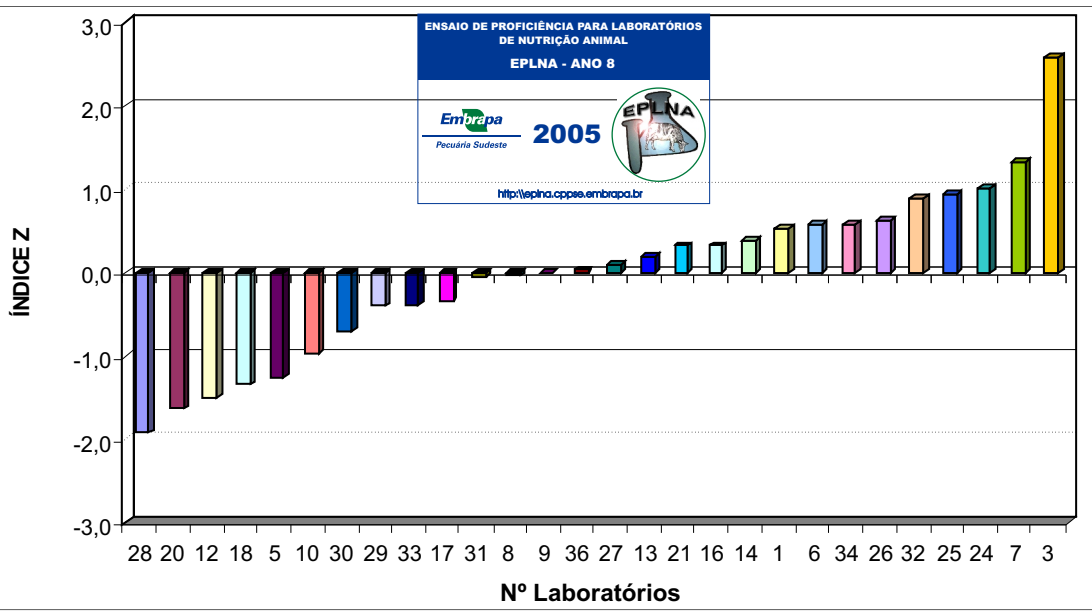


Ensaio de proficiência de laboratórios de nutrição animal Relatório Anual - Ano 8 - 2005



ISSN 1980-6841

Dezembro, 2006

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Pecuária Sudeste
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos 64

Ensaio de proficiência de laboratórios de nutrição animal

Relatório anual – Ano 8 – 2005

Gilberto Batista de Souza
Ana Rita de Araujo Nogueira
Edilson da Silva Guimarães

São Carlos, SP
2006

Embrapa Pecuária Sudeste

Rodovia Washington Luiz, km 234

Caixa Postal 339

Fone: (16) 3361-5611

Fax: (16) 3361-5754

Home page: <http://www.cppse.embrapa.br>

Endereço eletrônico: sac@cppse.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Alberto C. de Campos Bernardi

Secretário-Executivo: Edison Beno Pott

Membros: Carlos Eduardo Silva Santos, Maria Cristina C. Brito,
Odo Primavesi, Sônia Borges de Alencar

Revisor de texto: Edison Beno Pott

Normalização bibliográfica: Sônia Borges de Alencar

Foto da capa: Gilberto Batista de Souza

Editoração eletrônica: Maria Cristina Campanelli Brito

1ª edição on-line 2006

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação - CIP
Embrapa Pecuária Sudeste**

Gilberto Batista de Souza

Ensaio de proficiência de laboratórios de nutrição animal - Relatório anual - Ano 8 - 2005/ Gilberto Batista de Souza, Ana Rita de Araujo Nogueira, Edilson da Silva Guimarães — São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2006.

59 p. ; 21 cm.— (Embrapa Pecuária Sudeste. Documentos, 64).

ISSN: 1980-6841

1. Nutrição animal - Proficiência - Laboratório. I. Batista, Gilberto B. de. II. Nogueira, Ana Rita de, III. Guimarães, Edilson. da S. III. Título. IV. Série.

CDD: 636.085

© Embrapa 2006

Autores

Gilberto Batista de Souza

Químico, Ms., Analista A da Embrapa Pecuária Sudeste, Rod. Washington Luiz, km 234, Caixa Postal 339, CEP: 13560-970, São Carlos, SP.

Endereço eletrônico: <gilberto@cppse.embrapa.br>

Ana Rita de Araujo Nogueira

Química, Dra., Pesquisadora da Embrapa Pecuária Sudeste, Rod. Washington Luiz, km 234, Caixa Postal 339, CEP: 13560-970, São Carlos, SP.

Endereço eletrônico: <anarita@cppse.embrapa.br>

Edilson da Silva Guimarães

Analista B da Embrapa Pecuária Sudeste, Rod. Washington Luiz, km 234, Caixa Postal 339, CEP: 13560-970, São Carlos, SP.

Endereço eletrônico: <edilson@cppse.embrapa.br>

Sumário

Introdução	7
Objetivos	10
Estrutura organizacional e normas do EPLNA	12
Materiais para análise (amostras)	14
Determinação da homogeneidade das amostras	18
Métodos analíticos	19
Cronograma	22
Identificação dos participantes	23
Resultados	23
Avaliação estatística	26
Avaliação de desempenho	28
Resultados e discussão	29
Avaliação do primeiro lote de amostras	29
Avaliação do segundo lote de amostras	30
Avaliação do terceiro lote de amostras	32
Avaliação do quarto lote de amostras	33
Avaliação da amostra de referência de volumoso - AR5	34
Avaliação da amostra de referência de mistura mineral - ARM2	40
Avaliação das amostras de volumosos - 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16	45
Avaliação das amostras de concentrados - 8/02, 8/07, 8/12 e 8/17	46
Avaliação das amostras de mistura mineral - 8/04, 8/09, 8/14 e 8/19	48
Avaliação das análises das amostras repetidas durante o ano	50
Comentários finais	56
Referências bibliográficas	58

Ensaio de proficiência de laboratórios de nutrição animal

Relatório anual - Ano 8 - 2005

Gilberto Batista de Souza

Ana Rita de Araujo Nogueira

Introdução

Dentre inúmeras medições químicas realizadas com diferente propósito, destaca-se a garantia da qualidade de alimentos (Analytical Methods Committee, 1995; Maier et al., 1997). Entretanto, a medida não pode ser interpretada a não ser que o valor da incerteza associada seja conhecido, e essa incerteza deve ser continuamente reavaliada, por apresentar variações dentro de laboratórios e entre laboratórios (ABNT, 1999; Chui et al., 2004). O ensaio de proficiência de laboratórios analíticos emprega procedimentos estatísticos baseados nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT/ISO/IEC Guia 43 (ABNT, 1999) – para verificar o desempenho dos laboratórios na realização de análises, por meio de comparações interlaboratoriais.

Para conferir confiança e credibilidade, resultados fornecidos por laboratórios que executam análises de alimentos na área de Nutrição Animal são comparados em programa interlaboratorial por meio do Ensaio de Proficiência de

Laboratórios de Nutrição Animal (EPLNA), que atualmente está no oitavo ano de execução. O EPLNA envolve subamostras selecionadas aleatoriamente de uma fonte de material, as quais são distribuídas simultaneamente aos laboratórios participantes para análise em paralelo. Após a conclusão das análises, os resultados são encaminhados à coordenação do programa, que os compara com os **valores designados** (ver “Definições e terminologias”), para que se tenha indicação do desempenho individual dos laboratórios e do grupo como um todo. A estrutura e a normatização do programa coordenado pela Embrapa Pecuária Sudeste segue o **Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência de Laboratórios Analíticos (Químicos)** (Instituto Nacional de Metrologia, 2004; Lawn et al., 1997). Todas as etapas, da coleta de dados ao fornecimento dos resultados, são realizadas via *internet*, por meio de programa dedicado, desenvolvido especialmente para o controle do banco de dados do EPLNA. São entregues 20 amostras por ano para cada laboratório, divididas em quatro lotes. As amostras são preparadas por diferentes instituições, mas está a cargo da coordenação a separação, a embalagem e a rotulagem das amostras e a definição dos lotes. Cada lote é composto dos seguintes itens de ensaio: um alimento volumoso para animais; um alimento concentrado para animais ou um alimento humano; uma mistura mineral; uma amostra de referência de alimento volumoso e uma amostra de referência de mistura mineral.

Em 2005, o programa englobou a participação de 36 laboratórios, representantes de todas as regiões brasileiras. Foram avaliados os resultados referentes aos seguintes grupos de análises: **Grupo A** (matéria seca – MS, digestibilidade *in vitro* da matéria seca – DIVMS, fibra em detergente ácido – FDA, fibra em detergente neutro – FDN, proteína bruta – PB, extrato etéreo – EE, lignina, cinzas, nitrogênio não-protéico – NNP, nitrogênio insolúvel em detergente neutro – NIDN e nitrogênio insolúvel em detergente ácido – NIDA), e **Grupo B** (macronutrientes – Ca, P, Mg, K e Na, e micronutrientes – Cu, Fe, Mn e Zn). A realização das análises e o envio dos resultados obedecem à programação estabelecida. Não é incluído na avaliação estatística o resultado que chegar à coordenação após a data-limite. Cada laboratório participante do EPLNA é identificado por um código conhecido apenas por ele próprio e pela coordenação.

Por ser um programa dinâmico e voltado às necessidades atuais dos laboratórios participantes, em reuniões anuais são identificados aspectos relacionados à metodologia analítica e às novas análises a serem contempladas, adequando a demanda por algumas análises e também propondo inovações. Não se pretende a padronização dos procedimentos seguidos nos laboratórios, pois cada um apresenta características peculiares. No entanto, é imprescindível que os resultados fornecidos estejam uniformizados, atendendo aos padrões de qualidade em relação à exatidão e à precisão analítica (ABNT, 1999). A partir de 2005, foram inseridas

análises relacionadas às frações de nitrogênio, em razão da demanda por esse tipo de análise. Também é contemplada a produção de amostras que venham a se tornar material de referência, com o objetivo de melhorar a exatidão e a precisão. Para isso, o programa interlaboratorial torna-se imprescindível, pois nem sempre existem métodos primários e laboratórios especializados para a certificação de materiais de referência que sejam similares (quanto à composição da matriz e à faixa de concentração) aos materiais rotineiramente analisados em laboratórios de nutrição animal. Ao participar de programas interlaboratoriais, os laboratórios podem identificar fontes de variabilidade e explicar eventuais discrepâncias em seus resultados, quando comparados aos dos demais laboratórios. Porém, é preciso salientar a importância da distribuição de amostras homogêneas aos laboratórios, papel atribuído ao coordenador e aos provedores de amostras aos programas interlaboratoriais.

Objetivos

O ensaio de proficiência é uma ferramenta utilizada por laboratórios para a verificação da confiabilidade dos dados por eles produzidos.

Os objetivos do EPLNA são:

- . A redução da variabilidade dos resultados dos laboratórios participantes, para assegurar a uniformidade e a comparabilidade das medições, o que incute maior confiança aos analistas no fornecimento dos resultados aos clientes.

- . O fornecimento regular de avaliação de desempenho que enfoque a exatidão e a precisão dos resultados analíticos do laboratório participante.
- . A comparação do desempenho de diferentes métodos analíticos utilizados pelos laboratórios participantes.
- . A promoção da melhoria quanto à qualidade dos dados analíticos.
- . A produção de materiais para utilização em controle de qualidade.
- . A melhoria na qualidade dos resultados de pesquisa e de prestação de serviços.

Definições e terminologias (ABNT, 1999; Instituto Nacional de Metrologia, 2004)

Análise: é a operação técnica que consiste na determinação de uma ou mais características de uma dada matriz, de acordo com o procedimento especificado.

Exatidão: está relacionada com a proximidade do valor medido em relação ao valor verdadeiro (relacionada com a veracidade).

Item de ensaio: é o material apresentado ao laboratório participante para o propósito de ensaio de proficiência.

Precisão: é o grau de concordância entre resultados de análise independentes obtidos sob condições prescritas (estipuladas).

