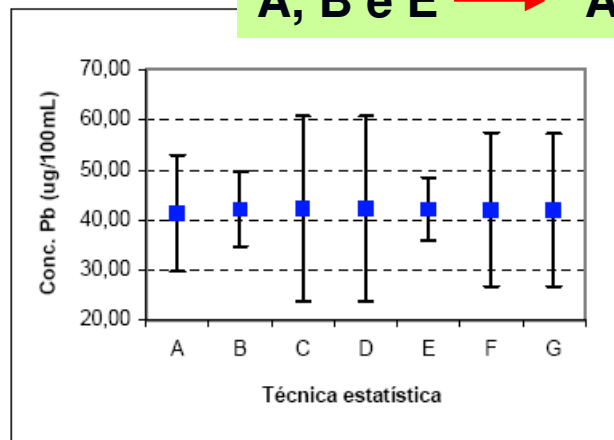


C e D → INADEQUADO

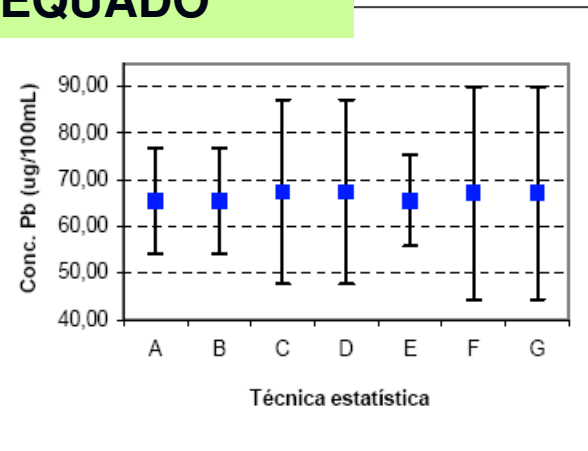
F e G → POUCO RESTRITIVO

A, B e E → ADEQUADO

Figura 2. Intervalos de



ra a amostra X3.



LITERATURA

DESEMPENHO

Quadro 6. Percentagem de laboratórios com desempenho satisfatório por amostra, dependendo da técnica estatística utilizada.

Técnica estatística	Percentagem de laboratórios com desempenho satisfatório		
	X1 (n=27)	X2 (n=29)	X3 (n=27)
A	85	83	85
B	85	76	85
C	85	90	93
D	93	90	93
E	93	69	70
F e G	93	90	96

CONCLUSÕES:

- ✓ O valor designado não sofreu influência significativa pelo critério estatístico utilizado
- ✓ O intervalo de aceitação variou dependendo do critério estatístico adotado e da faixa de concentração
- ✓ O critério estatístico “E” mostrou-se adequado aos três níveis de concentração

LITERATURA

CHUI, Q. S. H.; BISPO, J. M. DE A.; IAMASHITA, C. O.. O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos. Quim. Nova, Vol. 27, No. 6, 993-1003, 2004

PROGRAMA INTERLABORATORIAL

Determinação de Ca, Al, Fe Ti e Mn

Amostra de Silício metálico → Candidata a material de referência

Técnicas estatísticas

Elipse de confiança

Diagrama de Youden

Outliers

Colchran e de Grubbs

Desempenho

Z-score
robusto

LITERATURA

Nº de participantes = 12 laboratórios

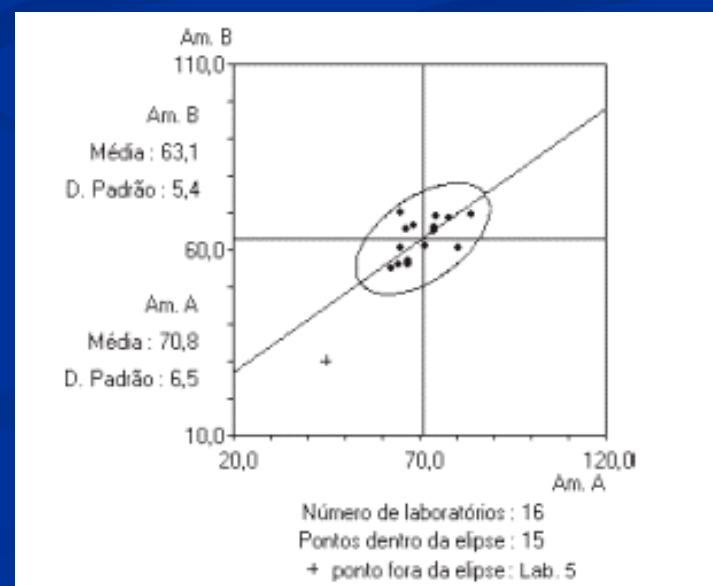
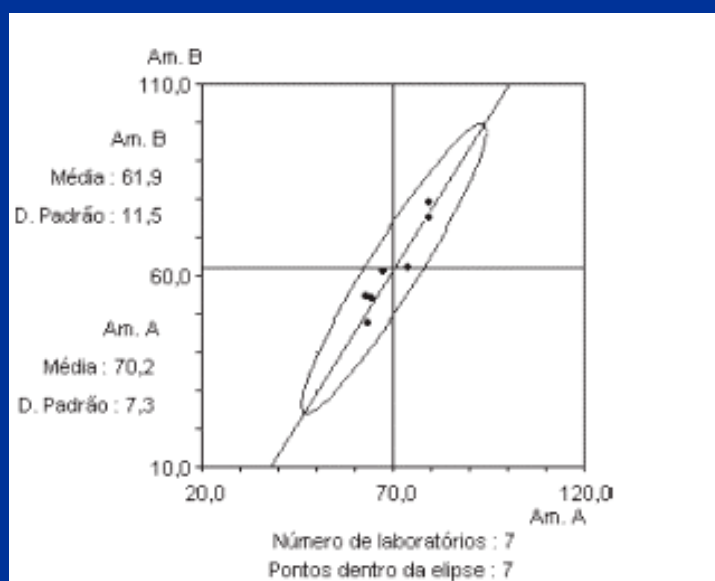
Método de dissolução → rotina do laboratório

Métodos de quantificação → FRX, ICP-OES, AAS

Através do consenso entre os participantes



Padronização do método de abertura e das linhas de emissão

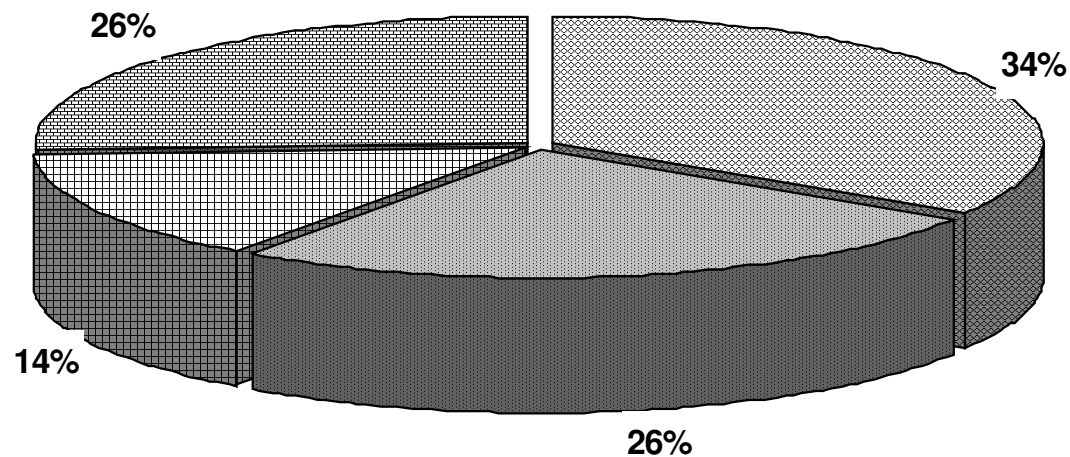


LITERATURA

CONCLUSÕES

- Dispersão devido as diferentes formas de abertura de amostras
- Utilização de diferentes linhas de emissão representaram fontes de variabilidade
- Foi sugerido um procedimento para abertura das amostras
- Para cada elemento foram indicados comprimento de onda a serem determinados por ICP-OES e AAS

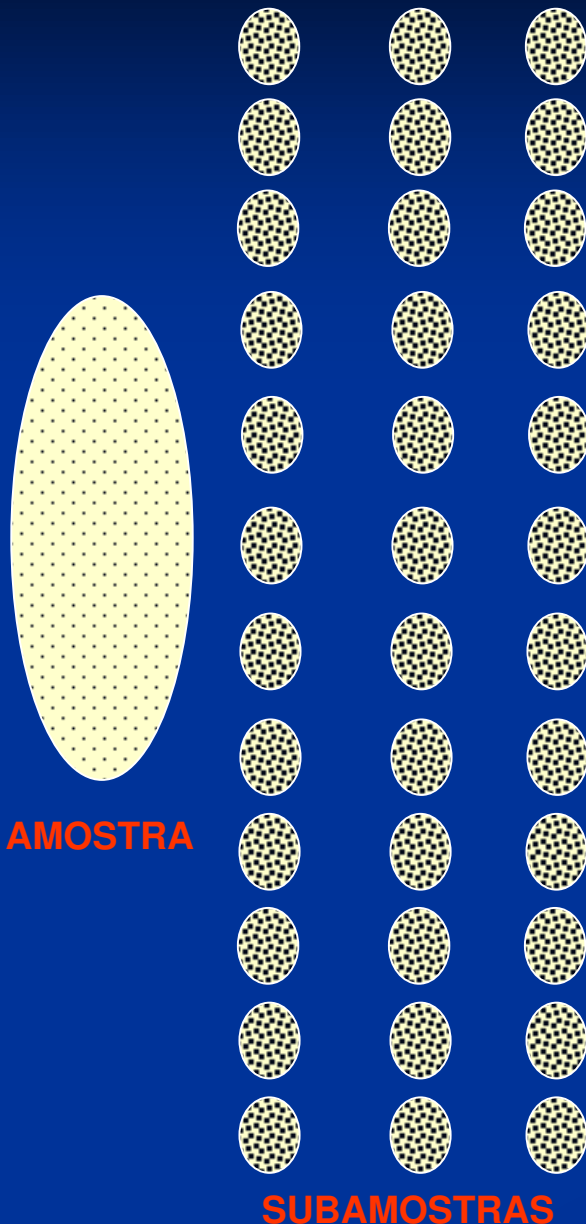
- ✓ 12 Unidades da EMBRAPA
- ✓ 09 Instituições de Ensino Superior
- ✓ 05 Instituições de Pesquisa Estaduais
- ✓ 09 Empresas Privadas



