



TOPRAKTA PH TAYİNİ YETERLİLİK TESTİ RAPORU

**TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ
REFERANS MALZEMELERİ LABORATUVARI**

Rapor No: KAR-G3RM-400.2014.02

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, 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	14

TABLolar

Tablo 1. Toprakta pH tayini sonuçları ve z-skorları	7
Tablo 2. Toprakta pH tayini z-skoru dağılımları	8
Tablo 3. Sonuçların dağılımı	8
Tablo 4. Toprakta pH tayini homojenlik testi sonuçları	13
Tablo 5. Toprakta pH kararlılık testi sonuçları.....	14

ŞEKİLLER

Şekil 1. Toprakta pH tayini z-skorları	7
--	---

1. GİRİŞ

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. Toprakta pH ile ilgili yeterlilik testlerinin düzenlenmesine ilk kez 2014 yılında başlanmıştır.

Bu dönem düzenlenen çalışmada, çalışmaya katılmayı bildiren 5 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, toprakta 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.

Test örneği olarak doğada temin edilen öğütülmüş $< 500 \mu\text{m}$ toprak örneği kullanılmıştır. Öğütülmüş toprak örneği 3 h karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. 100 g toprak örneği önceden temizlenmiş yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişelerde paketlenerek çalışmaya katılmayı bildiren 5 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 sonuçların “median”ı alınarak belirlenmiştir (bkz. Ek-1).

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 referans değer % 5'i 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 arası kabul edilebilir, ancak problemin irdelenmesi gerekir.

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

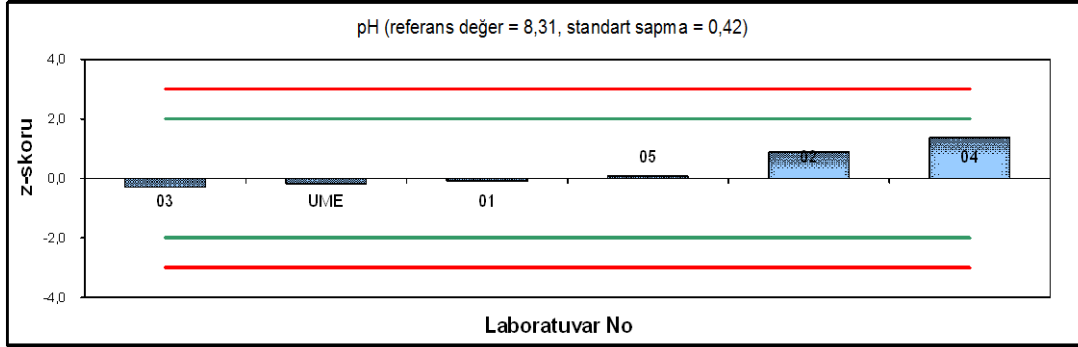
Laboratuvar sonuçları Tablo 1’de, z-skorlarının grafiksel değişimi ise Şekil 1’de verilmiştir.

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

Bu çalışmaya katılan bir laboratuvar yeterlilik testi örneğini aldıktan sonra çalışmaya katılmayacağını bildirmiş olup, test örneğini geri göndermiştir.

Tablo 1. Toprakta pH tayini sonuçları ve z-skorları

Lab. No	Referans değer = 8,31				
	Standart sapma = 0,42				
	Sonuç	s	z skoru	Sıcaklık / °C	Kullanılan Metot
01	8,27	0,06	-0,1	20	TS ISO 10390
02	8,68	-	0,9	20	TS 8332 ISO 10390
03	8,19	0,09	-0,3	20	TS 8332 ISO 10390
04	8,88	0,03	1,4	25	ISO10390
05	8,34	0,02	0,1	20	TS ISO 10390
UME	8,24	0,07	-0,2	20	ISO 10390


Şekil 1. Toprakta pH tayini z-skorları

Tablo 2. Toprakta 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	6	100	-	-	-	-	6

Tablo 3. Sonuçların dağılımı

	pH
Laboratuvar sayısı (n)	6
Ortalama değer	8,43
Ortanca	8,31
Referans değer	8,31
Sandart sapma	0,42
Maksimum değer	8,88
Minimum değer	8,19
Dağılım aralığı (Maks-Min)	0,69

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. Toprakta 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, toprakta 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 ($v = 1, 2$)

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

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

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

$$w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}| \text{ veya } w_t = \frac{|x_{t,1} - x_{t,2}|}{\sqrt{2}}$$

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

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

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 4. Toprakta pH tayini homojenlik testi sonuçları

pH					
t	v		$x_{t,v}$	w_t	wt^2
	Tekrar 1	Tekrar 2			
1	8,22	8,23	8,23	0,0100	0,0001
2	8,30	8,30	8,30	0,0000	0,0000
3	8,32	8,32	8,32	0,0000	0,0000
4	8,29	8,28	8,29	0,0100	0,0001
5	8,30	8,32	8,31	0,0200	0,0004
6	8,33	8,34	8,34	0,0100	0,0001
7	8,27	8,29	8,28	0,0200	0,0004
8	8,25	8,24	8,25	0,0100	0,0001
9	8,27	8,27	8,27	0,0000	0,0000
10	8,29	8,28	8,29	0,0100	0,0001
		$\bar{x}_v$	8,29		
		s_x	0,033		
		s_w	0,008		
		s_s	0,033		
		σ	0,42		
		$0,3\sigma$	0,126		
		0,033	≤	0,126	

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. Toprakta pH değeri pH metre kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler numunenin hazırlandığı günden itibaren iki 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. Toprakta pH kararlılık testi sonuçları

pH			
t	v		y _{t,v}
	Tekrar 1	Tekrar 2	
1	8,23	8,11	8,17
2	8,30	8,06	8,18
3	8,32	8,10	8,21
	$ \bar{y}_{\text{m}} $	8,19	
	$ \bar{x}_{\text{m}} - \bar{y}_{\text{m}} $	0,100	
	σ	0,42	
	$0,3\sigma$	0,126	
0,100		≤	0,126