

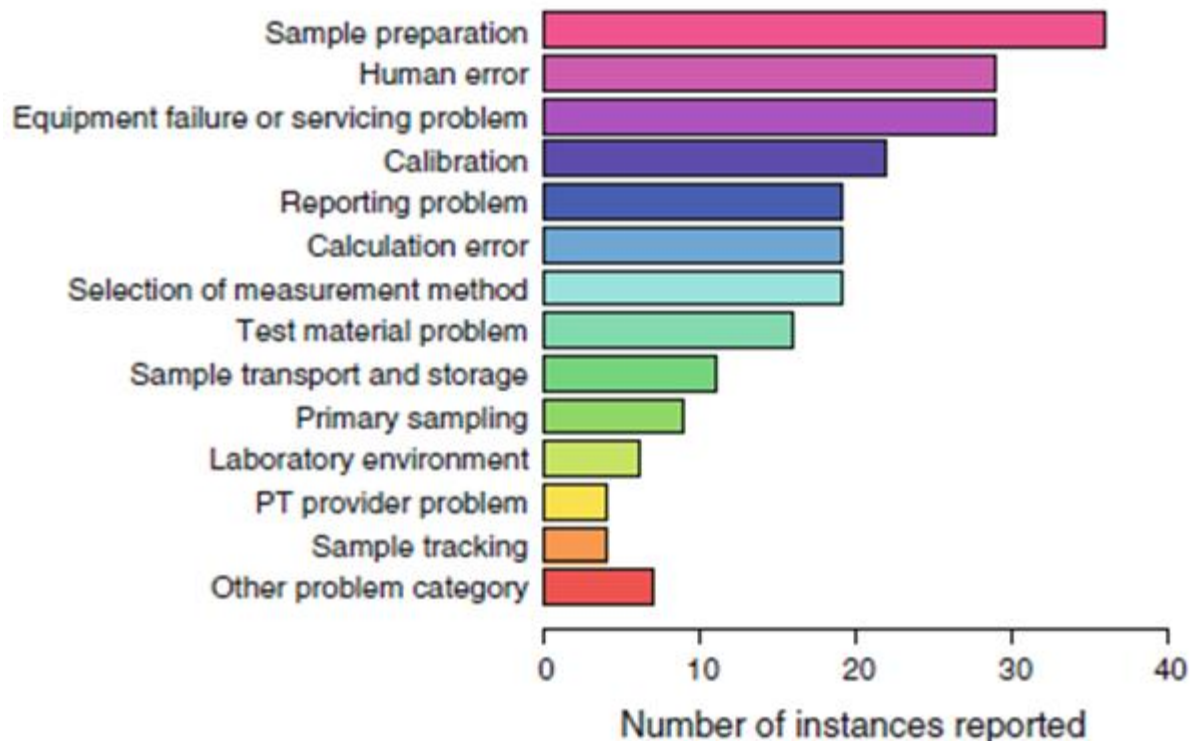
# Ferramentas estatísticas de aplicação no laboratório: Por que os laboratórios erram?

**Gilberto Batista de Souza**  
**Embrapa Pecuária Sudeste**

causas de erros  
tipos de erros  
conceitos sobre precisão  
conceitos sobre exatidão  
variação analítica  
cuidados com a pesagem  
cuidados com o preparo de soluções  
qualidade da água  
gestão da qualidade analítica  
testes de significância  
carta controle

# Causas de erros

No total, 230 respostas foram registradas pelos 111 entrevistados, indicando que os erros muitas vezes tinham mais de uma causa atribuível, entre as categorias de respostas fornecidas.



## Preparação da amostra

Maior frequência de respostas:

- Problema com diluição do volume
- Problema com extração/recuperação

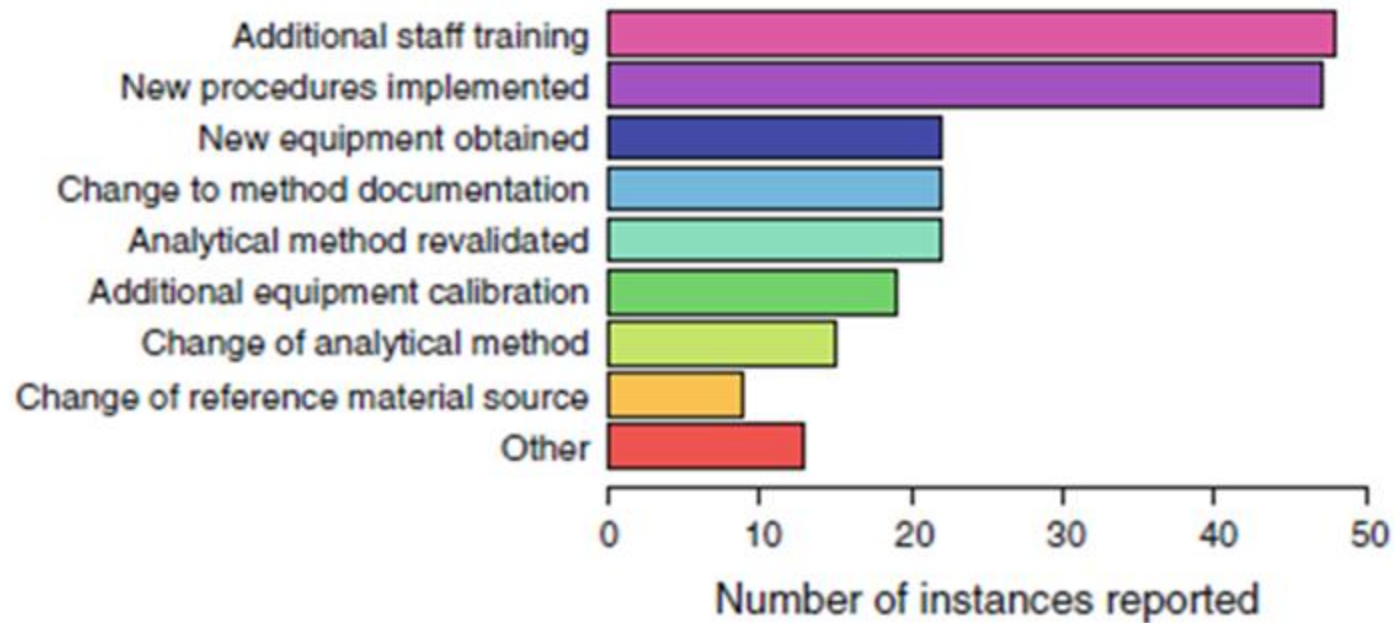
## Erro humano

Maior frequência de respostas:

- Falta de treinamento
- Pouca experiência
- Erros de transcrição

# Causas de erros

## Ações corretivas

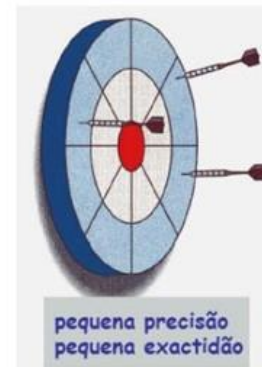
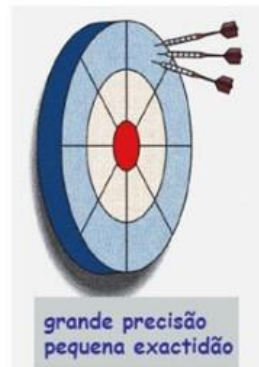


Qualquer resultado de uma medida experimental está associada a um erro, ou seja, a uma incerteza.

Esta incerteza é considerada a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro.

**Os erros podem ser classificados em três categorias:**

**GROSSEIROS, ALEATÓRIOS (RANDÔMICOS) E SISTEMÁTICOS**

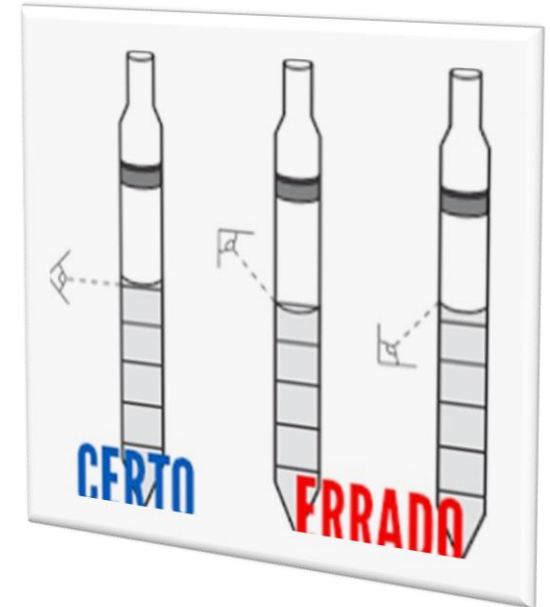


São facilmente reconhecidos. São erros tão sérios que não deixam alternativas a não ser refazer todo o experimento.

**Exemplos incluem a quebra do equipamento, contaminação de reagentes, erros na adição de alíquotas, etc.**

**Ocorrem em geral pela falta de cuidado ou inabilidade de fazer uma determinada análise**

- ✓ Enganos na leitura de uma escala
- ✓ Erro de cálculos nas operações
- ✓ Erros na adição de alíquotas



Não possuem valor definido, é resultante de uma medição menos a média de um número infinito de medições sob condições de repetibilidade e flutuam de maneira aleatória (são bidirecionais).

