

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL

EPLNA ANO 15 - 2012

RELATÓRIO DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA (MRs)

Introdução

Os materiais de referência certificados desempenham papel fundamental no estabelecimento da rastreabilidade em química analítica, assegurando confiabilidade e exatidão dos resultados de medição. A credibilidade dos resultados das análises químicas quantitativas torna-se fundamental para cada propósito pretendido, garantindo, a comparabilidade dos resultados em programas de controle de qualidade em laboratórios. Logo, para que essa confiabilidade seja alcançada, o laboratório deve ter procedimentos de qualidade e certificação, para assegurar junto a seus clientes, que é capaz de fornecer dados com a qualidade requisitada. Tais medidas incluem o uso de métodos de análise validados; o uso de procedimentos internos de controle de qualidade com o emprego de material de referência (MR) e de certificação (CRM); e procedimentos externos de controle de qualidade, como a participação em ensaios de proficiência (EURACHEM/CITAC, 1998).

Segundo definições metrológicas descritas no Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), *“os materiais de referência são amostras que possuem um ou mais valores de propriedades suficientemente homogêneos e bem estabelecidos, de maneira a poderem ser empregados na calibração de um instrumento de medição, na validação de um método analítico, ou na atribuição de valores a um dado material”*. Por sua vez, materiais de referência certificados são os acompanhados por um certificado, com um ou mais valores de propriedades e certificados por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade para a obtenção exata da unidade na quais os valores foram expressos (VIM, 2000).

Dentro deste contexto, a Embrapa Pecuária Sudeste coordena o Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal (EPLNA) que dentre os seus objetivos está a preparação de materiais de referência (MRs), considerando os três tipos de matrizes mais utilizadas na alimentação animal, como: forrageiras, alimentos concentrados e suplementos minerais. Em 2011 (14º ano) EPLNA, para a caracterização dos MRs, contou com a participação de 64 laboratórios, tendo como participantes laboratórios de nutrição animal da Embrapa, de empresas da iniciativa privada, de instituições de ensino superior e de institutos de pesquisa estaduais, representando todas as regiões brasileiras e um participante da Bolívia e um participante do Chile. Os MRs preparados deverão ser utilizados na validação de métodos de análises e no controle interno de qualidade dos laboratórios de nutrição animal que fazem parte do EPLNA, sendo que o enfoque a verificação da exatidão dos resultados de análise.

Materiais e Métodos

Preparo das amostras: para a produção da amostra referência de volumoso (MR-EPLNA-V11) e amostra referência de concentrado (MR-EPLNA-C6) foi utilizado respectivamente, capim Estrela e Ração para Equinos, obtidos de experimentos e na fábrica de rações da Embrapa Pecuária Sudeste. Para a MR-EPLNA-V11 e MR-EPLNA-C6 foram preparados 25 kg de material seco a temperatura de 65°C, sendo a MR-EPLNA-V11 moída em moinho de facas em aço inoxidável de bancadas (moinho tipo Willey), com peneiras de 0,5 mm de abertura, e a MR-EPLNA-C6 moída em moinho ultracentrífugo, com peneira de 0,25 mm de abertura.

Para realização do Ensaio de Proficiência, quatro pacotes contendo 50 g de amostras em cada pacote foram enviados aos laboratórios para análises de acordo com as normas do EPLNA. Outra parte da amostra foi dividida em frascos plásticos contendo aproximadamente 100 g para a MR-EPLNA-V11 e 100 para a MR-EPLNA-C6 sendo em seguida encaminhadas para irradiação gama. Para a amostra referência de suplemento mineral (MR-EPLNA-SM 08), foi utilizado uma amostra de suplemento mineral ValeFert, sendo moído 4 kg de amostras triturada em moinho almofariz com pistilo e cápsula de ágata. Quatro pacotes contendo 10 g de amostra foram distribuídos para as rodadas do Ensaio de Proficiência MR-EPLNA-SM 08 e para armazenar, a amostra foi dividida em frascos plásticos contendo aproximadamente 35 g de amostra.

Avaliação da homogeneidade: a homogeneidade das amostras foi avaliada de acordo com o procedimento estatístico recomendado pelas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999 e com o protocolo internacional harmonizado para ensaio de proficiência em laboratórios analíticos (Químicos). Para cada tipo de material foram realizadas determinações analíticas com dez repetições (N=10), sendo as alíquotas retiradas das amostras aleatoriamente e analisadas em duplicas. Foi quantificado o teor de proteína bruta (PB) para as amostras referência MR-EPLNA-V11 e MR-EPLNA-C6, e para as amostras de mistura mineral e MR-EPLNA-SM 08 foram determinados os teores de cálcio (Ca), fósforo (P), cobre (Cu) e zinco (Zn). A homogeneidade das amostras foi avaliada por meio do teste F utilizando análises de variância de fator único (ANOVA), sem excluir valores dispersos. Considerando o valor crítico de $F_{9,10} (\alpha = 0,05) = 3,02$ observam-se na Tabela 1, que não houve diferença significativa para as amostras, indicando a homogeneidade suficiente desses materiais para o objetivo pretendido.

Tabela 1. Valores da análise de variância de fator único empregada na avaliação da homogeneidade das amostras referência.