- ▨ EMBRAPA
- ▤ Instituições de Ensino Superior
- ▧ Instituições de Pesquisa Estaduais
- ▩ Empresas Privadas

AMOSTRAS

- **Preparação, teste de homogeneidade e validação do material de ensaio**
- **Distribuídas as amostras de ensaio de acordo com um cronograma**
- **Os participantes analisam as amostras e relatam os resultados**
- **Os resultados foram submetidos à análise estatística e o laboratório foi avaliado quanto ao seu desempenho**

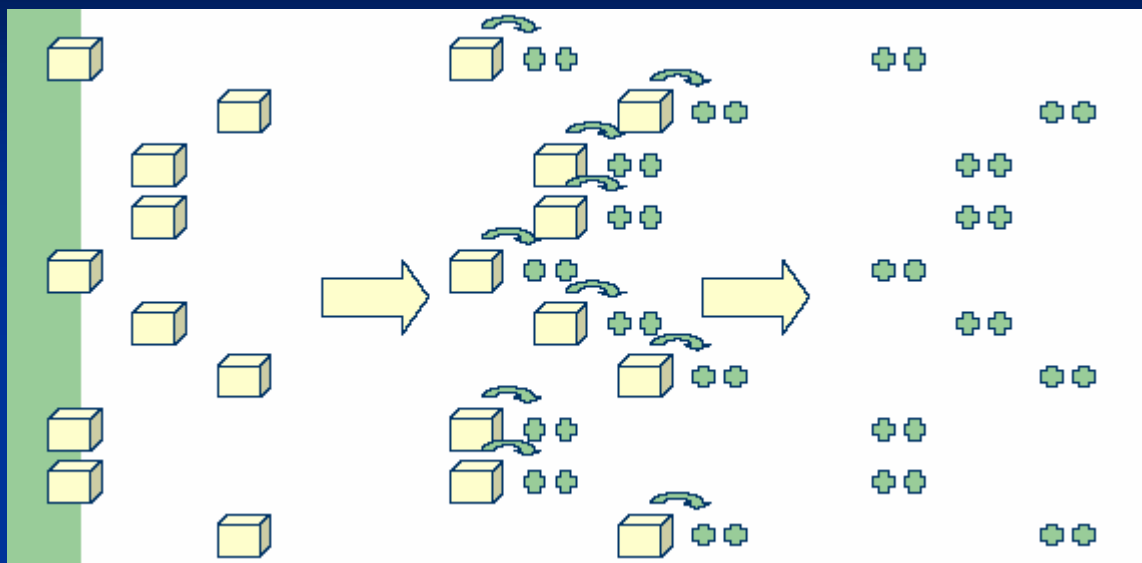


➤ Subamostras são selecionadas aleatoriamente de uma fonte de material.

➤ Distribui-se as subamostras aos laboratórios participantes para realização, em paralelo, dos ensaios.

➤ É essencial que o lote de itens de ensaio seja homogêneo, assim possíveis valores identificados como extremos não poderão ser atribuídos a variabilidade do item de ensaio.

TESTE DE HOMOGENEIDADE



ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Fonte da variação	df	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F
Entre amostras	11	2,54458	0,231326	3,78
Analítica	12	0,735000	0,06125	

Materiais e Métodos

TESTES DE HOMOGENEIDADE

Nº. da amostra	Ensaio	M	σ^*	$\sum Q_{AM}$	$\sum Q_{AN}$	S_{am}	Teste $F_{9,10}$	S_{am} / σ
Amostras de volumoso								
9/01 e 9/07	PB (%)	6,46	0,20	0,2024	0,2189	0,017	1,03	0,09
9/13	PB (%)	2,76	0,09	0,0346	0,0527	0,026	1,35	0,29
9/19	PB (%)	14,90	0,40	1,2169	1,0992	0,112	1,23	0,28
ARV6 (9/02, 9/08, 9/14 e 9/20)	PB (%)	15,08	0,39	0,5141	0,3922	0,094	1,46	0,24
Amostras de concentrado								
9/03 e 9/21	PB (%)	22,24	0,56	3,7488	3,7909	0,143	1,11	0,26
9/09	PB (%)	12,91	0,35	0,3086	0,2933	0,055	1,18	0,16
9/15	PB (%)	6,64	0,20	0,1104	0,1793	0,053	1,46	0,27
ARC1 (9/04, 9/10, 9/16 e 9/22)	PB (%)	40,53	0,93	5,3270	4,5162	0,265	1,31	0,29
Amostras de mistura mineral								
9/05	Ca (g/kg)	141,80	3,77	34,3172	35,3331	0,374	1,08	0,10
9/11 e 9/17	Ca (g/kg)	136,71	3,32	290,4991	317,1792	0,529	1,02	0,16
9/23	Ca (g/kg)	131,66	3,22	439,3378	467,2812	1,021	1,04	0,32
ARM3 (9/06, 9/12, 9/18 e 9/24)	Ca (g/kg)	115,51	2,88	295,0642	325,8106	0,319	1,01	0,11

* a) para concentrações entre ≥ 120 ppb e $\leq 13,8\%$, $\sigma = 0,02c^{0,8495} / mr$, b) para concentrações $> 13,8\%$, $\sigma = 0,01c^{0,5} / mr$. σ = desvio padrão alvo; c = concentração média; mr = razão adimensional da massa ($\% = 10^{-2}$).

Materiais e Métodos

38 LABORATÓRIOS

24 AMOSTRAS

**VOLUMOSO E
CONCENTRADO**

MS, DIVMS, FDA, FDN, PB, EE,
FB, Lignina, Cinzas, NNP, NIDN,
NIDA, NITBF, Ca, Mg P, K, Na, S,
Cu, Fe, Mn e Zn

**MISTURA
MINERAL**

Ca, Mg, P, Na, K,
Cu, Fe, Mn e Zn

Materials e Métodos

➤ 24 AMOSTRAS / ANO

06 POR BIMESTRE

01 - VOLUMOSO
01 - CONCENTRADO
01 - MISTURA MINERAL (MM)
01 - AMOSTRA REFERÊNCIA DE VOLUMOSO - ARV 6
01- AMOSTRA REFERÊNCIA DE CONCENTRADO – ARC 1
01- AMOSTRA DE MISTURA MINERAL - ARM 3

FORMAÇÃO DOS
GRUPOS POR SORTEIO

CARACTERÍSTICA
RELEVANTE

AMOSTRA REPETIDA
EM DOIS LOTES

ARV6 – ARC1 - ARM 3
REPETIDA NOS 4
LOTES

NR.SEQUENCIA	NR. AMOSTR A	IDENTIFICAÇÃO
1º LOTE	9/01	Volumoso: USP-FMVZ – Feno de Coast Cross
	9/02	ARV 6: CPPSE – Capim Estrela Roxa
	9/03	Concentrado: USP-FMVZ – Ração para Vacas Seca
	9/04	ARC 1: USP-FMVZ – Farelo de Soja 46%
	9/05	Mistura Mineral: CNPSA – Mistura Mineral
	9/06	ARM 3: CPPSE – Mistura Mineral para Vacas em Lactação
2º LOTE	9/07	Volumoso: USP-FMVZ – Feno de Coast Cross
	9/08	ARV 6: CPPSE – Capim Estrela Roxa
	9/09	Concentrado: CPPSE – Farelo de Trigo
	9/10	ARC 1: USP-FMVZ – Farelo de Soja 46%
	9/11	Mistura Mineral: CPPSE – Mistura Mineral p/ Gado de Corte
	9/12	ARM 3: CPPSE - Mistura Mineral para Vacas em Lactação
3º LOTE	9/13	Volumoso: CNPGC – Feno de Braquiária
	9/14	ARV 6: CPPSE – Capim Estrela Roxa
	9/15	Concentrado: CNPGC – Milho em Grão Moído
	9/16	ARC 1: USP-FMVZ – Farelo de Soja 46%
	9/17	Mistura Mineral: CPPSE - Mistura Mineral p/ Gado de Corte
	9/18	ARM 3: CPPSE - Mistura Mineral para Vacas em Lactação
4º LOTE	9/19	Volumoso: CPATC – Leucena
	9/20	ARV 6: CPPSE – Capim Estrela Roxa
	9/21	Concentrado: USP-FMVZ – Ração para Vaca Seca
	9/22	ARC 1: USP-FMVZ – Farelo de Soja 46%
	9/23	Mistura Mineral: Mistura Mineral para Vacas Seca
	9/24	ARM 3: CPPSE - Mistura Mineral para Vacas em Lactação

