



**İÇME SUYUNDA METAL TAYİNİ
YETERLİLİK TESTİ RAPORU
TASLAK**

**TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA GRUBU LABORATUVARLARI**

Rapor No: KAR-G3RM-150.2014.02

Koordinatör: Dr. Fatma AKÇADAĞ

**1 Aralık 2014
Gebze/KOCAELİ**

Bu yeterlilik testi çalışması “ISO/IEC 17043: 2010 Conformity Assessment - General Requirements for Proficiency Testing” standardına uygun olarak TÜBİTAK UME Referans Malzemeler Laboratuvarı tarafından düzenlenmektedir.

Yazışma adresi

TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME)
Referans Malzemeler Laboratuvarı
P.K. 54 41470 Gebze KOCAELİ
T (262) 679 50 00 F (262) 679 50 01
www.ume.tubitak.gov.tr

Koordinatör

Dr. Fatma AKÇADAĞ
e-posta: ume.yeterliliktesti@tubitak.gov.tr

Teknik Komite

Fatma AKÇADAĞ, Nilgün TOKMAN, Süleyman CAN, Murat TUNÇ ve Zehra ÇAKILBAHÇE

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. ÇALIŞMANIN AMACI	2
3. TEST ÖRNEĞİ VE ÇALIŞMA PROGRAMI	2
4. KULLANILAN METOTLAR	2
5. SONUÇLARIN RAPORLANMASI	3
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	6
7. KAYNAKLAR	14
8. EK-2 HOMOJENLİK VE KARARLILIK TESTİ SONUÇLARI	15
8.1. Homojenlik Testi	15
8.2. Kararlılık Testi	20

TABLolar

Tablo 1. İçme suyuna eklenen yaklaşık Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb ve Zn miktarları	2
Tablo 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar	4
Tablo 3. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları cihazlar	5
Tablo 4. İçme suyunda Al, As, Cd ve Cr tayin sonuçları	7
Tablo 5. İçme suyunda Cu, Fe, Hg ve Mn tayin sonuçları	8
Tablo 6. İçme suyunda Ni, Pb, Sb ve Zn tayin sonuçları	9
Tablo 7. z-skoru dağılımları	13
Tablo 8. Sonuçların dağılımı	13
Tablo 9. Al, As ve Cd için kararlılık testi sonuçları	16
Tablo 10. Cr, Cu ve Fe için homojenlik testi sonuçları	17
Tablo 11. Hg, Mn ve Ni için homojenlik testi sonuçları	18
Tablo 12. Pb, Sb ve Zn için homojenlik testi sonuçları	19
Tablo 13. Al, As ve Cd için kararlılık testi sonuçları	21
Tablo 14. Cr, Cu ve Fe için kararlılık testi sonuçları	21
Tablo 15. Hg, Mn ve Ni için kararlılık testi sonuçları	21
Tablo 16. Pb, Sb ve Zn için kararlılık testi sonuçları	22

ŞEKİLLER

Şekil 1. İçme suyunda Al tayini z-skorumları	10
Şekil 2. İçme suyunda As tayini z-skorumları.....	10
Şekil 3. İçme suyunda Cd tayini z-skorumları	10
Şekil 4. İçme suyunda Cr tayini z-skorumları	10
Şekil 5. İçme suyunda Cu tayini z-skorumları	11
Şekil 6. İçme suyunda Fe tayini z-skorumları.....	11
Şekil 7. İçme suyunda Hg tayini z-skorumları	11
Şekil 8. İçme suyunda Mn tayini z-skorumları.....	11
Şekil 9. İçme suyunda Ni tayini z-skorumları	12
Şekil 10. İçme suyunda Pb tayini z-skorumları	12
Şekil 11. İçme suyunda Sb tayini z-skorumları	12
Şekil 12. İçme suyunda Zn tayini z-skorumları.....	12

1. GİRİŞ

Son yıllarda çevreyi korumaya yönelik çalışmalar önemli oranda artış göstermiştir. Özellikle doğal yaşamın sürdürülmesinde suyun önemi tartışılmaz bir gerçektir. Diğer yandan sanayileşmenin hızla artması ile doğal su kaynaklarının hızla kirlenmesi bu kaynakların korunmasının önemini artırmıştır. Doğal su kaynaklarının kirliliğinin kontrol altında tutulması ve atık su kaynaklarının sıkı bir şekilde denetlenmesi amacıyla ulusal ve uluslararası yasal düzenlemeler yapılmıştır.

Doğal su kaynaklarının ve atık suların kontrolü ve izlenmesi, çevre analiz laboratuvarlarına büyük sorumluluklar getirmektedir. Çevre analiz laboratuvarının da analiz sonuçlarının güvenilirliğini sağlaması ve kanıtlaması gerekmektedir.

Bir laboratuvarın yaptığı test ve ölçümlerin güvenilirliği, yaptığı ölçümlerin kalitesi ile belirlenir. Ölçüm kalitesi ise ölçüm sonuçlarının gerçekliği ve tekrarlanabilirliği ile doğru orantılıdır. Laboratuvar yeterlilik testleri, test ve ölçüm yapan laboratuvarların performansının belirlenmesinde önemli bir araçtır ve laboratuvarın kendi performansını diğer laboratuvarlarla karşılaştırma olanağı sağlar. Bir laboratuvarın belirli bir analizi yapmadaki yeterliliğini kanıtlamasının diğer bir yolu ise laboratuvarın bağımsız kurumlar tarafından akreditasyonudur. Laboratuvar akreditasyonu sırasında laboratuvarın yeterlilik testlerinden elde ettiği sonuçlar da değerlendirmelerde kullanılmaktadırlar.

TÜBİTAK UME Kimya Grubu Laboratuvarları yeterlilik testlerinin önemini göz önüne alarak laboratuvarlarda yapılan analitik ölçümlerin performansını belirlemek amacıyla yeterlilik testi çalışmaları organize etmektedir. İçme suyunda metal analizi ile ilgili yeterlilik testlerinin düzenlenmesine ilk kez 2001 yılında başlanmış olup yılda en az bir veya iki kez tekrar edilmektedir.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 10 laboratuvara 14 Ekim 2014 tarihinde kargo ile gönderilmiş ve laboratuvarlardan analiz sonuçlarını 14 Kasım 2014 tarihine kadar göndermeleri istenmiştir.

