

4º Workshop “Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal (EPLNA)”

04 e 05/04/2013

Apresentação de resultados de 2012 do EPLNA

Gilberto Batista de Souza
gilberto.souza@embrapa.br



- Organização e coordenação

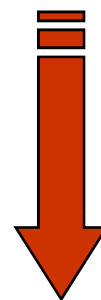
Embrapa Pecuária Sudeste
Rodovia Washington Luiz, km 234 - CEP
13560-970 - São Carlos - SP
Telefone (16)3411-5600 - Fax (16)3361-5754
3411-5691 - Caixa Postal 339

Comissão do programa de ensaio de proficiência

Ana Rita de Araújo Nogueira
Carlos Henrique Garcia
Edilson da Silva Guimarães
Gilberto Batista de Souza
Mariana Dias
Victor Rogério Del Santo

ISO/IEC GUIDE 17043:2010

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM LABORATÓRIOS ANALÍTICOS



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

ISO/IEC 1703, 2010: Conformity Assessment – General Requirements for Proficiency Testing

Ensaio de Proficiência (EP)

Ensaio de comparações interlaboratoriais são conduzidos não somente para avaliar o desempenho de laboratórios, mas também para validar métodos de análises e amostras referência.

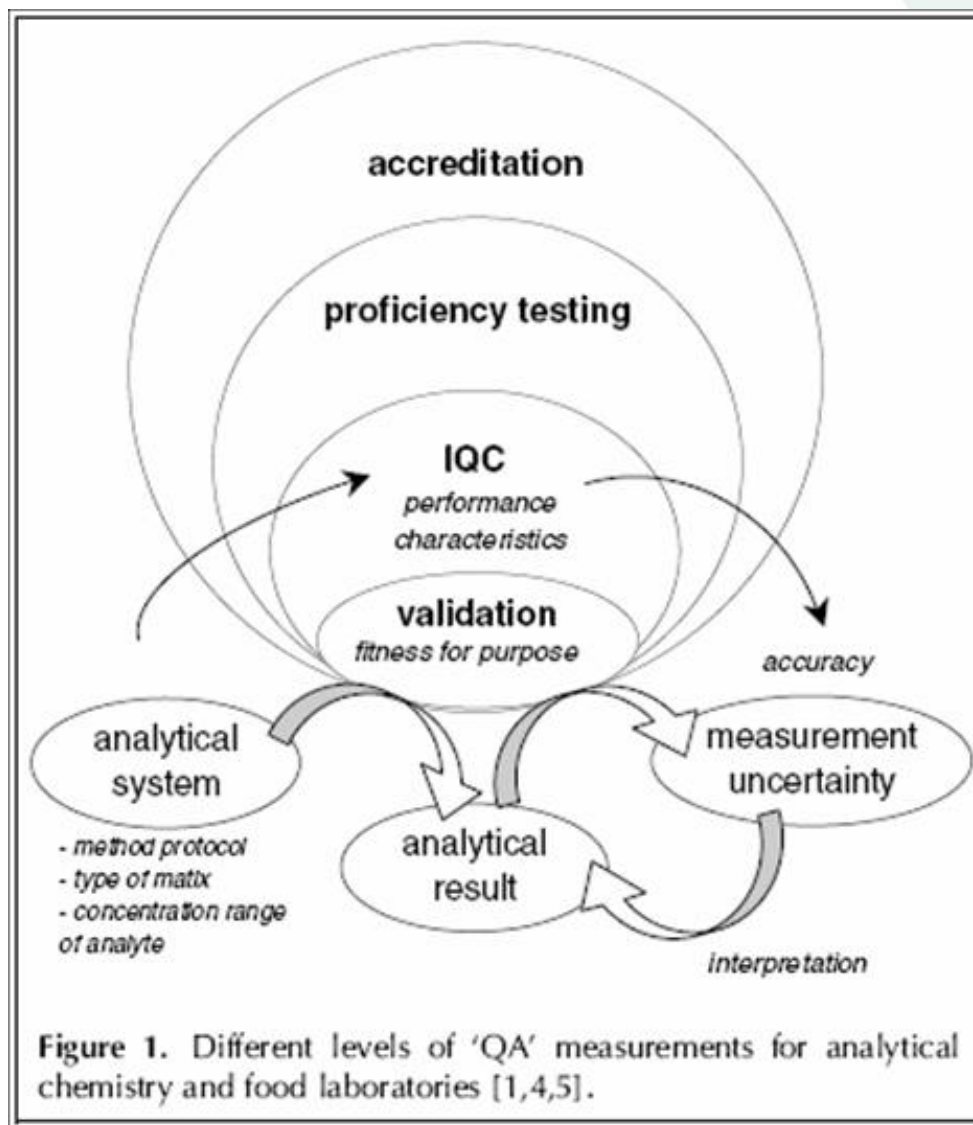
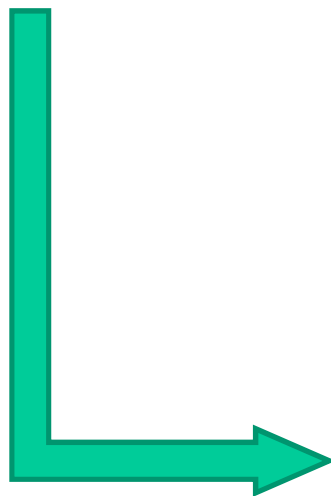
Objetivo geral do EP

É o estímulo ao bom desempenho dos participantes, proporcionando a disponibilidade de meios objetivos para que o responsável pelo laboratório possa avaliar e demonstrar a confiabilidade dos dados que produz

A PARTICIPAÇÃO EM ENSAIO DE PROFICIÊNCIA TRAZ COMO BENEFÍCIOS

- ✓ avaliação do desempenho e monitoração contínua;
- ✓ evidencia de obtenção de resultados confiáveis;
- ✓ identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios;
- ✓ possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas;
- ✓ avaliação da eficiência de controles internos de qualidade;
- ✓ determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias;
- ✓ padronização das atividades frente ao mercado,
- ✓ reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional,
- ✓ é um dos requisitos da norma ISO/IEC 17025:2005: **acreditação** ou **habilitação**

Por que participar de Ensaio de Proficiência?



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 participante como um todo.

A estrutura do programa deve seguir os passos abaixo para qualquer analito ou rodada

- (1) o coordenador organiza a preparação, ensaio da homogeneidade e validação do material de ensaio;**
- (2) o coordenador distribui as amostras de ensaio de acordo com um cronograma;**
- (3) os participantes analisam as amostras e relatam os resultados ao coordenador;**
- (4) os resultados são submetidos à análise estatística e o laboratório é avaliado quanto ao seu desempenho;**
- (5) os participantes são notificados de seus desempenhos;**
- (6) quando solicitado, é disponibilizada orientação para aqueles que tiveram desempenho fraco;**
- (7) o coordenador faz a análise crítica do desempenho do programa;**
- (8) a próxima rodada é iniciada.**

Os métodos de EP variam dependendo da natureza dos itens de ensaios (amostras), do método de ensaio utilizado e do número de laboratórios participantes.

As normas ISO GUIDE 17043 descrevem seis tipos mais comuns de EP (ABNT ISO/IEC 43, 1999).

TIPOS DE ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA

- ☐ Programas de comparação e medição
- ☐ Programas de ensaios de partidas de amostras
- ☐ Programas qualitativos
- ☐ Programas de valor conhecido
- ☐ Programas de processo parcial
-  **Programas de ensaios interlaboratoriais**

Dentre os procedimentos estatísticos empregados por programas interlaboratoriais para avaliar o desempenho de laboratórios, o mais comum, é o **ÍNDICE Z**.

Esse índice é recomendado pelo Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência (ABNT ISO/IEC 43, 1999) e é obtido conforme a equação:

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

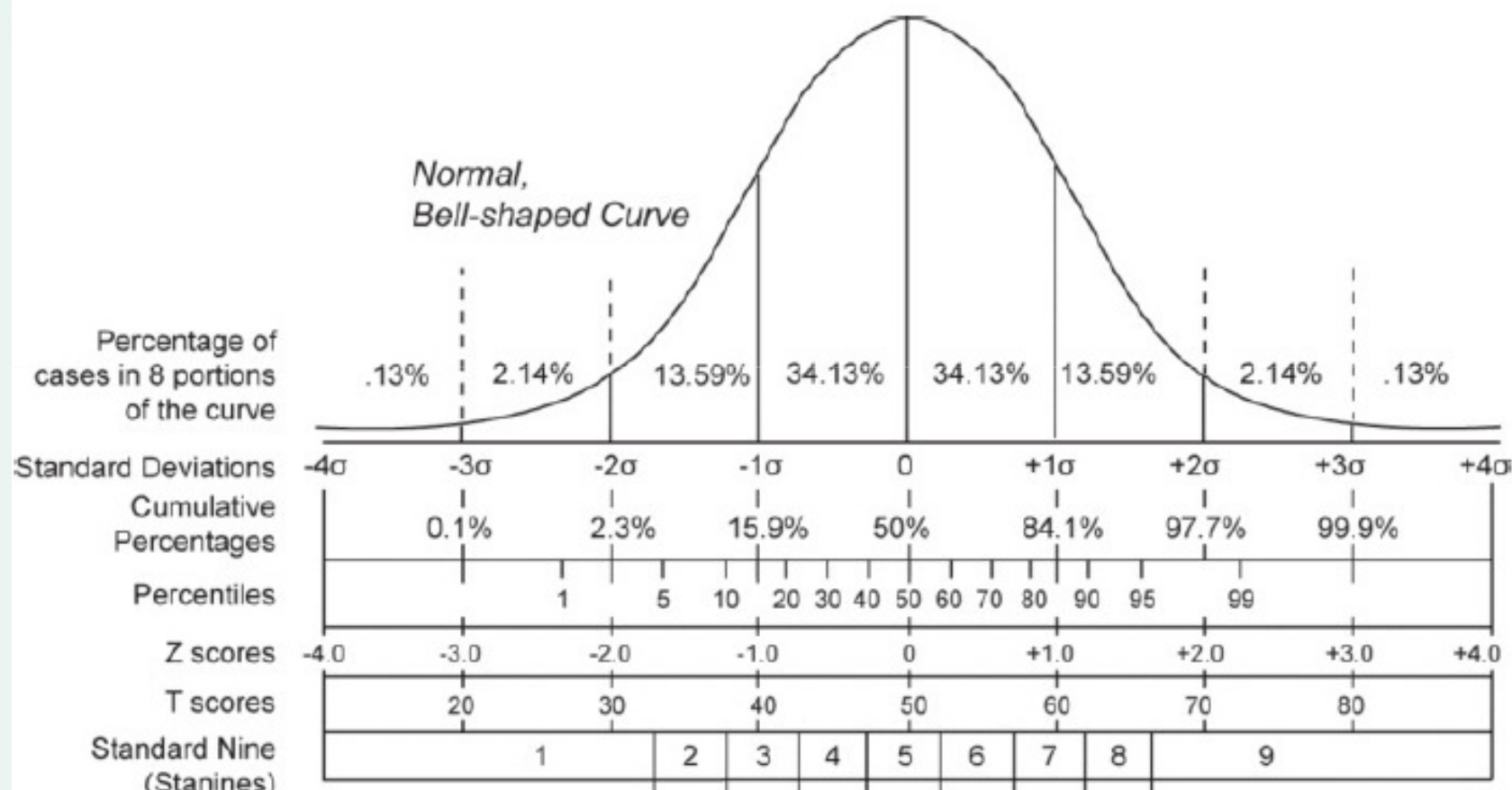
x_i → é o resultado do participante

$\bar{X}$ → o valor designado (melhor estimativa do valor verdadeiro)

σ_p → estimativa apropriada da variabilidade, ou seja, desvio padrão alvo para o propósito conveniente do EP

O **ÍNDICE Z** 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 o resultado do laboratório e o valor designado em unidades de desvio padrão.

A hipótese do uso do índice z está baseada na distribuição normal ou Gaussiana do conjunto de dados, com a média de 0 (zero) e 1 (um) desvio padrão



Para uma distribuição normal do conjunto de dados, aproximadamente a probabilidade de 95% dos resultados caírem dentro do intervalo de $z \pm 2$, deste modo, o desempenho do laboratório é considerado **aceitável ou satisfatório** para realizar o ensaio.

Para valores de $z \geq \pm 3$ são considerados inaceitáveis ou **insatisfatórios** e a probabilidade de ocorrerem numa distribuição normal é de 99,7%.

Valores que estiverem entre $\pm 2 < z < \pm 3$ são considerados resultados com desempenho **questionáveis**.

Erro normalizado: E_n

$$E_n = \frac{x_i - X_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}}$$

x_i → resultado do laboratório participante

X_{ref} → valor designado fornecido pelo laboratório referência

U_i^2 → incerteza do resultado do participante

U_{ref}^2 → incerteza do valor designado pelo laboratório referência

$|E_n| \leq 1,0$ → Resultado satisfatório

$|E_n| \geq 1,0$ → Resultado insatisfatório

Procedimentos para a determinação do valor designado - $\bar{X}$

Valor designado fornecido por um laboratório referência

Valor certificado por um Material de Referência Certificado (CRM) utilizado como material teste

Valor designado fornecido por laboratórios especialistas

Valor designado obtido de materiais formulados

Valores de consenso que são derivados diretamente dos resultados relatados pelos participantes

Procedimentos para a determinação do desvio padrão alvo - σ_p

Métodos baseados na estatística clássica:

Neste método o σ_p é representado pela estimativa do desvio padrão “ s ”, calculado por meio da equação:

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

x_i = é o resultado informado pelo participante i

$\bar{X}$ = a média dos resultados após a exclusão do disperso

N = o número de participantes

Para exclusão de “outliers”, geralmente são aplicados alguns testes estatísticos, sendo os mais comuns:

teste de Dixon ou teste Q; teste de Grubbs e teste de Hampel.

Métodos baseados em estatística robusta:

❑ Analytical Methods Committee, 2001

$$\bar{d} = |x_i - \bar{X}| \quad \longrightarrow \quad \sigma_p = 1,5 \times \bar{d}$$

❑ O σ_p pode ser obtido pela diferença entre o primeiro quartil (Q_1) e o terceiro quartil (Q_3) ordenados em ordem crescente. Essa diferença fornece o intervalo quartílico normalizado (*IQN*) que multiplicado por 0,7413 torna-se comparável ao desvio padrão para os testes de proficiência (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1989).

Intervalo Interquartílico

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

Intervalo Interquartilício

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

$$IQN = (12,60 - 11,79) \times 0,7413$$

$$IQN = 0,60$$

1	13,13	9	10,02
2	11,97	18	11,51
3	11,62	6	11,60
4	12,36	7	11,60
5	11,88	3	11,62
6	11,60	19	11,74
7	11,60	21	11,84
8	11,89	5	11,88
9	10,02	8	11,89
10	12,85	11	11,93
11	11,93	2	11,97
12	12,64	23	12,11
13	12,43	14	12,31
14	12,31	4	12,36
15	14,02	13	12,43
16	12,56	17	12,50
17	12,50	16	12,56
18	11,51	12	12,64
19	11,74	10	12,85
20	12,88	20	12,88
21	11,84	1	13,13
22	14,41	15	14,02
23	12,11	22	14,41
		Q1	11,79
		Q3	12,60
		MED	12,11

□ A equação de HORWITZ, modificada por THOMPSON, é um modelo para predizer o desvio padrão a partir de uma dada concentração (c) do analito expressa como razão adimensional da massa (p.e.: $1 \text{ mg kg}^{-1} = 10^{-6}$; $1\% = 10^{-2}$), sendo utilizados o valor da mediana obtida para cada ensaio e amostra (THOMPSON, 2000).

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

↓
 $c < 120 \text{ ppb}$

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

↓
 $c \geq 120 \text{ ppb e } \leq 13,8\%$

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

↓
 $c > 13,8\%$

$$c = \bar{X}$$

mr = razão adimensional da massa:

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

Procedimentos recomendados para garantir a homogeneidade dos materiais de ensaio

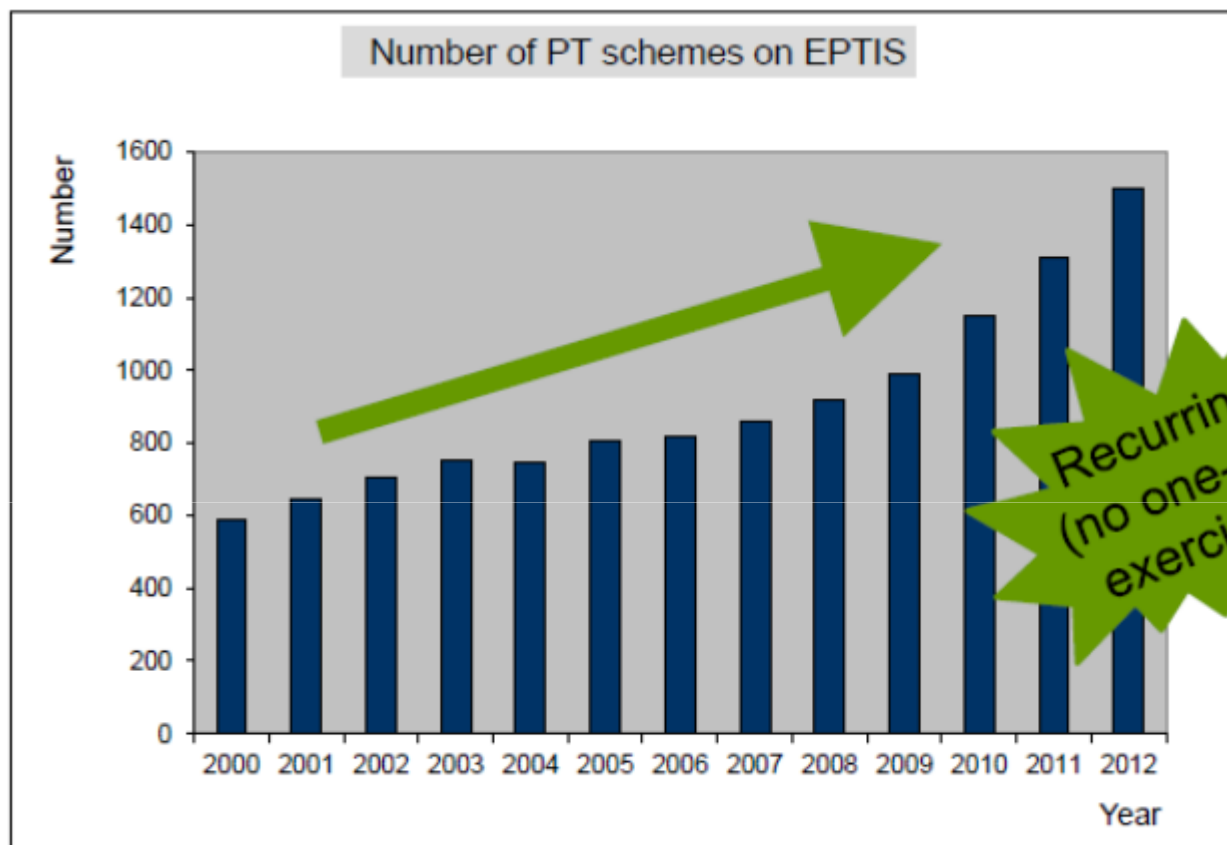
1. Utilizar um método apropriado para homogeneizar todo o material
2. Dividir o material em frascos que serão enviados aos participantes
3. Selecionar aleatoriamente, um mínimo de $(n)10$ frascos
4. Homogeneizar separadamente o conteúdo de cada um dos n frascos selecionados e tomar duas porções de ensaio
5. Utilizar um método apropriado para analisar $2n$ porções de ensaio numa ordem aleatória em condições de repetitividade. O método analítico utilizado deve ser suficientemente preciso para estimar satisfatoriamente s_s .
6. Estimar a variância da amostra (s_s^2) e a variância analítica (s_a^2) utilizando análise da variância de um fator, sem excluir os dispersos
7. Informar os valores de x , s_s , s_a , n e o resultado do teste F .
8. Para garantir a homogeneidade é recomendável que o valor de s_s/σ seja menor que 0,3, onde σ é valor alvo para o desvio padrão para os ensaios de proficiência na concentração do analito.