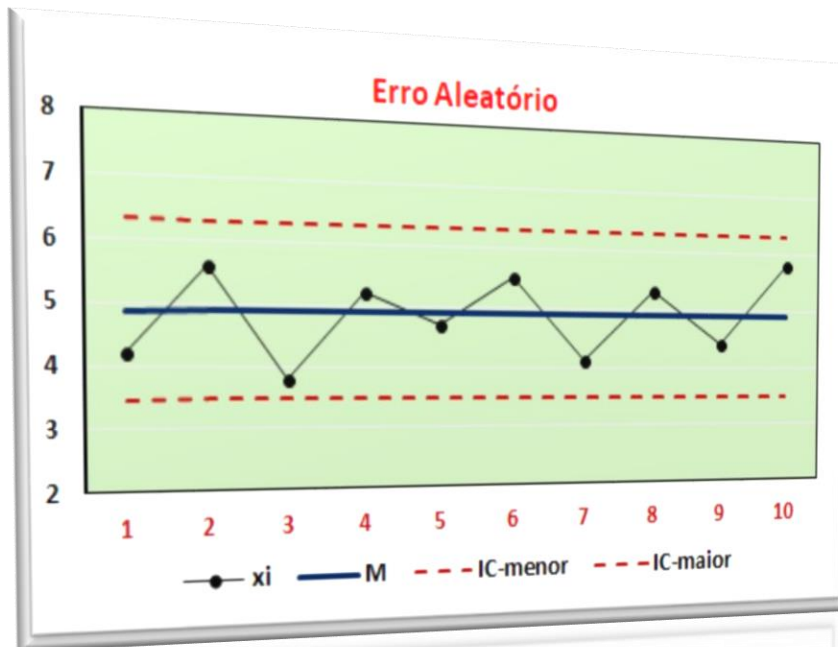
$$\textit{ErroAleatório} = x_i - \bar{X}$$

- São irregulares e resultam em variabilidade afetando o desvio padrão.
- Não tem causas assimiláveis.
- Podem ser submetidos a tratamento estatístico para permitir saber qual o valor mais provável e também a precisão de uma série de medidas.

Submetidos a tratamento estatístico

PERMITIR

- Estimar a faixa onde se encontra o valor verdadeiro
- **Grau de Precisão** de uma série de medidas.



ERRO ALEATÓRIO



PRECISÃO



- **Erros de métodos**
- **Erros operacionais**
- **Erros pessoais**
- **Erros instrumentais**



- São unilaterais resultando um desvio constante nos resultados;
- Tem causas assimiláveis e estão relacionados com a exatidão;
- São geralmente caracterizados por conservarem o mesmo valor em medições sucessivas.

- Afetam a grandeza do resultado
- Afetam a média de um conjunto de resultados
- Afetam a exatidão

**São erros que resultam de causas constantes que alteram de modo uniforme os resultados das medidas**

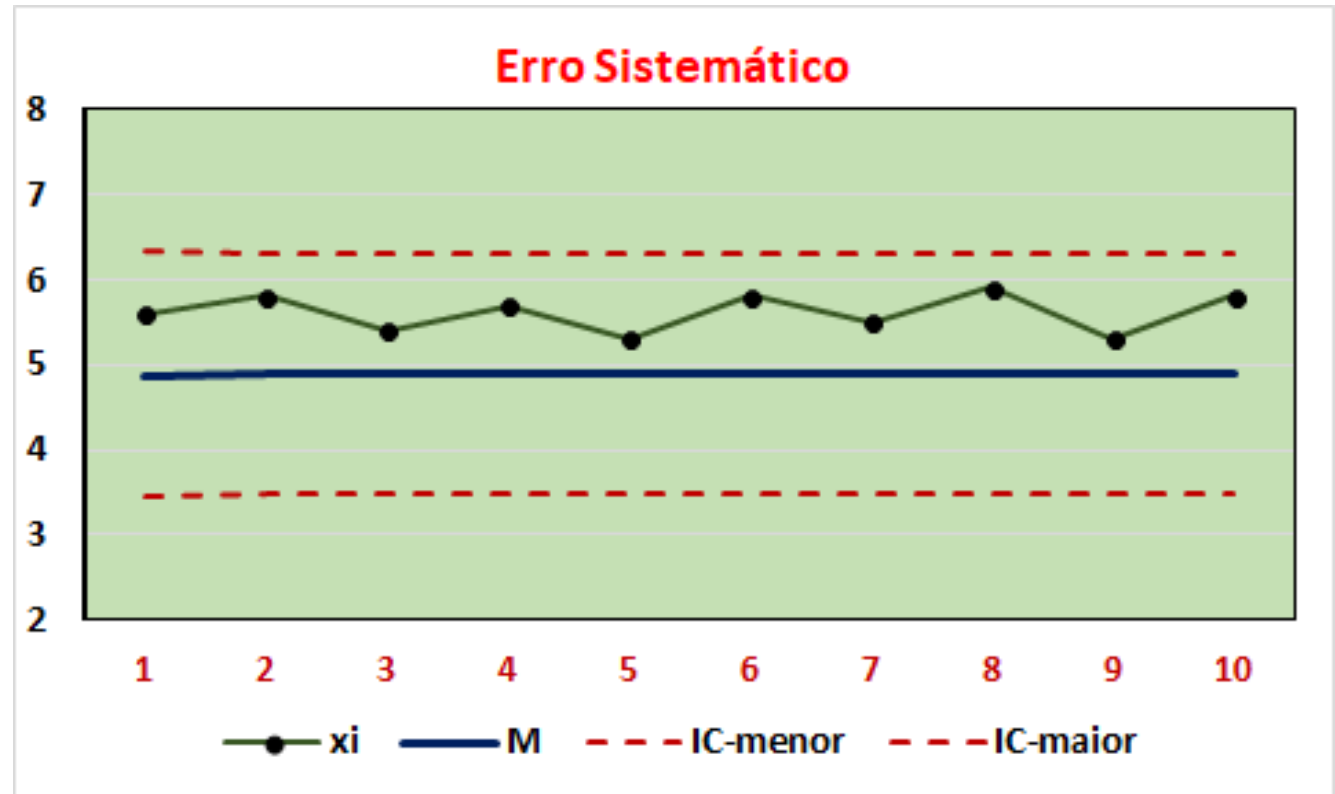
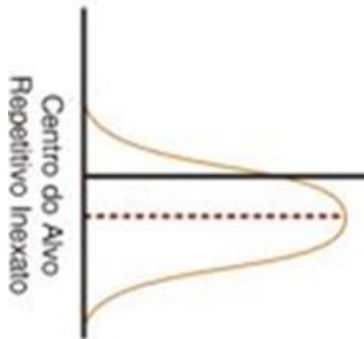
# ERROS SISTEMÁTICOS



ERRO SISTEMÁTICO



EXATIDÃO

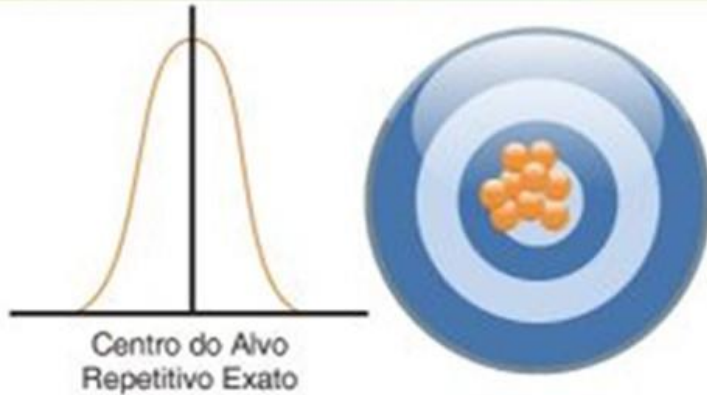


# FONTES DE ERROS SISTEMÁTICOS MAIS FREQUENTES NAS DIFERENTES ETAPAS DA SEQÜÊNCIA ANALÍTICA

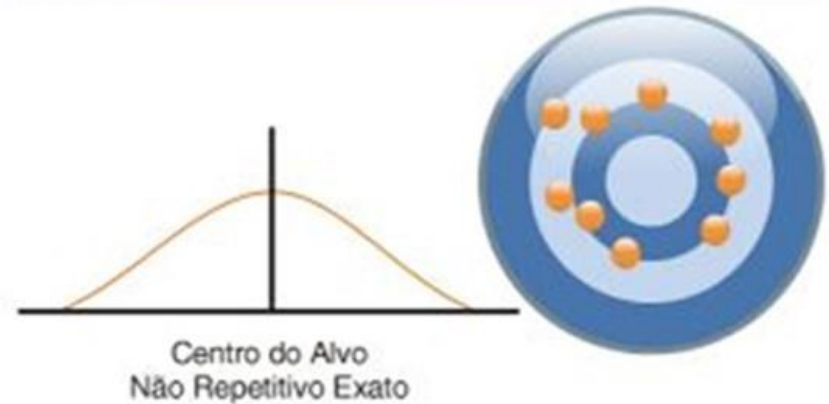
- I. Amostragem inapropriada, manuseio da amostra e armazenamento, homogeneidade inadequada;
- II. Contaminação da amostra ou da solução da amostra por ferramentas, aparelhos, frascos, reagentes e poeira durante o procedimento analítico;
- III. Efeitos de adsorção e dessorção nas paredes internas dos frascos e fases sólidas de diferentes materiais (filtros, colunas, precipitados);
- IV. Perdas de elementos (Hg, As, Se, Cd, Zn) e compostos (óxidos, haletos, hidretos de elementos) por volatilização;
- V. Reações químicas incompleta ou indesejáveis, como mudança do estado de oxidação, precipitação, troca iônica, formação de complexos;
- VI. Influências da matriz na geração do sinal analítico, como atomização incompleta, interferências espectrais de fundo;
- VII. Calibração e avaliação incorreta, como resultado do uso de padrões inapropriados, soluções de calibração instáveis, funções matemáticas falsas.

# PRECISÃO x EXATIDÃO

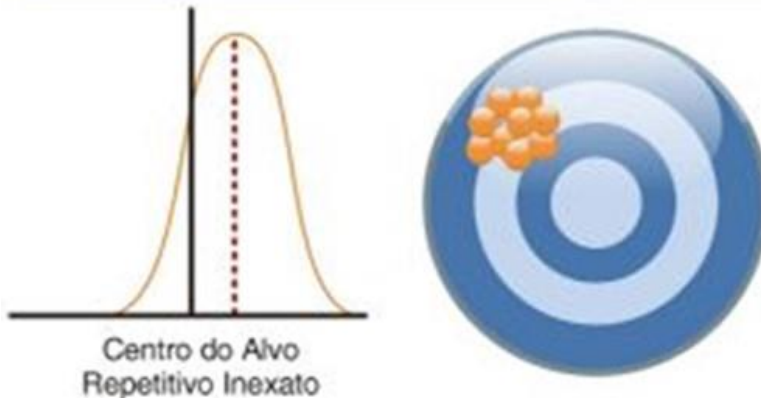
## Exato e preciso



## Exato mas não preciso



## Preciso mas não exato



## Não preciso e não exato



- ✓ São exemplos de erros relativos
- ✓ Erros relativos são frequentemente usados na comparação da precisão de resultados que têm diferentes unidades ou magnitudes
- ✓ São também importantes no estudo da propagação de erros.



