



İÇME SUYUNDA ANYON TAYİNİ YETERLİLİK TESTİ RAPORU

**TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
REFERANS MALZEMELER LABORATUVARI**

Rapor No: KAR-G3RM-140.2014.02

Koordinatör: Dr. Fatma AKÇADAĞ

**29 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)
Kimya Grubu Laboratuvarları
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, F. Gonca COŞKUN ve Süleyman CAN

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	4
2. ÇALIŞMANIN AMACI	5
3. TEST ÖRNEĞİ VE ÇALIŞMA PROGRAMI	5
4. KULLANILAN METOTLAR	5
5. ANALİZ SONUÇLARININ RAPORLANMASI	6
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	9
7. KAYNAKLAR	15
8. EK-1 HOMOJENLİK VE KARARLILIK TESTİ	16
8.1.Homojenlik Testi	16
8.2.Kararlılık Testi	20

TABLolar

Tablo 1. İçme suyuna eklenen F^- , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- ve SO_4^{2-} miktarları	5
Tablo 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar	7
Tablo 3. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları cihazlar	8
Tablo 4. İçme suyunda F^- , PO_4^{3-} ve Cl^- tayini katılımcı sonuçları ve z-skorları	10
Tablo 5. İçme suyunda NO_3^- ve SO_4^{2-} tayini katılımcı sonuçları ve z-skorları	11
Tablo 6. z-skoru dağılımları	14
Tablo 7. Sonuçların dağılımı	14
Tablo 8. F^- ve Cl^- için homojenlik testi sonuçları	17
Tablo 9. NO_2^- ve NO_3^- için homojenlik testi sonuçları	18
Tablo 10. PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} için homojenlik testi sonuçları	19
Tablo 11. F^- ve Cl^- için kararlılık testi sonuçları	21
Tablo 12. NO_2^- ve NO_3^- için kararlılık testi sonuçları	21
Tablo 13. PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} için kararlılık testi sonuçları	22

ŞEKİLLER

Şekil 1. İçme suyunda F^- tayini z-skorları	12
Şekil 2. İçme suyunda PO_4^{3-} tayini z-skorları	12
Şekil 3. İçme suyunda Cl^- tayini z-skorları	12
Şekil 4. İçme suyunda NO_3^- tayini z-skorları	13
Şekil 5. İçme suyunda NO_2^- tayini z-skorları	13
Şekil 6. İçme suyunda SO_4^{2-} tayini z-skorları	13

1. GİRİŞ

Son yıllarda çevre 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 kontrol 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 belli 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 anyon tayini ile ilgili yeterlilik testlerinin düzenlenmesine ilk kez 2003 yılında başlanmıştır.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 14 laboratuvara numuneler 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 florür (F^-), fosfat (PO_4^{3-}), klorür (Cl^-), nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^-) ve sülfat (SO_4^{2-}) tayini yapan laboratuvarların performansların 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.

Bu çalışmada test örneği olarak, piyasadan temin edilen içme suyuna Tablo 1’de verilen yaklaşık miktarlarda maddeler eklenerek hazırlanan su numunesi kullanılmıştır. Yaklaşık 250 ml su örneği önceden temizlenmiş polietilen şişelerde paketlenerek çalışmaya katılmayı bildiren 14 laboratuvara numuneler 14 Ekim 2014 tarihinde kargo ile gönderilmiştir. Bu çalışmada, numune hazırlanması, kararlılık ve homojenlik testleri çalışmaları TÜBİTAK UME İnorganik Kimya Laboratuvarı tarafından yapılmıştır.

Tablo 1. İçme suyuna eklenen F^- , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- ve SO_4^{2-} miktarları

	F^-	PO_4^{3-}	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}
mg/l	1,7	23	35	15	0,8	40

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.

Bu çalışmaya katılan laboratuvarların analizlerde kullandıklarını bildirdikleri metotlar/cihazlar Tablo 1’de verilmiştir.

5. ANALİZ SONUÇLARININ RAPORLANMASI

Katılımcı laboratuvarlardan ölçüm sonuçlarının ortalamasını, standart sapma değerlerini ve ölçüm metodunu, kendilerine verilen kullanıcı adı ve şifresini kullanarak <http://www.ume.tubitak.gov.tr/lak/kimya/> internet adresinde bulunan “VERİ GİRİŞİ” bölümüne girmeleri istenmiştir.

