



SALÇADA METAL TAYİNİ YETERLİLİK TESTİ RAPORU

TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
REFERANS MALZEMELER LABORATUVARI

Rapor No: KAR-G3RM-530.2014.02

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-posta: ume.yeterliliktesti@tubitak.gov.tr

Teknik Komite

Fatma AKÇADAĞ, Nilgün TOKMAN, Süleyman CAN ve Zehra ÇAKILBAHÇE

Onay

Laboratuvar Sorumlusu
Dr. Alper İŞLEYEN



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	8
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. Salçaya eklenen Cd, Cu, Fe, Pb, Sn ve Zn miktarları	5
Tablo 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar/cihazlar	7
Tablo 3. Salçada Cd, Cu ve Fe tayin sonuçları ve z-skorları	10
Tablo 4. Salçada Pb, Sn ve Zn tayin sonuçları ve z-skorları	10
Tablo 5. z-skoru dağılımları	13
Tablo 6. Sonuçların dağılımı	13
Tablo 7. Cd ve Cu için homojenlik testi sonuçları	16
Tablo 8. Fe ve Pb için homojenlik testi sonuçları	17
Tablo 9. Sn ve Zn için homojenlik testi sonuçları	18
Tablo 10. Cd kararlılık testi sonuçları	20
Tablo 11. Fe ve Pb kararlılık testi sonuçları	20
Tablo 12. Zn kararlılık testi sonuçları	21

ŞEKİLLER

Şekil 1. Salçada Cd tayini z-skorları	11
Şekil 2. Salçada Cu tayini z-skorları	11
Şekil 3. Salçada Fe tayini z-skorları	11
Şekil 4. Salçada Pb tayini z-skorları	12
Şekil 5. Salçada Sn tayini z-skorları	12
Şekil 6. Salçada Zn tayini z-skorları	12

1. GİRİŞ

Gıda maddelerinin metal kutularda saklanması sırasında metal yüzeylerden çözünen metaller gıda maddelerinde metal kirlenmesine neden olurlar. İnsanların sağlığını korumak için zararlı maddelerin toksikolojik olarak kabul edilebilir düzeyde olması gerekir. Kadmiyum insanlarda sindirim güçlüğü ve üreme yetersizliğine neden olur ve kanserojen madde olarak davranmasından şüphe edilmektedir. Kurşun ise çocuklarda anlama yeteneğinin azalmasına, yetişkinlerde kan basıncının azalmasına, kalp ve damar hastalıklarının artmasına neden olur. Çinko, demir ve bakır ise insanlar için gerekli elementlerdir. Bu nedenle gıdalarda maksimum Cd, Cu, Fe, Pb, Sn ve Zn miktarının doğru ve güvenilir olarak ölçülmesi çok önemlidir. Bu çalışmada gıda maddelerinde element tayini yapan laboratuvarların performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

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 ölçümlerin performansını belirlemek amacıyla yeterlilik testi çalışmaları organize etmektedir. Gıda maddelerinde element analizleri ile ilgili yeterlilik testleri düzenlenmesine ilk kez 2003 yılında başlanmıştır. Bu çalışmada katılımcı laboratuvarların domates salçasında Cd, Cu, Fe, Pb, Sn ve Zn tayinleri yapmaları istenmektedir.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 6 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 gıda laboratuvarlarında yapılan gıda maddelerinde element tayinlerinde laboratuvarların 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. Çalışma protokolü katılımcı laboratuvarlara ayrıca e-posta ile de gönderilmiştir.

Bu çalışmada test örneği olarak piyasadan temin edilen domates salçasına Tablo 1'de verilen yaklaşık miktarlarda sertifikalı referans maddeler eklenerek hazırlanan salça kullanılmıştır. Yaklaşık 50 g metal eklenmiş test örneği daha önceden temizlenmiş kahverengi cam şişelerde paketlenerek çalışmaya katılmayı bildiren 6 laboratuvara 14 Ekim 2014 tarihinde kargo ile gönderilmiştir.

