



**ATIK SUDA METAL TAYİNİ
YETERLİLİK TESTİ RAPORU**
TASLAK

**TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
REFERANS MALZEMELER LABORATUVARI**

Rapor No: KAR-G3RM-130.2014.02

Koordinatör: Dr. Fatma AKÇADAĞ

**3 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, Betül ARI, Nilgün TOKMAN ve Süleyman CAN

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. ÇALIŞMANIN AMACI	2
3. TEST ÖRNEĞİ VE ÇALIŞMA PROGRAMI	2
4. KULLANILAN METOTLAR	2
5. ANALİZ SONUÇLARININ RAPORLANMASI	3
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	6
7. KAYNAKLAR	14
8. EK-1 HOMOJENLİK VE KARARLILIK TESTİ SONUÇLARI	15
8.1. Homojenlik Testi	15
8.2. Kararlılık Testi	19

TABLolar

Tablo 1. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar/cihazlar	4
Tablo 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları cihazlar	5
Tablo 3. Atık suda As, Cd ve Cr tayin sonuçları	7
Tablo 4. Atık suda Cu, Fe ve Hg tayin sonuçları	8
Tablo 5. Atık suda Ni, Pb ve Zn tayin sonuçları	9
Tablo 6. z-skoru dağılımları	13
Tablo 7. Sonuçların dağılımı	13
Tablo 8. As, Cd ve Cr için homojenlik testi sonuçları	16
Tablo 9. Cu, Fe ve Hg için homojenlik testi sonuçları	17
Tablo 10. Ni, Pb ve Zn için homojenlik testi sonuçları	18
Tablo 11. Cd ve Cr için kararlılık testi sonuçları	20
Tablo 12. Cu, Fe ve Hg için kararlılık testi sonuçları	20
Tablo 13. Ni ve Pb için kararlılık testi sonuçları	21

ŞEKİLLER

Şekil 1. Atık suda As tayini z-skorları	10
Şekil 2. Atık suda Cd tayini z-skorları	10
Şekil 3. Atık suda Cr tayini z-skorları	10
Şekil 4. Atık suda Cu tayini z-skorları	11
Şekil 5. Atık suda Fe tayini z-skorları	11
Şekil 6. Atık suda Hg tayini z-skorları	11
Şekil 7. Atık suda Ni tayini z-skorları.....	12
Şekil 8. Atık suda Pb tayini z-skorları.....	12
Şekil 9. Atık suda Zn tayini z-skorları.....	12

1. GİRİŞ

Endüstriyel teknolojinin gelişmesine paralel olarak su, hava ve toprağın kirletilmesi önemli bir toksikolojik sorun olarak insanlığın karşısına çıkmaktadır. Çevrenin kirlenmesi olayı, artan nüfusa daha iyi koşullarda yaşam ortamı sağlamak amacıyla, üretimin bilinçsiz ve programsız bir şekilde artırılmasından kaynaklanmaktadır. Üretimin aşırı şekilde artması, doğanın kendisini yenileme kapasitesinin üstüne çıktığında çevre kirlenmesi başlamaktadır. Çarpık kentleşmeler, bilinçsiz sanayileşme, asit yağmurları, kontrolsüz katı, sıvı ve gaz atıklar, rastgele kimyasal madde kullanımı ve benzeri gibi insansal aktiviteler, sağlıklı yaşamamız için vazgeçilmez bir gereksinim olan su havzalarının toksik maddelerle kirlenmesini olabildiğince artırmaktadır. Su havzalarının kirlenmesinde, en önemli kirletici kaynak endüstriyel ve evsel atık sulardır. Atık sular, fiziksel (askıda katı madde, renk), biyolojik (bakteriler ve türleri) ve kimyasal kirletici (organikler, ağır metaller) parametreler ihtiva ettiklerinden, gelecek nesil için vazgeçilmez bir öneme sahip olan su havzalarına deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalı ve yetkili kurum ve kuruluşlara ait kontrol laboratuvarları tarafından her türlü toksik maddeler için analiz edilmelidir. Atık suların kontrol ve izlenmesi, çevre analiz laboratuvarlarına büyük sorumluluklar getirmektedir.

