

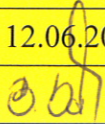
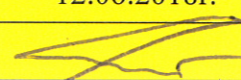
P4-07

Charakterystyka metod badawczych

Procedura SZJ

Egzemplarz nr 0.....

aktualizowany / nieaktualizowany

	Opracował	Sprawdził	Zatwierdził
Imię i nazwisko	Beata Szambora	Robert Czora	Agata Świdorska-Ostapiak
Data	12.06.2018r.	12.06.2018r.	13.06.2018r.
Podpis			

Nowa Sól, czerwiec 2018

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 2 z 13

1. CEL PROCEDURY

Celem niniejszej procedury jest określenie zasad postępowania w przypadku prowadzenia charakterystyki metod badawczych.

2. PRZEDMIOT I ZAKRES

Niniejsza procedura jest obowiązująca w Laboratorium Miejskiego Zakładu Gospodarki Komunalnej Sp. z o.o. w Nowej Soli.

Przedmiotem procedury są zasady i tryb postępowania przy charakterystyce metod badań, w celu potwierdzenia, że metody są właściwe do zamierzonego zastosowania.

3. ODPOWIEDZIALNOŚĆ

Odpowiedzialnymi za przestrzeganie procedury są osoby zatrudnione na danym stanowisku pracy w Laboratorium zgodnie z zakresem obowiązków. Nadzór nad przestrzeganiem procedury sprawuje Kierownik Laboratorium.

4. DEFINICJE I OKREŚLENIA

Brak

5. TRYB POSTĘPOWANIA

5.1. Możliwości metody można określić następującymi technikami lub ich kombinacją:

- wzorcowanie przy wykorzystaniu wzorców odniesienia lub materiałów odniesienia,
- porównywanie wyników uzyskanych innymi metodami,
- porównywanie międzylaboratoryjne,
- systematyczna ocena czynników wpływających na wynik,
- ocena niepewności wyników oparta na naukowym rozumieniu teoretycznych podstaw metody i praktycznym doświadczeniu.

5.2. Cechy charakterystyczne walidacji i sprawdzania metod badawczych

5.2.1. Granica wykrywalności i granica oznaczalności

Za granicę wykrywalności należy uważać najmniejsze stężenie analitu, któremu odpowiada sygnał różniący się statystycznie od sygnału ślepej próby, natomiast za granicę oznaczalności uznaje się najmniejsze stężenie, które można oznaczyć daną metodą.

Sposób wyznaczania:

Należy wykonać analizę co najmniej 10 niezależnych próbek ślepych mierzonych każda jednokrotnie; obliczyć odchylenie standardowe wartości otrzymanych dla próbek ślepych.

Granice wykrywalności wyraża się jako stężenie substancji analizowanej odpowiadające średniej wartości ślepej próby pomnożonej przez pięć odchyżeń standardowych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 07 grudnia 2017r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U z 11.12.2017r., poz.2294).

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 3 z 13

Granice oznaczalności (GO) określa się w oparciu o 10 oznaczeń próbki ślepej i wyznacza wg wzorów:

$$GO = \bar{x} + d \cdot s \quad GO = \bar{x} + 6 \cdot s \quad \text{lub} \quad GO = 6 \cdot s \cdot \frac{1}{b}$$

gdzie:

$\bar{x}$ – średnia arytmetyczna

d – wartość stała, d = 6 dla granicy oznaczalności

s - odchylenie standardowe

b - współczynnik nachylenia krzywej wzorcowej

W Tabeli 1 przedstawiono wartości akceptowalnej granicy wykrywalności w zależności od zastosowanej metody badawczej wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 07 grudnia 2017r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U z 11.12.2017r., poz.2294).

Tabela 1. Akceptowalna wartość granicy wykrywalności

Lp.	Badany parametr	Akceptowalna wartość granicy wykrywalności
1	amonowy jon	< 10 %
2	azotany	< 10 %
3	azotyny	< 10 %
4	barwa	< 10 %
5	chlorki	< 10 %
6	fosfor całkowity	< 10 %
7	mangan	< 10 %
8	mętność	< 25 %
9	żelazo	< 10 %
10	przewodność elektryczna	< 10 %

5.2.2.Precyzja

Pojęcie precyzji obejmuje dwa bardziej szczegółowe pojęcia: powtarzalność i odtwarzalność.

