



**SUDA PH TAYİNİ
YETERLİLİK TESTİ RAPORU**

**TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
REFERANS MALZEMELERİ LABORATUVARI**

Rapor No: KAR-G3RM-190.2014.02

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

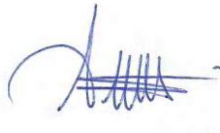
Dr. Fatma AKÇADAĞ
e-mail: ume.yeterliliktesti@tubitak.gov.tr

Teknik Komite

Fatma AKÇADAĞ, Fehmi FIÇICIOĞLU, Emrah UYSAL ve Lokman LİV

Referans Malzemeler Laboratuvarı 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	5
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	6
7. KAYNAKLAR.....	9
EK-1 ROBUST İSTATİSTİK	10
EK-2 HOMOJENLİK VE KARARLILIK TESTİ	11
Homojenlik Testi.....	11
Kararlılık Testi	13

TABLolar

Tablo 1. Suda pH tayini sonuçları ve z-skorları.....	7
Tablo 2. Suda pH tayini z-skoru dağılımları	8
Tablo 3. Sonuçların dağılımı	8
Tablo 4. Suda pH homojenlik testi sonuçları.....	12
Tablo 5. Suda pH kararlılık testi sonuçları	13

ŞEKİLLER

Şekil 1. Suda pH tayini z-skorları.....	8
---	---

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. Suda pH ile ilgili yeterlilik testlerinin düzenlenmesine ilk kez 2006 yılında başlanmıştır.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 18 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, suda pH tayini yapan laboratuvarlarının 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.

Test örneği olarak sertifikalı referans maddeler kullanılarak hazırlanmış olan yapay su numunesi kullanılmıştır. Yaklaşık 250 ml su örneği önceden temizlenmiş yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişelerde paketlenerek çalışmaya katılmayı bildiren 18 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.

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 değerinin % 2,5'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.

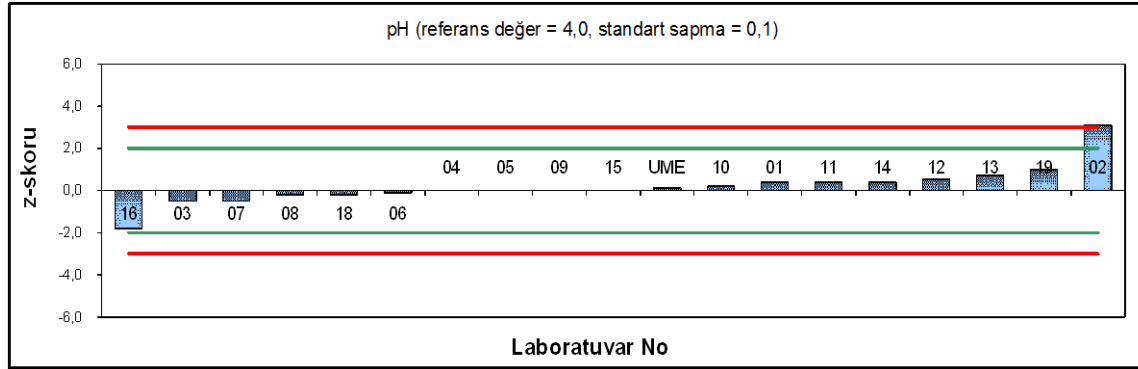
$|z| \geq 3,0$ ise analiz kabul edilemez, düzeltici faaliyet uygulanmalıdır.

Laboratuvar sonuçları Tablo 1’de, z-skorlarının grafiksel değişimi ise Şekil 1’de verilmiştir.

Tablo 2’de z-skoru dağılımları, Tablo 3’te ise sonuçların dağılımları verilmiştir.