Informações sobre o **EPTIS Base de Dados de Provedores de Ensaio de Proficiência**

www.eptis.bam.de

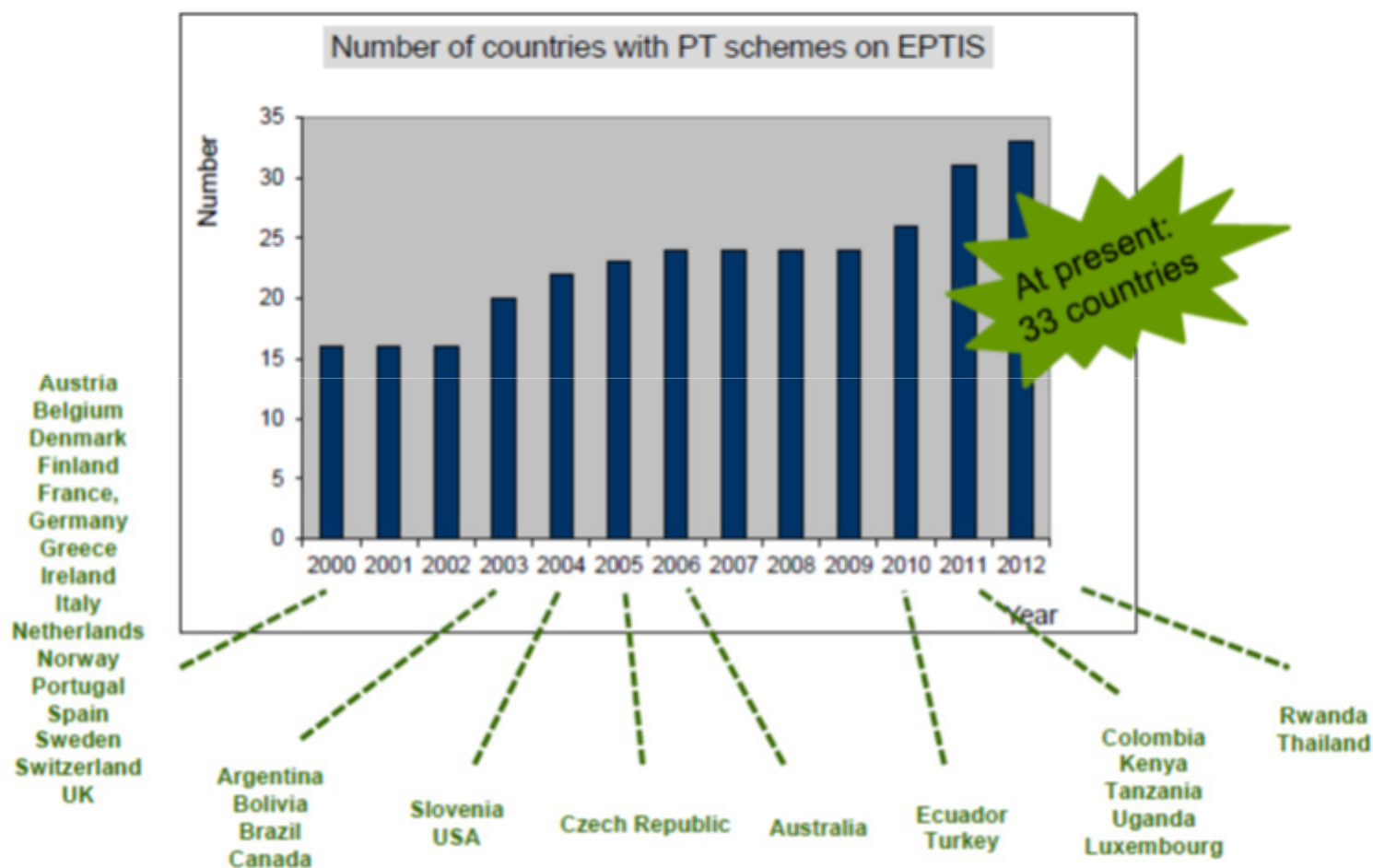
Inmetro: Coordenação do EPTIS nas Américas e no Brasil

Quantidade Eps cadastrados no EPTIS



Fonte: www.eptis.bam.de

Países provedores de Eps cadastrados no EPTIS

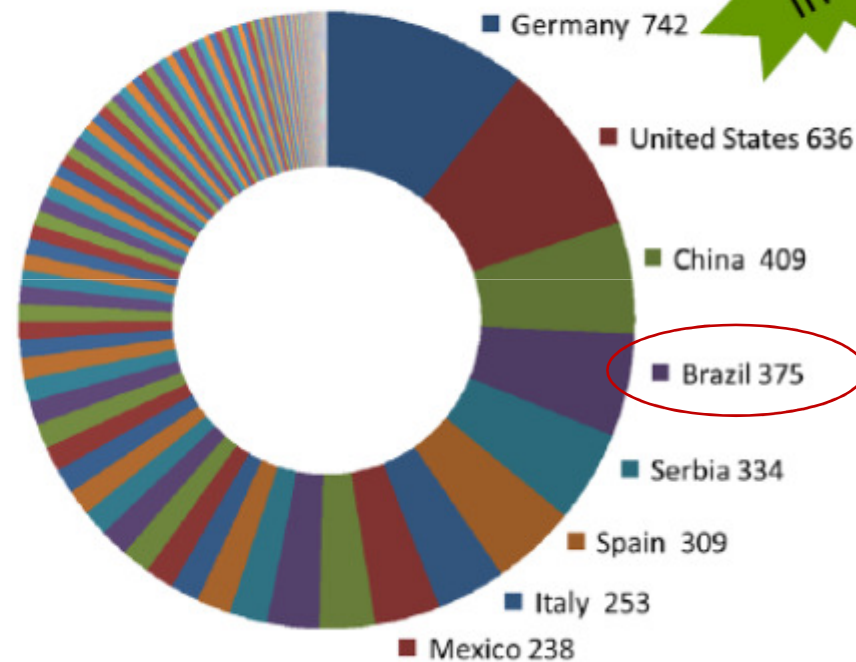


EPTIS users Q4 2011

This graph shows the number of unique EPTIS users per country for the period of Oct-Dec (Q4) 2011.

The figures are based on the following analysis. The internet requests to www.eptis.bam.de were binned quarterwise, requests from known robots removed and the unique IP numbers then counted. Unique means that multiple requests from the same user (IP number) during this period were counted only once.

7000 users
in total



Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal

EPLNA

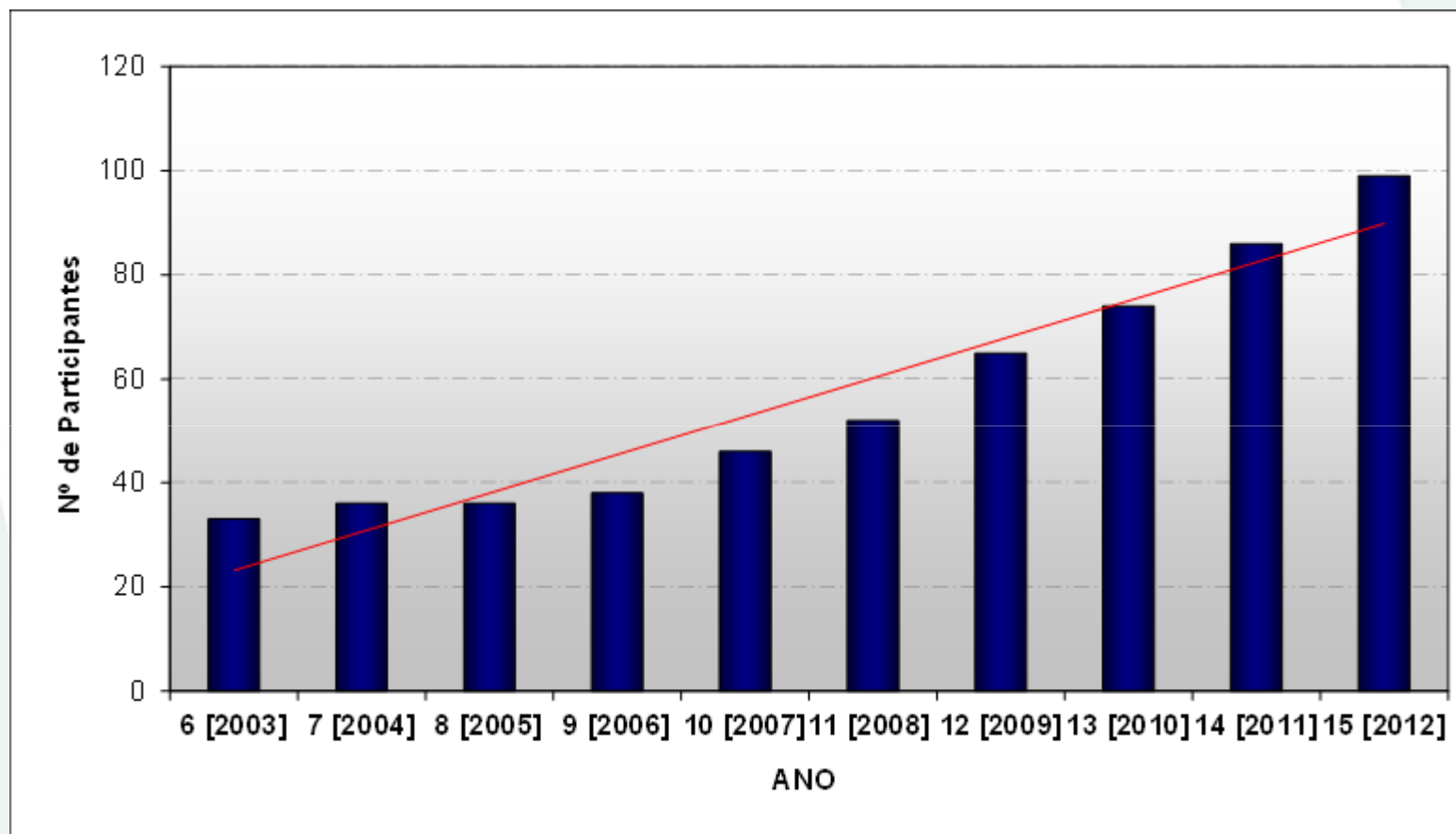
<http://eplna.cppse.embrapa.br>

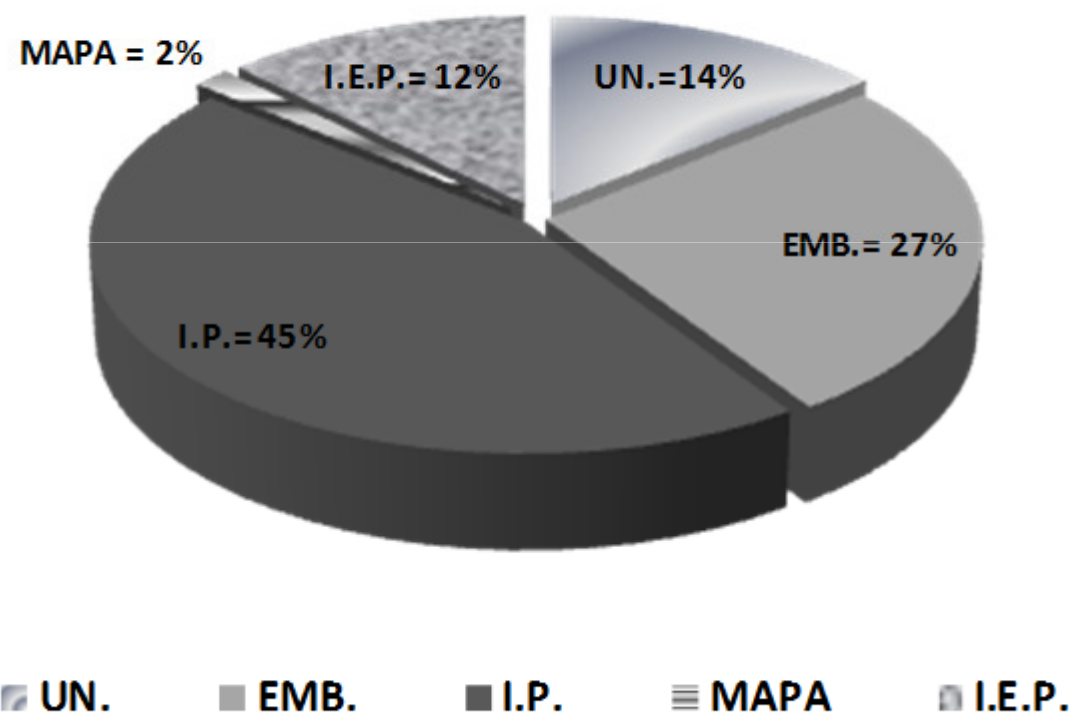
Coordenação: Embrapa Pecuária Sudeste

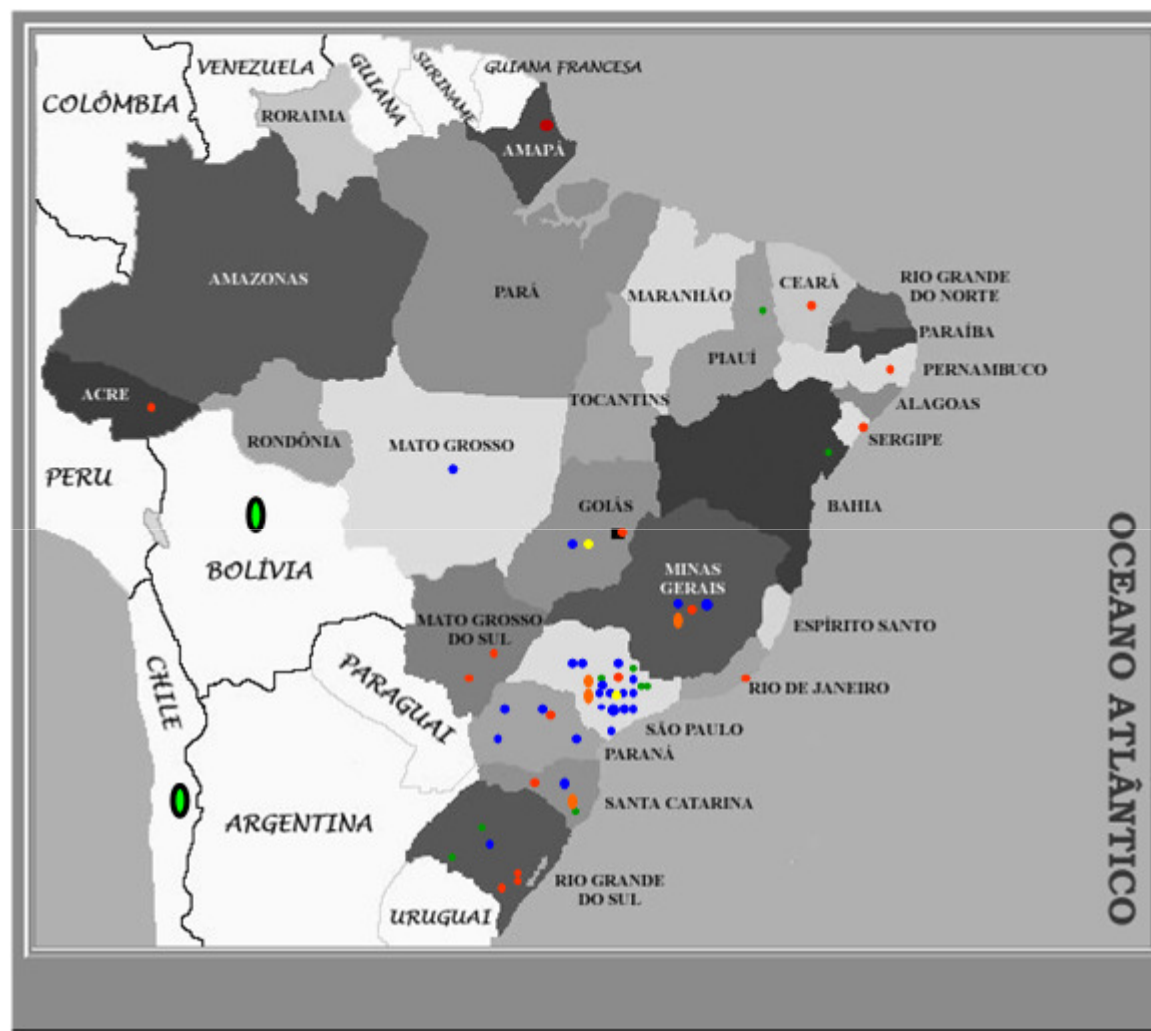
OBJETIVOS

- ☐ PRODUZIR MATERIAIS DE REFERÊNCIA
- ☐ AVALIAR O DESEMPENHO DE LABORATÓRIOS
- ☐ VALIDAR MÉTODOS ANALÍTICOS

Quantidade de participantes



15 ANO = 2012**Participantes: 99 laboratórios**



PREPARO DOS MATERIAIS DE ENSAIO

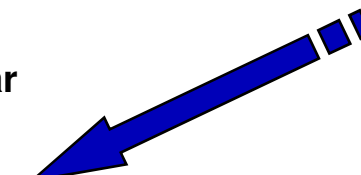


Pecuária Sudeste

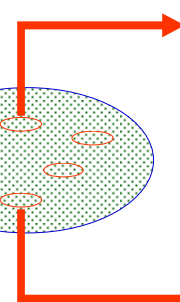
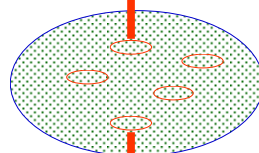


**FORRAGEM
FRESCA : ± 20 kg**

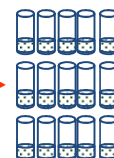
**Estufa com circulação de ar
temp. de 60°C**



**30% MS
± 5 kg de material seco**



**Avaliação da
Homogeneidade**



Ensaio de Proficiência



**AMOSTRAS DE CONCENTRADOS:
Ingredientes de origem vegetal**

MOINHO ULTRA CENTRÍFUGO

tamanho de partícula inferior a 0,5 mm.



**AMOSTRAS DE SUPLEMENTOS MINERAIS:
Misturas minerais**

MOINHO ALMOFARIZ

tamanho de partícula inferior a 0,20 mm.

COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DO EPLNA

- As amostras foram secas à 65 °C e
- moídas à tamanho de partícula inferior a 0,5 mm

NR. AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS
15/01	Forrageira: capim Tanzânia
15/02	MRV 15: ALFAFA
15/03	Concentrado: grãos de milho moído
15/04	MRC 15: FARELO DE SOJA
15/05	Suplemento Mineral: suplemento mineral para aves
15/06	MRSM 15: SUPLEMENTO MINERAL
15/07	Forrageira: capim Hermátria
15/09	Concentrado: Farelo de trigo + Farelo de Soja (50/50%)
15/11	Suplemento Mineral: suplemento para gado de corte
15/13	Forrageira: capim Hermátria
15/15	Concentrado: Farelo de Trigo + Milho moído (50/50%)
15/17	Suplemento Mineral: suplemento mineral para Equinos
15/19	Forrageira: capim Crotalária
15/21	Concentrado: Farelo de trigo + Farelo de Soja (50/50%)
15/23	Suplemento Mineral: suplemento para gado de corte

TIPOS DE ANÁLISES

Análises	UN	Análises	UN
GRUPO A (análises bromatológicas)		GRUPO B (macro e micronutrientes)	
Matéria seca (MS)	%	Cálcio (Ca)	g/kg
Proteína bruta (PB)	%	Magnésio (Mg)	g/kg
Fibra em det. neutro (FDN)	%	Fósforo (P)	g/kg
Fibra em det. ácido (FDA)	%	Potássio (K)	g/kg
Fibra Bruta (FB)	%	Sódio (Na)	g/kg
Cinzas (CIN)	%	Cobre (Cu)	mg/kg
Extrato etéreo (EE)	%	Ferro (Fe)	mg/kg
		Manganês (Mn)	mg/kg
		Zinco (Zn)	mg/kg
GRUPO C (outras análises)			
Lignina via ácido sulfúrico (Lignina)	%	Nitrogênio Insolúvel (NIDIN)	%
Digestibilidade “in vitro” da matéria seca (DIVMS)	%	Nitrogênio Insolúvel Ácido (NIDA)	%
Nitrogênio Não Protéico (NNP)	%	Nitrogênio Insolúvel (NITBF)	%

CRONOGRAMA – EPLNA – ANO 15 - 2012

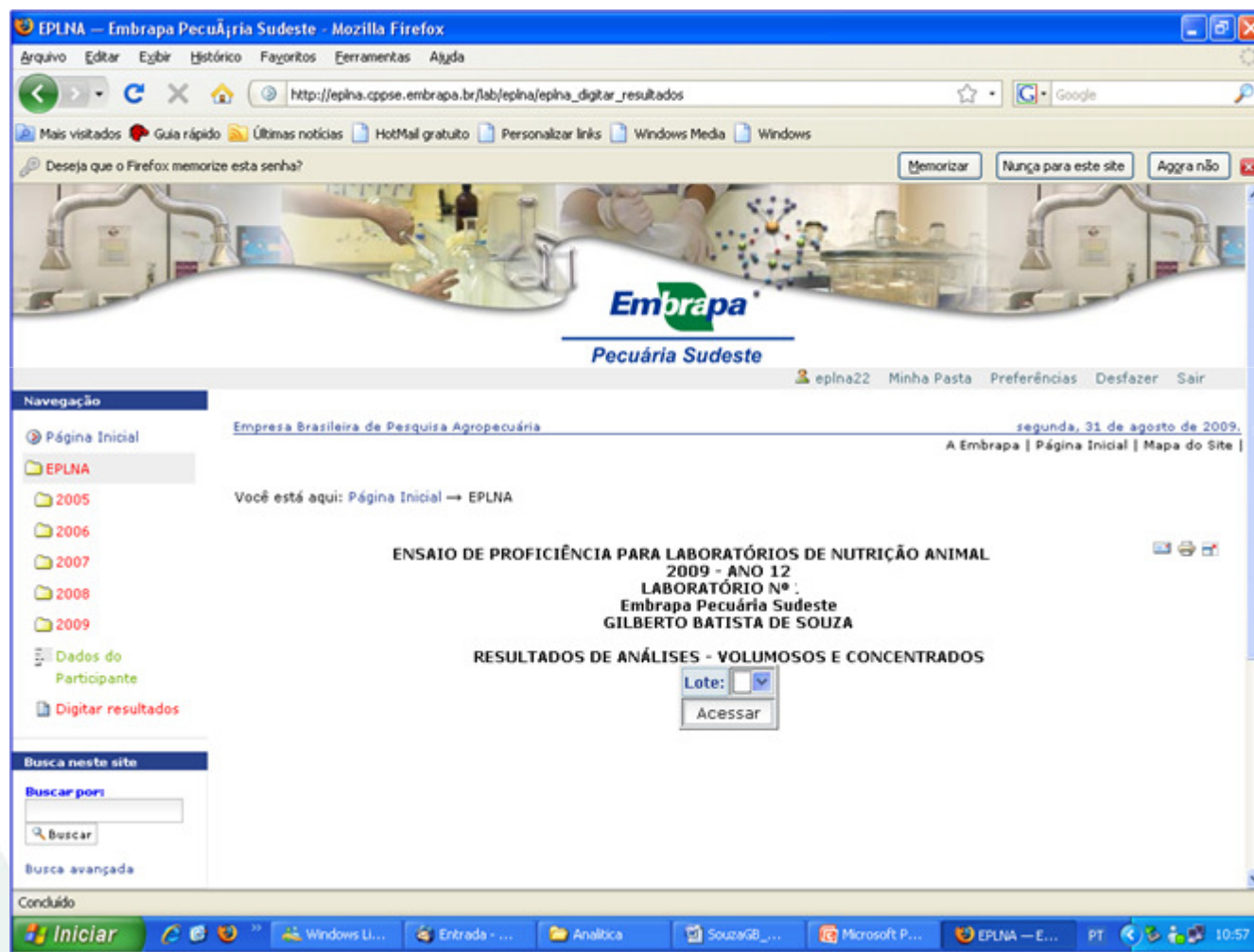
Amostras	Época de análises	Data limite para envio de resultados
15/01, 15/03 e 15/05	Abri e Maio	30/05/2012
15/07, 15/09 e 15/11	Maio a Julho	30/07/2012
15/13, 15/15 e 15/17	Julho a Setembro	15/09/2012
15/19, 15/21 e 15/23	Setembro e Novembro	12/11/2012
15/02 (MRV15), 15/04 (MRC15) 15/06 (MRSM15)	Maio a Julho	30/07/2012

Envio dos resultados

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



Pecuária Sudeste



EPLNA — Embrapa Pecuária Sudeste - Mozilla Firefox

Arquivo Editar Exibir Histórico Favoritos Ferramentas Ajuda

http://epna.cpsse.embrapa.br/epna/epna_digitar_resultados

Mais visitados Guia rápido Últimas notícias HotMail gratuito Personalizar links Windows Media Windows

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL
 2009 - ANO 12
 LABORATÓRIO Nº
 Embrapa Pecuária Sudeste
 GILBERTO BATISTA DE SOUZA
 LOTE 3

RESULTADOS DE ANÁLISES - VOLUMOSOS E CONCENTRADOS

Amostra	GRUPO A							GRUPO C					
	MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE	LIG	DIVMS	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
	% (m/m)												
13													
14													
15													
16													

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

Amostra	GRUPO B								
	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg (m/m)					mg/kg (m/m)			
13									
14									
15									
16									

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

RESULTADOS DE MISTURA MINERAL

Amostra	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg (m/m)					mg/kg (m/m)			
17									
18									

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

Concluído

Iniciar Windows U... Entrada - ... Analítica SouzaGB... 2 Microso... EPLNA — E... PT 11:00

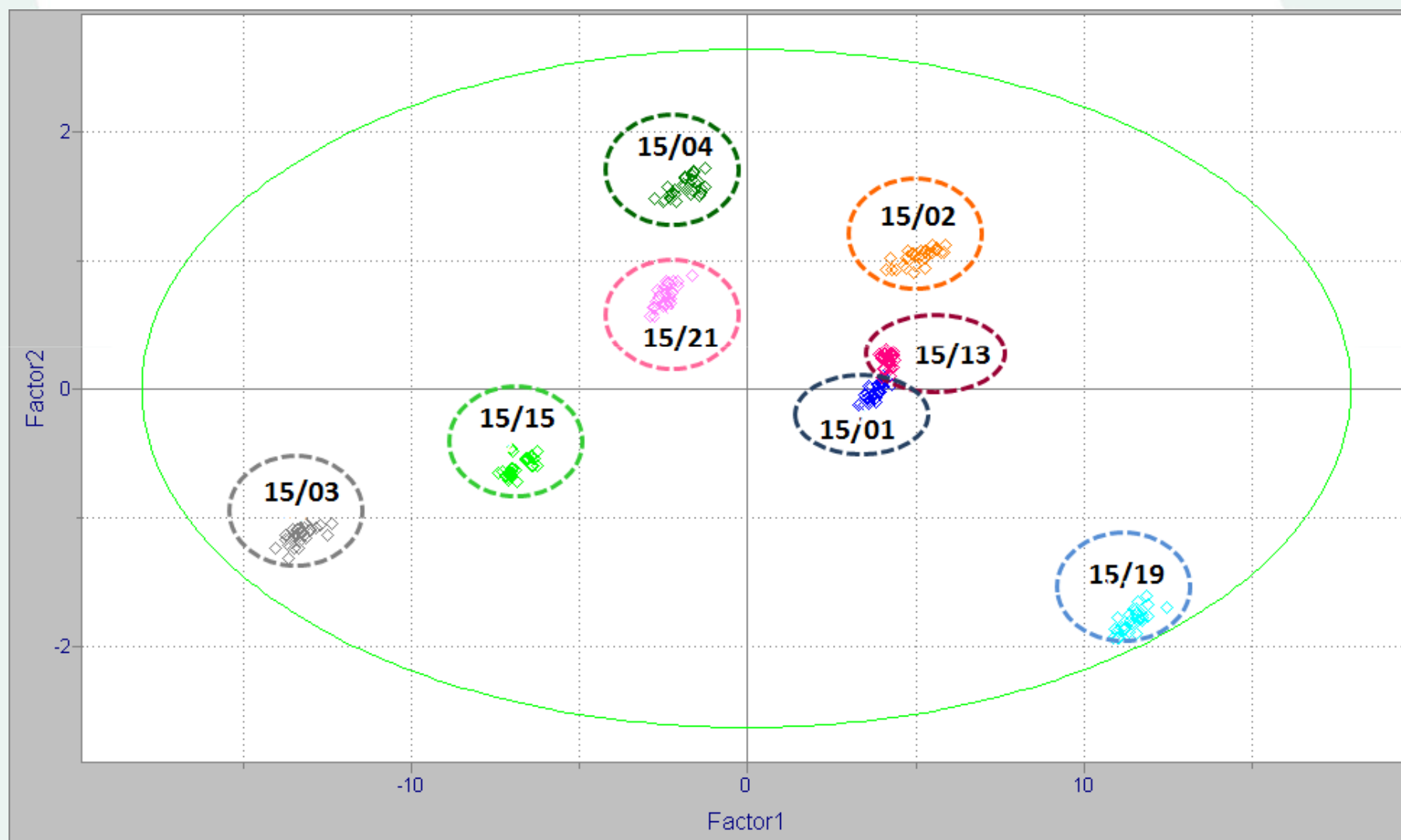
Homogeneidade dos Itens de Ensaio

ISO GUIA 30 (ABNT ISO GUIDE 30, 1992)

“material ou substância na qual uma ou mais de suas propriedades apresentam valores suficientemente homogêneos e bem estabelecidos de modo que podem ser utilizados na calibração de instrumentos e na avaliação da exatidão do método proposto”.

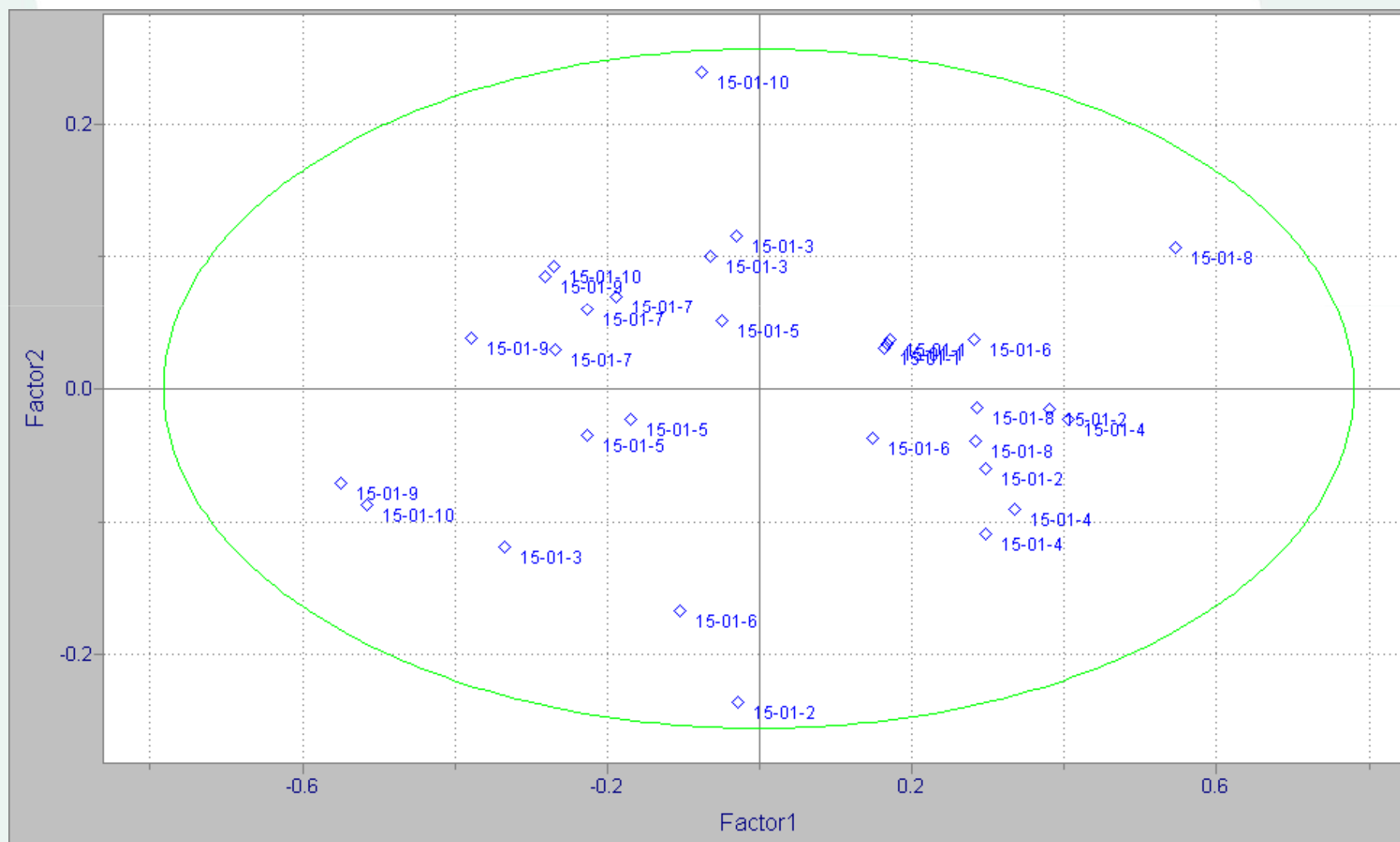
Espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIRS) da marca BÜCHI modelo, NIR-Flex N-500 na faixa que abrange a região espectral de 4.500 a 10.000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1}

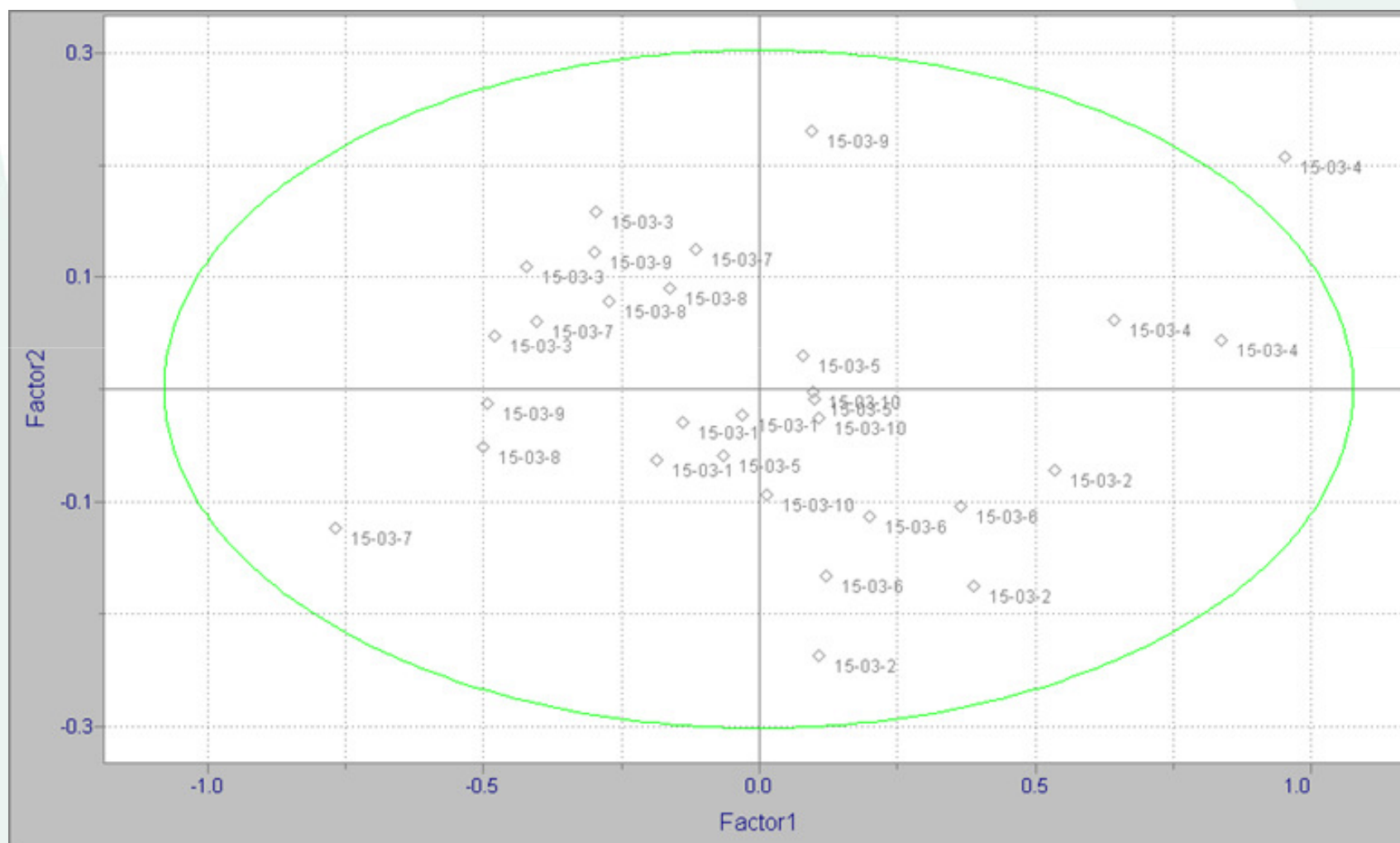
Análise multivariada de componentes principais (PCA)



Análise multivariada de componentes principais (PCA)