É um tipo de precisão referente edições feitas sob condições de repetibilidade, isto é:

- **mesmo método;**
- **mesmo material;**
- **mesmo operador;**
- **mesmo laboratório;**
- **repetições em curto período de tempo.**

É calculada a partir do desvio padrão dos resultados dos ensaios sob condição de repetibilidade - recomenda-se **6 ou mais réplicas** para o cálculo do desvio padrão para cada concentração.

É aconselhável calcular o **limite de repetibilidade “ $r$ ”** que capacita o analista a decidir se a diferença entre análises duplicatas de uma amostra, determinada sob condições de repetibilidade, é significativa.

O limite de repetibilidade ( $r$ ) para um nível de significância de 95% e 6 graus de liberdade ( $GL = n-1$ ), é dado por:

$$r = 2,8 \times s_r$$

$s_r$  = desvio padrão de repetitividade.



É um conceito de precisão referente a medições feitas sob condições de reprodutibilidade, isto é:

**mesmo método;**

**operadores diferentes;**

**laboratórios diferentes;**

**equipamentos diferentes;**

**longo período de tempo.**

Embora a reprodutibilidade não seja um componente de validação de método executado por um único laboratório, é considerada importante quando um laboratório busca a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos por meio de **comparação interlaboratorial**.

A partir do desvio padrão obtido sob condições de reprodutibilidade é possível calcular o limite de reprodutibilidade “R”, o qual permite ao analista decidir se a diferença entre os valores da duplicata das amostras analisadas sob condições de reprodutibilidade é significativa.

O limite de repetitividade (r) para um nível de significância de 95%, é dado por:

$$R = 2,8\sqrt{S_R^2}$$

$S_R^2$  = variância de reprodutibilidade associada aos resultados considerados, para cada laboratório.

O cálculo da reprodutibilidade é efetuado para cada nível, separadamente, após **eliminação dos valores dispersos**.

Laboratório	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	Média	s	cv(%)	s <sup>2</sup>	r
1	14,90	14,89	14,92	14,90	14,86	14,86	15,06	<b>14,91</b>	0,066	0,44	0,0044	0,19
2	14,79	14,86	14,99	14,42	14,64	14,98	14,29	<b>14,71</b>	0,272	1,85	0,0741	0,76
3	14,98	15,09	14,52	14,85	14,74	14,87	14,74	<b>14,83</b>	0,185	1,24	0,0341	0,52
4	16,36	15,05	15,27	16,01	15,23	15,03	15,28	<b>15,46</b>	0,514	3,33	0,2645	<b>1,44</b>
5	13,54	14,03	14,23	14,10	14,04	13,70	14,27	<b>13,99</b>	0,270	1,93	0,0731	0,76
6	14,93	14,88	14,89	14,88	14,95	14,88	14,59	<b>14,86</b>	0,121	0,81	0,0147	0,34
7	14,83	14,51	14,67	14,67	14,67	14,67	14,59	<b>14,66</b>	0,097	0,66	0,0094	0,27
8	14,95	14,86	14,85	14,80	14,84	14,79	14,77	<b>14,84</b>	0,060	0,40	0,0036	0,17
9	14,54	14,65	14,76	14,73	14,65	14,69	14,63	<b>14,66</b>	0,072	0,49	0,0052	0,20

Anova: fator único

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4,2951	7	0,6136	22,4109	4E-13	2,2074
Dentro dos grupos	1,3142	48	0,0274			
Total	5,6092	55				

$$r = 2,8 \times \sqrt{s_{dentro}^2}$$

$$r = 2,8 \times \sqrt{0,0274} = 0,46$$

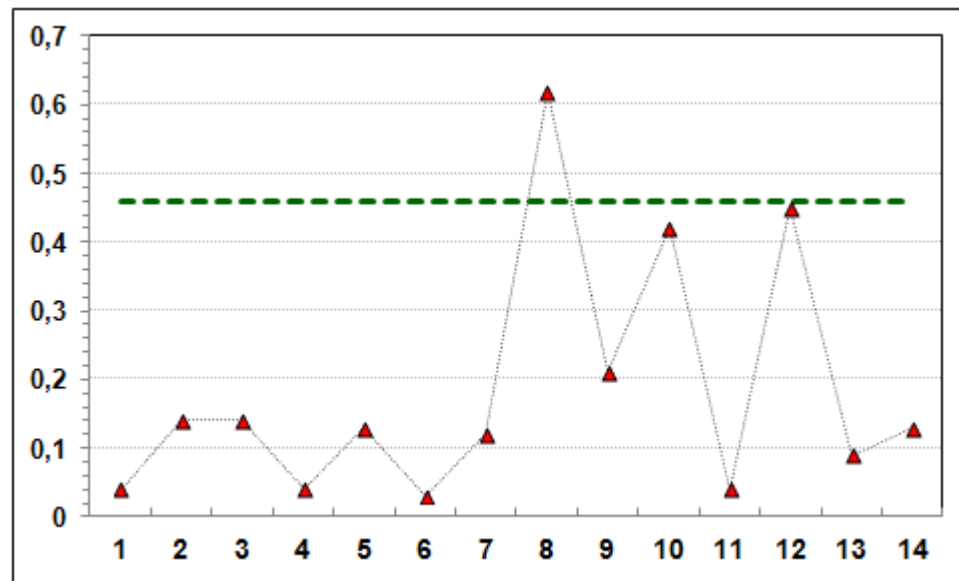
$$s_{Entre}^2 = \frac{QM_{entre} - QM_{dentro}}{n}$$

$$s_{entre}^2 = \frac{0,6136 - 0,0277}{7} = 0,0837$$

$$R = 2,8 \times \sqrt{s_{dentro}^2 + s_{entre}^2}$$

$$R = 2,8 \times \sqrt{0,0274 + 0,0837} = 0,93$$

Laboratório	Método	Resultados		Diferença
		Rep A	Rep B	
<b>A</b>	<b>REPE - KJ</b>			
1	0,46	14,90	14,86	0,04
2	0,46	14,86	14,72	0,14
3	0,46	15,06	14,92	0,14
4	0,46	14,86	14,90	0,04
5	0,46	15,05	14,92	0,13
6	0,46	14,89	14,86	0,03
7	0,46	14,92	15,04	0,12
8	0,46	14,80	15,42	0,62
9	0,46	15,15	15,36	0,21
10	0,46	14,94	15,36	0,42
11	0,46	15,15	15,19	0,04
12	0,46	15,13	15,58	0,45
13	0,46	15,11	15,20	0,09
14	0,46	15,14	15,27	0,13



## cv(%) X Concentração

**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  $RSD_T$  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

É um modelo para prever 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.

É um procedimento amplamente empregado para definir o  $\sigma_p$  em ensaios de proficiência (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:

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

## Variação analítica para análises em duplicatas

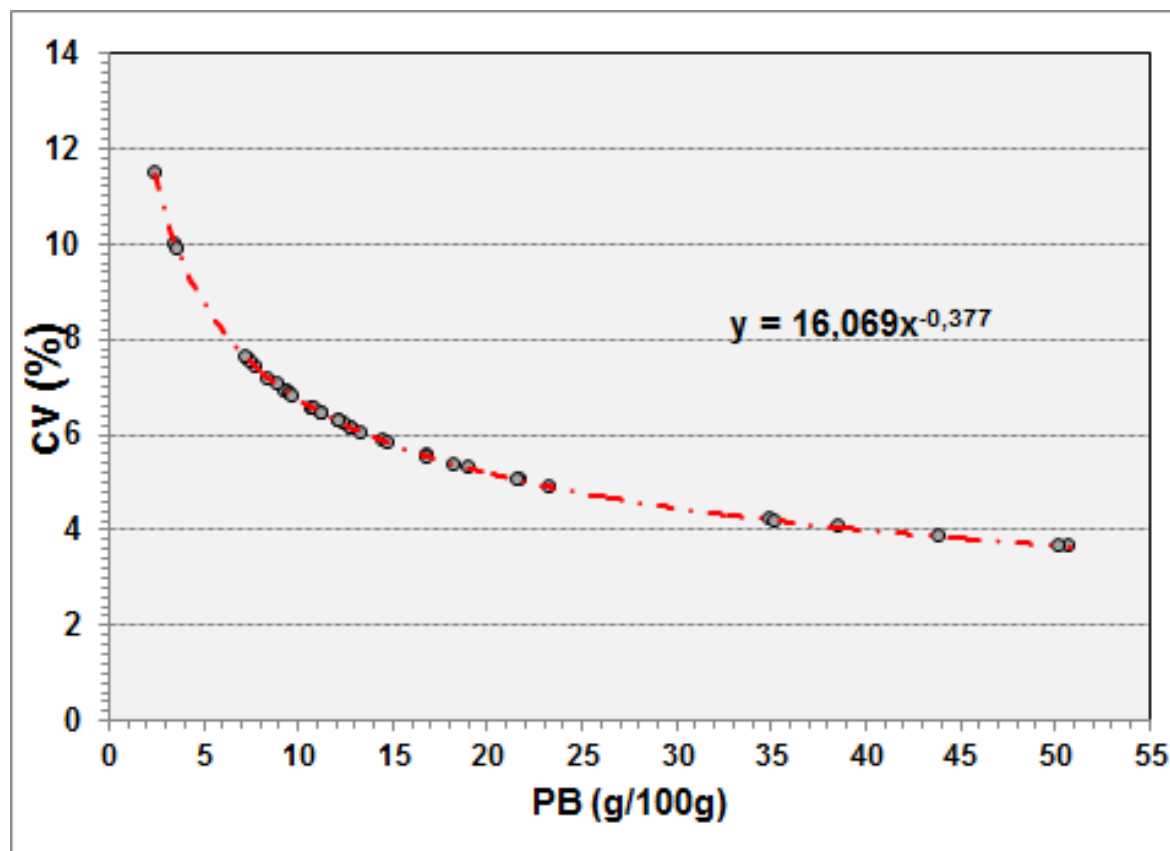
TABLE 1

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.