Tablo 1. Salçaya eklenen Cd, Cu, Fe, Pb, Sn ve Zn miktarları

	Cd	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
mg/kg	3,5	6,2	13,2	4,2	17,6	21,9

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 2'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 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar/cihazlar

Lab. No	Cd		Cu		Fe		Pb		Sn		Zn	
	Kullanılan Metotlar	Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Metotlar	Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Metotlar	Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Metotlar	Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Metotlar	Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Metotlar	Kullanılan Cihazlar
01	TS 3606	AAS	TS 3606	AAS	TS 3606	AAS	-	-	TS 3606	AAS	TS 3606	AAS
02	TS 3606	ICP MS	-	-	TS 3606	ICP MS	TS 3606	ICP MS	-	-	TS 3606	ICP MS
03	NMKL 186, 2007	ICP-MS	NMKL 186, 2007	ICP-MS	NMKL 186, 2007	ICP-MS	NMKL 186, 2007	ICP-MS	NMKL 186, 2007	ICP-MS	NMKL 186, 2007	ICP-MS
04	-	-	-	-	-	-	NMKL 161,1998	AAS FLAME	-	-	-	-
05	NMKL Metot NO:161	ICP OES-Optima	NMKL Metot NO:161	ICP OES-Optima	NMKL Metot NO:161	ICP OES-Optima	NMKL Metot NO:161	ICP OES-Optima	NMKL Metot NO:161	ICP OES-Optima	NMKL Metot NO:161	ICP OES-Optima
06	NMKL 161	AAS	NMKL 161	AAS	NMKL 161	AAS	-	-	NMKL 161	AAS	NMKL 161	AAS
UME		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 Kimya Grubu İnorganik Kimya Laboratuvarı tarafından yapılmıştır.

Laboratuvarlar arası çalışmalarda sonuçların değerlendirilmesinde önemli etkenlerden bir tanesi de standart sapma değeridir. Bu değerin çalışmanın amacına uygun olarak belirlenmesi gerekir. Horwitz Eşitliği genel olarak bu çalışmalarda standart sapma değerinin belirlenmesinde iyi sonuç vermektedir. Horwitz Eşitliğinde hem derişim değeri hem de standart sapma değerleri boyutsuz olarak verilmektedir (örneğin: 1 ppm= 10⁻⁶). Gıda ve diğer sektörlerde düzenlenen yeterlilik testi çalışmaları derişim ve standart sapma arasındaki bu ilişki sık sık kullanılmaktadır. Yapılan son laboratuvarlar arası karşılaştırmalarda düşük derişimlerde Horwitz eşitliğinin modifiye edilmesi gerektiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda derişime bağlı olarak hedef standart sapma değerlerinin değışimleri aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

$$C < 1,2 \times 10^{-7} \text{ ise} \quad s = 0,22C \quad (1)$$

$$1,2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0,138 \text{ ise} \quad s = 0,02C^{0,8495} \quad (2)$$

$$C > 0,138 \text{ ise} \quad s = 0,01C^{0,5} \quad (3)$$

Bu eşitliklerde,

C = derişim (referans değeri) (ppm = 10⁻⁶ veya % = 10⁻²)

s = standart sapma

Bu eşitliklerin yapılan çalışmaların amacına göre uygun görüldüğü yerlerde kullanılabileceği belirtilmektedir. Bu çalışmada, $1,2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0,138$ olduğundan standart sapma değerinin belirlenmesinde eşitlik (2) kullanılmıştır.

Katılımcı laboratuvarların z-skoru değeri eşitlik (4) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$z = \frac{x - X}{\sigma} \quad (4)$$

Burada,

X : referans değeri

x : katılımcı laboratuvar sonucu

σ : Yeterlilik testi değeri 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 ve Tablo 4'de, z-skorlarının grafiksel değişimleri ise Şekil 1-6'da verilmiştir.

