



SUDA KATYON TAYİNİ YETERLİLİK TESTİ RAPORU

**TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
REFERANS MALZEMELER LABORATUVARI**

Rapor No: KAR-G3RM-160.2014.02

Koordinatör: Dr. Fatma AKÇADAĞ

**24 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, Oktay CANKUR, F. Gonca COŞKUN ve Süleyman CAN

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	6
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	9
7. KAYNAKLAR.....	13
8. EK-1 HOMOJENLİK VE KARARLILIK TESTİ SONUÇLARI	14
8.1 Homojenlik Testi	14
8.2 Kararlılık Testi.....	18

TABLolar

Tablo 1. Suya eklenen Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ ve NH_4^+ derişimleri	5
Tablo 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar	7
Tablo 3. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları cihazlar	8
Tablo 4. Suda Ca^{2+} , K^+ ve Mg^{2+} tayini katılımcı sonuçları ve z-skorları.....	10
Tablo 5. Suda Na^+ ve NH_4^+ tayini katılımcı sonuçları ve z-skorları	10
Tablo 6. z-skoru dağılımları	12
Tablo 7. Sonuçların dağılımı.....	12
Tablo 8. Ca^{2+} ve K^+ için homojenlik testi sonuçları.....	15
Tablo 9. Mg^{2+} ve Na^+ için homojenlik testi sonuçları.....	16
Tablo 10. NH_4^+ için homojenlik testi sonuçları.....	17
Tablo 11. Ca^{2+} ve K^+ için kararlılık testi sonuçları	19
Tablo 12. Mg^{2+} ve Na^+ için kararlılık testi sonuçları	19
Tablo 13. NH_4^+ için kararlılık testi sonuçları	20

ŞEKİLLER

Şekil 1. Suda Ca^{2+} tayini z-skorları	11
Şekil 2. Suda K^+ tayini z-skorları.....	11
Şekil 3. Suda Mg^{2+} tayini z-skorları.....	11
Şekil 4. Suda Na^+ tayini z-skorları.....	11
Şekil 5. Suda NH_4^+ tayini z-skorları.....	11

1. GİRİŞ

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. “Suda Katyon Tayini” ile ilgili yeterlilik testlerinin düzenlenmesine ilk kez 2012 yılında başlanmıştır.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 11 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 kalsiyum (Ca^{2+}), potasyum (K^+), magnezyum (Mg^{2+}), sodyum (Na^+) ve amonyum (NH_4^+) 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 11 laboratuvara 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. Suya eklenen Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ ve NH_4^+ derişimleri

	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	NH_4^+
Derişim / mg/l	22	12	14	20	7

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. Protokol katılımcılara ayrıca e-posta ile de gönderilmiştir.

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 2. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları metotlar

Lab. No	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
01	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911
02	SM 3500-Ca B	-	SM 3500-Mg B	-	TS 7159
03	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	ISO 17294	DIN 38406-E5
04	TS EN ISO 11885	EPA 200.8	TS EN ISO 11885	TS EN ISO 11885	Spektrofotometrik
05	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911
06	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	TS EN ISO 14911
07	TS EN ISO 14911/Nisan 2000	TS EN ISO 14911/Nisan 2000	TS EN ISO 14911/Nisan 2000	TS EN ISO 14911/Nisan 2000	-
08	-	-	-	-	-
09	TS EN ISO 14911/2000	TS EN ISO 14911/2000	TS EN ISO 14911/2000	TS EN ISO 14911/2000	TS EN ISO 14911/2000
10	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	TS EN ISO 14911	-
11	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	EPA 200.8	Spektrofotometrik

Tablo 3. Katılımcı laboratuvarların analizlerde kullandıkları cihazlar

Lab. No	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
01	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100	DIONEX IC 1100
02	-	-	-	-	Spektrofotometre
03	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	Spektrofotometre
04	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	Spektrofotometre
05	ICS 1000	ICS 1000	ICS 1000	ICS 1000	ICS 1000
06	ICP-MS	ICP-MS	ICP/MS	ICP-MS	ICS 5000
07	ICS 1000 İyon Kromatografisi	ICS 1000 İyon Kromatografisi	ICS 1000 İyon Kromatografisi	ICS 1000 İyon Kromatografisi	-
08	IC	IC	IC	IC	IC
09	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
10	-	-	-	-	-
11	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	UV- Vis Spektrofotometre
UME	IC	IC	IC	IC	IC

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 çalışmanın amacına uygun olarak belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada standart sapma değeri kalsiyum (Ca^{2+}), potasyum (K^+), magnezyum (Mg^{2+}) ve sodyum (Na^+) için referans değerlerin % 7,5'i, (NH_4^+) için ise referans değerlerin % 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 1-5'de verilmiştir.