## Coeficiente de variação X Concentração



Amostras = 40

N = 1662

Labótorios = 42



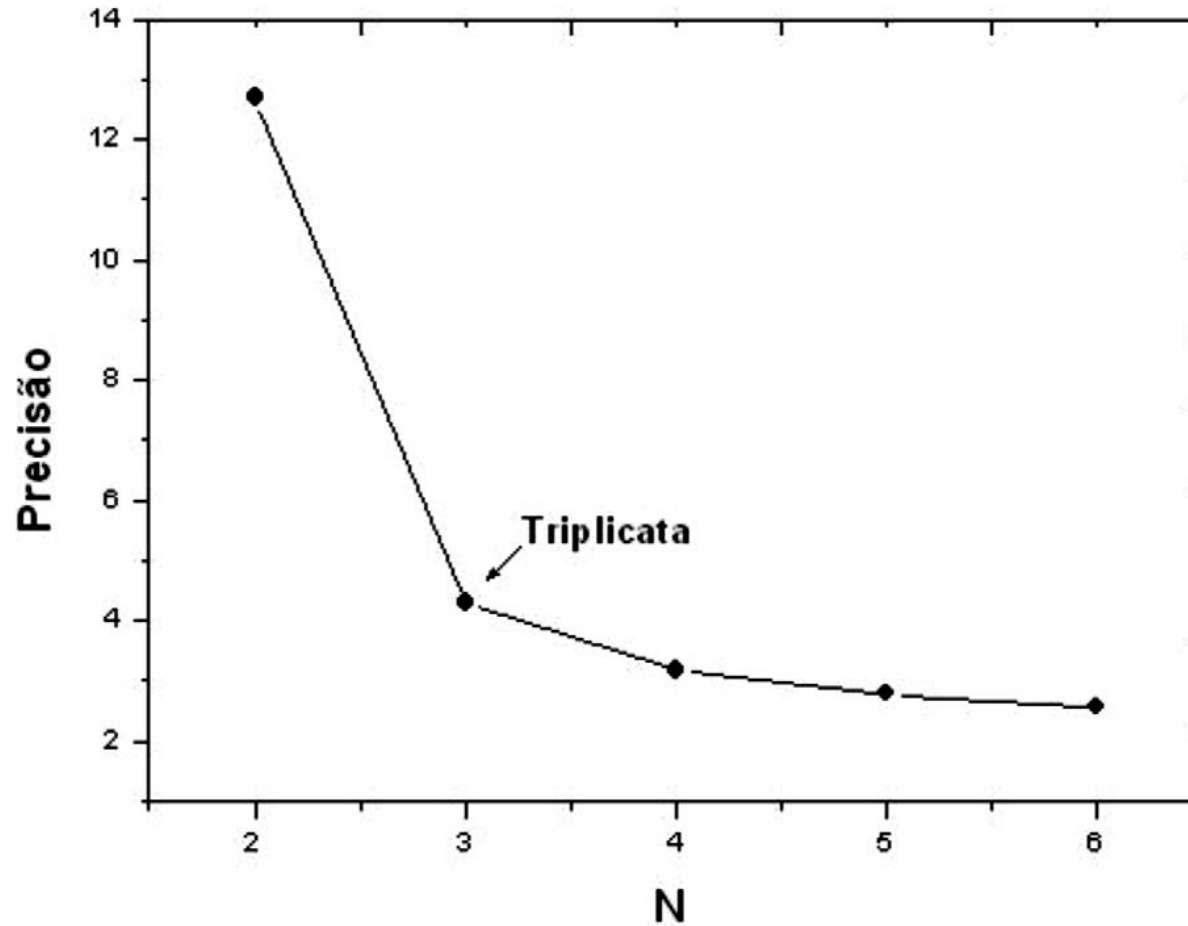


# Por que a recomendação é fazer determinações são feitas em triplicata?

Table A.2 The *t*-distribution

Value of <i>t</i> for a confidence interval of Critical value of $ t $ for <i>P</i> values of number of degrees of freedom	90% 0.10	95% 0.05	98% 0.02	99% 0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

Por que a recomendação é fazer determinações são feitas em triplicata?



**Água Tipo I:** Deve ser usada em métodos de análise que requeiram mínima interferência e máximas precisão e exatidão (absorção atômica, espectrometria de emissão de chama, traços de metais,); preparação de soluções-padrão e de soluções tampão; processos onde a presença de microrganismos deve ser mínima.

## **Água tipo I:**

- deve ser usada no momento em que é produzida;
- não deve ser estocada, pois sua resistividade diminui:
  - ⇒ podendo ocorrer lixiviação de metais do frasco de estocagem e também desenvolvimento e contaminação bacteriana.



**Água Tipo II:** métodos analíticos e processos onde é tolerada a presença de bactérias: reagentes em geral, sistemas de microbiologia e métodos / processos aos quais não é necessário o uso da água tipo I e da água para aplicações especiais.

**Água Tipo III:** para lavagem de vidraria em geral, produção de água de maior grau de pureza e preparação de culturas bacteriológicas.



## PADRÕES DE QUALIDADE DE ÁGUA PARA LABORATÓRIO

PARÂMETRO	TIPO I	TIPO II	TIPO III
Bactérias ( UFC / ml )	$\leq 10$	$\leq 1000$	Não
pH	Não	Não	5 - 8
Resistividade a 25 °C (M $\Omega$ .cm)	$\geq 10$	$\geq 1$	$\geq 0,1$
Condutividade a 25 °C ( $\mu$ S / cm )	$\leq 0,1$	$\leq 1$	$\leq 10$
Si O <sub>2</sub> ( mg / l )	$\leq 0,05$	$\leq 0,1$	$\leq 1$
Sólidos Totais ( mg / l )	$\leq 0,1$	$\leq 1$	$\leq 5$
Carbono orgânico oxidável total	$\leq 0,05$	$\leq 0,2$	$\leq 1$

PARÂMETRO	NCCLS	CAP	ASTM
Resistividade mínima (M $\Omega$ .cm, 25°C)	10,0	10,0	18,0
Condutividade máxima( $\mu$ S/cm, 25°C)	0,1	0,1	0,056
Silicatos, máximo ( mg / l )	0,05	0,05	0,003
Diâmetro máximo de material particulado ( $\mu$ m)	0,2	0,22	0,2
Microorganismos - n°. máximo de unidades formadoras de colônia por mililitro (UFC / ml)	10	10	Tipo I-A: 10/1000 ml Tipo I-B: 10 / 100 ml Tipo I-C: 10 / 10 ml

## Processos de purificação de água

### Comparação de eficiências de remoção de contaminantes

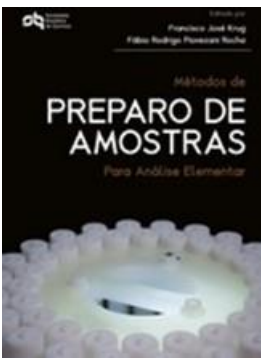
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO	Sólidos dissolvidos ionizados	Gases dissolvidos ionizados	Substâncias Orgânicas Dissolvidas	Material particulado	Bactérias	Pirogênicos
Adsorção com carvão ativado	R	R (*2)	B / E (*3)	R	R	R
Deionização	E	E	R	R	R	R
Destilação	B / E (*1)	R	B	E	E	E
Filtração	R	R	R	E	E	R
Osmose Reversa	B (*7)	R	B	E	E	E
Oxidação Ultravioleta	R	R	B / E (*5)	R	B (*6)	R
Ultrafiltração	R	R	B (*4)	E	E	B / E

E = EXCELENTE (remoção total ou quase total); B = BOM (remoção de quantidades apreciáveis); R = RUIM (pouca ou nenhuma remoção)

Em química analítica o resultado final da análise deverá levar em consideração o valor do branco.

O branco analítico é a solução resultante de todas as etapas do procedimento analítico na ausência da amostra.

<b>amostra</b>	$m_{am} \pm s_{am}$	<b>55,5 ± 0,3</b>
<b>branco</b>	$m_{br} \pm s_{br}$	<b>11,0 ± 5,0</b>
<b>amostra - branco</b>	$m_{am} - m_{br} \pm (s_{am}^2 + s_{br}^2)^{1/2}$	<b>44,5 ± 5,1</b>

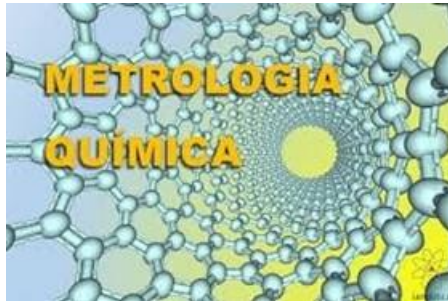


Métodos de preparo de amostras para análise elementar - 2016  
Editado por: Francisco José Krug e Fábio Rodrigo Piovezani Rocha



## Evitar contaminação de 3 fontes primárias:

- Qualidade do ar do laboratório
- Pureza dos reagentes, incluído a água
- Qualidade dos materiais, equipamentos e acessórios



## CONTAMINAÇÃO PELO AR

	Al	Ca	Fe	K	Pb	Zn
Ar não filtrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ pó)	3000	2700	3200	8000	2150	1600
Ar filtrado ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		<0,004	<0,006	<0,004	<0,04	<0,02
Fumaça de cigarro ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			7			10
Cosméticos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		60000	1100	250		35000
suor ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )		4-10	1	350	0,1-3	1
Pele ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1-2	250	10	3000		6-20
Cabelo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4-30	3200	5-70	900	3-70	450



Métodos de preparo de amostras para análise elementar - 2016  
 Editado por: Francisco José Krug e Fábio Rodrigo Piovezani Rocha



# Impurezas residuais em diferentes ácidos.

## Dados em ng/ml

(Tschöpel et al, Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 1-14, 1980)

	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Pb</b>	<b>Mg</b>	<b>Zn</b>
H <sub>2</sub> O	0,01	0,04	0,32	<0,05	0,02	<0,02	<0,04
HCl 10 M "subboiling"	0,01	0,07	0,6	0,07	0,05	0,20	0,2
HCl 10 M Suprapur	0,03	0,2	11	0,8	0,13	0,5	0,3
HCl 12 M p.a.	0,1	1,0	100	10	0,5	14	8,0
HNO <sub>3</sub> 15 M "subboiling"	0,001	0,25	0,2	<0,005	<0,002	0,15	0,04
HNO <sub>3</sub> 15 M Suprapur	0,06	3,0	14	18	0,7	1,5	5,0
HNO <sub>3</sub> 15 M p.a.	0,1	2,0	25	10	0,5	22	3,0
HF 54% "subboiling"	0,01	0,5	1,2	2,0	0,5	1,5	1,0
HF 40% Suprapur	0,01	0,1	3,0	1,0	3,0	2,0	1,3
HF 54% p.a.	0,06	2,0	100	5,0	4,0	3,0	5,0

Métodos de preparo de amostras para análise elementar - 2016

Editado por: Francisco José Krug e Fábio Rodrigo Piovezani Rocha



# Impurezas em diferentes materiais (ng/g).

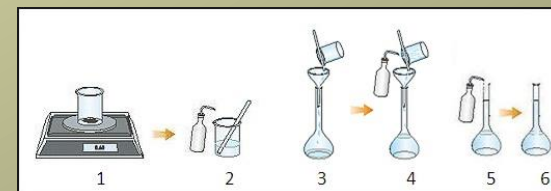
Adaptado de Tolg e Tschöpel, Anal. Sci. 3(1987) 199-208.