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. Atık Suda Metal Tayini ile ilgili yeterlilik testlerinin düzenlenmesine ilk kez 2006 yılında başlanmıştır.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 10 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, atık su örneklerinde metal (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb ve Zn) tayini yapan çevre laboratuvarlarının analiz 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. Protokol katılımcılara ayrıca e-posta ile de gönderilmiştir.

“Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”ndeki farklı sektörler için tanımlanan limit değerler dikkate alınarak numunedeki metal derişimleri belirlenmiştir. Planlanan derişimleri sağlayacak şekilde endüstriyel kaynaklı atık su üzerine yaklaşık miktarlarda sertifikalı referans malzemeler kullanarak standart ekleme işlemi uygulanmış ve yaklaşık % 2 HNO₃ ile kararlı hale getirilmiştir. Numuneler ~ 4 saat karıştırılarak homojen hale getirildikten sonra yaklaşık 250 ml su örnekleri önceden temizlenmiş yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişelerde paketlenerek çalışmaya katılmayı bildiren 10 laboratuvara numuneler 14 Ekim 2014 tarihinde kargo ile gönderilmiştir

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, 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 1. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar/cihazlar

Lab. No	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
01	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294
02	EPA 3052	EPA 3052	EPA 3052	EPA 3052	EPA 3052	-	-	EPA 3052	EPA 3052
03	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A	EPA 6020A
04	-	SM 3030	-	-	-	-	-	SM3030	SM 3030
05	-	SM 3111B	SM 3111B	-	SM 3111B	-	SM 3111B	-	SM 3111B
06	-	TS 11885	TS 11885	TS 11885	TS 11885	-	TS 11885	TS 11885	TS 11885
07	-	EPA 200,07	-	-	-	-	-	EPA 200,07	-
08	-	TS EN ISO 11885	TS EN ISO 11885	TS EN ISO 11885	TS EN ISO 11885	-	TS EN ISO 11885	TS EN ISO 11885	TS EN ISO 11885
09	SM 3120B	SM 3120B	-	SM 3120B	SM 3120B	-	SM 3120B	SM 3120B	-
10	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976	ASTM D1976

Tablo 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları cihazlar

Lab. No	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
01	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
03	ICP-MS 7500 cx	ICP-MS 7500 cx	ICP-MS 7500 cx	ICP-MS 7500 cx	ICP-MS 7500 cx	ICP-MS 7500 cx	ICP-MS 7500 cx	ICP-MS 7500 cx	ICP-MS 7500 cx
04	-	AAS	-	-	-	-	-	AAS	AAS
05	-	AAS	AAS	-	AAS	-	AAS	-	AAS
06	-	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	-	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
07	-	ICP-OES	-	-	-	-	-	ICP-OES	-
08	-	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	-	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES
09	ICP-OES	ICP-OES	-	ICP-OES	ICP-OES	-	ICP-OES	ICP-OES	-
10	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
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

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 in çalışmanın amacına uygun olarak belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada standart sapma değerleri As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn için referans değerlerin % 15'i, Hg için ise % 20'si 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 3 - Tablo 5'te, z-skorlarının grafiksel değişimleri ise Şekil 1-9'da verilmiştir.