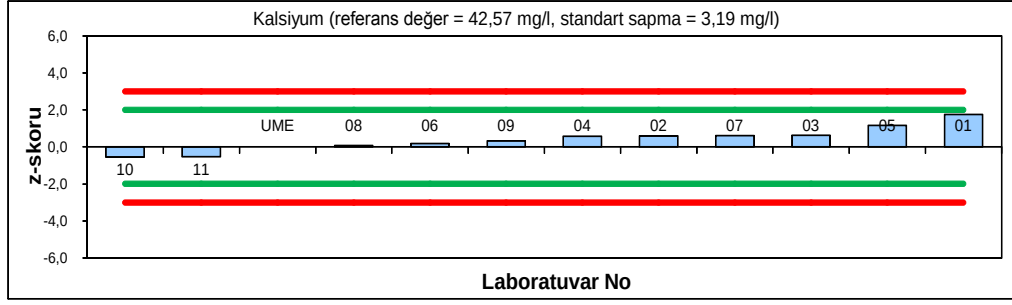
Tablo 6'da z-skoru dağılımları, Tablo 7'de ise sonuçların dağılımları verilmiştir.

Tablo 4. Suda Ca^{2+} , K^{+} ve Mg^{2+} tayini katılımcı sonuçları ve z-skorumları

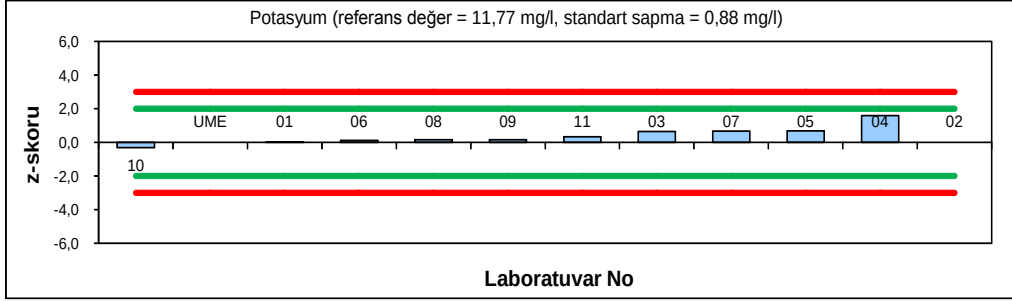
Lab. No	Ca^{2+}				K^{+}				Mg^{2+}			
	Referans değeri = 42,57 mg/l				Referans değeri = 11,77 mg/l				Referans değeri = 16,02 mg/l			
	Standart sapma = 3,19 mg/l				Standart sapma = 0,88 mg/l				Standart sapma = 1,20 mg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	48,182	0,49	1,93	1,8	11,799	0,06	0,59	0,0	16,593	0,19	0,66	0,5
02	44,47	0,117	0,218	0,6	-	-	-	-	16,36	0,103	0,445	0,3
03	44,59	2,38	0,12	0,6	12,34	0,50	0,12	0,6	16,80	0,67	0,09	0,7
04	44,39	-	-	0,6	13,18	-	-	1,6	16,66	-	-	0,5
05	46,28	-	-	1,2	12,38	-	-	0,7	17,00	-	-	0,8
06	43,14	0,37	-	0,2	11,88	0,15	-	0,1	16,31	0,25	-	0,2
07	44,50	0,70	1,25	0,6	12,37	0,10	0,74	0,7	17,49	0,12	0,75	1,2
08	42,82	0,034	2,60	0,1	11,91	0	0,23	0,2	16,36	0,004	0,74	0,3
09	43,61	0,020	-	0,3	11,92	0,008	-	0,2	16,08	0,014	-	0,0
10	40,84	0,25	1,9	-0,5	11,50	0,015	0,48	-0,3	15,0	0,075	1,22	-0,9
11	40,88	-	-	-0,5	12,07	-	-	0,3	16,31	-	-	0,2
UME	42,57	0,21		0,0	11,77	0,01		0,0	16,02	0,04		0,0

