



Pecuária Sudeste

Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal

- EPLNA ANO 12/2009-

RELATÓRIO DA SEGUNDA RODADA

1. INTRODUÇÃO

Um dos objetivos do Ensaio de Proficiência, desde sua criação, é a melhoria da precisão e eficiência dos laboratórios participantes de modo a garantir confiabilidade nos resultados emitidos para seus clientes. O programa permite também a comparação entre resultados de instituições semelhantes, favorecendo a redução do coeficiente de variação entre laboratórios para uma mesma análise química. A estrutura organizacional de Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos emprega procedimentos operacionais baseados nas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43 e no Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos).

O Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal (EPLNA), organizado pela Embrapa Pecuária Sudeste, está no 12º ano de existência e prevê a avaliação dos principais ensaios executados por laboratórios de Nutrição Animal. Para a divulgação do EPLNA, este é cadastrado na base de dados EPTIS - European Information System on Proficiency Testing Schemes (www.eptis.bam.de) na qual podem ser encontrados provedores de ensaios de proficiência do Brasil, América do Sul, Central e do Norte e Europa. A inclusão na base de dados EPTIS atualmente é gerenciada pela Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do INMETRO.

2. MATERIAIS DE ENSAIO (AMOSTRAS)

As amostras foram preparadas segundo as normas do EPLNA. Para a avaliação do desempenho dos laboratórios, na segunda rodada de análises foram utilizadas as seguintes amostras:

- *Amostra de Volumoso*: Feno de Capim Tifton, amostra identificada no frasco com o código 12/07.
- *Amostra de Concentrado*: Sorgo em Grãos, amostra identificada no frasco com o código 12/09.
- *Amostra de Mistura Mineral*: Sal Mineral para Ovinos, amostra identificada no frasco com o código 12/11.

Conforme previsto nas normas, em cada rodada estão previstos análises nas amostras candidatas a materiais de referência (ARs). Nesta segunda rodada as amostras 12/08, 12/10 e 12/12 foram respectivamente amostra referência de volumoso, concentrado e de mistura mineral. Os resultados das análises das ARs apenas serão disponibilizados após a quarta rodada junto com o relatório anual.

3. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO

A avaliação estatística foi realizada empregando o Índice z robusto (Fórmula 1), onde x_i é o resultado informado pelo laboratório participante, $\bar{X}$ é o valor designado (valor alvo) e σ_p é o desvio padrão alvo: $z = \frac{(x_i - \bar{X})}{\sigma_p}$.

O valor designado $\bar{X}$ foi dado pela mediana de todos os valores (Med), e o valor do desvio padrão alvo (σ_p) foi calculado por meio da Amplitude Interquartílica Normalizada (IQN = IQ x 0,7413), ou para as análises cuja dispersão determinada por meio do IQN apresentou-se muito elevada, foi escolhido desvio padrão alvo, após a exclusão de "outliers" pelo teste de Hampel (s_{Hampel}).

O resultado da análise que apresentou o valor $|z| \leq 2$ foi considerado **satisfatório**; o resultado que ficou dentro do intervalo $2 < |z| < 3$ foi considerado **questionável** sendo sinalizado com um asterisco (*); o resultado que apresentou o

valor $z \geq 3$ foi considerado **insatisfatório** e foi sinalizado com dois asteriscos (**).

Para o cálculo do índice de desempenho (ID), foi considerada a relação entre os resultados considerados satisfatório e a quantidade de resultados enviados pelo laboratório (ver equação nas normas do EPLNA) e foi determinado de forma agrupada, de acordo com os seguintes grupos de análise:

- ❖ **Grupo A:** MS, PB, FDN, FDA, FB, MM e EE;
- ❖ **Grupo B:** Ca, Mg, P, K, Na, Cu, Fe, Mn e Zn;
- ❖ **Grupo B:** DIVMS, Lignina, NIDA, NIDN, NNP, NITBF.