Tablo 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar

Lab. No	F ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
01	SM 4500-F-D (SPADNS KİT)	SM 4500-P D	TS 4164 ISO 9297(Titrimetrik)	SM 4500-NO3- B	SM 4500 N02- B	SM 4500 SO4-2 E
02	HACH LANGE KIT PROSEDURU	-	-	-	-	STD, METHODS FOR THE EXE 1998
03	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911
04	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1
05	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1
06	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1
07	TS EN ISO 10304-1	-	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	-	TS EN ISO 10304-1
08	TS EN ISO 10304-1 Haziran 2012	TS EN ISO 10304-1/Haziran 2012	TS EN ISO 10304-1 Haziran 2012	TS EN ISO 10304-1 Haziran 2012	TS EN ISO 10304-1 Haziran 2012	TS EN ISO 10304-1 Haziran 2012
09	EPA 340.3	ISO 6878	ISO 9297	ISO 7890/1	EPA 354.1	ISO 2762
10	ISO 10304-1	ISO 10304-1	ISO 10304-1	ISO 10304-1	ISO 10304-1	ISO 10304-1
11	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1	TS EN ISO 10304-1
12	SM 4110B	SM 4110B	SM 4110B	SM 4110B	SM 4110B	SM 4500 SO4 C
13	-	-	-	-	-	-
14	TS EN ISO 10304-1: 2009/AC: 2012(EN)	TS EN ISO 10304-1: 2009/AC: 2012(EN)	TS EN ISO 10304-1: 2009/AC: 2012(EN)	TS EN ISO 10304-1: 2009/AC: 2012(EN)	TS EN ISO 10304-1: 2009/AC: 2012(EN)	TS EN ISO 10304-1: 2009/AC: 2012(EN)

Tablo 3. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları cihazlar

Lab. No	F ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
	Spektrofotometre	Spektrofotometre	–	Spektrofotometre	Spektrofotometre	Spektrofotometre
02	Spektrofotometre	-	-	-	-	Spektrofotometre
03	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100
04	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi
05	ICS 3000	ICS 3000	ICS 3000	ICS 3000	ICS 3000	ICS 3000
06	ICS 5000	ICS 5000	ICS 5000	ICS 5000	ICS 5000	ICS 5000
07	-	-	-	-	-	-
08	ICS 1000 İyon Kromatografisi	ICS 1000 İyon Kromatografisi	ICS 1000 İyon Kromatografisi	ICS 1000 İyon Kromatografisi	ICS 1000 İyon Kromatografisi	ICS 1000 İyon Kromatografisi
09	SHIMADZU UV-1800	SHIMADZU UV-1800	Titrimetrik	SHIMADZU UV-1800	SHIMADZU UV-1800	SHIMADZU UV-1800
10	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi	İyon Kromatografisi
11	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100
12	İyon Kromatografi	İyon Kromatografi	İyon Kromatografi	İyon Kromatografi	İyon Kromatografi	Gravimetrik
13	IC	IC	IC	IC	IC	IC
14	İyon Kromatografisi THERMO ICS 5000	İyon Kromatografisi THERMO ICS 5000	İyon Kromatografisi THERMO ICS 5000	İyon Kromatografisi THERMO ICS 5000	İyon Kromatografisi THERMO ICS 5000	İyon Kromatografisi THERMO ICS 5000
UME	IC	IC	IC	IC	IC	IC

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, fosfat için referans değer katılımcı sonuçlarının ortancası (median) alınarak, diğer anyonlar için ise TÜBİTAK UME İnorganik Kimya Laboratuvarı yapılan tarafından ölçüm sonuçlarından belirlenmiştir.

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, F^- , Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} referans değerlerin % 7,5'i, PO_4^{3-} ve NO_2^- için ise referans değer % 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

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

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

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

Laboratuvar sonuçları Tablo 4 ve Tablo 5'te, z-skorlarının grafiksel değişimleri ise Şekil 1-6'da verilmiştir.

