
 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> 80-288 Gdańsk ul. Piecewska 27	<b>Księga Procedur i Instrukcji Ogólnych</b>	<i>Procedura nr:</i> <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	<i>Wydanie:</i> 7 <i>Data wydania:</i> 2020-02-18  <i>Strona:</i> <b>1 / 9</b>

<b>Spis treści:</b>	<b>Strona</b>
1. Cel.	---2---
2. Zakres.	---2---
3. Odpowiedzialność.	---2---
4. Definicje.	---2---
5. Opis postępowania.	---3---
5.1 Podział metod badań.	---3---
5.2 Zakres przeprowadzania walidacji.	---3---
5.3 Wybór techniki stosowanej w celu określenia możliwości metody do jej zamierzonego zastosowania.	---3---
5.4 Cechy charakterystyczne walidowania metod.	---3---
5.5 Etapy postępowania walidacyjnego.	---4---
5.6 Szacowanie niepewności pomiaru	---5---
6. Opracowywane dokumenty.	---9---
7. Nadzór i stosowane środki.	---9---
8. Dokumenty powołane.	---9---
9. Załączniki.	---9---

Lp.	Data	Punkty zmienione	Krótki opis zmiany	Podpis

	Data	Imię i nazwisko	Podpis
Opracował	2020-02-18	Daniel Opara	
Zatwierdził	2020-02-18	Daniel Opara	
Wydał	2020-02-18	Michał Borkowski	

 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> 80-288 Gdańsk ul. Piecewska 27	<b>Księga Procedur i Instrukcji Ogólnych</b>	<i>Procedura nr:</i> <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	<i>Wydanie:</i> <b>7</b> <i>Data wydania:</i> <b>2020-02-18</b> <i>Strona:</i> <b>2 / 9</b>

### 1. Cel

Celem procedury jest ustalenie sposobu postępowania dla walidacji metod badawczych stosowanych w Laboratorium.

### 2. Zakres

Walidacja dotyczy poszczególnych metod badawczych stosowanych w laboratorium, a opisanych w procedurach badawczych. Niezależnie od procedur badawczych w działalności Laboratorium, stosuje się inne procedury, o ile to konieczne, przywołane w procedurach badawczych, dotyczące:

- postępowania z obiektami badań,
- szacowania niepewności pomiarów,
- walidacji metod badawczych
- przedstawiania wyników badań.

Walidacja obejmuje:

- specyfikę wymagań,
- określenie cech charakterystycznych metody,
- sprawdzenie, czy wymagania zostały spełnione przez stosowaną metodę oraz stwierdzenie jej przydatności.

### 3. Odpowiedzialność

**3.1.** Za treść, aktualizację i wdrożenie niniejszej procedury odpowiada Kierownik Laboratorium.

**3.2.** Za nadzór nad przestrzeganiem procedury odpowiada Kierownik Laboratorium.

**3.3.** Za przeprowadzenie walidacji lub analizy wpływu zmiany metody na jej jakość zgodnie z niniejszą procedurą odpowiada wyznaczony i upoważniony do tego pracownik laboratorium.

### 4. Definicje

walidacja - potwierdzenie przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione wymagania dotyczące konkretnie zamierzonego zastosowania


weryfikacja metody badawczej - weryfikacja, czy laboratorium jest w stanie prawidłowo realizować metodę przed jej wprowadzeniem, poprzez upewnienie się, że może osiągać wymagane parametry

warunki brzegowe walidacji - kompromis pomiędzy kosztami, ryzykiem i możliwościami technicznymi Laboratorium, który ma wpływ na sposób przeprowadzenia walidacji

wartość rzeczywista - wartość nazywana często wartością oczekiwaną, może to być wartość zgodna z definicją, może zostać uzyskana w wyniku doskonałego pomiaru, być wartością atestową certyfikowanego materiału odniesienia,

wartość oznaczona - wartość uzyskana w wyniku zastosowania danej procedury analitycznej, wynik pomiaru, najczęściej średnia arytmetyczna z uzyskanych wyników pomiarów

dokładność pomiaru - zgodność pomiędzy wynikami niezależnych pomiarów, oznaczeń

 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> 80-288 Gdańsk ul. Piecewska 27	<b>Księga Procedur i Instrukcji Ogólnych</b>	Procedura nr: <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	Wydanie: <b>7</b> Data wydania: <b>2020-02-18</b> Strona: <b>3 / 9</b>

precyzja pomiaru - zgodność pomiędzy wynikami niezależnych pomiarów, oznaczeń

standardowa niepewność pomiaru - niepewność pomiaru przedstawiona jako wyznaczone doświadczalnie odchylenie standardowe wyniku pojedynczego pomiaru w serii niezależnych pomiarów tej samej próbki

całkowita standardowa niepewność pomiaru - standardowa niepewność wyniku pomiaru, obliczona na podstawie niepewności parametrów składowych wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności.