4. RESULTADOS DA SEGUNDA RODADA

Este relatório apresenta a avaliação dos resultados das análises das amostras 12/07, 12/09 e 12/11. O participante pode observar o desempenho de forma individual para cada analito e também de forma agrupada conforme os critérios para avaliação do desempenho. Sugerimos que para àquele resultado sinalizado com um ou dois asteriscos, devam atenção especial do responsável pelo laboratório em verificar qual o tipo erro que ocorreu durante a realização da análise em questão.

Avaliação dos resultados discrepantes: O teste de Hampel é considerado método robusto para detectar resultados discrepantes ou “outliers”, considerando nível de significância de 95 %. Na Figura 1 é apresentada a quantidade de resultados considerados “outliers” sendo detectado um total de 88 resultados. Para a amostra 12/07 as análises de MS e PB foram as análises que apresentaram maior quantidade de resultados discrepantes, 3 “outliers” foram detectado em cada tipo de análise, sendo avaliados respectivamente um total de 42 e 41 resultados. Para a amostra 12/09 a análise de FDN apresentou 7 “outliers” de um total de 27 resultados avaliados. Dentre as análises da amostra de mistura mineral, amostra 12/11, a análise de Zn foi a que apresentou maior quantidade de resultados “outliers”, 5 resultados foram detectados de um total de 23 dados avaliados.

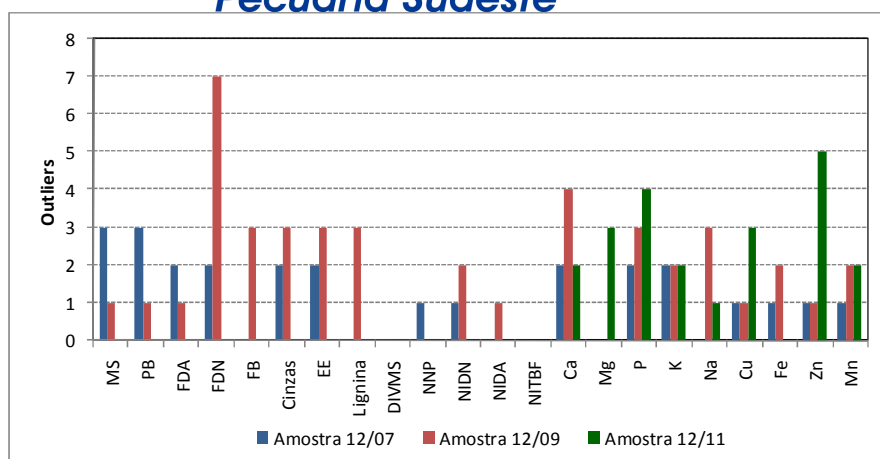


Figura 1. Quantidade de resultados considerados “outliers” pelo teste de Hampel aplicado nas amostras da segunda rodada do EPLNA ano 12.

Avaliação da variabilidade interlaboratorial: A variabilidade dos resultados pode ser determinada por meio do coeficiente de variação (**cv**), o qual proporciona uma visão quanto a precisão de um método analítico independente da grandeza dos valores. Quanto maior for o **cv** maior é a dispersão dos dados em torno da média do conjunto de dados, ou seja, menor a precisão. Na Figura 2 é apresentado o valor do coeficiente de variação, expresso em porcentagem, para cada amostra e análise.

O valor médio para as análises do Grupo A das amostras 12/07 e 12/09 foi $cv = 11,8\%$, sendo que para estas amostras a análise de matéria seca foi a que apresentou a menor variabilidade interlaboratorial.

Para as análises do Grupo B, o valor médio foi $cv = 27,9\%$ para as amostras 12/07 e 12/09 e para a amostra de mistura mineral (12/11) o valor médio foi $cv = 32,9\%$. Os coeficientes de variação das análises de P e K da amostra de mistura mineral (amostra 12/11) foram os analitos que apresentaram os maiores coeficientes de variação, provavelmente devido a baixa concentração destes analitos na amostra.