Tablo 5. Suda Na^{+} ve NH_4^{+} tayini katılımcı sonuçları ve z-skorumları

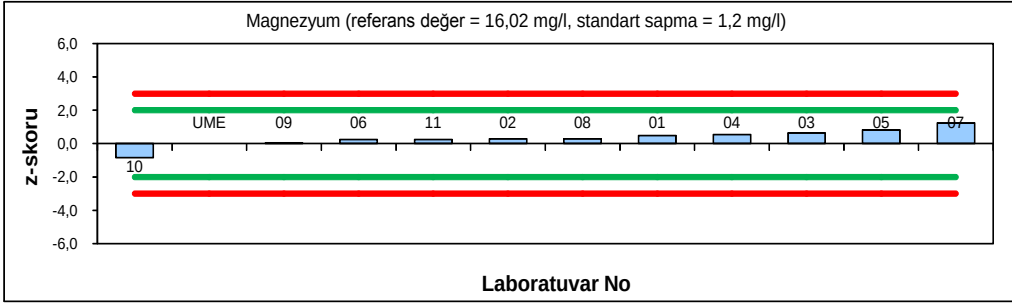
Lab. No	Na^{+}				NH_4^{+}			
	Referans değeri = 25,98 mg/l				Referans değeri = 7,16 mg/l			
	Standart sapma = 1,95 mg/l				Standart sapma = 0,72 mg/l			
	Sonuç	s	Belirsizlik	z	Sonuç	s	Belirsizlik	z
01	25,436	0,09	1,27	-0,3	9,468	0,07	-	3,2
02	-	-	-	-	3,33	0,013	0,0214	-5,3
03	27,58	3,25	0,09	0,8	7,392	0,056	-	0,3
04	27,23	-	-	0,6	6,04	-	-	-1,6
05	27,55	-	-	0,8	6,15	-	-	-1,4
06	26,16	0,16	-	0,1	7,20	0,208	-	0,1
07	26,13	0,11	1,10	0,1	-	-	-	-
08	26,36	0,015	1,4	0,2	7,26	0,013	0,27	0,1
09	25,77	0,010	-	-0,1	6,65	0,008	-	-0,7
10	23,61	0,02	1,1	-1,2	-	-	-	-
11	25,73	-	-	-0,1	4,11	-	-	-4,2
UME	25,98	0,05		0,0	7,16	0,15		0,0



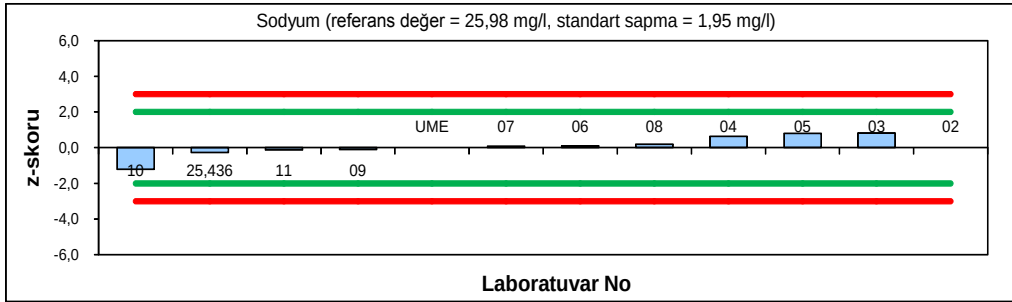
Şekil 1. Suda Ca^{2+} tayini z-skorları



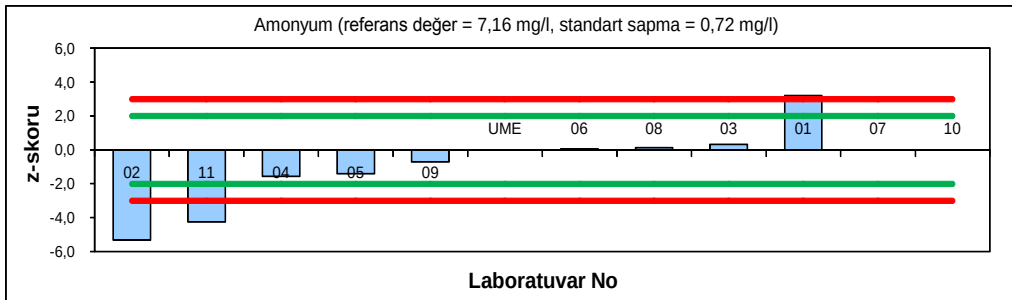
Şekil 2. Suda K^{+} tayini z-skorları



Şekil 3. Suda Mg^{2+} tayini z-skorları



Şekil 4. Suda Na^{+} tayini z-skorları



Şekil 5. Suda NH_4^{+} tayini z-skorları

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	%	
Ca^{2+}	12	100	-	-	-	-	12
K^{+}	11	100	-	-	-	-	11
Mg^{2+}	12	100	-	-	-	-	12
Na^{+}	11	100	-	-	-	-	11
NH_4^{+}	7	70	-	-	3	30	10

