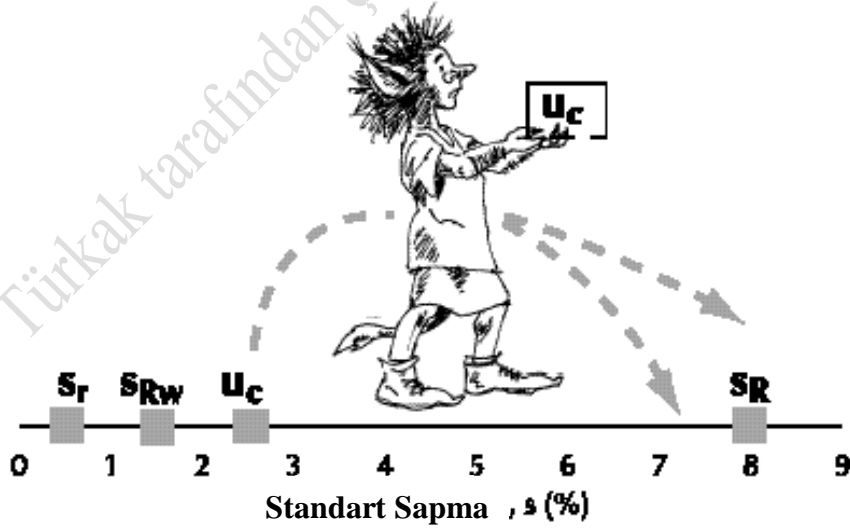


Çevre Laboratuvarlarında

Ölçüm Belirsizliği Hesaplamaları

için
El Kitabı



Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalara veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır. Tespit edilen hataları lütfen lab@turkak.org.tr'ye bildirin.

Çevre Laboratuvarlarında

Ölçüm Belirsizliği Hesaplamaları

İçin El Kitabı

Sürüm 4 Ocak 2013

Nordtest projesi 1589-02

Proje Katılımcıları

Bertil Magnusson, SP, Sweden
Teemu Näykki, SYKE, Finland
Håvard Hovind, NIVA, Norway
Mikael Krysell, Eurofins A/S, Denmark

İçeriğe katkıda bulunanlar:

Rolf Flykt, Sweden
Irma Mäkinen, Finland
Ulla O. Lund, Denmark
Steve Ellison, UK
Ulf Örnemark, Sweden
Eskil Sahlin, Sweden

Drawings by Petter Wang, NIVA, Norway

4. sürüm için güncelleme – Metin içerisinde küçük değişiklikler ve terimler ve kaynakçanın güncellenmesi. Yeni kaynaklar, sapma değerlendirmesinin gereklilikleri, belirsizlik hesaplamaları için sunulan yaklaşım ile hesaplamalar yapabilmek için bir yazılım ve su analizinde belirsizlik hesaplamalarının verildiği bir ISO standardını içerir.

Bu belgeye atıf aşağıdaki gibi yapılmalıdır:

B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind and M. Krysell, *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories* Nordtest tecn report 537 (2013) www.nordtest.info.

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılabilirlikler veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır. Tespit edilen hataları lütfen lab@turkak.org.tr'ye bildiriniz.

İçindekiler:

1	TANIMLAR VE KISALTMALAR	1
2	GİRİŞ	3
2.1	KAPSAM VE UYGULAMA ALANI.....	3
2.2	OKUYUCUYA ÖNERİLER.....	3
2.3	ÖLÇÜM BELIRSIZLIĞI HAKKINDA.....	4
3	GENİŞLETİLMİŞ BELIRSIZLIĞIN HESAPLANMASI, U	6
3.1	MÜŞTERİ TALEBİ.....	7
3.2	BELIRSIZLIK HESAPLAMALARI İÇİN AKIŞ ŞEMASI.....	7
3.3	BELIRSIZLIK HESAPLAMALARI İÇİN ÖZET TABLOSU.....	9
4	LABORATUVAR İÇİ TEKRAR ÜRETİLEBİLİRLİK (ARA KESİNLİK) - $U(R_w)$	10
4.1	MÜŞTERİ TALEBİ.....	10
4.2	TÜM ANALİTİK SÜRECİ KAPSAYAN KONTROL NUMUNESİ.....	11
4.3	FARKLI MATRİKSLER VE DERİŞİM SEVİYELERİ İÇİN KONTROL NUMUNELERİ.....	11
4.4	KARARSIZ KONTROL NUMUNELERİ.....	12
5	METOT VE LABORATUVAR SAPMASI (BIAS)– $U(SAPMA)$	15
5.1	SERTİFİKALI REFERANS MALZEMELER.....	15
5.2	YETERLİLİK TESTİ VERİSİ.....	17
5.3	GERİ KAZANIM.....	18
6	TEKRAR ÜRETİLEBİLİRLİK – S_R	19
6.1	STANDART METOTDA SUNULAN VERİNİN KULLANIMI.....	19
6.2	YETERLİLİK TESTİ VERİSİ KULLANIMI.....	19
7	ÖRNEKLER	21
7.1	SUDA AMONYUM.....	21
7.2	ATIK SUDA BİYOLOJİK OKSİJEN (BOİ) İHTİYACI.....	21
7.3	ÇÖKELTİDE (SEDİMAN) POLİKLORLU BİFENİLLER (PCBLER).....	25
7.4	BELIRSIZLIĞIN SEVİYE İLE DEĞİŞİMİ.....	28
8	BELIRSIZLIĞIN RAPORLANMASI	30
9	KAYNAKLAR	32
10	EKLER	33
	Ek 1: HESAPLAMALAR İÇİN BOŞ AKIŞ ŞEMASI.....	33
	Ek 2: BOŞ ÖZET TABLO.....	34
	Ek 3: BU EL KİTABINDA KULLANILAN HATA MODELİ.....	35