Powtarzalność

Precyzja powtarzalności określa stopień zgodności pomiędzy wynikami powtarzanych badań.

Sposób wyznaczania

Powtarzalność wyznaczana jest na podstawie pomiarów przeprowadzanych w jednakowych warunkach, tzn. w jednym czasie, przez jednego analityka, za pomocą tego samego przyrządu, w ramach tej samej kalibracji.

Odtwarzalność

Precyzja odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej (precyzja pośrednia) określa stopień zgodności pomiędzy wynikami odtwarzanych badań.

Sposób wyznaczania

Odtwarzalność określa się na podstawie pomiarów wykonanych w różnych warunkach, tzn. w odstępach czasu, przez różnych analityków.

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 4 z 13

Precyzję (zarówno powtarzalność jak i odtwarzalność), podaje się jako względne odchylenie standardowe wyrażone w procentach.

Przyjmuje się, że wartość precyzji powinna być tak niska jak to tylko możliwe.

Precyzja metody zależy od stężenia badanego składnika (co powinno być uwzględnione w dokumentacji charakterystyki metody).

W Tabeli 2 przedstawiono wartości akceptowalnej precyzji (powtarzalności i odtwarzalności) w zależności od zastosowanej metody badawczej wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 07 grudnia 2017r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U z 11.12.2017r., poz.2294).

Tabela 2. Akceptowalna wartość precyzji

Lp.	Badany parametr	Akceptowalna wartość precyzji
1	amonowy jon	< 10 %
2	azotany	< 10 %
3	azotyny	< 10 %
4	barwa	< 10 %
5	chlorki	< 10 %
6	fosfor całkowity	< 10 %
7	mangan	< 10 %
8	mętność	< 25 %
9	żelazo	< 10 %
10	przewodność elektryczna	< 10 %

5.2.3. Poprawność

Wyraża ona, jak blisko wartości prawdziwej znajduje się średnia wartość szeregu wyników.

Jest stopniem zgodności między wynikiem i wartością prawdziwą mierzonej wielkości.

Poprawność jest liczbowo określana wielkością błędu bezwzględnego lub względnego.

Sposób wyznaczania

Należy wykonać analizy w co najmniej 10 powtórzeniach materiału odniesienia za pomocą danej metody. Średnią wartość próbek ślepych należy odjąć od średniej wartości analitu materiału odniesienia. W ten sposób uzyskiwana jest miara wartości błędu bezwzględnego metody.

Metoda poprawna to taka, która daje wyniki bliskie wartości prawdziwej.

W Tabeli 3 przedstawiono wartości akceptowalnej poprawności w zależności od zastosowanej metody badawczej wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 07 grudnia 2017r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 11.12.2017r., poz.2294).

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 5 z 13

Tabela 3. Akceptowalna wartość poprawności

Lp.	Badany parametr	Akceptowalna wartość poprawności
1	amonowy jon	< 10 %
2	azotany	< 10 %
3	azotyny	< 10 %
4	barwa	< 10 %
5	chlorki	< 10 %
6	fosfor całkowity	< 10 %
7	mangan	< 10 %
8	mętność	< 25 %
9	żelazo	< 10 %
10	przewodność elektryczna	< 10 %

5.2.4. Odzysk

Odzysk jest badaniem wpływu matrycy, sposobu przygotowania próbek i rzeczywistych warunków badania.

Sposób wyznaczania

Wykonuje się co najmniej 6 powtórzeń próbki rzeczywistej (woda pitna) oraz po 6 powtórzeń próbki fortyfikowanej (próbka rzeczywista z dodatkiem wzorca) o różnych stężeniach wzorca.

Uzyskane w badaniach wyniki stężenia należy uszeregować rosnąco w celu przeprowadzenia testu Q-Dixona, za pomocą którego można ocenić, czy wartości skrajne obarczone są błędem grubym. Jeżeli wartość obliczona Q nie przekracza wartości krytycznej, to należy uznać, że oceniany wynik nie jest obarczony błędem grubym.

Jeżeli wyliczona wartość Q jest większa od wartości krytycznej, należy uznać, że wynik jest obarczony błędem grubym i odrzucić go z zadaniem poziomem ufności serii analizowanych wyników badań.

Kryterium akceptowalności odzysku jest od 90% do 110%.

5.2.5. Obciążenie

Obciążenie pozwala określić występowanie błędów systematycznych na podstawie odzysku.

Sposób wyznaczania

Wyznacza się współczynniki a i b w równaniu krzywej $y = ax + b$ zależności stężenia wzorca w próbce fortyfikowanej od wartości prawdziwej wzorca dodanego do próbki rzeczywistej.

5.2.6. Krzywa kalibracyjna zgodnie z PN-ISO 8466-1:2003

5.2.6.1.. Zakres roboczy (metody analitycznej).

Przedział, doświadczalnie ustalony i statystycznie wyznaczony za pomocą kalibracji metody, między najniższą i najwyższą oznaczalną ilością lub stężeniem masowym. Najniższa możliwa granica zakresu roboczego jest granicą oznaczalności danej metody analitycznej.

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 6 z 13

5.2.6.2. Badanie jednorodności wariancji.

Po ustaleniu wstępnego zakresu roboczego wykonuje się oznaczenia co najmniej 5 wartości pomiarowych dla próbek wzorcowych. Stężenia, x_i , w tych próbkach wzorcowych, powinny być równomiernie rozłożone w zakresie roboczym. W celu sprawdzenia jednorodności wariancji wykonuje się dziesięć powtórzonych oznaczeń dla każdego dolnego i górnego (x_1 i x_{10}), zakresu roboczego. Z tych serii pomiarowych otrzymuje się po 10 wartości zmierzonych, y_i . Wyniki przedstawia tablica 1 -arkusz danych do kalibracji wg PN-ISO 8466-1:2003 pkt 4.1.1.

Obie serie danych dla stężeń x_1 i x_{10} wykorzystuje się do obliczania wariancji s_1^2 i s_{10}^2 według wzoru:

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1}$$

Dla granic zakresu roboczego wykonuje się sprawdzenie (test F) istotności różnic tych wariancji.

Wyznacza się wartość funkcji testowej PG dla testu F .

$$PG = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ dla } s_{10}^2 > s_1^2$$

$$PG = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ dla } s_1^2 > s_{10}^2$$

Wartość PG porównuje się z wartością krytyczną podaną w tablicy rozkładu F .
Decyzja:

Jeżeli $PG < F_{f_1, f_2; 0,99}$, to różnica między wariancjami nie jest istotna.

Jeżeli $PG > F_{f_1, f_2; 0,99}$, to różnica między wariancjami jest istotna.

Jeżeli różnica między wariancjami jest istotna, należy zmniejszyć wstępny zakres roboczy dotąd, aż różnica między wariancjami będzie tylko losowa.

Wyniki przedstawia tablica 4 - arkusz danych do analizy wariancji wg PN-ISO 8466-1:2003 pkt 5.1.1.

5.2.6.3. Badanie liniowości

W statystycznym teście liniowości dane z kalibracji wykorzystuje się do obliczania zarówno liniowej funkcji kalibracji, jak i nieliniowej funkcji kalibracji oraz odpowiednich resztowych odchyłeń standardowych s_{y1} lub s_{y2} , różnicę wariancji DS^2 oblicza się z wzoru:

$$DS^2 = (N-2)s_{y1}^2 - (N-3)s_{y2}^2$$

Liczba stopni swobody: $f=1$.

Wariancję nieliniowej funkcji kalibracji s_{y2}^2 i DS^2 poddaje się testowi F w celu zbadania, czy występuje między nimi istotna różnica.