Elemento	Carbono Vítreo	PTFE Teflon	Quartzo Heralux	Quartzo Suprasil	Vidro Borossilicato
B	100	-	100	10	principal
Na	350	25000	1000	10	principal
Mg	100	-	100	100	$6 \times 10^5$
Al	6000	-	30000	100	principal
Si	85000	-	principal	principal	principal
K	80000	-	800-3000	100	$10^6$
Ti	12000	-	800	100	3000
Cr	80	30	5	3	3000
Mn	100	-	10	10	6000
Fe	2000	10	800	200	$2 \times 10^5$

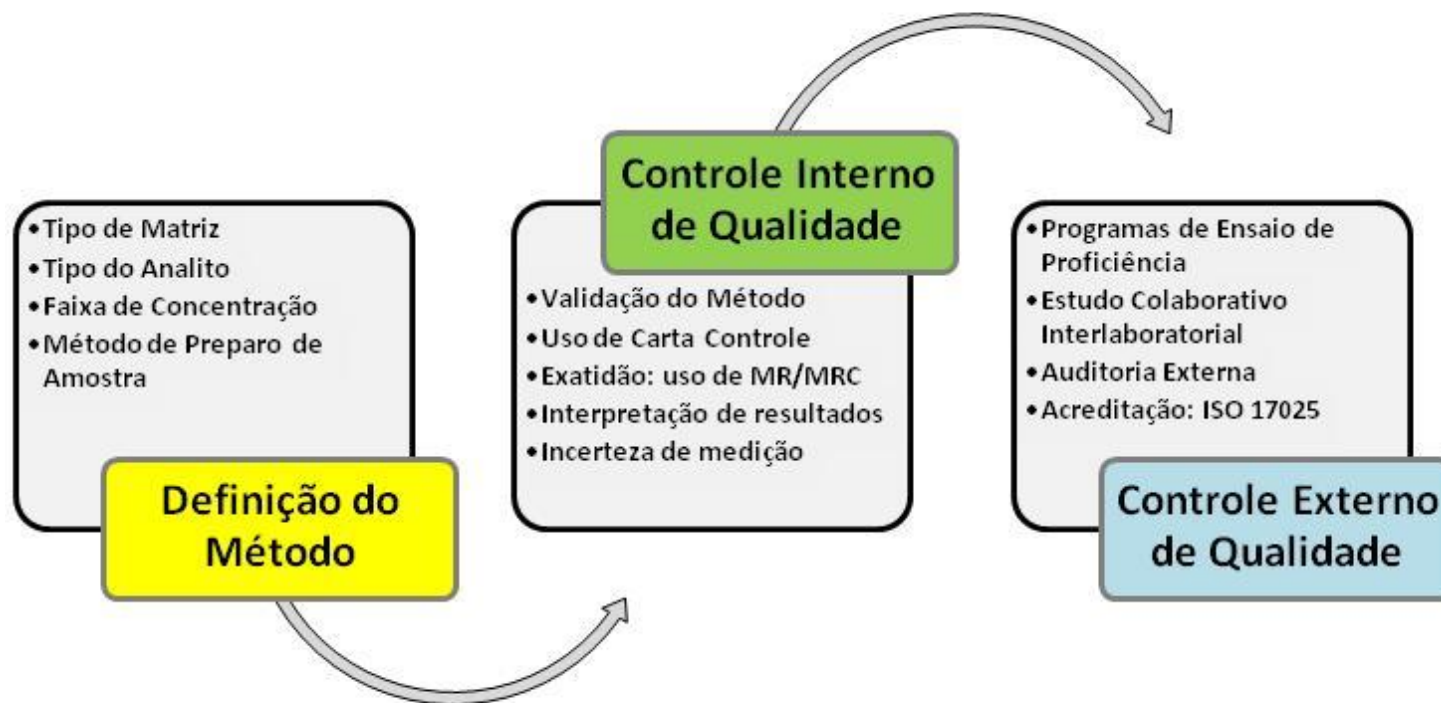


Métodos de preparo de amostras para análise elementar - 2016  
Editado por: Francisco José Krug e Fábio Rodrigo Piovezani Rocha

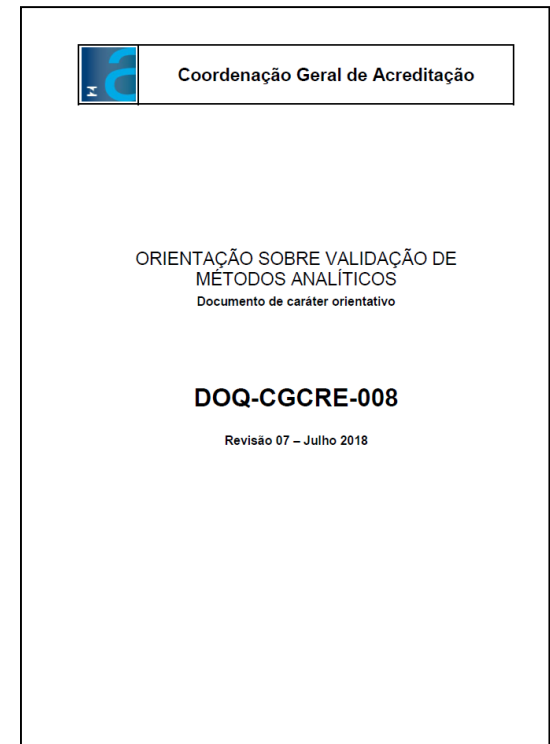
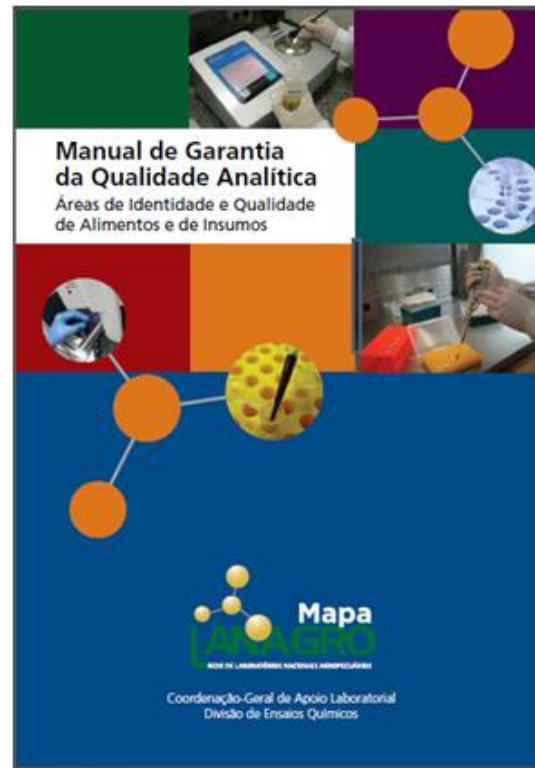
- **Cálculo das concentrações**
- **Padronização**
- **Marcas confiáveis dos reagentes**
- **Grau analítico**
- **Padrão analítico**
- **Armazenamento de soluções analíticas**
- **Tempo de armazenamento**
- **Rotulagem**
- **Segurança no manuseio de ácido e bases fortes**



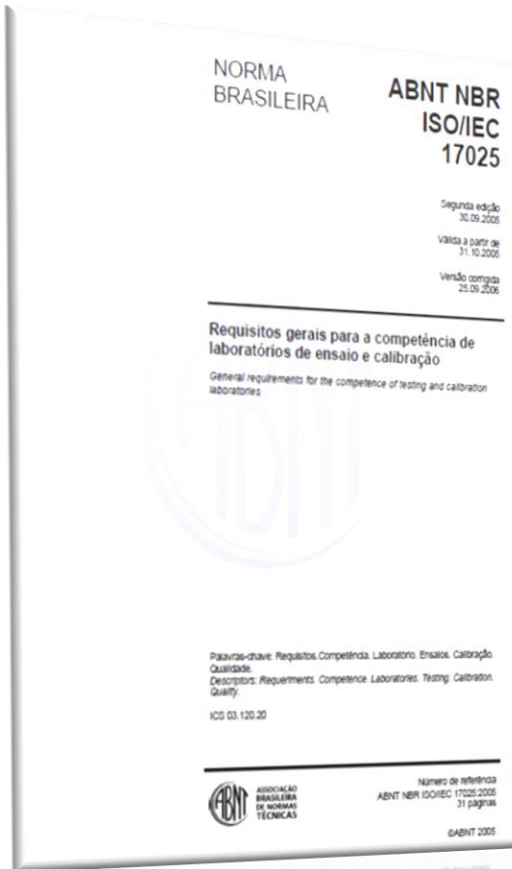
- Escolha da balança adequada
- Calibração da balança
- Verificação periódica da calibração
- Local de instalação da balança
- Cuidado com contaminação durante a pesagem
- Verificar estabilidade da balança



# USO DE MÉTODOS VALIDADOS







## Requisitos da direção

- Sistema de gestão
- Atendimento ao cliente
- Ação corretiva
- Ação preventiva
- Controle de registros
- Auditorias internas

## Requisitos técnicos

- Métodos de ensaio e calibração
- Validação de métodos
- Rastreabilidade de medição
- Padrões de referência e materiais de referência
- Amostragem
- Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração

GUIA

ABNT  
ISO  
GUIA 34

Segunda edição  
04.09.2012

Requisitos gerais para a competência  
de produtores de material de referência

General requirements for the competence of reference material producers

ICS 03.120.10; 71.040.30

ISO 9796-1



ASSOCIAÇÃO  
BRASILEIRA  
DE NORMAS  
TÉCNICAS

Número de  
ABNT ISO GUIA

© ISO 2009 - ©

© ISO 2009 - ©



ASSOCIAÇÃO  
BRASILEIRA  
DE NORMAS  
TÉCNICAS

Número de  
ABNT ISO GUIA

© ISO 2009 - ©

**5.4.4 Métodos não normalizados**

**5.4.5 Validação de métodos**

**5.6 Rastreabilidade de medição**

**5.6.2.1 Calibração**

**5.9 Garantia da qualidade de resultados  
de ensaio e calibração**

GUIDE 80

First edition  
2014-08-15

Guidance for the in-house preparation  
of quality control materials (QCMs)

Lignes directrices pour la préparation interne des matériaux de  
référence utilisés pour le contrôle qualité



Published by  
ISO 2014  
Copyright © ISO 2014  
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and recording, and by any information storage and retrieval system, without permission in writing from ISO.