Tablo 1. Suda pH tayini sonuçları ve z-skorum

Lab. No	Referans değeri = 4,0					
	Standart sapma = 0,1					
	Sonuç	s	Belirsizlik	z-skoru	Sıcaklık / °C	Kullanılan Metot
01	4,04	-	-	0,4	22,5	-
02	4,31	-	-	3,1	-	-
03	3,95	0,01	0,08	-0,5	25	TS EN ISO 10523: Nisan 2013
04	4	-	-	0,0	25	TS EN ISO 10523: 2012 (EN)
05	4	0,005	-	0,0	24	SM 4500H+B
06	3,99	-	-	-0,1	20,2	SM 4500 H+
07	3,95	-	0,12	-0,5	25	SM 4500-H+ B
08	3,98	0,03	-	-0,2	23	-
09	4	0,05	0,16	0,0	25	SM 4500H
10	4,02	0,033	0,02	0,2	25	ISO 10523
11	4,04	-	-	0,4	25	TS EN ISO 10523
12	4,0523	0,01	-	0,5	25	-
13	4,07	0,03	-	0,7	25	-
14	4,04	-	0,046	0,4	25	TS EN ISO 10523
15	4	0,062	0,14	0,0	13	SM 4500 H+ B
16	3,82	0,018	0,0504017	-1,8	21,6	-
18	3,98	0,00521	-	-0,2	20	-
19	4,1	-		1,0	25	
UME	4,01	0,02	-	0,1	20	-



Şekil 1. Suda pH tayini z-skorumları

Tablo 2. Suda pH tayini z-skoru dağılımları

z-skoru	$ z \leq 2,0$		$2,0 < z < 3,0$		$ z \geq 3,0$		Laboratuvar Sayısı
	Adet	%	Adet	%	Adet	%	
pH	18	95			1	5	19

Tablo 3. Sonuçların dağılımı

	pH
Laboratuvar sayısı (n)	19
Ortalama değer	4,02
Ortanca	4,00
Referans değer	4,0
Standart sapma	0,1
Maksimum değer	4,31
Minimum değer	3,82
Dağılım aralığı (Maks-Min)	0,49

Tablolarda yer alan katılımcı sayısına TÜBİTAK UME de dahildir.

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. Suda pH Tayini Yeterlik Testi Çalışması Protokolü, Ekim 2014

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 mediandır.

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

EK-2 HOMOJENLİK VE KARARLILIK TESTİ

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, suda pH değeri pH metre kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen denklemler kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Homojenlik çalışması sonuçları Tablo 4'te yer almaktadır.

$x_{t,v}$

Burada;

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

v : tekrar sayısı ($v = 1, 2$)

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

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 4. Suda pH tayini homojenlik testi sonuçları

pH					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2
	Tekrar 1	Tekrar 2			
1	4,02	4,02	4,02	0,0000	0,0000
2	4,02	4,02	4,02	0,0000	0,0000
3	4,03	4,03	4,03	0,0000	0,0000
4	4,03	4,03	4,03	0,0000	0,0000
5	4,03	4,03	4,03	0,0000	0,0000
6	4,02	4,02	4,02	0,0000	0,0000
7	4,02	4,02	4,02	0,0000	0,0000
8	4,03	4,03	4,03	0,0000	0,0000
9	4,03	4,03	4,03	0,0000	0,0000
10	4,02	4,02	4,02	0,0000	0,0000
		$\bar{x}_{sp}$	4,03		
		s_x	0,005		
		s_w	0,000		
		s_s	0,005		
		σ	0,10		
		$0,3\sigma$	0,030		
		0,005	≤		

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 on şişeden rastgele seçilen en az üç şişeden iki paralel çalışma yapılarak kararlılık testi yapılır. Bu çalışmada kararlılık testi, homojenlik testi için kullanılan on şişeden rastgele seçilen üç şişe kullanılarak yapılmıştır. Suda pH değeri pH metre kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler numunenin hazırlandığı günden itibaren üç farklı tarihte yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki denklem kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Kararlılık çalışması sonuçları Tablo 5'te yer almaktadır.

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

Burada;

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

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

Tablo 5. Suda pH tayini kararlılık testi sonuçları

pH				
t	v			y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	
1	4,02	3,99	3,99	4,00
2	4,02	4,00	3,99	4,00
3	4,03	3,99	3,99	4,00
	$\bar{y}_w$		4,00	
	$\bar{x}_w - \bar{y}_w$		0,023	
	σ		0,10	
	0,3σ		0,030	
	0,023	≤	0,030	