Wartość PG, potrzebną do zastosowania testu F , oblicza się z wzoru: $PG = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$

Decyzja:

Jeżeli $PG < F$ Nieliniowa funkcja kalibracji nie daje istotnie lepszego dopasowania, tzn. że funkcja kalibracji jest liniowa.

Jeżeli $PG > F$ Zakres roboczy zaleca się zmniejszyć aż do otrzymania liniowej funkcji kalibracji.

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 7 z 13

5.2.6.4. Kalibracja i charakterystyka metody

Po ostatecznym ustaleniu zakresu roboczego wykonuje się analizę próbek wzorcowych, w celu uzyskania wartości pomiarowych y_i . Zestaw danych x_i i y_i poddaje się analizie regresji liniowej w celu otrzymania współczynników a i b funkcji kalibracji. Za pomocą tych współczynników opisuje się liniową zależność między stężeniem, x , jako zmienną niezależną, a wartością pomiarową, y , jako zmienną zależną. Wyniki przedstawia tablica nr 2- arkusz danych do analizy regresji wg PN-ISO 8466-1:2003 pkt 4.2.

Liniową funkcję kalibracji przedstawia wzór:

$$y = a + bx$$

Współczynnik odpowiadający czułości b (nachylenie funkcji kalibracji) otrzymuje się z wzoru:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

a odpowiadający punktowi przecięcia z osią rzędnych współczynnik a (obliczona wartość próby ślepej) otrzymuje się z wzoru:

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Współczynniki te umożliwiają oszacowanie funkcji prawdziwej, które jest ograniczone nieuniknionym rozrzutem wyników pomiarów. Precyzję oszacowania określa się ilościowo za pomocą resztowego odchylenia standardowego s_y , które jest miarą rozrzutu wartości zmierzonych wokół linii kalibracji i otrzymuje się z wzoru:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}}$$

Odchylenie standardowe metody s_{x0} : stosunek resztowego odchylenia standardowego s_y , do czułości funkcji kalibracji, b . Obliczamy z wzoru:

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b}$$

Współczynnik zmienności metody, V_{x0} : stosunek odchylenia standardowego s_y , do odpowiedniej średniej $\bar{x}$, będącej środkiem zakresu roboczego. Obliczamy z wzoru:

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} * 100$$

Współczynnik korelacji liniowej r pozwala określić liniowość krzywej kalibracyjnej. Im bliższa jedności jest wartość bezwzględna współczynnika korelacji, tym bardziej liniowa jest krzywa.

Należy przeprowadzić test istotności współczynnika korelacji, który pokazuje, że określona za pomocą współczynnika korelacji liniowość krzywej nie wynika tylko z błędów losowych. Współczynnik korelacji liniowej r obliczamy z wzoru:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

5.2.6.5. Ocena

Oznaczenia powtarzane.

Stężenie w analizowanej próbce oblicza się ze średniej wartości z serii powtórzeń.

Ze zmierzonej wartości y (*absorbancji*), otrzymywane jest x średnie, licząc z wzoru:

$$x = \frac{y - a}{b}$$

Przedziały ufności dla wyników analitycznych, obliczone na podstawie funkcji kalibracji, są wyznaczane przez przecięcia odpowiednich linii hiperbolicznych. Oszacowanie tych przedziałów ufności przedstawia wzór:

$$X = \frac{y - a}{b} \pm \frac{s_{y \cdot t}}{b} * \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - y_x)^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

5.3. Szacowanie budżetu niepewności

Szacowanie niepewności

Szacowanie niepewności metody powinno obejmować następujące czynniki:

1. Pobieranie próbki (w tym czystość pojemników oraz transport próbki)
2. Krzywą kalibracyjną (sporządzanie krzywej kalibracyjnej oraz odczyt z niej danego stężenia) i niepewność standardów kalibracyjnych.
3. Przygotowanie próbki do oznaczenia (mieszanie i przelewanie)
4. Niepewność aparatu
5. Powtarzalność i odtwarzalność pomiaru
6. Zaokrąglanie wyników
7. Odzysk
8. Niepewność z tytułu obciążenia