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

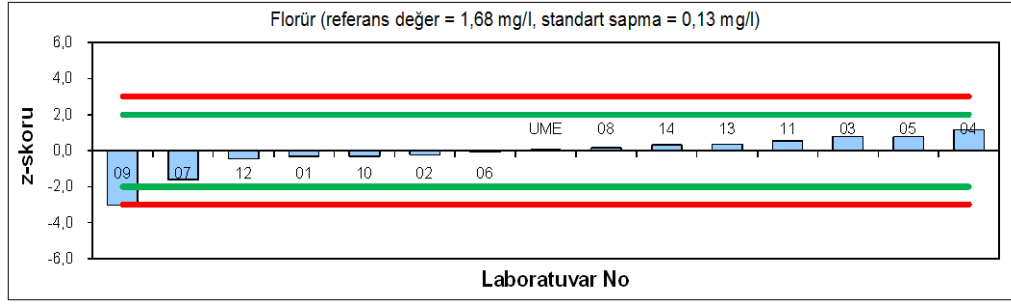
Bu çalışmaya katılan bir laboratuvar yeterlilik testi örneğini aldıktan sonra çalışmaya katılmayacağını bildirmiş olup gönderilen örneği iade etmiştir.

Tablo 4. İçme suyunda F^- , PO_4^{3-} ve Cl^- tayini katılımcı sonuçları ve z-skorumları

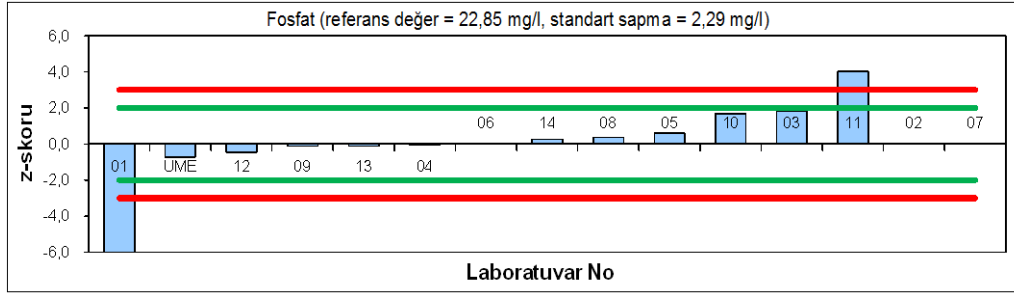
Lab. No	F^-				PO_4^{3-}				Cl^-			
	Referans değeri = 1,68 mg/l				Referans değeri = 22,85 mg/l				Referans değeri = 35,55 mg/l			
	Standart sapma = 0,13 mg/l				Standart sapma = 2,29 mg/l				Standart sapma = 2,67 mg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	1,64	0,0550	0,0346	-0,3	5,36	0,0017	0,0024	-7,6	40,45	0,503	0,572	1,8
02	1,65	-	-	-0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
03	1,78	-	0,21	0,8	27,04	-	4,6	1,8	34,97	-	3,85	-0,2
04	1,83	-	-	1,2	22,76	-	-	0,0	35,86	-	-	0,1
05	1,78	-	-	0,8	24,20	-	-	0,6	36,20	-	-	0,2
06	1,67	0,005	-	-0,1	22,85	0,324	-	0,0	35,21	0,015	-	-0,1
07	1,47	0,06	0,12	-1,6	-	-	-	-	29,6	0,5	0,2	-2,2
08	1,70	0,02	0,092	0,2	23,71	0,11	1,47	0,4	35,83	0,04	1,51	0,1
09	1,287			-3,0	22,586			-0,1	54,43			7,1
10	1,64	0,01	0,09	-0,3	26,73	0,57	0,08	1,7	35,31	0,16	0,06	-0,1
11	1,751	0,01	0,14	0,5	32,065	0,49	2,57	4,0	36,481	1,29	3,65	0,3
12	1,62	0,02	0,12	-0,5	21,8	0,24	0,85	-0,5	30,45	0,64	1,91	-1,9
13	1,726	0,022	0,09	0,4	22,59	0,014	0,42	-0,1	38,64	0,043	2	1,2
14	1,72	0,001	-	0,3	23,47	0,083	-	0,3	35,72	0,017	-	0,1
UME	1,68	0,001	-	0,0	21,19	0,10	-	-0,7	35,55	0,07	-	0,0

Tablo 5. İçme suyunda NO_3^- ve SO_4^{2-} tayini katılımcı sonuçları ve z-skorumları