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalarda veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır. Tespit edilen hataları lütfen lab@turkak.org.tr'ye bildiriniz.

EK 4: BÖLÜM 3.2'DEKİ NH ₄ -N İÇİN BELIRSIZLIĞIN SAPMASI	36
EK 6: BÖLÜM 4.4'TEKİ OKSİJEN İÇİN HAM VERİ.....	39
EK 7: BÖLÜM 7.2'DEKİ BOİ İÇİN HAM VERİ.....	40
EK 8: ARALIKTAN STANDART SAPMANIN HESAPLANMASI.....	41
EK 9: ÖLÇÜM BELIRSIZLIĞININ DEĞERLENDİRİLMESİ İÇİN DETAYLI ŞABLON.....	42
EK 10: MUKIT YAZILIMI KULLANILARAK YAPILMIŞ BİR BELIRSIZLIK HESAPLAMASINA AIT BELIRSIZLIK RAPORUNA ÖRNEK.....	47

Türkak tarafından çevrilmiş NORDTEST dokümanıdır

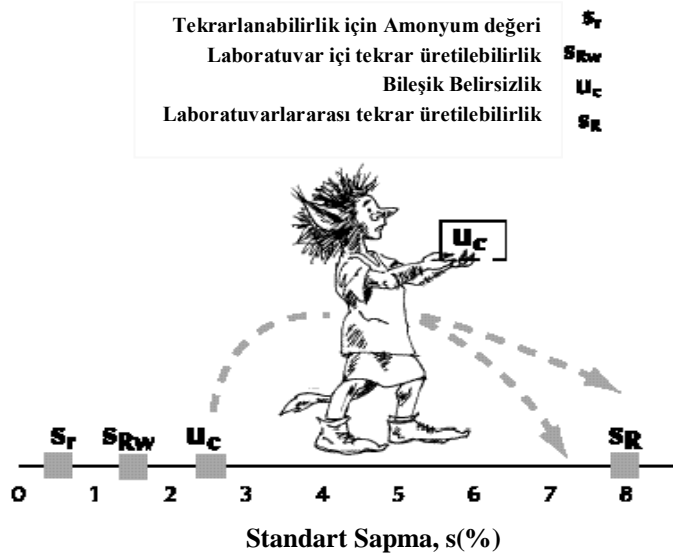
Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşımalar veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır. Tespit edilen hataları lütfen lab@turkak.org.tr'ye bildiriniz.