Reprodutibilidade: refere-se às determinações realizadas em dias diferentes, com outro conjunto de vidrarias, outros equipamentos, etc., e em condições ligeiramente distintas. Ela está relacionada a erros randômicos ou aleatórios, e dela depende a precisão dos resultados analíticos.

Repetitividade: refere-se a experimentos feitos de maneira consecutiva, em condições de laboratório idênticas e com a mesma vidraria.

Valor designado: é o valor a ser utilizado como valor verdadeiro no ensaio de proficiência no tratamento estatístico de resultados; é a melhor estimativa do valor verdadeiro.

Veracidade: é o grau de concordância entre o valor médio obtido em uma grande série de resultados de análise e um valor de referência aceito.

Estrutura organizacional e normas do EPLNA

Participantes

Em 2005, o EPLNA, no seu 8º ano de existência, contou com a inscrição de 36 laboratórios (participaram de forma efetiva 29 laboratórios), dos quais 16 são de unidades da Embrapa, 13 são de instituições de ensino superior, 4 são de instituições de pesquisa estaduais e 3 são de empresas privadas, havendo representantes de todas as regiões brasileiras (Figura 1).

A lista dos participantes no programa foi a seguinte:

- Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal – Laboratório de Análise de Alimentos Dr. Walter Niero (UNIPINHAL).
- Embrapa Acre (CPAF–AC).
- Embrapa Agrobiologia (CNPAB).
- Embrapa Agroindústria de Alimentos (CTAA).
- Embrapa Arroz e Feijão (CNPAPF).
- Embrapa Cerrados (CPAC).
- Embrapa Clima Temperado (CPACT).
- Embrapa Gado de Corte (CNPAGC).
- Embrapa Gado de Leite (CNPGL).
- Embrapa Pantanal (CPAP).
- Embrapa Pecuária Sudeste (CPPSE).
- Embrapa Pecuária Sul (CPPSUL).
- Embrapa Roraima (CPAF–RR).
- Embrapa Semi-Árido (CPATSA).
- Embrapa Soja (CNPSO).
- Embrapa Suínos e Aves (CNPSA).
- Embrapa Tabuleiros Costeiros (CPATC).
- Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola S.A (EBDA).
- Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A.– Lages, SC (EPAGRI).
- Fundação ABC – Laboratório de Bromatologia.
- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica.
- Instituto de Zootecnia – Nova Odessa, SP (IZ).
- Nutron Alimentos Ltda. – Laboratório de Itapira.
- Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – Campus de Uruguaiana – Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia – Laboratório de Bromatologia e Nutrição Animal (PUC–RS).
- Rodes Análises Químicas Ltda.
- Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo – Coordenadoria de Defesa da Agricultura de São Paulo (CDA–SAA).

- Universidade da Região Campanha – Faculdade de Medicina Veterinária – Laboratório de Bromatologia.
- Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Departamento de Zootecnia – Laboratório de Bromatologia (ESALQ).
- Universidade de São Paulo – Campus de Pirassununga – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia; Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FMVZ–USP).
- Universidade do Estado de Santa Catarina – Centro de Ciências Agro-Veterinárias – Laboratório de Nutrição Animal e Bromatologia (UDESC).
- Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – Laboratório de Nutrição Animal (UESB).
- Universidade Estadual Paulista – Campus de Jaboticabal – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Departamento de Zootecnia e Produção Animal (UNESP).
- Universidade Federal da Bahia – Laboratório de Nutrição Animal (UFBA).
- Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Zootecnia – Laboratório de Nutrição Animal (UFMG).
- Universidade Federal de Pelotas – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel.
- Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

Materiais para análise (amostras)

As amostras distribuídas no programa devem ser, de forma geral, similares, quanto ao tipo e aos materiais rotineiramente analisados (composição e faixa de concentração). A homogeneidade e a estabilidade das amostras devem ser aceitáveis (Chui et al., 2004).

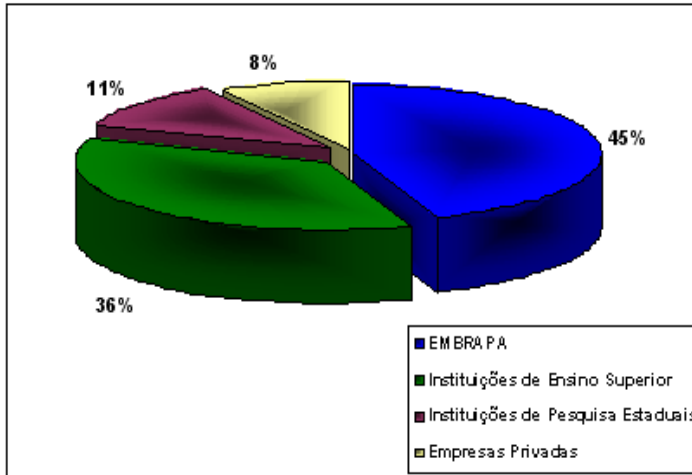


Figura 1. Perfil dos participantes no EPLNA, no ano 8 (2005).

O grupo de amostras avaliadas em 2005, com diferentes características físicas e químicas, foram constituídos de forrageiras, alimentos concentrados e misturas minerais. Dentre as amostras, foram incluídas duas especialmente preparadas: uma de volumoso, denominada “amostra de referência de volumoso” (AR5) e outra de mistura mineral, denominada “amostra de referência de mistura mineral” (ARM2). Tanto a AR5 quanto a ARM2, presentes nos quatro lotes, foram analisadas em duplicata.

As amostras utilizadas durante o ano de 2005 foram preparadas pelas seguintes instituições:

- **Volumosos:** Embrapa Pecuária Sudeste (1), Embrapa Gado de Corte (1) e Embrapa Gado de Leite (1).

- **Misturas minerais:** Embrapa Pecuária Sudeste (1), Embrapa Suínos e Aves (1) e Embrapa Gado de Leite (1).
- **Concentrados:** FMVZ–USP (1), Embrapa Pecuária Sul (1) (CPPSUL), Embrapa Suínos e Aves (1) (CNPSA).
- **Amostra de referência de volumoso (AR5):** FMVZ–USP e Embrapa Pecuária Sudeste (CPPSE).
- **Amostra de referência de mistura mineral (ARM2):** Embrapa Pecuária Sudeste.

Foram preparados 1500 g de material secado a 65°C e moído em moinho de facas de aço inoxidável de bancada (tipo Wiley), com peneiras de 1 mm (20 a 40 *mesh*), para cada amostra de volumoso e de concentrado, e 1600 g de amostra de mistura mineral, triturada em almofariz de porcelana. Foram preparados 25 kg da **AR5** e 4 kg da **ARM2**. Os participantes colaboradores informaram à coordenação as características relevantes das amostras (por exemplo, alto teor de amido), e essas informações foram repassadas a todos os participantes, para que adotassem a metodologia adequada para cada tipo de amostra.

A coordenação, de posse das amostras, providenciou a separação, a embalagem e a rotulação. A definição dos lotes foi realizada por sorteio e as amostras de cada lote foram escolhidas de forma aleatória. Cada lote foi constituído de uma amostra de forrageira, uma de alimento concentrado, uma amostra de mistura mineral, uma amostra de referência de volumoso e uma amostra de referência de mistura mineral. Na

Tabela 1, é apresentada a composição dos quatro lotes, com informações sobre a identificação de cada amostra (espécie, variedade, etc.). Durante o ano, foi distribuída aos laboratórios participantes uma única remessa com os lotes já separados, cada um com cinco amostras identificadas com código. As amostras foram enviadas por correio para cada participante na data estabelecida.

Tabela 1. Composição dos lotes e identificação dos materiais utilizados no EPLNA, no ano 8 (2005).

Nº de seqüência	Nº da amostra	Identificação
1º lote	8/01	Volumoso: CNPGC (leguminosa: folíolos de estilósante Campo Grande)
	8/02	Concentrado: FMVZ USP (farelo de trigo)
	8/03	AR5: FMVZ USP e CPPSE (feno de capim-tifton)
	8/04	Mistura mineral: CPPSE 1 (suplemento mineral para vacas secas)
	8/05	ARM 2: CPPSE 2 (suplemento mineral para vacas em lactação)
2º lote	8/06	Volumoso: CPPSE (capim–tanzânia)
	8/07	Concentrado: CPPSUL (farelo de arroz integral)
	8/08	AR 5: FMVZ USP e CPPSE (feno de capim-tifton)
	8/09	Mistura mineral: CNPSA (suplemento mineral para suínos)
	8/10	ARM2: CPPSE 2 (suplemento mineral para vacas em lactação)
3º lote	8/11	Volumoso: CNPGI (capim–elefante)
	8/12	Concentrado: FMVZ USP (farelo de trigo)
	8/13	AR5: FMVZ USP e CPPSE (feno de capim-tifton)
	8/14	Mistura mineral: CNPGI (suplemento mineral)
	8/15	ARM2: CPPSE 2 (suplemento mineral para vacas em lactação)
4º lote	8/16	Volumoso: CPPSE (capim-tanzânia)
	8/17	Concentrado: CNPSA (farelo de soja)
	8/18	AR5: FMVZ USP e CPPSE (feno de capim-tifton)
	8/19	Mistura mineral: CPPSE 1 (suplemento mineral para vacas secas)
	8/20	ARM2: CPPSE 2 (suplemento mineral para vacas em lactação)

Determinação da homogeneidade das amostras

Após a formação dos lotes, a homogeneidade das amostras foi avaliada de acordo com o procedimento estatístico recomendado pelas normas da **ISO/IEC GUIA 43-1:1999 da ABNT** (ABNT, 1999), e de acordo com o **Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência de Laboratórios Analíticos (Químicos)** (Instituto Nacional de Metrologia, 2004; Lawn et al., 1997). Para cada tipo de material foram realizadas determinações analíticas com dez repetições ($n = 10$). Alíquotas foram retiradas aleatoriamente dos materiais e analisadas em duplicata (Figura 2). Nas amostras de volumoso, de concentrado e de AR5, foi quantificado o teor de PB e nas amostras de mistura mineral e de ARM2 foram determinados os teores de P e de Mn.

Na Tabela 2, são apresentadas as médias dos resultados obtidos com cada material analisado, acompanhadas do desvio padrão, do coeficiente de variação e do valor do teste **F** ao nível de confiança de 95% de probabilidade. Com base no valor crítico de $F_{9, 10}$ ($p = 0,05$) igual a 3,02, observa-se que não houve diferença significativa entre os resultados da maioria das amostras, o que indica que havia homogeneidade suficiente nas amostras para o objetivo do Ensaio de Proficiência. As exceções foram os resultados da amostra de volumoso (8/01). Ressalta-se que estes resultados são apenas empregados para a avaliação da homogeneidade das amostras do programa, não sendo indicados para utilização como valor-alvo ou de referência.

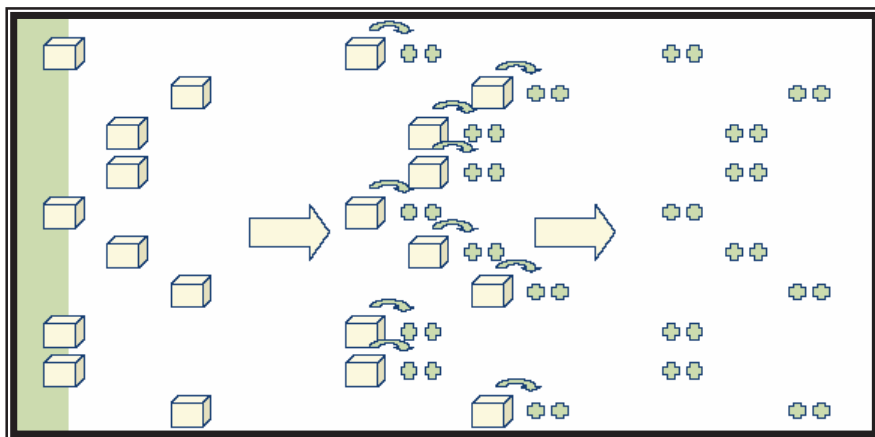


Figura 2. Esquema demonstrativo do modelo adotado para os testes de homogeneidade.