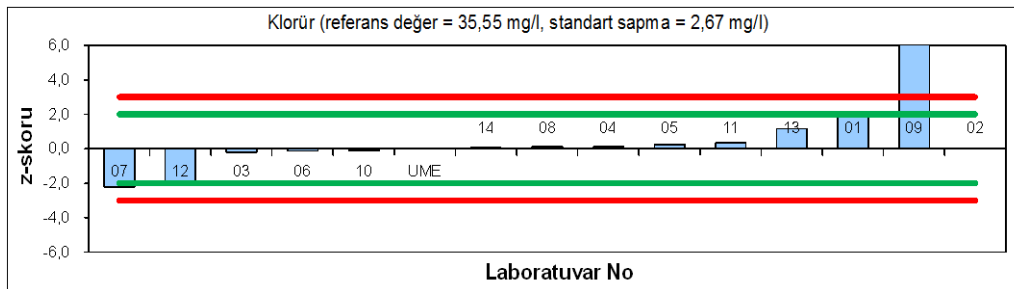
Lab. No	NO_3^-				NO_2^-				SO_4^{2-}			
	Referans değeri = 16,65 mg/l				Referans değeri = 0,79 mg/l				Referans değeri = 48,41 mg/l			
	Standart sapma = 1,25 mg/l				Standart sapma = 0,08 mg/l				Standart sapma = 3,63 mg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	1,57	0,0187	0,0122	-12,1	0,78	0,0009	0,002	-0,1	47,70	0,1718	0,1400	-0,2
02	-	-	-	-	-	-	-	-	44,52	-	-	-1,1
03	15,04	-	2,41	-1,3	0,53	0,05	-	-3,3	45,77	-	5,95	-0,7
04	17,09	-	-	0,4	0,92	-	-	1,6	48,32	-	-	0,0
05	16,8	-	-	0,1	0,88	-	-	1,1	47,66	-	-	-0,2
06	16,62	0,013	-	0,0	0,83	0,013	-	0,5	47,43	0,040	-	-0,3
07	12,65	0,2	0,3	-3,2	-	-	-	-	37,75	0,6	0,84	-2,9
08	16,65	0,03	1,03	0,0	-	-	-	-	47,18	0,10	1,51	-0,3
09	16,221			-0,3	0,745			-0,6	85,248			10,1
10	16,64	0,07	0,04	0,0	0,84	0,05	0,07	0,6	46,21	0,70	0,06	-0,6
11	17,132	0,9	4,11	0,4	0,658	0,08	-	-1,7	42,204	0,72	4,64	-1,7
12	15,05	0,16	0,57	-1,3	0,86	0,01	0,05	0,9	42,00	0,86	2,75	-1,8
13	15,79	0,036	0,11	-0,7	0,82	0,038	0,01	0,4	51,49	0,01	11,30	0,8
14	16,62	0,015	-	0,0	0,71	0,001	-	-1,0	47,83	0,033	-	-0,2
UME	16,65	0,05	-	0,0	0,79	0,01	-	0,0	48,41	0,08	-	0,0



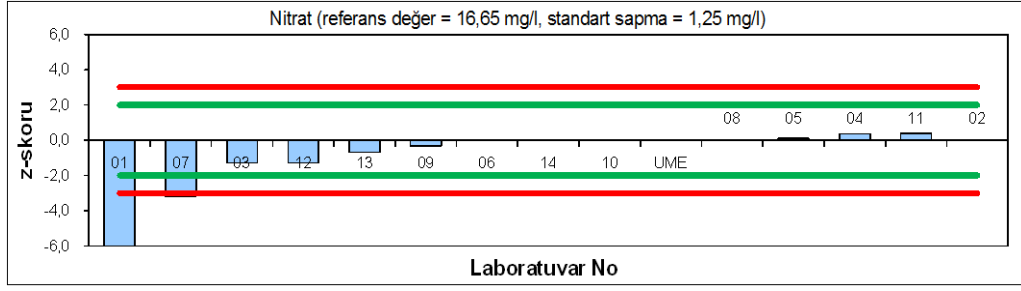
Şekil 1. İçme suyunda F⁻ tayini z-skorları



