



**T.C.
GIDA TARIM VE HAYVANCILIK BAKANLIĞI
ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVAR
MÜDÜRLÜĞÜ**

TS EN ISO/IEC 17043/4.8

**LABORATUVARLAR ARASI KARŞILAŞTIRMA/YETERLİLİK
TESTİ RAPORU**

2015-MMB-001

Yem Katkı (Premiks) Bakır (Cu), Çinko (Zn) Analizi

Yeterlilik Testi

Rapor No: 2015/001-MMB

Şubat-Mart 2015

GENEL BİLGİLER

LAK/YT Çevrimi Adı	Yem Katkı (Premiks) Bakır (Cu), Çinko (Zn) Analizi Yeterlilik Testi
LAK/YT Çevrimi Kodu	2015-MMB-001
Materyal Gönderim Tarihi	25/02/2015
Katılımcı Sonuç Bildirim Tarihi	13/03/2015
Rapor Tarihi	14/04/2015
Rapor Hazırlayan	

Kazım SEZER

Mineral Madde Bölümü

LAK/YT Koordinatörü

Dr. Gizem Işıl BEKTAŞ

Mineral Madde Bölümü

Raporu Onaylayan

Dr. Berrin ŞENÖZ

Müdür

LAK/YT Sağlayıcı

Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü

Fatih Sultan Mehmet Bulvarı, No:70, 06170,

Yenimahalle – ANKARA

Tel.: 0312 327 41 81

Faks: 0312 327 41 56

e-posta: ulusalgidareferanslab@gmail.com

<http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans>

İÇİNDEKİLER

ÖZET	4
1. GİRİŞ	5
2. GİZLİLİK	5
3. TEST MATERYALİ	6
3.1. HAZIRLAMA	6
3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK	6
3.3. DAĞITIM	11
4. SONUÇLAR	11
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ	11
5.1. ATANMIŞ DEĞERİN HESAPLANMASI VE YETERLİLİK STANDART SAPMASI	12
5.2. Z-SKORLARI DEĞERLENDİRME ÖLÇÜTÜ	12
5.3. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI	13
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	18
7. GÖZLEMLER	21
8. REFERANSLAR	22

TABLolar VE ŞEKİLLER

Tablo 1. Yeterlilik testi sonuçları özeti	4
Tablo 2. Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme	7
Tablo 3. Oda sıcaklığı için kararlılık testi verileri ve bağımsız örneklem t-testi ile değerlendirme	9
Tablo 4. Atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları	12
Tablo 5. Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi	13
Tablo 6. $ z \leq 2$ aralığında yer alan z-skoru sayısı ve yüzdesi	13
Tablo 7. Katılımcı sonuçlarının özeti ve z-skorumları ($ z > 2$ aralığında yer alan z-skorumları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)	14
Tablo 8. Katılımcı analiz bilgileri	18
Şekil 1. Bakır (Cu) için z-skorumları histogramı	16
Şekil 2. Çinko (Zn) için z-skorumları histogramı	17

ÖZET

Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü'nün (GKGM) 27/01/2015 tarih ve 3421 sayılı yazısına istinaden düzenlenen Yem Katkı (premix) Bakır (Cu) Çinko (Zn) Analizi Yeterlilik Testi organizasyonunda TS EN ISO/IEC 17043 esas alınmıştır;

- Analiz kapsamlarında Yem Katkı (premix) Bakır (Cu) Çinko (Zn) analizi faaliyeti yer alan 33 katılımcı laboratuvara bakır (Cu) ve çinko (Zn) analizi için, 15 g test materyali (Yem katkı) 'LAK/YT Çevrim Bilgileri ve Katılımcı Talimatı' ile birlikte 25/02/2015 tarihinde gönderilmiştir. Katılımcılardan gönderilen yem katkı (premix) örneğinin analizi yapılarak miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir.
- Katılımcı analiz sonuçları, <http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans> adresinden erişime açılan 2015-MMB-001 kodlu çevrime özgü 'Sonuç Bildirim Formu' ile toplanmıştır ve 33 katılımcı analiz sonucu bildirmiştir.
- YT materyali analiti için atanmış değerin (X_a) belirlenmesinde, katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar kullanılarak robust istatistiksel yöntem ile belirlenen mutabık kalınmış değer (consensus value) kullanılmıştır.
- Yeterlilik standart sapması (σ_p) uygun Horwitz eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.
- Her bir katılımcı için z-skoru, atanmış değer (X_a) ve yeterlilik standart sapması (σ_p) kullanılarak hesaplanmıştır. Eğer $|z| \leq 2$ ise, sonuç uygun olarak değerlendirilmiştir.
- Yem Katkı (premix) Bakır (Cu) Çinko (Zn) Analizi Yeterlilik Testi sonuçları aşağıda özetlenmiştir

Tablo 1. Yeterlilik testi sonuçları özeti

Analit/Organizma	Atanmış değer (X_a) mg/kg	$ z \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	% $ z \leq 2$
Bakır (Cu)	3762,85	23	33	70
Çinko (Zn)	41525,53	23	33	70

1. GİRİŞ

Laboratuvarlar arası karşılaştırma/Yeterlilik test (LAK/YT) sonuçları, laboratuvarların deney sonuçlarının kalitesinin güvencesinin teminine olanak sağlarken; rutin analizlerin tarafsız olarak değerlendirilmesini ve çalışmaların teknik gelişimini teşvik eden geri bildirimlerin elde edilmesine imkan tanır.