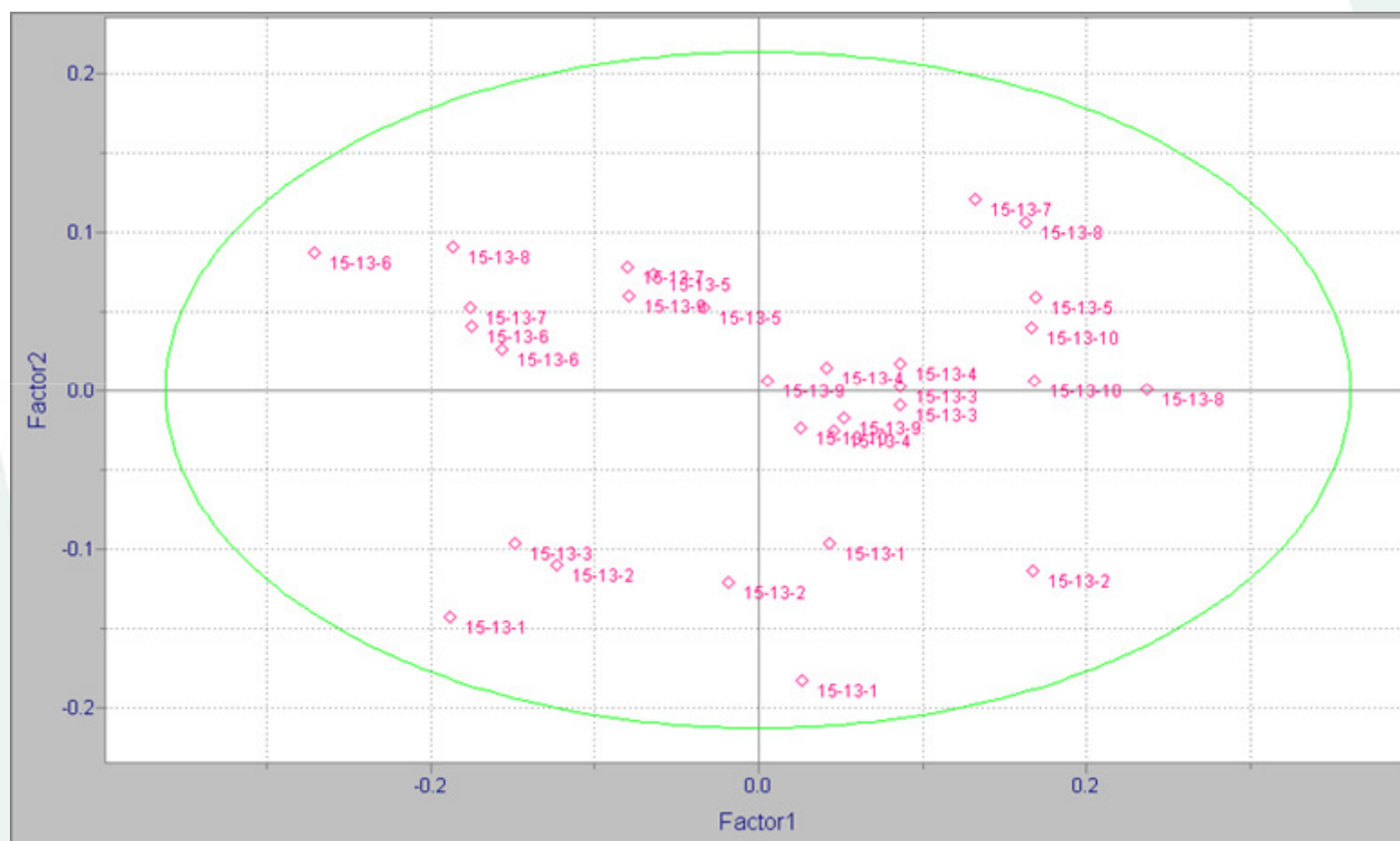
15/01 (*Panicum maximum* Jacq. cv Tanzânia I)





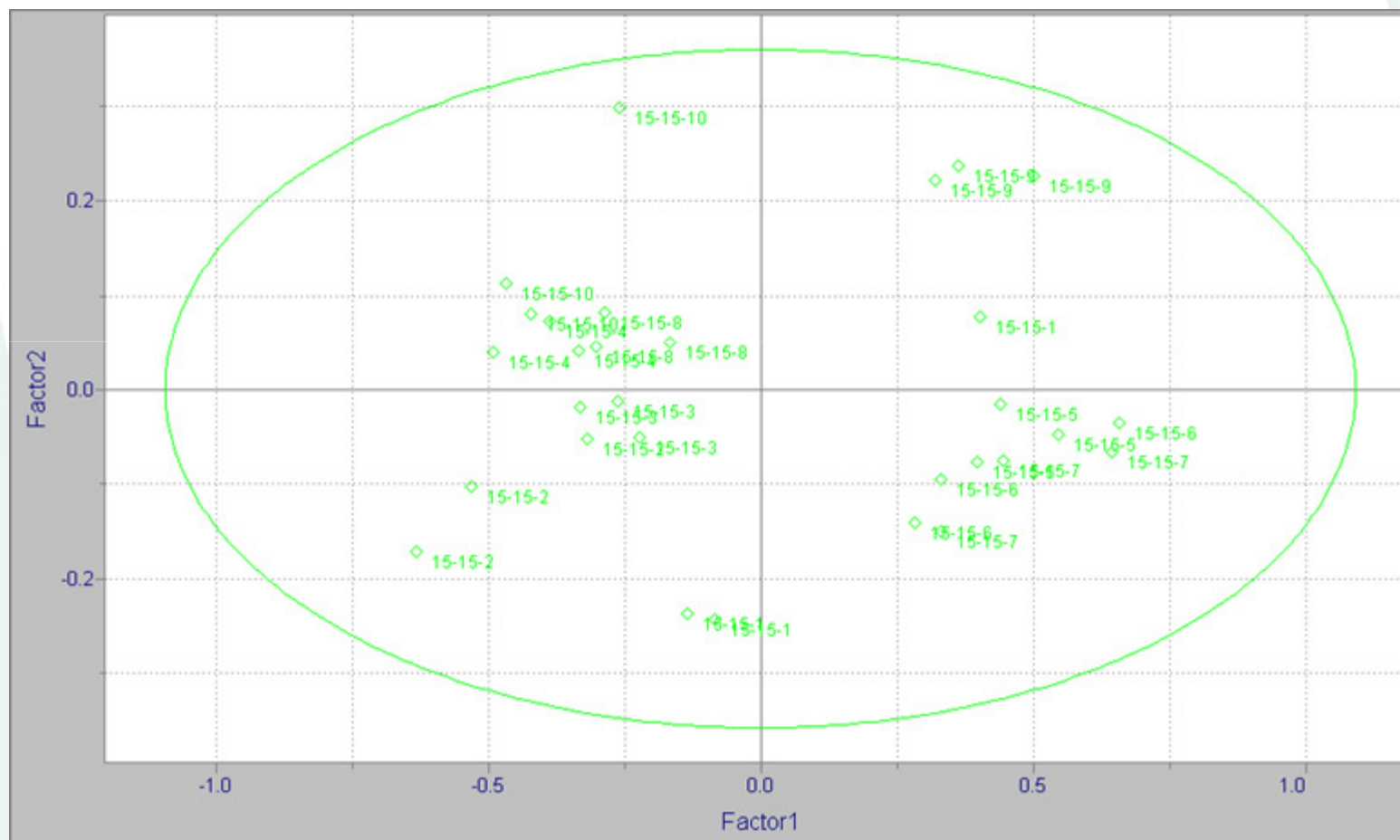
Normalização + centrado na média amostra **15/07-13**

Capim Hermáttria



Normalização + centrado na média amostra **15/15**

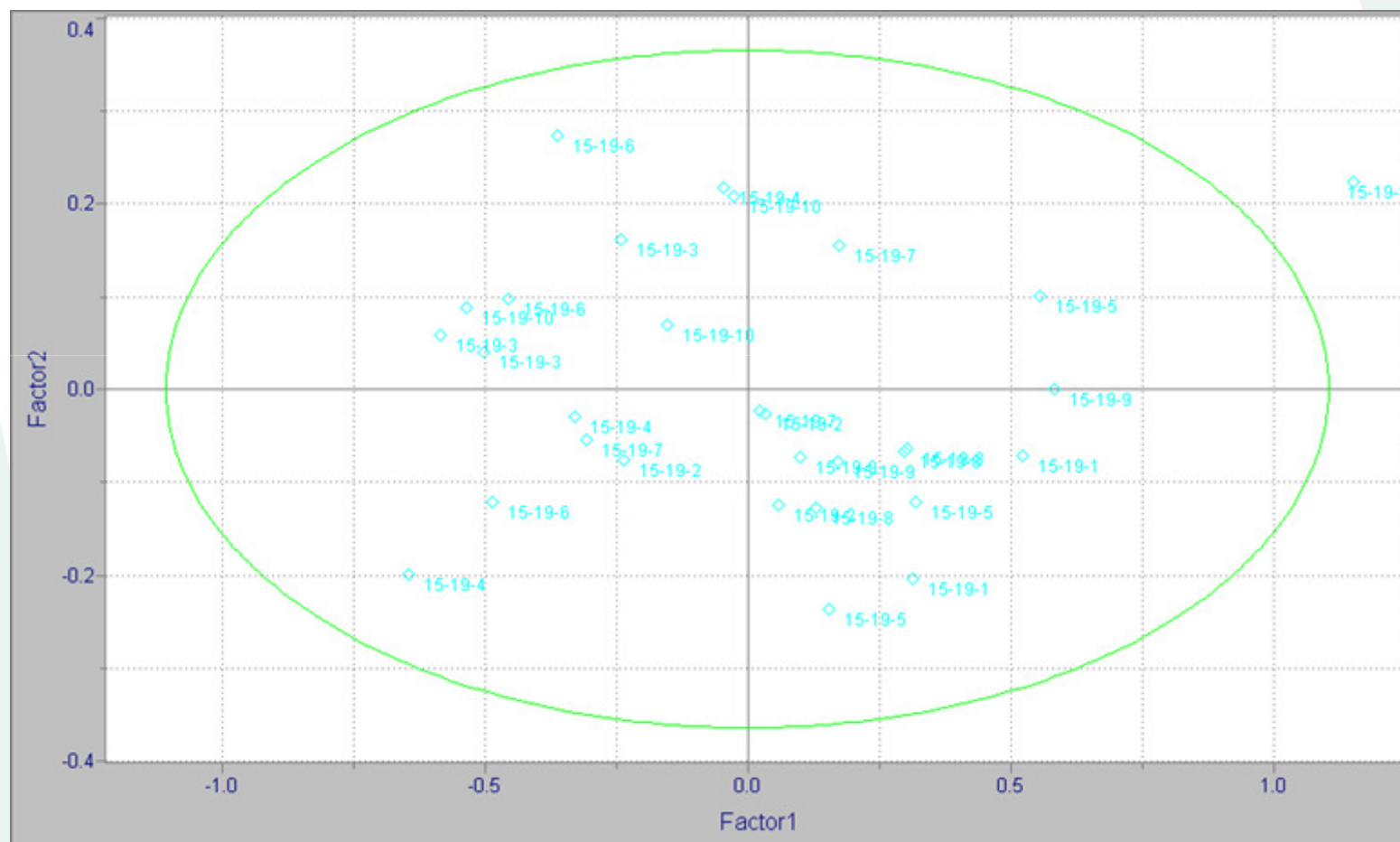
Farelo de Trigo + Milho moído (50/50%)



	MS	PB	FDA	FDN	FB	Cinzas	EE
cv (%)	1,41	6,58	13,75	7,85	12,84	5,18	9,82

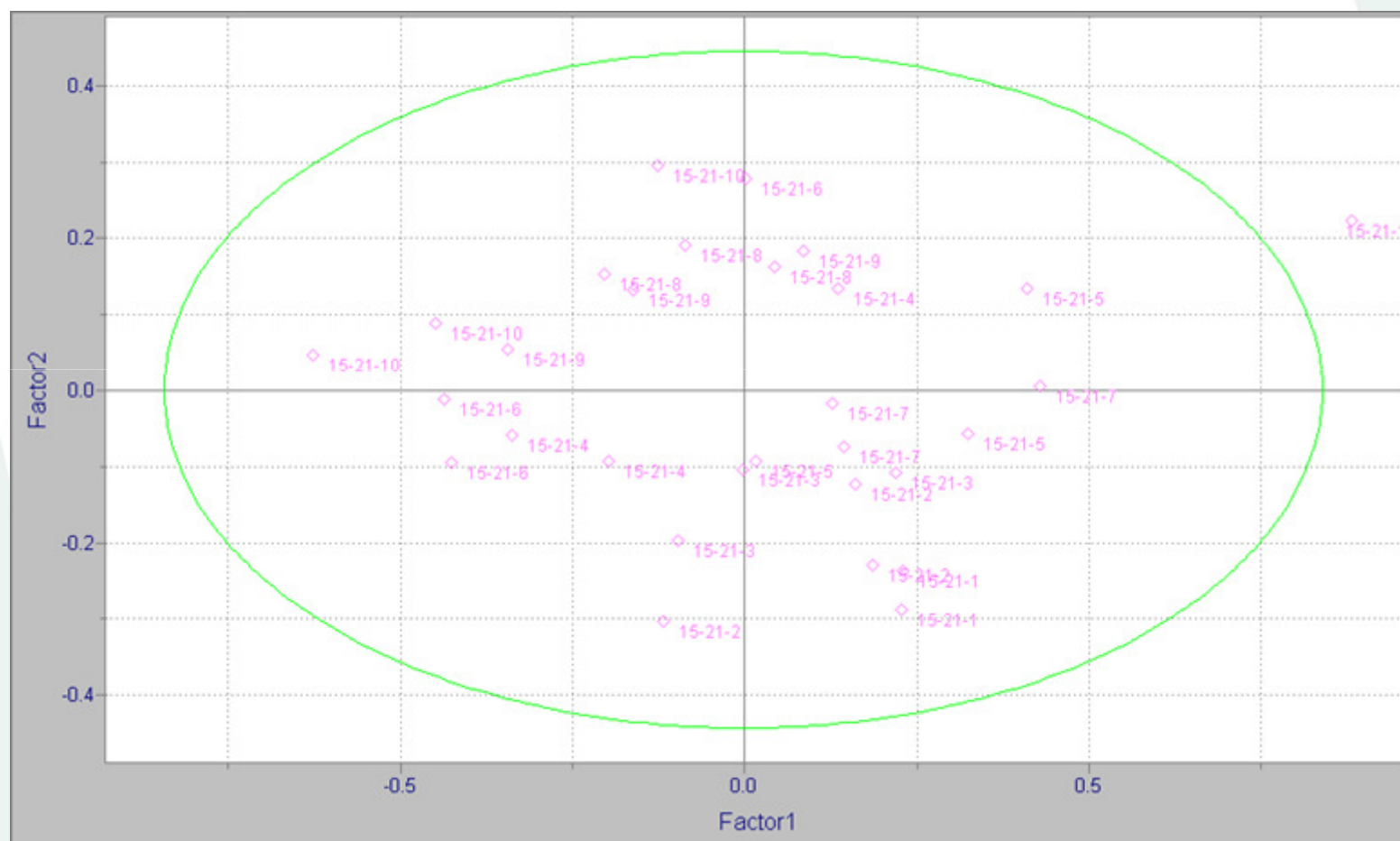
Normalização + centrado na média amostra **15/19**

Capim Crotalária



Normalização + centrado na média amostra **15/21**

Farelo de trigo + Farelo de Soja (50/50%)



AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

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

x_i → RESULTADO INFORMADO PELO LABORATÓRIO PARTICIPANTE

$\bar{X}$ → MEDIANA

σ_P → DESVIO PADRÃO ROBUSTO

Intervalo Interquartílico
Normalizado

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

Teste de Hampel

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

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

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

$|Z| \leq 2$ = SATISFATÓRIO (ACEITÁVEL)

$2 < |Z| < 3$ = QUESTIONÁVEL



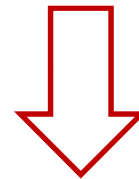
*

$|Z| \geq 3$ = INSATISFATÓRIO



*

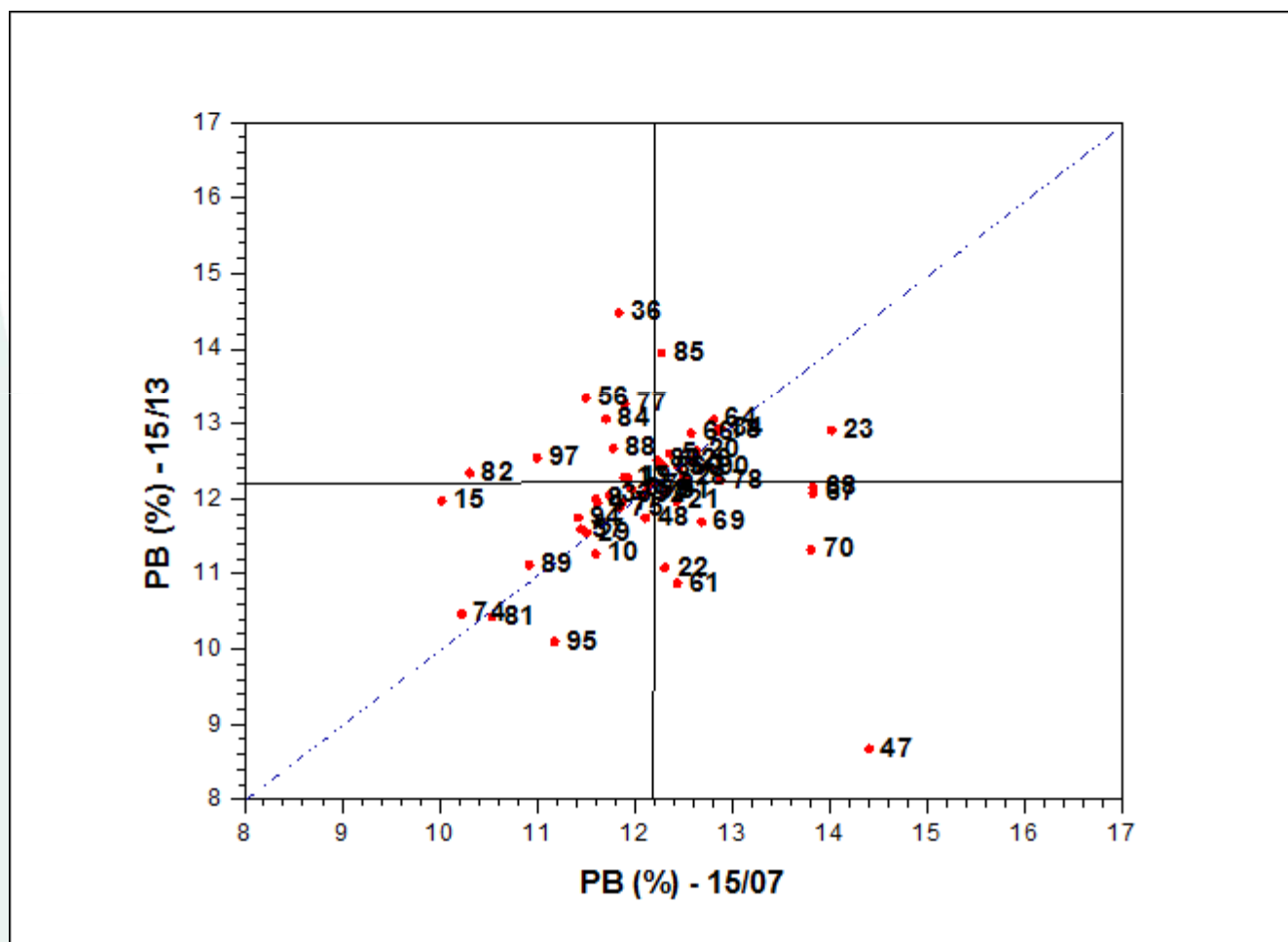
*



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

RESULTADOS DAS AMOSTRAS REPETIDAS

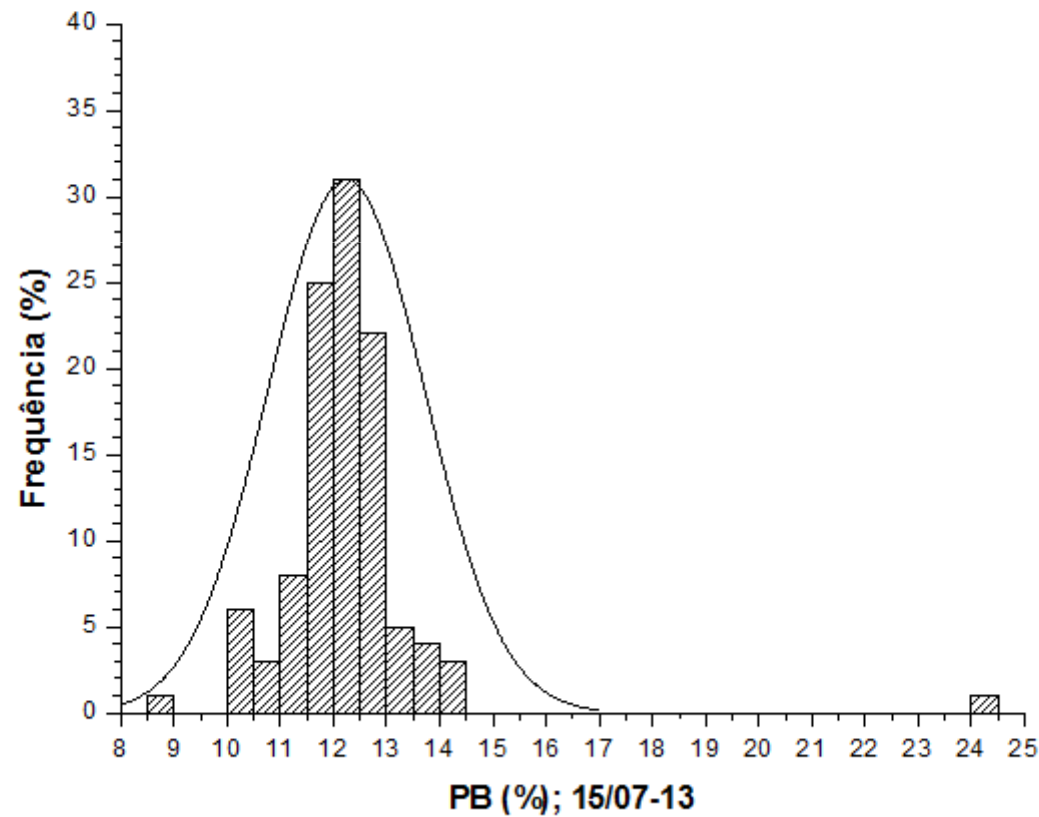
Amostra de volumoso – capim Hermátria (amostras 15/07 e 15/13)