Amostra 14/02-08-14-20 (MR-EPLNA-V11: capim Estrela)							
PB	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	10,1025	9	1,1225	1,028	0,478	3,020
	Dentro dos grupos	10,915	10	1,0915			
	Total	21,0175	19				
Amostra 14/04-10-16-22 (MR-EPLNA-C6: ração para equinos)							
PB	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	1,4405	9	0,1601	2,561	0,080	3,020
	Dentro dos grupos	0,625	10	0,0625			
	Total	2,0655	19				
Amostra 14/06-12-18-24 (MR-EPLNA-SM 08: suplemento mineral ValeFert)							
Ca	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	305,3302	9	33,9256	0,858	0,586	3,020
	Dentro dos grupos	395,5168	10	39,5517			
	Total	700,8471	19				
P	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	39,2938	9	4,3659	1,003	0,494	3,020
	Dentro dos grupos	43,5383	10	4,3538			
	Total	82,8321	19				
Cu	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	565004,519	9	62778,280	1,456	0,283	3,020
	Dentro dos grupos	431032,133	10	43103,213			
	Total	996036,652	19				
Zn	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	289882,832	9	32209,204	0,964	0,518	3,020
	Dentro dos grupos	334273,000	10	33427,300			
	Total	624155,832	19				

SQ = soma dos quadrados; MQ = valores quadrados médios; GL = graus de liberdade; valor-P = probabilidade de que a amostra é homogênea (assumindo que a hipótese nula seja verdadeira, ou seja, valor-P $\geq$ 0,05).

Avaliação estatística dos resultados: para cada análise, considerando todos os resultados e após a exclusão dos resultados considerados “outliers” pelo teste de Hampel, foram determinados os valores da média (**M**), desvio padrão (**s**), coeficiente de variação (**cv%**), primeiro quartil (**P₂₅**), terceiro quartil (**P₇₅**), amplitude interquartil (IQ = $P_{75} - P_{25}$); intervalo interquartil normalizado (**IQN** = $IQ \times 0,7413$); mediana (**Méd**); número de análises realizadas (**N**). Os parâmetros estatísticos para a **MR-EPLNA-V11** são apresentados nas Tabelas 2, 3, 4 e 5 (**Anexo 1**); para a **MR-EPLNA-C6** são apresentados nas Tabelas 9, 10, 11 e 12 (**Anexo 2**) e para a **MR-EPLNA-SM 08** os resultados estão informados nas Tabelas 16, 17 (**Anexo 3**).

Os resultados “outliers” podem afetar o valor da média por ser considerado resultado proveniente de algum tipo de erro grosseiro, dessa forma, para rejeitar estes dados foi aplicado para todas as análises das amostras referência o teste de Hampel. Na Figura 1 é apresentado

a quantidade de resultados discrepantes por análise dos **grupos A e do grupo C** das amostras **MR-EPLNA-V11** e **MR-EPLNA-C6** e na Figura 2, a quantidade de resultados outliers para as análises do Grupo B das amostras **MR-EPLNA-V11**, **MR-EPLNA-C6** e **MR-EPLNA-SM 08**. Como é possível observar para as amostras **MR-EPLNA-V11** e para **MR-EPLNA-C6** a análise de FB apresentou maior quantidade de resultados discrepantes. Para o **grupo B** foram detectado maiores quantidades de outliers para a análise de fósforo (MR-EPLNA-V11), análises de Cu e Fe (MR-EPLNA-C6) e análise de magnésio para MR-EPLNA-SM 08.

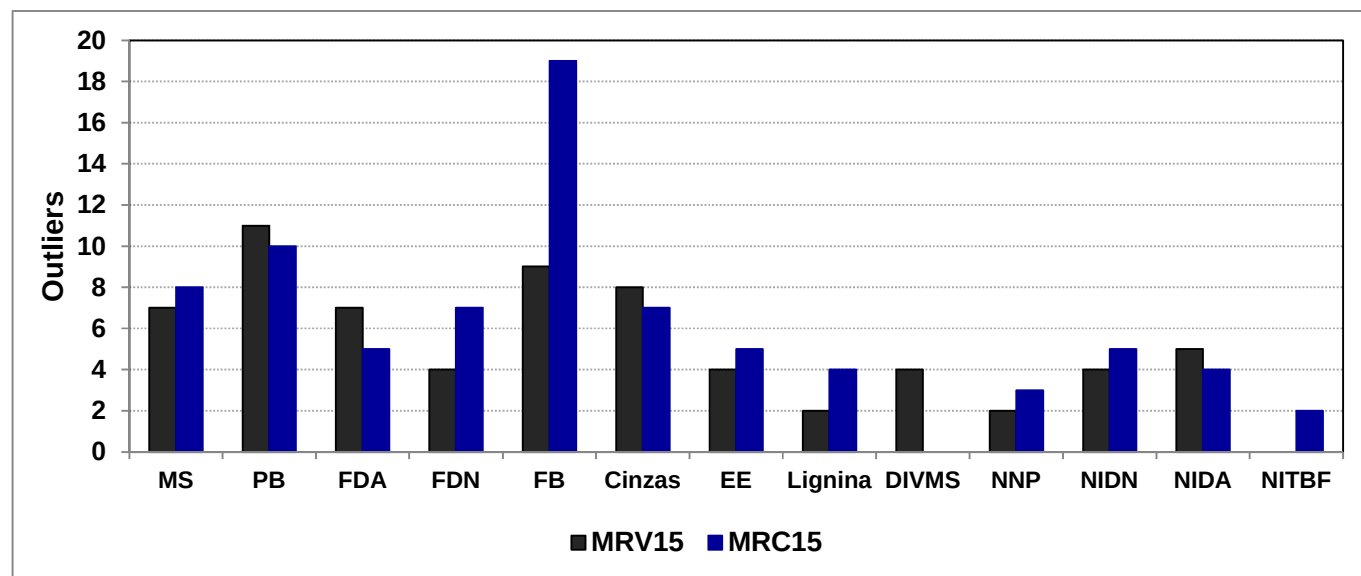


Figura 1. Quantidade de resultados “outliers” das análises dos Grupos A e C, para as amostras MR-EPLNA-V11 e MR-EPLNA-C6.