## **5. Opis postępowania**

### **5.1. Podział metod badań**

Metody badań stosowanych w Laboratorium można zaliczyć do następujących grup:

5.1.1 Metody zgodne z normami polskimi i międzynarodowymi i wykonywane zgodnie z procedurami podanymi w normie.

5.1.2 Metody znormalizowane wykonywane poza przewidywanym dla nich zakresem oraz metody znormalizowane, które zostały rozszerzone lub zmodyfikowane ze względu na zaistniałe potrzeby np. klienta.

5.1.3 Metody opracowane bądź pozyskane z zewnątrz przez Laboratorium i wykonywane zgodnie z opracowaną procedurą.

#### **5.1.a Weryfikacja metody badawczej**

Laboratorium weryfikuje, czy jest w stanie prawidłowo realizować metodę przed jej wprowadzeniem, poprzez upewnienie się, że może osiągać wymagane parametry. Zachowywane są zapisy z weryfikacji.

Jeżeli metoda jest zmieniona przez wydawcę, to weryfikację należy powtórzyć w niezbędnym zakresie.


#### **5.2 Zakres przeprowadzania walidacji.**

Przedmiotem walidacji są metody badań podane w punktach 5.1.2 oraz 5.1.3. oraz 5.1.3 - w celu potwierdzania metod znormalizowanych.

#### **5.3 Wybór techniki stosowanej w celu określenia możliwości metody do jej zamierzonego zastosowania.**

Wyznaczony pracownik Laboratorium zgodnie ze swoim zakresem kompetencji (w porozumieniu z kierownikiem technicznym) powinien wybrać właściwą technikę określenia możliwości metody do jej zamierzonego zastosowania spośród niżej wymienionych:

- \* wzorcowanie przy wykorzystaniu wzorców odniesienia lub materiałów odniesienia;
- \* porównanie wyników uzyskanych innymi metodami;
- \* porównania międzylaboratoryjne;
- \* systematyczna ocena czynników wpływających na wyniki;
- \* ocena niepewności wyników oparta na naukowym rozumieniu teoretycznych podstaw metody i praktycznym doświadczeniu.

 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> 80-288 Gdańsk ul. Piecewska 27	<b>Księga Procedur i Instrukcji Ogólnych</b>	<i>Procedura nr:</i> <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	<i>Wydanie:</i> <b>7</b> <i>Data wydania:</i> <b>2020-02-18</b> <i>Strona:</i> <b>4 / 9</b>

Możliwe jest również zastosowanie kombinacji powyższych technik.

#### **5.4 Cechy charakterystyczne walidowanych metod.**

Należy zadbać, aby warunki brzegowe oddziałujące na wynik były podczas walidacji takie same, jak w czasie wykonywania badań. Walidacja może obejmować określenie następujących wielkości:

- zakres stosowania /zakres pomiarowy/,
- granicę wykrywalności,
- liniowość ,
- precyzję,
- czułość,
- poprawność,
- selektywność,
- granicę odtwarzalności /powtarzalności/,
- odporność na czynniki zewnętrzne,