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada içme suyunda metal (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb ve Zn) tayini yapan laboratuvarların analiz performanslarının belirlenmesi ve laboratuvarların kendi performanslarını geliştirmeye yönelik katkı sağlaması amaçlanmıştır.

3. TEST ÖRNEĞİ VE ÇALIŞMA PROGRAMI

Çalışmanın amacı, organizatörler, çalışmaya katılım koşulları, test örneği hakkında bilgi, çalışma programı, tayin edilecek parametreler, kullanılacak metotlar, sonuçların raporlanması ve çalışmanın gizliliği ile ilgili esasları içeren çalışma protokolü <http://www.ume.tubitak.gov.tr/tr/lak/kimya-grubu-laboratuvarlari-yeterlilik-testi-listesi> adresinde yayınlanmıştır. Katılımcı laboratuvarlardan, çalışmalarını bu protokole uygun olarak yürütmeleri istenmiştir. Protokol katılımcılara ayrıca e-posta ile de gönderilmiştir.

Bu çalışmada test örneği olarak, piyasadan temin edilen içme suyuna Tablo 1’de verilen yaklaşık miktarlarda sertifikalı referans maddeler eklenerek hazırlanan su numunesi kullanılmıştır. Hg numunesine 1 ppm AuCl_3 ilave edilerek ve hazırlanan su numuneleri nitrik asit ile kararlı hale getirilmiştir ($\text{pH} < 1,2$). Yaklaşık 250 ml (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb ve Zn içerir) ve 125 ml (Hg içerir) su örnekleri önceden temizlenmiş polietilen şişelerde paketlenerek çalışmaya katılmayı bildiren 10 laboratuvara 14 Ekim 2014 tarihinde kargo ile gönderilmiştir.

Tablo 1. İçme suyuna eklenen yaklaşık Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb ve Zn miktarları

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
µg/l	120	15	6	30	50	50	8	15	20	8	5	100

Çalışma sonuçlarının takibi için her bir laboratuvara ayrı bir numara verilmiştir. Laboratuvarların test örneğini analiz ederek sonuçları 14 Kasım 2014 tarihine kadar göndermeleri istenmiştir.

4. KULLANILAN METOTLAR

Laboratuvarların test metodu olarak laboratuvarlarında rutin analizlerde uyguladıkları metotları kullanarak test örneğini analiz etmeleri istenmiştir. Analizlerin rutin olarak bu analizleri yapan kişi(ler) tarafından yapılması ve özel bir işlem uygulanmaması önerilmektedir. Protokol katılımcılara ayrıca e-posta ile de gönderilmiştir. Bu çalışmaya katılan laboratuvarların analizlerde kullandıklarını bildirdikleri metotlar Tablo 2’de cihazlar ise Tablo 3’te verilmiştir.

5. SONUÇLARIN RAPORLANMASI

Katılımcı laboratuvarlardan ölçüm sonuçlarının ortalamasını, belirsizlik hesaplamasının yapılması durumunda belirsizlik değerlerini, yapılmadığı durumda standart sapma değerlerini, analizlerde kullandıkları cihaz ve metodu kendilerine verilen kullanıcı adı ve şifresini kullanarak <http://www.ume.tubitak.gov.tr/tr/lak/kimya-grubu-laboratuvarlari-yeterlilik-testi-listesi> adresinde bulunan “VERİ GİRİŞİ” bölümüne girmeleri istenmiştir.

Tablo 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar

Lab. No	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
01	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294
02	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8
03	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976
04	SM 3120B	SM 3120B	SM 3120B	SM 3120B	SM 3120B	SM 3120B	DEU ASL M01	SM 3120B	SM 3120B	SM 3120B	SM 3120B	SM 3120B
05	SM 3500-AI B	-	-	-	-	TS 3651 ISO 6332	-	TS 6289 ISO 6333	-	-	-	-
06	EPA 200.7	EPA 200.7	EPA 200.7	EPA 200.7	EPA 200.7	EPA 200.7	-	EPA 200.7	EPA 200.7	EPA 200.7	-	EPA 200.7
07	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A
08	-	-	-	SM 3120B 22. BASKI, 2012	SM 3120B 22. BASKI, 2012	SM 3120B 22. BASKI, 2012	-	SM 3120B 22. BASKI, 2012	-	-	-	SM 3120B 22. BASKI, 2012
09	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8
10	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA-200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8

Tablo 3. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları cihazlar

Lab. No	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
01	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
02	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
03	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
04	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
05	Spektrofotometre Cihazı	-	-	-	-	Spektrofotometre Cihazı	-	Spektrofotometre Cihazı	-	-	-	-
06	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	-	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	-	ICP-OES
07	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx	ICP-MS 7500cx
08	-	-	-	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	-	ICP-AES	-	-	-	ICP-AES
09	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS	ICP/MS
10	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
UME	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS	HR-ICP-MS

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, numune hazırlanması, kararlılık ve homojenlik testleri ve referans değerlerin belirlenmesi çalışmaları TÜBİTAK UME İnorganik Kimya Laboratuvarı tarafından yapılmıştır.

Laboratuvarlar arası çalışmalarda sonuçların değerlendirilmesinde önemli etkenlerden bir tanesi de standart sapma değeridir. Bu değer çalışmanın amacına uygun olarak belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada standart sapma değerleri, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn için referans değerlerin % 7,5'i Pb, Sb ve Hg için % 10'u alınarak belirlenmiştir.

Katılımcı laboratuvarların z-skoru değerleri eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$z = \frac{x - X}{\sigma} \quad (1)$$

Burada,

X : referans değer

x : katılımcı laboratuvar sonucu

σ : Yeterlilik testi değerlendirmesi için standart sapma

$|z| \leq 2,0$ ise analiz uygundur.

$2,0 < |z| < 3,0$ ise kabul edilebilir, ancak problemin irdelenmesi gerekir.

$|z| \geq 3,0$ ise analiz kabul edilemez, düzeltici faaliyet uygulanmalıdır.