Métodos analíticos

Os participantes poderão utilizar o método analítico de sua escolha. Exceto quando houver orientação para adotar um método específico, “é conveniente que os procedimentos utilizados pelos laboratórios participantes nos programas de ensaio de proficiência simulem aqueles utilizados no seu trabalho analítico de rotina” (ABNT, 1999).

Nas amostras de forrageiras e de concentrados, foram realizadas as análises apresentadas na Tabela 3 e os resultados foram expressos nas unidades citadas, corrigidos com base na matéria seca a 105°C. Na análise de FDN das amostras com alto teor de amido, apenas os laboratórios que utilizaram uréia e alfa-amilase na digestão apresentaram resultados.

Tabela 2. Média, desvio padrão (s), coeficiente de variação (CV) e valor de F, das determinações de proteína bruta (PB), de fósforo (P) e de manganês (Mn) obtidos no teste de homogeneidade dos materiais utilizados no EPLNA, no ano 8 (2005).

Nº da amostra	Análise	Média	s	CV (%)	Teste F
Amostras de volumoso					
8/01	PB (%)	16,46	0,68	4,14	3,28 ns
8/06 e 8/16	PB (%)	9,17	0,41	4,47	1,53
8/11	PB (%)	5,93	0,33	5,49	2,05
8/03, 8/08, 8/13 e 8/18	PB (%)	12,44	0,49	3,96	0,93
Amostras de concentrado					
8/02 e 8/12	PB (%)	14,91	0,51	3,43	1,23
8/07	PB (%)	11,71	0,52	4,44	0,85
8/17	PB (%)	45,05	0,80	1,78	1,82
Amostras de mistura mineral					
8/04 e 8/19	P (g/kg)	65,51	3,68	5,61	1,00
	Mn (mg/kg)	482,51	34,32	7,11	1,22
8/09	P (g/kg)	60,50	3,80	6,29	0,39
	Mn (mg/kg)	6826,38	448,57	6,57	1,65
8/14	P (g/kg)	91,93	6,35	6,90	1,85
	Mn (mg/kg)	412,93	60,47	14,65	0,87
8/05, 8/10, 8/15 e 8/20	P (g/kg)	81,90	3,12	3,81	2,29
	Mn (mg/kg)	581,80	27,56	4,74	1,01

Obs.: s = desvio padrão, CV = coeficiente de variação, n = 10; F (9; 10; 5%) = 3,02 = teste de significância; ns = não significativo.

Na Tabela 4, estão citados as análises previstas para as amostras de mistura mineral. Os resultados das análises dessas amostras foram expressos no material "como fornecido", sem correção com base na matéria seca.

As amostras de volumoso identificadas com o código **AR5** e de mistura mineral identificadas com o código **ARM2**

foram analisadas em duplicata e os resultados das repetições foram informados sem a média. Esse procedimento faz parte do método de validação estabelecido por este programa. Segundo as normas do programa, não foi obrigatório realizar todas as análises.

Tabela 3. Análises, símbolos e unidades de medida, previstos no EPLNA no ano 8 (2005) para amostras de volumoso e de concentrado.

Análise	Símbolo	Unidade
Matéria seca	MS	%
Digestibilidade <i>in vitro</i> da matéria seca	DIVMS	%
Fibra em detergente neutro	FDN	%
Fibra em detergente ácido	FDA	%
Proteína bruta	PB	%
Extrato etéreo	EE	%
Lignina determinada com ácido sulfúrico	Lignina	%
Cinzas	Cinzas	%
Nitrogênio não-protéico	NNP	%
Nitrogênio insolúvel em detergente neutro	NIDN	%
Nitrogênio insolúvel em detergente ácido	NIDA	%
Cálcio	Ca	g/kg
Magnésio	Mg	g/kg
Fósforo	P	g/kg
Potássio	K	g/kg
Sódio	Na	g/kg
Cobre	Cu	mg/kg
Ferro	Fe	mg/kg
Manganês	Mn	mg/kg
Zinco	Zn	mg/kg

Tabela 4. Análises, símbolos e unidades de medida previstos no EPLNA, no ano 8 (2005), para amostras de mistura mineral.

Análise	Símbolo	Unidade
Cálcio	Ca	g/kg
Magnésio	Mg	g/kg
Fósforo	P	g/kg
Potássio	K	g/kg
Sódio	Na	g/kg
Cobre	Cu	Mg/kg
Ferro	Fe	Mg/kg
Manganês	Mn	Mg/kg
Zinco	Zn	Mg/kg

Cronograma

Ressalta-se a importância de obedecer às datas de realização das análises e de envio dos resultados. O resultado que chegou à coordenação após a data-limite não foi incluído na avaliação estatística.

Na Tabela 5, é apresentado o cronograma do EPLNA de 2005, no qual constam a época de realização das análises e as datas para envio dos resultados para a coordenação.

Tabela 5. Cronograma do EPLNA, no ano 8 (2005).

Amostras	Época de análise	Data-limite para envio de resultados
8/01 a 8/05	Abril e Maio	20/05/2005
8/06 a 8/10	Junho e Julho	20/07/2005
8/11 a 8/15	Julho e Agosto	20/08/2005
8/16 a 8/20	Setembro e Outubro	20/10/2005

Identificação dos participantes

Cada laboratório participante do programa foi identificado por um código, obtido por sorteio, conhecido apenas por ele próprio e pela coordenação. Os responsáveis pelos laboratórios receberam uma senha para acessar a página do EPLNA na *internet* (www.cppse.embrapa.br), em que é possível verificar os resultados estatísticos e os relatórios. Cada membro é responsável por manter o sigilo do seu código e da sua senha.

Resultados

O envio dos resultados analíticos para a coordenação foi feito por correio eletrônico para o endereço gilberto@cppse.embrapa.br, em arquivo anexo, obedecendo ao cronograma do EPLNA para envio de resultados. No início das atividades do ano 8 do EPLNA, foi disponibilizado eletronicamente, para todos os participantes, um programa para digitação dos resultados. Este programa, denominado SEPROLAB.EXE, que podia ser instalado no computador de cada participante, tinha as seguintes instruções:

- **Instalação:** salvar o programa SEPROLAB.EXE em uma pasta identificada como SEPROLAB na raiz (C:/) do computador. Obs.: Criar a pasta SEPROLAB, caso ela não exista. Para executar o programa, clicar duas vezes no comando SEPROLAB.EXE, o que abrirá uma tela, conforme a Figura 3. Então, digitar o número do laboratório e o número do lote e clicar em "acessar".



Figura 3. Tela de acesso à digitação de resultados no programa SEPROLAB.

- **Digitação dos resultados:** digitar diretamente no programa, nos campos específicos de cada amostra e de cada análise (Figura 4). Clicar no botão “salvar”; o sistema criará um arquivo na pasta SEPROLAB na raiz do computador. O arquivo terá a seguinte denominação: LAB(nº do laboratório)_LOTE(nº do lote) e terá a extensão “XML”. Exemplo de um arquivo: **LAB1_LOTE1.XML**; este arquivo seria do laboratório 1, com resultados do lote 1.

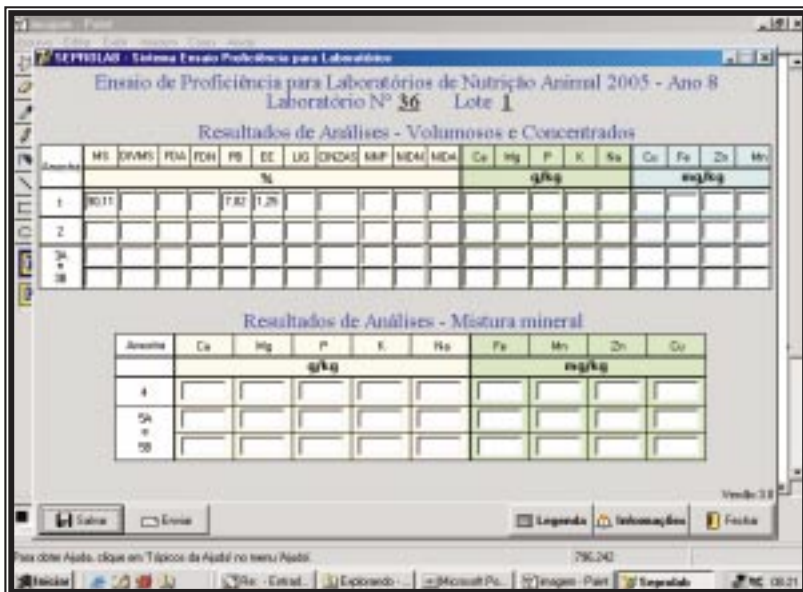


Figura 4. Tela do programa SEPROLAB, para a digitação de resultados.

- **Envio dos resultados:** se o computador em que os resultados foram digitados estiver conectado à *internet*, clicar no botão “enviar” e aguardar a confirmação de envio automático do arquivo para a coordenação (obs.: o endereço eletrônico do destinatário já está embutido no programa SEPROLAB.EXE). Se a operação de envio não for confirmada (mensagem de falha no envio), procurar o arquivo com extensão “XML” localizado na raiz do computador, na pasta SEPROLAB (C:/SEPROLAB), anexar a uma mensagem e enviar por correio eletrônico para a coordenação do EPLNA (gilberto@cnpse.embrapa.br).

Para aqueles laboratórios que não possuíam acesso à *internet*, foi permitido o envio dos resultados por correio ou por fax, desde que utilizassem o formulário padrão fornecido no início do ano, com as normas e com as amostras, e desde que os dados chegassem à coordenação antes de encerrado o prazo-limite.

Todos os resultados das amostras de volumosos e de concentrados já devem estar corrigidos com base na matéria seca a 105°C. Os resultados das amostras de mistura mineral deverão ser expressos no material como fornecido.

Avaliação estatística

Um quadro estatístico com as informações que os laboratórios podem consultar e utilizar, aparece no mesmo *link* da página na *internet*, após o encerramento de cada lote. Este quadro está disponível exclusivamente na página do programa na internet.

Além de disponibilização na *internet*, as avaliações estatísticas e os resultados das análises das amostras de cada lote também foram enviadas por correio eletrônico, em arquivos anexados, para todos os participantes. O critério empregado para a avaliação estatística foi estabelecido, por consenso, no início das atividades do EPLNA, entre os participantes, ou seja:

- Procedeu-se ao cálculo da média dos valores de cada determinação (**m**), do desvio padrão (**s**) e do coeficiente de variação (**CV**), conhecido como desvio padrão relativo (Figura 5).

$$\begin{array}{l} \text{A)} \\ \bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} x_i \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{B)} \\ s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{C)} \\ cv\% = \frac{s \times 100}{\bar{x}} \end{array}$$

x = média (m); N = nº de laboratórios que forneceram os resultados.
 x_i = resultados informados pelo laboratório i .

Figura 5. Fórmulas empregadas nas análises estatísticas do EPLNA, ano 8: A) para o cálculo da média; B) para o cálculo do desvio padrão de uma amostra; e C) para o cálculo do coeficiente de variação.

- Estabeleceu-se critério de avaliação dos laboratórios.

PASSO 1:

- Estabeleceu-se uma faixa de aceitação com ± 1 desvio padrão (**s**) da média (**m**). Essa faixa funciona como um critério de intervalo de confiança, que inclui os resultados dentro de um limite de confiança, ou seja, **m1 \pm 1s (m1 - 1s; m1 + 1s)**. Os resultados que ficaram fora desse limite (**m1 \pm 1s**) foram separados e identificados com dois asteriscos (**).

PASSO 2:

- Efetuou-se novo cálculo da média (**m2**) com os dados que ficaram dentro do limite **m1 ± 1s**, com o respectivo **s** e o **CV**. Então, definiu-se um novo intervalo de confiança (**m2 ± 1s**). De acordo com esse segundo intervalo, foi distribuído um asterisco (*) para aqueles laboratórios que caíram fora desse segundo intervalo.