	15/07	15/13
$\bar{X}$	12,15	12,19
σ	0,76	0,56

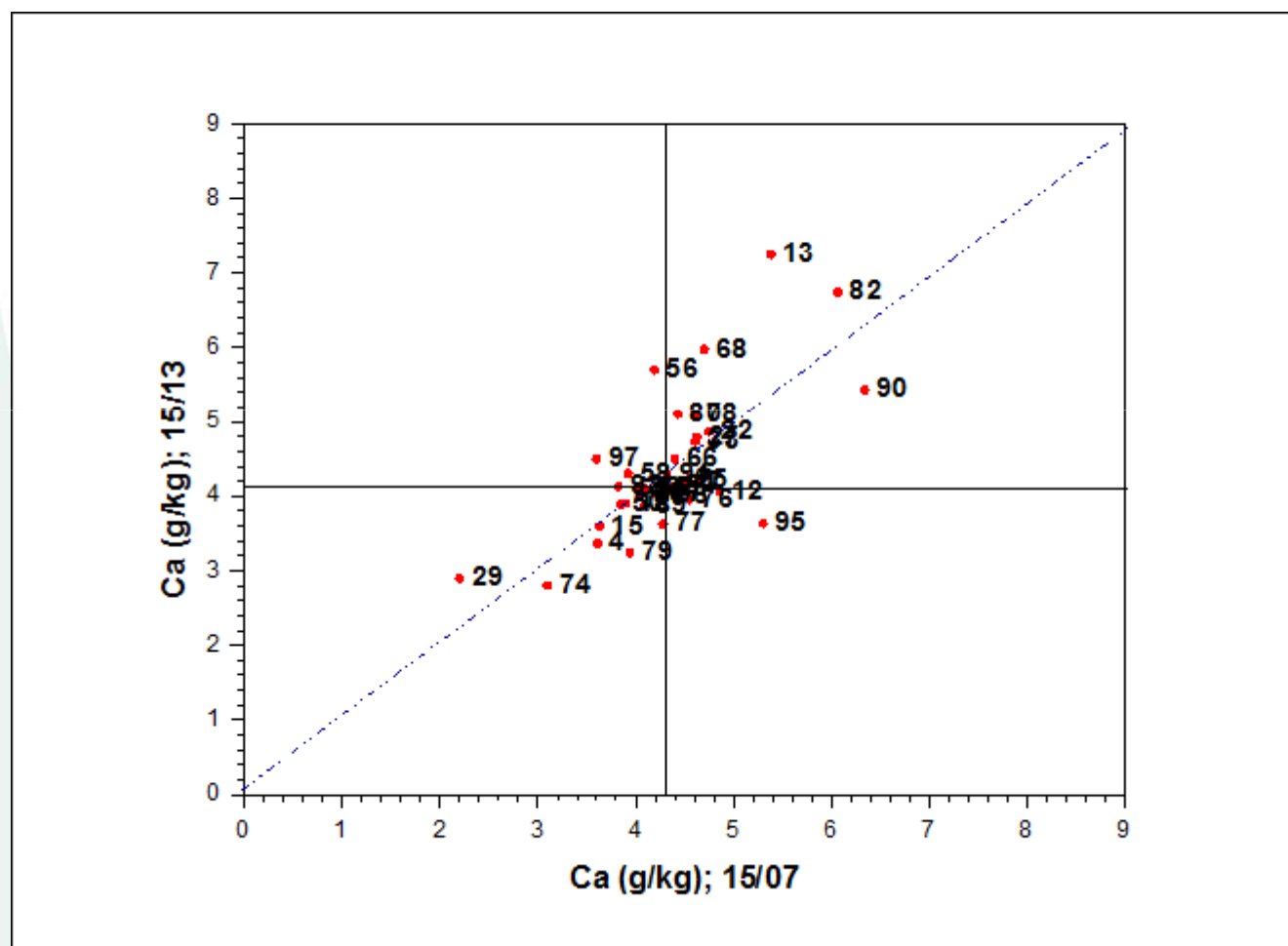
RESULTADOS DAS AMOSTRAS REPETIDAS

Amostra de volumoso – capim Hermátria (amostras 15/07 e 15/13)



RESULTADOS DAS AMOSTRAS REPETIDAS

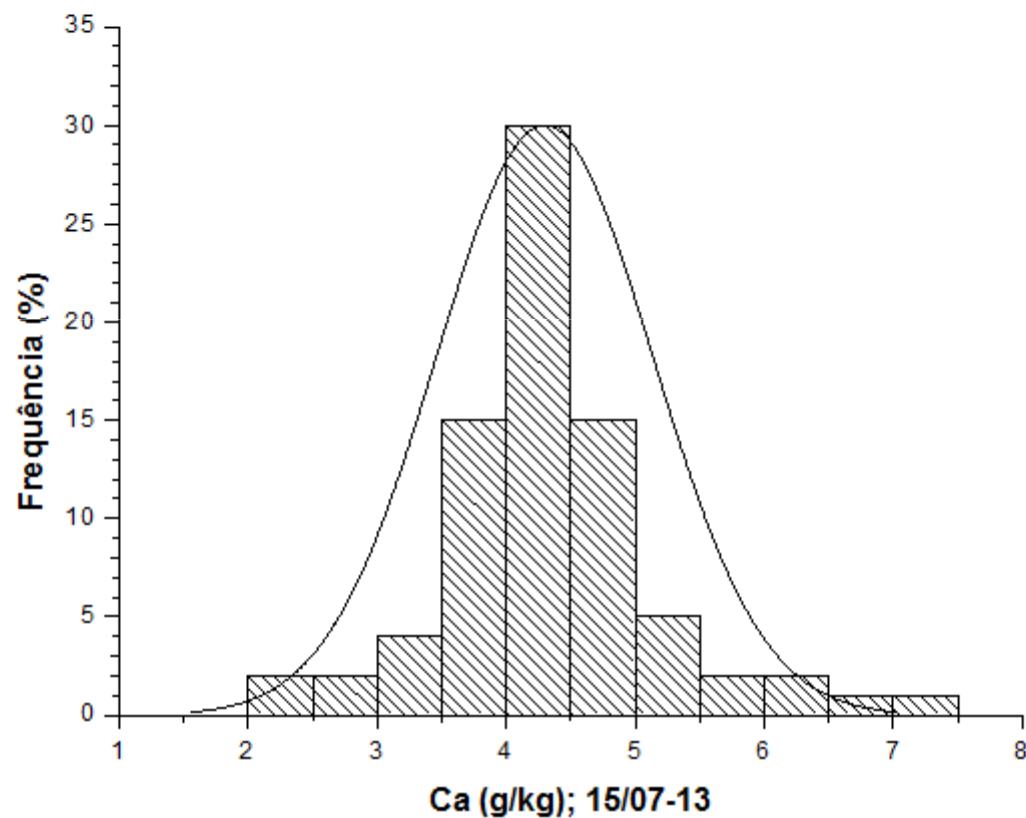
Amostra de volumoso – capim Hermátria (amostras 15/07 e 15/13)



	15/07	15/13
$\bar{X}$	4,29	4,12
σ	0,48	0,44

RESULTADOS DAS AMOSTRAS REPETIDAS

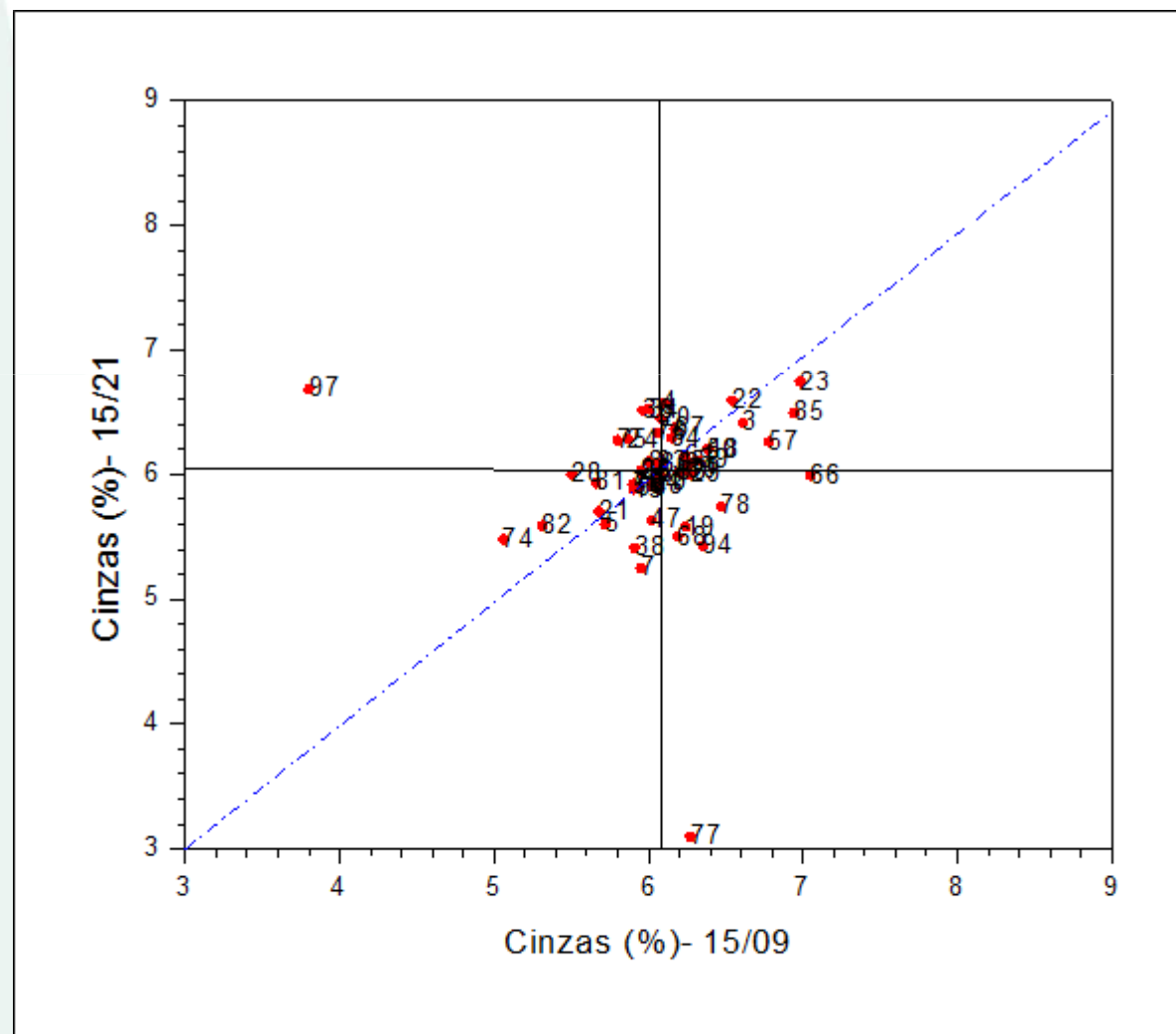
Amostra de volumoso – capim Hermátria (amostras 15/07 e 15/13)



RESULTADOS DAS AMOSTRAS REPETIDAS

Amostra de ingrediente de origem vegetal :

Mistura de farelo de trigo e farelo de Soja (50:50%,m/m): 15/09 e 15/21.

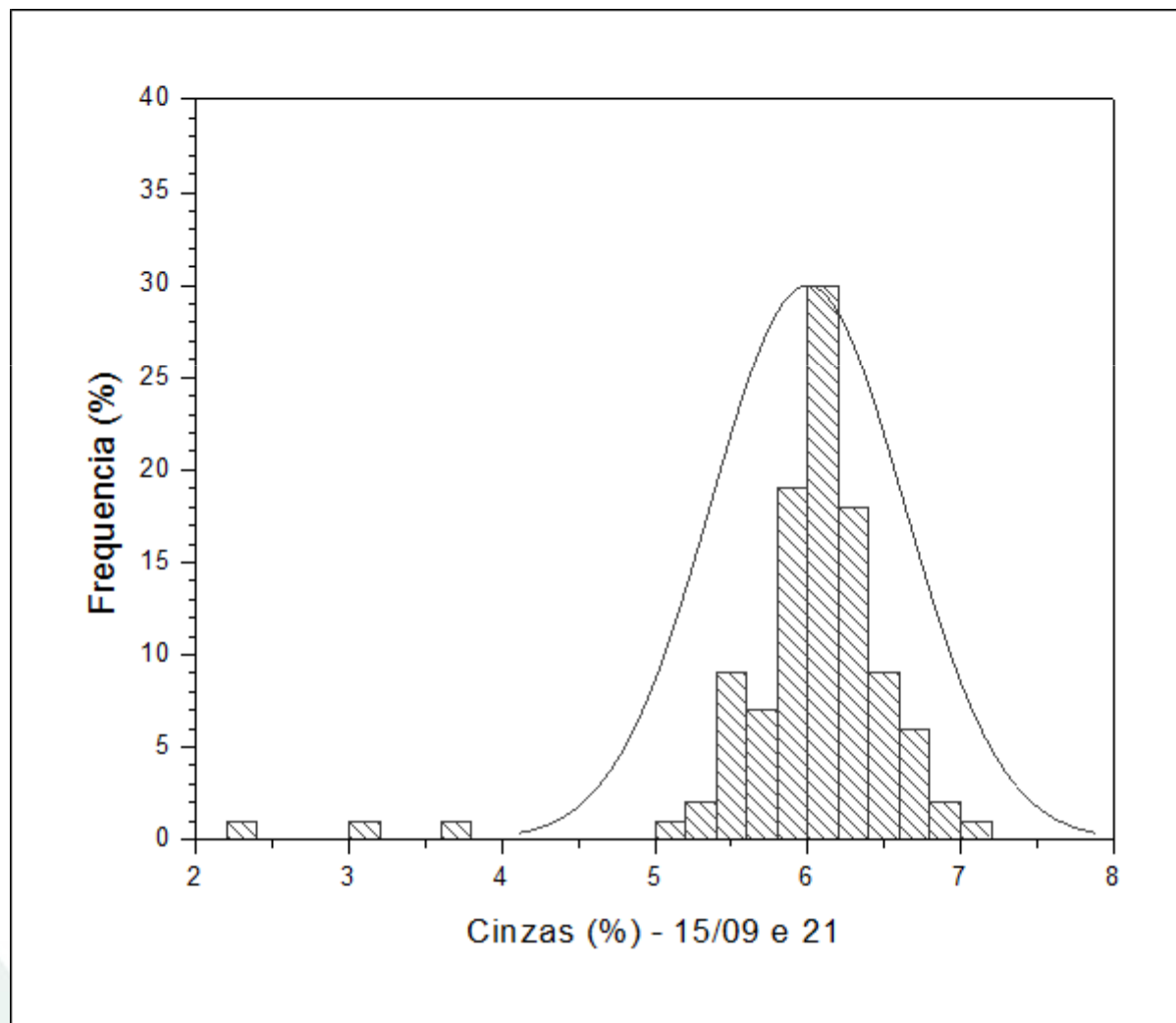


	15/09	15/21
$\bar{X}$	8,51	8,57
σ	0,90	0,71

RESULTADOS DAS AMOSTRAS REPETIDAS

Amostra de ingrediente de origem vegetal :

Mistura de farelo de trigo e farelo de Soja (50:50 %,m/m): 15/09 e 15/21.