Laboratuvarlararası karşılaştırma/Yeterlilik testleri, katılımcı laboratuvarların yetkinliğinin bağımsız bir şekilde değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Geçerliliği sağlanmış metotlarla kullanıldıklarında yeterlilik testleri laboratuvar kalite güvencesinin vazgeçilmez bir unsurdur.

UGRL ‘Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü Kuruluş ve Görev Esaslarına Dair Yönetmelik’i Laboratuvarın oluşumu ve faaliyet alanları başlıklı 5’inci madde 2’inci fıkra b bendi hükmüne dayanarak laboratuvarlararası karşılaştırma/yeterlilik testleri düzenler.

Gıda Kontrol Laboratuvarlarının Kuruluş, Görev, Yetki ve Sorumlulukları ile Çalışma Usul ve Esaslarının Belirlenmesine Dair Yönetmelik” ‘in kontroller başlıklı 19’ uncu maddesi 1’ inci fıkrası hükmü gereği laboratuvarların yeterlilik testlerine katılımı zorunlu kılınmıştır.

Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü’nün (GKGM) 27/01/2015 tarih ve 3421 sayılı yazısına istinaden Laboratuvar Müdürlüğümüz tarafından, Yem katkı (Premiks) bakır (Cu) , çinko (Zn) analizi ve raporlama yetkisine sahip kamu ve özel laboratuvarların katılımıyla “Yem Katkı (premix) Bakır (Cu) Çinko (Zn) Analizi Yeterlilik Testi Çevirimi” düzenlenmiştir.

2. GİZLİLİK

Gizlilik ilkesi doğrultusunda katılımcılar ve sonuçları ile ilgili bilgiler hiçbir koşul altında üçüncü taraflarla paylaşılmamaktadır.

Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü’nün (GKGM) 27/01/2015 tarih ve 3421 sayılı yazısına istinaden laboratuvarlar arası karşılaştırma/yeterlilik test sonuçları ile ilgili değerlendirme GKGM’ne bildirilmektedir. Bildirimler “Gıda Kontrol Laboratuvarlarının Kuruluş, Görev, Yetki ve Sorumlulukları ile Çalışma Usul ve Esaslarının Belirlenmesine Dair Yönetmelik” ‘in kontroller başlıklı 19’ uncu maddesi 2’inci fıkrası hükmü dikkate alınarak gizlilik esasları doğrultusunda yapılmaktadır.

3. TEST MATERYALİ

3.1. HAZIRLAMA

Yeterlilik test materyalinin hazırlanmasında doğal kontamine yem katkı örneği kullanılmıştır. Alınan yem premiks örneği 150µm elekten geçirilerek homojen hale getirilip analiz edilmiştir. Hazırlanan test materyali, yeterlilik deneyi numunesi kaplarına en az 15'şer g olacak şekilde aktararak numaralandırılmış ve numuneler katılımcılara gönderilecekleri güne kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

IUPAC Protokolü (1) ve ISO 13528:2005 Standardı (2) esas alınarak yeterlilik test materyali homojenlik için test edilmiştir. Yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün rastgele seçilen 10 numune, iki tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Analizler FL-AAS (Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri) cihazı ile gerçekleştirilmiş ve homojenlik testi örnekleri tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde ve cihazlarda tamamen rastgele bir sıra ile analiz edilmiştir. Homojenlik testinden elde edilen veriler 'görsel olarak sapan değerler, değerlerde herhangi bir artış-azalma eğilimi, paraleller arası sapan değer' olup olmadığı açılarından kontrol edilmek üzere grafiğe geçirilmiş ve yapılan kontrollerde verilerin uygun olduğu görülmüştür.

IUPAC Protokolü (1) ve ISO 13528:2005 Standardı (2)'na esas alınarak, homojenlik verileri örnekleme (sampling) ve analitik değişkenlik (varyans) açılarından istatistiksel değerlendirmeye tabi tutulmuştur. Veriler sapan değerler açısından Cochran testi ile değerlendirilmiş ve herhangi bir sapan değer olmadığı tespit edilmiştir. Homojenlik verileri ve istatistiksel değerlendirme Tablo 2'de sunulmuştur. İstatistiksel değerlendirme ($s^2_{sam} < c$, s^2_{sam} : örnekler arası standart sapma, $c = F_1 \sigma^2_{all} + F_2 s^2_{an}$, $F_1 = 1,88$, $F_2 = 1,01$) homojenliğin yeterli olduğunu göstermiştir. Homojenlik testinden elde edilen veriler atanmış değerlerin hesaplanmasında kullanılmamıştır.