Assim, os relatórios de cada lote apresentaram a avaliação estatística com dois intervalos (**m1 ± 1s; m2 ± 1s**) de aceitação de resultados, observando-se portanto no segundo intervalo redução significativa do **CV**, o que indica melhor precisão das análises e evidencia a redução da discordância interlaboratorial.

Avaliação de desempenho

É recomendável que os relatórios enviados aos participantes sejam claros e completos e que contenham dados sobre a distribuição dos resultados de todos os laboratórios, com o índice de desempenho dos participantes (ABNT, 1999).

O desempenho dos laboratórios foi avaliado pela diferença entre o seu resultado e o **valor designado m1 ± 1s**. Para cada laboratório, foi calculado um índice de desempenho, denominado de índice de acertos (**IA**), considerando a quantidade de resultados com asteriscos (* ou **). Adotou-se **peso dois** como penalidade para os resultados com dois

asteriscos (**), e **peso um** para os dados com um asterisco (*). O **IA** e o índice de acertos final (**IA final**) utilizado para classificar os laboratórios foi calculado com as fórmulas apresentadas na Figura 6.



The figure shows two rectangular boxes side-by-side. The left box contains the formula:
$$\% IA = 100 - \left[\frac{N^* \times 100}{NE} \right]$$
 The right box contains the formula:
$$\% IA \text{ final} = \% IA - MP$$

N*: quantidade de asteriscos recebidos; **NE**: quantidade de ensaios Enviados; **MP**: média ponderada considerando ($MP = [(A1 \times 1) + (A2 \times 2)] / 3$); **A1**: quantidade de resultados com um asterisco; **A2**: quantidade de resultados com dois asteriscos.

Figura 6. Fórmulas utilizadas para calcular os índices de acertos (**IA e IA final**) de cada laboratório participante do EPLNA, ano 8.

Resultados e discussão

Para cada lote, foram elaborados relatórios, em que se consideravam todas as análises e todos os materiais analisados.

Avaliação do primeiro lote de amostras

Dos 36 laboratórios participantes, 28 enviaram resultados das amostras 8/01, 8/02 e 8/04 no primeiro lote, o que significa 78% de participação. As médias do índice de acertos final das análises das referidas amostras foram, respectivamente, de 56,2%, 61,2% e 55,6%.

Com relação aos coeficientes de variação das análises, há os seguintes comentários:

- Quanto à amostra 8/01: as médias dos coeficientes de variação das análises do **Grupo A, nos passos 1 e 2**, foram de 21,78% (CV1) e de 9,54% (CV2), e o menor CV2 foi o da análise de MS (0,49%); no **Grupo B**, os valores foram de 74,94% (CV1) e de 23,60% (CV2), e o menor CV2 foi o da análise do Fe (5,46%).
- Quanto à amostra 8/02: as médias dos coeficientes de variação das análises do **Grupo A** foram de 23,06% (CV1) e de 13,04% (CV2); e das análises do **Grupo B**, de 71,11% (CV1) e de 25,96% (CV2). O menor CV2 foi o da MS (0,70%) no **Grupo A**, e o do Fe (9,06%), dentre as análises de minerais.
- Quanto à amostra 8/03: as médias dos coeficientes de variação das análises de macroelementos foram de 29,02% (CV1) e de 12,49% (CV2); e das análises de microelementos, de 36,11% (CV1) e de 13,60% (CV2). O menor CV2 foi o da análise de Ca (6,61%), dentre as análises de macroelementos, e o de Cu (8,56%), dentre as análises de microelementos.

Avaliação do segundo lote de amostras

Quando se consideraram as amostras 8/06, 8/07 e 8/09, dos 36 laboratórios participantes, 29 enviaram resultados no segundo lote. Isso significa 80% de participação. As médias do índice de acertos final dessas amostras foram, respectivamente, de 56,2%, 61,2% e 55,6%.

No que se refere aos coeficientes de variação das análises, quando se compararam as amostras do primeiro lote com as amostras do segundo lote, observou-se que em geral nas análises das amostras de volumosos (8/01 e 8/06) e de concentrados (8/02 e 8/07) houve diminuição na média dos coeficientes de variação, com exceção das análises de macronutrientes e de micronutrientes na amostra 8/07 (Tabela 6).

- Quanto à amostra 8/06, o menor CV2 foi o da MS (0,49%), dentre as análises do Grupo A, e o do Fe (5,46%), dentre as análises de minerais (Grupo B). Quanto à amostra 8/07, as médias dos coeficientes de variação das análises do Grupo A foram de 23,06% (CV1) e de 13,04% (CV2); e das análises de minerais (Grupo B), de 71,11% (CV1) e de 25,96% (CV2). O menor CV2 foi o da MS (0,70%), no Grupo A, e o de Fe (9,06%), dentre as análises de minerais.

Nas amostras de mistura mineral, observou-se diferença expressiva na média dos coeficientes de variação quando se comparou as amostras 8/04 e 8/09, do primeiro e do segundo lote, respectivamente.

- Com relação à amostra 8/09, as médias dos coeficientes de variação das análises de macroelementos foram de 29,02% (CV1) e de 12,49% (CV2); e das análises de microelementos, de 36,11% (CV1) e de 13,60% (CV2). O menor CV1 foi o da análise de Ca (6,61%), dentre as análises de macroelementos, e o de Cu (8,56%), dentre as análises de microelementos.

Avaliação do terceiro lote de amostras

Quando se consideraram as amostras 8/11, 8/12 e 8/14, dos 36 laboratórios participantes, 25 enviaram resultados no terceiro lote. Isso significa 70% de participação.

O ensaio de proficiência é uma ferramenta utilizada por laboratórios para a verificação da confiabilidade dos dados por ele produzidos, o que permite avaliação do desempenho do laboratório por monitoração contínua. No que se refere ao índice de acertos final, observou-se diminuição nas amostras do segundo lote (6, 7 e 9), em relação ao índice das amostras do primeiro lote (1, 2 e 4). No entanto, nas amostras do terceiro lote, o IA final apresentou pequeno incremento em relação ao do segundo lote (Figura 7).

Um dos principais objetivos do ensaio de proficiência é a identificação de problemas relacionados com a rotina dos procedimentos laboratoriais, e o coeficiente de variação é um excelente indicador da variabilidade interlaboratorial. Na Tabela 6, são apresentadas as médias dos coeficientes de variação dos resultados das análises realizados nas amostras dos lotes 1, 2 e 3. Observa-se que as amostras de volumosos (8/01, 8/06 e 8/11) e de concentrados (8/02, 8/07 e 8/12) apresentaram nas análises bromatológicas (**Grupo A**) $CV2 \leq 13,04\%$ e nas análises de minerais (**Grupo B**) $CV2 \leq 34,42\%$. Nas análises das amostras de mistura mineral, apesar do aumento na média do coeficiente de variação dos macronutrientes da amostra 8/09 (lote 2), as amostras 8/04 e 8/14 mantiveram o mesmo nível de variabilidade, tanto na análise dos macronutrientes como dos micronutrientes, ou seja, $CV2 \leq 14,09\%$.

- Quanto à amostra 8/11, o menor CV2 foi o da determinação de MS (0,94%), dentre as análises **Grupo A**, e do Cu (6,07%), dentre as análises do **Grupo B**.
- Quanto à amostra 8/12, o menor CV2 foi o da DIVMS (0,73%), dentre as análises **Grupo A**, e o de K (7,49%), dentre as análises de minerais (**Grupo B**).
- Quanto à amostra 8/14, o menor CV2 foi o de Na (7,82%), dentre as análises de macronutrientes, e o de Zn (10,32%), dentre as análises de micronutrientes.

Avaliação do quarto lote de amostras

No que se refere às amostras 8/16, 8/17 e 8/19 do quarto lote, dos 36 laboratórios participantes, 26 enviaram resultados. Isso significa 72% de participação. Quanto ao índice de acertos final, observou-se que houve tendência de aumento na média deste lote, em relação ao das amostras do segundo e do terceiro lote (Figura 7).

Na Tabela 6, são apresentadas as médias dos coeficientes de variação dos resultados das análises realizadas nas amostras dos lotes 1, 2, 3 e 4.

- Quanto à amostra 8/16, o menor CV2 foi o da análise de MS (1,02%), dentre as análises do **Grupo A**, e o de K (6,95%), dentre as análises do **Grupo B**.
- Quanto à amostra 8/17, o menor CV2 foi o da determinação de MS (0,81%), dentre as análises do **Grupo A**, e o de K (8,11%), dentre as análises do **Grupo B**.

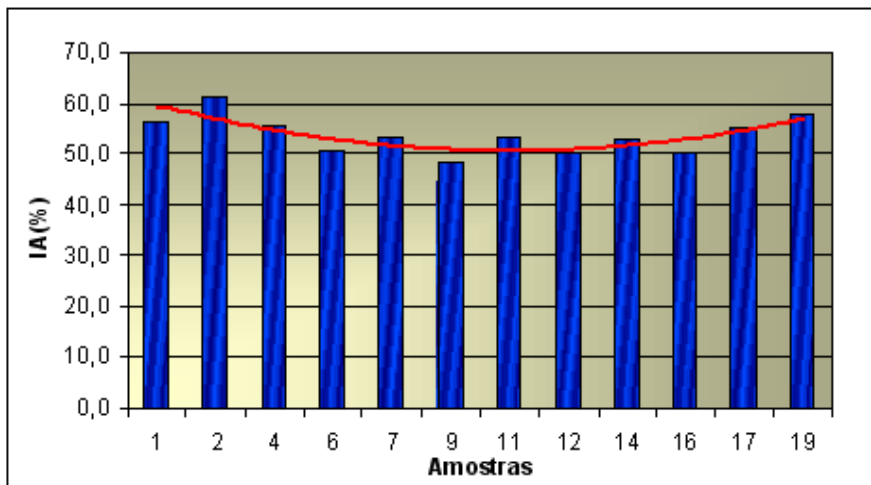


Figura 7. Média do índice de acertos final (IA final) dos resultados das análises das amostras do primeiro, do segundo, do terceiro e do quarto lote do EPLNA, no ano 8.

- Quanto à amostra 8/19, o menor CV2 foi o da análise de P (7,27%), dentre as análises de macronutrientes, e o de Zn (7,50%), dentre as análises de micronutrientes.

Avaliação da amostra de referência de volumoso – AR5

Foi utilizado no EPLNA do ano 8 (2005) como amostra de referência de volumoso o feno de capim-tifton, preparada em conjunto pela Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia de Pirassununga e pela Embrapa Pecuária Sudeste. Como pode ser observado na Tabela 1, a mesma amostra foi repetida quatro vezes durante o ano (8/03, 8/08, 8/13 e 8/18) e os resultados foram informados em duplicata.

Tabela 6. Médias dos coeficientes de variação (CV) dos resultados das análises das amostras do primeiro, do segundo, do terceiro e do quarto lote do EPLNA, no ano 8.

Amostras	Análise bromatológica		Análise de minerais	
	(Grupo A)		(Grupo B)	
	CV1	CV2	CV1	CV2
8/01	21,78	9,54	74,94	23,60
8/02	23,06	13,04	71,11	25,96
8/06	17,90	8,93	64,44	22,86
8/07	20,60	8,84	85,19	34,42
8/11	22,71	12,24	77,30	27,72
8/12	15,85	7,45	73,17	31,94
8/16	22,92	12,33	99,92	27,33
8/17	49,83	25,83	109,01	34,57
Amostras	Macronutrientes		Micronutrientes	
	CV1	CV2	CV1	CV2
	8/04	29,02	12,49	36,11
8/09	75,80	49,58	46,35	13,45
8/14	36,68	14,09	40,84	13,12
8/19	156,23	40,37	21,62	10,51

Nas Tabelas 7 e 8, encontram-se as estatísticas referentes aos resultados das análises do **Grupo A** e do **Grupo B**, respectivamente. Para a **AR5**, foram calculados três intervalos de confiança, **m1 ± s**, **m2 ± s** e **m3 ± s**. O primeiro intervalo (**m1 ± s**) foi calculado com todos os dados; o 2º intervalo (**m2 ± s**), somente com os dados que caíram dentro do 1º intervalo;

e o terceiro intervalo ($m3 \pm s$), somente com os dados que ficaram dentro do 2º intervalo. O objetivo deste critério é obter a faixa de aceitação dos resultados cuja variabilidade seja inferior a 20% ($CV = 20\%$), tendo em vista que esta amostra posteriormente poderá ser empregada como padrão nas atividades de rotina dos laboratórios participantes e também no implemento de novos procedimentos analíticos. Dessa forma, salienta-se que, quando for utilizada como amostra de referência, seja considerado o segundo ou o terceiro intervalo de confiança ($m2 \pm s$ ou $m3 \pm s$).