O valor médio do coeficiente de variação para as análises do Grupo C foi igual a $27,6\%$, sendo que para a amostra 12/07 a análises de NIDA apresentou o maior valor de cv ($cv = 58,9\%$) e para a amostra 12/09 as três frações de nitrogênio (NNP, NIDN e NIDA) apresentaram a maior variabilidade interlaboratorial.

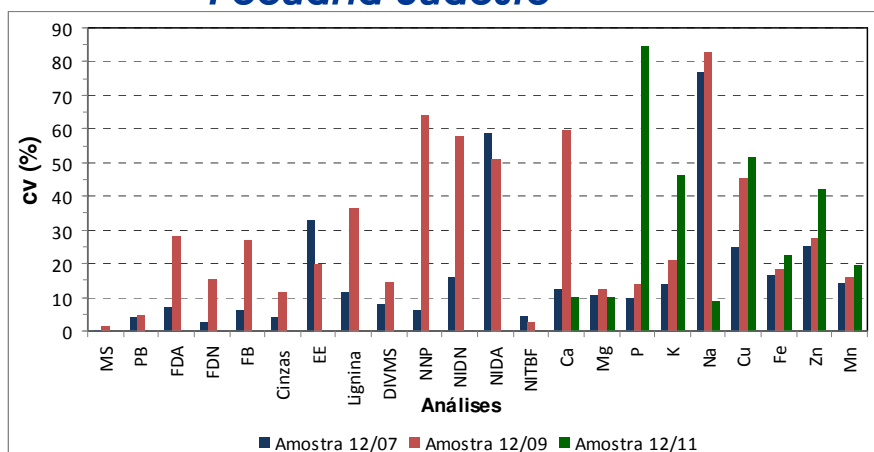


Figura 2. Valores dos coeficientes de variação (cv) calculados para as análises das amostras da segunda rodada do EPLNA ano 12.

Avaliação do desempenho dos laboratórios:

Considerando as três amostras da segunda rodada, amostras 12/07, 12/09 e 12/11 foram realizados um total de 1202 análises químicas, sendo 499 determinações de análises do grupo A, 610 determinações do grupo B e 93 determinações do grupo C. Deste total de determinações, 164 apresentaram resultados considerado questionável ($2 < |z| < 3$) ou insatisfatório ($|z| \geq 3$), os quais foram sinalizados com um ou dois asteriscos respectivamente. Na Tabela 1 é apresentada a quantidade de determinações analíticas e a quantidade de resultados com asteriscos para cada amostra e grupo de análises.

Tabela 1. Resumo com as quantidades de análises realizadas e a quantidades de resultados com asteriscos para as amostras da primeira rodada do EPLNA ano 12.

Amostra	Grupo A		Grupo B		Grupo C	
	Quantidade de análises	Quantidade de resultados com asteriscos	Quantidade de análises	Quantidade de resultados com asteriscos	Quantidade de análises	Quantidade de resultados com asteriscos
12/07	249	28 (11,2%)	199	22 (11,1%)	49	03 (6,1%)
12/09	250	32 (12,8%)	202	32 (15,8%)	44	08 (18,2%)
12/11			209	39 (18,7%)		
Total	499	60 (12,0%)	610	93 (15,2%)	93	11 (11,8%)



Pecuária Sudeste

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos índices de desempenho obtidos pelos laboratórios na amostra de volumoso (12/07), amostra de concentrado (12/09) e amostra de mistura mineral (12/11). O valor do índice de desempenho foi determinado por tipo de amostra e grupo de análises, conforme previsto nas normas do EPLNA. Assim os responsáveis pelos laboratórios poderão observar em qual tipo de amostras obteve menor valor de desempenho, e dessa maneira avaliar o controle interno de qualidade para corrigir eventuais fontes de erros.

Considerando todas as amostras de volumosos e concentrados a média dos índices de desempenho (ID) foi respectivamente, análises do grupo A igual a 87,97% e 87,09%; nas análises do grupo B igual a 87,94% e 79,68% e análises do grupo C igual 91,16% e 78,22%. Para as amostras de e de mistura mineral, o valor médio do desempenho dos laboratórios foi 80,99%.