#### **5.5. Etapy postępowania walidacyjnego.**

- określenie zakresu stosowania metody badań tzn. określenie zakresu zmienności parametrów i właściwości badanych próbek oraz zakresu zmienności badanych próbek;
- opracowanie programu badań walidacyjnych z podaniem odpowiednich wartości kryterialnych, wymaganych dla walidowanych metod badań;
- zatwierdzenie programu walidacji przez Kierownika Laboratorium;
- wykonanie badań walidacyjnych zgodnie z zatwierdzonym programem walidacji – program walidacji jest stosowany w przypadku złożonych metod badawczych (załącznik nr NVT/PW-09/07 ), w przypadku prostych metod badawczych stosowana jest instrukcja nr 1 (załącznik nr NVT/PW-09/08 );
- opracowanie wyników badań walidacyjnych i przygotowanie pisemnego raportu walidacji, uwzględniającego stwierdzenia dotyczące spełnienia wymagań dotyczących metody badań, określonych w programie walidacji oraz wnioski końcowe;
- zatwierdzenie raportu walidacji przez Kierownika Laboratorium – raport z walidacji (załącznik nr NVT/PW-09/09 );
- zatwierdzenie bądź odrzucenie przez Kierownika Laboratorium zwalidowanej metody badawczej do stosowania w Laboratorium.

#### **Tryb wykonawczy**

Laboratorium przeprowadza walidację metod:

- opracowanych bądź pozyskanych z zewnątrz przez Laboratorium i wykonywanych zgodnie z opracowaną procedurą,
- znormalizowanych, wykorzystywanych poza przewidzianym dla nich zakresem.

 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> 80-288 Gdańsk ul. Piecewska 27	<b>Księga Procedur i Instrukcji Ogólnych</b>	<i>Procedura nr:</i> <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	<i>Wydanie: 7</i> <i>Data wydania: 2020-02-18</i> <i>Strona:</i> <b>5 / 9</b>

Zakres walidacji procedury jest różny. Walidacja jest na tyle obszerna, na ile jest konieczna przy danym zastosowaniu lub obszarze zastosowania.

Metody badawcze stosowane w laboratorium opisane są w procedurach badawczych zawartych w dokumentacji systemu zarządzania w Laboratorium.

W związku z powyższym, podczas walidacji metod badawczych stosuje się zamienne określenia: metoda i procedura badawcza.

Walidacji podlega całość procedury badawczej, łącznie z wyznaczaniem miejsc badanych, postępowaniem i transportem.

Walidacja obejmuje specyfikę wymagań, określenie cech charakterystycznych metody, sprawdzenie, czy wymagania mogą zostać spełnione przez zastosowaną metodę oraz stwierdzenie walidacji o jej przydatności.

W przypadku zmian wprowadzanych do metod zwalidowanych, należy udokumentować ich wpływ oraz, jeżeli to niezbędne, przeprowadzić nową walidację.

Techniki stosowane do określenia możliwości metody są jedną z/lub kombinacją następujących:

- wykorzystywania materiałów odniesienia,
- porównania wyników uzyskanych innymi metodami,
- porównań międzylaboratoryjnych,
- oceny czynników wpływających na wynik,

Zakres i dokładność wartości możliwych do uzyskania zwalidowanymi metodami, np.:

- a) niepewność wyników (pomiarów);
- b) niepewność badania;
- c) granica wykrywalności;
- d) selektywność metody;
- e) liniowość;
- f) granica powtarzalności i/lub odtwarzalności;
- g) odporność na czynniki zewnętrzne i/lub wrażliwość na wzajemne zakłócenia oceniane z punktu widzenia zamierzonego zastosowania, powinny odpowiadać potrzebom klientów.

Osoba dokonująca walidacji, w przypadku ustalenia w czasie jej trwania jakichkolwiek niezgodności, dokonuje ich zgłoszenia Kierownikowi laboratorium, który po wyjaśnieniach, przeprowadza postępowanie w oparciu o odpowiednią procedurę ogólną.


## **5.6. Szacowanie niepewności pomiaru.**

**5.6.1.** Laboratorium stosuje procedury szacowania niepewności badania do tych metod badawczych w których nie otrzymujemy wyników pomiarów a otrzymujemy wynik badania, którym jest wskazanie charakterystyczne dla danej metody lub techniki badania.

**5.6.2.** Laboratorium stara się zidentyfikować wszystkie niepewności i racjonalnie je oszacować oraz zapewnić, że sposób przedstawiania wyników nie daje błędnego wrażenia odnośnie niepewności. Oszacowanie oparte jest na wiedzy o możliwościach metody oraz o zakresie pomiarowym i wcześniejszych doświadczeniach oraz danych z walidacji.