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

Tablo 3. Atık suda As, Cd ve Cr tayin sonuçları

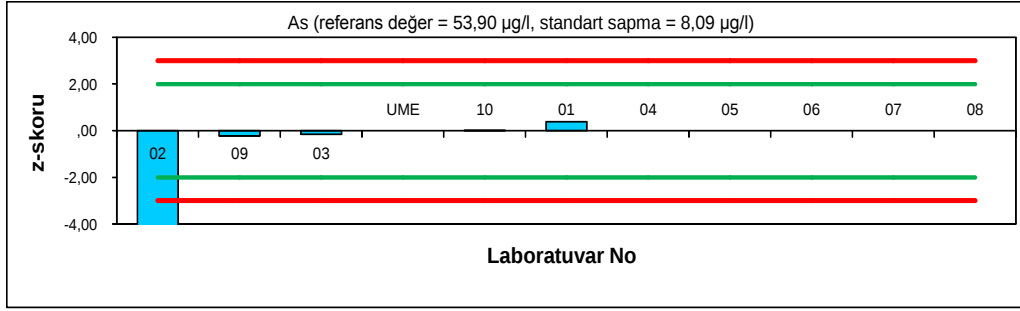
Lab. No	As				Cd				Cr			
	Referans değer = 53,90 µg/l				Referans değer = 157,90 µg/l				Referans değer = 143,95 µg/l			
	Standart sapma = 8,09 µg/l				Standart sapma = 23,69µg/l				Standart sapma = 21,59 µg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	57,03	3,29	0,07	0,4	141,31	5,28	0,08	-0,7	141,21	9,25	0,05	-0,1
02	16,27	0,436	2,683	-4,7	240,5	9,898	5,027	3,5	542,3	27,29	5,033	18,5
03	52,652			-0,2	116,95			-1,7	112,95			-1,4
04	-	-	-	-	1270	0,02	-	46,9	-	-	-	-
05	-	-	-	-	6,8254	-	-	-6,4	1,4045	-	-	-6,6
06	-	-	-	-	103	-	-	-2,3	93	-	-	-2,4
07	-	-	-	-	121,21	-	14,5	-1,5	-	-	-	-
08	-	-	-	-	121,40	4,14	-	-1,5	114,9	2,98	-	-1,3
09	52,06	0,62	2,46	-0,2	99,45	0,45	1,87	-2,5	-	-	-	-
10	54	1,5	4,5	0,0	115	0,6	1,8	-1,8	132	1,1	3,3	-0,6
UME	53,90	1,99		0,0	157,90	2,12		0,0	143,95	1,66	-	0,0

Tablo 4. Atık suda Cu, Fe ve Hg tayin sonuçları

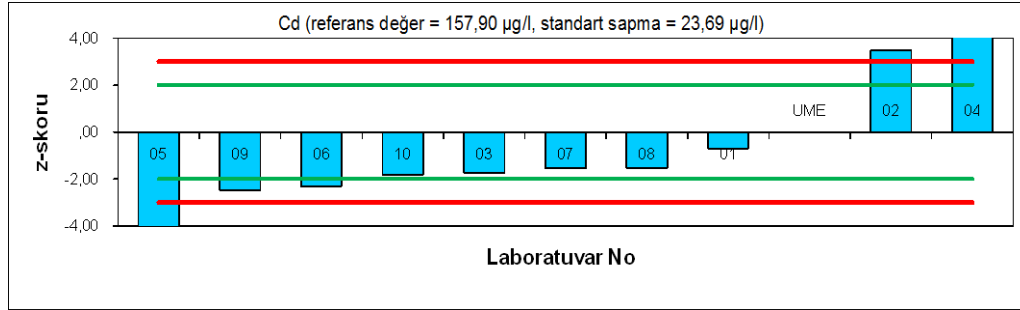
Lab. No	Cu				Fe				Hg			
	Referans değer = 241,48 µg/l				Referans değer = 195,97 µg/l				Referans değer = 29,17 µg/l			
	Standart sapma = 36,22 µg/l				Standart sapma = 29,40 µg/l				Standart sapma = 5,83 µg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	222,07	7,35	0,06	-0,5	189,83	7,93	-	-0,2	10,42	1,72	0,13	-3,2
02	563,1	25,92	4,604	8,9	535,8	12,65	2,36	11,6	-	-	-	-
03	183,59			-1,6	154,4			-1,4	3,3747			-4,4
04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
05	-	-	-	-	2,2386	-	-	-6,6	-	-	-	-
06	200	-	-	-1,1	168	-	-	-1,0	-	-	-	-
07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
08	224,4	6,7	-	-0,5	159,2	5,98	-	-1,3	-	-	-	-
09	198,65	0,82	2,88	-1,2	190,05	0,94	3,16	-0,2	-	-	-	-
10	235	1,4	4,2	-0,2	155	2	6	-1,4	19	3	9	-1,7
UME	241,48	2,52		0,0	195,97	3,16		0,0	29,17	0,85	-	0,0