Tabela 7. Média dos resultados das análises laboratoriais da amostra de referência de volumoso do EPLNA, no ano 8 (2005 — determinações bromatológicas).

	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
Porcentagem (m/m) na matéria seca a 105°C											
M1	91,63	54,25	40,65	77,64	13,72	1,57	4,81	5,27	0,64	0,64	0,21
S	1,77	6,15	24,10	3,56	1,69	0,85	1,64	0,68	0,16	0,14	0,10
CV	1,93	11,34	59,29	4,59	12,29	54,36	33,96	12,83	25,62	21,59	46,81
M1 s	89,86	48,10	16,55	74,08	12,03	0,72	3,17	4,59	0,48	0,50	0,11
M1 + s	93,40	60,40	64,75	81,20	15,41	2,42	6,45	5,95	0,80	0,78	0,31
M2	91,64	53,74	38,73	77,53	13,81	1,35	4,56	5,36	0,66	0,63	0,19
S	0,83	3,22	1,86	1,73	0,69	0,34	0,74	0,28	0,09	0,06	0,05
CV	0,91	5,99	4,80	2,23	4,97	25,42	16,16	5,14	13,21	10,06	26,77
M2 s	90,81	50,52	36,87	75,80	13,12	1,01	3,82	5,08	0,57	0,57	0,14
M2 + s	92,47	56,96	40,59	79,26	14,50	1,69	5,30	5,64	0,75	0,69	0,24
M3	91,71	53,30	38,94	77,50	13,77	1,27	4,47	5,45	0,66	0,62	0,19
S	0,45	1,65	0,93	0,80	0,32	0,15	0,42	0,12	0,05	0,04	0,03
CV	0,49	3,10	2,39	1,03	2,34	11,89	9,48	2,29	7,85	6,33	18,19
M3 s	91,26	51,65	38,01	76,70	13,45	1,12	4,05	5,33	0,61	0,58	0,15
M3 + s	92,16	54,96	39,87	78,30	14,10	1,42	4,90	5,57	0,71	0,66	0,22

Tabela 8. Média dos resultados das análises laboratoriais das amostras de referência de volumoso no EPLNA do ano 8 (2005 – macronutrientes e micronutrientes).

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg					mg/kg			
m1	3,77	44,64	2,25	14,45	0,77	14,42	393,95	75,72	145,99
S	3,50	281,32	1,56	4,54	2,22	24,88	191,51	105,10	143,28
CV	92,82	630,24	69,35	31,43	288,94	172,51	48,61	138,80	98,15
M1 s	0,27	-236,68	0,69	9,91	-1,45	-10,46	202,44	-29,38	2,71
M1 + s	7,27	325,96	3,81	18,99	2,99	39,30	585,46	180,82	289,27
M2	3,32	1,73	2,02	14,98	0,27	10,66	362,01	49,22	125,25
S	1,02	1,06	0,27	1,84	0,31	4,99	58,61	24,34	27,72
CV	30,62	60,87	13,54	12,27	116,50	46,83	16,19	49,45	22,13
M2 s	2,30	0,67	1,75	13,14	-0,04	5,67	303,40	24,88	97,53
M2 + s	4,34	2,79	2,29	16,82	0,58	15,65	420,62	73,56	152,97
M3	3,22	1,64	2,02	14,77	0,13	10,39	357,01	45,31	128,32
S	0,43	0,34	0,13	0,97	0,14	1,59	32,51	7,79	12,34
CV	13,43	21,04	6,57	6,59	106,72	15,29	9,11	17,20	9,62
M3 s	2,79	1,29	1,89	13,80	-0,01	8,80	324,50	37,52	115,98
M3 + s	3,65	1,98	2,15	15,74	0,27	11,98	389,53	53,10	140,66

Durante o ano, foram realizadas com estas amostras 2.164 determinações e foram distribuídos 759 asteriscos (35,1%), o que significa que os laboratórios alcançaram, na média, o percentual de acertos de 64,9%. Na Tabela 9, estão relacionados a quantidade de dados enviados, os dados com asteriscos e a média do índice de acertos de cada laboratório das análises da amostra de referência de volumoso, **AR5**. Esses resultados estão ilustrados na Figura 8, em que se apresenta a classificação dos laboratórios de acordo com a média do índice de acertos final. O laboratório menos eficiente em relação à média da porcentagem de acertos foi o de nº 24 (30%) e o mais eficiente foi o de nº 13 (93%).

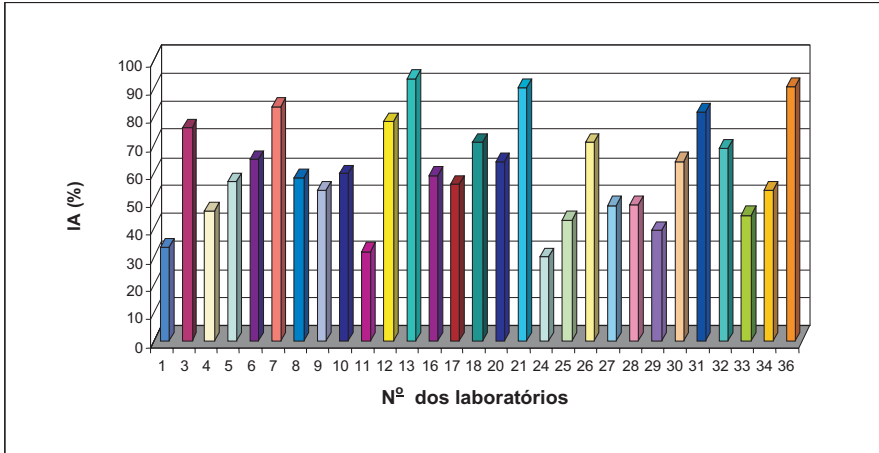


Figura 8. Média do índice de acertos referente aos resultados das análises das subamostras 8/03, 8/08, 8/13 e 8/18 da amostra de referência de volumoso (AR5) do EPLNA, no ano 8.

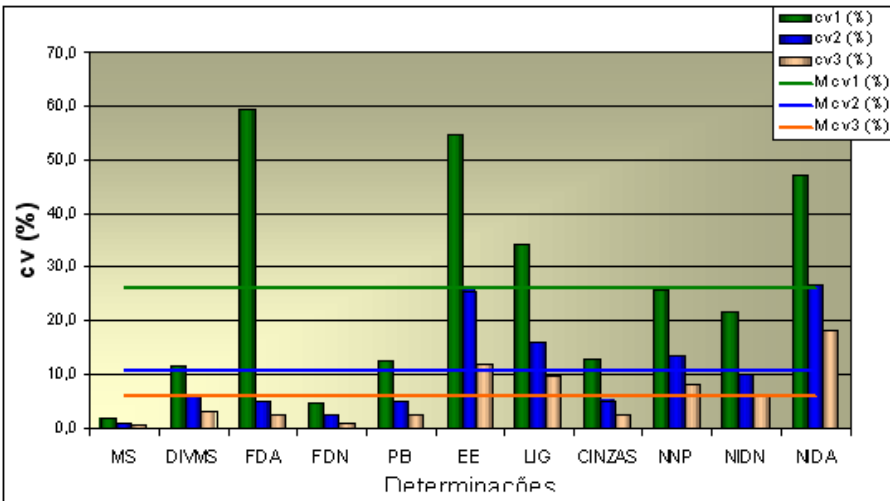


Figura 9. Coeficientes de variação dos resultados das análises bromatológicas (Grupo A) realizadas nas subamostras 8/03, 8/08, 8/13 e 8/18 da amostra de referência de volumoso (AR5) do EPLNA, no ano 8.

Tabela 9. Análise estatística dos resultados laboratoriais da amostra de referência de volumoso (AR5) do EPLNA, no ano 8.

Laboratório	Análises	*	IA	A1	A2	MP	IA final (% média)
M LAB 01	90	57	37	4,4	2,8	3,3	34
M LAB 03	40	9	78	2,3	1,2	1,6	76
M LAB 04	52	27	48	1,5	1,9	1,8	46
M LAB 05	72	30	58	2,1	1,6	1,8	57
M LAB 06	98	32	67	2,8	2,5	2,6	65
M LAB 07	56	9	84	1,1	0,0	0,4	84
M LAB 08	152	58	62	3,5	3,8	3,7	58
M LAB 09	38	17	55	2,2	1,2	1,5	54
M LAB 10	78	30	62	2,3	1,5	1,8	60
M LAB 11	12	8	33	0,0	2,0	1,3	32
M LAB 12	56	12	79	1,5	0,0	0,5	78
M LAB 13	128	8	94	1,0	0,0	0,3	93
M LAB 16	90	35	61	2,6	1,8	2,0	59
M LAB 17	104	44	58	5,3	0,3	1,9	56
M LAB 18	32	9	72	0,3	1,2	0,9	71
M LAB 20	146	49	66	4,8	1,4	2,5	64
M LAB 21	144	13	91	1,3	0,4	0,7	90
M LAB 24	74	45	33	2,6	3,0	2,9	30
M LAB 25	36	20	44	2,7	0,7	1,3	43
M LAB 26	112	31	72	3,1	0,8	1,5	71
M LAB 27	50	25	50	3,2	1,0	1,7	48
M LAB 28	58	29	50	2,5	1,1	1,6	48
M LAB 29	76	39	42	3,6	1,3	2,0	40
M LAB 30	88	30	66	2,4	1,4	1,7	64
M LAB 31	50	9	82	0,9	0,3	0,5	82
M LAB 32	36	11	69	1,5	0,3	0,7	69
M LAB 33	56	30	46	2,8	1,0	1,6	45
M LAB 34	86	38	56	3,0	1,8	2,2	54
M LAB 36	54	5	91	0,6	0,0	0,2	91
Total	2164	759					
Média	75	26	62	2,34	1,23		60,7

∑ *: somatória dos asteriscos recebidos pelo laboratório; IA: índice de acertos (%); A1: quantidade de dados com um asterisco; A2: quantidade de dados com dois asteriscos; MP: média ponderada, considerando peso um para A1 e peso dois para A2; IA final: média do IA das amostras 8/03, 8/08, 8/13 e 8/18 utilizadas para compor a AR5.

O coeficiente de variação dos resultados das análises da **AR5**, representado nas Figuras 9 e 10, apresentou, nas análises bromatológicas (**Grupo A**), os seguintes valores médios de coeficientes de variação: 25,87% (CV1), 10,51% (CV2) e 5,94% (CV3). Nas análises de minerais (**Grupo B**), os coeficientes de variação (CV1, CV2 E CV3) foram de 174,54%, 40,93% e 22,84%, respectivamente.

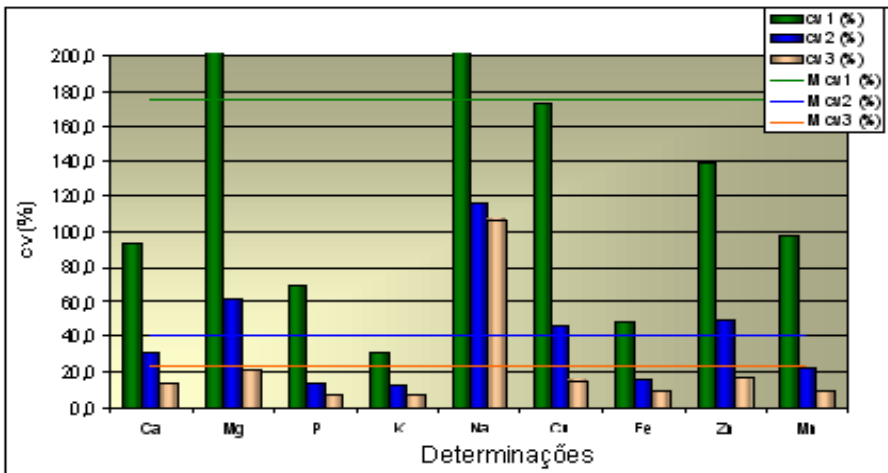


Figura 10. Coeficientes de variação dos resultados das análises do **Grupo B**, macronutrientes e micronutrientes, realizadas nas subamostras 8/03, 8/08, 8/13 e 8/18 da amostra de referência de volumoso (**AR5**) do EPLNA, no ano 8.