Materiais e Métodos

EMPREGAM MÉTODOS INDEPENDENTES

CÓDIGO	PROTEÍNA BRUTA	%
PB 1	Método Kjeldahl - Destilação Sistema Manual	54,2
PB 2	Método Kjeldahl - Destilação Sistema Automático	37,5
PB 3	Infravermelho Próximo - NIR	0,0
PB 4	DUMAS	0,0
PB1+PB3		4,2
PB1+PB4		4,2

CODIGO	EXTRATO ETereo	%
EE 1	Método Soxhlet - 4 h	34,8
EE 2	Método Soxhlet - 2 h	4,3
EE 3	Método Soxhlet - 6:00 h	21,7
EE 4	Método Soxhlet - 16-20 h	4,3
EE 5	Método Goldisch - 04:00 h	8,7
EE 6	Método Goldisch - 06:00 h	8,7
EE 7	Método Goldisch - 06:00 h	4,3
EE 8	Extrator Tecator - 45 min	4,3
EE 9	Extrator Ankom - 40 min	4,3
EE 10	Infravermelho Próximo - NIR	0,0
EE3+EE10		4,3

Materiais e Métodos

EXCLUSÃO DE OUTLIERS

	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
m1	92,23	66,1	28,74	44,48	17,8	2,38	5,81	6,89	0,42	0,47	0,17
s	0,89	8,19	3,88	11,99	3,45	0,88	1,74	0,47	0,07	0,16	0,07
Cv	0,96	12,4	13,49	26,95	19,41	37,04	29,95	6,86	15,98	33,53	43,04
m1-s	91,34	57,91	24,86	32,49	14,35	1,5	4,07	6,42	0,35	0,31	0,1
m1+s	93,12	74,29	32,62	56,47	21,25	3,26	7,55	7,36	0,49	0,63	0,24
	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
m2	92,35	68,7	29,31	41,41	18,46	2,17	6,23	6,97	0,42	0,48	0,16
s	0,45	3,87	1,5	4,99	1,01	0,35	0,78	0,29	0,07	0,04	0,03
Cv	0,49	5,63	5,12	12,06	5,49	16,09	12,54	4,11	15,98	8,51	18,96
m2-s	91,9	64,83	27,81	36,42	17,45	1,82	5,45	6,68	0,35	0,44	0,13
m2+s	92,8	72,57	30,81	46,4	19,47	2,52	7,01	7,26	0,49	0,52	0,19

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
m1	10,82	2,71	1,24	16,6	2,06	14,62	468,22	67,03	664,1
s	2,81	0,54	0,14	2,77	5,72	16,73	67,17	104,93	247,03
Cv	25,96	19,91	11,61	16,68	277,68	114,49	14,35	156,55	37,2
m1-s	8,01	2,17	1,1	13,83	-3,66	-2,11	401,05	-37,9	417,07
m1+s	13,63	3,25	1,38	19,37	7,78	31,35	535,39	171,96	911,13
	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
m2	11,53	2,62	1,21	16,24	0,15	9,79	486,25	37,95	761,7
s	1,44	0,25	0,1	1,32	0,15	5,14	26,54	4,27	68,13
Cv	12,5	9,74	7,83	8,13	96,03	52,54	5,46	11,24	8,94
m2-s	10,09	2,37	1,11	14,92	0	4,65	459,71	33,68	693,57
m2+s	12,97	2,87	1,31	17,56	0,3	14,93	512,79	42,22	829,83

UTILIZAÇÃO DO ÍNDICE Z

$$z = \frac{(x_i - \bar{X})}{s}$$

x_i RESULTADO INFORMADO PELO LABORATÓRIO PARTICIPANTE

$\bar{X}$ MÉDIA (**M2**) OBTIDA NA SEGUNDA RODADA, APÓS EXCLUSÃO DOS RESULTADOS DISCREPANTES

s DESVIO PADRÃO

CLASSIFICAÇÃO

$Z \leq 2$ = SATISFATÓRIO

$2 < Z < 3$ = QUESTIONÁVEL  *

$Z \geq 3$ = INSATISFATÓRIO  * *

$$\% IA = 100 - \left[\frac{N^* \times 100}{NE} \right]$$

$$MP = \frac{[(AI \times 1) + (A2 \times 2)]}{3}$$

$$\% IA \text{ final} = \% IA - MP$$

- ❖ **Apenas os resultados das análises que realiza.**
- ❖ **Para a Coordenação via e-mail com arquivo anexado, via correio ou digitar diretamente na Internet**
- ❖ **O laboratório que não enviar resultados de duas remessas consecutivas de amostras, sem justificativa para a Coordenação, será automaticamente desligado do Programa.**

Materiais e Métodos

<http://eplna.cppse.embrapa.br>

http://eplna.cppse.embrapa.br/

Página Inicial Mapa do Site Fonte mínima Fonte normal Fonte grande Acessar

Você está aqui: Página Inicial

Navegação

[Página Inicial](#)

Busca neste site

Buscar por:

Buscar

[Busca avançada](#)

Acessar

Nome do Usuário

Senha

Acessar

Esqueceu sua senha?

EPLNA

Última modificação 12/07/2006 11:03

Bem-vindo(a)

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL "EPLNA"

Entre as inúmeras medições químicas realizadas anualmente no mundo para diferentes propósitos e tomadas de decisão, pode ser destacada, entre outras, a garantia da qualidade de alimentos. Um resultado analítico não pode ser interpretado a não ser que o valor de sua incerteza associada seja conhecido. Por outro lado, essas incertezas devem ser continuamente reavaliadas, pois apresentam grandes variações dentro do próprio laboratório e entre laboratórios. Para conferir confiança e credibilidade em laboratórios de rotina, foi otimizado um programa de controle de qualidade interlaboratorial "ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL - EPLNA", envolvendo determinações normalmente feitas em laboratórios de nutrição. Criado em 1997 durante o III Encontro Nacional Sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa - MET, que ocorreu na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, SP. No primeiro ano o EPLNA contou com quatorze membros participantes.

A estrutura e normatização do programa seguem protocolo internacional harmonizado para ensaio de proficiência em laboratórios analíticos e conta com a participação de 36 laboratórios, sendo 16 unidades da Embrapa, 13 instituições de ensino superior, 4 instituições de pesquisa estaduais e 3 empresas privadas, com representantes de todas as regiões brasileiras.

De forma geral, os materiais de ensaio distribuídos no programa são similares quanto ao tipo dos materiais rotineiramente analisados (volumosos, concentrados e mistura mineral) e são avaliados os resultados referentes às seguintes determinações: matéria seca (MS), digestibilidade "in vitro" da matéria seca (DIV-MS), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), lignina e cinzas, além de Ca, P, Mg, K, Cu, Fe, Mn, S, Na e Zn.

Entre seus objetivos estão a redução da variabilidade entre os resultados fornecidos por diferentes laboratórios, assegurando a uniformidade e comparabilidade das medições, gerando maior confiança dos analistas no fornecimento dos resultados aos clientes dos laboratórios.

[Lista dos participantes](#)

Para cadastrar-se envie um email para : gilberto@cppse.embrapa.br

Julho 2006

Do	Se	Te	Qu	Qu	Se	Sa
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

Materiais e Métodos

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL
2006 - ANO 9

LABORATÓRIO Nº 1 LOTE Nº 2
Embrapa Pecuária Sudeste - GILBERTO BATISTA DE SOUZA
gilberto@cnpse.embrapa.br



RESULTADOS DE ANÁLISES - VOLUMOSOS E CONCENTRADOS

Amostra	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	FB	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
%													
7													
8													
9													
10													

Amostra	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
g/kg					mg/kg				
7									
8									
9									
10									