Tablo 5. Atık suda Ni, Pb ve Zn tayin sonuçları

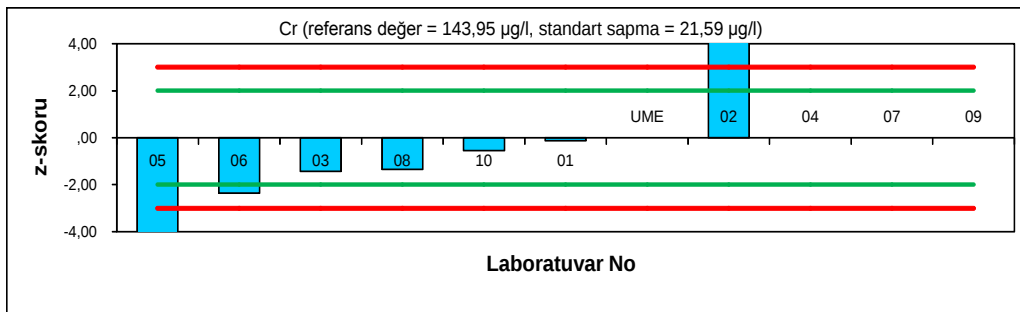
Lab. No	Ni				Pb				Zn			
	Referans değer = 179,96 µg/l				Referans değer = 181,90 µg/l				Referans değer = 291,05 µg/l			
	Standart sapma = 26,99 µg/l				Standart sapma = 27,29 µg/l				Standart sapma = 43,66 µg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	160,9	10,38	0,09	-0,7	181,35	6,31	0,08	0,0	231,36	12,95	0,04	-1,4
02	-	-	-	-	130,6	6,753	5,171	-1,9	508,1	28,58	5,049	5,0
03	184,49			0,2	151,75			-1,1	218,28			-1,7
04	-	-	-	-	1431	0,04	-	45,8	855,5	0,03	-	12,9
05	0,3093	-	-	-6,7	-	-	-	-	1,0926	-	-	-6,6
06	118	-	-	-2,3	167	-	-	-0,5	219	-	-	-1,7
07	-	-	-	-	151,85	-	38	-1,1	-	-	-	-
08	151,4	4,41	-	-1,1	124,9	4,24	-	-2,1	217,1	6,31	-	-1,7
09	141,65	0,76	2,32	-1,4	102,04	0,88	2,74	-2,9	-	-	-	-
10	135	0,3	0,9	-1,7	176	4,2	12,6	-0,2	260	2	6	-0,7
UME	179,96	1,57		0,0	181,90	2,37		0,0	291,05	5,44		0,0