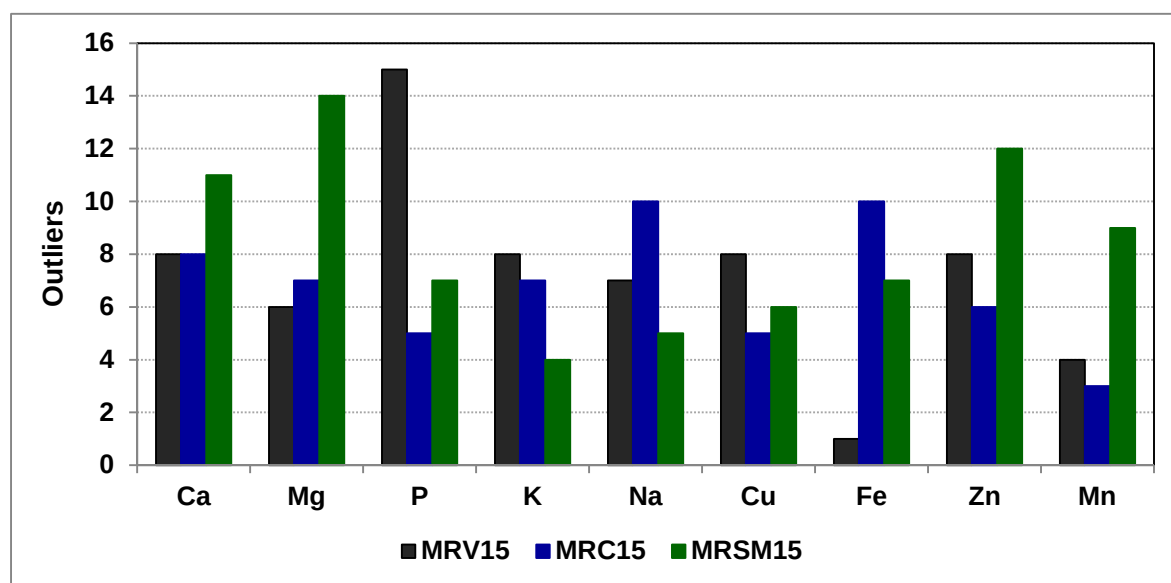


Figura 2. Quantidade de resultados “outliers” detectados nas análises do Grupo B, para as amostras MR-EPLNA-V11, MR-EPLNA-C6 e MR-EPLNA-SM 08.

Após, foram definidos o valor designado (valor alvo, $\bar{X}$) e o desvio padrão alvo (σ_p) e calculado os valores do **Índice z**. O valor designado foi dado pela **mediana**, e o valor de σ_p foi definido pelo valor de **IQN** ou quando para algumas análises cuja dispersão determinada por meio do **IQN** apresentou-se muito elevada, foi escolhido desvio padrão (s_{Hampel}) após a exclusão de "outliers" pelo teste de Hampel.

O intervalo de confiança **IC**, é uma avaliação estatística definida como o intervalo onde pode ser encontrado com certo nível de confiança o valor verdadeiro. Deixamos a critério de cada participante definir qual o **IC** apropriado, sugerimos utilizar o **IC** com nível de confiança de 95 % (geralmente é o grau de confiança usual para resultados analíticos). Para determinar o **IC** das análises realizadas nos **MRs**, foi adotado o intervalo dentro do limite $|z| \leq 2,0$ (probabilidade de 95%) ou o intervalo de confiança para o limite $|z| \leq 1,0$ (probabilidade de 68%).

Nas Tabelas 6, 13 e 18 são apresentadas as variáveis empregadas para calcular o valor do “Índice z” para as análises das amostras MR-EPLNA-V11, MR-EPLNA-C6 e MR-EPLNA-SM 08. Os valores para os intervalos de confiança estão informados nas Tabelas 7 e 8 para a MR-EPLNA-V11, Tabelas 14 e 15 para a MR-EPLNA-C6 e nas Tabelas 19 e 20 para MR-EPLNA-SM 08.

Conforme descrito anteriormente, para definir os Intervalos de Confiança (IC) foi adotado o Índice z , o qual tem a vantagem de permitir a comparação direta dos resultados de diferentes amostras e de diferentes unidades, porque o valor desse índice não é expresso na unidade original da medida, ou seja, é normalizado e descrito como sendo a distância entre x_i e $\bar{X}$ em unidades de desvio padrão. No **Anexo 4** é apresentado os gráficos com os valores do Índice z para todas as análises avaliadas nas amostras referência. Os dados foram agrupados de acordo com os Grupos de análises (A, B e C) assim é possível visualizar melhor o comportamentos dos resultados para cada tipo de análise e amostra.

ANEXO 1**MATERIAL DE REFERÊNCIA DE VOLUMOSO: MR-EPLNA-V11: CAPIM ESTRELA**

RESULTADOS EXPRESSOS COM BASE EM 100% DE MATÉRIA SECA

Tabela 2. Dados estatísticos das análises do Grupo A e do Grupo C para o amostra referencia de volumoso (MR-EPLNA-V11), considerando todos os resultados enviados pelos laboratórios.

	MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
	% (m/m)												
M	94,03	14,76	33,66	65,23	27,48	8,76	1,71	4,49	59,27	0,89	0,80	0,22	1,33
s	1,03	1,63	4,21	5,14	3,18	0,84	0,73	1,59	7,18	0,19	0,19	0,18	0,16
cv %	1,09	11,06	12,51	7,88	11,58	9,62	42,59	35,34	12,12	21,11	23,67	83,77	12,31
P₂₅	93,50	14,44	32,00	63,02	26,00	8,53	1,25	3,70	57,08	0,78	0,70	0,11	1,20
P₇₅	94,56	15,43	34,84	67,96	28,73	9,13	2,03	5,38	62,38	0,99	0,89	0,24	1,45
IQ	1,06	0,99	2,84	4,94	2,73	0,60	0,78	1,68	5,30	0,21	0,19	0,13	0,25
IQN	0,79	0,73	2,11	3,66	2,02	0,44	0,58	1,25	3,93	0,16	0,14	0,10	0,19
Med	93,97	14,92	33,60	65,80	27,10	8,81	1,61	4,48	60,20	0,95	0,77	0,15	1,29
N	197	183	158	155	137	184	171	58	26	34	39	37	9

M: média; s: desvio padrão; cv: coeficiente de variação; P₂₅: primeiro quartil; P₇₅: terceiro quartil; IQ: intervalo interquartil (P₇₅ – P₂₅); IQN: intervalo interquartil normalizado (IQ x 0,7413); Méd: mediana; N: número de análises realizadas.

Tabela 3. Dados estatísticos das análises do Grupo B para o material de referência de volumoso (MR-EPLNA-V11), considerando todos os resultados enviados pelos laboratórios.

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
M	4,64	3,01	2,90	29,78	0,55	9,18	306,85	37,76	71,36
s	1,69	3,20	1,07	17,69	0,82	7,60	300,21	13,20	12,60
cv %	36,40	106,10	37,05	59,41	147,66	82,84	97,84	34,96	17,65
P₂₅	4,01	2,42	2,69	27,00	0,14	6,64	231,34	30,69	64,48
P₇₅	4,80	2,85	3,00	31,43	0,63	8,74	306,38	40,45	77,87
IQ	0,79	0,43	0,31	4,43	0,49	2,10	75,04	9,76	13,39
IQN	0,59	0,32	0,23	3,28	0,36	1,56	55,63	7,24	9,93
Med	4,40	2,68	2,87	29,61	0,33	7,42	276,36	35,00	70,70
N	118	87	116	80	83	84	85	89	87

Tabela 4. Dados estatísticos das análises do Grupo A e do Grupo C para o material referência de volumoso (MR-EPLNA-V11), considerando os resultados enviados pelos laboratórios após exclusão dos resultados considerados “outliers” pelo teste de Hampel.

	MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
	% (m/m)												
M	93,98	14,93	33,31	65,78	27,33	8,87	1,65	4,46	59,93	0,92	0,78	0,17	1,33
s_H	0,88	0,83	2,27	3,40	2,04	0,46	0,59	1,28	3,00	0,16	0,15	0,08	0,16
cv (%)	0,93	5,58	6,82	5,17	7,47	5,23	35,62	28,77	5,00	17,06	19,68	48,45	12,31
P₂₅	93,50	14,48	32,02	63,50	26,03	8,57	1,25	3,80	58,07	0,84	0,70	0,11	1,20
P₇₅	94,50	15,41	34,68	68,00	28,49	9,18	2,03	5,34	62,30	0,99	0,87	0,20	1,45
IQ	1,00	0,93	2,66	4,50	2,46	0,61	0,78	1,54	4,23	0,15	0,17	0,09	0,25
Med	93,95	14,96	33,57	65,86	27,03	8,84	1,60	4,48	60,20	0,96	0,74	0,15	1,29
N	190	172	151	151	128	176	167	56	22	32	35	32	9
Outliers	7	11	7	4	9	8	4	2	4	2	4	5	0

M: média; s_H: desvio padrão após exclusão de “outliers”; cv: coeficiente de variação; P₂₅: primeiro quartil; P₇₅: terceiro quartil; IQ: intervalo interquartil (P₇₅ – P₂₅);

Méd: mediana; N: número de análises realizadas; outliers: quantidade de resultados discrepantes.

Tabela 5. Dados estatísticos das análises do Grupo B para o material referência de volumoso (MR-EPLNA-V11), considerando os resultados enviados pelos laboratórios após exclusão dos resultados considerados “outliers” pelo teste de Hampel.

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
M	4,39	2,62	2,82	29,44	0,41	7,51	275,04	35,13	70,46
sd	0,57	0,30	0,28	3,35	0,32	1,92	64,89	6,43	9,84
cv %	12,91	11,60	9,91	11,38	75,99	25,62	23,59	18,31	13,96
P₂₅	4,01	2,47	2,70	27,67	0,17	6,55	231,34	30,57	64,48
P₇₅	4,73	2,84	2,96	31,50	0,53	8,18	306,24	39,62	77,51
IQ	0,72	0,37	0,26	3,83	0,36	1,63	74,90	9,05	13,03
IQN	4,36	2,68	2,85	29,92	0,33	7,35	275,09	34,76	70,62
Med	110	81	101	72	76	76	84	81	83
N	8	6	15	8	7	8	1	8	4

Tabela 6. Variáveis empregadas para calcular o valor do “Índice z” para as análises do material de referência de volumoso (MR-EPLNA-V11).

	MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
	% (m/m)												
	93,97	14,92	33,60	65,80	27,10	8,81	1,61	4,48	60,20	0,95	0,77	0,15	1,29
	0,79	0,73	2,11	3,40	2,02	0,44	0,58	1,25	3,00	0,16	0,14	0,08	0,16

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn				
	g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)							
	4,40	2,68	2,87	29,61	0,33	7,42	276,36	35,00	70,70				
	0,57	0,30	0,23	3,28	0,12	1,56	55,63	6,43	9,84				

Tabela 7. Intervalo de confiança baseado no “Índice z” considerando o intervalo $|z| \leq 2,0$, para as análises do material de referência de volumoso (MR-EPLNA-V11).

IC		Carbón (Máx. y Mín. V12)													
		MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF	
		% (m/m)													
	Máximo	95,54	16,39	37,81	72,61	31,15	9,70	2,77	6,97	66,19	1,26	1,05	0,31	1,62	
	Mínimno	92,40	13,45	29,39	58,99	23,05	7,92	0,45	1,98	54,20	0,63	0,49	0,01	0,96	
IC		Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn					
		g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)								
		Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo				
	Máximo	5,53	3,29	3,32	36,18	0,57	10,53	387,61	47,87	90,38					
	Mínimno	3,26	2,07	2,41	23,04	0,09	4,31	165,11	22,13	51,02					

Tabela 8. Intervalo de confiança baseado no “Índice z” considerando o intervalo $|z| \leq 1,0$, para as análises do material de referência de volumoso (MR-EPLNA-V11).

		MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
IC		% (m/m)												
	Máximo	94,76	15,65	35,71	69,20	29,12	9,25	2,19	5,72	63,19	1,10	0,91	0,23	1,45
	Mínimno	93,18	14,19	31,49	62,40	25,08	8,37	1,03	3,23	57,20	0,79	0,63	0,07	1,13
IC		Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn				
		g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)							
	Máximo	4,96	2,98	3,09	32,89	0,45	8,98	331,99	41,43	80,54				

	Mínimo	3,83	2,38	2,64	26,33	0,21	5,86	220,73	28,57	60,86
--	--------	------	------	------	-------	------	------	--------	-------	-------

ANEXO 2

MATERIAL DE REFERÊNCIA DE CONCENTRADO: MR-EPLNA-C6: RAÇÃO PARA EQUINOS

RESULTADOS EXPRESSOS COM BASE EM 100% DE MATÉRIA SECA

Tabela 9. Dados estatísticos das análises do Grupo A e do Grupo C para o material referência de concentrado (MR-EPLNA-C6), considerando todos os resultados enviados pelos laboratórios.

	MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
	% (m/m)												
M	92,78	17,26	13,53	30,89	8,31	12,33	2,84	3,72	74,21	0,47	0,75	0,27	1,92
s	0,90	1,85	3,42	4,93	2,38	1,57	0,74	1,34	4,46	0,19	1,20	0,70	0,50
cv %	0,97	10,69	25,30	15,97	28,65	12,71	26,17	35,88	6,02	39,88	160,35	254,67	26,08
P ₂₅	92,32	16,55	11,70	28,77	7,17	12,19	2,47	3,04	70,76	0,36	0,27	0,07	1,94
P ₇₅	93,16	17,76	14,56	32,25	8,72	13,01	3,21	4,10	78,09	0,59	0,48	0,18	2,27
IQ	0,84	1,21	2,86	3,48	1,55	0,82	0,74	1,06	7,33	0,23	0,21	0,11	0,33
IQN	0,62	0,90	2,12	2,58	1,15	0,61	0,55	0,79	5,43	0,17	0,16	0,08	0,24
Med	92,69	17,31	13,14	30,16	7,67	12,55	2,82	3,54	72,92	0,43	0,39	0,13	2,14
N	200	186	154	140	140	187	172	55	25	33	37	34	8

M: média; s: desvio padrão; cv: coeficiente de variação; P₂₅: primeiro quartil; P₇₅: terceiro quartil; IQ: intervalo interquartil (P₇₅ – P₂₅); IQN: intervalo interquartil normalizado (IQ x 0,7413); Méd: mediana; N: número de análises realizadas.

Tabela 10. Dados estatísticos das análises do Grupo B para o material de referência de concentrado (MR-EPLNA-C6), considerando todos os resultados enviados pelos laboratórios.

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
M	12,53	3,93	8,31	9,62	4,34	21,14	2752,96	116,58	149,23
s	4,11	4,55	2,44	3,64	3,41	6,51	1193,58	66,62	30,29
cv %	32,83	115,77	29,39	37,86	78,57	30,80	43,36	57,15	20,30
P ₂₅	11,04	3,05	7,79	8,93	3,26	18,82	2138,80	95,65	136,56
P ₇₅	13,38	3,75	8,81	10,38	4,04	23,82	3636,59	122,41	166,61
IQ	2,34	0,70	1,02	1,45	0,78	5,00	1497,79	26,76	30,05
IQN	1,73	0,52	0,76	1,07	0,58	3,71	1110,31	19,84	22,28
Med	12,37	3,38	8,24	9,43	3,69	21,17	3169,57	105,80	149,97
N	118	86	115	80	83	84	85	89	87

Tabela 11. Dados estatísticos das análises do Grupo A e do Grupo C para o material de referencia de concentrado (MR-EPLNA-C6), considerando os resultados enviados pelos laboratórios após exclusão dos resultados considerados “outliers” pelo teste de Hampel.

	MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
	% (m/m)												
M	92,71	17,19	13,06	30,28	7,80	12,59	2,82	3,55	74,21	0,42	0,37	0,13	2,18
s	0,72	0,88	2,04	2,63	1,09	0,61	0,57	0,83	4,46	0,13	0,18	0,09	0,15
cv (%)	0,78	5,15	15,59	8,69	13,95	4,83	20,33	23,25	6,02	31,29	47,74	66,14	6,67
P25	92,30	16,75	11,65	28,70	7,16	12,21	2,47	3,04	70,76	0,35	0,25	0,07	2,10
P75	93,10	17,72	14,26	31,68	8,39	13,07	3,20	3,97	78,09	0,49	0,42	0,16	2,31
IQ	0,80	0,97	2,61	2,98	1,23	0,86	0,73	0,93	7,33	0,14	0,17	0,09	0,21
Med	92,68	17,32	13,01	30,00	7,60	12,60	2,81	3,51	72,92	0,42	0,34	0,12	2,22
N	192	176	149	133	121	180	167	51	25	30	32	30	6
Outliers	8	10	5	7	19	7	5	4	0	3	5	4	2

M: média; s_H : desvio padrão após exclusão de “outliers”; cv: coeficiente de variação; P₂₅: primeiro quartil; P₇₅: terceiro quartil; IQ: intervalo interquartil (P₇₅ – P₂₅);

Méd: mediana; N: número de análises realizadas; outliers: quantidade de resultados discrepantes.

Tabela 12. Dados estatísticos das análises do Grupo B para o material de referencia de concentrado (MR-EPLNA-C6), considerando os resultados enviados pelos laboratórios após exclusão dos resultados considerados “outliers” pelo teste de Hampel.

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
M	12,30	3,38	8,25	9,62	3,57	20,76	3082,96	108,19	150,27
s	1,70	0,49	0,96	1,26	0,73	4,07	820,39	18,92	20,36
cv (%)	13,83	14,51	11,67	13,05	20,57	19,60	26,61	17,49	13,55
P25	11,10	3,07	7,80	9,00	3,26	18,89	2830,00	96,45	136,74
P75	13,10	3,70	8,79	10,38	3,90	23,79	3680,12	121,00	166,00
IQ	2,00	0,63	0,99	1,38	0,64	4,90	850,12	24,55	29,26
Med	12,37	3,36	8,26	9,61	3,65	21,10	3265,13	105,33	149,99
N	110	79	110	73	73	79	75	83	84
Outliers	8	7	5	7	10	5	10	6	3

Tabela 13. Variáveis empregadas para calcular o valor do “Índice z” para as análises do material referência de concentrado (MR-EPLNA-C6).

	MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
	% (m/m)												
	$\bar{X}$												
	92,69	17,31	13,14	30,16	7,67	12,55	2,82	3,54	72,92	0,43	0,39	0,13	2,14
σ_p	0,62	0,88	2,04	2,58	1,09	0,61	0,55	0,79	4,46	0,13	0,16	0,08	0,15

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
	$\bar{X}$								
	12,37	3,38	8,24	9,43	3,69	21,17	3169,57	105,80	149,97
σ_p	1,70	0,49	0,76	1,07	0,58	3,71	820,39	18,92	20,36

Tabela 14. Intervalo de confiança baseado no “Índice z” considerando o intervalo $|z| \leq 2,0$, para as análises do material de referência de concentrado (MR-EPLNA-C6).

IC		MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
		% (m/m)												
		Máximo												
	Máximo	93,94	19,07	17,21	35,31	9,85	13,77	3,91	5,11	81,85	0,70	0,70	0,29	2,43
	Mínimo	91,44	15,54	9,07	25,00	5,49	11,33	1,72	1,97	63,99	0,16	0,08	0,03	1,84

IC		Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
		g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
		Máximo								
	Máximo	15,77	4,36	9,75	11,57	4,85	28,58	4810,34	143,64	190,70
	Mínimo	8,97	2,40	6,73	7,28	2,53	13,75	1528,80	67,96	109,24

Tabela 15. Intervalo de confiança baseado no “Índice z” considerando o intervalo $|z| \leq 1,0$, para as análises do material de referência de concentrado (MR-EPLNA-C6).

IC		MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	Lignina	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
		% (m/m)												
		Máximo												
	Máximo	93,31	18,19	15,18	32,73	8,76	13,16	3,36	4,33	77,38	0,56	0,55	0,21	2,28
	Mínimo	92,07	16,42	11,10	27,58	6,58	11,94	2,27	2,75	68,46	0,30	0,23	0,05	1,99

IC		Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
		g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
		Máximo								
	Máximo	14,07	3,87	9,00	10,50	4,27	24,87	3989,96	124,72	170,33

	Mínimo	10,67	2,89	7,48	8,35	3,11	17,46	2349,18	86,88	129,61
--	--------	-------	------	------	------	------	-------	---------	-------	--------

ANEXO 3

MATERIAL DE REFERÊNCIA DE SUPLEMENTO MINERAL: MR-EPLNA-SM 08: SUPLEMENTO MINERAL VALEFERT

RESULTADOS EXPRESSOS NA MATÉRIA ORIGINAL

Tabela 16. Dados estatísticos das análises do Grupo B para o material de referência de suplemento mineral (MRSN), considerando todos os resultados enviados pelos laboratórios.

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
M	149,86	9,20	68,63	1,22	143,58	1592,24	3644,22	4175,00	1786,67
s	53,47	2,00	20,82	1,48	32,29	1073,85	1095,75	1047,64	535,77
cv %	35,68	21,72	30,33	121,00	22,49	67,44	30,07	25,09	29,99
P25	139,90	8,88	64,10	0,70	133,22	1310,00	3360,00	4016,00	1657,73
P75	160,78	9,93	70,40	1,26	158,40	1729,11	4093,50	4739,00	1922,83
IQ	20,88	1,05	6,30	0,56	25,18	419,11	733,50	723,00	265,10
IQN	15,48	0,78	4,67	0,42	18,67	310,69	543,74	535,96	196,52
Med	148,83	9,40	66,84	0,93	148,75	1509,05	3725,41	4373,75	1812,75
N	134	97	125	82	98	98	98	103	100

Tabela 17. Dados estatísticos das análises do Grupo B para o material referência de suplemento mineral (MR-EPLNA-SM 08), considerando os resultados enviados pelos laboratórios após exclusão dos resultados considerados “outliers” pelo teste de Hampel.

