	Protokół z walidacji metody badania nr W/XRD/08

Nazwa metody : **Oznaczanie zawartości SiO_2 metodą dyfrakcji rentgenowskiej (wzorca wewnętrznego)**	**Identyfikator metody :** (nr normy lub kod metody własnej **Metoda XRD**
Dział Laboratorium/ pracownia: ...	

1. Dane dotyczące obiektu (próbki)

Próbki proszkowe (badany pył + CaF_2) przygotowane zgodnie z wymaganiami procedury:

- ...
- ...

2. Cel i zakres zastosowania metody wraz z opisem procedury walidacji

Cel i zakres – wg procedury badawczej ... – wyd. ... z 1.01.2008 r.
Opis procedury walidacji – wg ... – wyd. ... z 1.01.2008 r.

3. Zastosowane wyposażenie *(przyrządy pomiarowe, wzorce, materiały odniesienia lub przywołanie właściwego dokumentu)*

Przyrządy pomiarowe – wymagania wg ... – wyd. 1 z 1.01.2008 r.:

- Waga analityczna ... – świadectwo wzorcowania nr ...;
- Dyfraktometr rentgenowski ... – protokół nr ...

Wzorce, materiały odniesienia – wymagania wg ... - wyd. 1 z 1.01.2008 r.:

- SiO_2 - 99,6% – Certyfikat ...;
- CaF_2 – 99,5%;
- $CaCO_3$ – czda (jako wypełniacz w próbkach wzorcowych do kalibracji)

Sporządzanie wzorców roboczych – wg ...

4. Warunki przeprowadzenia walidacji *(w tym charakterystyka środowiska)*

4.1. Ustawienia parametrów pracy dyfraktometru - identyczne jak przy rutynowych oznaczeniach (wg ...)
4.2. Parametry środowiska nie wymagają monitorowania.
4.3. W procesie walidacji wykorzystano:

- Wyniki kalibracji – załącznik nr 1
- Wyniki badań pyłu kontrolnego – załącznik nr 2

5. Wartości cech charakterystycznych metody

Wymagania i dokumenty źródłowe w karcie „Charakterystyki metody badania”

Dokładność (accuracy) – zgodność pomiędzy uzyskanym wynikiem oznaczenia SiO_2 z wartością rzeczywistą (oczekiwaną).

Precyzja (precision) – zgodność pomiędzy niezależnymi wynikami uzyskanymi w trakcie analizy danej próbki z zastosowaniem danej procedury analitycznej; stopień zgodności wyników wielokrotnych analiz tej samej próbki - odchylenie standardowe (s).

Powtarzalność (repeatability) – precyzja wyników uzyskanych w tych samych warunkach pomiarowych (dane laboratorium, analityk, instrument pomiarowy, odczynniki) - odchylenie standardowe powtarzalności (s_p).

Odtwarzalność - zmienność procesu pomiarowego w dłuższym czasie (odnosi się również do metody realizowanej przez różnych operatorów) - odchylenie standardowe odtwarzalności (s_o).

Zakres pomiarowy (range) – przedział pomiędzy górnymi i dolnymi poziomami, dla których udowodniono, że dana metoda zapewnia ich wyznaczenie z odpowiednią precyzją, dokładnością i liniowością.

Liniowość (linearity) – przedział zakresu pomiarowego metody analitycznej, w którym sygnał wyjściowy jest proporcjonalny do oznaczanego stężenia analitu.

Granica wykrywalności - najmniejsze stężenie (ilość) SiO_2, jaką można wykryć, niekoniecznie oznaczone ilościowo - X_b + 3s próby ślepej.

Granica oznaczalności - najmniejsze stężenie (ilość) SiO_2, jaką można pewnie oznaczyć ilościowo w badanej próbce - X_b + 6s próby ślepej (X_b – średnia z 6 pomiarów ślepej próby).

Niepewność pomiaru (uncertainty) – parametr związany z wynikiem pomiaru, który określa przedział wokół wartości średniej, w którym może (na założonym poziomie istotności) znaleźć się wartość oczekiwana.

Standardowa niepewność pomiaru (standard uncertainty) – **$u(x_i)$** - niepewność pomiaru przedstawiona i obliczona jako odchylenie standardowe.

Całkowita standardowa niepewność (combined standard uncertainty) – **u_c (y)** – standardowa niepewność wyniku **y** pomiaru, której wartość jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności.