Tablo 7. Sonuçların dağılımı

	Ca^{2+}	K^{+}	Mg^{2+}	Na^{+}	NH_4^{+}
Laboratuvar sayısı (n)	12	11	12	11	10
Ortanca (mg/l)	44,00	11,92	16,36	26,13	6,91
Ortalama değer (mg/l)	43,86	12,10	16,42	26,14	6,48
Referans değer (mg/l)	42,57	11,77	16,02	25,98	7,16
Standart sapma (mg/l)	3,19	0,88	1,20	1,95	0,72
Maksimum değer (mg/l)	48	13,18	17,49	27,58	9,47
Minimum değer (mg/l)	41	11,50	15,0	23,61	3,33
Dağılım aralığı (Maks-Min) (mg/l)	7	1,68	2,5	3,97	6,14

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. Suda Katyon 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 on adet seçilerek ve her bir şişede iki paralel çalışma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, suda katyon derişimleri İyon Kromatografisi cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak aşağıda verilen denklemler yardımıyla sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Homojenlik testi sonuçları Tablo 8 - Tablo 10'da yer almaktadır.

$x_{t,v}$

Burada;

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

v : tekrar sayısı ($v = 1, 2$)

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

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 8. Ca^{2+} ve K^+ için homojenlik testi sonuçları

Kalsiyum (mg/l)						Potasyum (mg/l)					
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	42,78	42,93	42,86	0,1533	0,02351	1	11,80	11,84	11,82	0,0417	0,00174
2	42,48	42,46	42,47	0,0161	0,00026	2	11,72	11,71	11,71	0,0078	0,00006
3	42,50	42,71	42,61	0,2042	0,04169	3	11,72	11,77	11,74	0,0561	0,00314
4	42,25	42,13	42,19	0,1197	0,01434	4	11,69	11,64	11,66	0,0470	0,00221
5	42,30	42,35	42,32	0,0475	0,00226	5	11,67	11,69	11,68	0,0246	0,00060
6	42,45	42,58	42,52	0,1287	0,01657	6	11,72	11,75	11,74	0,0268	0,00072
7	42,71	42,48	42,59	0,2342	0,05485	7	11,78	11,71	11,75	0,0690	0,00476
8	42,93	42,84	42,89	0,0884	0,00782	8	11,84	11,82	11,83	0,0141	0,00020
9	43,57	43,33	43,45	0,2321	0,05389	9	12,00	11,95	11,98	0,0463	0,00214
10	43,22	43,33	43,27	0,1071	0,01146	10	11,89	11,93	11,91	0,0335	0,00112
			$\bar{x}_{\text{gr}}$	42,72				$\bar{x}_{\text{gr}}$	11,78		
			s_x	0,40				s_x	0,10		
			s_w	0,11				s_w	0,03		
			s_s	0,396				s_s	0,099		
			σ	3,19				σ	0,88		
			$0,3\sigma$	0,957				$0,3\sigma$	0,264		
			0,396	≤	0,957				0,099	≤	0,264