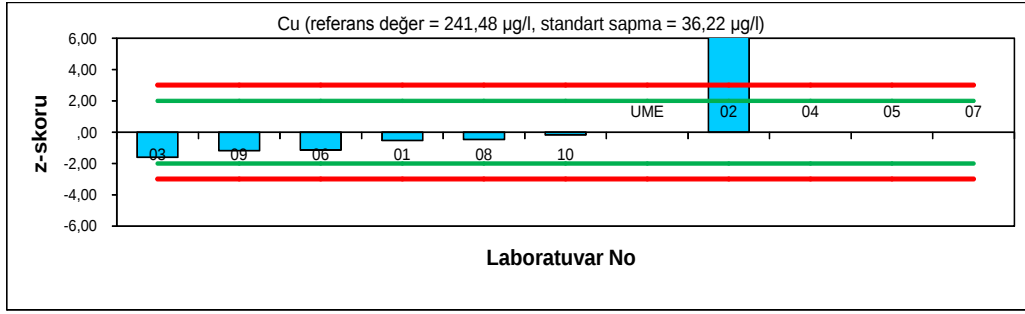
Şekil 1. Atık suda As tayini z-skorum



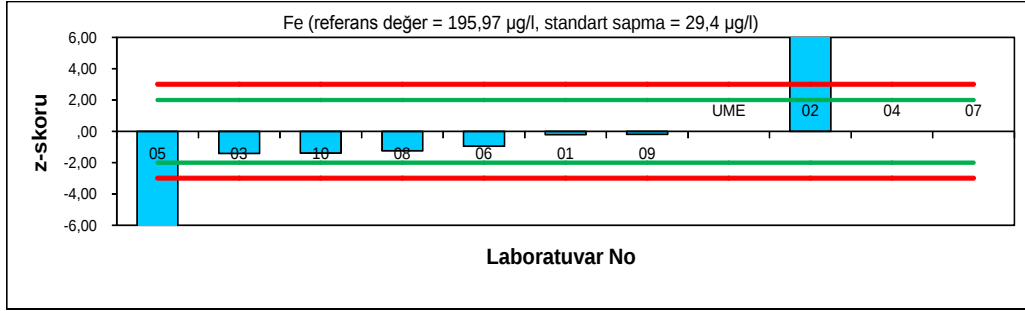
Şekil 2. Atık suda Cd tayini z-skorum



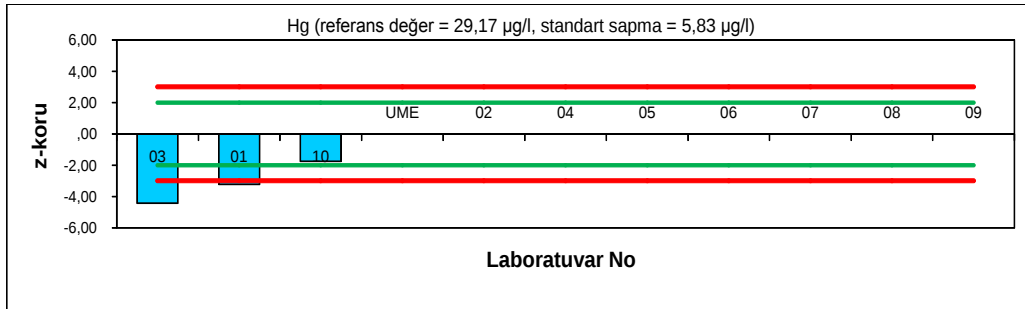
Şekil 3. Atık suda Cr tayini z-skorum



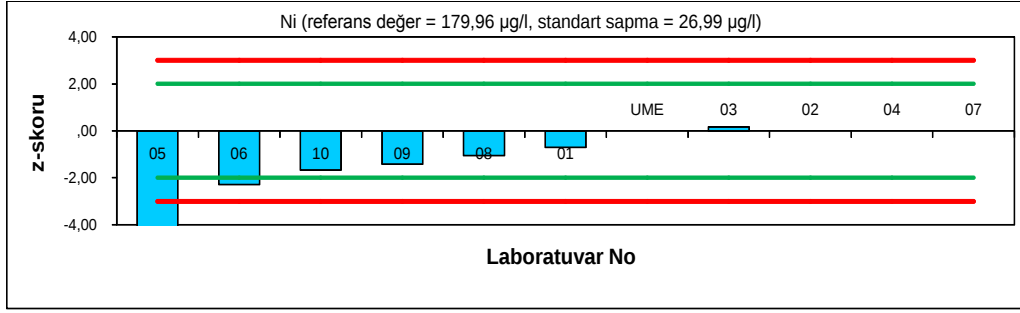
Şekil 4. Atık suda Cu tayini z-skorları



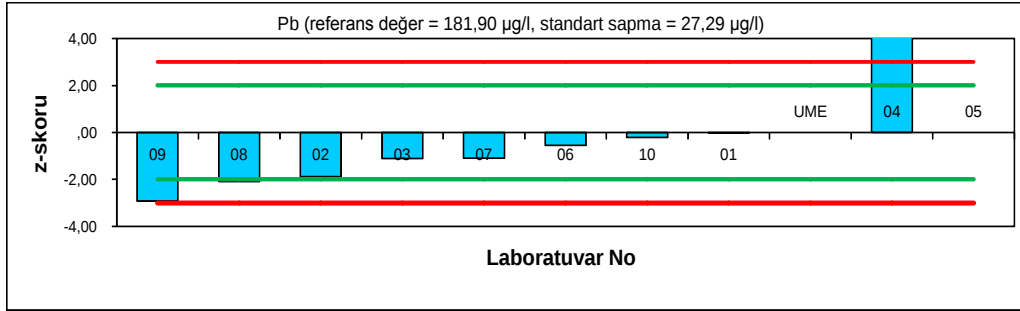
Şekil 5. Atık suda Fe tayini z-skorları



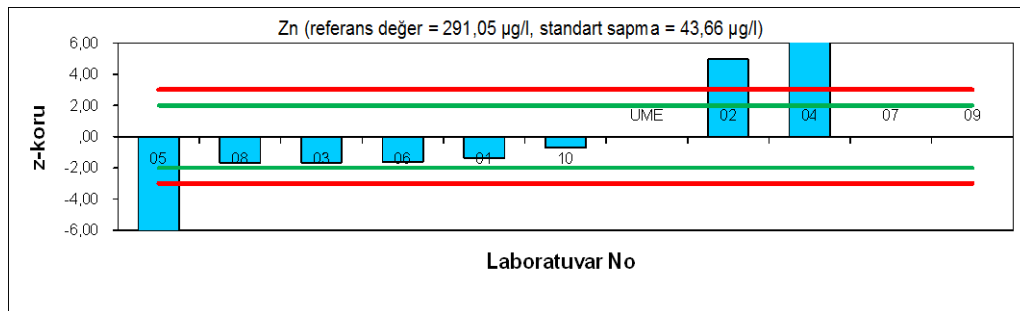
Şekil 6. Atık suda Hg tayini z-skorları



Şekil 7. Atık suda Ni tayini z-skorları



Şekil 8. Atık suda Pb tayini z-skorları



Şekil 9. Atık suda Zn tayini z-skorları

Tablo 6. z-skoru dağılımları

z-koru	$ z \leq 2,0$		$2,0 < z < 3,0$		$ z \geq 3,0$		Laboratuvar Sayısı
	Laboratuvar Sayısı	%	Laboratuvar Sayısı	%	Laboratuvar Sayısı	%	
As	5	83	-	-	1	17	6
Cd	6	55	2	18	3	27	11
Cr	5	62,5	1	12,5	2	25	8
Cu	7	88	-	-	1	13	8
Fe	7	78	-	-	2	22	9
Hg	2	50	2	50	2	50	4
Ni	6	75	1	12,5	1	12,5	8
Pb	7	70	2	20	1	10	10
Zn	6	67	-	-	3	33	9

Tablo 7. Sonuçların dağılımı

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
Laboratuvar Sayısı (n)	6	11	8	8	9	4	8	10	9