Tablo 2. Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme Bakır (Cu) , ($\sigma_p=0,02c^{0,8495}/mr$)

Örnek No	Tekrar 1 (A)	Tekrar 2 (B)	S = A + B	D = A - B	D ²
1	3855,48	3755,92	7611,40	99,56	9911,40
2	3770,09	3817,50	7587,59	-47,41	2247,71
3	3925,01	3800,00	7725,01	125,01	15627,50
4	3888,61	3920,29	7808,90	-31,68	1003,62
5	3933,01	3865,25	7798,26	67,76	4591,42
6	3866,60	3854,46	7721,06	12,14	147,38
7	3876,24	3718,31	7594,55	157,93	24941,88
8	3920,40	3912,73	7833,13	7,67	58,83
9	4002,50	3900,97	7903,47	101,53	10308,34
10	3891,89	3823,67	7715,56	68,22	4653,97
σ_p (hedef ss)		178,36			

s_{an}^2	3674,60	
	5812,10	
s_{sam}^2	1068,75	
σ_{all}^2	2863,25	
kritik değer	9094,63	$(F1*\sigma_{all}^2 + F2*s_{an}^2)$
$s_{sam}^2 < kritik\ değer ?$		GEÇER

Tablo 2(devam). Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme Çinko (Zn) ($\sigma_p=0,02c^{0,8495}/mr$)

Örnek No	Tekrar 1 (A)	Tekrar 2 (B)	S = A + B	D = A - B	D ²
1	41338,51	41459,72	82798,23	-121,21	14690,81
2	41402,83	40820,00	82222,83	582,83	339685,14
3	41017,86	41011,71	82029,57	6,15	37,79
4	40316,83	41082,13	81398,96	-765,29	585674,79
5	40612,44	41342,79	81955,23	-730,35	533410,26
6	41175,37	41314,55	82489,93	-139,18	19371,31
7	41168,32	41389,67	82557,99	-221,35	48997,83
8	41067,68	40762,99	81830,68	304,69	92835,24
9	39860,00	40096,62	79956,62	-236,62	55988,25
10	41159,71	41159,42	82319,13	0,28	0,08
σ_p (hedef ss)		1325,54			

s_{an}^2	84534,57	
	327156,08	
s_{sam}^2	121310,75	
σ_{all}^2	158134,08	
kritik değer	382670,21	$(F1*\sigma_{all}^2 + F2*s_{an}^2)$
$s_{sam}^2 < kritik\ değer ?$		GEÇER

3.2.2 KARARLILIK DENEYLERİ

Yeterlilik test materyalinin çevrim süresi boyunca kararlılığı oda sıcaklığında (20 ± 2 °C) test edilmiştir. Kararlılık deneyleri için yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün başlangıç zamanı ($t=0$) olarak alınmış ve çevrim süresi sonuna kadar geçen toplam üç hafta boyunca kararlılık kontrol edilmiştir. Yeterlilik test materyalinin katılımcı laboratuvarlara gönderildiği gün rastgele seçilen on numune kararlılık test grubu örnekleri olarak belirlenmiş ve oda sıcaklığı (20 ± 2 °C) muhafaza edilmeye başlamıştır. Daha sonra, çevrim süresi sonuna kadar (katılımcı sonuç son bildirim tarihine kadar) oda sıcaklığı (20 ± 2 °C) muhafaza edilen örnekler belirli aralıklarla analiz edilerek kararlılık testi verileri elde edilmiştir.

Kararlılık testi verileri ayrıca F testi ile de değerlendirilerek, bakır (Cu) ve çinko (Zn) konsantrasyonu bakımından kararlılık testi süresi (oda sıcaklığı, üç hafta) boyunca, kararlılık testi örnekleri arasında oluşan farkın istatistiksel olarak önemli olup olmadığı kontrol edilmiştir. Varyans analizinin kontrol ve karşıt hipotezleri şu şekildedir:

H_0 : Bakır (Cu) ve çinko (Zn) konsantrasyonu bakımından kararlılık testi örnekleri arasındaki fark tesadüften ileri gelmektedir ve sıfır kabul edilebilir.

H_1 : En az iki örneğin, bakır (Cu) ve çinko (Zn) konsantrasyonu bakımından aralarındaki fark tesadüften ileri gelmemektedir.

Oda sıcaklığı (20 ± 2 °C) için kararlılık testi verileri ve F-testi ile değerlendirme sonuçları Tablo 3'te verilmektedir. Tablo 3'de görüldüğü üzere, F değerleri F_{kritik} değerlerinden küçüktür, dolayısıyla H_0 hipotezi kabul edilir. Oda sıcaklık için kararlılık testi örnekleri arasındaki fark tesadüften ileri gelmektedir ve sıfır kabul edilebilir.