Tablo 9. Mg^{2+} ve Na^+ için homojenlik testi sonuçları

Magnezyum (mg/l)						Sodyum (mg/l)					
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	16,36	16,44	16,40	0,0770	0,00593	1	26,26	26,34	26,30	0,0872	0,00761
2	16,03	16,02	16,03	0,0089	0,00008	2	25,84	25,81	25,83	0,0301	0,00091
3	16,07	16,16	16,11	0,0898	0,00807	3	25,91	26,00	25,95	0,0913	0,00833
4	15,99	15,94	15,97	0,0496	0,00246	4	25,62	25,54	25,58	0,0750	0,00563
5	16,04	16,04	16,04	0,0059	0,00003	5	25,67	25,70	25,68	0,0236	0,00056
6	16,03	16,09	16,06	0,0605	0,00367	6	25,84	25,90	25,87	0,0572	0,00328
7	16,15	16,04	16,10	0,1104	0,01219	7	25,98	25,85	25,92	0,1319	0,01739
8	16,22	16,21	16,22	0,0037	0,00001	8	26,08	26,05	26,07	0,0288	0,00083
9	16,54	16,48	16,51	0,0555	0,00308	9	26,58	26,44	26,51	0,1389	0,01929
10	16,38	16,45	16,42	0,0669	0,00448	10	26,41	26,44	26,42	0,0372	0,00138
			$\bar{x}$	16,18					$\bar{x}$	26,01	
			s_x	0,19					s_x	0,31	
			s_w	0,04					s_w	0,06	
			s_s	0,188					s_s	0,308	
			σ	1,20					σ	1,95	
			$0,3\sigma$	0,360					$0,3\sigma$	0,585	
			0,188	≤	0,360				0,308	≤	0,585

Tablo 10. NH_4^+ için homojenlik testi sonuçları

Amonyum (mg/l)					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	w_t^2
	Tekrar 1	Tekrar 2			
1	7,54	7,58	7,56	0,0373	0,00139
2	7,30	7,29	7,30	0,0123	0,00015
3	7,31	7,32	7,32	0,0152	0,00023
4	7,31	7,29	7,30	0,0199	0,00039
5	7,32	7,33	7,33	0,0085	0,00007
6	7,32	7,31	7,32	0,0105	0,00011
7	7,31	7,28	7,30	0,0302	0,00091
8	7,32	7,26	7,29	0,0633	0,00401
9	6,99	6,96	6,98	0,0216	0,00047
10	6,97	6,95	6,96	0,0153	0,00023
		$\bar{x}$	7,26		
		s_x	0,18		
		s_w	0,02		
		s_s	0,175		
		σ	0,72		
		$0,3\sigma$	0,216		
		0,175	≤	0,216	

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, rastgele seçilen on şişeden iki paralel çalışma sonucu kararlılık testi yapılır. Bu çalışmada kararlılık testi, homojenlik testi için kullanılan on örnek kullanılarak yapılmıştır. Suda katyon derişimleri, İyon Kromatografisi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler numunenin hazırlandığı günden itibaren üç farklı tarihte yapılmıştır. Elde edilen sonuçları değerlendirmek için aşağıdaki eşitlik kullanılarak istatistiksel yöntem uygulanır. Kararlılık testi sonuçları Tablo 11 - Tablo 13'te yer almaktadır

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

Burada;

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

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

Tablo 11. Ca^{2+} ve K^+ için kararlılık testi sonuçları

Kalsiyum (mg/l)				Potasyum (mg/l)			
t	v		y _{t,v}	t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2			Tekrar 1	Tekrar 2	
1	42,86	42,00	42,43	1	11,82	11,68	11,75
2	42,47	42,00	42,24	2	11,71	11,74	11,73
3	42,61	42,07	42,34	3	11,74	11,73	11,74
4	42,19	41,89	42,04	4	11,66	11,69	11,68
5	42,32	42,10	42,21	5	11,68	11,72	11,70
6	42,52	42,16	42,34	6	11,74	11,77	11,75
7	42,59	42,24	42,41	7	11,75	11,79	11,77
8	42,89	42,35	42,62	8	11,83	11,85	11,84
9	43,45	42,20	42,82	9	11,98	11,74	11,86
10	43,27	42,30	42,79	10	11,91	11,74	11,83
	$\bar{y}_w$	42,42			$\bar{y}_w$	11,76	
	$ \bar{x}_w - \bar{y}_w $	0,293			$ \bar{x}_w - \bar{y}_w $	0,019	
	σ	3,19			σ	0,88	
	$0,3\sigma$	0,957			$0,3\sigma$	0,264	
	0,293	≤			0,957	0,019	

Tablo 13. NH_4^+ için kararlılık testi sonuçları

Amonyum (mg/l)			
t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2	
1	7,56	6,92	7,24
2	7,30	6,87	7,08
3	7,32	6,90	7,11
4	7,30	6,89	7,10
5	7,33	6,94	7,13
6	7,32	6,93	7,12
7	7,30	6,93	7,11
8	7,29	6,97	7,13
9	6,98	6,52	6,75
10	6,96	6,57	6,76
	$\bar{y}_w$	7,05	
	$ \bar{x}_w - \bar{y}_w $	0,210	
	σ	0,72	
	$0,3\sigma$	0,216	
	0,210	≤	0,216