RESULTADOS DE MISTURA MINERAL

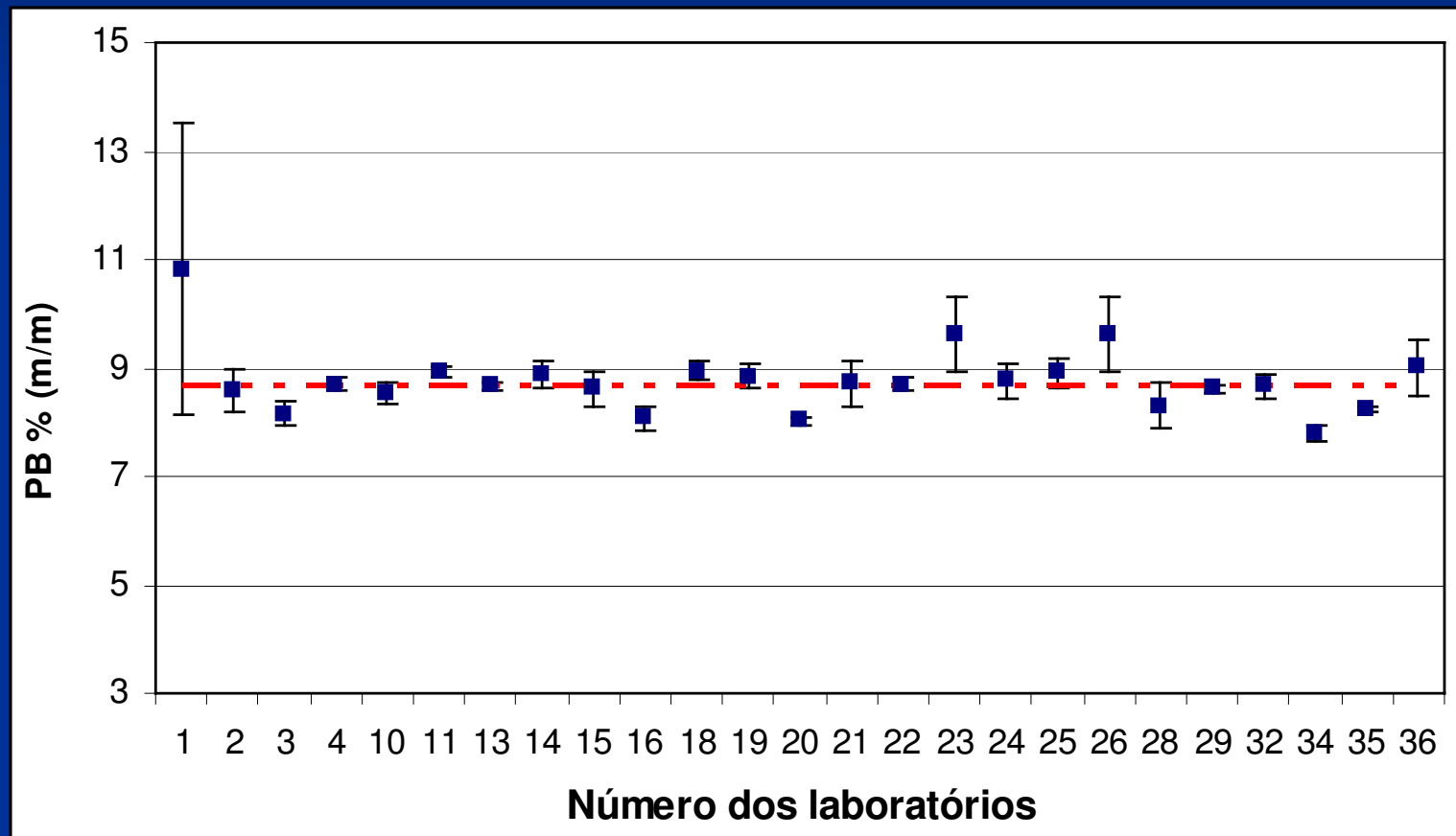
Amostra	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
g/kg					mg/kg				
11									
12									

Obs.: Utilizar ponto(.) como separador decimal.

Enviar

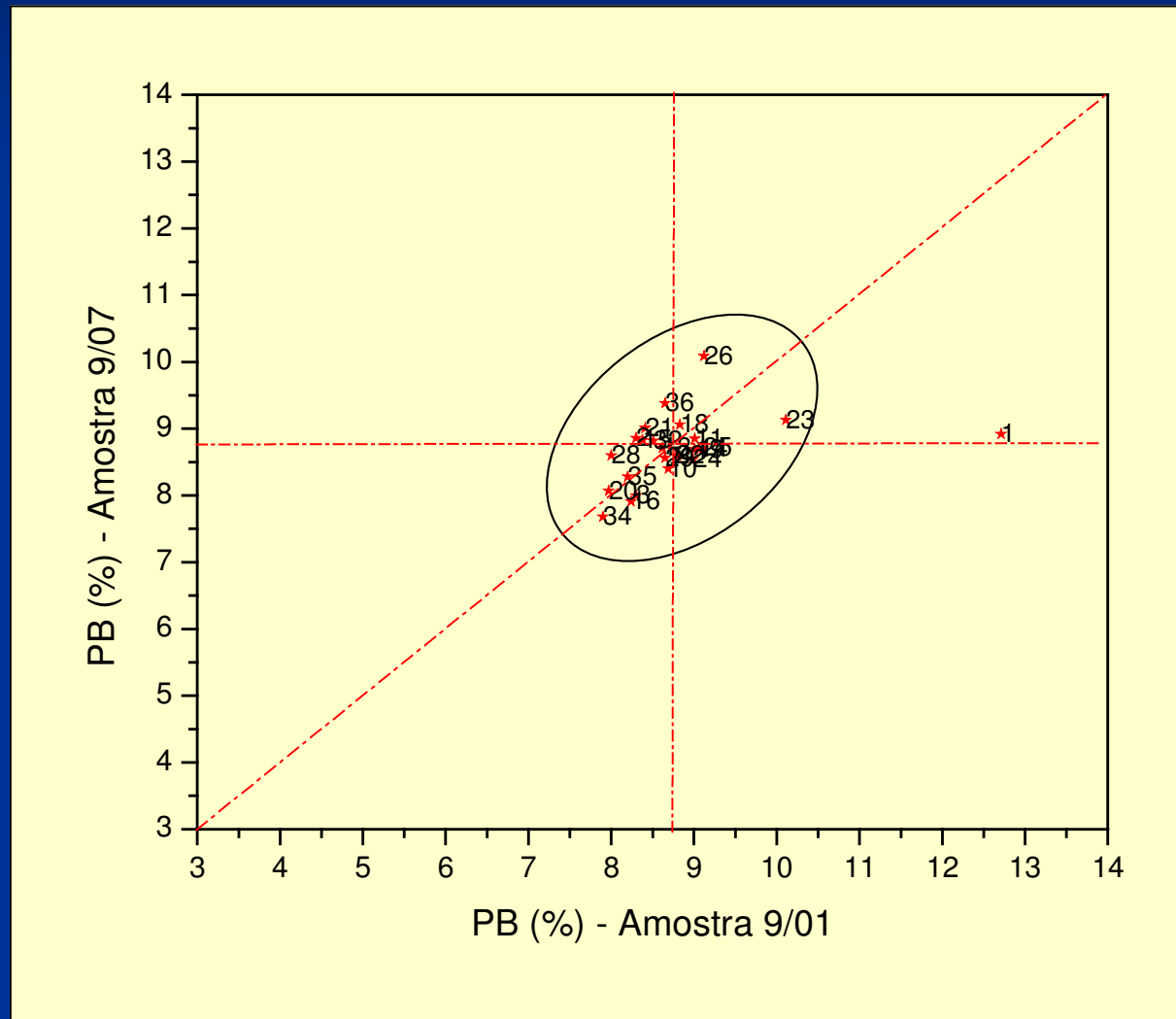
RESULTADOS

Resultados da análise de proteína bruta (PB) da amostra repetida (9/01 e 9/07).



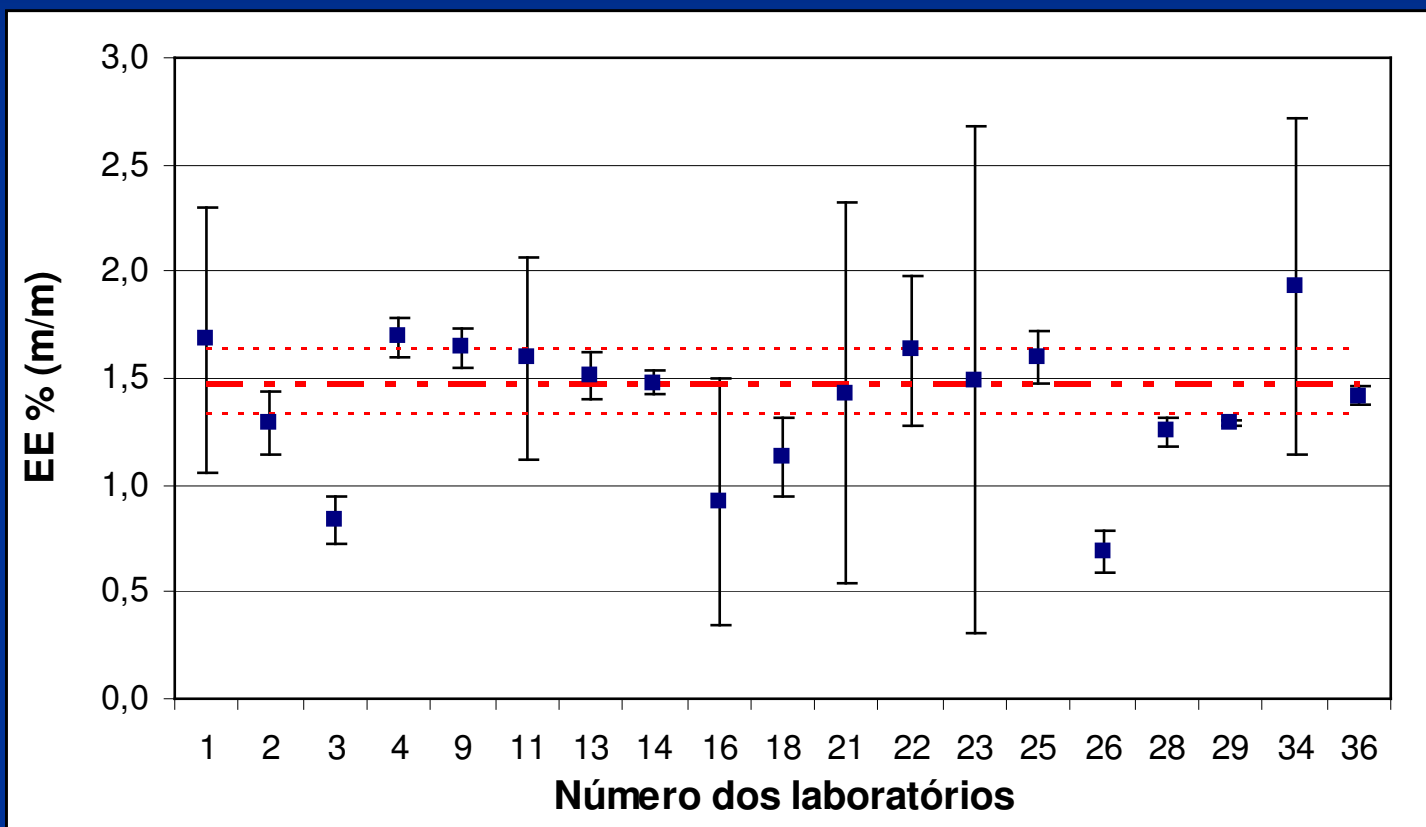
RESULTADOS

Diagrama de dispersão para a análises de PB da amostra repetida (9/01 e 9/07).