Reference number  
ISO GUIDE 80:2014(E)

© ISO 2014



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



A Embrapa | Soluções Tecnológicas | Biblioteca | Projetos | Cursos e E

Soluções Tecnológicas / Busca de Soluções Tecnológicas / Materiais de referência certificados para a

## Soluções tecnológicas

**Materiais de referência certificados para análise suplemento mineral, tecido animal, solo, fosfato forrageiras**

Tweetar Compartilhar 0 G+



Foto: NOGUEIRA, Ana Rita de Araujo

Materiais de referência são produtos segurança dos resultados de análise plantas e fertilizantes. São empregad equipamentos laboratoriais, validaçãc acompanhamento e avaliação de ope de qualidade dos resultados de análi: Pecuária Sudeste disponibiliza os seg *Brachiaria brizantha* cv Marandú, sup solo arenoso, tecido animal (fígado b

Para solicitar o material de referência <http://www2.cppse.embrapa.br/materi>

Esta solução tecnológica foi desenvolvida pela Embrapa em parceria com outr

Serviço: Análise Ano de Lançamento: 2013

Bioma: Amazônia, Cerrado, Mata Atlântica, Caatinga, Pampa, Pantanal

Onde Encontrar: Embrapa Pecuária Sudeste  
Rod. Washington Luiz, km 234 - Caixa Postal 339 - CEP 13560-970 - São Carlo  
Telefone: (16)3411-5600 - Fax: (16)3361-5754  
<http://www.embrapa.br/pecuaria-sudeste>

Acesse: <http://www2.cppse.embrapa.br/materiaisdereferencia/>



CNPJ: \*

Empresa: \*  
Endereço: \*  
Município: \* AC  
Responsável: \*  
Telefone: \*  
E-mail: \*

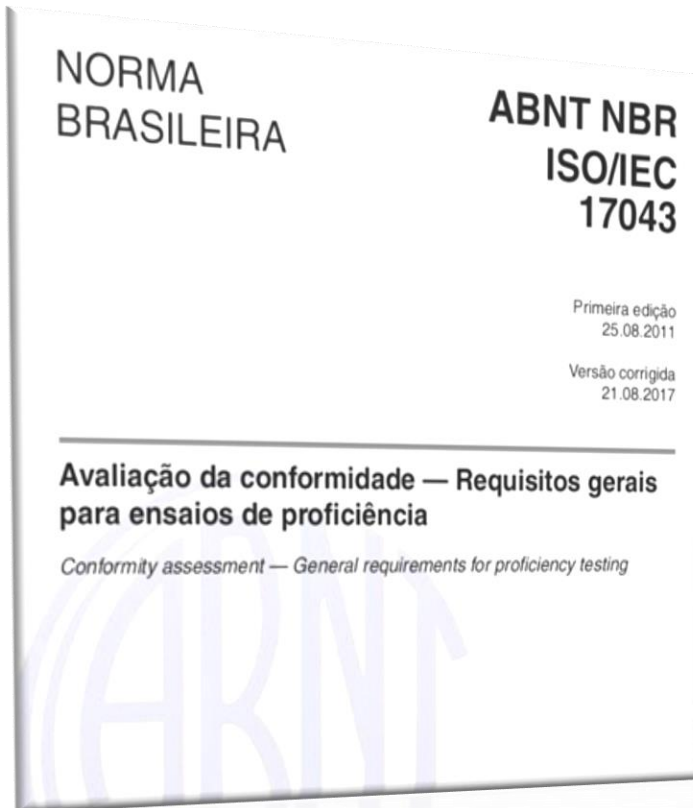
Material de referência de *Brachiaria brizantha* cv Marandú  
Material de referência de suplemento mineral para bovinos

Material de referência de Solo  
Material de referência de Fígado Bovino  
Material de referência de Fosfato de Rocha

[Enviar cadastro](#)

<http://www2.cppse.embrapa.br/materiaisdereferencia/>

<https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/1263/materiais-de-referencia-certificados-para-analise-laboratorial-de-suplemento-mineral-tecido-animal-solo-fosfato-de-rocha-e-forrageiras>



- 4.4 Análise crítica de pedidos, propostas e contratos**
- 4.15 Análise crítica pela direção**
- 5.9 Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração**

# Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal

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

This EPTIS database entry

*was entered/updated* 12 December 2011  
*on*

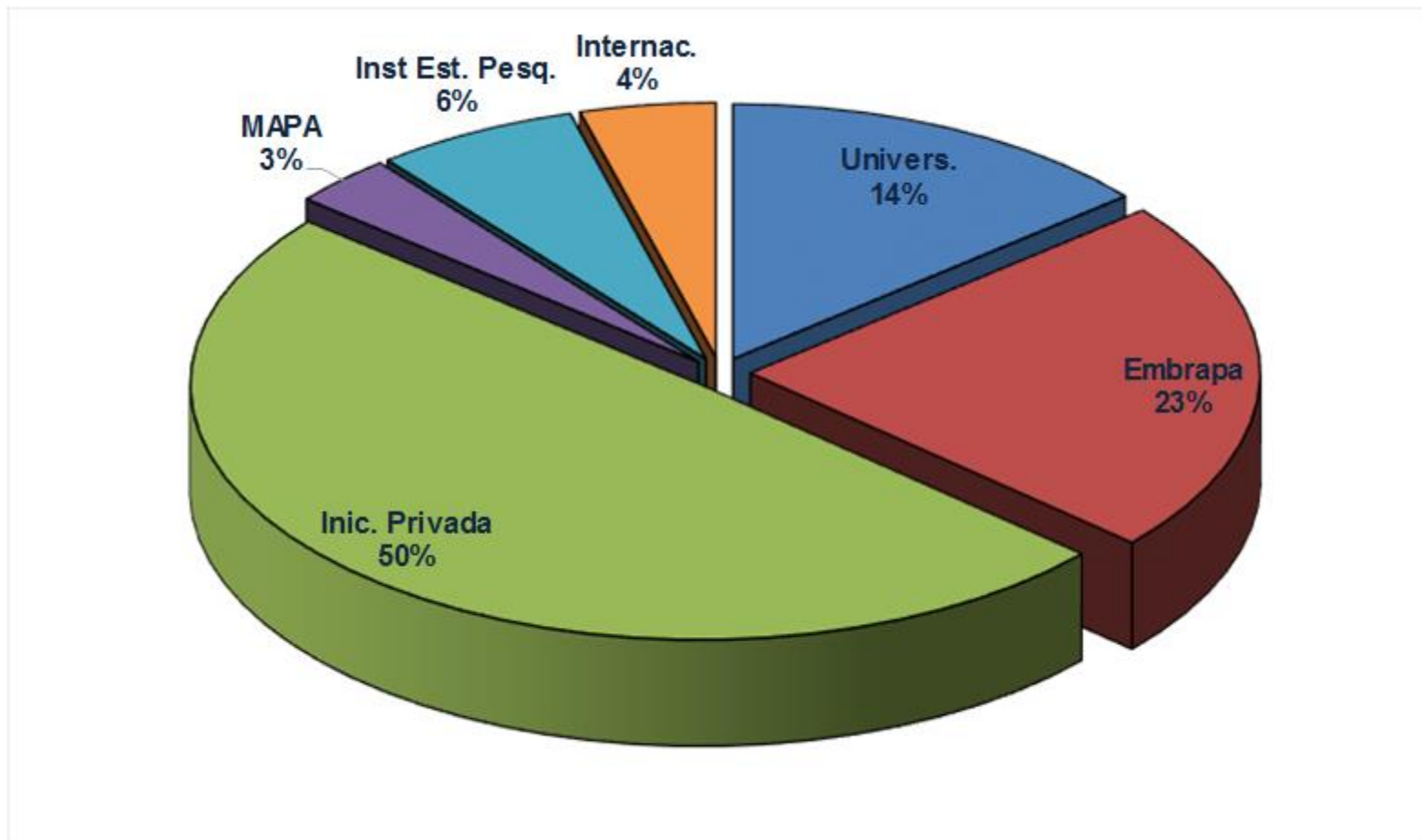
Contact details of the PT provider

*Table of contact details*

Provider	Contact person
EMBRAPA Pecuária Sudeste Rodovia Washington Luiz, km 234 São Carlos 13560-970 Brazil  <i>Tel.:</i> +55-16-3411-5600 <i>Fax:</i> +55-16-3361-5754 <i>Web:</i> <a href="http://www.cppse.embrapa.br">http://www.cppse.embrapa.br</a>	Gilberto Batista de Souza  <i>Tel.:</i> +55-16-3411-5671 <i>Fax:</i> +55-16-3361-5754 <i>Email:</i> <a href="mailto:gilberto@cppse.embrapa.br">gilberto@cppse.embrapa.br</a>

# Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal

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

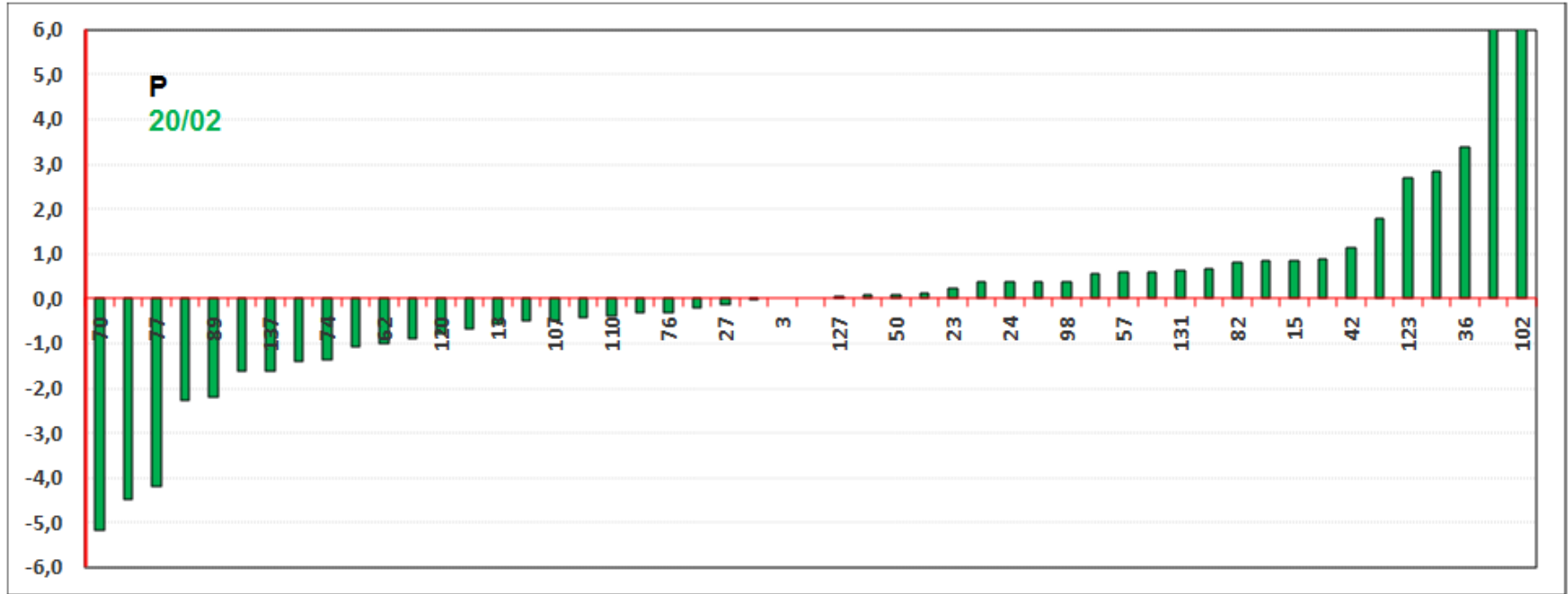


20 ANO = 2017

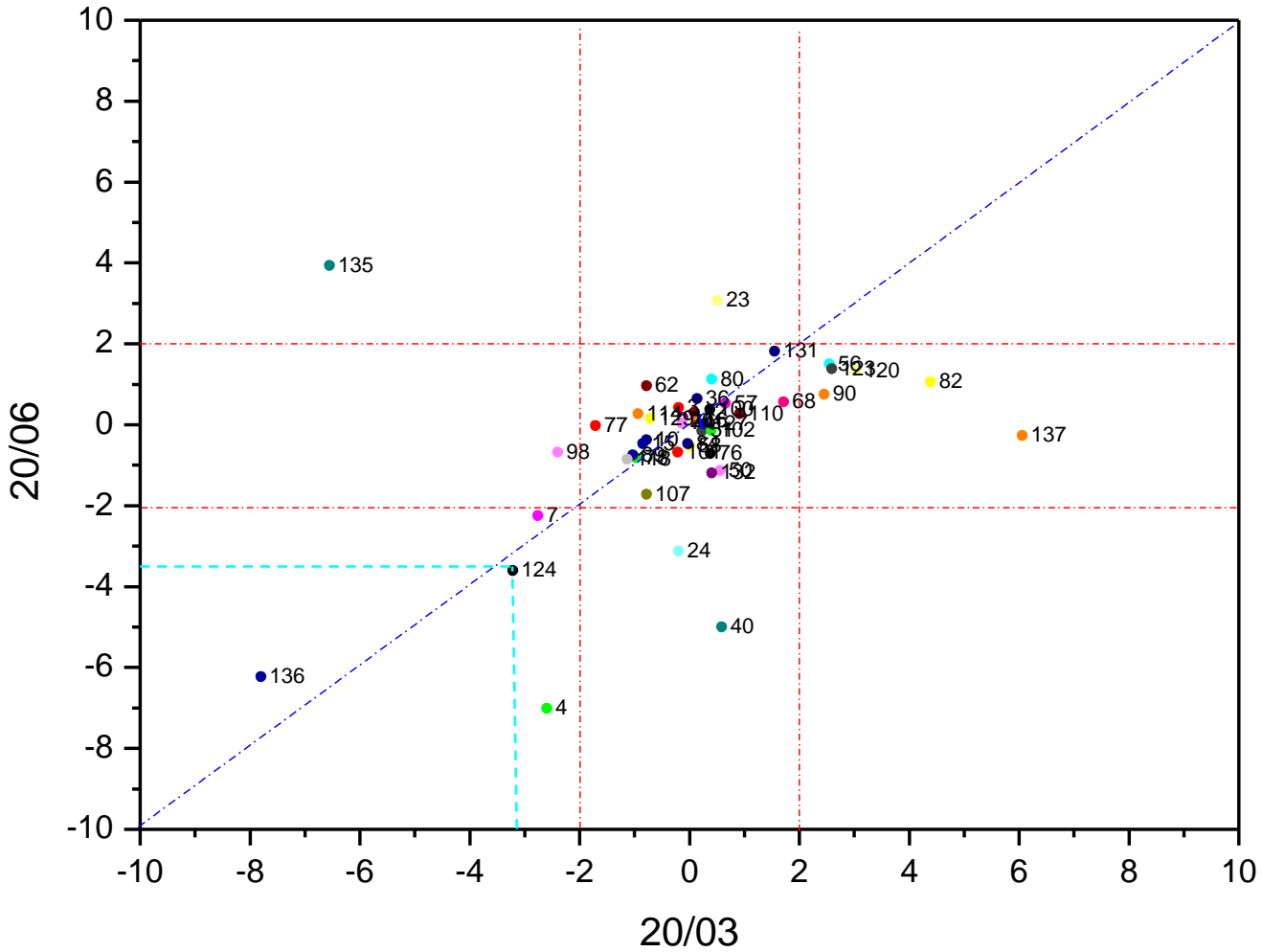


Participantes: 138 laboratórios

# Desempenho pelo Escore z (z-score)



# Identificação de tipos de erros

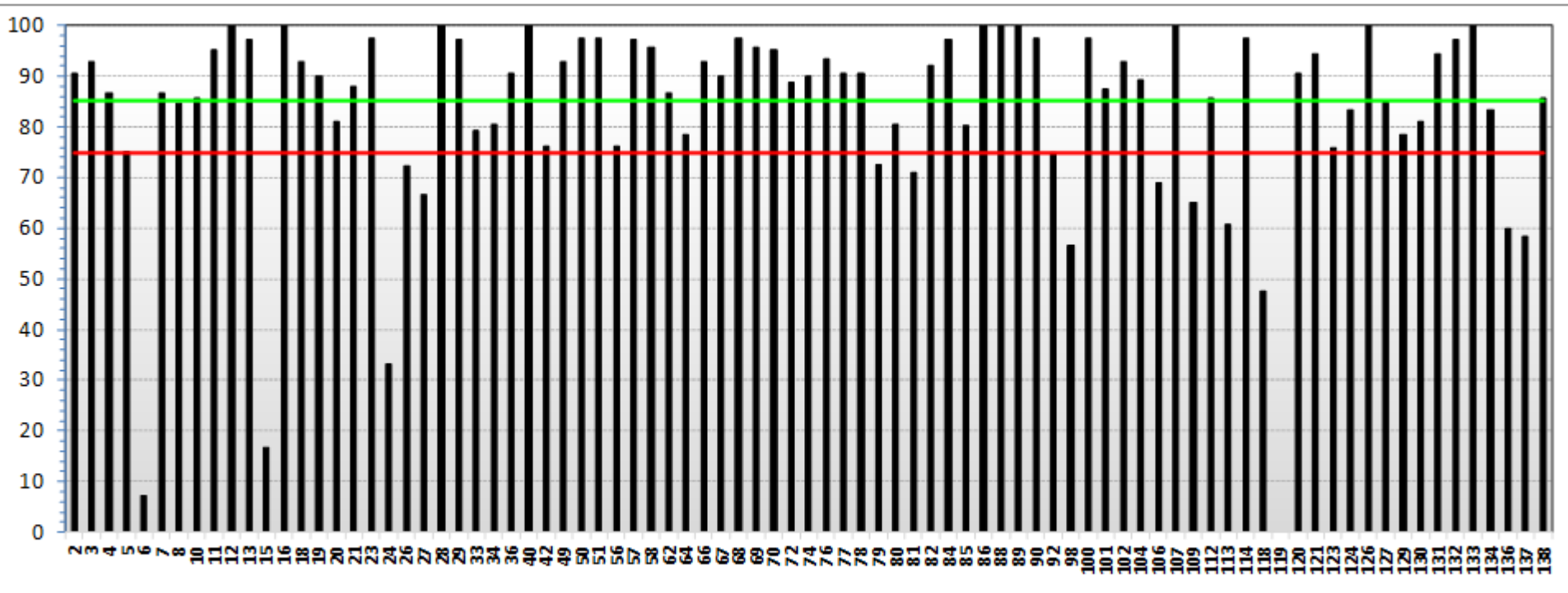




# Índices de Desempenho

GA: MS, PB, FDN, FDA, FB, MM e EE

Forrageiras e Concentrados



Questionnaire for inclusion of a  
PT scheme in the EPTIS database

## Contact details

### Your organization

1.1	Organization name	C.B.O - Comércio de produtos bromatológicos e serviços analíticos Ltda -EPP
1.2	Address	Street or mail box: Rua Waldemar José Strazzacappa, nº 272, Jardim Indianópolis, Campinas, São Paulo.  Postal code / town: 13050-151
1.3	Phone	19-32298886
1.4	Fax	
1.5	Web	<a href="http://www.analiselaboratorial.com.br/">http://www.analiselaboratorial.com.br/</a>

### Contact person for this PT scheme

1.6	Contact person name	Oneida Francisca de Vasconcelos Vieira
1.7	Phone	19-32298886
1.8	Fax	
1.9	E-mail	administrativo@cboanalise.com.br

## Comparação dos resultados Métodos Referência x NIRS

### Amostra de Farinha de Carne

Valores designados – FARINHA DE CARNE										
Parâmetros	UM		PB		EE		MM		Ca	
	MR	NIRS	MR	NIRS	MR	NIRS	MR	NIRS	MR	NIRS
$X$	6,45	6,66	42,85	43,53	8,81	9,40	40,54	38,80	13,65	14,57
$\sigma$	0,33	0,42	0,99	2,24	0,49	0,59	0,23	1,23	1,38	1,37

Um das propriedades mais importantes de um método analítico é que ele deve ser **isento de erros sistemáticos**, isto é, o valor calculado pelo método deve ser o valor real.