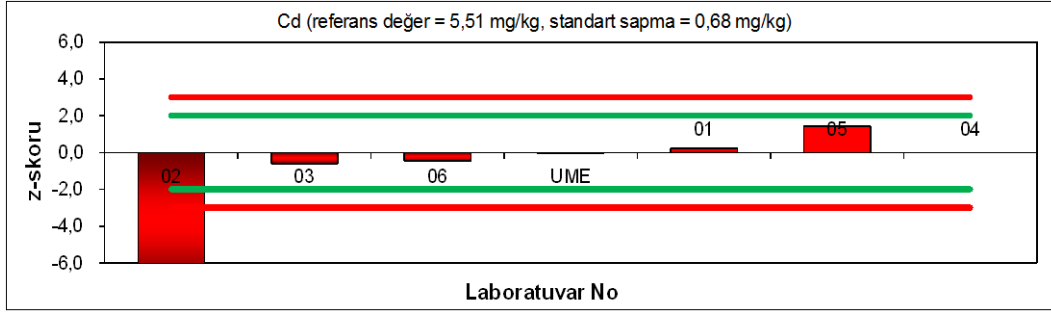
Tablo 5'te z-skoru dağılımları, Tablo 6'da ise sonuçların dağılımları verilmiştir.

Tablo 3. Salçada Cd, Cu ve Fe tayin sonuçları ve z-skorları

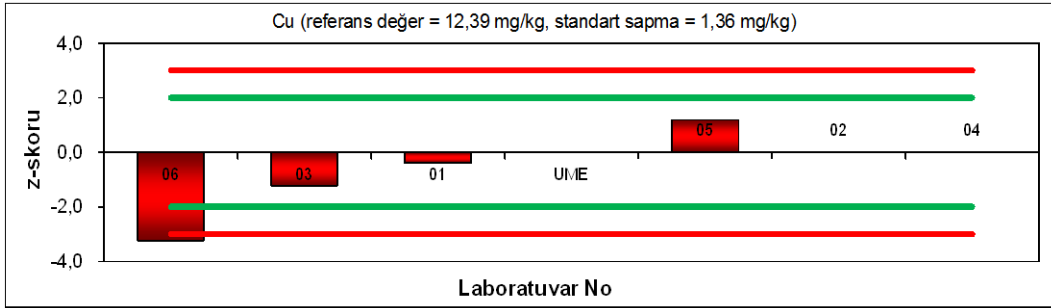
Lab. No	Cd				Cu				Fe			
	Referans değer = 5,51 mg/kg				Referans değer = 12,39 mg/kg				Referans değer = 39,03 mg/kg			
	Standart sapma = 0,68 mg/kg				Standart sapma = 1,36 mg/kg				Standart sapma = 3,60 mg/kg			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	5,67	-	-	0,2	11,85	-	-	-0,4	32,88	-	-	-1,7
02	0,601	0,013	0,0219	-7,2	-	-	-	-	-	-	-	-
03	5,10	-	-	-0,6	10,73	-	-	-1,2	33,40	-	-	-1,6
04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
05	6,48	0,106	0,0952	1,4	14,00	0,536	0,0912	1,2	37,98	1,538	0,108	-0,3
06	5,20	-	-	-0,5	8,00	-	-	-3,2	34,5	-	-	-1,3
UME	5,51	0,09		0,0	12,39	0,14		0,0	39,03	0,53		0,0

Tablo 4. Salçada Pb, Sn ve Zn tayin sonuçları ve z-skorları

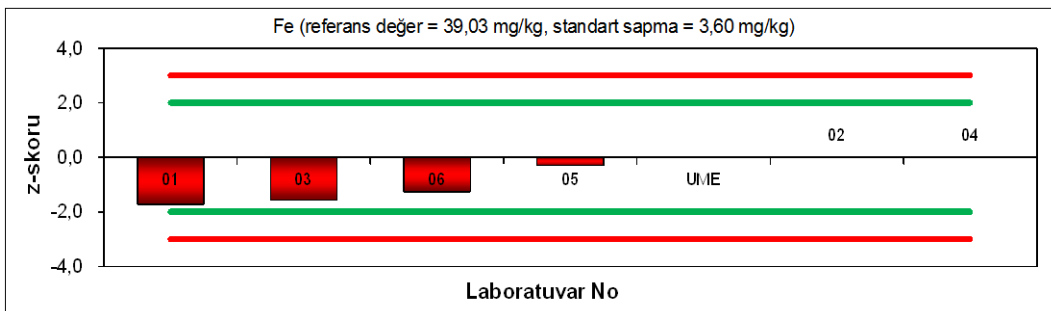
Lab. No	Pb				Sn				Zn			
	Referans değer = 8,99 mg/kg				Referans değer = 17,77 mg/kg				Referans değer = 60,69 mg/kg			
	Standart sapma = 1,03 mg/kg				Standart sapma = 1,84 mg/kg				Standart sapma = 5,23 mg/kg			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	9,34	-	-	0,3	-	-	-	-	55,25	-	-	-1,0
02	6,682	0,517	0,0774	-2,2	26,4	0,53	0,0201	4,7	-	-	-	-
03	9,94	-	-	0,9	17,6	-	-	-0,1	55,56	-	-	-1,0
04	-	-	-	-	18,05	1,19	2,11	0,2	-	-	-	-
05	10,00	0,348	0,2071	1,0	22,96	1,420	0,0803	2,8	57,9	1,734	0,1312	-0,5
06	6,20	-	-	-2,7	-	-	-	-	55,00	-	-	-1,1
UME	8,99	0,12		0,0	17,77	0,08		0,0	60,69	0,48		0,0