5.3.1. Pobieranie próbek, w tym czystość pojemników oraz transport próbek

Laboratorium oszacowało proces pobierania próbki poprzez podwójne oznaczenia w podwójnych próbach. Do Laboratorium dostarczono przez próbkobiorcę podwójne próbki wody w szczelnie zamkniętych pojemnikach, które podzielono na próbkę 1 oraz próbkę 2. W każdej próbce wykonano po 2 oznaczenia. Jest to woda z sieci wodociągowej ul. Kaczkowskiego w Nowej Soli - stały punkt pobierania wody w parku. Projekt doświadczalnego szacowania niepewności pobierania próbek oraz analizy przedstawia tabela.

Wyniki z doświadczalnego szacowania niepewności pobierania próbek oraz analizy przedstawiane są w tabeli.

[illegible]

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 9 z 13

$$D_{i1} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$$

$$D_{i2} = \frac{\sum D_{i2}}{n}$$

$$D_{analizy} = \frac{D_{i1} + D_{i2}}{2}$$

$$D_{pomiaru} = \frac{\sum D_i}{n}$$

$$S_{analizy} = \frac{D_{analizy}}{1,128}$$

$$S_{pomiaru} = \frac{D_{pomiaru}}{1,128}$$

$$S_{pobierania} = \sqrt{s^2_{pomiaru} - \frac{s^2}{2} \text{analizy}}$$

$$U = \frac{S_{pobierania}}{\text{x średnie}}$$

Cały proces pomiaru niepewności pobierania próbki składa się z niepewności pobierania + niepewności analizy:

$$U_{\text{całego pomiaru}} = U_{\text{pobierania}} + U_{\text{analizy}}$$

5.3.2. Przygotowanie wzorców i krzywej kalibracyjnej

Przygotowanie wzorców i krzywej kalibracyjnej:

Certyfikowany roztwór wzorcowy

Niepewność standardowa certyfikowanego roztworu wzorcowego odczytana z certyfikatu jakości (jeśli nie jest to niepewność rozszerzona, w obliczeniach przyjmuje się bezpośrednio wartość podaną).

Niepewność roztworów roboczych

W skład niepewności wchodzi szkło stosowane podczas sporządzania roztworu (np. pipeta, kolba).

Niepewność punktów krzywej

Należy wyznaczyć niepewności punktów tej krzywej, a także wyznaczyć równanie pozwalające określić niepewność dowolnego stężenia odczytanego z krzywej (czyli tyle obliczeń z ilu punktów składa się dana krzywa).

W skład niepewności wchodzi także szkło stosowane podczas sporządzania n punktu krzywej.

5.3.3. Przygotowanie próbki do oznaczenia (mieszanie i przelewanie)

Brana jest pod uwagę niepewność szkła i pipet stosowanych podczas przygotowania próbki.

5.3.4. Niepewność aparatu

Do wyznaczenia niepewności aparatu potrzebny jest błąd aparatu odczytany ze świadectwa wzorcowania.

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 10 z 13

Niepewność aparatu z tytułu błędu aparatu:

$$B = \frac{e}{\sqrt{3}}$$

gdzie:

e – błąd aparatu odczytany ze świadectwa wzorcowania,

$\sqrt{3}$ - oznacza rozkład prostokątny błędów wskazań.

gdzie:

B - niepewność aparatu z tytułu błędu aparatu, $u(a) = \frac{B}{f} \cdot 100\%$

błędu aparatu,

f – długość fali na jakiej dokonywany jest odczyt

5.3.5. Zaokrąglanie wyników

Niepewność zaokrąglania wyniku należy wyznaczyć z uwzględnieniem wartości dolnej granicy zakresu roboczego metody oraz dokładności z jaką podawany jest wynik końcowy badania przy założeniu rozkładu prostokątnego.