Ortanca (µg/l)	52,65	119,08	114,90	222,07	163,60	10,42	141,65	151,85	225,18
Ortalama değer (µg/l)	46,40	233,56	162,54	260,97	194,31	10,93	127,39	290,72	313,80
Referans değer (µg/l)	53,90	157,90	143,95	241,48	195,97	29,17	179,96	181,90	291,05
Standart sapma (µg/l)	8,09	23,69	21,59	36,22	29,40	5,83	26,99	27,29	43,66
Maksimum değer (µg/l)	57,03	1270	542,3	563,1	535,8	29,17	184,49	1431	855,5
Minimum değer (µg/l)	16,27	6,8254	1,4045	183,59	2,2386	3,3747	0,3093	102,04	1,0926
Dağılım (Maks-Min) (µg/l)	40,76	1263	540,9	379,5	533,6	25,80	184,18	1329	854,4

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. Boyer, K.W., Horwitz, W. and Albert, R., Analytical Chemistry, 57, 454-459, 1985
8. Atık Suda Metal Tayini Yeterlik Testi Çalışması Protokolü, Ekim 2014

8. EK-1 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 5 adet seçilerek her bir şişeden iki paralel çalışma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, atık suda metal derişimleri HR-ICP-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen denklemler kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar Tablo 8 - Tablo 10'de verilmiştir.