Avaliação da amostra de referência de mistura mineral – ARM2.

Foi utilizada no ano 8 do EPLNA (2005) como referência de mistura mineral, uma amostra de mistura mineral para vacas secas, designada **ARM2**, preparada na Embrapa Pecuária

Sudeste (ver Tabela 1). Assim como na amostra **AR5**, esta amostra também foi repetida quatro vezes durante o ano (amostras 8/05, 8/10, 8/15 e 8/20) e os resultados foram informados em duplicata pelos laboratórios participantes.

Na Tabela 10, encontram-se as estatísticas referentes aos resultados das análises dos macronutrientes e dos micronutrientes na ARM2. Foram calculados três intervalos de confiança, $m1 \pm s$, $m2 \pm s$ e $m3 \pm s$. O propósito desse critério é o mesmo citado para a amostra **AR5**. Dessa forma, salienta-se que, quando for utilizada como amostra de referência, seja considerado o segundo ou o terceiro intervalo de confiança ($m2 \pm s$ ou $m3 \pm s$).

Durante o ano foram realizadas nestas amostras 774 determinações e foram distribuídos 217 asteriscos (28,0%), com média de porcentagem de acerto de 72,0%. Na Tabela 11, são apresentados o nº de análises enviadas, a quantidade de asteriscos (\sum^*) e a média do índice de acertos de cada laboratório na análise da amostra de referência de mistura mineral, **ARM2**. A Figura 11 apresenta um gráfico com a classificação dos laboratórios de acordo com a média do índice de acertos.

Tabela 10. Resultados das análises laboratoriais das amostras de referência de mistura mineral do EPLNA, no ano 8 (macronutrientes e micronutrientes).

	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg					mg/kg			
m1	173,92	1209,69	72,63	22,18	77,63	740,89	4391,99	2793,97	767,12
S	56,1	7376,33	29,74	119,63	49,25	902,54	3708,56	2723,27	1052,8
CV	32,26	609,77	40,95	539,3	63,44	121,82	84,44	97,47	137,24
M1 s	117,82	6166,64	42,89	-97,45	28,38	-161,65	683,43	70,7	-285,68
m1 + s	230,02	8586,02	102,37	141,81	126,88	1643,43	8100,55	5517,24	1819,92
m2	182,77	43,32	78,06	0,87	63,85	564,9	3496,21	2072,62	599,82
S	22,38	20,6	7,15	0,94	16	261,21	770,39	706,22	214,73
CV	12,25	47,56	9,15	108,54	25,06	46,24	22,04	34,07	35,8
M2 s	160,39	22,72	70,91	-0,07	47,85	303,69	2725,82	1366,4	385,09
m2 + s	205,15	63,92	85,21	1,81	79,85	826,11	4266,6	2778,84	814,55
m3	184,89	53,11	78,23	0,59	61,26	533,18	3412,92	1878,76	569,24
S	12,70	5,03	3,09	0,24	6,38	91,09	346,02	232,52	92,41
CV	6,87	9,47	3,95	40,38	10,41	17,08	10,14	12,38	16,23
M3 s	172,19	48,08	75,14	0,35	54,88	442,09	3066,90	1646,25	476,83
m3 + s	197,59	58,14	81,33	0,83	67,64	624,27	3758,94	2111,28	661,65

Tabela 11. Resultados das análises laboratoriais da amostra de referência de mistura mineral (ARM2) do EPLNA, no ano 8.

Laboratórios	Análise	*	IA	A1	A2	MP	IA final (%)
M LAB 1	42	28	33	1,3	3,3	2,7	31
M LAB 3	35	4	89	1,0	0,0	0,3	88
M LAB 5	72	29	60	1,6	2,0	1,9	58
M LAB 6	54	9	83	0,8	0,7	0,7	83
M LAB 7	40	8	80	0,9	0,1	0,4	80
M LAB 8	72	1	99	0,1	0,0	0,0	99
M LAB 9	10	4	60	0,4	0,4	0,4	60
M LAB 10	56	4	93	0,3	0,3	0,3	93
M LAB 16	16	8	50	0,6	0,4	0,5	50
M LAB 17	72	34	53	2,5	1,8	2,0	51
M LAB 18	16	3	81	1,5	0,0	0,5	81
M LAB 20	46	9	80	1,5	0,0	0,5	80
M LAB 21	67	10	85	1,3	0,0	0,4	85
M LAB 24	54	28	48	3,8	0,8	1,8	46
M LAB 25	1	1	0	0,0	1,0	0,7	0
M LAB 26	72	24	67	1,5	1,5	1,5	65
M LAB 30	48	12	66	1,5	0,0	0,5	66
M LAB 31	1	1	0	0,0	1,0	0,7	0
Total	774	217					
Média	43	12	63	1,15	0,74		62

Σ *: somatória dos asteriscos recebidos pelo laboratório; IA: índice de acertos (%); A1: quantidade de dados com um asterisco; A2: quantidade de dados com dois asteriscos; MP: média ponderada, considerando peso um para A1 e peso dois para A2; IA final: média do IA das amostras 8/05, 8/10, 8/15 e 8/20 utilizadas para compor a ARM2.

O coeficiente de variação dos resultados das análises de macronutrientes e de micronutrientes da **ARM2** é apresentado na Figura 12, com as seguintes médias: 191,85% (CV1), 37,86% (CV2) e 14,10% (CV3).

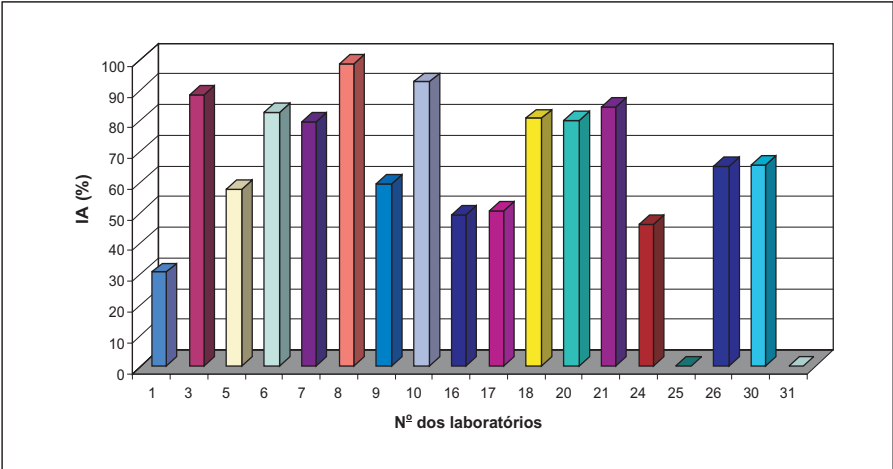


Figura 11. Índice de acerto final dos laboratórios referente às subamostras 8/05, 8/10, 8/15 e 8/20 da amostra de referência de mistura mineral (ARM2) do EPLNA, no ano 8.

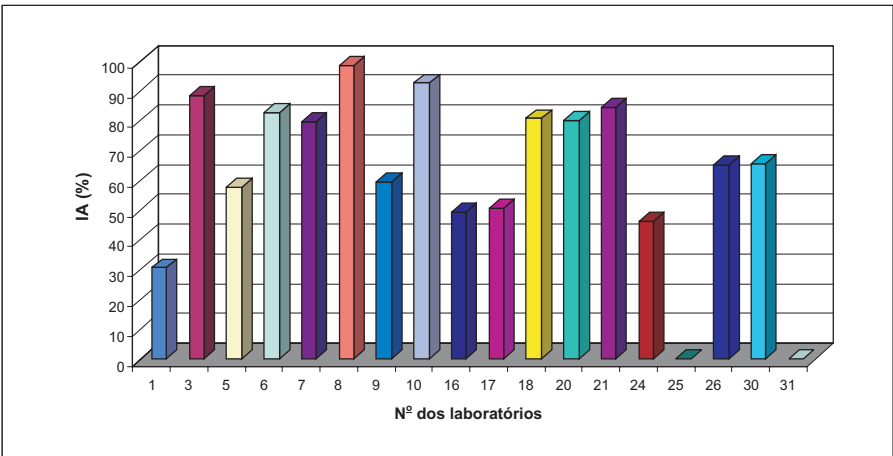


Figura 12. Coeficientes de variação dos resultados das análises de macronutrientes e de micronutrientes, realizadas nas subamostras 8/05, 8/10, 8/15 e 8/20 da amostra ARM2 do EPLNA, no ano 8.

Avaliação das amostras de volumosos – 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16.

Aos resultados das análises das amostras de volumoso (1102 determinações) realizadas em 2005 foram distribuídos 487 asteriscos (44,19%), com média de índice de acertos de 55,81%. Na Tabela 12, estão a quantidade de dados enviados, a quantidade total de dados com asteriscos e a média do índice de acertos final de cada amostra.

Tabela 12. Informações sobre a quantidade de análises realizadas, a quantidade de asteriscos e a média de desempenho dos laboratórios referentes às análises das amostras de volumoso (8/01, 8/06, 8/11 e 8/16) do EPLNA, no ano 8.

AMOSTRAS	Nº de laboratórios	Nº de análises	*	A1	A2	IA final (média; %)
8/01	28	296	127	68	59	
	Média	10,6	4,5	2,4	2,1	56,2
8/06	29	292	133	77	56	
	Média	10,1	4,6	2,7	1,9	50,7
8/11	25	227	98	49	49	
	Média	9,5	4,1	2,0	2,0	53,5
8/16	26	287	129	75	54	
	Média	11,0	5,0	2,9	2,1	49,9
Total		1102	487	269	218	
M Geral		10,3	4,5	2,5	2,0	52,5

Σ^* = soma total de asteriscos por amostra; A1 = quantidade de resultados com um asterisco; A2 = quantidade de resultados com dois asteriscos; IA final (%) = índice de acertos.

Os coeficientes de variação (**CV2**) dos resultados das análises destas amostras são apresentados na Tabela 13. Pode-se observar quais análises apresentaram maior dispersão entre os laboratórios durante o ano. A média geral do **CV2** das análises do **Grupo A** foi de 10,76% e a das análises de macronutrientes e de micronutrientes foi de 25,38%.

Tabela 13. Coeficientes de variação (**CV2%**) dos resultados das análises das amostras de volumoso (8/01, 8/06, 8/11 e 8/16) do EPLNA, no ano 8.

Amostras	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
AM 8/01	0,49	5,63	5,12	12,06	5,49	16,09	12,54	4,11	15,98	8,51	18,96
AM 8/06	0,86	1,81	2,01	2,17	3,98	16,35	10,09	4,97	24,83	4,95	26,24
AM 8/11	0,94	6,06	3,65	1,11	3,86	37,9	5,96	5,35	44,45	6	19,36
AM 8/16	1,02	7,88	3,02	4,1	5,16	16,65	23,2	2,92	17,25	12,85	41,62
Média	0,83	5,35	3,45	4,86	4,62	21,75	12,95	4,34	25,63	8,08	26,55

Amostras	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
AM 8/01	12,50	9,74	7,83	8,13	96,03	52,54	5,46	11,24	8,94
AM 8/06	12,67	9,31	6,98	19,98	77,32	31,8	7,58	32,98	7,12
AM 8/11	9,69	12,92	8,87	20,51	108,37	6,07	9,49	62,37	11,21
AM 8/16	34,38	29,24	12,04	6,95	23,22	29,11	23,64	42,12	45,27
Média	17,31	15,30	8,93	13,89	76,24	29,88	11,54	37,18	18,14

Avaliação das amostras de concentrado – 8/02, 8/07, 8/12 e 8/17.