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g kg ⁻¹ (m/m)					mg kg ⁻¹ (m/m)			
M	151,30	9,44	66,90	0,97	149,59	1510,68	3723,22	4409,88	1805,61
s	15,25	0,81	6,14	0,43	18,88	337,66	565,67	581,88	241,26
cv (%)	10,08	8,54	9,18	44,59	12,62	22,35	15,19	13,19	13,36
P25	142,49	9,00	64,10	0,70	137,45	1330,00	3460,00	4064,00	1690,00
P75	160,78	9,90	70,12	1,22	160,15	1680,76	4093,50	4745,00	1922,83
IQ	18,29	0,90	6,02	0,52	22,70	350,76	633,50	681,00	232,83
Med	149,40	9,40	66,84	0,92	150,71	1509,05	3772,00	4440,15	1824,00
N	123	83	118	78	93	92	91	91	91
Outliers	11	14	7	4	5	6	7	12	9

Tabela 18. Variáveis empregadas para calcular o valor do “Índice z” para as análises do material referência de suplemento mineral (MR-EPLNA-SM 08).

	Ca	Mg	P g kg ⁻¹ (m/m)	K	Na	Cu	Fe mg kg ⁻¹ (m/m)	Zn	Mn
$\bar{X}$	148,83	9,40	66,84	0,93	148,75	1509,05	3725,41	4373,75	1812,75
σ_p	15,25	0,78	4,67	0,42	18,67	310,69	543,74	535,96	196,52

Tabela 19. Intervalo de confiança baseado no “Índice z” considerando o intervalo $|z| \leq 2,0$, para as análises do material de referência de suplemento mineral (MR-EPLNA-SM 08).

		Ca	Mg	P g kg ⁻¹ (m/m)	K	Na	Cu	Fe mg kg ⁻¹ (m/m)	Zn	Mn
IC	Máximo	179,33	10,96	76,18	1,76	186,08	2130,42	4812,90	5445,67	2205,79
	Mínimo	118,32	7,84	57,50	0,09	111,42	887,68	2637,92	3301,83	1419,71

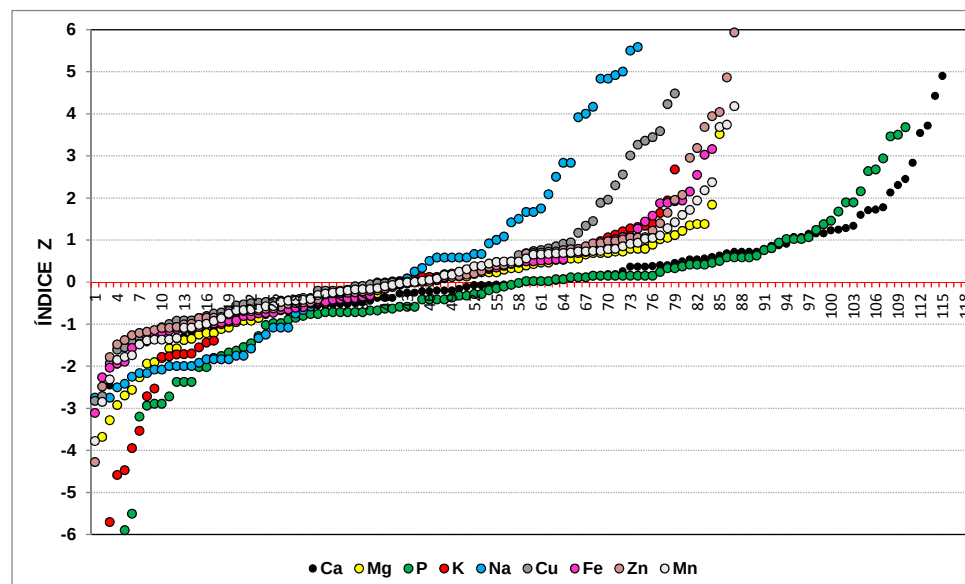
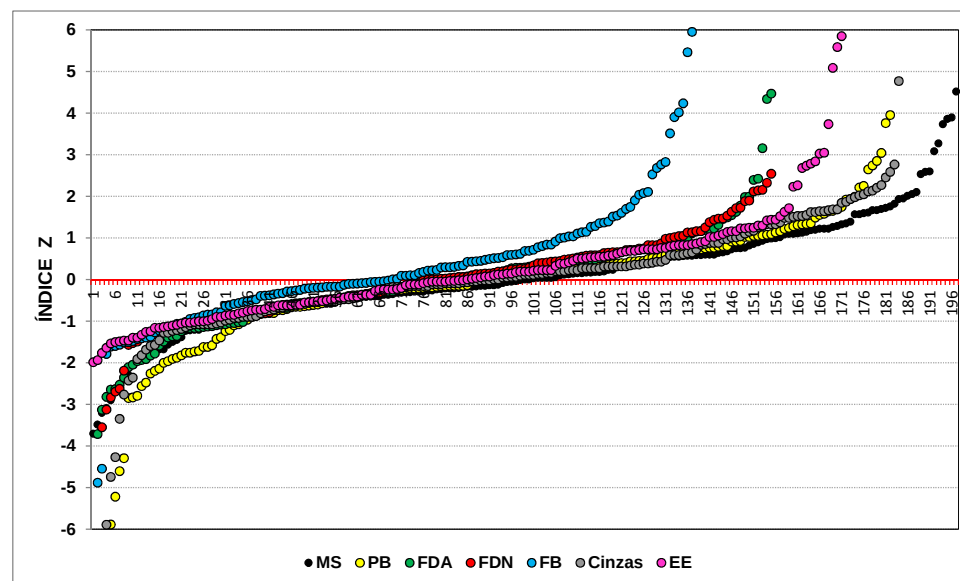
Tabela 20. Intervalo de confiança baseado no “Índice z” considerando o intervalo $|z| \leq 1,0$, para as análises do material de referência de suplemento mineral (MR-EPLNA-SM 08).