**5.6.3.** Ścisłość szacowania niepewności pomiaru jest ustalana na podstawie:

- a) wymagań zawartych w metodzie badawczej;

 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> <b>80-288 Gdańsk</b> <b>ul. Piecewska 27</b>	<b>Księga Procedur i Instrukcji</b> <b>Ogólnych</b>	<i>Procedura nr:</i> <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE</b> <b>NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	<i>Wydanie:</i> <b>7</b> <i>Data wydania:</i> <b>2020-02-18</b> <i>Strona:</i> <b>6 / 9</b>

- b) wymagań klienta;
- c) zakresu granic będących podstawą do podjęcia decyzji o zgodności ze specyfikacją.

**5.6.4.** W przypadkach gdy laboratorium wykonuje badania według dobrze znanej metody, w której określono graniczne wartości głównych źródeł niepewności pomiaru oraz sposób prezentacji obliczonych wyników i przedstawia te wyniki według instrukcji, uznaje się, że spełnia ono wymagania szacowania niepewności pomiaru.

**5.6.5.** Laboratorium przy szacowaniu niepewności pomiaru bierze wszystkie składniki niepewności, które są istotne w danej sytuacji, z wykorzystaniem odpowiedniej metody analizy.

**5.6.7.** Źródła składowych niepewności obejmują (ale nie ograniczają się do tego):

- a) stosowane wzorce odniesienia;
- b) stosowane materiały odniesienia;
- c) stosowane metody;
- d) wyposażenie;
- e) warunki środowiskowe;
- f) właściwości i stan obiektów;
- g) wykonawcę badania.

### 5.6.8. Obliczenia.

#### Test Q-Dixona

Test Dixona jest to test statystyczny służący do odrzucania wyników obarczonych błędem grubym. W celu wyznaczenia parametrów  $Q_A$  /  $Q_B$  należy wyniki oznaczeń uporządkować w ciąg rosnący i policzyć je wykorzystując zależności:

$$\text{przy } 3 - 7 \text{ danych} \quad Q_A = \frac{x_1 - x_2}{x_n - x_1}, \quad Q_B = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

$$\text{przy } 8 - 12 \text{ danych} \quad Q_A = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}, \quad Q_B = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$$

$$\text{przy } > 12 \text{ danych} \quad Q_A = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}, \quad Q_B = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$$


Należy uwzględnić większą z wartości  $Q_A/Q_B$  i porównać z wartością krytyczną  $Q_{Kr}$  odczytaną z Tabeli -1. Jeżeli obliczona wartość  $Q_A/Q_B$  jest większa od wartości krytycznej odczytanej z Tabeli-1 to wynik wątpliwy należy odrzucić.

Jeżeli w danym szeregu statystycznym test Dixona ujawnia, że jedna z wartości ekstremalnych (największa lub najmniejsza) jest statystycznie odbiegająca to test można zastosować powtórnie dla  $n-1 = n$  pozostałych wartości. Test można stosować wielokrotnie, aż do ujawnienia wszystkich wartości odbiegających.

Tabela -1

Wartości krytyczne  $Q_{Kr}$  testu Dixona w zależności od liczby oznaczeń  $n$  dla poziomu ufności 0,95.

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$Q_{Kr}$	0,970	0,829	0,710	0,628	0,569	0,608	0,504	0,530	0,502	0,479	0,611	0,586	0,565	0,546	0,529	0,514	0,501	0,489

 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> <b>80-288 Gdańsk</b> <b>ul. Piecewska 27</b>	<b>Księga Procedur i Instrukcji</b> <b>Ogólnych</b>	<i>Procedura nr:</i> <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE</b> <b>NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	<i>Wydanie:</i> <b>7</b> <i>Data wydania:</i> <b>2020-02-18</b>
		<i>Strona:</i> <b>7 / 9</b>

### Średnia arytmetyczna

Średnia arytmetyczna jest sumą wyników oznaczeń podzieloną przez ich liczbę. Przy obliczaniu średniej nie należy uwzględniać wyników odrzuconych w teście Q Dixona.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)}{n}$$

n - ilość pomiarów.