Przedział ufności dolnej granicy zakresu roboczego

$$\bar{x} \pm \frac{t_{(\alpha, f)} \cdot S}{\sqrt{n}}$$

$$u_z = \frac{t_{(\alpha, f)} \cdot S}{2\sqrt{3}}$$

Niepewność zaokrąglania

$$u(\text{zaok}) \pm \frac{u_z}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

gdzie:

$\bar{x}$ - dolna granica zakresu roboczego

u_z – niepewność standardowa

5.3.6. Niepewność z tytułu obciążenia

Wyznaczenie standardowej niepewności złożonej metodą propagacji niepewności

$$u(s) = \sqrt{u(1)^2 + u(n)^2}$$

gdzie:

u(1)- niepewność standardowa

Niepewność rozszerzona: k=2

$$u(\text{roz}) = 2 \cdot u(s)$$

gdzie:

u(s) – niepewność standardowa złożona

5.4. Sposób postępowania w procesie charakterystyki metod badań

5.4.1. Kierownik Laboratorium podejmuje decyzję o przeprowadzeniu procesu charakterystyki metody z powodu wdrożenia nowej metody, zmian w metodzie lub modyfikacji.

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 11 z 13

5.4.2. Kierownik Laboratorium, wspólnie z upoważnionymi pracownikami Laboratorium;

- a) określa wymagania dla danej metody badania, takie jak: potrzebne wyposażenie, personel, środowisko, media, odczynniki, próbki z podaniem wymagań dotyczących ilości, miejsca pobrania, warunków pobrania, transportu itd.,
- b) wyznacza imiennie pracowników odpowiedzialnych za jej wykonanie, ustala zakres prac związanych z charakterystyką metody.

5.4.3. Kierownik Laboratorium lub osoba przez niego wyznaczona, przeprowadza badania i pomiary związane z charakterystyką metody oraz je dokumentuje w formie zapisów.

5.4.4. Kierownik Laboratorium lub osoba przez niego wyznaczona, dokonuje analizy danych z badania i obliczeń.

5.4.5. Kierownik Laboratorium wraz z wyznaczoną osobą dokonuje;

- a) weryfikacji danych oraz oceny metody, poprzez porównanie wartości cech charakterystycznych metody z wymaganiami,
- b) potwierdzenia przydatności metody do rozwiązania istniejącego zadania, względnie do spełnienia wymagania w określonych warunkach brzegowych.

5.4.6. Kierownik Laboratorium prowadzi dokumentację przeprowadzonej charakterystyki metody w formie zapisów i wydruków z badania, wzorcowania itp.

5.4.7. W przypadku otrzymania zapytania od klienta, Kierownik Laboratorium może zaoferować odpowiednią metodę do rozwiązania konkretnego problemu klienta.

5.4.8. W przypadku wprowadzenia zmian do metody wystarczy udokumentować ich wpływ oraz, jeżeli jest to niezbędne, scharakteryzować ponownie metodę.

6. Dokumenty przywołane w procedurze

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 07 grudnia 2017r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U z 11.12.2017r., poz.2294).
2. Norma PN-ISO 8466-1:2003 Jakość wody. Kalibracja i ocena metod analitycznych oraz szacowanie ich charakterystyk. Część 1: Statystyczna ocena liniowej funkcji kalibracji.
3. PN-ISO 5725-1 Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 1: Ogólne zasady i definicje.
4. 4. PN-ISO 5725-2 Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 2: Podstawowa metoda określania powtarzalności i odtwarzalności standardowej metody pomiarowej .