1 Tanımlar ve Kısaltmalar

s	Sınırlı sayıdaki (n) gözlem (x_i) için populasyon standart sapmanın tahmini değeri. Birimi, derişim birimleri gibi mutlak veya bağıl (%) (% CV) olabilir.
\bar{x}	Ortalama değer.
$u(x)$	Bağımsız standart belirsizlik bileşeni (GUM, /1/).
u_c	Birleşik standart belirsizlik (GUM, /1/).
$U, k=2$	Yaklaşık % 95 güven aralığında bir sonuç dağılımını temsil etmek üzere, kapsam faktörü 2 ile genişletilmiş belirsizlik.
r	Tekrarlanabilirlik sınırı-Test sonuçları tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edildiğinde bir deney metodu veya tanımlı prosedürün performans ölçütü. Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilmiş iki sonuç arasında-%95 olasılıkla izin verilebilir en büyük farkı gösterir. Tekrarlanabilirlik koşulları: Bağımsız test sonuçlarının, aynı metot ve benzer test numuneleri ile aynı laboratuvarında, aynı kişi ve aynı cihazla kısa zaman içerisinde elde edildiği koşullardır. Tekrarlanabilirlik (tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilmiş kesinlik) bazen “çalışma içi kesinlik” olarak da isimlendirilir (ISO 3534-1, /6/).
s_r	Bir ölçümün (bir dizi iki tekrarlı ölçüm ile tespit edilebilir) tekrarlanabilirlik standart sapması.
R	Tekrar üretilebilirlik (<i>uyarlık</i>)sınırı – Test sonuçları tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edildiğinde bir test metodu veya tanımlı prosedürün performans ölçütü. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilmiş iki sonuç arasında-%95 olasılıkla izin verilebilir en büyük farkı gösterir. Tekrar üretilebilirlik koşulları: test sonuçlarının, aynı metot uygulanarak, benzer test numuneleri ile farklı laboratuvarlarda, farklı kişi ve cihazlarla elde edildiği koşullardır. Tekrar üretilebilirlik (tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilmiş kesinlik) bazen “laboratuvarlar arası kesinlik” olarak da isimlendirilir (ISO 3534-1, /6/).
s_R	Bir ölçümün tekrar üretilebilirlik (uyarlık) standart sapması. s_R , pek çok laboratuvarın katıldığı geçerli kılma çalışmalarından veya (yeterlilik testi verisi gibi) diğer laboratuvarlar arası karşılaştırmalardan elde edilebilir. Not $R = 2.8 \cdot s_R$
R_w	Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik (laboratuvar içi uyarlık; ara kesinlik) = deneyi yapan ve/veya cihaz ve/veya zaman ve/veya kalibrasyonun değişebildiği fakat aynı laboratuvarında deneylerin yapıldığı r ve R arası bir ara ölçüt. Alternatif ismi arakesinlik.

s_{Rw}	Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik standart sapması (kontrol örneklerinden belirli bir süre, tercihen bir yılda elde edilen standart sapma)
$u(R_w)$	Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik için belirsizlik bileşeni. Bu bileşen s_{Rw} değerine eşittir veya kontrol numunelerinin test numunelerine benzemediği durumda; $\sqrt{s_{Rw}^2 + s_{fark}^2}$. Bu eşitlikte s_{fark} , test numuneleri ve kontrol numuneleri arasındaki fark nedeni ile artan standart sapmadır.
SRM	Sertifikalı referans malzeme. /5/
Sertifikalandırılan Değer	SRM için atanmış sertifikasyon süreci ile hesaplanmış, belgelendirilmiş izlenebilirlik ve belirsizliğe sahip değer.
Anma Değer,	Anma değer atanmış değerdir, örneğin, y için düzenleyici kuruluşa göre "gerçek değeri" en iyi yansıtan değer.
$u(Cref)$	Sertifikalandırılan veya nominal değere ait belirsizlik bileşeni
Sapma(bias)	Çok miktarda ölçüm sonucundan elde edilen ortalama ölçülen değer ve kabul edilen değer (sertifikalandırılan veya nominal değer) arasındaki fark. Gerçeklik kavramı sapma (bias) ile ifade edilir. Bir ölçümün sapması, örneğin, bir laboratuvar veya bir analitik metot için.
$u(sapma)$	Sapmadan gelen belirsizlik bileşeni. $u(sapma)$, her zaman ölçümün belirsizlik hesaplamalarına dâhil edilir.
RMS_{sapma}	$\sqrt{\frac{\sum (sapma_i)^2}{n}}$ daha fazlası için kaynakça /17/.
Yeterlilik testi	Metot performansı, laboratuvar başarımı veya malzemenin karakterizasyonunu belgelendirmek amacı ile gerçekleştirilen ortak çalışma için kullanılan terim.

Türkak tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılımlar veya editoryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.



Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılımlar veya editoryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

2 Giriş

2.1 Kapsam ve uygulama alanı

Bu el kitabı, uyguladıkları rutin ölçümlere ait ölçüm belirsizliği kavramını geliştirmelerini desteklemek amacı ile Kuzey ülkelerindeki çevre laboratuvarları için yazılmıştır. Amaç, EA rehberi /12/, Eurolab teknik raporu /3/ ve ISO 21748 rehberine uygun şekilde /8/ mevcut kalite kontrol ve geçerli kılma verisine dayanan pratik, anlaşılır ve yaygın bir ölçüm belirsizliği hesaplama yolu sunmaktır. Kuzey ülkeleri piyasalarında laboratuvarlar arası uyumluluğu güçlendirmek ve geliştirmek için, Nordtest bu projeyi ekonomik açıdan desteklemiştir.