Gerçekleştirilen kararlılık testi sonuçları, hazırlanan yeterlilik testi materyalinin çevrim süresi sonuna kadar yeterince kararlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. Oda sıcaklığı ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) için kararlılık testi verileri ve bağımsız örneklem t-testi ile değerlendirme Bakır (Cu)

Oda sıcaklığı-Stabilite Testi (bağımsız örneklem t-testi)										
		Örnek No	Tekrar_1	Tekrar_2	ortalama	varyans	Σd^2	S_D	t	t_{kritik} * stabilite testi
0.gün	Kontrol (A)	20	3888,61	3920,29	3881,12	1668,96	----	----	----	----
		46	3891,89	3823,67						
7.gün	Kontrol (A)	20	3965,17	3927,15	3902,12	3426,78	10280,3	36,928	0,154	2,447
		46	3828,09	3888,08						
	Deneysel (B)	7	3918,65	3851,85	3896,43	2027,83	6083			
		28	3866,67	3948,55						
15.gün	Kontrol (A)	20	3790,28	3783,52	3838,25	4463,21	13390	61,016	-0,629	2,447
		46	3927,15	3852,05						
	Deneysel (B)	11	3946,22	3796,07	3876,62	10428,69	31286,1			
		24	3981,84	3782,37						
25.gün	Kontrol (A)	20	3810,46	3840,47	3848,62	949,62	2849	29,224	-2,077	2,447
		46	3860,48	3883,06						
	Deneysel (B)	16	3903,77	3851,32	3909,31	2466,61	7399,82			
		30	3972,60	3909,54						

*serbestlik derecesi 6, I. tip hata ihtimali % 5

Oda sıcaklığı-Stabilite Testi (Varyans analizi-F testi)						
	0.gün	7.gün	15.gün	25.gün		
	3888,61	3918,65	3946,22	3903,77		
	3920,29	3851,85	3796,07	3851,32		
	3891,89	3866,67	3981,84	3972,60		
	3823,67	3948,55	3782,37	3909,54		
Toplam	15524,46	15585,72	15506,50	15637,23	62253,90	
Ortalama	3881,12	3896,43	3876,62	3909,31	3890,87	
Varyans	1668,96	2027,83	10428,69	2466,61	16592,08	
Varyasyonun Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F kritik
Gruplar arası	2675,71	3	891,90	0,22	0,88	3,49
Grup içi	49776,24	12	4148,02			
Toplam	52451,95	15				

 $F < F_{kritik}$?**GEÇER**

Tablo 3 (Devamı). Oda sıcaklığı (20±2°C) için kararlılık testi verileri ve bağımsız örneklem t-testi ile değerlendirme Çinko (Zn).

Oda sıcaklığı-Stabilite Testi (bağımsız örneklem t-testi)											
	Örnek No	Tekrar_1	Tekrar_2	ortalama	varyans	Σd^2	S _D	t	t _{kritik} *	stabilite testi	
0.gün	Kontrol (A)	20	40316,83	41082,13	40929,52	168173,43	----	----	----	----	
		46	41159,71	41159,42							
7.gün	Kontrol (A)	20	39562,19	41097,80	40205,90	594923,77	1784771,31	513,884	-1,248	2,447	GEÇER
		46	39560,22	40603,41							
	Deneysel (B)	7	41011,90	41698,77	40847,21	461383,82	1384151,46				
		28	40098,77	40579,42							
15.gün	Kontrol (A)	20	42077,92	41688,18	41537,56	193168,49	579505,47	498,624	-0,558	2,447	GEÇER
		46	41077,84	41306,28							
	Deneysel (B)	11	41298,45	41454,55	41815,61	801334,08	2404002,25				
		24	43154,88	41354,58							
25.gün	Kontrol (A)	20	42309,97	40807,48	41261,73	663847,84	1991543,51	581,290	-0,543	2,447	GEÇER
		46	41469,71	40459,77							
	Deneysel (B)	16	41845,24	41392,34	41577,43	687746,24	2063238,71				
		30	42524,46	40547,68							

*serbestlik derecesi 6, I. tip hata ihtimali % 5

Oda sıcaklığı-Stabilite Testi (Varyans analizi-F testi)						
	0.gün	7.gün	15.gün	25.gün		
	40316,83	41011,90	41298,45	41845,24		
	41082,13	41698,77	41454,55	41392,34		
	41159,71	40098,77	43154,88	42524,46		
	41159,42	40579,42	41354,58	40547,68		
Toplam	163718,09	163388,86	167262,45	166309,72	660679,12	
Ortalama	40929,52	40847,21	41815,61	41577,43	41292,44	
Varyans	168173,43	461383,82	801334,08	687746,24	2118637,57	
Varyasyonun Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F kritik
Gruplar arası	2739458,27	3	913152,76	1,72	0,22	3,49
Grup içi	6355912,72	12	529659,39			
Toplam	9095370,98	15				
F < F kritik ?	GEÇER					

3.3. DAĞITIM

Yeterlilik test materyali (yem katkı (premik)), 25.02.2015 tarihinde 33 laboratuvara kargo yolu ile eş zamanlı gönderilmiştir. Katılımcı laboratuvar kodları, yeterlilik test materyali ile birlikte gönderilen “LAK/YT Çevrim Bilgileri ve Katılımcı Talimatı” aracılığı ile katılımcılara iletilmiştir. Katılımcılardan test materyalinde bakır (Cu) ve çinko (Zn) analizi ile miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir. Katılımcılardan, analiz sonuçları ve metot bilgilerini <http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans> adresindeki “Mineral Madde Analizleri Sonuç Bildirim Formu”nu elektronik ortamda doldurmak kaydıyla iletmeleri ve formun ıslak imzalı orijinal halini posta yoluyla 13/03/2015 tarihine kadar bildirmeleri istenmiştir. Postada gerçekleşmesi muhtemel gecikmeler göz önünde bulundurularak, ıslak imzalı formun taranmış halini e-posta ile göndermeleri ifade edilerek, muhtemel silik yazılardan kaynaklanan okuma hatalarını önlemek için faks ile göndermemeleri istenmiştir.