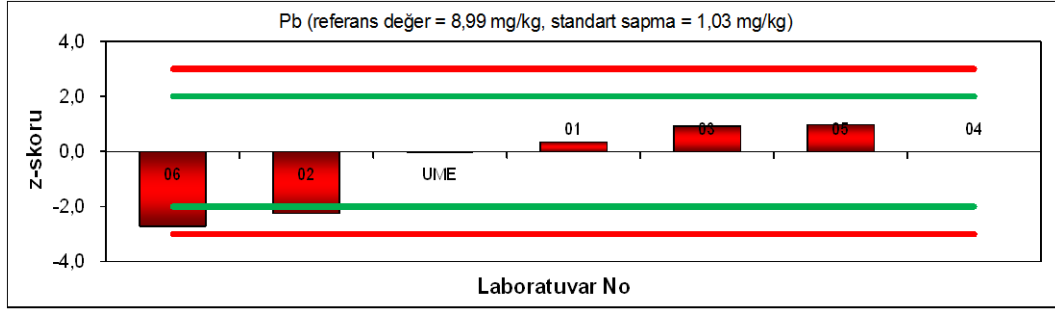
Şekil 1. Salçada Cd tayini z-skorum



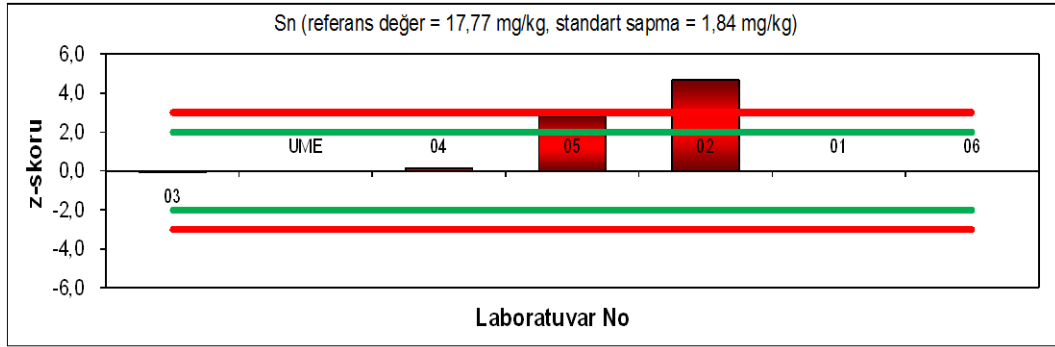
Şekil 2. Salçada Cu tayini z-skorum



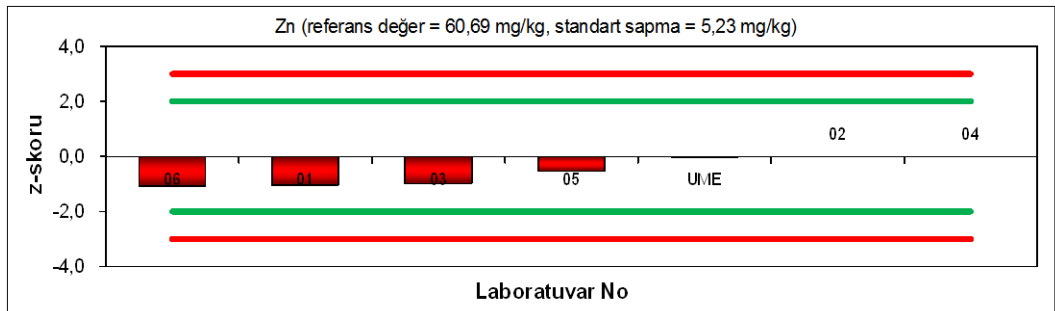
Şekil 3. Salçada Fe tayini z-skorum



Şekil 4. Salçada Pb tayini z-skorum



Şekil 5. Salçada Sn tayini z-skorum



Şekil 6. Salçada Zn tayini z-skorum

Tablo 5. z-skoru dağılımları

	$ z \leq 2,0$		$2,0 < z < 3,0$		$ z \geq 3,0$		Laboratuvar Sayısı
	Laboratuvar Sayısı	%	Laboratuvar Sayısı	%	Laboratuvar Sayısı	%	
Cd	5	83	-	-	1	17	6
Cu	4	80	-	-	1	20	5
Fe	5	100	-	-			5
Pb	4	67	2	33	-	-	6
Sn	3	60	1	20	1	20	5
Zn	5	100	-	-	-	-	5

Tablo 6. Sonuçların dağılımı

	Cd	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
Laboratuvar sayısı (n)	6	5	5	6	5	5
Ortanca (mg/kg)	5,39	11,85	33,40	9,64	20,51	55,56
Ortalama değer (mg/kg)	4,46	12,19	34,75	8,99	21,25	56,24
Referans değer (mg/kg)	5,51	12,39	39,03	8,99	17,77	60,69
Standart sapma (mg/kg)	0,68	1,36	3,60	1,03	1,84	5,23
Maksimum değer (mg/kg)	6,48	14,00	39,03	10,00	26,4	60,69
Minimum değer (mg/kg)	0,601	8,00	32,88	6,20	17,60	55,00
Dağılım aralığı (Maks-Min) (mg/kg)	5,88	6,00	6,15	3,80	8,8	5,69

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., Interlaboratory Variability in Trace Element Analysis, Analytical Chemistry, 57, 454-459, 1985
8. Fearn T, Thompson M., A new test for 'sufficient homogeneity', Analyst, 126, 1414-1417, 2001