Doğrudan çevre laboratuvarlarının günlük işlerinden alınmış pratik örnekler sunulmuş ve açıklanmıştır. Sunulan yaklaşım oldukça geneldir fakat kimya alanında faaliyet gösteren çoğu test laboratuvarında uygulanabilecek niteliktedir.

El kitabı, numunenin laboratuvara girişinden verinin raporlanmasına kadar geçen analitik zincirdeki tüm adımları kapsamaktadır. Ancak, örnekleme ve numunenin taşınması gibi ölçümün belirsizliğine önemli ölçüde katkı yapan diğer belirsizlik bileşenlerinin dâhil edilmediğine dikkat edilmelidir.

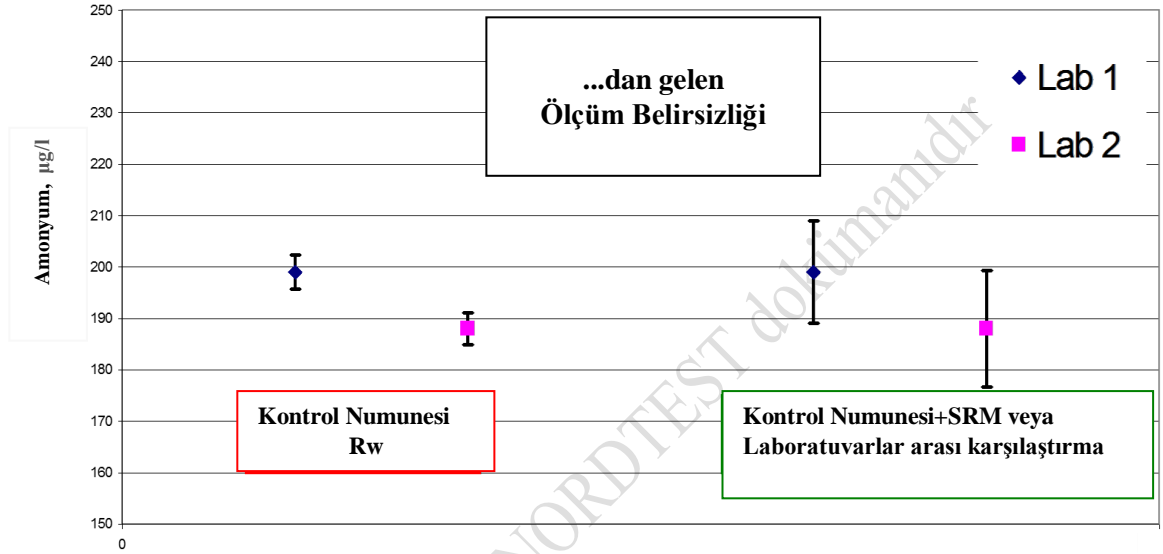
El kitabında sunulan öneriler temel olarak rehberlik etmek içindir. Su analizi için hazırlanan bir ISO standardı belirsizlik hesaplamalarında bu yaklaşımı kullanmıştır /18/. Her ne kadar sunulan öneriler birçok amaç için uygun bir yaklaşım olsa da, diğer uygun yaklaşımlar da kullanılabilir– bk. Bölüm 9’da verilen kaynaklar. EURACHEM/CITAC-Guide /2/ özellikle geçmişe ait yeterli veri olmadığı durumlarda kullanışlıdır ve bu nedenle modelleme yaklaşımı kullanılabilir.

El kitabının kullanımı temel seviyede kalite kontrol ve istatistik bilgisi gerektirmektedir. Okuyucunun hesaplamaları takip etmesini sağlamak amacı ile bazı ham veriler eklerde sunulmuştur. Ek-10, SYKE’deki bir çalışma sonucunda, bu rehberle göre yapılmış belirsizlik hesaplamalarına örnek olabilecek, bir yazılımın çıktısıdır, www.environment.fi/syke/envical.

2.2 Okuyucuya öneriler

Önceleri, laboratuvarlar belirsizlik olarak iç kalite kontrol verisinden elde edilen standart sapmayı raporlamaktaydılar. Metot ve laboratuvarın sapmasının dâhil edildiği, 2 kapsam faktörü ile genişletilen ölçüm belirsizliği öncekinin 2 veya 5 katı fazlası belirsizlik değeri verebilir (Grafik 1). Fakat bu laboratuvarın başarımındaki değişikliği yansıtmaz, sadece laboratuvarlar arası gerçek varyansın daha iyi bir tahminidir.