4. SONUÇLAR

Katılımcılardan test numunesinde (yem katkı (premik)) tespit ettiğiniz analit (bakır, çinko) miktarını “mg/kg” cinsinden ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU’na yazarak sonuç bildirmeleri istenmiştir.

Yeterlilik testine katılım başvurusu yapan 33 laboratuvar tarafından sonuçlar Laboratuvar Müdürlüğümüze iletilmiştir.

5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ

İletilen sonuçlardan atanmış değer (consensus value) ve yeterlilik standart sapması belirlenmeden önce veriler uygunlukları yönünden incelendi. Tanımlayıcı istatistik, normallik değerlendirilmesi gibi istatistiksel değerlendirmeler yapıldı. IUPAC’ da belirtildiği üzere normalliğin test edilmesi amacıyla aykırı değerler ve belirgin şekilde geçersiz veriler çıkartılarak kalan verilerde görsel inceleme (histogram, noktasal grafik, çekirdek yoğunluk kestirimi vb.) yapıldı. Normal dağılıma uygunlukları test edildikten ve kabaca simetrik ve tek modlu olduğu görüldükten sonra tüm verilerden atanmış değer ve yeterlilik standart sapması hesaplandı.

5.1. ATANMIŞ DEĞERİN HESAPLANMASI VE YETERLİLİK STANDART SAPMASI

Atanmış değer (X_a) belirlenmesinde katılımcı laboratuvarlar tarafından bildirilen sonuçlar kullanılmış ve ISO 13528:2005 Algoritma A'da belirtilen hesaplama yöntemine uygun olarak, AMC (Analytical Methods Committee of The Royal Society of Chemistry) teknik özetinde (3) belirtilen Huber yöntemi ile, MS Excel kullanılarak robust ortalama ve robust standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Yeterlilik standart sapmasının (hedef standart sapma, σ_p) belirlenmesinde istatistiksel modelden tahmin yolu seçilerek aşağıda verilen Horwitz eşitliği kullanılmıştır (4):

$$\sigma_p = 0,02c^{0,8495} / mr$$

c: konsantrasyon (atanmış değer) (boyutsuz kütle oranı cinsinden ifade edilir)

mr: Boyutsuz kütle oranı (örneğin: 1 ppm=10⁻⁶, % =10⁻²)

Tablo 4. Atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları

Analit	Veri sayısı, <i>n</i>	Atanmış Değer, <i>X_a</i> , mg/kg	Belirsizlik, <i>u</i>	Yeterlilik standart sapması, σ _p , mg/kg
Bakır (Cu)	33	3762,85	37,42	174,35
Çinko (Zn)	33	41525,53	377,61	1340,57

5.2. Z-SKORLARI DEĞERLENDİRME ÖLÇÜTÜ

Her bir laboratuvarın performansı ISO 13528:2005 ve IUPAC ile uyumlu olarak z-skoru cinsinden ifade edilmiştir.

$$z = \frac{X_{lab} - X_a}{\sigma_p}$$

X_{lab}: katılımcı tarafından raporlanan ölçüm sonucu

X_a: referans değer (atanmış değer)

σ_p: yeterlilik standart sapması (hedef standart sapması)

z-skoru, yeterlilik testi için kabul edilmiş hedef standart sapma ile katılımcıların referans değerden sapmalarını kıyaslamaktadır ve aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır:

$ z \leq 2$	Başarılı sonuç
$2 < z \leq 3$	Sorgulanabilir sonuç
$ z > 3$	Başarısız sonuç

5.3. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI

Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi Tablo 5’ de, $|z| \leq 2$ aralığında yer alan skorların sayısı ve yüzdesi Tablo 6’da verilmektedir. Katılımcıların sonuç bildirim formu ile beyan ettikleri sonuçlar z-skorumları ile birlikte Tablo 7’ de özetlenmektedir ve Şekil 1 ve 2’de histogram ile gösterilmektedir.

Tablo 5. Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi

		Bakır (Cu)	Çinko (Zn)
sonuç sayısı	n	33	33
sonuç aralığı	mg/kg	2997 - 4360	32772 - 50946
sonuçların ortancası	mg/kg	3787,00	41160,00
sonuçların ortalaması	mg/kg	3718,37	41539,41
atanmış değer	mg/kg	3762,85	41525,53
robust standart sapma	mg/kg	214,93	2169,23
$ z \leq 2$ sonuç sayısı	n	23	23
$2 < z \leq 3$ sonuç sayısı	n	4	4
$ z > 3$ sonuç sayısı	n	6	6

Tablo 6. $|z| \leq 2$ aralığında yer alan z-skoru sayısı ve yüzdesi.