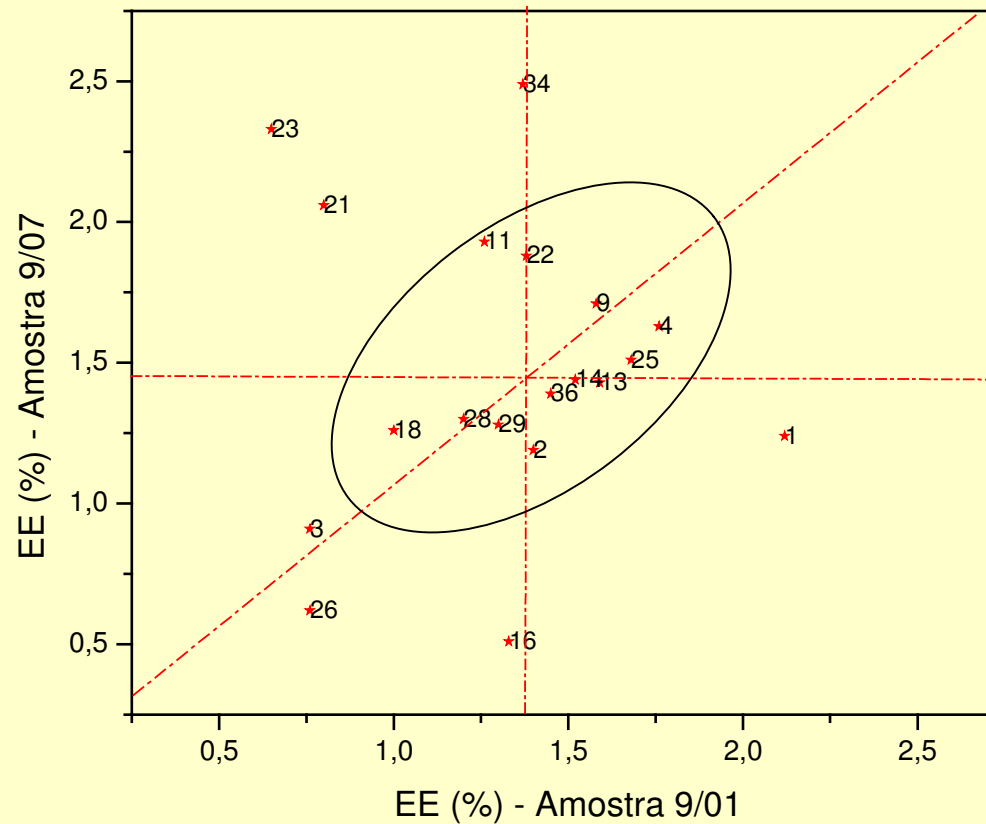
RESULTADOS

Resultados da análise de extrato etéreo (EE) da amostra repetida (9/01 e 9/07).



RESULTADOS

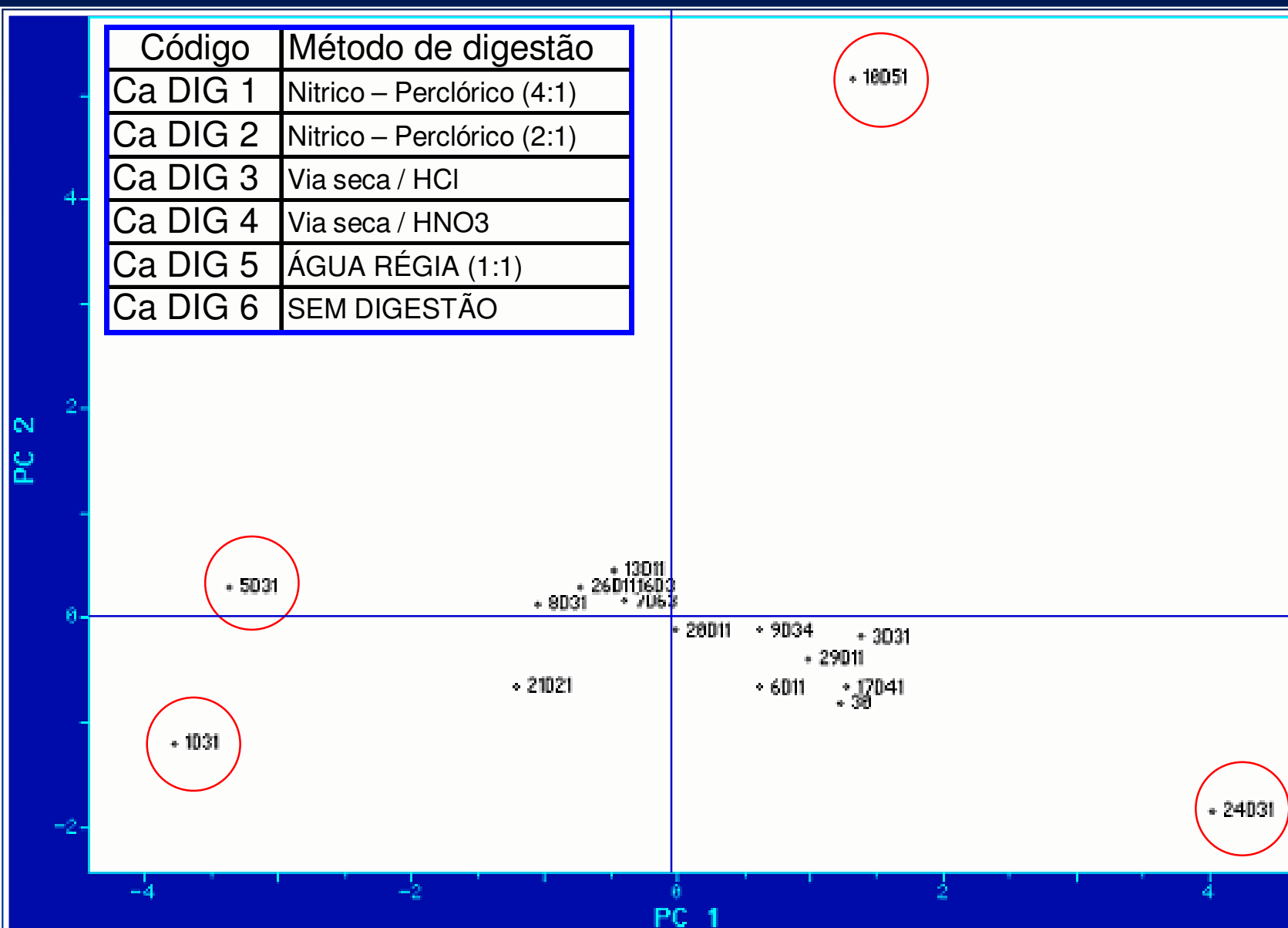
Diagrama de dispersão para a análise de EE da amostra repetida (9/01 e 9/07).