9. Salçada Metal Tayini Yeterlilik 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 beş adet seçilerek ve her bir şişede iki paralel çalışma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, örnekler HR-ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiş ve elde edilen analiz sonuçları kullanarak aşağıda verilen denklemler yardımıyla sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Homojenlik çalışması sonuçları Tablo 7-9'da yer almaktadır.

$x_{t,v}$

Burada;

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

v : tekrar sayısı ($v = 1, 2$)

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

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

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

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

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

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

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 7. Cd ve Cu için homojenlik testi sonuçları

Cd (mg/kg)						Cu (mg/kg)					
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			
1	5,45	5,46	5,45	0,01	0,0001	1	12,22	12,20	12,21	0,01	0,0002
2	5,46	5,49	5,48	0,03	0,0008	2	12,44	12,46	12,45	0,02	0,0003
3	5,41	5,42	5,42	0,01	0,0001	3	12,36	12,32	12,34	0,04	0,0017
4	5,42	5,47	5,45	0,05	0,0022	4	12,35	12,36	12,36	0,01	0,0001
5	5,44	5,44	5,44	0,00	0,0000	5	12,60	12,57	12,59	0,03	0,0011
			$\bar{x}$	5,45					$\bar{x}$	12,39	
			s_x	0,021					s_x	0,139	
			s_w	0,018					s_w	0,018	
			s_s	0,017					s_s	0,139	
			σ	0,68					σ	1,36	
			$0,3\sigma$	0,204					$0,3\sigma$	0,408	
			0,017	≤	0,204				0,139	≤	0,408