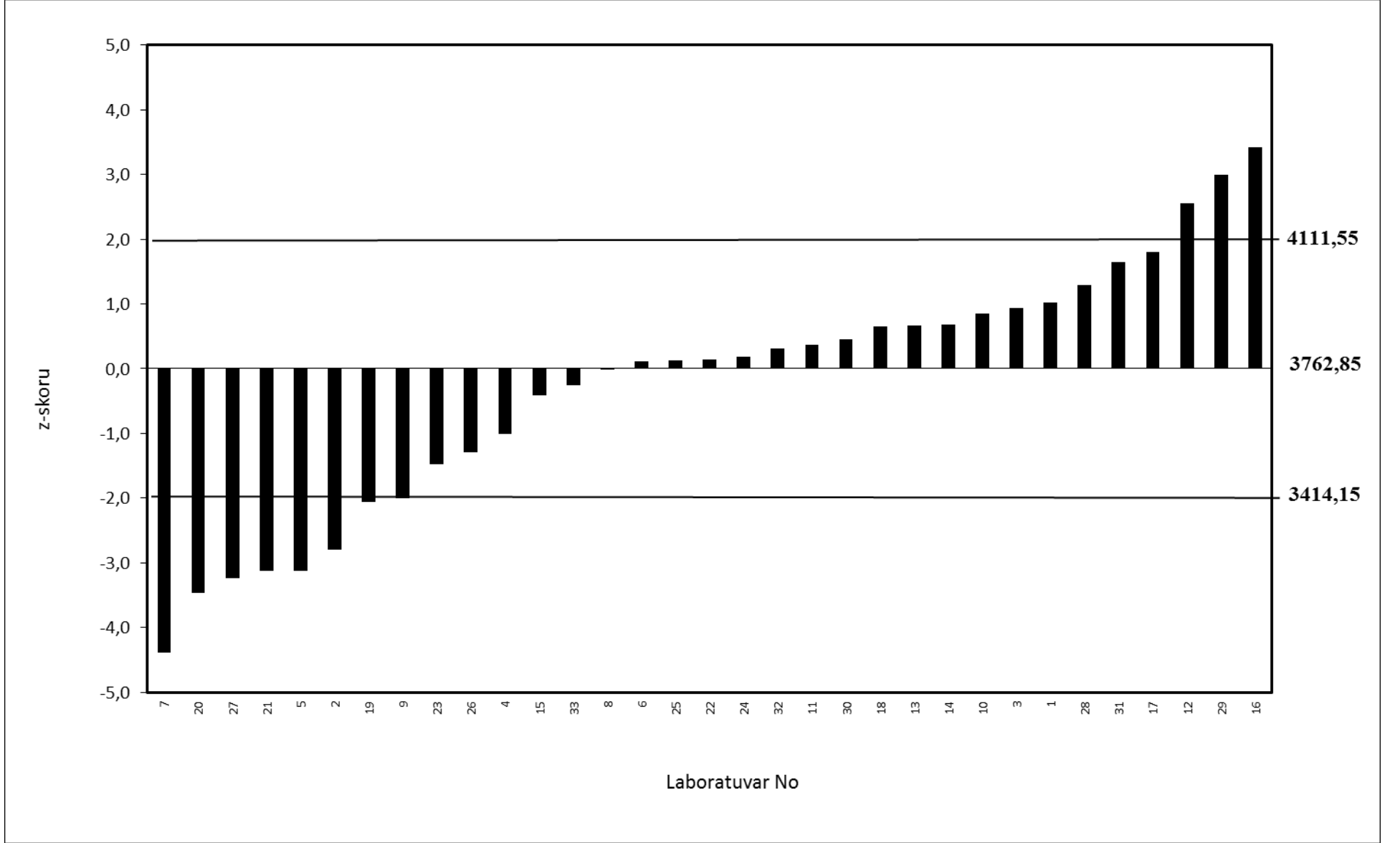
Analit	$ z \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	% $ z \leq 2$
Bakır (Cu)	23	33	70
Çinko (Zn)	23	33	70

Tablo 7. Katılımcı sonuçlarının özeti ve z-skorumları ($|z| > 2$ aralığında yer alan z-skorumları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