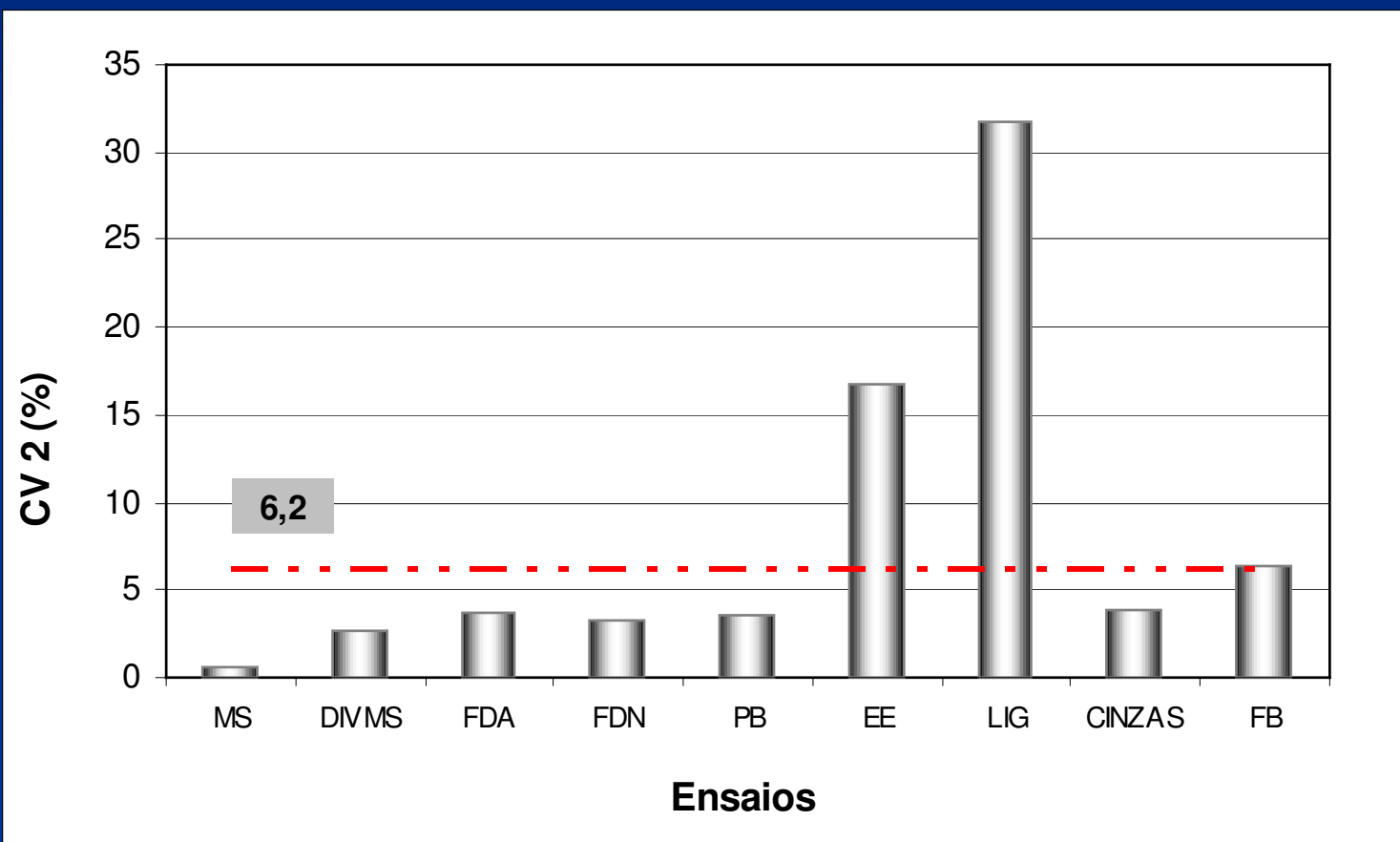
ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

ENSAIO DE CÁLCIO

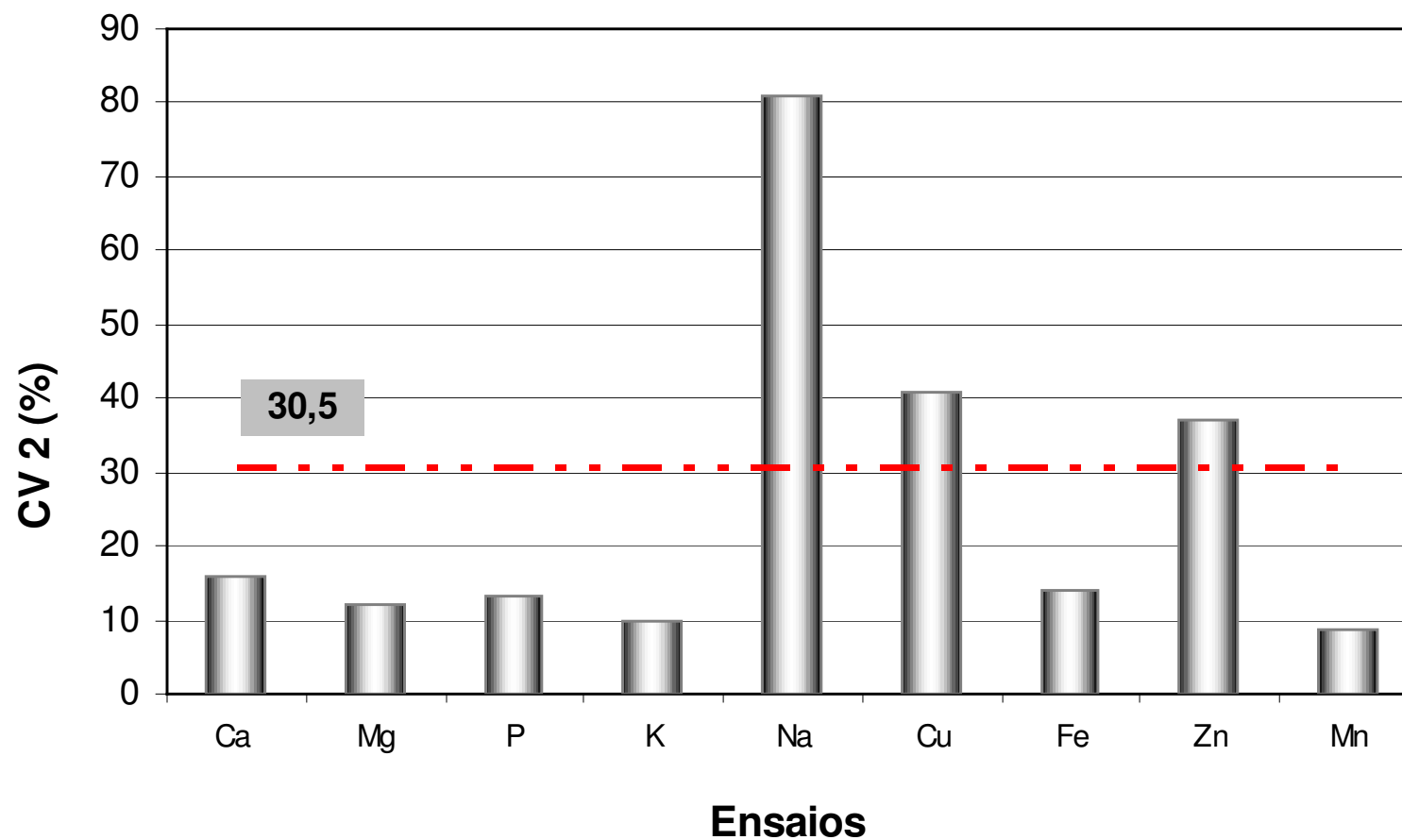
Código	Método de digestão
Ca DIG 1	Nitríco – Perclórico (4:1)
Ca DIG 2	Nitríco – Perclórico (2:1)
Ca DIG 3	Via seca / HCl
Ca DIG 4	Via seca / HNO ₃
Ca DIG 5	ÁGUA RÉGIA (1:1)
Ca DIG 6	SEM DIGESTÃO



Coeficiente de variação das análises bromatológicas realizadas para nas amostras de volumoso (9/01, 9/07, 9/13 e 9/19).

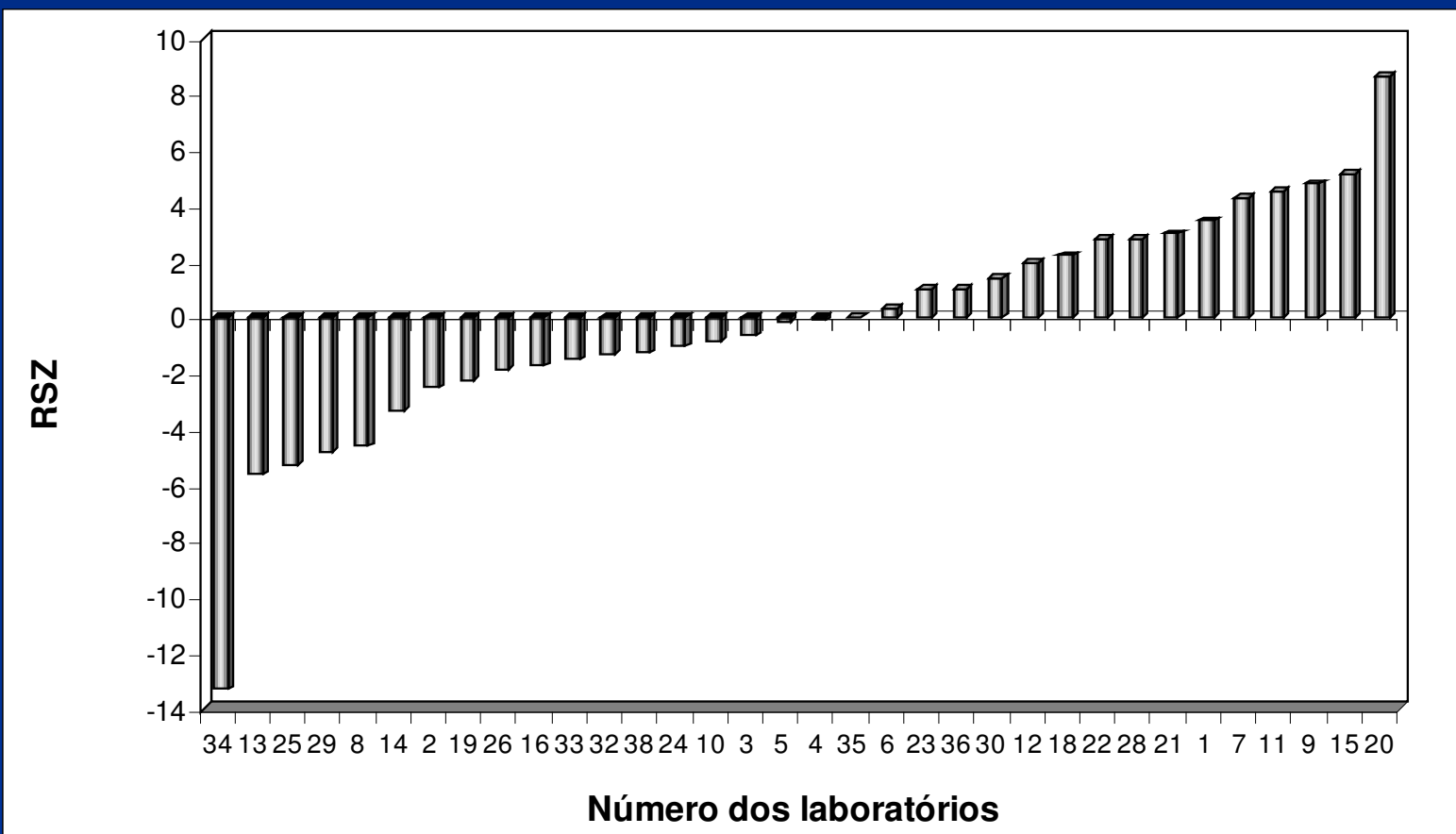


Coeficiente de variação das análises de macro e micronutrientes realizadas nas amostras de volumoso (9/01, 9/07, 9/13 e 9/19).