Laboratuvar sonuçları Tablo 4 ve Tablo 5'te, z-skorlarının grafiksel değişimleri ise Şekil 1-12'da verilmiştir.

Tablo 6'te z-skoru dağılımları, Tablo 7'te ise sonuçların dağılımları verilmiştir.

Tablo 4. İçme suyunda Al, As, Cd ve Cr tayin sonuçları

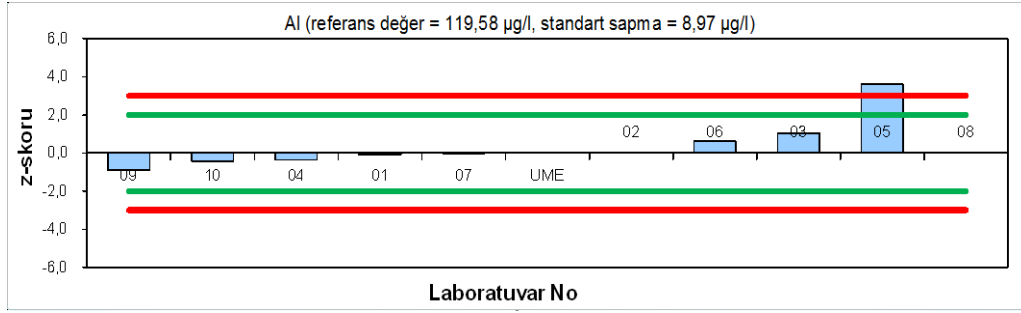
Lab. No	Al				As				Cd				Cr			
	Referans değer = 119,58 µg/l				Referans değer = 13,91 µg/l				Referans değer = 5,9 µg/l				Referans değer = 29,18 µg/l			
	Standart sapma = 8,97 µg/l				Standart sapma = 1,040 µg/l				Standart sapma = 0,44 µg/l				Standart sapma = 2,19 µg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	118,74	2,21	0,04	-0,1	14,29	0,39	0,07	0,4	6,40	0,40	0,08	1,1	30,06	1,06	0,05	0,4
02	119,87	-	-	0,0	14,71	-	-	0,8	5,73	-	-	-0,4	28,02	-	-	-0,5
03	129	1,3	3,9	1,1	15	1,9	5,7	1,0	7	1	3	2,5	33,0	0,4	1,2	1,7
04	116,4	0,34	1,54	-0,4	15,42	0,18	0,65	1,5	6,35	0,04	0,16	1,0	30,05	0,14	0,48	0,4
05	152	2,83	3,28	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
06	125	-	0,12	0,6	13,7	-	0,13	- 0,2	6,09	-	1	0,4	30,5	-	2	0,6
07	119,25	1,4152		0,0	14,878	0,182562		0,9	6,3123	0,092976		0,9	30,505	0,282459		0,6
08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,90	-	1,0	-1,0
09	111,5	2,441	-	-0,9	13,58	0,222	-	- 0,3	5,96	0,136	-	0,1	29,66	0,740	-	0,2
10	115,71	0,91	-	-0,4	14,25	0,10	-	0,3	5,96	0,09	-	0,1	29,95	0,29	-	0,4
UME	119,58	0,10		0,0	13,91	0,09		0,0	5,90	0,03		0,0	29,18	0,04		0,0

Tablo 5. İçme suyunda Cu, Fe, Hg ve Mn tayin sonuçları

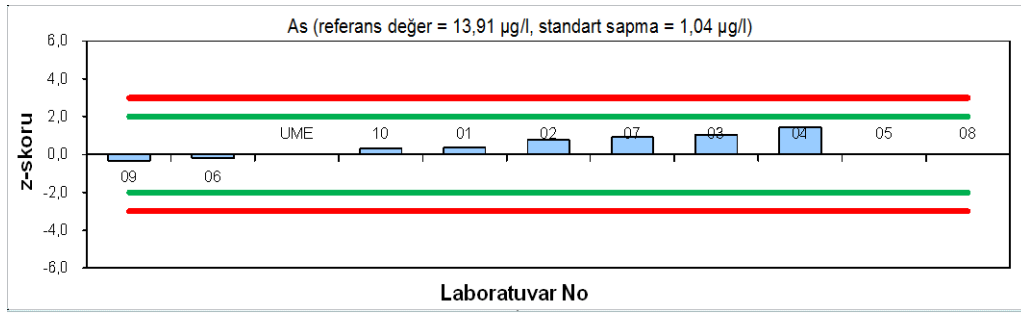
Lab. No	Cu				Fe				Hg				Mn			
	Referans değer = 47,91 µg/l				Referans değer = 47,54 µg/l				Referans değer = 8,12 µg/l				Referans değer = 14,54 µg/l			
	Standart sapma = 3,59 µg/l				Standart sapma = 3,57 µg/l				Standart sapma = 0,81 µg/l				Standart sapma = 1,09 µg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	49,60	1,20	0,06	0,5	48,13	1,64	-	0,2	8,62	0,37	0,13	0,6	14,54	0,28	0,04	0,0
02	47,73	-	-	-0,1	49,13	-	-	0,4	7,12	-	-	-1,2	14,27	-	-	-0,2
03	56	0,5	1,5	2,3	50	0,9	2,7	0,7	23	2	6	18,4	16	1	3	1,3
04	50,08	0,18	0,65	0,6	49,35	0,22	0,72	0,5	11,02	0,09	0,46	3,6	14,35	0,17	0,64	-0,2
05	-	-	-	-	60	26,5	20,00	3,5	-	-	-	-	12,5	0,89	2,00	-1,9
06	49,5	-	1	0,4	50,02	-	0,13	0,7	-	-	-	-	14,7	-	1	0,1
07	49,208	0,447904		0,4	49,241	0,677454		0,5	12,876	0,185544		5,9	15,08	0,318154		0,5
08	40,0	-	1,8	-2,2	40,00	-	1,4	-2,1	-	-	-	-	12,00	-	0,4	-2,3
09	45,35	0,478	-	-0,7	45,37	1,107	-	-0,6	7,45	0,118	-	-0,8	14,62	0,302	-	0,1
10	49,45	0,48	-	0,4	47,85	0,72	-	0,1	7,98	0,08	-	-0,2	14,57	0,10	-	0,0
UME	47,91	0,09		0,0	47,54	0,07		0,0	8,12	0,00		0,0	14,54	0,07		0,0