$x_{t,v}$

Burada;

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

v : tekrar sayısı ($v = 1, 2$)

$$\bar{x}_{t,v} = \frac{(x_{t,1} + x_{t,2})}{2}$$

$$w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}|$$

$$\bar{x}_v = \sum \bar{x}_{t,v} / g$$

$$s_x = \sqrt{\sum (x_{t,v} - \bar{x}_v)^2 / (g-1)}$$

$$s_w = \sqrt{\sum w_t^2 / (2g)}$$

$$s_s = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2 / 2)}$$

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 8. As, Cd ve Cr için homojenlik testi sonuçları

As						Cd						Cr					
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	55,00	57,86	56,43	2,858	8,168	1	152,66	162,16	157,41	9,494	90,127	1	139,83	148,78	144,31	8,955	80,192
2	51,02	53,23	52,12	2,208	4,875	2	153,02	154,43	153,72	1,409	1,984	2	138,32	139,23	138,78	0,911	0,830
3	52,78	51,61	52,19	1,162	1,350	3	148,94	152,57	150,75	3,630	13,177	3	138,16	137,14	137,65	1,023	1,048
4	52,96	53,38	53,17	0,411	0,169	4	153,34	152,44	152,89	0,897	0,806	4	139,68	138,77	139,22	0,909	0,825
5	54,83	56,31	55,57	1,473	2,170	5	159,52	155,32	157,42	4,200	17,644	5	146,79	141,81	144,30	4,974	24,736
			$\bar{x}_{\text{gen}}$	53,90				$\bar{x}_{\text{gen}}$	154,44				$\bar{x}_{\text{gen}}$	140,85			
			s_x	1,99				s_x	2,93				s_x	3,20			
			s_w	1,29				s_w	3,52				s_w	3,28			
			s_s	1,765				s_s	1,539				s_s	2,209			
			σ	8,09				σ	23,69				σ	21,59			
			$0,3\sigma$	2,427				$0,3\sigma$	7,106				$0,3\sigma$	0,093			
			1,765	≤	2,427				1,539	≤	7,106				2,209	≤	6,478

Tablo 9. Cu, Fe ve Hg için homojenlik testi sonuçları

Cu						Fe						Hg					
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	244,64	253,89	249,26	9,244	85,452	1	194,30	200,04	197,17	5,742	32,976	1	29,34	29,05	29,34	0,286	0,082
2	242,14	242,20	242,17	0,060	0,004	2	195,52	190,12	192,82	5,394	29,095	2	28,32	28,27	28,30	0,053	0,003
3	236,12	240,62	238,37	4,497	20,219	3	183,72	186,10	184,91	2,380	5,664	3	27,49	26,86	27,17	0,631	0,398
4	239,99	238,24	239,11	1,753	3,073	4	190,04	186,80	188,42	3,240	10,498	4	27,51	27,95	27,73	0,441	0,194
5	246,62	238,67	242,64	7,953	63,250	5	197,98	187,82	192,90	10,158	103,175	5	26,24	26,48	26,36	0,234	0,055
			$\bar{x}_{...}$	242,31					$\bar{x}_{...}$	191,24					$\bar{x}_{...}$	27,78	
			s_x	4,31					s_x	4,70					s_x	1,13	
			s_w	4,15					s_w	4,26					s_w	0,27	
			s_s	3,155					s_s	3,609					s_s	1,110	
			σ	36,22					σ	29,40					σ	5,83	
			$0,3\sigma$	10,866					$0,3\sigma$	8,819					$0,3\sigma$	1,750	
			3,155	≤	10,866				3,609	≤	8,819				1,110	≤	1,750