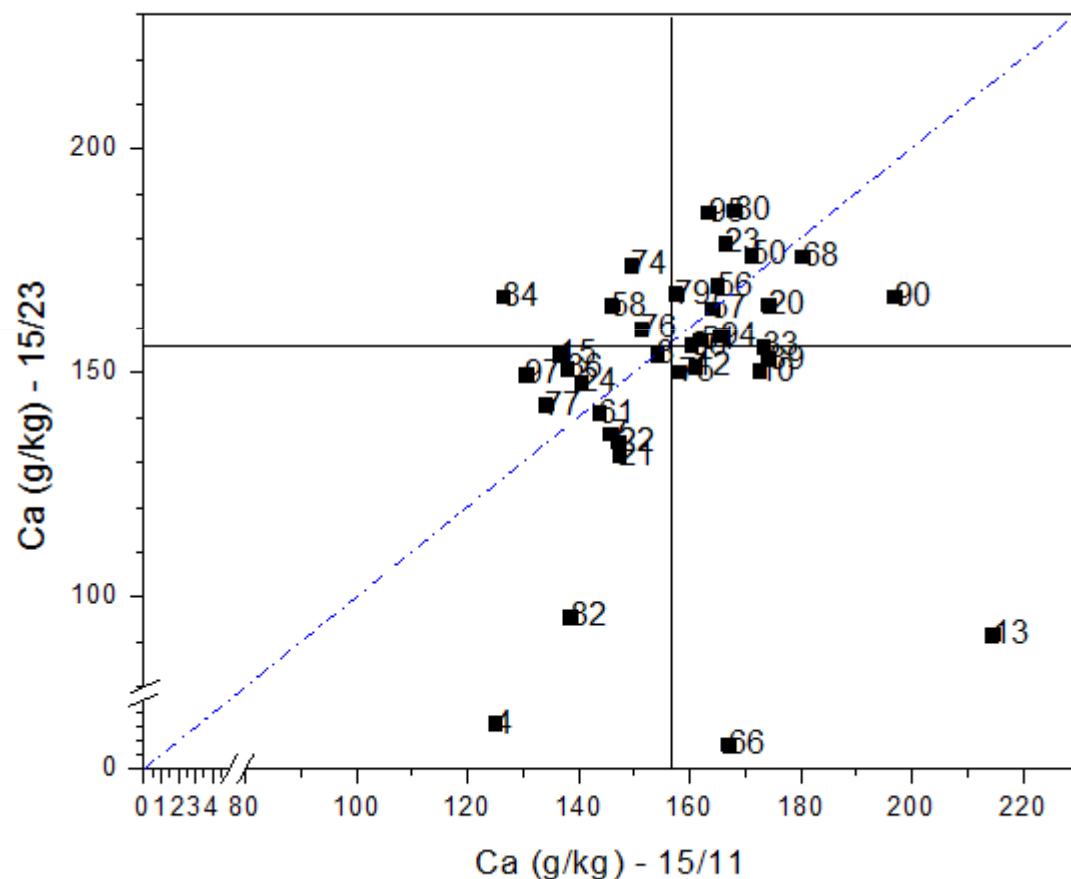
RESULTADOS DAS AMOSTRAS REPETIDAS



Pecuária Sudeste

Amostra de suplemento mineral:

Suplemento mineral para gado de corte: 15/11 e 15/23.

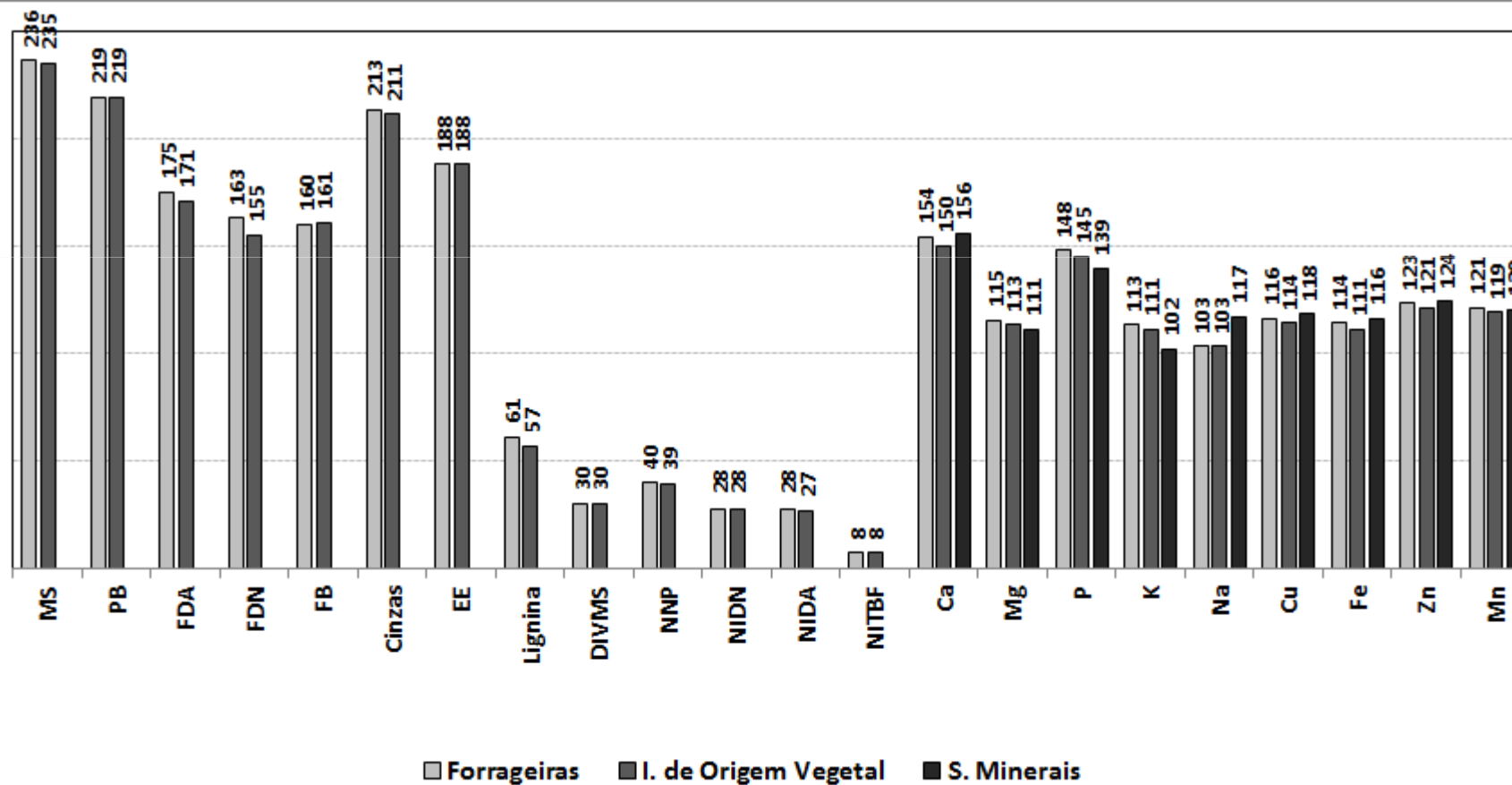


	15/11	15/23
$\bar{X}$	157,76	155,86
σ	18,71	14,41

	Variável 1	Variável 2
Média	152,487	149,2454
Variância	771,6874	1379,849
Observações	40	37
Hipótese da diferença de média		0
gl		66
Stat t	0,43093	
P(T<=t) uni-caudal	0,333962	
t crítico uni-caudal	1,668271	
P(T<=t) bi-caudal	0,667924	
t crítico bi-caudal	1,996564	

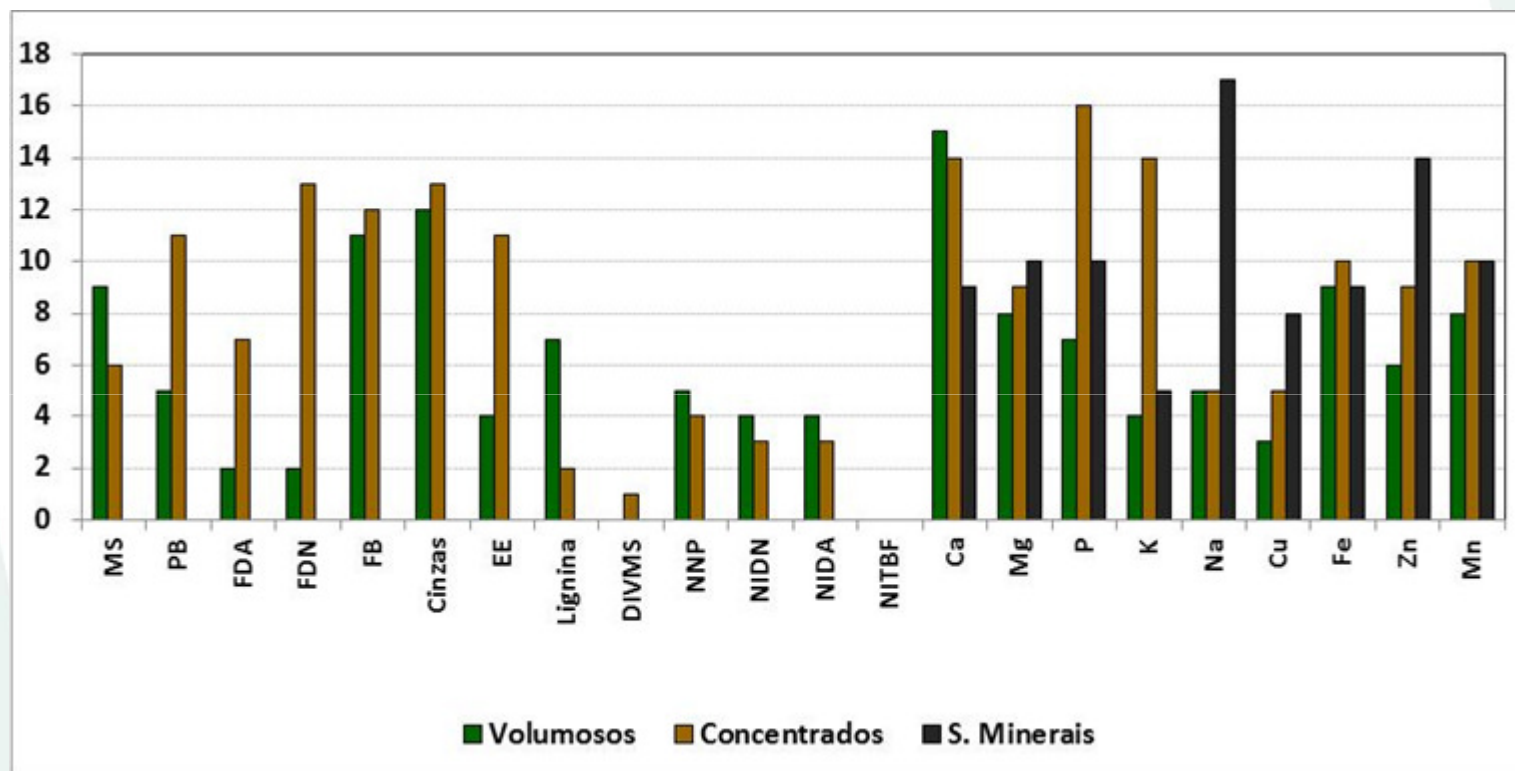
Quantidade de análises realizadas

Total: 6375
Forrageiras: 2656
IOV: 2616
S. Mineral: 1103



RESULTADOS OUTLIERS - DISCREPANTES

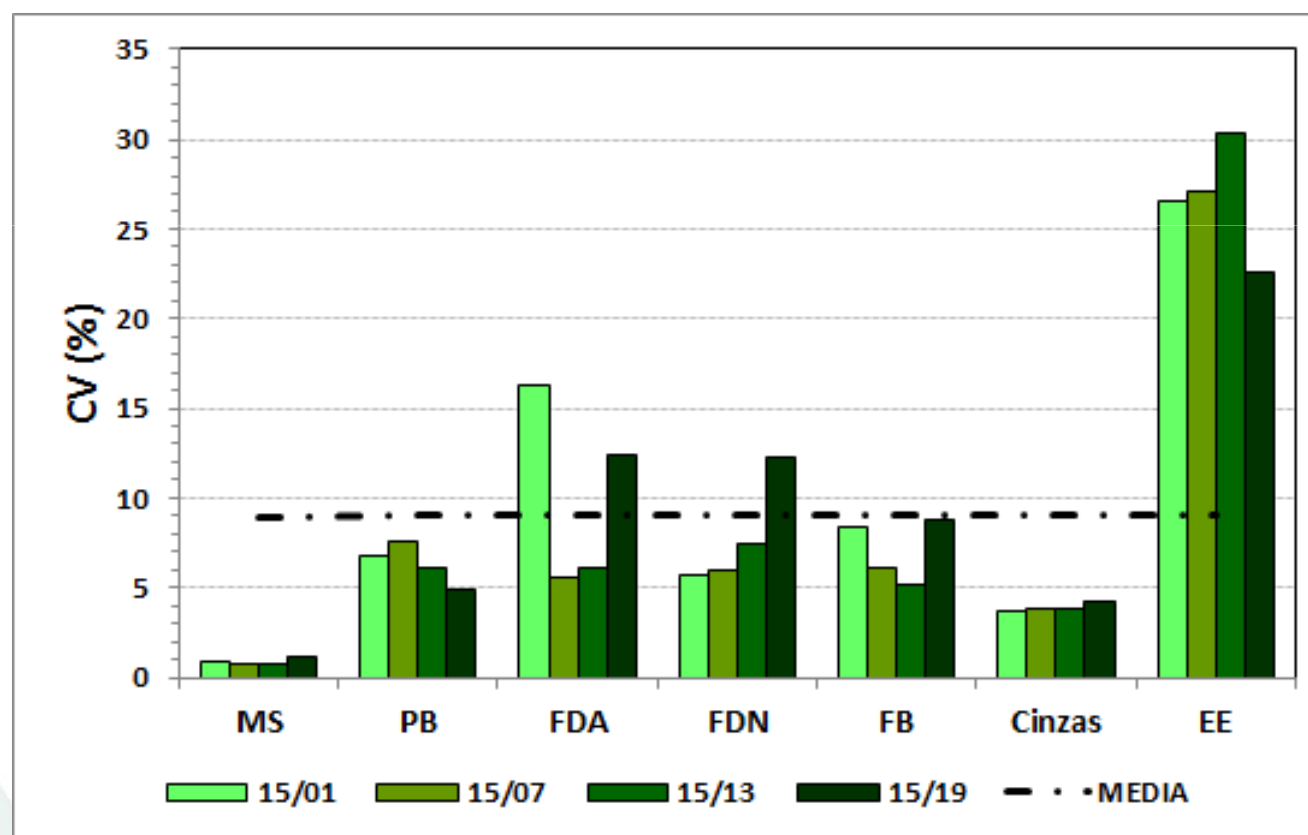
Média = 2,5/Tipo de ensaio



COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV)

Análises do **grupo A**: amostras de forrageiras

15/01	<i>Panicum maximum</i> Jacq. cv Tanzânia I
15/07	<i>Hemarthria altissima</i>
15/13	<i>Hemarthria altissima</i>
15/19	<i>Crotalaria juncea</i> L.



COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV)

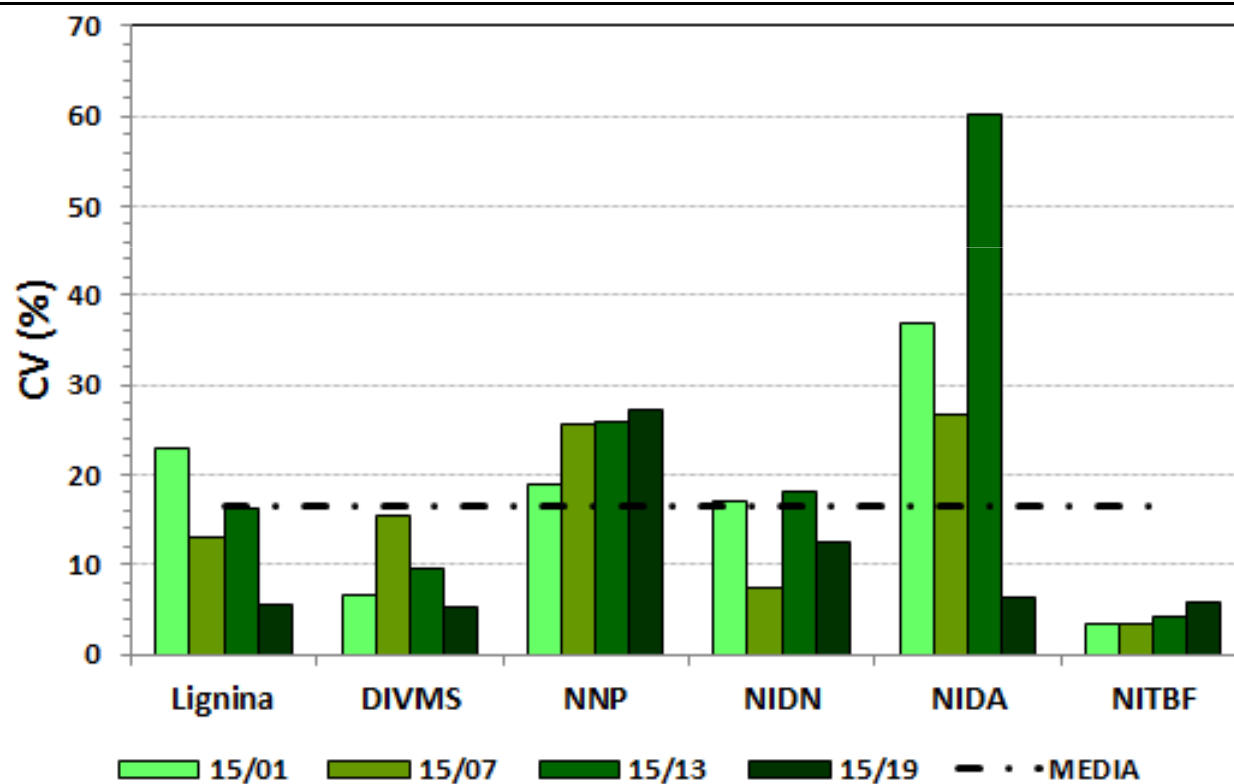
Análises do **grupo C**: amostras de forrageiras

15/01 *Panicum maximum* Jacq. cv Tanzânia I

15/07 *Hemarthria altissima*

15/13 *Hemarthria altissima*

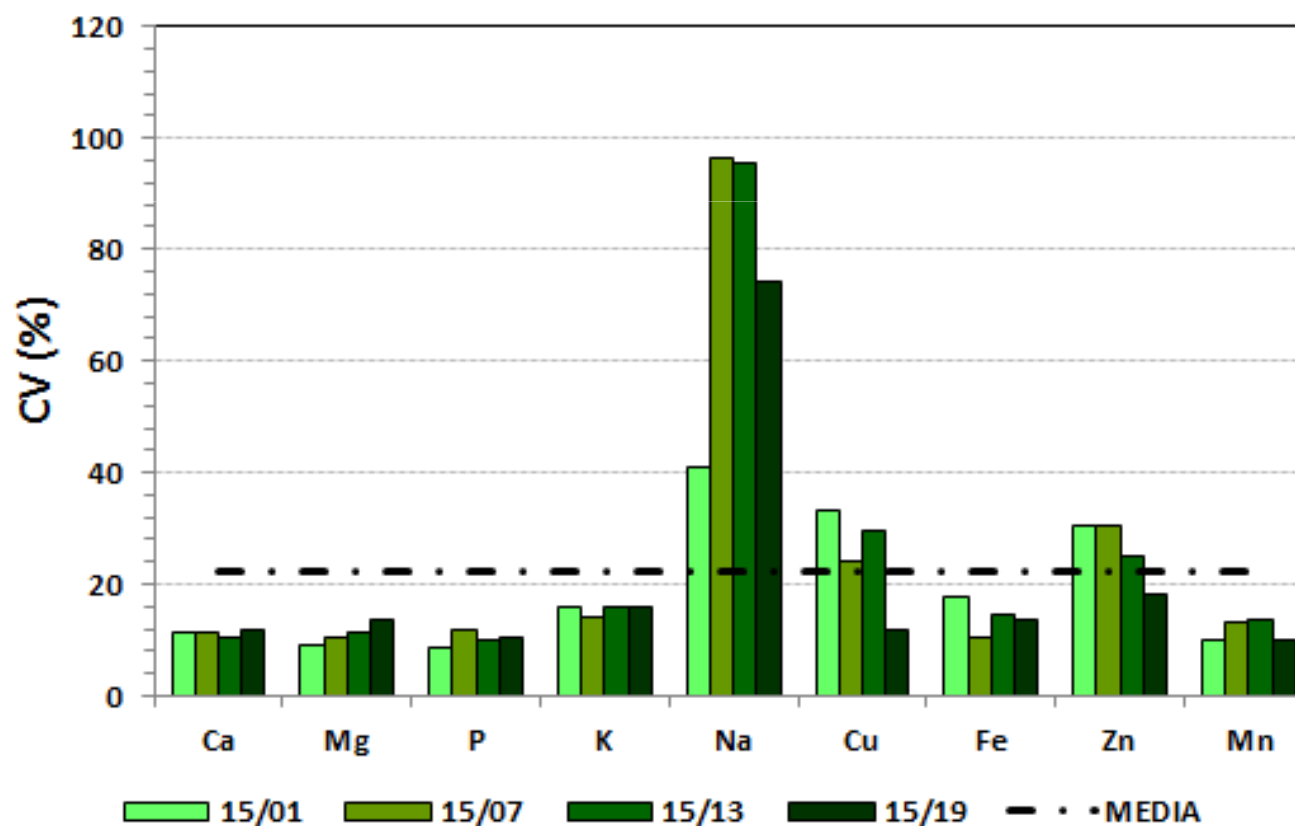
15/19 *Crotalaria juncea* L.



COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV)

Análises do **grupo B**: amostras de forrageiras

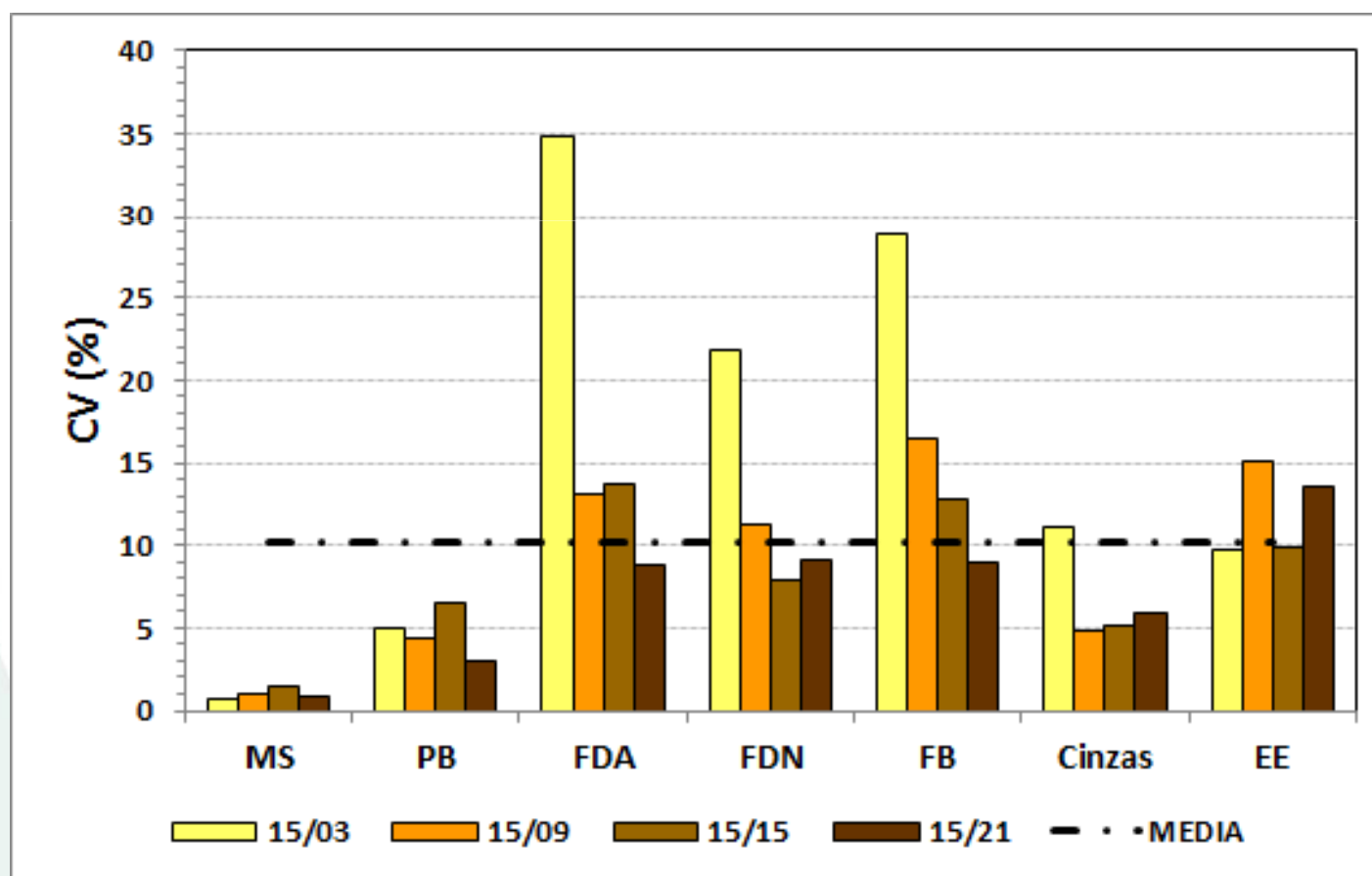
15/01	<i>Panicum maximum</i> Jacq. cv Tanzânia I
15/07	<i>Hemarthria altissima</i>
15/13	<i>Hemarthria altissima</i>
15/19	<i>Crotalaria juncea</i> L.



COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV)

Análises do grupo A : amostras de IOV

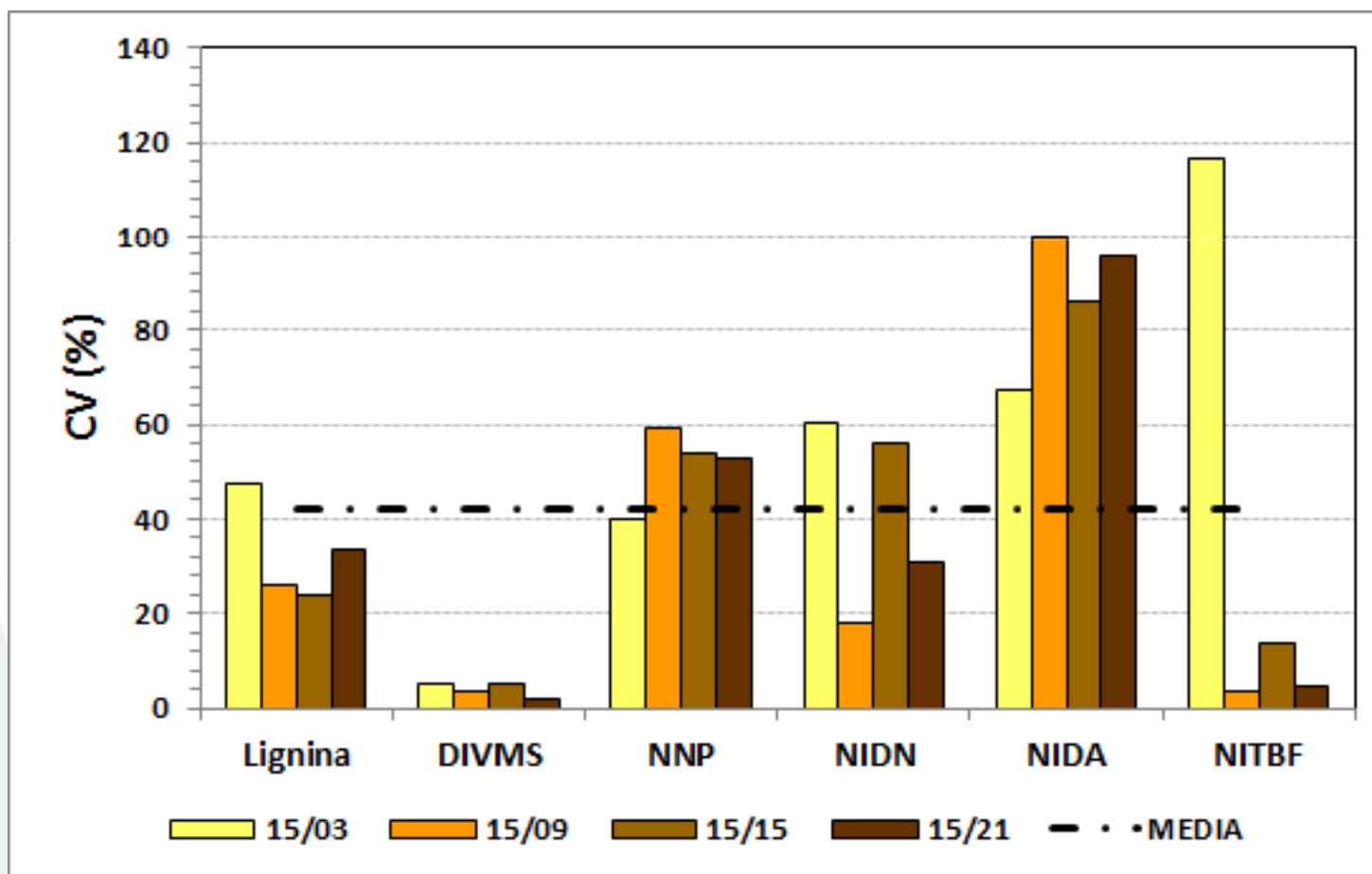
15/03	Milho
15/09	Mistura de farelo de trigo e farelo de Soja (50:50 %,m/m)
15/15	Mistura de farelo de trigo e milho (50:50 %,m/m)
15/21	Mistura de farelo de trigo e farelo de Soja (50:50 %,m/m)



COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV)

Análises do grupo C : amostras de IOV

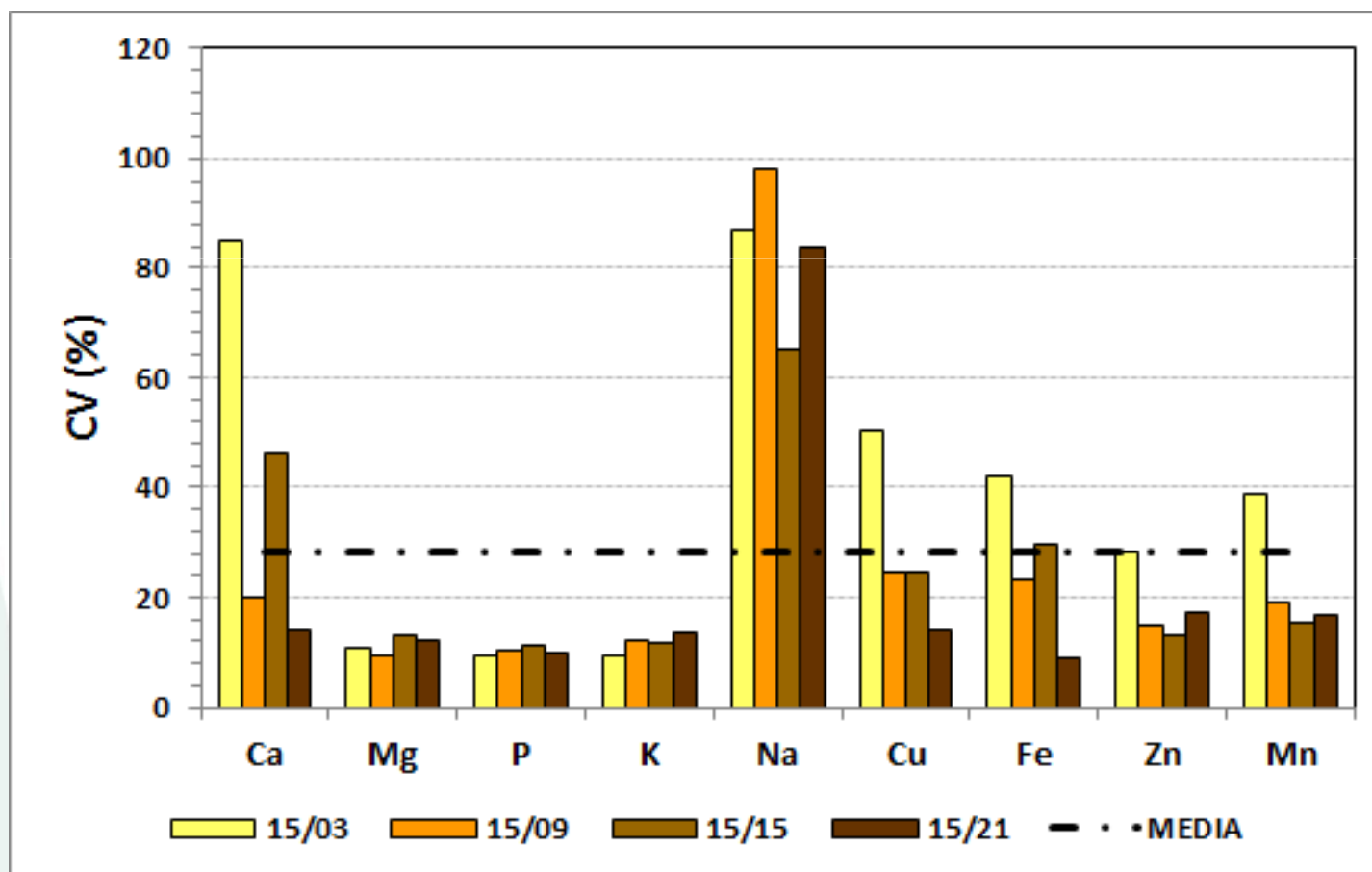
15/03	Milho
15/09	Mistura de farelo de trigo e farelo de Soja (50:50 %,m/m)
15/15	Mistura de farelo de trigo e milho (50:50 %,m/m)
15/21	Mistura de farelo de trigo e farelo de Soja (50:50 %,m/m)



COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV)

Análises do grupo B : amostras de IOV

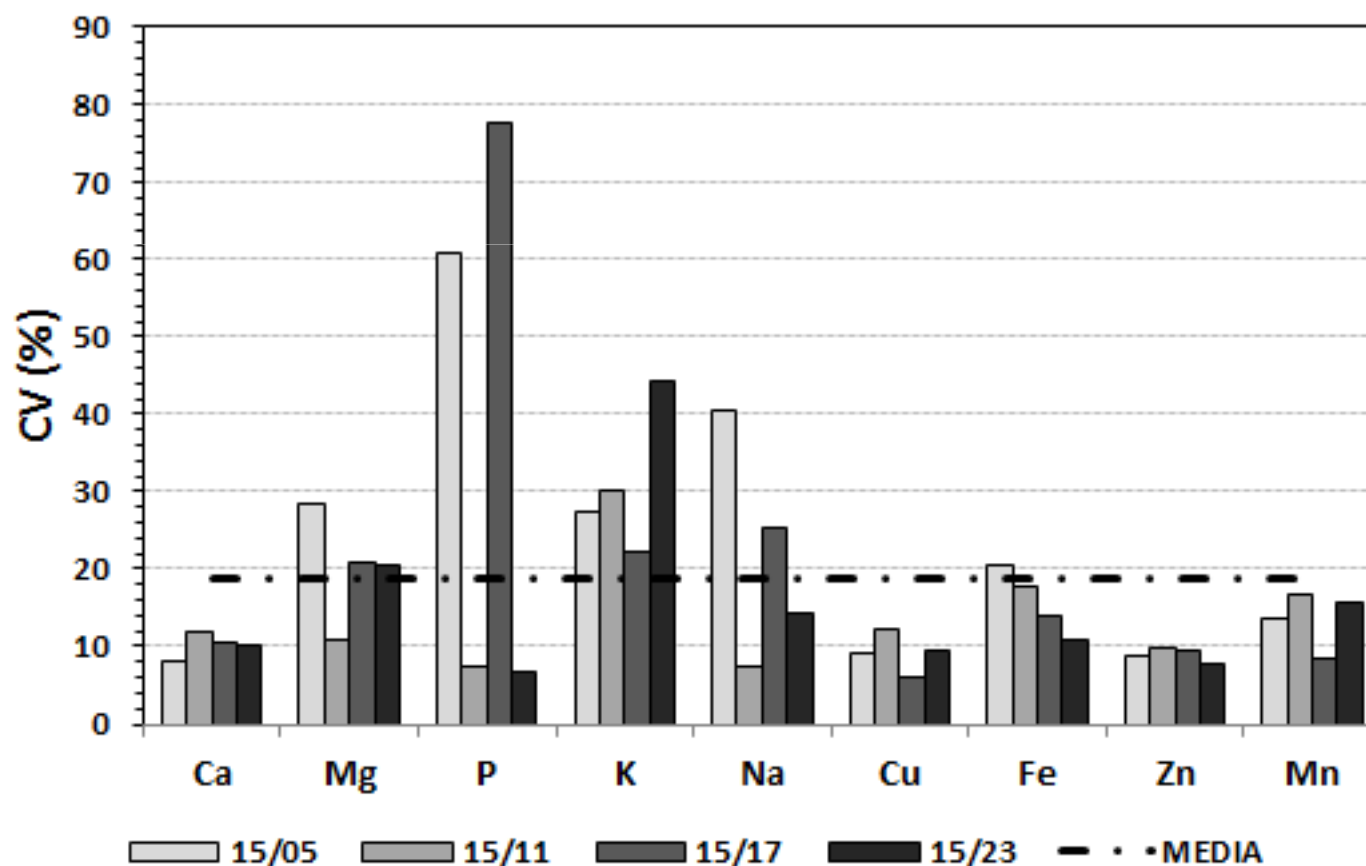
15/03	Milho
15/09	Mistura de farelo de trigo e farelo de Soja (50:50 %,m/m)
15/15	Mistura de farelo de trigo e milho (50:50 %,m/m)
15/21	Mistura de farelo de trigo e farelo de Soja (50:50 %,m/m)



COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV)

Análises do **grupo B** : amostras de S. Minerais

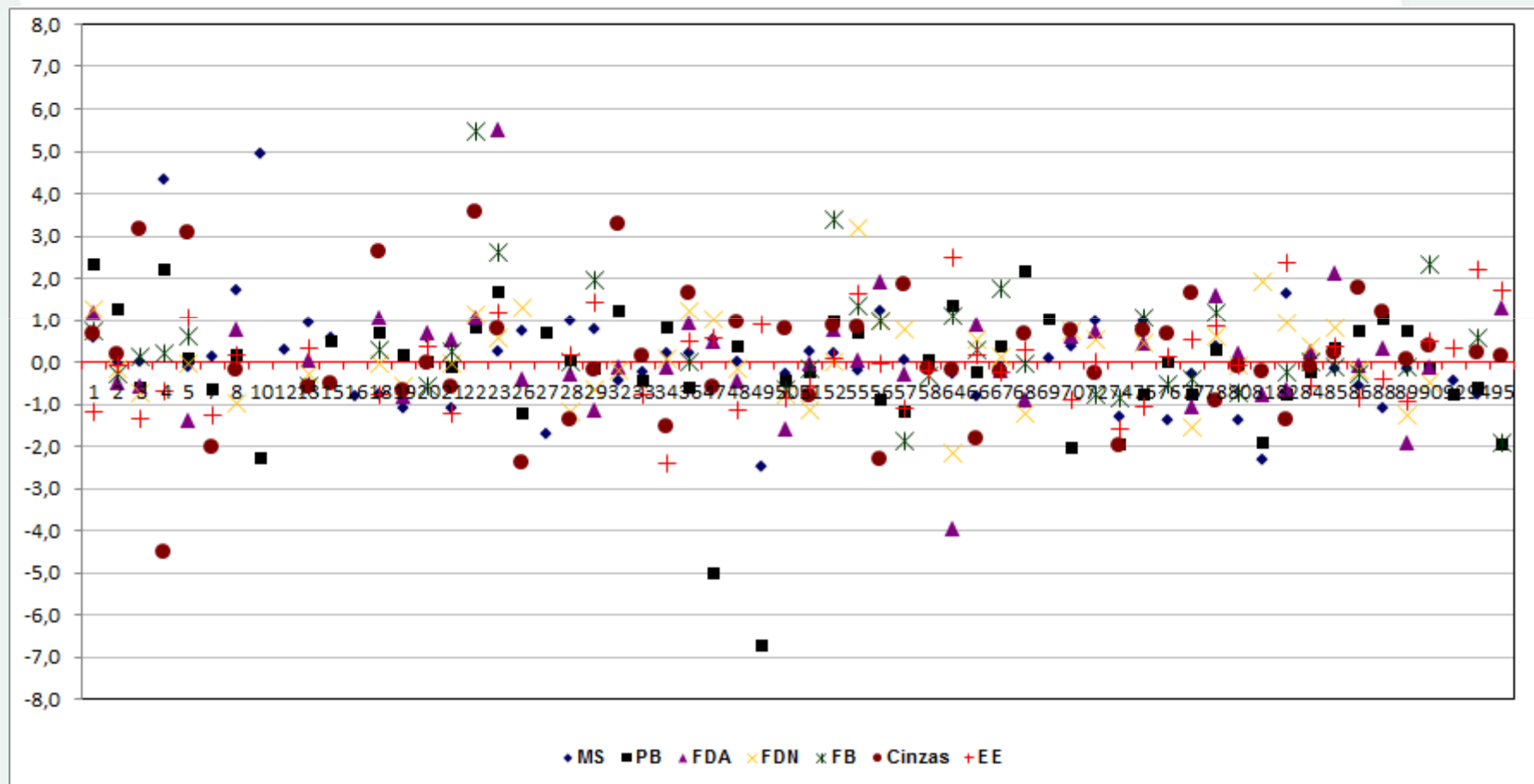
15/05	Suplemento mineral para aves
15/11	Suplemento mineral para gado de corte
15/17	Suplemento mineral para Equinos
15/23	Suplemento mineral para gado de corte