Grafik-1’de, iki laboratuvara ait amonyum sonuçları uyumludur, fark yaklaşık % 5’tir. Bunu, ölçüm belirsizliğinin doğru hesaplandığı sağ tarafta görebilirsiniz, fakat doğrudan kontrol örneklerinden hesaplandığı ve standart sapma ($\pm 1s$) olarak verildiği sol tarafta göremezsiniz.



Grafik 1. İki laboratuvarın amonyum sonuçlarının kıyaslanması; Lab 1 = 199 µg/L ve Lab 2 = 188 µg/L. Soldaki hata çubukları kontrol numunelerinin sonuçlarından hesaplanmış ($\pm 1s$), sağdaki hata çubukları ise genişletilmiş ölçüm belirsizliklerinden ($U, k=2$) hesaplanmıştır.

2.3 Ölçüm belirsizliği hakkında

Ölçüm belirsizliği nedir?

- \pm 'den sonra gelen sayıdır. Örneğin, 10 ± 1 mg/L şeklinde verilen bir sonuç normalde, gerçek değer 9-11 mg/L aralığındadır şeklinde yorumlanır. Laboratuvar belirsizlik değerini doğru tahmin etmişse bu yorum geçerlidir.
- Tüm ölçümler belirli bir hatadan etkilenir. Ölçüm belirsizliği, bize ölçüm hatasının ne kadar büyük **olabileceği** hakkında bilgi verir. Bu nedenle ölçüm belirsizliği, raporlanan sonucun önemli bir parçasıdır.
- Tanım: Ölçüm belirsizliği, “değerlerin, ölçülen büyüklük ile ilişkilendirilebilecek dağılımını tanımlayan, ölçüm sonucu ile ilgili bir parametredir” /1/.

Ölçüm belirsizliğine kim ihtiyaç duyar?

- Müşteri doğru karar vermek için, ölçüm sonucu ile birlikte bu değere, ihtiyaç duyar.
- Laboratuvar kendi ölçüm kalitesini bilmek ve gerektiğinde bu kaliteyi artırmak için ihtiyaç duyar.

Laboratuvar neden ölçüm belirsizliğini raporlamalıdır?

- Doğru karar vermek için müşterilerin, bu değere ihtiyacı vardır. Örneğin, yasal sınırlara uygunluk incelenirken, sonucun belirsizliği önemlidir. Bazı yasal gereklilikler müsaade edilen en yüksek belirsizliği tanımlar.
- ISO17025'e göre akredite olan laboratuvarlar için ölçüm belirsizliğinin tespiti gerekmektedir /9/.

Ölçüm belirsizliği nasıl elde edilir?

- Değerlendirmenin temeli, sonuçları istatistiksel ve diğer bilgiler ışığında değerlendirilmiş, farklı belirsizlik kaynakları dikkate alınmış ve tek bir değerde birleştirilerek ifade edilmiş bir ölçümdür.
- "Ölçüm belirsizliğinin temeli mevcut bilgidir (Laboratuvarın yapacağı özel bir bilimsel çalışma gerektirmez). *Mevcut deneysel veri (kalite kontrol grafikleri, geçerli kılma, laboratuvarlar arası karşılaştırma, SRM gibi) kullanılmalıdır.*" /12/.
- Konunun ana hatları GUM'da verilmiş /1/, EA kılavuzları /12/, Eurachem/CITAC rehberi /2/, bir Eurolab teknik raporu /3/ ve ISO 21748 ile daha da geliştirilmiştir /8/.

Ölçüm belirsizliği nasıl raporlanır?

- Ölçüm belirsizliği normalde, genişletilmiş belirsizlik, $U = k \cdot u_c$ (k; kapsam faktörü ve u birleşik standart belirsizlik) şeklinde raporlanır. Genellikle k, yaklaşık % 95 güven aralığı sağlayacak şekilde 2 olarak alınır.
- Ölçüm belirsizliğinin nasıl elde edildiğinin sunulması faydalıdır
- Ölçüm belirsizliğinin ± 7 olduğu bir örnek: Amonyum ($\text{NH}_4\text{-N}$) = 148 ± 7 $\mu\text{g/L}$. Ölçüm belirsizliği, U , $7 \mu\text{g/L}$ (% 95 güven aralığında $v_w = k=2$ kapsam faktörü ile genişletilmiş belirsizlik) kontrol örneklerinden ve düzenli laboratuvarlar arası karşılaştırmalardan hesaplanmıştır.