No que se refere às amostras de concentrado, foram realizadas 1065 determinações em 2005, sendo distribuídos 434 asteriscos (40,8%), com média de índice de acertos de 59,20%. Na Tabela 14, estão a quantidade de dados enviados, a quantidade total de asteriscos recebidos e a média do índice de acertos final para cada amostra.

Tabela 14. Informações sobre a quantidade de análises realizadas, a quantidade de asteriscos e a média de desempenho dos laboratórios, referentes às análises das amostras de concentrado (8/02, 8/07, 8/12 e 8/17) do EPLNA, no ano 8.

AMOSTRAS	Nº de laboratórios	Nº de análises	*	A1	A2	IA final (média; %)
8/02	28	287	108	61	47	
	Média	10,3	3,9	2,2	1,7	61,2
8/07	29	284	122	69	53	
	Média	9,8	4,2	2,4	1,8	53,2
8/12	25	220	97	47	50	
	Média	9,2	4,0	2,0	2,1	49,9
8/17	26	274	107	67	40	
	Média	10,5	4,1	2,6	1,5	55,3
Total		1065	434	244	190	
M Geral		9,9	4,1	2,3	1,8	54,9

Σ^* = soma total de asterisco por amostra; A1 = quantidade de resultados com um asterisco; A2 = quantidade de resultados com dois asteriscos; IA final (%) = índice de acertos.

Os coeficientes de variação (**CV2**) dos resultados das análises das amostras de concentrado estão apresentados na Tabela 15. Observa-se quais as análises que apresentaram maior dispersão entre os laboratórios durante o ano. A média do **CV2** dos resultados das análises do **Grupo A** foi de 13,79% e o das análises de macronutrientes e de micronutrientes, de 31,72%.

Tabela 15. Coeficientes de variação (**CV2**) dos resultados das análises das amostras de concentrado (8/02, 8/07, 8/12 e 8/17) do EPLNA, no ano 8.

Amostras	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
AM 8/02	0,70	2,02	6,32	11,84	4,48	6,57	11,94	6,67	25,00	16,87	51,02
AM 8/07	0,91	4,49	6,02	4,56	3,12	12,51	11,35	5,59	14,24	6,45	28,04
AM 8/12	0,87	0,73	1,68	3,72	3,05	8,08	7,78	7,15	8,08	11,4	29,46
AM 8/17	0,81	4,8	3,69	18,81	5,29	11,78	90,1	6,13	1,99	72,19	68,51
Média	0,82	3,01	4,43	9,73	3,99	9,74	30,29	6,39	12,33	26,73	44,26

Amostras	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
AM 8/02	53,27	9,14	10,74	42,60	68,62	14,08	9,06	13,53	12,62
AM 8/07	76,53	18,74	13,43	13,78	119,13	33,24	14,04	7,65	13,23
AM 8/12	20,38	16,35	19,03	7,49	146,82	13,17	19,62	20,26	24,3
AM 8/17	37,36	36,12	14,37	8,11	127,74	7,88	26,62	34,93	18
Média	46,89	20,09	14,39	18,00	115,58	17,09	17,34	19,09	17,04

Avaliação das amostras de mistura mineral – 8/04, 8/09, 8/14 e 8/19.

Quanto às amostras de mistura mineral, 400 determinações foram realizadas em 2005 e foram distribuídos 180 asteriscos (45,0%), com índice de acertos de 55,00%. Na Tabela 16, estão as informações relacionadas à quantidade de dados enviados, à quantidade total com asteriscos ($\Sigma *$) e à média do índice de acertos final para cada amostra.

Os coeficientes de variação (**CV2**) dos resultados das análises destas amostras estão apresentados na Tabela 17. Pode-se observar quais determinações apresentaram a maior dispersão entre os laboratórios durante o ano. A média do **CV2** dos resultados das análises de macronutrientes foi de 29,13% e a das análises de micronutrientes foi de 12,67%.

Tabela 16. Informações sobre a quantidade de análises realizadas, a quantidade de asteriscos e a média de desempenho dos laboratórios, referentes às análises das amostras de mistura mineral (8/04, 8/09, 8/14 e 8/19) do EPLNA, no ano 8.

Amostra	Nº do laboratório	Nº da análise	*	A1	A2	IA final (média; %)
8/04	14	104	48	27	21	
	Média	7,4	3,4	1,9	1,5	55,6
8/09	15	107	53	25	28	
	Média	7,1	3,5	1,7	1,9	48,1
8/14	12	85	39	22	17	
	Média	7,1	3,3	1,8	1,4	53,0
8/19	14	104	40	20	20	
	Média	7,4	2,9	1,4	1,4	57,6
Total		400	180	94	86	
M Geral		7,3	3,3	1,7	1,6	53,6

Σ^* = soma total de asteriscos por amostra; A1 = quantidade de resultados com um asterisco; A2 = quantidade de resultados com dois asteriscos; IA final (%) = índice de acertos.

Tabela 17. Coeficientes de variação (**CV2**) dos resultados das análises das amostras de mistura mineral (8/04, 8/09, 8/14 e 8/19) do EPLNA, no ano 8.

Amostras	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
AM 04	6,61	11,04	7,45	20,65	16,68	8,56	19,25	9,63	16,96
AM 09	11,09	38,23	6,54	35,56	156,5 0	18,82	12,99	9,84	12,16
AM 14	15,19	20,37	9,75	17,33	7,82	15,31	12,22	10,32	14,62
AM 19	11,67	34,95	7,27	124,8 0	23,15	9,87	12,51	7,50	12,14
Média	11,14	26,15	7,75	49,59	51,04	13,14	14,24	9,32	13,97

Avaliação das análises das amostras repetidas durante o ano.

- **Amostras de volumoso**

Dentre as amostras de volumoso, uma foi repetida em dois lotes (2º e 4º lote). Essa amostra foi identificada com os códigos 8/06 e 8/16, conforme pode ser observado na Tabela 1. Por meio dos resultados obtidos pode-se verificar a reprodutibilidade das análises laboratoriais. Alguns exemplos estão apresentados nas Figuras 13 e 14, em que foram considerados os resultados das análises de PB e de P, respectivamente. Não foram observadas diferenças significativas ao nível de 5% nas médias das análises de PB e de P, sendo encontrados os valores de $F = 0,8076$ e $F = 1,3874$, respectivamente. Na definição do intervalo de confiança da média, ao nível de significância de 95%, foi realizado o teste de Grubbs, para exclusão de *outliers*.

Na Figura 13, observa-se que os resultados da análise de PB do laboratório número 11 tiveram boa precisão, o que significa boa concordância entre os resultados da amostra de volumoso repetida nos dois lotes, no entanto, comparando-se a média do laboratório com a média de todos os laboratórios e considerando o intervalo de confiança, é possível observar baixa exatidão do laboratório, possivelmente em razão da influência de erro sistemático na realização da análise de PB.

Na análise de P (Figura 14), o laboratório número 1 também foi preciso e inexato, entretanto os laboratórios de número 8, 10 e 20 demonstraram excessiva variabilidade nos resultados, sendo dessa forma imprecisos e inexatos.

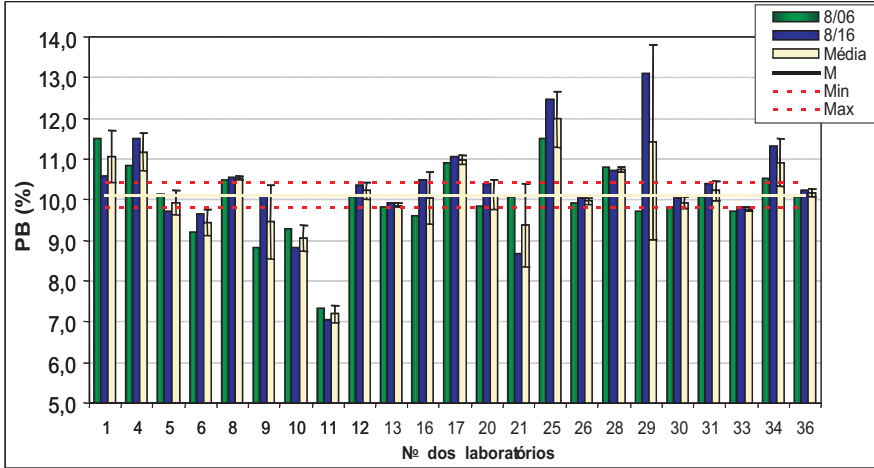


Figura 13. Resultados das análises de proteína bruta da amostra repetida de volumoso (8/06 e 8/16) do EPLNA, no ano 8.

Obs.: M = média; Min = valor menor; Max = valor maior.

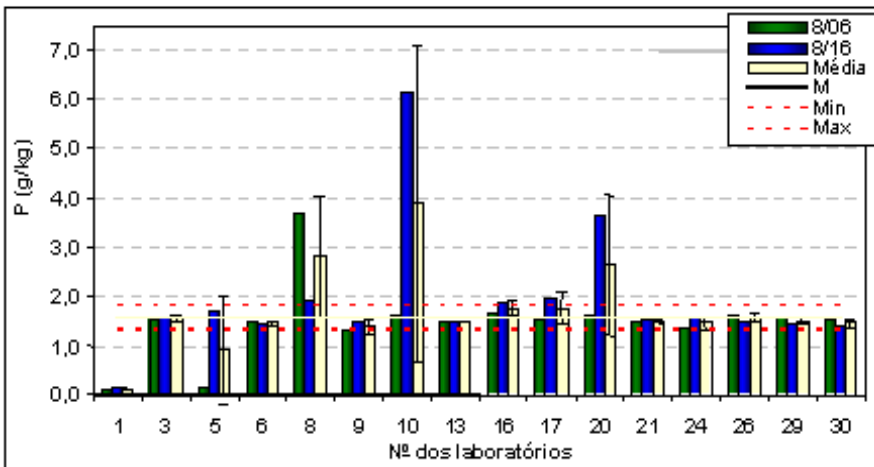


Figura 14. Resultados das análises de fósforo da amostra repetida de volumoso (8/06 e 8/16) do EPLNA, no ano 8.

Obs.: M = média; Min = valor menor; Max = valor maior.

- **Amostras de concentrado**

Dentre as amostras de concentrado, uma foi repetida em dois lotes (1^o e 3^o lote), identificada com os códigos 8/02 e 8/12, conforme pode ser observado na Tabela 1. Nos resultados obtidos, os laboratórios poderão verificar a reprodutibilidade dos resultados de suas análises laboratoriais. Alguns exemplos estão apresentados nas Figuras 15 e 16, em que foram considerados os resultados das análises de FDN e cinzas, respectivamente. Não foram observadas diferenças significativas ao nível de 5% nas médias das análises de FDN e de cinzas, sendo encontrados os valores de $F = 1,0676$ e $F = 0,0153$, respectivamente. Na definição do intervalo de confiança da média, ao nível de significância de 95%, foi realizado o teste de Grubbs, para exclusão de *outliers*.

Na Figura 15, observa-se que em geral os laboratórios participantes apresentaram baixa variabilidade nos resultados, à exceção dos laboratórios de número 4 e 28, que não apresentaram reprodutibilidade nos resultados da análise de FDN. Na análise de cinzas (Figura 16), os laboratórios de número 28 e 29 foram precisos mas inexatos e os laboratórios número 24 e 30 foram imprecisos e inexatos.