Tablo 6. İçme suyunda Ni, Pb, Sb ve Zn tayin sonuçları

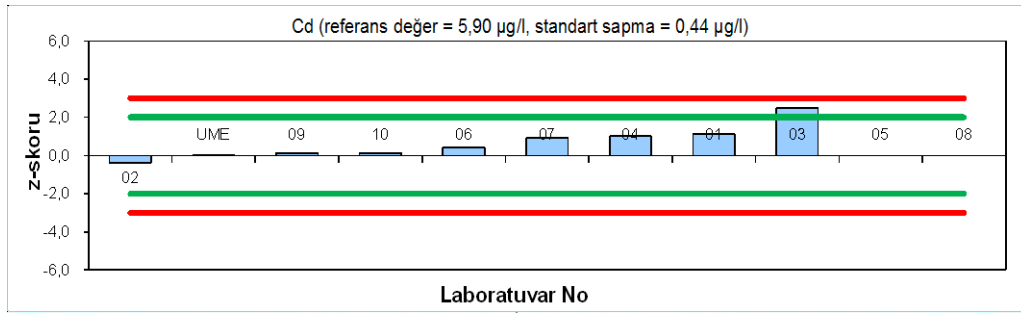
Lab. No	Ni				Pb				Sb				Zn			
	Referans değer = 19,97 µg/l				Referans değer = 8,33 µg/l				Referans değer = 4,96 µg/l				Referans değer = 108,8 µg/l			
	Standart sapma = 1,5 µg/l				Standart sapma = 0,62 µg/l				Standart sapma = 0,37 µg/l				Standart sapma = 8,16 µg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	20,28	0,65	0,09	0,2	8,06	0,21	0,08	-0,4	5,13	0,35	0,09	0,5	104,04	2,28	0,04	-0,6
02	19,11	-	-	-0,6	7,09	-	-	-2,0	4,17	-	-	-2,1	103,77	-	-	-0,6
03	20	0,6	1,8	0,0	13	1,6	4,8	7,5	6	1	3	2,8	107	1	3	-0,2
04	20,30	0,13	0,42	0,2	8,05	0,08	0,31	-0,5	4,65	0,07	0,24	-0,8	105,2	0,75	2,42	-0,4
05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
06	19,8	-	1	-0,1	8,4	-	1	0,1	-	-	-	-	98,4	-	1	-1,3
07	19,928	0,172743		0,0	7,9057	0,052417		-0,7	4,9512	0,043089		0,0	98,329	0,988438		-1,3
08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	92,00	-	2,8	-2,1
09	19,37	0,378	-	-0,4	7,28	0,098	-	-1,7	7,30	0,112	-	6,3	90,05	0,604	-	-2,3
10	20,31	0,21	-	0,2	8,04	0,23	-	-0,5	5,16	0,16	-	0,5	101,14	0,32	-	-0,9
UME	19,97	0,12		0,0	8,33	0,03		0,0	4,96	0,07		0,0	108,80	1,24		0,0



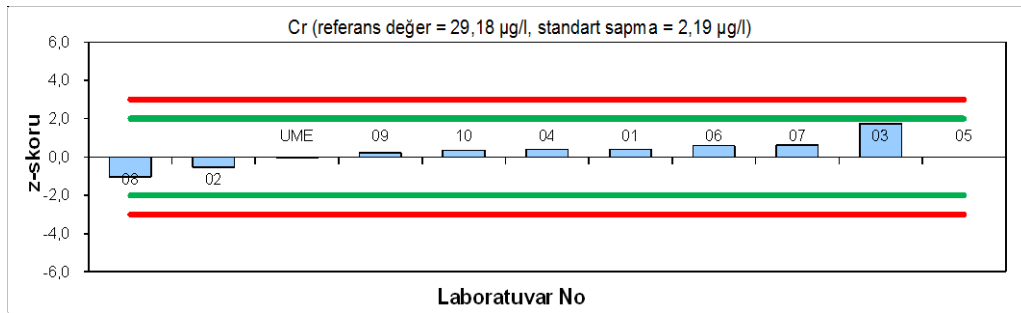
Şekil 1. İçme suyunda Al tayini z-skorum



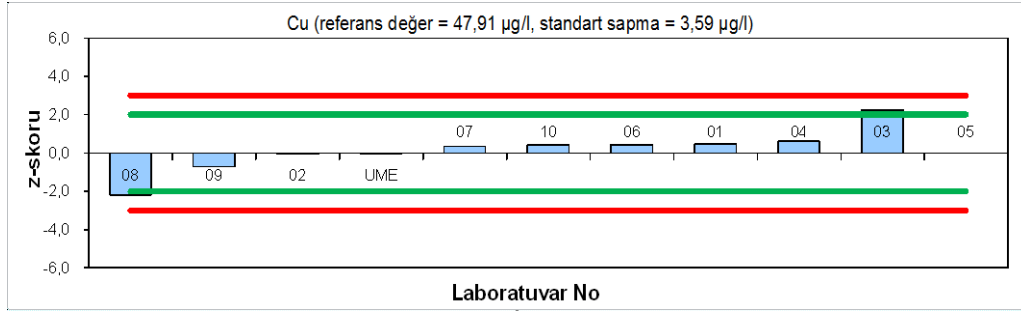
Şekil 2. İçme suyunda As tayini z-skorum



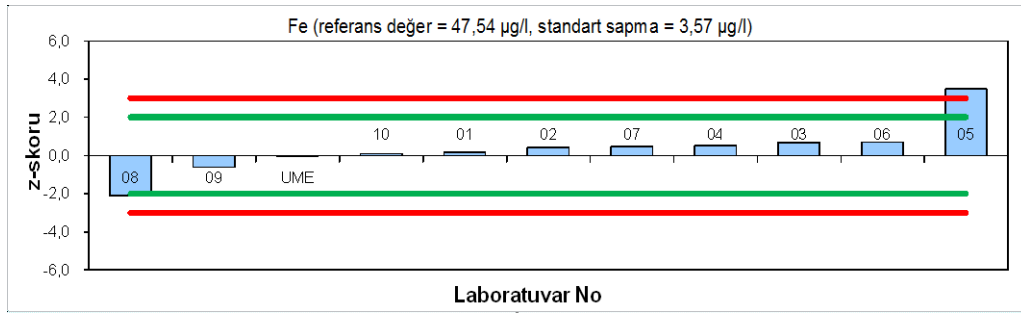
Şekil 3. İçme suyunda Cd tayini z-skorum



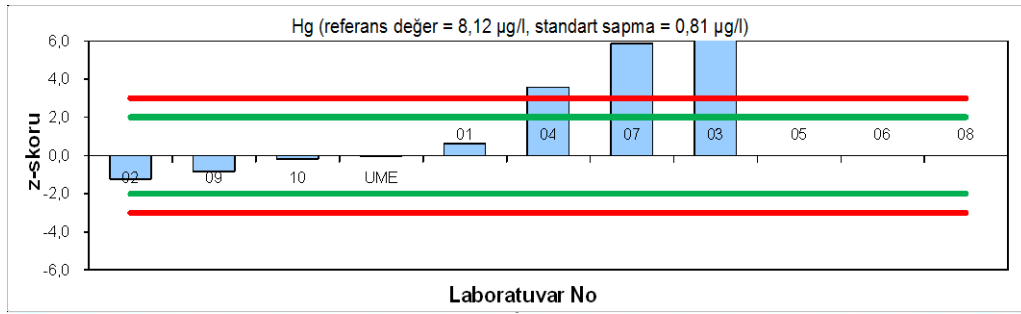
Şekil 4. İçme suyunda Cr tayini z-skorum



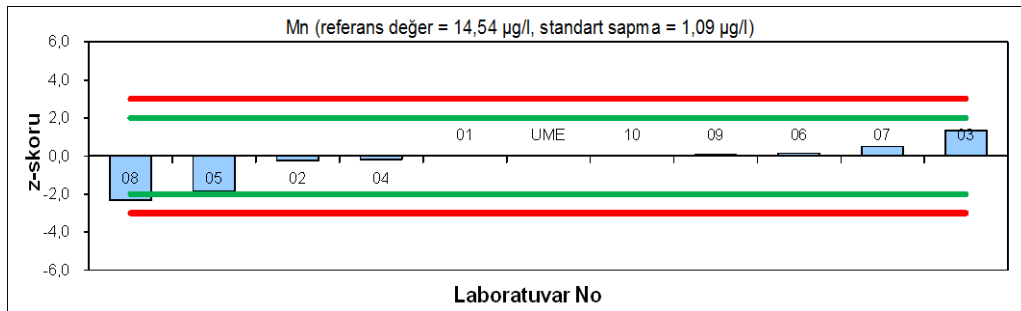
Şekil 5. İçme suyunda Cu tayini z-skorum



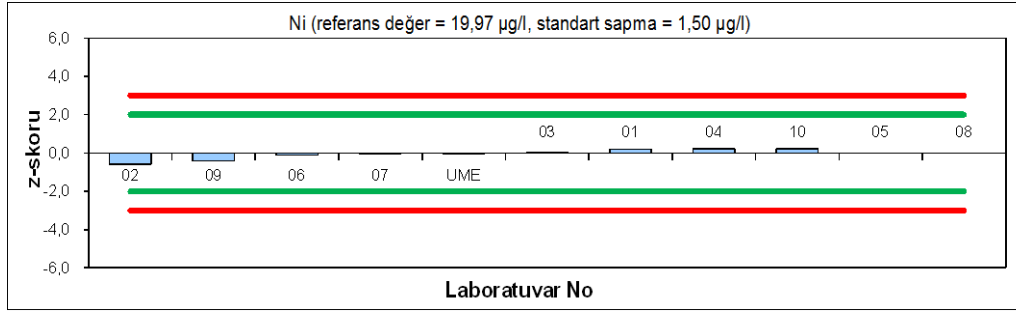
Şekil 6. İçme suyunda Fe tayini z-skorum



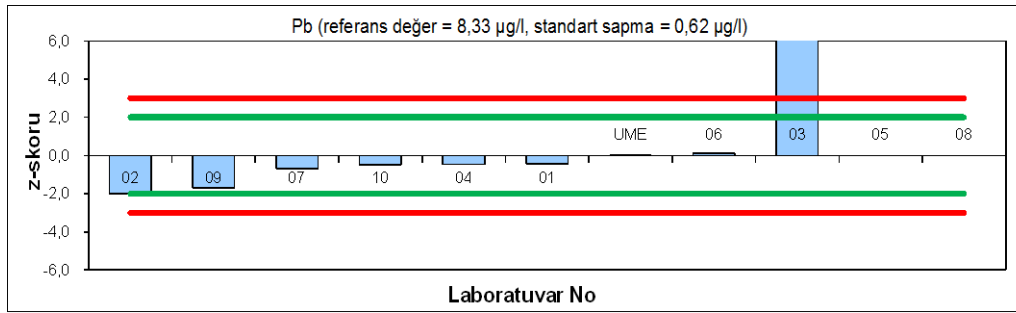
Şekil 7. İçme suyunda Hg tayini z-skorum



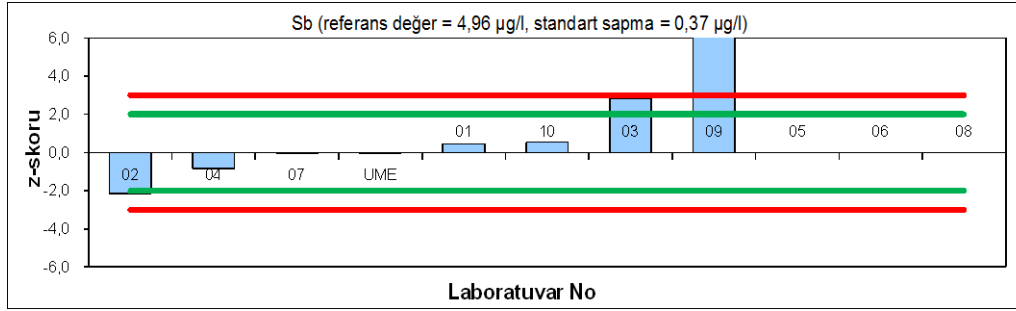
Şekil 8. İçme suyunda Mn tayini z-skorum



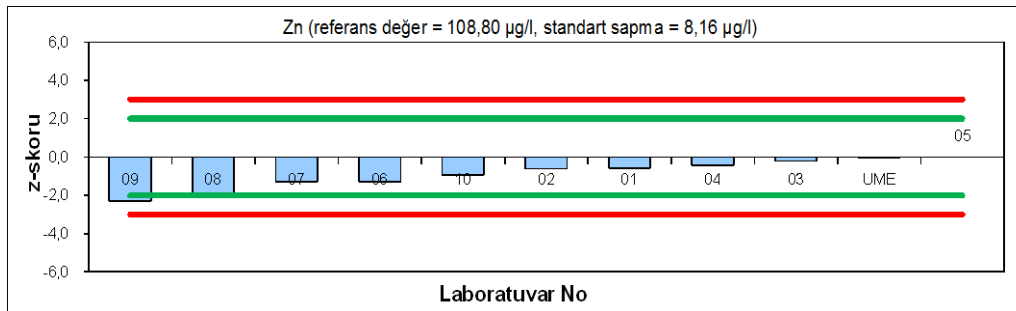
Şekil 9. İçme suyunda Ni tayini z-skorum



Şekil 10. İçme suyunda Pb tayini z-skorum



Şekil 11. İçme suyunda Sb tayini z-skorum



Şekil 12. İçme suyunda Zn tayini z-skorum

Tablo 7. z-skoru dağılımları

z-skoru	$ z \leq 2,0$		$2,0 < z < 3,0$		$ z \geq 3,0$		Laboratuvar Sayısı
	Laboratuvar Sayısı	%	Laboratuvar Sayısı	%	Laboratuvar Sayısı	%	
Al	9	90	-	-	1	10	10
As	9	100	-	-	-	-	9
Cd	8	89	1	11	-	-	9
Cr	10	100	-	-	-	-	10
Cu	8	80	2	20	-	-	10
Fe	9	82	1	9	1	9	11
Hg	5	62,5	-	-	3	37,5	8
Mn	10	91	1	9	-	-	11
Ni	9	100	-	-	-	-	9
Pb	8	89	-	-	1	11	9
Sb	5	62,5	2	25	1	12,5	8
Zn	8	80	2	20	-	-	10

Tablo 8. Sonuçların dağılımı

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
Laboratuvar sayısı (n)	10	9	9	10	10	11	8	11	9	9	8	10
Ortanca (µg/l)	119,41	14,29	6,09	30,00	49,33	49,13	8,37	14,54	20,0	8,05	5,04	102,46
Ortalama değer (µg/l)	122,70	14,42	6,19	29,78	48,48	48,78	10,77	14,29	19,90	8,46	5,29	100,87
Referans değer (µg/l)	119,58	13,91	5,90	29,18	47,91	47,54	8,12	14,54	19,97	8,33	4,96	108,80
Standart sapma (µg/l)	8,97	1,04	0,44	2,19	3,59	3,57	0,81	1,09	1,50	0,62	0,37	8,16
Maksimum değer (µg/l)	152	15,42	7	33,0	56	60	23	16	20,31	13	7,30	108,80
Minimum değer (µg/l)	111,5	13,58	5,73	26,90	40,0	40,00	7,12	12,00	19,11	7,09	4,17	90,05
Dağılım aralığı (Maks-Min)	41	1,84	1,3	6,1	16	20	16	4	1,20	6	3,13	18,75

7. KAYNAKLAR

1. ISO/IEC 17043: 2010, Conformity assessment - General Requirements for Proficiency Testing
2. ISO 13528: 2005, Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons
3. ISO/IEC 17025: 2005, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories
4. Farrant, T., Practical Statistics for the Analytical Scientist, RSC, 1997
5. Lawn, R.E., Thompson, M. and Walker F, R., Proficiency Testing in Analytical Chemistry, RSC, 1997
6. Thompson, M., Ellison, S.R. and Wood, R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, Pure & Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, p. 145-196, 2006
7. Thompson, M. and Wood, R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Chemical Analytical Laboratories, Pure&Appl. Chem., Vol. 65, No. 9, p. 2123-2144,1993
8. Boyer, K.W., Horwitz, W. and Albert, R., Analytical Chemistry, 57, 454-459, 1985
9. İçme Suyunda Metal Tayini Yeterlik Testi Çalışması Protokolü, Ekim 2014

8. EK-2 HOMOJENLİK VE KARARLILIK TESTİ SONUÇLARI

8.1. Homojenlik Testi

Her katılımcının karşılaştırılabilir yeterlilik testi numunesi almasını sağlamak için homojenlik testi yapılır. Homojenlik testi çalışması, yeterlilik testi için hazırlanan örneklerden rastgele seçilen beş adet şişede ve seçilen her bir şişeden iki paralel çalışma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, içme suyunda element derişimleri HR-ICP-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen denklemler kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Homojenlik çalışması sonuçları Tablo 9-Tablo 12'de verilmiştir.

$x_{t,v}$

Burada;

t : örnek numarası ($t = 1, 2, \dots, g$)

v : tekrar sayısı ($v = 1, 2$)

$$x_{t,v} = \frac{(x_{t,1} + x_{t,2})}{2}$$
$$\bar{x}_{.,v} = \sum \bar{x}_{t,v} / g$$
$$s_w = \sqrt{\sum w_t^2 / (2g)}$$

$$w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}|$$
$$s_x = \sqrt{\sum (x_{t,v} - \bar{x}_{.,v})^2 / (g-1)}$$
$$s_s = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2 / 2)}$$

Bu denklemlerde;

$x_{t,v}$: örnek sonuçlarının ortalaması

w_t : tekrar sonuçları arasındaki fark

$\bar{x}_{.,v}$: tüm sonuçların ortalaması

s_x : örnek ortalamalarının standart sapması

s_w : örnek içi standart sapma

s_s : örnekler arası standart sapmayı göstermektedir.

İstatistiksel değerlendirme sonucunda elde edilen sonuçlar ile aşağıda verilen eşitlik sağlandığında hazırlanan yeterlilik testi numunesi homojendir.

$$s_s \leq 0,3\sigma$$

Bu eşitlikte;

σ : yeterlilik testi değerlendirmesi için standart sapma

Bu çalışmada tüm parametreler için $s_s \leq 0,3\sigma$ olduğu gözlenmiş olup şişeler arasında anlamlı bir farkın olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 9. Al, As ve Cd için kararlılık testi sonuçları

Al						As						Cd					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2
	Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2			
1	123,11	122,40	122,76	0,710	0,504	1	14,28	14,07	14,17	0,208	0,043	1	6,10	5,91	6,01	0,185	0,034
2	122,30	120,09	121,20	2,210	4,884	2	14,33	13,95	14,14	0,374	0,140	2	6,06	5,84	5,95	0,224	0,050
3	119,78	118,88	119,33	0,905	0,819	3	13,98	13,37	13,68	0,611	0,373	3	5,90	5,76	5,83	0,141	0,020
4	118,37	118,34	118,36	0,037	0,001	4	13,72	13,73	13,73	0,018	0,000	4	5,75	5,72	5,73	0,022	0,000
5	114,80	118,37	116,59	3,570	12,745	5	13,54	13,57	13,55	0,031	0,001	5	5,88	5,91	5,90	0,027	0,001
			$\bar{x}_{\text{gr}}$	119,64				$\bar{x}_{\text{gr}}$	13,85				$\bar{x}_{\text{gr}}$	5,88			
			s_x	2,41				s_x	0,28				s_x	0,11			
			s_w	1,38				s_w	0,24				s_w	0,10			
			s_s	2,203				s_s	0,229				s_s	0,078			
			σ	8,97				σ	1,04				σ	0,44			
			$0,3\sigma$	2,690				$0,3\sigma$	0,313				$0,3\sigma$	0,133			
			2,203	≤	2,690				0,229	≤	0,313				0,078	≤	0,133

Tablo 10. Cr, Cu ve Fe için homojenlik testi sonuçları

Cr						Cu						Fe					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2
	Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2			
1	29,78	29,52	29,65	0,27	0,07	1	49,81	48,78	49,29	1,03	1,05	1	49,13	48,84	49,13	0,30	0,09
2	29,54	28,70	29,12	0,85	0,71	2	48,41	47,68	48,04	0,73	0,53	2	48,54	47,68	48,11	0,86	0,73
3	28,64	28,17	28,41	0,46	0,22	3	47,41	46,40	46,90	1,01	1,02	3	47,61	46,15	46,88	1,47	2,15
4	29,44	29,54	29,49	0,10	0,01	4	46,22	48,83	47,52	2,61	6,81	4	46,41	46,47	46,44	0,06	0,00
5	29,44	29,35	29,40	0,09	0,01	5	47,45	47,44	47,45	0,01	0,00	5	47,27	46,50	46,88	0,77	0,60
			$\bar{x}_{\text{Cr}}$	29,21				$\bar{x}_{\text{Cu}}$	47,84				$\bar{x}_{\text{Fe}}$	47,49			
			s_x	0,49				s_x	0,91				s_x	1,11			
			s_w	0,32				s_w	0,97				s_w	0,60			
			s_s	0,435				s_s	0,592				s_s	1,026			
			σ	2,19				σ	3,59				σ	3,57			
			$0,3\sigma$	0,657				$0,3\sigma$	1,078				$0,3\sigma$	1,070			
			0,435	≤	0,657				0,592	≤	1,078				1,026	≤	1,070

Tablo 11. Hg, Mn ve Ni için homojenlik testi sonuçları

Hg						Mn						Ni					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2
	Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2			
1	8,11	8,20	8,15	0,099	0,0098	1	14,86	14,64	14,75	0,22	0,05	1	20,38	19,83	20,11	0,55	0,31
2	8,23	8,11	8,17	0,122	0,0149	2	14,65	14,37	14,51	0,29	0,08	2	19,90	19,61	19,76	0,30	0,09
3	8,03	8,10	8,07	0,073	0,0053	3	14,28	13,92	14,10	0,37	0,14	3	19,68	19,17	19,42	0,51	0,26
4	8,10	8,05	8,08	0,049	0,0024	4	14,59	14,51	14,55	0,08	0,01	4	20,03	20,07	20,05	0,04	0,00
5	8,15	8,10	8,12	0,044	0,0020	5	14,55	14,56	14,55	0,01	0,00	5	20,08	20,08	20,08	0,00	0,00
			$\bar{x}_w$	8,12				$\bar{x}_w$	14,49				$\bar{x}_w$	19,88			
			s_x	0,05				s_x	0,24				s_x	0,29			
			s_w	0,06				s_w	0,16				s_w	0,26			
			s_s	0,019				s_s	0,209				s_s	0,231			
			σ	1,09				σ	1,09				σ	1,50			
			$0,3\sigma$	0,327				$0,3\sigma$	0,327				$0,3\sigma$	0,449			
			0,019	≤	0,327				0,209	≤	0,327				0,231	≤	0,449

Tablo 12. Pb, Sb ve Zn için homojenlik testi sonuçları

Pb						Sb						Zn					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2
	Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2			
1	8,58	8,51	8,54	0,07	0,01	1	4,99	5,04	5,02	0,05	0,00	1	110,70	111,07	110,88	0,37	0,13
2	8,53	8,38	8,45	0,14	0,02	2	5,22	5,18	5,20	0,05	0,00	2	116,36	110,96	113,66	5,40	29,15
3	8,40	8,23	8,32	0,17	0,03	3	5,05	4,93	4,99	0,12	0,02	3	109,18	106,47	107,83	2,71	7,34
4	8,42	8,02	8,22	0,40	0,16	4	5,01	4,85	4,93	0,16	0,02	4	105,20	112,97	109,09	7,77	60,30
5	8,03	8,04	8,03	0,01	0,00	5	4,97	4,82	4,90	0,15	0,02	5	107,72	106,06	106,89	1,66	2,75
			$\bar{x}_{...}$	8,31				$\bar{x}_{...}$	5,01				$\bar{x}_{...}$	109,67			
			s_x	0,20				s_x	0,12				s_x	2,69			
			s_w	0,15				s_w	0,08				s_w	3,16			
			s_s	0,171				s_s	0,103				s_s	1,496			
			σ	0,63				σ	0,37				σ	8,16			
			$0,3\sigma$	0,188				$0,3\sigma$	0,112				$0,3\sigma$	2,448			
			0,171	≤	0,188				0,103	≤	0,112				1,496	≤	2,448

8.2. Kararlılık Testi

Yeterlilik testi numunesinin laboratuvarların sonuç gönderme süresince kararlılığını belirlemek için kararlılık testi yapılır. Test, örnek hazırlandıktan sonra yeterlilik testi için verilen süreyi kapsar. Bu amaçla, homojenlik testi için ayrılan 10 şişeden rastgele seçilen üç şişeden iki paralel çalışma yapılarak kararlılık testi yapılmıştır. İçme suyunda metal derişimleri, HR-ICP-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler numunenin hazırlandığı günden itibaren iki farklı tarihte yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen istatistiksel yöntemler kullanılarak değerlendirilmiştir. Kararlılık çalışması sonuçları Tablo 13 - Tablo 16'da verilmiştir.

$$|\bar{x}_m - \bar{y}_m| \leq 0,3\sigma$$

Burada;

$\bar{y}_m$: kararlılık testi sonuçlarının ortalaması

$\bar{x}_m$: homojenlik testi analiz sonuçların ortalaması

σ : yeterlilik testi değerlendirmesi için standart sapma

İstatistiksel değerlendirme elde edilen sonuçlar ile yukarıda verilen eşitlik sağlandığında hazırlanan yeterlilik testi numunesi katılımcı laboratuvarların sonuç gönderme süresince kararlıdır.

Bu çalışmada tüm parametreler için $|\bar{x}_m - \bar{y}_m| \leq 0,3\sigma$ olduğu gözlenmiş olup test örneğinin yeterlilik testi süresince kararlı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 13. Al, As ve Cd için kararlılık testi sonuçları

t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	122,76	119,33	121,04	1	14,17	14,10	14,14	1	6,01	6,05	6,03
2	119,33	118,97	119,15	2	13,68	14,30	13,99	2	5,83	5,98	5,90
3	118,36	118,32	118,34	3	13,73	13,89	13,81	3	5,73	5,95	5,84
	$\overline{f_{\text{max}}}$	119,51			$\overline{f_{\text{max}}}$	13,98			$\overline{f_{\text{max}}}$	5,93	
	$\overline{f_{\text{max}} - f_{\text{min}}}$	0,136			$\overline{f_{\text{max}} - f_{\text{min}}}$	0,124			$\overline{f_{\text{max}} - f_{\text{min}}}$	0,042	
	σ	8,97			σ	1,04			σ	0,44	
	0,3σ	2,690			0,3σ	0,313			0,3σ	0,133	
	0,136	≤	2,690		0,124	≤	0,313		0,042	≤	0,133

Tablo 14. Cr, Cu ve Fe için kararlılık testi sonuçları

t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	29,65	30,04	29,85	1	49,29	48,51	48,90	1	49,13	48,52	48,83
2	28,41	29,55	28,98	2	46,90	47,92	47,41	2	46,88	47,31	47,09
3	27,76	29,49	28,62	3	47,52	47,68	47,60	3	46,44	47,26	46,85
	$\overline{y}_{\cdot v}$	29,15		$\overline{y}_{\cdot v}$	47,97		$\overline{y}_{\cdot v}$	47,59			
	$\overline{R}_{\cdot v}$	0,062		$\overline{R}_{\cdot v}$	0,130		$\overline{R}_{\cdot v}$	0,100			
	σ	2,19		σ	3,59		σ	3,57			
	$0,3\sigma$	0,657		$0,3\sigma$	1,078		$0,3\sigma$	1,070			
	0,062	≤	0,657		0,130	≤	1,078		0,100	≤	1,070

Tablo 15. Hg, Mn ve Ni için kararlılık testi sonuçları

t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	8,11	8,13	8,12	1	14,75	14,86	14,81	1	20,11	20,41	20,26
2	8,23	8,25	8,24	2	14,10	14,71	14,40	2	19,42	20,30	19,86
3	8,03	8,21	8,12	3	14,55	14,55	14,55	3	20,05	20,05	20,05
	$\overline{y}_{..}$	8,16			$\overline{y}_{..}$	14,59			$\overline{y}_{..}$	20,06	
	$\overline{R}_{..} - \overline{y}_{..}$	0,042			$\overline{R}_{..} - \overline{y}_{..}$	0,093			$\overline{R}_{..} - \overline{y}_{..}$	0,175	
	σ	1,09			σ	1,09			σ	1,50	
	$0,3\sigma$	0,327			$0,3\sigma$	0,327			$0,3\sigma$	0,449	
	0,042	≤	0,327		0,093	≤	0,327		0,175	≤	0,449

Tablo 16. Pb, Sb ve Zn için kararlılık testi sonuçları

t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	8,54	8,46	8,50	1	5,02	4,87	4,95	1	110,88	107,43	109,16
2	8,32	8,25	8,28	2	4,99	4,85	4,92	2	107,83	105,77	106,80
3	8,22	8,34	8,28	3	4,93	4,81	4,87	3	109,09	106,54	107,81
	$\bar{y}$	8,36			$\bar{y}$	4,91			$\bar{y}$	107,92	
	$R_{\bar{y}}$	0,042			$R_{\bar{y}}$	0,095			$R_{\bar{y}}$	1,747	
	σ	0,63			σ	0,37			σ	8,16	
	$0,3\sigma$	0,188			$0,3\sigma$	0,112			$0,3\sigma$	2,448	
	0,042	≤	0,188		0,095	≤	0,112		1,747	≤	2,448