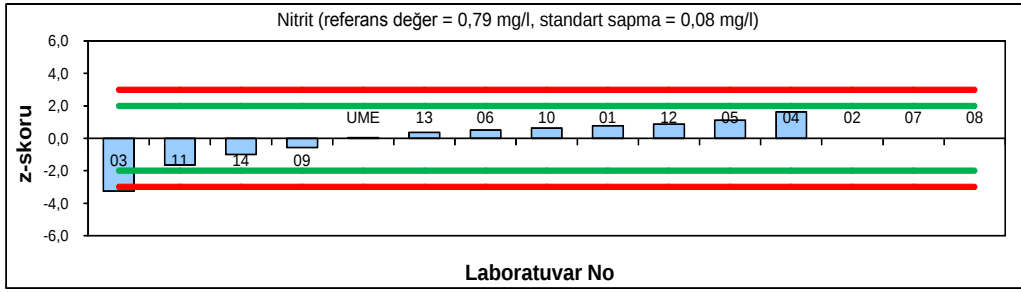
Şekil 2. İçme suyunda PO₄³⁻ tayini z-skorları



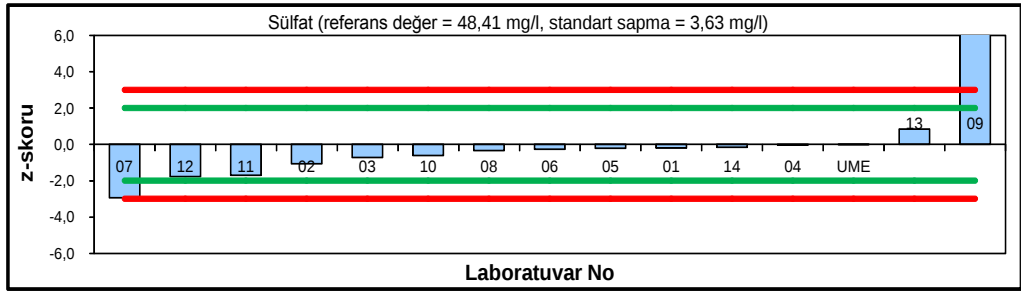
Şekil 3. İçme suyunda Cl⁻ tayini z-skorları



Şekil 4. İçme suyunda NO_3^- tayini z-skorum



Şekil 5. İçme suyunda NO_2^- tayini z-skorum



Şekil 6. İçme suyunda SO_4^{2-} tayini z-skorum

Tablo 6. 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	%	
F^-	14	93	-	-	1	7	15
PO_4^{3-}	11	85	-	-	2	15	13
Cl^-	12	86	1	7	1	7	9
NO_3^-	12	86	-	-	2	14	14
NO_2^-	11	92	-	-	1	8	12
SO_4^{2-}	13	87	1	7	1	7	12

Tablo 7. Sonuçların dağılımı

	F^-	PO_4^{3-}	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}
Laboratuvar sayısı (n)	15	13	9	10	12	15
Ortanca (mg/l)	1,68	22,85	35,78	16,62	0,81	47,43
Ortalama değer (mg/l)	1,66	22,80	36,76	15,04	0,78	48,65
Referans değer (mg/l)	1,68	22,85	35,55	16,65	0,79	48,41
Standart sapma (mg/l)	0,13	2,29	2,67	1,25	0,08	3,63
Maksimum değer (mg/l)	1,83	32,065	54,43	17,132	0,92	85,248
Minimum değer (mg/l)	1,287	5,36	29,60	1,57	0,53	37,75
Dağılım aralığı (Maks-Min)	0,54	26,71	24,83	15,56	0,39	47,50

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., 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
8. Boyer, K.W., Horwitz, W. and Albert, R., Analytical Chemistry, 57, 454-459, 1985
9. İçme Suyunda Anyon Tayini Yeterlik Testi Çalışması Protokolü, Ekim 2014

8. EK-1 HOMOJENLİK VE KARARLILIK TESTİ

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 10 adet seçilerek ve her bir şişeden iki paralel çalışma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, içme suyunda anyon derişimleri İyon Kromatografisi (IC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen denklemler kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Homojenlik çalışması sonuçları Tablo 8 - Tablo 10'da yer almaktadır.