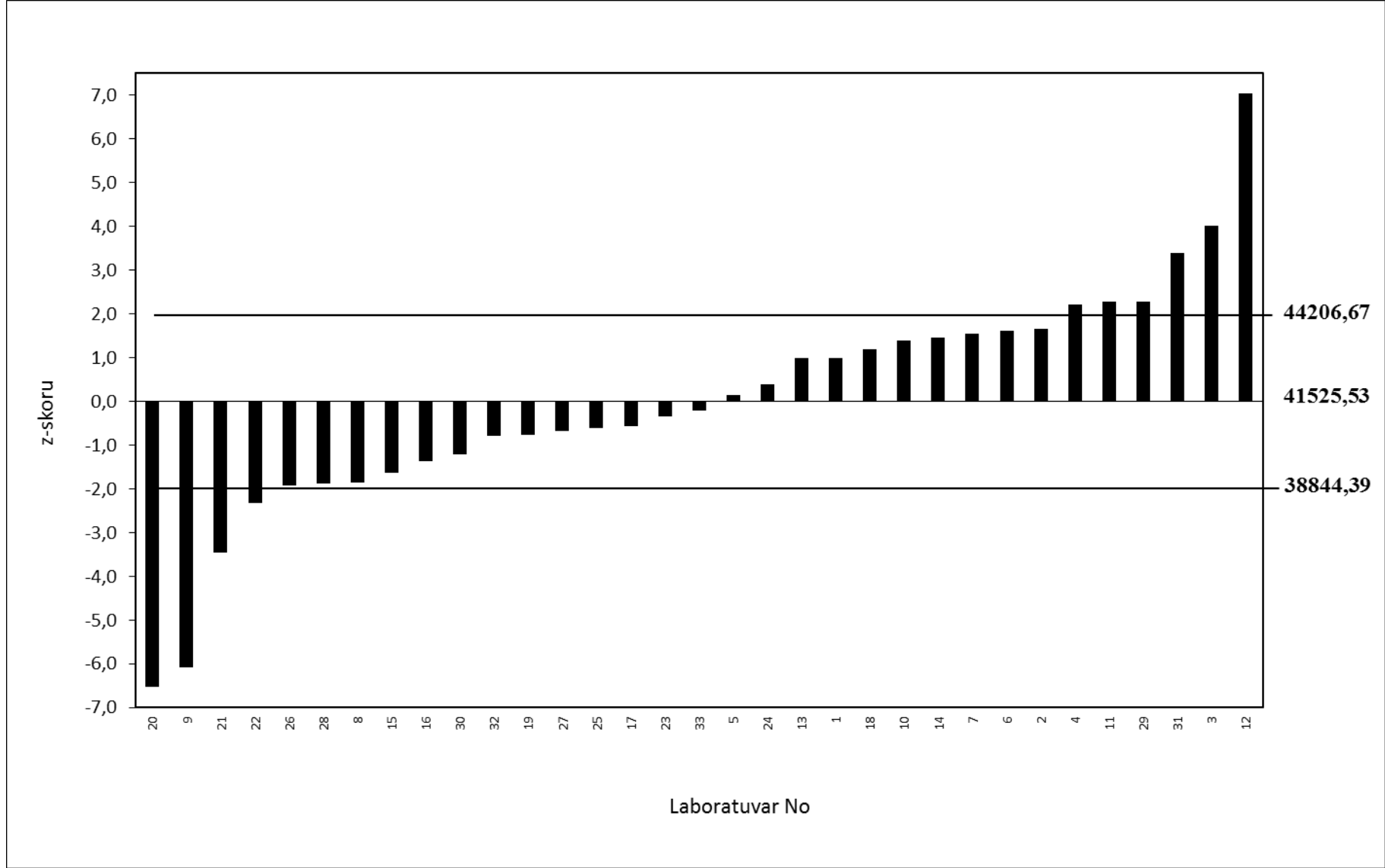
Lab. Kodu	Bakır (Cu)		Çinko (Zn)	
	Sonuç mg/kg	z-skorum	Sonuç mg/kg	z-skorum
1	3940,00	1,0	42862,00	1,0
2	3274,20	-2,8	43728,00	1,6
3	3927,20	0,9	46894,15	4,0
4	3586,56	-1,0	44485,63	2,2
5	3218,00	-3,1	41724,00	0,1
6	3783,60	0,1	43676,00	1,6
7	2997,00	-4,4	43595,00	1,5
8	3762,00	0,0	39030,00	-1,9
9	3413,00	-2,0	33375,00	-6,1
10	3912,02	0,9	43385,62	1,4
11	3827,00	0,4	44580,00	2,3
12	4208,00	2,6	50946,00	7,0
13	3879,00	0,7	42860,00	1,0
14	3881,00	0,7	43479,00	1,5
15	3692,00	-0,4	39347,00	-1,6
16	4360,00	3,4	39692,00	-1,4
17	4078,00	1,8	40760,00	-0,6
18	3876,70	0,7	43121,40	1,2
19	3404,80	-2,1	40505,21	-0,8
20	3159,00	-3,5	32772,00	-6,5
21	3217,00	-3,1	36883,00	-3,5
22	3787,00	0,1	38400,00	-2,3

Tablo 7. Katılımcı sonuçlarının özeti ve z-skorları ($|z| > 2$ aralığında yer alan z-skorları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

Lab. Kodu	Bakır (Cu)		Çinko (Zn)	
	Sonuç mg/kg	z-skoru	Sonuç mg/kg	z-skoru
23	3504,00	-1,5	41070,00	-0,3
24	3795,00	0,2	42056,00	0,4
25	3785,59	0,1	40711,76	-0,6
26	3538,28	-1,3	38951,40	-1,9
27	3199,00	-3,2	40622,00	-0,7
28	3987,00	1,3	39020,00	-1,9
29	4285,00	3,0	44585,00	2,3
30	3843,00	0,5	39888,00	-1,2
31	4051,00	1,7	46074,00	3,4
32	3816,20	0,3	40471,60	-0,8
33	3719,00	-0,3	41250,00	-0,2



Şekil 1. Bakır (Cu) için z-skorları histogramı



Şekil 2. Çinko (Zn) için z-skorları histogramı

6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Sonuç bildirim formu ile birlikte doldurulması istenen analiz bilgileri katılımcıların tamamı tarafından doldurularak gönderilmiştir. Katılımcıların beyanları doğrultusunda bilgiler özetlenerek Tablo 8’de sunulmaktadır.