Tabela 2. Valores dos índices de desempenho dos laboratórios para as amostras da segunda rodada do EPLNA.

LAB.	Grupo A		Grupo B			Grupo C	
	Amostra 12/07	Amostra 12/09	Amostra 12/07	Amostra 12/09	Amostra 12/11	Amostra 12/07	Amostra 12/09
	ID (%)						
2	85,0	100,0				100,0	100,0
3	100,0	100,0	100,0	88,6	60,8	100,0	
4	100,0	100,0	76,8	65,0	76,8		
6	70,1	55,5					
7	100,0	49,0	88,6	100,0	100,0		
8	83,0	82,7				100,0	
10	55,1	40,2	65,0	88,2	100,0		
12	100,0	100,0	83,0	83,0	100,0		
13	100,0	85,0	100,0	100,0	64,7		
15	66,3	100,0	86,8	86,8	100,0		
16	100,0	83,0	70,4	70,4	55,8	100,0	100,0
18	100,0	100,0				100,0	100,0
19	100,0	100,0				100,0	100,0
21	85,4	100,0			53,6	66,0	66,0
22	100,0	100,0	100,0	100,0	88,2	100,0	100,0
23	100,0	100,0	88,2	76,4	65,3	0,0	100,0
24	100,0	100,0	100,0	88,2	76,8		

Pecuária Sudeste

Continuação da Tabela 2.

25	55,8	100,0				100,0	0,0
26	100,0	79,3					
27	49,3	74,7					
28	100,0	100,0				100,0	0,0
29	100,0	85,4	88,6	100,0	60,8	100,0	82,7
32	100,0	100,0	88,6	100,0	77,1	100,0	100,0
34	100,0	100,0					
35	100,0	85,0	100,0	65,0	76,4	100,0	100,0
36	70,4	100,0	88,6	88,6	88,2	100,0	100,0
38		74,7					
39		59,0		32,3	100,0		
40	100,0	79,3			0,0		
42	82,7	48,3	48,0	86,8	73,7	100,0	32,3
47	100,0	82,7				100,0	48,7
48	100,0	100,0				100,0	100,0
49	70,1	70,8					
50	100,0	100,0	49,3	49,3	100,0		
51	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		
52	85,4	100,0	88,2	53,2	88,2	66,0	100,0
53	100,0	100,0	88,2	88,6	88,6		
54	100,0	100,0	100,0	49,3	100,0		
55	85,4	83,0	100,0	100,0	100,0		
56	100,0	55,5	88,2	65,0	88,2		
57	70,8	100,0	100,0	77,1	100,0		
58	100,0	100,0	100,0	49,3	100,0		
59	0,0						
60		79,3					
61	79,7	79,7	100,0	100,0	65,3		
Média	87,97	87,09	87,94	79,68	80,99	91,16	78,22

5. Observações:

Informamos que todos os resultados das análises, valores do índice z e outras informações dos índices de desempenho, estão sendo informados em arquivo em Excel, disponibilizado na página do EPLNA.



Pecuária Sudeste

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. [ABNT] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT ISO / IEC 17025. Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaios e Calibração. Rio de Janeiro, 2001.
2. Lawn, R.E.; Thompson, M.; Walker, R.F.; Proficiency Testing in Analytical Chemistry. The Royal Society of Chemistry, 1997, p110.
3. ABNT ISO/IEC GUIA 43-1, 1999, Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais - Parte 1: Desenvolvimento e Operação de Programas de Ensaio de Proficiência.
4. Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos).
5. Thompson, M.; Ellison, S.L.R.; Wood, R.; The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. Pure Appl. Chem., v.78, n.1, p.145–196, 2006.
6. LINSINGER, T.P.J., KANDLER, W., KRSKA, R. GRASSERBAUER, M. The Influence of Different Evaluation Techniques on the Results of Interlaboratory Comparison. Accreditation and Quality Assurance, v.3, p.322-327, 1998.

Gilberto Batista de Souza

Coordenador do Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal