



**ATIK SUDA KOİ TAYİNİ
YETERLİLİK TESTİ RAPORU**

**TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
REFERANS MALZEMELER LABORATUVARI**

Rapor No: KAR-G3RM-120.2014.02

Koordinatör: Dr. Fatma AKÇADAĞ

**23 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-mail: ume.yeterliliktesti@tubitak.gov.tr

Teknik Komite

Fatma AKÇADAĞ ve Emrah UYSAL

Referans Malzemeler Laboratuvarı Sorumlusu

Dr. Alper İŞLEYEN



İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. ÇALIŞMANIN AMACI	2
3. TEST ÖRNEĞİ VE ÇALIŞMA PROGRAMI.....	2
4. KULLANILAN METOTLAR	2
5. ANALİZ SONUÇLARININ RAPORLANMASI.....	2
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	3
7. KAYNAKLAR.....	6
8. EK-1 ROBUST İSTATİSTİK	7

TABLolar

Tablo 1. Atık suda KOİ tayin sonuçları ve katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar/cihazlar	4
Tablo 2. Atık suda KOİ tayini z-skoru dağılımları	5
Tablo 3. Sonuçların dağılımı.....	5

ŞEKİLLER

Şekil 1. Atık suda KOİ tayini z-skortarı	4
--	---

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.

Bir laboratuvarın yaptığı test ve ölçümlerin güvenilirliği, yaptığı ölçümlerin kalitesi ile belirlenir. Ölçüm kalitesi ise ölçüm sonuçlarının doğruluğu 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. Atık Suda Kimyasal Oksijen İhtiyacı Tayini ile ilgili yeterlilik testleri düzenlenmesine ilk kez 2003 yılında başlanmıştır.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 8 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 kimyasal oksijen analizi 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.

Bu çalışmada kullanılan atık su örneği, endüstriyel atık su ve suya potasyum hidrojen ftalat (KHP) eklenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan atık suyun kararlı olması için sülfürik asit ($\text{pH} \leq 2$) ilave edilip ve 2 - 4 saat karıştırılarak homojen hale gelmesi sağlanmıştır. Hazırlanan test örneği daha önceden temizlenmiş 250 ml kahverengi cam şişelerde paketlenerek çalışmaya katılmayı bildiren 8 laboratuvara 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.

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, referans değer katılımcı laboratuvar sonuçlarının ortancası (median) alınarak belirlenmiştir (bkz. Ek-1). Bu çalışmada sonuçların değerlendirilmesinde kullanılan standart sapma değeri ise referans değer % 7,5'i alınarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada aykırı değerler "Grubbs' Test"e göre belirlenmiş olup Tablo 1'de kırmızı renkte verilmiştir.

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 arası kabul edilebilir, ancak problemin irdelenmesi gerekir.

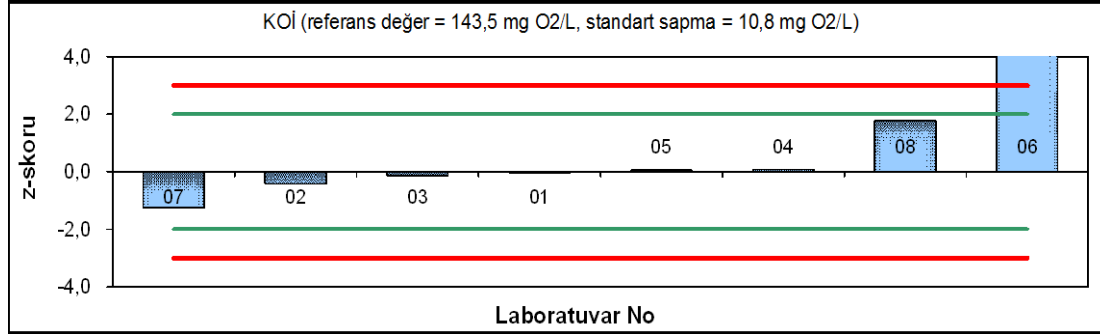
$|z| \geq 3,0$ ise analiz kabul edilemez, düzeltici faaliyet uygulanmalıdır.

Laboratuvar sonuçları Tablo 1'de, z-skorlarının grafiksel değişimleri ise Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 2'de z-skor dağılımları, Tablo 3'te de sonuçların dağılımı verilmiştir.

Tablo 1. Atık suda KOİ tayin sonuçları ve katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar/cihazlar

Lab. No	Referans değer = 143,5 mg O ₂ /L					
	Standart sapma = 10,8 mg O ₂ /L					
	Sonuç (mg O ₂ /L)	s (mg O ₂ /L)	Belirsizlik (mg O ₂ /L)	z	Kullanılan Metot	Kullanılan Cihaz
01	143	-	16	0,0	SM 5220 D-Kolorimetrik Metot ile Kimyasal	Reaktör, Spektrofotometre
02	138,9	-	-	-0,4	SM 5220 D	HACH LANGE DR 6000
03	142	5	9	-0,1	Matriks TR-COD / ISO 15705	Spektrofotometre
04	144,307	0,48	-	0,1	DR LANGE	Spektrofotometre
05	144,07	2,841	-	0,1	TS 2789	Spektrofotometre
06	202,2	0,008	-	5,4	SM5520	-
07	130	0,52	1,46	-1,3	SM 5220B	Open Reflux
08	162,60	-	7,64	1,8	SM 5220 B 22, Baskı 2012	-



Şekil 1. Atık suda KOİ tayini z-skorum

Tablo 2. Atık suda KOİ tayini 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	%	
KOİ	7	87,5	-	-	1	12,5	8

Tablo 3. Sonuçların dağılımı

	KOİ
Laboratuvar sayısı (n)	8
Ortanca (mg O ₂ /L)	143,5
Ortalama değer (mg O ₂ /L)	150,9
Referans değer (mg O ₂ /L)	143,5
Standart sapma (mg O ₂ /L)	10,8
Maksimum değer (mg O ₂ /L)	202,2
Minimum değer (mg O ₂ /L)	130
Dağılım aralığı (Maks-Min)	72

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. Atık Suda KOİ Tayini Yeterlik Testi Çalışması Protokolü, Ekim 2014

8. EK-1 ROBUST İSTATİSTİK

Robust istatistik ile veri setinde outlier yapmadan tüm verileri dikkate alarak değerlendirme yapılır. Bu durumda ortalama değer olarak median kullanılır.

Robust Ortalama (median)

Konsensus değer tüm katılımcıların sonuçlarının robust ortalaması (median) alınarak hesaplanabilir. Robust ortalama basit olarak median olarak tanımlanır.

Tüm sonuçlar ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) en küçükten en büyüğe doğru sıra dizilir. Sıraya dizilen sonuçlarda sonuç sayısı tek ise en ortadaki değer, eğer sonuç sayısı çift ise ortadaki iki değer ortalaması alınarak hesaplanan değer median'dır.

Simetrik bir dağılımda median ve ortalama değer birbirinin aynıdır. Median çok farklı değerlerden etkilenmez.

$$X = \begin{cases} X_m & n \text{ tek sayı ise } 1, 3, 5 \\ \frac{X_m + X_{m+1}}{2} & n \text{ çift sayı ise } 2, 4, 6 \end{cases}$$

Örnek

Sonuç (g)	5,6	5,4	5,5	5,4	5,6	5,3	5,2
Küçükten büyüğe sıralanmış değerler							
Sonuç (g)	5,2	5,3	5,4	5,4	5,5	5,6	5,6

Median = 5,4