Rozszerzona niepewność (expanded uncertainty) – **U** – wielkość określająca przedział wokół uzyskanego wyniku analizy, w którym można, na odpowiednim, przyjętym poziomie istotności (prawdopodobieństwa) oczekiwać wystąpienia wartości oczekiwanej.

cecha	TAK / NIE	Wartość cechy			Uwagi
zakres metody [mg w próbce 130 mg] (% wag)	+	**czułość – a** **$6*10^3$** **0,5÷12,0 mg SiO_2 (0,38 – 9,2%)**	**czułość – b** **$1,8*10^4$** **5,0÷50,0 mg SiO_2 (3,85 – 38,5%)**	**czułość – c** **$6*10^4$** **10,0÷120,0 mg SiO_2 (7,7 – 92,3%)**	Zakres w którym spełnione są dokładność, liniowość, niepewność kalibracji
współczynnik kalibracji $k_{śr}$	+		**1,24 ± 0,03**		Protokół kalibracji nr **...**
współczynnik zmienności dla $k_{śr}$ (ν), ν = s / $k_{śr}$	+		**0,025**		
liniowość (współczynnik korelacji dla $k_{śr}$) – z kalibracji	+		**0,998**		Kalibracja – **zał. 1**
niepewność kalibracji	+		**0,032**		
niepewność złożona **u_c (y)**	+		**$0,06*c_{pr}$**		Niepewność_SiO2 – **zał. 6**
dokładność	+		**0,94÷1,08**		Zał. **4**
powtarzalność	+	Na podstawie analiz próbek wzorcowych (ν = 0,07)			Zał. **2**; zał. **3**
odtwarzalność	+	Na podstawie analiz próbek wzorcowych			Zał. **4**
granica wykrywalności	+	**0,52%**	Nie dotyczy		Zał. **5**
granica oznaczalności	+	**0,80%**	Nie dotyczy		

6. Identyfikacja miejsca lub sposobu przechowywania danych wejściowych.

Dane wejściowe przechowywane są:

A. Zapisy konwencjonalne (formularze obowiązujące w laboratorium)
B. Nośniki elektroniczne (plilki Excel)

7. Ocena metody (porównanie cech charakterystycznych metody z wymaganiami)

Cechy charakterystyczne metody oraz wymagania dotyczące takich parametrów jak: precyzja metody, liniowość, dokładność wyszczególnione są w **CHARAKTERYSTYCE METODY BADANIA**.

PRECYZJA METODY (współczynnik zmienności - ν) nie przekracza 0,025.

LINIOWOŚĆ (współczynnik korelacji) jest wyższy niż 0,99.

DOKŁADNOŚĆ (średnie z wielokrotnych analiz) mieści się w przedziale 0,95÷1,08 (poza nielicznymi odstępstwami, szczególnie w pobliżu dolnych granic zakresów oznaczania).

NIEPEWNOŚĆ - Największy udział w budżecie niepewności wnosi oznaczenie dyfraktometryczne (powtarzalność,

precyzja, niepewność kalibracji) oraz niepewność czułości (k). Złożona niepewność standardowa wynosi **0,06*c_{pr}** – dla czułości **a** ($6*10^3$) oraz **b** ($1,8*10^4$) w zakresie zawartości SiO_2 od 0,5÷50,0 mg SiO_2

8. Opis parametrów krytycznych lub stwierdzenie ich braku.

Parametrem krytycznym jest masa próbki badanego pyłu (przy czym **masa pyłu + masa CaF_2 = 130 mg**). Im mniejsza zawartość SiO_2 tym większa masa próbki pyłu.

9. Potwierdzenie przydatności metody

Metoda jest przydatna do ilościowego oznaczanie zawartości wolnej krzemionki krystalicznej (SiO_2) w próbkach pyłów przemysłowych.
Opracowana metodyka analityczna charakteryzuje się:

- liniowością w szerokim zakresie stężeń (współczynniki korelacji powyżej 0,99);
- wystarczającą wartością granicy wykrywalności - 0,5% SiO_2 w próbce pyłu 130 mg;
- wysoką powtarzalnością i odtwarzalnością;
- wartością niepewności złożonej – na poziomie 0,06;
- zadowalającą dokładnością uzyskiwanych wyników;

10. Piśmiennictwo

- M. Dobecki – Walidacja metod badawczych w analizie chemicznej – Normalizacja 3/2003.
- J. Piotrowski, K. Kostyrko – Wzorcowanie aparatury pomiarowej – PWN, 2000.
- Wyrażanie niepewności pomiaru – Przewodnik GUM, 1999.
- J. Arendarski – Niepewność pomiarów – Oficyna Politechniki Warszawskiej, 2003.

Podpisy członków zespołu ds. walidacji:

1. .....
2. .....

Zatwierdził: Kierownik Laboratorium

.....
data i podpis

ZAŁĄCZNIKI:

1. Wyniki kalibracji
2. Wyniki badań pyłu kontrolnego
3. Kształtowanie się powtarzalności
4. Kształtowanie się odtwarzalności i dokładności
5. Granica wykrywalności i oznaczalności
6. Algorytm obliczania złożonej niepewności oznaczania SiO_2 metodą XRD