7. Załączniki

Brak

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 12 z 13

8. TABELA ZMIAN I POPRAWEK

Lp.	Treść zmiany / poprawki	Zmianę wprowadził	Podpis /data
1	W pkt. 4.2.2 usunięto tabelę nr 1 wraz z opisem i zastąpiono ją nową tabelą. „W Tabeli 1. przedstawiono wartości akceptowalnej poprawności w zależności od zastosowanej metody badawczej. Tabela 1. Akceptowalna wartość poprawności...” W pkt. 4.2.3 usunięto tabelę nr 2 wraz z opisem i zastąpiono ją nową tabelą. „W tabeli 2 przedstawiono wartości akceptowalnej precyzji (powtarzalność i odtwarzalności) w zależności od zastosowanej metody badawczej.	Pełnomocnik ds. SZJ	19.02.2008r. 
2	Tabela 2. Akceptowalna wartość precyzji...” Procedura powstała z przekształcenia Instrukcji I-04. W pkt.4.2. zmieniono charakterystykę sprawdzania metod badawczych. Zmieniono numerację punktu nr 6. na nr 5. W pkt.5.dodano „Rozporządzenie Ministra Zdrowia (Dz. U z 2007r. nr 61, poz.417 z późn.zm.).	Pełnomocnik ds. SZJ	14.04.2015r. 
3	W pkt. 2 opisano przedmiot i zakres procedury (w wersji 2 tylko przedmiot), natomiast w pkt. 3 określono osoby odpowiedzialne za jej stosowanie (w wersji 2 zakres). Wprowadzono pkt 4 Definicje i określenia. W pkt 5.2, 5.2.3, 5.2.4 uzupełniono pełną nazwę rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. W pkt. 5.2.1 we wzorze na oznaczanie granicy oznaczalności (GO) symbol „a” zmieniono na „b”. Usunięto pkt 4.2.2 Zakres roboczy metody i zmieniono punktację kolejnych podpunktów. Pkt 5.2.4 Odzysk (w wersji 2 pkt 4.2.5) – zmieniono Kryterium akceptowalności odzysku z „80% do 120%” na „90% do 110%” Pkt 5.2.6 zmiana nazwy punktu na „Krzywa kalibracyjna zgodnie z PN-ISO 8466-1:2003 (w wersji 2 pkt 4.2.7) oraz treść całego punktu.	Pełnomocnik ds. SZJ	05.06.2015r. 

	Charakterystyka metod badawczych	P4-07
	Wersja 5_2018	Strona 13 z 13

	Pkt 5.3.1 (w wersji 2 pkt 4.3.1) zmieniono cały punkt. Ppkt 5.4.2 (w wersji 2 ppkt 4.4.2) doprecyzowano zapisy oraz określenie „poboru” zastąpiono określeniem „pobrania, pobierania”. Ppkt 5.4.3 (w wersji 2 ppkt 4.4.3) na końcu zdania usunięto określenie „w zeszytach”. W pkt 6 Dokumenty przywołane w procedurze (w wersji 2 pkt 5) dodano „Norma PN-ISO 8466-1:2003 Jakość wody. Kalibracja i ocena metod analitycznych oraz szacowanie ich charakterystyk. Część 1: Statystyczna ocena liniowej funkcji kalibracji”.		
4	We wszystkich punktach gdzie jest przywołane zaktualizowano podstawę prawną. Było „rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 marca 2007r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U z 2007 r., Nr 61, poz. 417 z późn. zm.)”, jest „rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U z 27.11.2015 r., poz. 1989)”.	Pełnomocnik ds. SZJ	10.11.2016r. 
5	We wszystkich punktach gdzie jest przywołane zaktualizowano podstawę prawną. Było „rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U z 27.11.2015 r., poz. 1989)”, jest „rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 07 grudnia 2017r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U z 11.12.2017r., poz. 2294)”. W pkt. 5.2.6.5 usunięto pierwsze zdanie oraz dopisano na początku tego ppkt. "Oznaczenia powtarzane. Stężenie w analizowanej próbce oblicza się ze średniej wartości z serii powtórzeń”. W pkt. 5.3. ppkt 2 dopisano na końcu „i niepewność standardów kalibracyjnych. W pkt 6 usunięto normę PN-ISO 8466-1:2003 Jakość wody. Kalibracja i ocena metod analitycznych oraz szacowanie ich charakterystyk. Część 1: Statystyczna ocena liniowej funkcji kalibracji oraz dopisano 2 normy: PN-ISO 5725-1 Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 1: Ogólne zasady i definicje. PN-ISO 5725-2 Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 2: Podstawowa metoda określania powtarzalności i odtwarzalności standardowej metody pomiarowej .	Pełnomocnik ds. SZJ	13.06.2018r. 