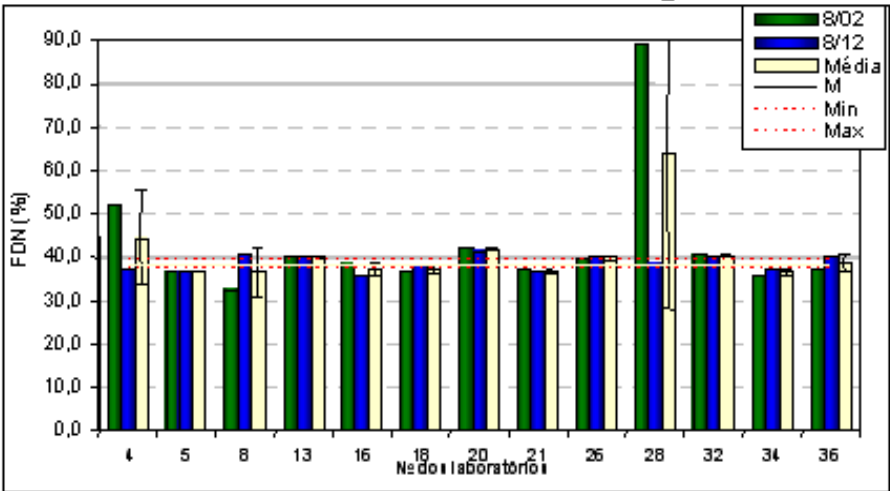


Figura 15. Resultados das análises de FDN da amostra repetida de concentrado (8/02 e 8/12) do EPLNA, no ano 8.
Obs.: M = média; Min = valor menor; Max = valor maior.

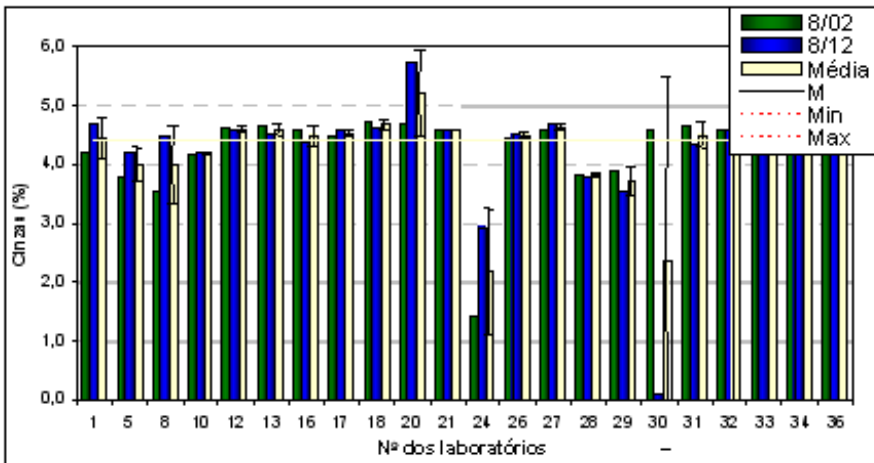


Figura 16. Resultados das análises de Cinzas da amostra repetida de concentrado (8/02 e 8/12) do EPLNA, no ano 8.
Obs.: M = média; Min = valor menor; Max = valor maior.

- **Amostras de mistura mineral**

Dentre as amostras de mistura mineral, uma foi repetida em dois lotes (1º e 4º lote), identificada com os códigos 8/04 e 8/19, conforme pode ser observado na Tabela 1. Nos resultados obtidos, os laboratórios poderão verificar a reprodutibilidade dos resultados de suas análises laboratoriais. Alguns exemplos estão apresentados nas Figuras 17 e 18, em que foram considerados os resultados das análises de Ca e de Mn, respectivamente. Não foram observadas diferenças significativas ao nível de 95% de confiança nas médias das análises de Ca e de Mn, sendo encontrados os valores de $F = 1,0645$ e $F = 0,8165$, respectivamente. Na definição do intervalo de confiança da média, ao nível de significância de 95%, foi realizado o teste de Grubbs, para exclusão de resultados discrepantes (*outliers*).

Na Figura 17, observa-se que os laboratórios de número 5 e 16 tiveram excessiva variabilidade nos resultados, sendo dessa forma imprecisos e inexatos na realização da análise de Ca da amostra de mistura mineral. Na análise de Mn (Figura 18), o laboratório de número 21 foi preciso e inexato e o laboratório de número 24 foi impreciso e inexato.

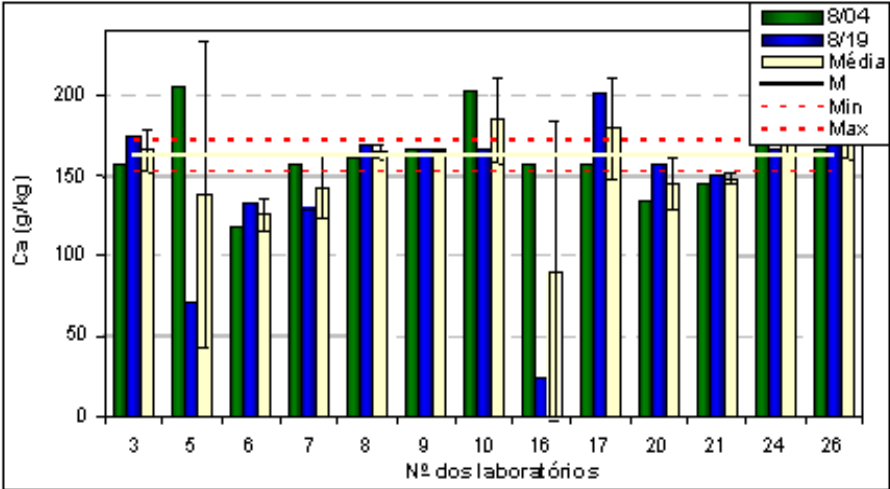


Figura 17. Resultados das análises de Ca da amostra repetida de mistura mineral (8/04 e 8/19) do EPLNA, no ano 8.

Obs.: M = média; Min = valor menor; Max = valor maior.

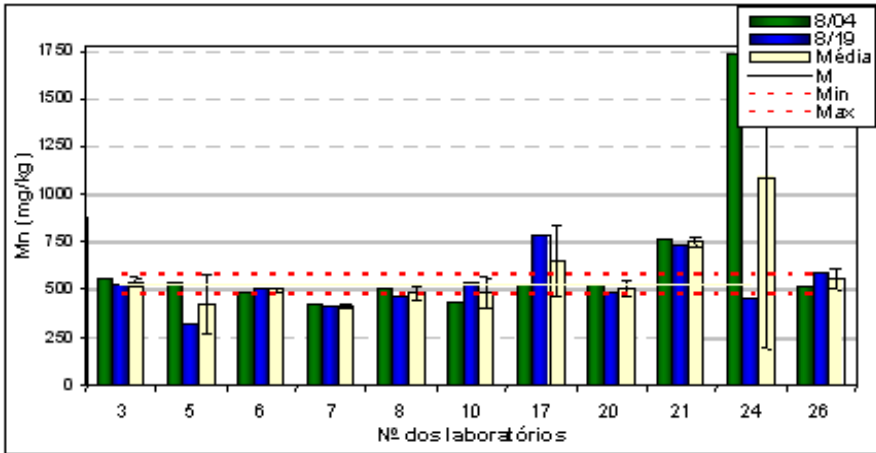


Figura 18. Resultados das análises de Mn da amostra repetida de mistura mineral (8/04 e 8/19) do EPLNA, no ano 8.

Obs.: M = média; Min = valor menor; Max = valor maior.

Comentários finais

O Ensaio de Proficiência de Laboratórios de Nutrição Animal (EPLNA) é uma ferramenta de controle de qualidade por acompanhamento externo, o qual possibilita ao participante monitorar seu desempenho quanto à repetibilidade e à reprodutibilidade por comparação interlaboratorial, além de verificar continuamente a existência de erros sistemáticos (tendências) em suas atividades de rotina. Em 2005, como ficou definido no IX Encontro Nacional sobre Metodologias da Embrapa (IX MET), a estrutura e a organização foi otimizada de acordo com as normas da ISO/IEC GUIA 43-1:1999 da ABNT e o Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência de Laboratórios Analíticos (Químicos) (ABNT, 1999).

O procedimento estatístico adotado no ano 8 do EPLNA está citado neste relatório, em "Avaliação Estatística", em que foram escolhidos a média dos resultados como **valor designado** e o valor "**m ± 1s**" como intervalo de confiança. Entretanto, pretende-se aplicar ainda a alguns resultados do **ano 8** o teste paramétrico **índice z** (Figura 19), como citado nas normas da ISO/IEC GUIA 43-1:1999 da ABNT. Este índice é um dos procedimentos estatísticos habitualmente empregado pela maioria dos ensaios de proficiência para avaliar dados quantitativos e um parâmetro adequado para estimar tendências e avaliar o desempenho dos laboratórios, por meio dos seguintes critérios: $z = 2$ = satisfatório; $2 < z < 3$ = questionável e $z = 3$ = insatisfatório.

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

Figura 19. Fórmula empregada para estimar o índice z (x_i = resultado do laboratório; \bar{x} = média dos laboratórios (m2); s = desvio padrão).

Na Figura 20, é apresentado um exemplo da avaliação da análise por meio do *índice z*. Observa-se que dos 25 laboratórios estudados, três (nº 33, nº 8 e nº 28) ficaram na faixa entre questionável e insatisfatório.

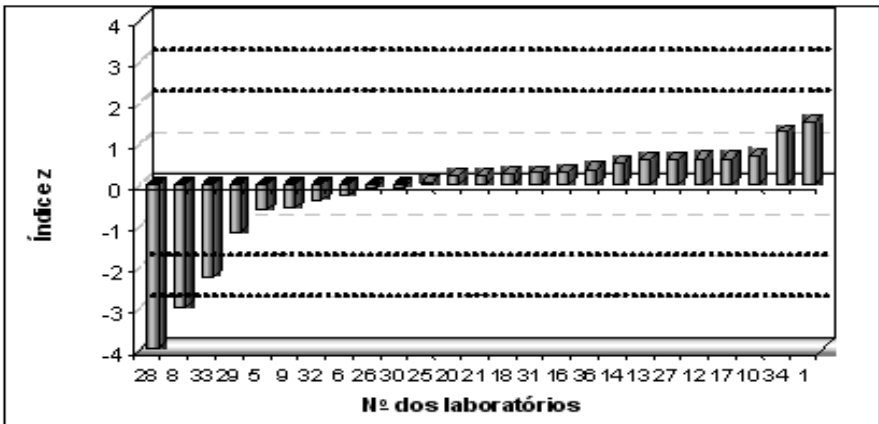


Figura 20. Avaliação de desempenho dos laboratórios por meio do *índice z* da análise de proteína bruta da amostra 8/01 do EPLNA, no ano 8.

A inserção de novas análises em 2005 mostrou que realmente algumas metodologias devem ser discutidas, pois foi observada grande variabilidade interlaboratorial nas seguintes análises: nitrogênio não-protéico, nitrogênio insolúvel em detergente neutro e nitrogênio insolúvel em detergente ácido.

Também foi encaminhado aos participantes um questionário com o objetivo de atualizar o cadastro do EPLNA e de fazer um levantamento sobre as variações metodológicas utilizadas nos laboratórios participantes do programa. A conclusão dessa avaliação será informada oportunamente aos participantes.

Conforme ficou estabelecido, a coordenação do EPLNA fornecerá para todos os laboratórios que participaram no 8º ano um Certificado de Participação no ensaio de proficiência, independentemente do seu índice de acertos (desempenho).

Referências bibliográficas

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Internal quality control of analytical data. **The Analyst**, v. 120, p. 29-34, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT/ISO/IEC Guia 43: **Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais**. Parte I: Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência. Rio de Janeiro, ABNT, 1999.

CHUI, Q. S. H.; BISPO, J. M. A.; IAMASHITA, C. O. Estudo de homogeneidade de lote de material silício metálico candidato a material de referência. **Química Nova**, v. 27, p. 993, 2004.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA. **Normalização e qualidade Industrial.** Disponível em <www.inmetro.gov.br>. Acesso em 20 maio 2004.

LAWN, R. E.; THOMPSON, M.; WALKER, R. F. **Proficiency testing in analytical chemistry.** Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1997. p. 110.

MAIER, E. A.; BOENKE, A.; MÉRIGUET, P. Importance of the certified reference materials programs for the European Union. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 16, p. 496-503, 1997.