Tablo 10. Ni, Pb ve Zn için homojenlik testi sonuçları

Ni						Pb						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	174,21	179,22	176,72	5,018	25,180	1	177,21	186,57	181,89	9,36	87,62	1	289,58	297,21	293,39	7,622	58,095
2	173,40	175,30	174,35	1,896	3,595	2	176,22	176,39	176,30	0,17	0,03	2	294,25	300,16	297,20	5,912	34,952
3	172,10	175,20	173,65	3,095	9,582	3	175,92	176,50	176,21	0,58	0,33	3	296,35	287,63	291,99	8,712	75,908
4	173,75	169,86	171,81	3,890	15,132	4	179,01	176,07	177,54	2,94	8,66	4	283,50	281,45	282,48	2,051	4,207
5	176,24	174,44	175,34	1,798	3,233	5	184,47	178,83	181,65	5,64	31,81	5	289,92	290,48	290,20	0,553	0,306
			$\bar{x}_{...}$	174,37					$\bar{x}_{...}$	178,72					$\bar{x}_{...}$	291,05	
			s_x	1,84					s_x	2,83					s_x	5,44	
			s_w	2,38					s_w	3,58					s_w	4,16	
			s_s	0,738					s_s	1,270					s_s	4,576	
			σ	26,99					σ	27,29					σ	43,66	
			$0,3\sigma$	8,098					$0,3\sigma$	8,186					$0,3\sigma$	13,098	
			0,738	≤	8,098				1,270	≤	8,186				4,576	≤	13,098

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 beş örnekten iki paralel çalışma yapılarak kararlılık testi yapılmıştır. Atık suda metal derişimleri, HR-ICP-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler numunenin hazırlandığı günden itibaren iki farklı tarihte belirlenen elementler için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki eşitlik kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilir. Sonuçlar Tablo 11 - Tablo 13'te verilmiştir.

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

Burada;

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

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

Tablo 11. Cd ve Cr için kararlılık testi sonuçları

Cd				Cr			
t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	157,41	162,15	159,78	1	144,31	146,85	145,58
2	153,72	161,66	157,69	2	138,78	149,45	144,11
3	150,75	158,75	154,75	3	137,65	146,65	142,15
4	152,89	161,83	157,36	4	139,22	147,04	143,13
5	157,42	162,44	159,93	5	144,30	148,01	146,15
	$\bar{y}_{\text{Cd}}$	157,90			$\bar{y}_{\text{Cr}}$	143,95	
	R_{Cd}	3,462			R_{Cr}	3,096	
	σ	23,69			σ	21,59	
	0,3 σ	7,106			0,3 σ	6,478	
	3,462	≤	7,106		3,096	≤	6,478

Tablo 12. Cu, Fe ve Hg için kararlılık testi sonuçları

Cu				Fe				Hg			
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	249,26	239,38	244,32	1	197,17	199,74	198,45	1	29,34	31,92	30,63
2	242,17	240,64	241,40	2	192,82	201,81	197,31	2	28,30	29,88	29,09
3	238,37	240,14	239,26	3	184,91	199,53	192,22	3	27,17	29,74	28,46
4	239,11	238,34	238,73	4	188,42	197,47	192,94	4	27,73	29,71	28,72
5	242,64	244,71	243,68	5	192,90	204,95	198,93	5	26,36	31,54	28,95
	$\bar{y}_{\bar{y}}$	241,48			$\bar{y}_{\bar{y}}$	195,97			$\bar{y}_{\bar{y}}$	29,17	
	$R_{\bar{y}}$	0,835			$R_{\bar{y}}$	4,729			$R_{\bar{y}}$	1,390	
	σ	36,22			σ	29,40			σ	5,83	
	$0,3\sigma$	10,866			$0,3\sigma$	8,819			$0,3\sigma$	1,750	
	0,835	≤	10,866		4,729	≤	8,819		1,390	≤	1,750

Tablo 13. Ni ve Pb için kararlılık testi sonuçları

Ni				Pb			
t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	176,72	182,91	179,81	1	181,89	185,13	183,51
2	174,35	184,97	179,66	2	176,30	185,03	180,67
3	173,65	186,37	180,01	3	176,21	184,09	180,15
4	171,81	184,14	177,97	4	177,54	182,31	179,93
5	175,34	189,38	182,36	5	181,65	188,88	185,26
	$\bar{y}$	179,96			$\bar{y}$	181,90	
	$s_{\bar{y}}$	5,591			$s_{\bar{y}}$	3,186	
	σ	26,99			σ	27,29	
	0,3σ	8,098			0,3σ	8,186	
	5,591	≤	8,098		3,186	≤	8,186