Tablo 8. Fe ve Pb için homojenlik testi sonuçları

Fe (mg/kg)						Pb (mg/kg)					
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			
1	39,78	39,15	39,47	0,63	0,3947	1	9,25	9,24	9,24	0,01	0,0000
2	39,31	39,32	39,32	0,01	0,0001	2	8,76	8,94	8,85	0,17	0,0299
3	38,92	39,24	39,08	0,32	0,1028	3	8,76	8,92	8,84	0,16	0,0250
4	39,55	39,40	39,48	0,15	0,0228	4	8,76	8,83	8,79	0,07	0,0053
5	39,36	39,98	39,67	0,62	0,3786	5	8,80	8,80	8,80	0,00	0,0000
			$\bar{x}$	39,40					$\bar{x}$	8,90	
			s_x	0,218					s_x	0,190	
			s_w	0,300					s_w	0,078	
			s_s	0,053					s_s	0,182	
			σ	3,60					σ	1,03	
			$0,3\sigma$	1,079					$0,3\sigma$	0,310	
			0,053	≤	1,079				0,182	≤	0,310

Tablo 9. Sn ve Zn için homojenlik testi sonuçları

Sn (mg/kg)						Zn (mg/kg)					
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			
1	17,78	17,98	17,88	0,20	0,0385	1	58,79	60,92	59,86	2,13	4,5227
2	17,65	17,90	17,78	0,25	0,0601	2	59,57	60,24	59,90	0,67	0,4471
3	17,65	17,71	17,68	0,06	0,0041	3	61,74	61,42	61,58	0,31	0,0992
4	17,75	17,87	17,81	0,12	0,0151	4	60,92	60,74	60,83	0,17	0,0299
5	17,72	17,70	17,71	0,02	0,0005	5	59,83	59,29	59,56	0,54	0,2877
			$\bar{x}$	17,77					$\bar{x}$	60,35	
			s_x	0,080					s_x	0,838	
			s_w	0,109					s_w	0,734	
			s_s	0,022					s_s	0,658	
			σ	1,84					σ	5,23	
			$0,3\sigma$	0,553					$0,3\sigma$	1,570	
			0,022	≤	0,553				0,658	≤	1,570

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 dört şişeden iki paralel çalışma yapılarak kararlılık testi yapılmıştır. Salçada element konsantrasyonları, HR-ICP-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler numunenin hazırlandığı günden itibaren iki farklı tarihte belirlenen elementler için yapılmıştır. Elde edilen sonuçları değerlendirmek için aşağıdaki eşitlik kullanılarak istatistiksel yöntem uygulanır. Kararlılık çalışması sonuçları Tablo 10-12'de yer almaktadır.

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

Burada;

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

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

Tablo 10. Cd kararlılık testi sonuçları

Cd (mg/kg)			
t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2	
1	5,48	5,64	5,56
2	5,42	5,71	5,56
3	5,45	5,67	5,56
4	5,44	5,74	5,59
	$ \bar{y}_m $	5,57	
	$ \bar{x}_m - \bar{y}_m $	0,121	
	σ	0,68	
	$0,3\sigma$	0,204	
	0,121	≤	0,204

Tablo 11. Fe ve Pb kararlılık testi sonuçları

Fe (mg/kg)				Pb (mg/kg)			
t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	39,32	36,59	37,95	1	8,85	9,33	9,09
2	39,08	38,32	38,70	2	8,84	9,14	8,99
3	39,48	39,23	39,35	3	8,79	9,27	9,03
4	39,67	37,55	38,61	4	8,80	9,51	9,16
	$ \bar{y}_m $	38,65			$ \bar{y}_m $	9,07	
	$ \bar{x}_m - \bar{y}_m $	0,749			$ \bar{x}_m - \bar{y}_m $	0,163	
	σ	3,60			σ	1,03	
	$0,3\sigma$	1,079			$0,3\sigma$	0,310	
	0,749	≤	1,079		0,163	≤	0,310

Tablo 12. Zn kararlılık testi sonuçları

Zn (mg/kg)			
t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2	
1	59,86	61,60	60,73
2	59,90	61,60	60,75
3	61,58	61,73	61,66
4	60,83	61,12	60,98
	$ \bar{y}_{\text{m}} $	61,03	
	$ \bar{x}_{\text{m}} - \bar{y}_{\text{m}} $	0,682	
	σ	5,23	
	$0,3\sigma$	1,570	
	0,682	≤	1,570