### Odchylenie standardowe pojedynczego wyniku

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}}$$

gdzie : n - ilość pomiarów  
xi - kolejny pomiar w serii  
x - średnia arytmetyczna

### Odchylenie standardowe wartości średniej :

$$S' = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

### Przedział ufności

Przedziałem ufności nazywa się przedział, który z określonym prawdopodobieństwem pokrywa nieznaną wartość szacowanego parametru. To określone prawdopodobieństwo nazywa się poziomem ufności. Dla oznaczeń analitycznych przyjmuje się poziom ufności równy 0,95.

$$\mu = \bar{x} \pm t * S'$$

x - średnia arytmetyczna  
S' - odchylenie standardowe średniej  
t - współczynnik z Tabelicy-2 ( w zależności od założonego poziomu ufności i liczby pomiarów )

### Tabela – 2


Wartości współczynnika t<sub>kr</sub> w zależności od liczby oznaczeń n dla poziomu ufności 0,95.

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
t <sub>kr</sub>	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,36	2,31	2,26	2,23	2,20	2,18	2,16	2,14	2,13	2,12	2,11	2,10	2,09

### Oszacowanie powtarzalności metody.

Wartość górnej granicy powtarzalności w laboratorium na poziomie ufności 0,95, w przypadku wykonywania dwóch kolejnych oznaczeń w warunkach powtarzalności.

$$r = 2,83 \text{ s}$$

 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> 80-288 Gdańsk ul. Piecewska 27	<b>Księga Procedur i Instrukcji Ogólnych</b>	Procedura nr: <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	Wydanie: <b>7</b> Data wydania: <b>2020-02-18</b> Strona: <b>8 / 9</b>

gdzie  $s$  jest odchyleniem standardowym pojedynczego wyniku.

Wyznaczenie standardowej niepewności pomiaru :

Standardowa niepewność pomiaru  $u(x_i)$  jest obliczana jako odchylenie standardowe :

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Wyznaczenie całkowitej standardowej niepewności pomiaru

Przed wyznaczeniem całkowitej standardowej niepewności pomiaru należy zidentyfikować i opisać składowe źródła niepewności pomiaru. Całkowita standardowa niepewność wyniku  $y$  pomiaru, jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku oznaczenia z zastosowaniem prawa propagacji niepewności.

$$u_c(y) = \sum \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 * (u(x_i))^2$$

$$U = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2}$$

Gdzie  $S_i$  - oznacza składową niepewność pomiaru.

$$S_i = \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$$

Błąd wskazań

$$E = \bar{H} - H_c$$

$\bar{H}$  - średnia arytmetyczna,  $H_c$  - wartość użytego wzorca


$$\text{Błąd procentowy } E = 100 \cdot \bar{H} - H_c / H_c$$

Powtarzalność wskazań

$$r = x_5 - x_1$$

powtarzalność wyrażona w procentach wartości  $\bar{H}$

$$r \% = 100 \cdot x_5 - x_1 / \bar{H}$$

 <b>NAVITEST Sp. z o.o.</b> 80-288 Gdańsk ul. Piecewska 27	<b>Księga Procedur i Instrukcji Ogólnych</b>	<i>Procedura nr:</i> <b>NVT/O-8</b>
	<b>PROCEDURA WALIDACJI, SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARÓW</b>	<i>Wydanie:</i> <b>7</b> <i>Data wydania:</i> <b>2020-02-18</b>
		<i>Strona:</i> <b>9 / 9</b>

## 6. Opracowywane dokumenty

Sposób i wyniki walidacji zamieszczone są w sprawozdaniu z walidacji.

Sposób i wyniki analizy zmian wprowadzanych do metod badawczych zamieszczone są w sprawozdaniach.

Osoba dokonująca walidacji i/lub analizy przekazuje sprawozdanie Kierownikowi laboratorium.

Sprawozdania z walidacji przechowywane są w dokumentacji systemu zarządzania Laboratorium.

## 7. Nadzór i stosowane środki

Nadzór nad procesem walidacji sprawuje Kierownik Laboratorium

W przypadku konieczności przeprowadzania pomiarów, dobór środków materiałowych, zależny jest od zakresu i potrzeb walidacji.

## 8. Dokumenty powołane

- PN-EN ISO/IEC 17025:2018
- Procedury ogólne
- Procedury badawcze

## 9. Załączniki

*Załącznik nr NVT/PW-09/07* – program walidacji

*Załącznik nr NVT/PW-09/08* – Instrukcja nr 1

*Załącznik nr NVT/PW-09/09* – wzór raportu z walidacji