$x_{t,v}$

Burada;

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

v : tekrar sayısı ($v = 1, 2$)

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

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

Bu denklemlerde;

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

w_t : tekrar sonuçları arasındaki fark

$\bar{x}_{..}$: 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 8. F⁻ ve Cl⁻ için homojenlik testi sonuçları

Florür						Klorür					
t	v		x _{t,v}	w _t	w _t ²	t	v		x _{t,v}	w _t	w _t ²
	Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2			
1	1,69	1,69	1,69	0,003	0,0000115	1	35,461	35,441	35,451	0,020	0,0004001
2	1,68	1,68	1,68	0,000	0,0000002	2	35,325	35,343	35,334	0,018	0,0003312
3	1,68	1,69	1,69	0,001	0,0000021	3	35,435	35,395	35,415	0,040	0,0015850
4	1,68	1,68	1,68	0,004	0,0000146	4	35,322	35,349	35,336	0,028	0,0007705
5	1,68	1,69	1,69	0,005	0,0000276	5	35,377	35,424	35,400	0,046	0,0021576
6	1,68	1,68	1,68	0,002	0,0000036	6	35,420	35,368	35,394	0,052	0,0026989
7	1,68	1,69	1,68	0,002	0,0000036	7	35,365	35,455	35,410	0,089	0,0079602
8	1,68	1,69	1,69	0,001	0,0000009	8	35,748	35,721	35,734	0,027	0,0007452
9	1,69	1,69	1,69	0,002	0,0000056	9	35,689	35,764	35,727	0,075	0,0056355
10	1,68	1,69	1,69	0,004	0,0000180	10	35,748	35,769	35,759	0,021	0,0004380
			$\bar{x}_v$	1,68					$\bar{x}_v$	35,50	
			s _x	0,004					s _x	0,17	
			s _w	0,002					s _w	0,03	
			s _s	0,003					s _s	0,170	
			σ	0,13					σ	2,67	
			0,3σ	0,039					0,3σ	0,801	
			0,003	≤	0,039				0,170	≤	0,801

Tablo 9. NO_2^- ve NO_3^- için homojenlik testi sonuçları

Nitrit						Nitrat					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	w_t^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	w_t^2
	Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2			
1	0,79	0,78	0,79	0,010	0,0001017	1	16,62	16,65	16,64	0,029	0,0008183
2	0,78	0,78	0,78	0,000	0,0000000	2	16,60	16,53	16,56	0,068	0,0046369
3	0,78	0,79	0,78	0,007	0,0000447	3	16,57	16,51	16,54	0,062	0,0038321
4	0,79	0,79	0,79	0,003	0,0000112	4	16,53	16,55	16,54	0,022	0,0004942
5	0,79	0,78	0,79	0,004	0,0000199	5	16,55	16,53	16,54	0,023	0,0005507
6	0,79	0,79	0,79	0,006	0,0000309	6	16,57	16,65	16,61	0,088	0,0076764
7	0,79	0,79	0,79	0,006	0,0000309	7	16,50	16,59	16,55	0,094	0,0087957
8	0,79	0,79	0,79	0,000	0,0000000	8	16,91	16,71	16,81	0,206	0,0425671
9	0,79	0,79	0,79	0,001	0,0000012	9	16,63	16,65	16,64	0,016	0,0002611
10	0,80	0,80	0,80	0,001	0,0000012	10	16,65	16,70	16,68	0,051	0,0025706
			$\bar{x}_v$	0,79					$\bar{x}_v$	16,61	
			s_x	0,00					s_x	0,09	
			s_w	0,00					s_w	0,06	
			s_s	0,004					s_s	0,075	
			σ	0,08					σ	1,25	
			$0,3\sigma$	0,024					$0,3\sigma$	0,375	
			0,004	≤	0,024				0,075	≤	0,375

Tablo 10. PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} için homojenlik testi sonuçları