RESULTADOS

Gráfico da soma escalonada dos índices z (RSZ) para a análises de matéria seca das amostras de volumoso e concentrado.



$Z \leq 2$ = SATISFATÓRIO

$2 < Z < 3$ = QUESTIONÁVEL

$Z \geq 3$ = INSATISFATÓRIO

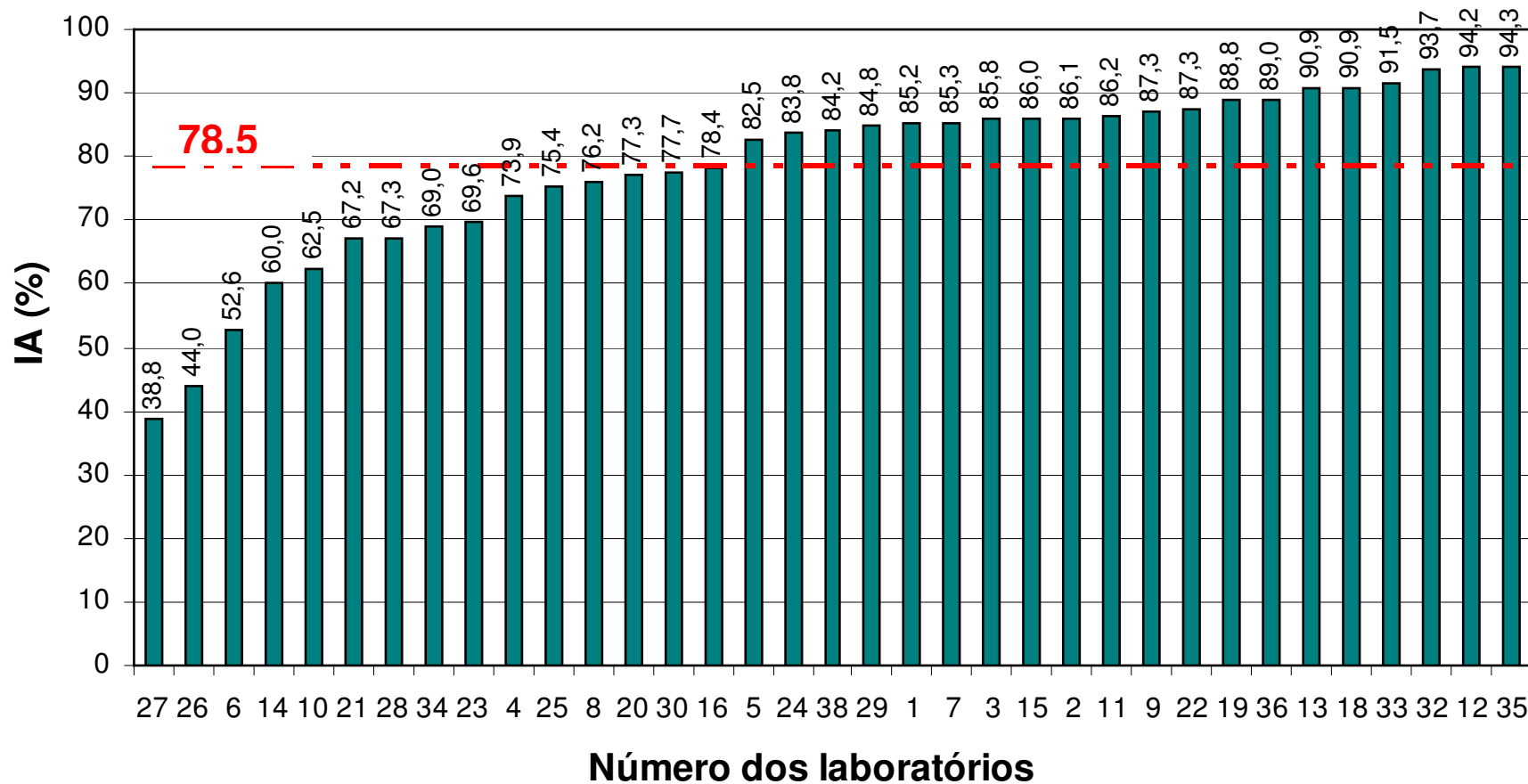
RESULTADOS

LAB	Análise de Matéria Seca – Índice z									
	Amostras de Volumoso e Concentrado									
	1	3	7	9	13	15	19	21	N	RSZ
1	1,6	2,5	1,9	1,3	0,9	0,3			6	3,5
2	-0,3	1,2	-0,6	0,7	-1,1	-1,2	-2,5	-3,3	8	-2,5
3	-0,4	-0,5	0,6	0,4	1	-3,1	-0,4	0,6	8	-0,6
20	2,2	1,4	5,7	3,7	3,7	1,6	4,5	1,7	8	8,7
21	-2,3	1	-0,8	-0,3	5,3	4	1,4	0,2	8	3,0
22	0,8	0,7	1,8	1,4	2,4	1,4	0,5	-1	8	2,8
23	-1,8	-1,8	1,8	0,9	-1,2	1	1,4	2,6	8	1,0
24	-1,4	-0,2	0,3	-0,7	0,2	0	-1,1	0	8	-1,0
25	0,6	-1,7	-0,8	-0,3	-2,6	-2,5	-4,5	-3,1	8	-5,3
26	-0,7	-0,9	-0,4	-0,3	-0,5	-0,8	-1	-0,6	8	-1,8
28	0,7	-1	3,4	2,7	1	0,2	1	0	8	2,8
29	0,1	0,7	-3,3	-1,5	-2,4	-0,1	-3,4	-3,6	8	-4,8
30	3,8	0,6			-0,1	1,2	-1	-1	6	1,4
32	-0,1	-1,5	0,2	-0,3	-0,5	-0,5	-0,4	-0,6	8	-1,3
33	-0,7	-1,4							2	-1,5
34	-6,7	-5,4	-6,9	-5,3	-3,6	-4,7			6	-13,3
35	0,1	0	0,7	-0,3	0,1	-0,2	-0,5	0,1	8	0,0
36	0,7	0,7	-0,7	-1,5	0,9	-0,7	1	2,5	8	1,0
38			-1	-1,2	-0,4	-0,6	-0,7	0,8	6	-1,3

EPLNA -ÍNDICE DE ACERTOS - FINAL (IA FINAL) - ANO 09														
LAB	VOLUMOSOS				CONCENTRADOS				MISTURA MINERAL				MÉDIA	
	1	7	13	19	3	9	15	21	5	11	17	23		
1	55	100	100		71	100	85						85,2	
2	88	87	74	76	76	100	100	88					86,1	
3	70	82	87	94	88	82	81	94	76	76	100	100	85,8	
4	70	76	84	77	62	70	85	70	65	76	76	76	73,9	
5		80	100			50	100						82,5	
6	56			25	56		56	70					52,6	
7	100			100	67			84	87			74	85,3	
8	85		83	65	49		100	75					76,2	
9	100	66	100	100	100	66	100	66					87,3	
10	56	74	40	65	55	53	70	31	65	56	85	100	62,5	
11	91	91	82	74	91	100	91	64	100	100	50	100	86,2	
12	100	100	85	100	100	85	100	100	100	60	100	100	94,2	
13	100	100	87	83	100	100	74	83					90,9	
14	92	92	75	83	42	50	75	58	18	18	41	76	60,0	
15	90	79	100	88	80	79	90	100	100	56	85	85	86,0	
16	70	75	100	100	76	86	82	90		0	83	100	78,4	
17														
18	81	100	86	93	94	100	80	93					90,9	
19	100	85	85	70	100	85	100	85					88,8	
20	79	84	50	92	92	71	92	74	53	100	64	76	77,3	
21	63	52	65	65	70	81	86	42	88	53	85	56	67,2	
22	89	95	84	84	87	79	100	89	88	77	88	88	87,3	
23	68	27	38	61	74	61	67	39	100	100	100	100	69,6	
24	85	91	82	86	100	100	100	91	64	65	100	41	83,8	
25	85	100	48	61	39	100	85	85					75,4	
26	31	31	83	39	13	13	83	59					44,0	
27			29	30			42	76			34	22	38,8	
28	48	61	100	87	55	85	100	70	0				67,3	
29	85	69	79	87	89	85	89	82	88	88	88	88	84,8	
30	73		81	80	91		51	90					77,7	
31														
32	100	93	93	100	85	93	92	92		100	83	100	93,7	
33	83				100								91,5	
34	70	64	88		70	74	48						69,0	
35	100	90	90	83	100	90	100	90	100	100	88	100	94,3	
36	95	72	89	78	84	84	100	78	100	100	100	88	89,0	
37														
38		59	59	100		80	80	80		100	100	100	84,2	
Média/Amostra	79,9	78,4	78,9	78,3	76,8	79,4	84,4	77,0	76,0	73,6	81,6	83,5		
Média/Tipo de amostra	78,9				79,4				78,7					
Média Global														78,5

RESULTADOS

Índice de acertos médios (IA) dos laboratórios para os ensaios das amostras de volumosos, concentrados e mistura mineral.



MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Valor designado:

- MÉDIA
- MEDIANA

Teste para OUTLIERS

- Dixon (teste Q)
- Cochran
- Grubbs
- Hampel
- z-score

Intervalo de confiança:

- Desvio padrão da média
- Desvio padrão da mediana
- Intervalo interquartilico
- Equação de Horwitz

- **Técnica da elipse de confiança, para verificar a existência de erros sistemáticos**
- **Soma dos índices z, RSZ para detectar tendências consistentes nos sistemas analíticos.**
- **Quimiometria - Análises de componentes principais**

CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO NO EPLNA

CERTIFICADO DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Certifico que o laboratório de NUTRIÇÃO ANIMAL DA EMBRAPA PECUÁRIA SUDESTE, participou do **Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal - Ano 8**, em 2005.

Msc Gilberto Batista de Souza
Coordenador

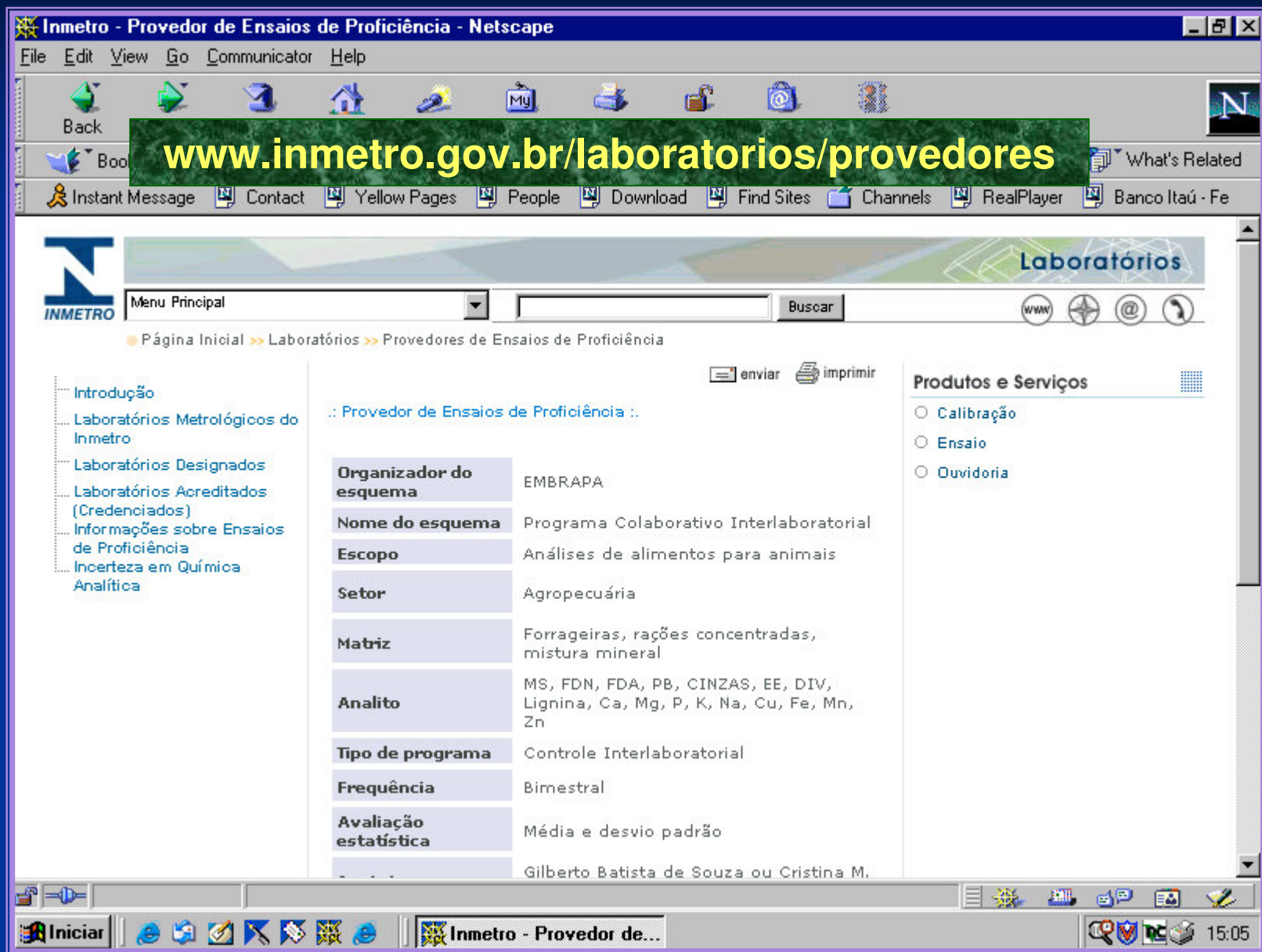
Msc Cristina Maria C. Picchi
Assistente de Pesquisa

Embrapa
Pecuária Sudeste

Nº Labora
Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

BRASIL
UM PAÍS DE TODOS
GOVERNO FEDERAL

Página do INMETRO



The screenshot shows a Netscape browser window displaying the INMETRO website. The address bar shows the URL www.inmetro.gov.br/laboratorios/provedores. The page title is "Inmetro - Provedor de Ensaios de Proficiência - Netscape". The browser's menu bar includes File, Edit, View, Go, Communicator, and Help. The toolbar contains icons for Back, Forward, Home, Stop, Reload, Print, Find, and other functions. The main content area displays the INMETRO logo and a navigation menu. The left sidebar lists various links: Introdução, Laboratórios Metrológicos do Inmetro, Laboratórios Designados, Laboratórios Acreditados (Credenciados), Informações sobre Ensaios de Proficiência, and Incerteza em Química Analítica. The main content area features a table with details about the "Organizador do esquema" (EMBRAPA) and a list of "Produtos e Serviços" (Calibração, Ensaio, Ouvidoria). The status bar at the bottom shows the time as 15:05.

www.inmetro.gov.br/laboratorios/provedores

INMETRO Laboratórios

Menu Principal

Página Inicial >> Laboratórios >> Provedores de Ensaios de Proficiência

enviar imprimir

Produtos e Serviços

- ☐ Calibração
- ☐ Ensaio
- ☐ Ouvidoria

.: Provedor de Ensaios de Proficiência .:	
Organizador do esquema	EMBRAPA
Nome do esquema	Programa Colaborativo Interlaboratorial
Escopo	Análises de alimentos para animais
Setor	Agropecuária
Matriz	Forrageiras, rações concentradas, mistura mineral
Analito	MS, FDN, FDA, PB, CINZAS, EE, DIV, Lignina, Ca, Mg, P, K, Na, Cu, Fe, Mn, Zn
Tipo de programa	Controle Interlaboratorial
Frequência	Bimestral
Avaliação estatística	Média e desvio padrão
...	Gilberto Batista de Souza ou Cristina M.

Iniciar

Inmetro - Provedor de...

15:05

Referências bibliográficas

- ✓ Maier, E.A., Boenke, A., Mériquet, P., Trends in Analytical Chemistry, 16(496)1997.
- ✓ Analytical Methods Committee, Analyst, 120(29)1995.
- ✓ Dybczynski, R., Food Additives and Contaminants, 19(928)2002.
- ✓ www.inmetro.gov.br, acessado em 20 de maio de 2004.
- ✓ ABNT ISO/IEC GUIA 43-1, 1999, Ensaios de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais - Parte 1: Desenvolvimento e Operação de Programas de Ensaios de Proficiência.
- ✓ Lawn, R.E., Thompson, M., Walker, R.F., Proficiency Testing in Analytical Chemistry. The Royal Society of Chemistry, 1997, p110.

Referências bibliográficas

- ✓ Thompson, M. Anal. Chem. 1989, 61, 1942-1945
- ✓ Chui, Q. S. H.; Bispo, J. M. de A.; Iamashita, C. O.. Quim. Nova, Vol. 27, No. 6, 993-1003, 2004
- ✓ FAPAS (2002) Protocol, organisation and analysis of data, 6th edn., <http://ptg.csl.dov.uk/fapasprotocol.cfm>. acessado em maio de 2006
- ✓ Thomas Peter, et al.. Accred. Qual. Assur (1998) 3:322-327
- ✓ Maio, F.D.; Zenebon, O.; Tinglea, P.; Okura, R. I. S.; Sakuma, A. M.
- ✓ Boley, N.; van der Veen, A.M.H.; Robouch, P. van de Kreeke, J.; Örnemark, U.; Tylee, B.. Accred. Qual. Assur, 2006
- ✓ Visser, R.G.. Accred. Qual. Assur (2006) 10:521-526
- ✓ Thompson, M.; R. Ellison, S. L.; Wood, R. Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006.