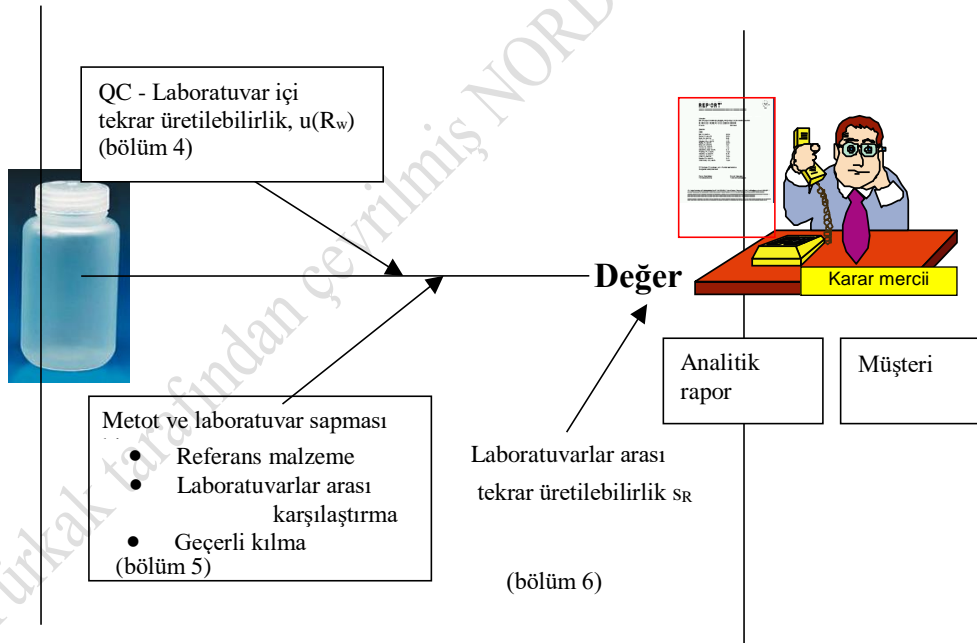
Ölçüm belirsizliği nasıl kullanılır?

- Farklı laboratuvarların sonuçları veya aynı laboratuvarda farklı zamanlarda alınan sonuçlar arasında fark (zamana göre değişim) olup olmadığına karar vermek için, Grafik 1 deki gibi kullanılabilir.
- İzin verilen değerler ile kıyaslarken gereklidir, örneğin; tolerans değerleri veya izin verilen (yasal) derişimler.

3 Geniştirilmiş belirsizliğin hesaplanması, U

Toplam ölçüm belirsizliği bileşenlerinin en yaygın ifade ediliş biçimi, balık kılıçığı (veya sebep sonuç) çizelgesi olarak isimlendirilen çizelgelerin kullanımınıdır. Burada, laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik (u_{Rw}) değerinin, ya metot ve laboratuvar sapması ile birleştirildiği (Ek 3'te verilen hata modeli) yada tekrar üretilebilirlik s_R değerinin doğrudan kullanıldığı bir model (Grafik 2) önerdik ISO 21748 /8/. Bir başka seçenek ise detaylı bir balık kılıçığı şeması oluşturmak ve herbir belirsizlik bileşenini tek tek tespit etmektir. Herbir belirsizlik bileşeninin çalışıldığı veya nicel büyüklük olarak ifade edildiği durumlarda bu yaklaşım çok yararlı olabilir. Fakat bazı durumlarda tüm belirsizlik bileşenlerinin dâhil edilmesinin zor olması nedeni ile bu yaklaşımın, ölçüm belirsizliğini olduğundan az gösterdiği bilinmektedir. Deneysel olarak elde edilmiş kalite kontrol ve metodun geçerli kılınması verileri kullanılarak tüm belirsizlik kaynaklarının dâhil edilme olasılığı artırılır.

Ölçüm belirsizliği modeli – balık kılıçığı çizelgesi
numunenin gelişinden raporlamaya kadar tüm analitik süreç dâhil



Grafik 2. Laboratuvar içi tekrar üretilebilirliğin metot ve laboratuvar sapması tahminleri ile birleştirildiği ölçüm belirsizliği modeli (balık kılıçığı çizelgesi). Alternatif olarak ISO 21748'e göre /8/ birleşik standart belirsizlik (u_c), doğrudan laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik (s_R) değerinden hesaplanır. Bu yaklaşım bölüm 6'da ele alınmıştır.