Fosfat						Sülfat					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	w_t^2	t	v		$x_{t,v}$	w_t	w_t^2
	Tekrar 1	Tekrar 2					Tekrar 1	Tekrar 2			
1	21,19	21,17	21,18	0,021	0,0004507	1	48,345	48,254	48,299	0,091	0,0083320
2	21,06	21,14	21,10	0,072	0,0052543	2	48,064	48,114	48,089	0,049	0,0024444
3	21,14	21,10	21,12	0,037	0,0013997	3	48,182	48,143	48,163	0,039	0,0014941
4	21,00	21,03	21,01	0,032	0,0010548	4	48,068	48,115	48,092	0,047	0,0022506
5	21,08	21,05	21,06	0,032	0,0010548	5	48,168	48,186	48,177	0,018	0,0003205
6	21,10	21,10	21,10	0,000	0,0000000	6	48,223	48,161	48,192	0,063	0,0039071
7	21,02	21,11	21,07	0,090	0,0081091	7	48,129	48,270	48,199	0,141	0,0199057
8	21,20	21,18	21,19	0,025	0,0006499	8	48,816	48,727	48,771	0,088	0,0078091
9	21,20	21,24	21,22	0,039	0,0015522	9	48,738	48,760	48,749	0,022	0,0004683
10	21,18	21,18	21,18	0,002	0,0000053	10	48,734	48,812	48,773	0,078	0,0060861
			$\bar{x}_v$	21,12					$\bar{x}_v$	48,35	
			s_x	0,07					s_x	0,29	
			s_w	0,03					s_w	0,05	
			s_s	0,063					s_s	0,289	
			σ	2,29					σ	3,63	
			$0,3\sigma$	0,687					$0,3\sigma$	1,089	
			0,063	≤	0,687				0,289	≤	1,089

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 en az 10 şişeden rastgele seçilen en az üç şişeden iki paralel çalışma yapılarak kararlılık testi yapılır. Bu çalışmada kararlılık testi, homojenlik testi için kullanılan tüm örnekler kullanılarak yapılmıştır. İçme suyunda anyon derişimleri, İyon Kromatografisi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler numunenin hazırlandığı günden itibaren iki farklı tarihte yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki denklem kullanılarak istatistiksel değerlendirilmiştir. Kararlılık çalışması sonuçları Tablo 11 - Tablo 13'te yer almaktadır.

$$|\bar{x}_{\text{homo}} - \bar{y}_{\text{yeterlilik}}| \leq 0,3\sigma$$

Burada;

$\bar{y}_{\text{yeterlilik}}$: kararlılık testi sonuçlarının ortalaması

$\bar{x}_{\text{homo}}$: 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 $|\bar{x}_{\text{homo}} - \bar{y}_{\text{yeterlilik}}| \leq 0,3\sigma$ olduğu gözlenmiş olup test örneğinin yeterlilik testi süresince kararlı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 11. F⁻ ve Cl⁻ için kararlılık testi sonuçları

Florür				Klorür			
t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	1,69	1,68	1,687	1	35,45	35,74	35,60
2	1,68	1,68	1,677	2	35,33	35,59	35,46
3	1,69	1,69	1,686	3	35,42	35,74	35,58
4	1,68	1,67	1,677	4	35,34	35,60	35,47
5	1,69	1,68	1,682	5	35,40	35,69	35,54
6	1,68	1,68	1,682	6	35,39	35,58	35,49
7	1,68	1,70	1,692	7	35,41	35,74	35,57
8	1,69	1,68	1,682	8	35,73	35,75	35,74
9	1,69	1,69	1,687	9	35,73	35,86	35,79
10	1,69	1,68	1,684	10	35,76	35,74	35,75
	$\overline{[x]}$	1,68			$\overline{[x]}$	35,60	
	$\overline{[x - \overline{y}]}$	0,001			$\overline{[x - \overline{y}]}$	0,103	
	σ	0,13			σ	2,67	
	$0,3\sigma$	0,039			$0,3\sigma$	0,801	
	0,001	≤			0,039	0,103	

Tablo 13. PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} için kararlılık testi sonuçları

Fosfat				Sülfat			
t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	21,18	21,55	21,37	1	48,30	48,64	48,47
2	21,10	21,44	21,27	2	48,09	48,39	48,24
3	21,12	21,53	21,32	3	48,16	48,58	48,37
4	21,01	21,25	21,13	4	48,09	48,54	48,31
5	21,06	21,36	21,21	5	48,18	48,61	48,39
6	21,10	21,34	21,22	6	48,19	48,42	48,31
7	21,07	21,27	21,17	7	48,20	48,61	48,40
8	21,19	21,42	21,30	8	48,77	48,64	48,71
9	21,22	21,46	21,34	9	48,75	48,69	48,72
10	21,18	21,42	21,30	10	48,77	48,64	48,71
	$\bar{y}$	21,26			$\bar{y}$	48,46	
	$ \bar{x} - \bar{y} $	0,140			$ \bar{x} - \bar{y} $	0,113	
	σ	2,29			σ	3,63	
	$0,3\sigma$	0,687			$0,3\sigma$	1,089	
	0,140	≤			0,687	0,113	