ÍNDICE Z – Análises do Grupo A

Amostras de volumosos/Concentrados

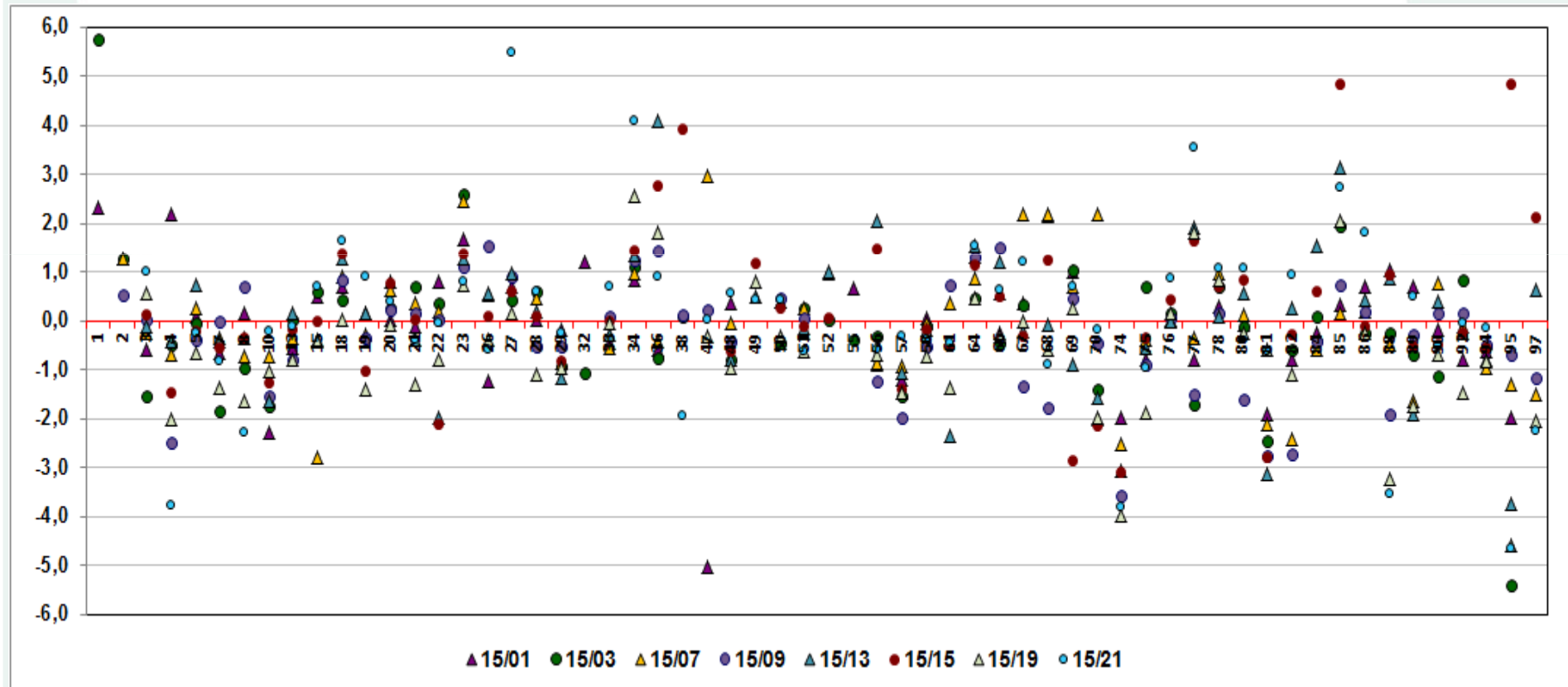
Amostra 15/01



ÍNDICE Z – Análises de PB

Amostras de volumosos/Concentrados

PROTEÍNA BRUTA



Grupo A: MS, PB, FDN, FDA, FB, MM e EE

AMOSTRA 15/01: Forrageira: Capim Tanzânia														
LAB.	MS	IZ (MS)	PB	IZ (PB)	FDA	IZ (FDA)	FDN	IZ (FDN)	FB	IZ (FB)	Cinzas	IZ (Cin)	EE	IZ (EE)
1	95,21	0,6	*15,39	2,3	39,29	1,2	75,29	1,3	32,66	0,8	9,11	0,6	2,18	1,2
2	94,59	-0,1	14,48	1,3	35,44	-0,5	69,75	-0,1	29,97	-0,3	8,99	0,2	3,00	-0,1
3	94,63	0,0	12,86	-0,6	35,22	-0,6	67,32	-0,8	31,02	0,1	**9,74	3,2	2,02	-1,4
5	94,53	-0,1	13,45	0,1	33,31	-1,4	70,13	0,0	32,33	0,6	**9,72	3,1	3,89	1,1
13	95,57	1,0	12,88	-0,6	36,69	0,1	69,20	-0,3	29,20	-0,6	8,80	-0,6	3,31	0,3
18	93,89	-0,8	13,98	0,7	39,04	1,1	70,17	0,0	31,48	0,3	*9,60	2,6	2,46	-0,8
19	93,58	-1,1	13,52	0,2	34,67	-0,8	68,00	-0,6			8,78	-0,7		
21	93,56	-1,1	13,27	-0,1	37,77	0,5	70,23	0,0	31,34	0,3	8,80	-0,6	2,12	-1,2
22	95,64	1,0	14,07	0,8	39,01	1,1	74,85	1,2	**44,96	5,5	**9,84	3,6		
23	94,86	0,2	14,83	1,7	**49,38	5,5	72,61	0,6	*37,46	2,6	9,14	0,8	3,98	1,2
26	95,37	0,8	12,29	-1,2	35,66	-0,4	75,37	1,3			*8,35	-2,4		
28	95,60	1,0	13,40	0,0	35,90	-0,3	65,70	-1,2	30,70	0,0	8,60	-1,4	3,20	0,2
29	95,39	0,8	13,22	-0,2	33,93	-1,1	67,77	-0,6	35,86	2,0	8,90	-0,2	4,18	1,4
49	*92,23	-2,5	**7,52	-6,7	**2,87	-14,5			**2,10	-11,0	**0,85	-32,4	3,78	0,9
50	94,36	-0,3	12,97	-0,5	32,86	-1,6	67,23	-0,8	29,02	-0,7	9,14	0,8	2,42	-0,8
66	93,85	-0,8	13,17	-0,2	38,69	0,9	72,39	0,5	31,45	0,3	8,49	-1,8	3,20	0,2
67	94,53	-0,1	13,69	0,4	36,14	-0,2	70,81	0,1	35,28	1,8	8,89	-0,2	2,87	-0,3
68	93,70	-1,0	*15,24	2,2	34,51	-0,9	65,44	-1,2	30,63	0,0	9,11	0,6	3,28	0,3
75	95,60	1,0	12,68	-0,8	37,60	0,5	72,05	0,5	33,43	1,1	9,13	0,7	2,25	-1,1
77	94,37	-0,3	12,69	-0,8	34,07	-1,1	64,15	-1,6	29,65	-0,4	9,36	1,6	3,47	0,5
78	95,00	0,4	13,63	0,3	40,28	1,6	72,70	0,6	33,80	1,2	8,72	-0,9	3,74	0,9
80	93,31	-1,4	13,32	-0,1	37,05	0,2	69,95	-0,1	28,79	-0,7	8,92	-0,1	3,02	-0,1
82	96,21	1,6	12,70	-0,8	35,07	-0,6	73,97	0,9	30,03	-0,3	8,60	-1,4	*4,90	2,4
84	94,77	0,1	13,17	-0,2	37,13	0,2	71,74	0,4	30,72	0,0	8,92	-0,1	2,64	-0,6
85	94,50	-0,1	13,67	0,3	*41,50	2,1	73,50	0,8	30,40	-0,1	9,00	0,2	3,37	0,4
86	94,09	-0,6	14,00	0,7	36,39	-0,1	69,44	-0,2	29,91	-0,3	9,39	1,8	2,42	-0,8
88	93,59	-1,1	14,27	1,0	37,30	0,3					9,25	1,2	2,77	-0,4
89	94,50	-0,1	14,00	0,7	32,06	-1,9	65,23	-1,3	30,44	-0,1	8,96	0,0	2,36	-0,9
90	95,03	0,4	13,22	-0,2	36,29	-0,1	68,34	-0,5	*36,73	2,3	9,04	0,4	3,46	0,5
94	93,87	-0,8	12,83	-0,6					32,15	0,6	9,00	0,2	*4,76	2,2
95	**6,36	-91,0	11,66	-2,0	39,60	1,3			25,68	-1,9	8,98	0,1	4,40	1,7
AM 15/01:	MS		PB		FDA		FDN		FB		Cinzas		EE	
X	94,64		13,37		36,56		70,29		30,70		8,95		3,07	
σ	0,78		0,87		2,33		3,95		2,60		0,25		0,77	

LAB	15/01	15/07	15/13	15/19	IDGA	15/03	15/09	15/15	15/21	IDGA	ID _{EC-GA}
10	0,0	50,0	50,0	50,0	37,5	50,0	100,0	50,0	50,0	62,5	50,0
12	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
13	100,0	85,7	100,0	85,7	92,9	100,0	100,0	85,7	100,0	96,4	94,6
15	100,0	66,7	66,7	66,7	75,0	100,0		100,0	66,7	88,9	81,0
16	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
18	85,7	85,7	100,0	100,0	92,9	85,7	100,0	85,7	100,0	92,9	92,9
19	100,0	80,0	100,0	60,0	85,0		100,0	80,0	80,0	86,7	85,7
20	100,0	83,3	100,0	100,0	95,8	83,3	100,0	100,0	100,0	95,8	95,8
21	100,0	85,7	85,7	85,7	89,3	100,0	100,0	85,7	85,7	92,9	91,1
22	66,7	66,7	50,0	66,7	62,5	66,7	83,3	50,0	50,0	62,5	62,5
23	71,4	85,7	100,0	71,4	82,1	85,7	85,7	100,0	71,4	85,7	83,9
24		100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
26	80,0	100,0	100,0	80,0	90,0		80,0	100,0	100,0	93,3	91,4
27	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	50,0	87,5	93,8
28	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	83,3	83,3	100,0	91,7	95,8
29	100,0	85,7	85,7	100,0	92,9	100,0	85,7	85,7	85,7	89,3	91,1
67	100,0	85,7	100,0	100,0	96,4	85,7	71,4	100,0	100,0	89,3	92,9
68	85,7	85,7	100,0	71,4	85,7	14,3	71,4	71,4	85,7	60,7	73,2
69	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	50,0	100,0	87,5	93,8
70	83,3	66,7	100,0	100,0	87,5	83,3	100,0	83,3	100,0	91,7	89,6
72	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	66,7	100,0	83,3	83,3	83,3	91,7
74	100,0	40,0	60,0	40,0	60,0		40,0	40,0	60,0	46,7	54,3
75	100,0	85,7	100,0	85,7	92,9	100,0	71,4	100,0	100,0	92,9	92,9
76	100,0	100,0	80,0	100,0	95,0	100,0	100,0	80,0	100,0	95,0	95,0
77	100,0	100,0	85,7	57,1	85,7	85,7	100,0	100,0	57,1	85,7	85,7
78	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	85,7	85,7	100,0	100,0	92,9	96,4
80	100,0	100,0	85,7	85,7	92,9	100,0	85,7	85,7	85,7	89,3	91,1
94	80,0	80,0	60,0	100,0	80,0	100,0	100,0	100,0	80,0	95,0	87,5
95	83,3	83,3	50,0	83,3	75,0	50,0	100,0	66,7	83,3	75,0	75,0
97		100,0	85,7	42,9	76,2		71,4	28,6	42,9	47,6	61,9
Média	88,7	86,0	86,6	86,24	86,9	87,5	88,0	85,5	86,15	86,8	86,6



Pecuária Sudeste

CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO NO EPLNA



Pecuária Sudeste

Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal - Embrapa Pecuária Sudeste

*Certifico que o Laboratório de Nutrição Animal da empresa, **CBO – ASSESSORIA E ANÁLISES**, participou de quatro rodadas, sendo proficiente nas análises dos Grupos *A e *B, do EPLNA 2012.*

*Grupo A: MS, PB, PCV, PCUA, PB, Creat, CC

*Grupo B: Ca, Mg, P, K, Na, Cu, Fe, Zn, Mn.




Gilberto Batista de Souza
Coordenador



Pecuária Sudeste

SELO DE QUALIDADE PARA OS LABS COM ID $\geq$ 70%

Embrapa

Pecuária Sudeste



INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS DE ANÁLISES

Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 8, 2004

Table 4. Horwitz function as an empirical relationship between the precision of an analytical method and the concentration of the analyte regardless of the nature of the analyte, matrix and the method used. Acceptable RSD_R and RSD_r values according to [27] and to AOAC International [8,14] (PVM= Peer Verified Methods (Program))

Analyte %	Analyte ratio	Unit	Horwitz %RSD	AOAC PVM %RSD
100	1	100%	2	1.3
10	1.00E-01	10%	2.8	2.8
1	1.00E-02	1%	4	2.7
0.1	1.00E-03	0.10%	5.7	3.7
0.01	1.00E-04	100 ppm	8	5.3
0.001	1.00E-05	10 ppm	11.3	7.3
0.0001	1.00E-06	1 ppm	16	11
0.00001	1.00E-07	100 ppb	22.6	15
0.000001	1.00E-08	10 ppb	32	21
0.0000001	1.00E-09	1 ppb	45.3	30

$$DPR_R = 2^{(1 - 0,5 \log C)}$$

C (%)	C (C%/100)	(1-logC)	DPR
100	1,00000	1,00	2,0
10	0,10000	1,50	2,8
9	0,09000	1,52	2,9
8	0,08000	1,55	2,9
1	0,01000	2,00	4,0
0,1	0,00100	2,50	5,7
0,01	0,00010	3,00	8,0
0,001	0,00001	3,50	11,3
0,0001	0,000001	4,00	16,0
0,00001	0,0000001	4,50	22,6
0,000001	0,00000001	5,00	32,0
0,0000001	0,000000001	5,50	45,3

=POTÊNCIA(2;C2)

Um analito na concentração de 0,1 % (0,1 g/100g):

$$c \geq 120 \text{ ppb e } \leq 13,8\%$$

$$\sigma_P = \frac{0,02 \times (0,1 \times 1 \times 10^{-2})^{0,8495}}{1 \times 10^{-2}}$$

$$\sigma_P = \frac{5,65 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-2}} = 5,65 \times 10^{-3} = 0,00565$$

$$cv\% = \frac{5,65 \times 10^{-3} \times 100}{0,1} = 5,65$$

Um analito na concentração de 36% (36,0 g/100g)

$$c > 13,8\%$$

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

$$\sigma_P = \frac{0,01 \times (36 \times 10^{-2})^{0,5}}{10^{-2}} = 0,6$$

$$cv\% = \frac{0,6 \times 100}{36} = 1,7$$

Um analito na concentração de 100 mg/L (100 ppm)

$$c \geq 120 \text{ ppb e } \leq 13,8\%$$

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

$$\sigma_P = \frac{0,02 \times (100 \times 1 \times 10^{-6})^{0,8495}}{1 \times 10^{-6}} = 8,0$$

$$cv\% = \frac{8,0 \times 100}{100} = 8,0$$

Um analito na concentração de 80,7 µg/L (80,7 ppb)

$$c < 120 \text{ ppb}$$

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

$$\sigma_P = \frac{0,22 \times 80,7 \times 10^{-9}}{10^{-9}} = 17,8 \mu\text{g} / \text{L}$$

$$cv\% = \frac{17,8 \times 100}{80,7} = 22,1$$

Variação analítica para análises em duplicatas

FAO. 2011. *Quality assurance for animal feed analysis laboratories*. FAO Animal Production and Health Manual No. 14. Rome.

TABLE 1
Analytical Variations (AV) in [%]; x = analyte concentration

Analyte	AV (%)
Moisture (Dry Mass)	12
Protein	$20/x + 2$
Fat	10
Crude Fibre	$30/x + 6$
Ash	$45/x + 3$
Total sugars as invert	12
Calcium	10
Phosphorus	$3/x + 8$
Salt	$7/x + 5$
Vitamin A	30

Source: From the Association of American Control Officials 2011, Official Publication 2011, page 298-299.

For guidelines regarding the accuracy or percent recovery of quality control samples one can use the AOAC "International Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods" (Table 2).

To calculate the percent recovery from a reference material:

$$\text{Percent recovery \%} = (X_r / X_k) \times 100$$

where,

X_r = observed value of reference material

X_k = certified or true value of reference material

TABLE 2
Acceptable Recovery Limits

Concentration	Recovery Limits (%)
100%	98 - 101
10%	95 - 102
1%	92 - 105
0.1%	90 - 108
0.01%	85 - 110
10 µg/g (ppm)	80 - 115
1 µg/g (ppm)	75 - 120
10 µg/kg (ppb)	70 - 125

AMIDO	%			
	15/03	15/09	15/15	15/21
A	0			
B	71,55	14,19	50,18	15,79

Cobalto	mg/kg			
	15/03	15/11	15/17	15/23
A	275,5	52,5	327,1	49,1
	278,0	55,2	325,1	51,7
B	258,9	6587,4	312,5	72,7
	267,3	6546,4	279,0	56,8
C	220,9	45,8	294,2	
D	240,0	56,9		
E	219,3	74,0		
F		59,9		
Média	251,4	57,4	307,6	57,6
s	24,8	9,4	20,7	10,6
cv (%)	9,9	16,4	6,7	18,4

AGRADECIMENTOS



Pecuária Sudeste



Comitê Química de Alimentos REMESP



Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