		Ca	Mg	P g kg ⁻¹ (m/m)	K	Na	Cu	Fe mg kg ⁻¹ (m/m)	Zn	Mn
IC	Máximo	164,08	10,18	71,51	1,34	167,42	1819,74	4269,15	4909,71	2009,27
	Mínimo	133,57	8,62	62,17	0,51	130,08	1198,36	3181,67	3837,79	1616,23

ANEXO 4

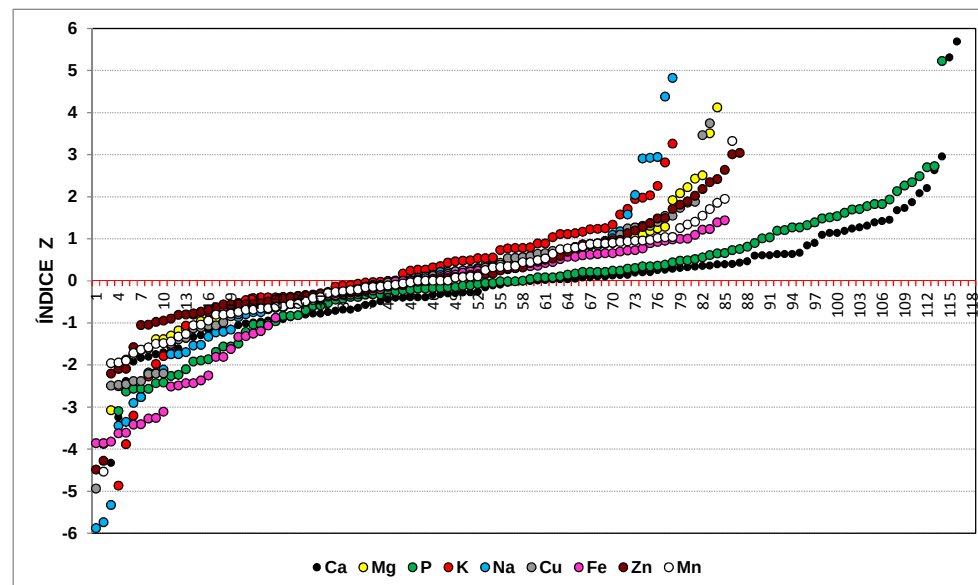
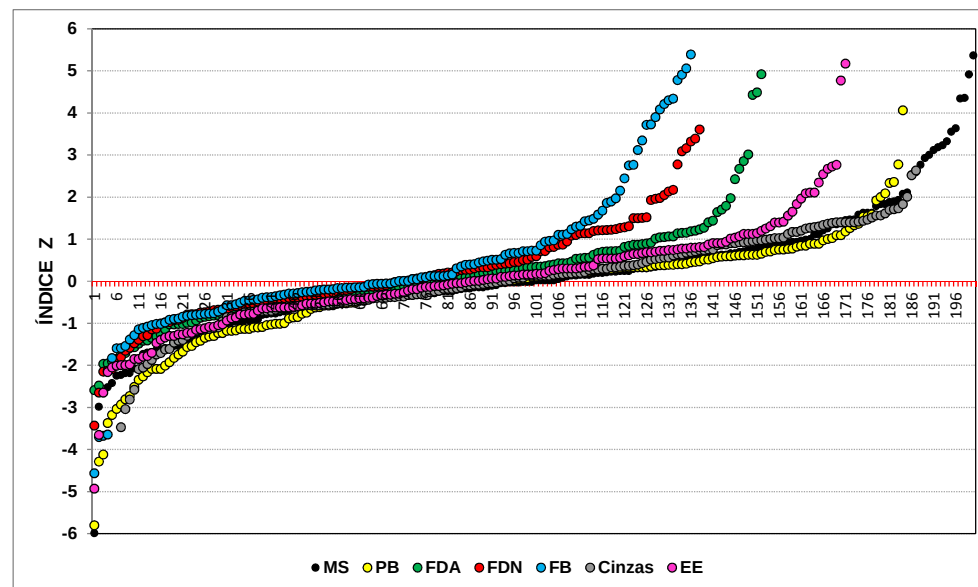
GRÁFICOS COM OS VALORES DO ÍNDICE Z PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA DE VOLUMOSO

MR-EPLNA-V11: CAPIM ESTRELA



ANEXO 4

GRÁFICOS COM OS VALORES DO ÍNDICE Z PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA DE CONCENTRADO MR-EPLNA-C6: RAÇÃO PARA EQUINOS



ANEXO 4

GRÁFICO COM OS VALORES DO ÍNDICE Z PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA DE MISTURA MINERAL
MR-EPLNA-SM 08: SUPLEMENTO MINERAL VALEFERT