3.1 Müşteri talebi

Ölçüm belirsizliği tahmininden önce, müşteri beklentilerinin neler olduğunun tespit edilmesi önerilir. Bu tespitten sonra, belirsizlik hesaplamalarının esas amacı kullanılan analitik metot ile laboratuvarın, müşteri talebini karşılayıp karşılamayacağını belirlemek olacaktır. Fakat müşteriler taleplerini detaylandırmaya alışık değildir, birçok durumda müşteri ile karşılıklı konuşularak talebin netleştirilmesi gerekir. Hiçbir talebin netleştirilemediği durumlarda, genişletilmiş ölçüm belirsizliği, yaklaşık olarak tekrar üretilebilirliğin, s_R , 2 katı veya daha az olmalıdır.

3.2 Belirsizlik hesaplamaları için akış şeması

Bu bölümde sunulan akış şeması, bu el kitabında tarif edilen yöntemin temelini oluşturur. Tanımlanmış 6 adımdan oluşan akış şeması, tüm durumlar için takip edilmelidir. Suda NH_4-N ile ilgili örnekler, akış şeması yöntemi kullanılarak ölçüm belirsizliği hesaplamasında kullanılan yolu göstermektedir. İzlenecek adımlar ve bunların alt bileşenleri ilerleyen bölümlerde sunulmuştur. Her bir adım için gereken bilgiyi bulmanın bir veya daha fazla yolu olabilir.

Suda NH_4-N örneği için ön bilgi – otomatik fotometrik metot: Laboratuvar son zamanlarda altı laboratuvarlar arası karşılaştırmaya katılmıştır. Tüm sonuçlar, bir şekilde, nominal değerden yüksek çıkmaktadır. Laboratuvar bu nedenle artı yönde küçük bir sapmanın olabileceği kanısına varmıştır. Sapma ortalama + % 2,2 büyüklüğündedir. Bu sapma laboratuvar tarafından önemsiz derecede küçük varsayılmış ve analitik sonuçlarda düzeltme yapılmamıştır, ancak vardır ve başka bir belirsizlik bileşenidir. Bu örneğe ait ham veri Ek 4'te verilmiştir.

Bu yöntem için temel belirsizlik kaynakları kirlilik bulaşması ve numune almadaki farklılıklar gibi rastgele belirsizliğe neden olan bileşenlerdir. Bu belirsizlik bileşenleri aşağıdaki hesaplamalara dâhil edilmiştir. Hesaplamaların, MUKit yazılımı kullanılarak üretilen bir çıktısı Ek 10'da verilmiştir /16/.

Adım	Eylem	Örnek – Amonyum NH ₄ -N
1	Analit ve ölçülen büyüklüğü tanımla	EN/ISO 11732'ye /11/ göre ölçülen sudaki Amonyum-nitrojenin derişimi (NH ₄ -N). Müşteri talebi belirsizlik, ($U, k=2$) % 10.
2	R_w bileşenin büyüklüğünü belirle A kontrol numunesi B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar	A: Kontrol sınırları (%95 güven aralığında) \pm % 3.34 olarak seçilmiştir. B: Kontrol numunesi tüm analitik adımları kapsamaktadır.
3	Sapma bileşenini belirle	3 yıl boyunca laboratuvarlar arası karşılaştırmalardan alınan sapma sonuçları; 2,4; 2,7; 1,9; 1,4; 1,8 ve 2,9. Sapmanın kök kare ortalaması % 2.26'dır. Nominal değerlerin belirsizliği; $u(Cref) = \%1,52$ 'dir. (Açıklamalar için Ek 4'e bakınız)
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$	Güven aralığı ve benzer dağılımlar std. belirsizliğe dönüştürülebilir. /1, 2, 14/ $u(R_w) = 3,34/2 = \% 1,67$ $u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{2,26^2 + 1,52^2} = \%2,73$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c	Aynı birim ile ifade edilen bağımsız standart belirsizlikler kareleri toplamının karekökü alınarak toplanabilir. $u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(sapma)^2} = \sqrt{1,67^2 + 2,73^2} = \%3,20$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	Genişletilmiş ölçüm belirsizliği hesaplamasının amacı, ölçüm sonucu \pm belirsizlik ile ifade edilen aralığın "gerçek değeri" içermesini sağlayacak kadar büyük güvenirlige (yaklaşık % 95) ulaşmaktır. $U = 2 \cdot 3.20 = 6.40 \approx 6 \%$.

Bu derişim seviyesinde, NH₄-N ölçüm belirsizliği % 6 olarak raporlanacaktır.

3.3 Belirsizlik hesaplamaları için özet tablosu

Akış şemasında yapılan hesaplamaların sonuçları, bir özet tablosunda sunulacaktır.