Tablo 8. Katılımcı analiz bilgileri

Akredite metot Bakır (Cu)	
Hayır	1 2 3 4 5 7 11 12 14 15 16 18 19 20 21 24 26 27 28 30 32 33
Evet	6 8 9 10 13 17 22 23 25 31
Belirtilmemiş	29
Akredite metot Çinko (Zn)	
Hayır	1 2 3 4 5 7 11 12 14 15 16 18 19 20 21 24 26 27 28 30 32 33
Evet	6 8 9 10 13 17 22 23 25 31
Belirtilmemiş	29
Kullanılan metot	
AOAC 999.10	33
NMKL 161	1 3 4 6 9 14 16 20 24 26 28 30 31
NMKL 186	7 17 18 19 21 23 25 32
ISO 27085	2 5 8 10 13
TS EN 14084	11
TS EN 15621	12
TS EN ISO 6869	15
TS EN 15510	22 27
Belirtilmemiş	29
Numune Ağırlığı (g)	
0,1-0,2	1 19
0,1-0,5	2 3 5 7 8 9 10 11 12 13 15 16 17 18 21 22 23 24 25 26 27 28 30 31 32 33
0,5-1,0	4 6 14 20
Belirtilmemiş	29

Ekstraksiyon solventleri

Nitrik asit+Hidrojen Peroksit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	15	16
	17	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	31	32	33	
Nitrik Asit + Hidroklorik asit	18	30													
Hidroklorik asit	12														
Belirtilmemiş	29														

Matriks Düzenleyici

Kullanılmamış	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	15	16
	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	30	31	32	33
Magnezyum Nitrat	22														
Belirtilmemiş	29														

Örnek hazırlama

Mikrodalga yakma	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	15	16
	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	30	31	32	33
Kuru Kütleme	22														
Belirtilmemiş	29														

Kullanılan cihaz

ICP-MS	2	7	10	17	18	19	23	25	32	33					
ICP-OES	1	3	4	5	6	8	12	20	21	22	26	27	30		
FL-AAS	9	11	13	14	15	16	24	28	31						
Belirtilmemiş	29														

Kütle (Amu), Dalga boyu (nm) Bakır (Cu)

324,7	1	6	16	28											
327,4	3	4	8	21	26	27	30								
324,8	9	11	13	14	15	22	24	31							
63	7	10	18	19	23	25	32								
65	17														
Belirtilmemiş	2	5	12	20	29	33									

Kütle(Amu), Dalga boyu (nm) Çinko (Zn)

231,9	1 3 4 6 9 11 13 14 15 16 21 24 27 28
206,2	26 30
217,9	22 31
66	7 10 17 18 19 25 32 33
Belirtilmemiş	2 5 8 12 20 23 29

Seyreltme Katsayısı Bakır (Cu)

Belirtilmemiş	29 33
20	15
100	21
200	27
250	2 9 10
300	8
400	11 26
1000	4
1238	16
1250	22
2000	20 23 24
2500	13 31
3000	17
4000	3 28
5000	14 25
6250	30
7500	19
10000	1 12
22500	6 7
23100	5
50000	18 32

Seyreltme Katsayısı Çinko (Zn)

Belirtilmemiş	29 33
100	21
400	26
1000	4 15
1250	22
1500	8
2000	20 23 27
2500	2 9 10
5000	11 25
6250	30
7500	19
20000	12
22500	7
25000	5
30000	24
30956	16
40000	17
50000	1 18 28 32
100000	3 31
250000	14
337500	6
500000	13

7. GÖZLEMLER

Yem katkı (premix) bakır (Cu) ve çinko (Zn) analizi ve raporlama yetkisine sahip kamu ve özel laboratuvarların katılımıyla gerçekleşen 2015-MMB-01 çevrim kodlu yeterlilik test çevrimi yem katkı (premix) bakır (Cu) ve çinko (Zn) sonuçlarının da gösterdiği gibi katılımcıların çoğunluğunun başarılı sonuç elde ettiği görülmektedir. Yeterlilik Testi Çevrimi sonuçlarına göre; uygun performans ($|z| \leq 2$) oranları Bakır (Cu) için % 70, Çinko (Zn) için % 70, olarak tespit edilmiştir (Tablo 6). Sorgulanabilir performans ($2 < |z| \leq 3$) dahil edilince elde edilen başarı oranı Bakır için % 82, Çinko (Zn) için % 82' dir.

8. REFERANSLAR

- (1) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R., The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure Appl. Chem.*, 2006. 78(1): 145–196.
- (2) ISO/IEC 17043:2010 “Conformity assessment - General requirements for proficiency testing”
- (3) ISO 13528:2005 “Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons”
- (4) Thompson, M., Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, 2000, 125, 385-386.
- (5) Analytical Methods Committee, Robust statistics: a method of coping with outliers, Technical brief No 6, Apr 2001.