Entretanto, **erros aleatórios** fazem com que o valor medido raramente seja exatamente igual ao valor real.

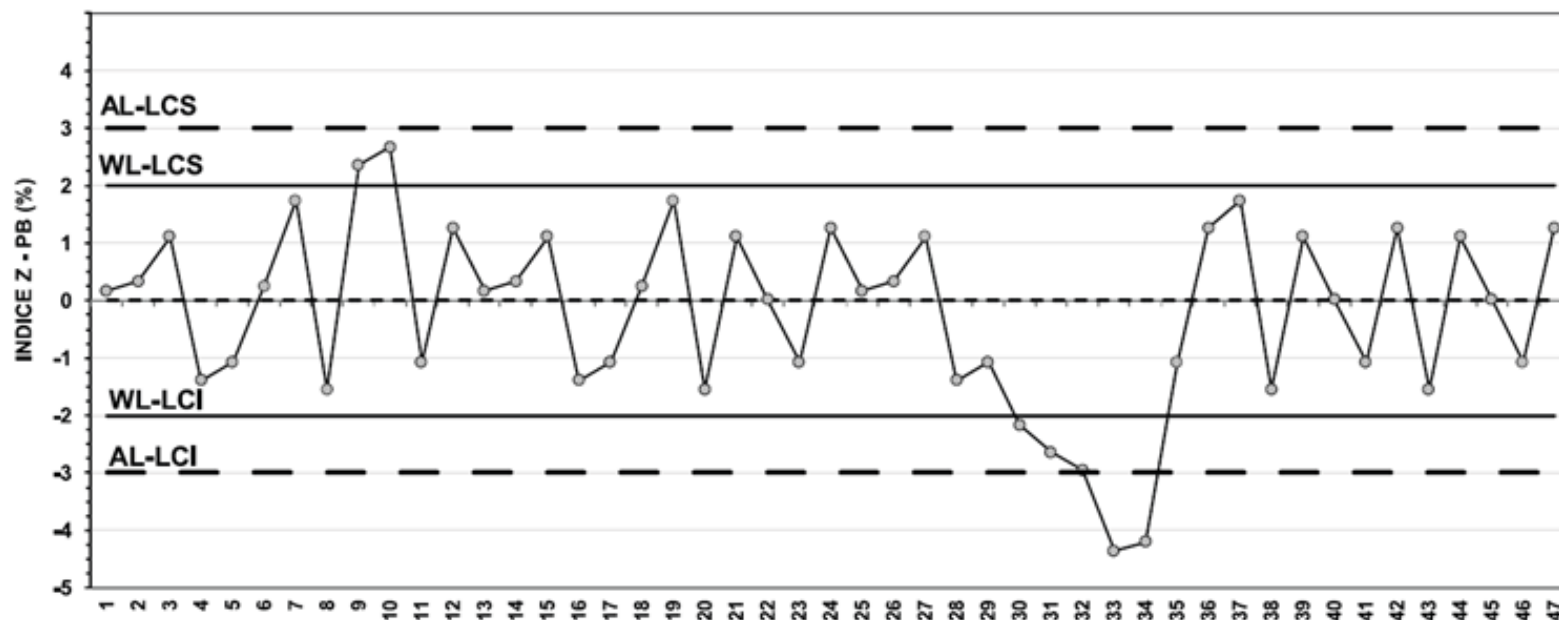
Para decidir se a diferença entre o valor medido e o valor padrão pode ser atribuído a estes erros aleatórios, um teste estatístico, conhecido como teste de significância, pode ser empregado.

❖ **Testes estatístico para decidir se existe diferença significativa entre o valor medido e o valor padrão.**

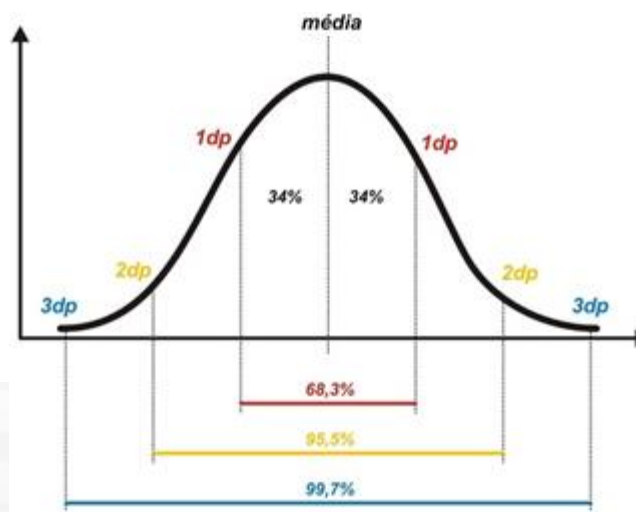


**Ferramentas importantes para validação de resultados**

- **Verificar se um resultado individual, no conjunto de resultados, pode ser considerado discrepante (Outlier)**
- **Verificar se existe diferença estatisticamente significativa entre a Média de valores experimentais com um valor considerado verdadeiro**
- **Se há ou não diferenças estatisticamente significativas, na precisão dos resultados de dois conjuntos de valores**
- **Se um valor médio de um conjunto de resultados é significativamente diferente de um outro valor médio obtido**



Linhas de alerta: WL-LCI e WL-LCS; Linhas de ação: AL-LCI e AL-LCS; LCI: Limite de confiança inferior; LCS: Limite de confiança superior



Denominação	kg	mg
População	10.000	$1 \times 10^{10}$
Amostra total	1	$1 \times 10^6$
Amostra quart.	0,25	$2,5 \times 10^5$
Amostra analít.	$5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^2$
Amostra diluída 100x	$5 \times 10^{-6}$ / mL	5 / mL
Amostra chega detector	$2,5 \times 10^{-7}$	0,25
DILUIÇÃO	$4 \times 10^{10}$ vezes	$4 \times 10^{10}$ vezes
Analito (1%)	$2,5 \times 10^{-9}$	$2,5 \times 10^{-3}$

## Concentração x Tempo



$$1 \text{ ppb} = 1 \mu\text{g} / \text{kg} = 10^{-6} \text{ g} / 10^3 \text{ g} = 10^{-9} \text{ g} / 1 \text{ g} = 1 \text{ ng} / \text{g}$$

$$1 \text{ s em } 10^9 \text{ s} \rightarrow 1 \text{ s em } 31,7 \text{ anos}$$



# CURSO EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E TÉCNICAS DE MODELAMENTO MULTIVARIADO



## Programa

**07 de novembro de 2018 – Quarta feira**

**Manhã: 10h - 12h - Tarde: 14h - 18h**

Conteúdo: Fundamentos da espectroscopia; Espectroscopia Vibracional; Aspectos históricos; Osciladores harmônicos e anarmônicos; Tutorial - Absorção da radiação IV e NIR; Instrumentação espectrofotométrica para a região NIR; Instrumentos portáteis; Instrumentos com transformada de Fourier (FTNIR); Comparação e critérios de avaliação de Espectrofotômetros NIR; Técnicas de medidas espectrais no infravermelho próximo; Espectros de transmitância, absorbância e reflectância difusa

**08 de novembro de 2018 – Quinta feira**

**Manhã: 8h - 12h - Tarde: 14h - 18h**

Conteúdo: Teoria: Dados Multivariados: Relevância do tratamento de dados multivariados; Dados contínuos e discretos; Pré-tratamento de dados com ênfase em dados espectrais (NIR); Prática: Pré-tratamentos de dados espectrais. Teoria: Análise qualitativa de dados multivariados: PCA - Análise de Componentes Principais; Scores, Loadings - Interpretação dos Resultados de PCA; Seleção de amostras; Prática: Construção de modelos PCA baseados em dados NIR; Uso dos resultados da Análise de Componentes Principais; Interpretação de conjuntos de dados reais.

**09 de novembro de 2018 – Sexta feira**

**Manhã: 8h - 12h - Tarde: 14h - 16h**

Conteúdo: Teoria: Técnicas de Calibração Multivariadas (MLR, PCR e PLS); A importância dos dados de referência; Validação de modelos multivariados; Prática: Construção passo-a-passo de modelos de regressão multivariados baseados em NIR. Validação de modelos multivariados.

**Palestrante: Prof Dr. Célio Pasquini - IQ/Unicamp**

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Campinas (1978) mestre em Química pela Universidade Estadual de Campinas (1981) doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas (1984) e pós-doutorado pelo King's College - London, Inglaterra (1986). Atualmente é professor titular da Universidade Estadual de Campinas. Coordena o Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA). Atua na área de Química, com ênfase em Química Analítica, principalmente nos seguintes temas: análise por injeção em fluxo, análise em fluxo monossegmentado, análise multivariada, espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS), espectroscopia terahertz no domínio do tempo (THz-TD) e desenvolvimento de instrumentação analítica.

## CONTATOS

Gilberto Batista de Souza  
Embrapa Pecuária Sudeste  
[gilberto.souza@embrapa.br](mailto:gilberto.souza@embrapa.br) | (16) 3411-5671

Maria Lúcia Ferreira Simeone  
Embrapa Milho e Sorgo  
[marialucia.simeone@embrapa.br](mailto:marialucia.simeone@embrapa.br) | (31) 3027-1291

## LOCAL

Embrapa Pecuária Sudeste,  
Rod. Washington Luís km 234 - São Carlos, SP

APOIO



PATROCÍNIO



MINISTÉRIO DA  
AGRICULTURA, PECUÁRIA  
E ABASTECIMENTO



# Obrigado

---

[gilberto.souza@embrapa.br](mailto:gilberto.souza@embrapa.br)



MINISTÉRIO DA  
AGRICULTURA, PECUÁRIA  
E ABASTECIMENTO