EN/ISO 11732'ye göre suda amonyum

Ölçüm belirsizliği U , $k=2$ (yaklaşık % 95 güven aralığında) 200 $\mu\text{g/L}$ derişim seviyesinde % 6 olarak tahmin edilmiştir. Müşteri talebi % 10'dur. Hesaplamalar kontrol kart limitleri ve laboratuvarlar arası karşılaştırmalara dayanmaktadır.

		<i>Değer</i>	<i>Bağıl $u(x)$</i>	<i>Açıklamalar</i>
Laboratuvar-İçi tekrar üretilebilirlik, R_w				
Kontrol numunesi $\bar{X} = 200 \mu\text{g/L}$	s_{Rw}	Kontrol sınırları $\pm\%$ 3,34 olarak belirlenmiştir.	% 1,67	
Diğer bileşenler		--		
Metot ve laboratuvar sapması				
Referans Malzeme	sapma	--		
Laboratuvarlar arası karşılaştırma	sapma	$RM_{sapma} = \%2.26$ $u(Cref) = 1.52 \%$	%2.73	$u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2}$
Geri kazanım testi	sapma	--		
Laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik				
Laboratuvarlar arası karşılaştırma	s_R	--	% 8,8	Veri – bk. Bölüm 6.2
Standart metot	s_R	--	% 8	

Birleşik belirsizlik, kontrol numunesi sınırları ve laboratuvarlar arası karşılaştırma sonuçlarında elde edilen sapma tahmininden hesaplanmıştır. Eğer yüksek belirsizlik değeri kabul ediliyorsa, laboratuvarlar arası karşılaştırmadan elde edilen, s_R değeri de kullanılabilir (bkz 6.2).

<i>Analit</i>	<i>Birleşik standart belirsizlik u_c</i>	<i>Genişletilmiş belirsizlik U, $k=2$</i>
Amonyum	$\sqrt{1,67^2 + 2,73^2} = 3,20 \%$	$3,18 \cdot 2 = 6,4 \approx 6 \%$

4 Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik (ara kesinlik) - $u(R_w)$

Bu bölümde ölçüm belirsizliğinin laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik bileşeninin $u(R_w)$, tahmininde kullanılan en yaygın yöntemler açıklanmıştır:

1. Tüm analitik süreci kapsayan kararlı kontrol numuneleri. Normalde düşük derişim seviyesinde bir numune ve yüksel derişim seviyesinde bir numune.
2. Tüm analitik süreci kapsamayan kontrol numuneleri. Kontrol numunelerinden ve değişik derişim seviyelerine sahip gerçek numunelerin iki tekrarlı analizleri ile tahmin edilen belirsizlik.
3. Kararsız kontrol numuneleri.

Tahminin, analitik süreçteki tüm adımları ve tüm matriks kapsamı oldukça büyük önem taşımaktadır tiplerini - en kötü senaryo-. Kontrol numunesi verisi gerçek numune verisi ile aynı şekilde ele alınmalıdır, örneğin; her zamanki numuneler için iki tekrarlı analizin ortalaması kullanılıyorsa, hesaplamalarda kontrol numunelerinin iki tekrarlı analizinin ortalaması kullanılmalıdır.

Farklı stok çözeltileri, kritik kimyasalların yenilerinin kullanımı, cihaz kalibrasyonlarının tekrarı gibi laboratuvardaki bazı sistematik belirsizlik bileşenlerinin uzun dönem varyanslarının hesaplamalara dâhil edilmesi de benzer ölçüde öneme sahiptir. Metotdan metoda farklılık gösterse de, en iyi örnekleme sağlanması ve olası varyansları yansıması adına, belirsizlik hesaplamaları için ölçüm sayısının 50'nin üzerinde olması ve yaklaşık bir yıllık periyodu kapsamı tavsiye edilir¹.

4.1 Müşteri talebi

Bazı laboratuvarlar, kontrol kartı sınırlarını belirlemek için müşteri talebini kullanmayı tercih eder. Müşteri talebi karşılandığı sürece metodun gerçek performansının önemi yoktur. Örnek olarak, eğer müşteri % 10 (genişletilmiş, $k=2$) belirsizlik ile elde edilmiş veri talep ederse, tecrübelerimize göre, en iyi başlangıç noktası kontrol sınırlarının % 5'e ayarlanması olacaktır. Bu durumda hesaplamalarda kullanılan $u(R_w)$ % 2,5² olacaktır. Bu sadece bir tahmindir ve ölçüm belirsizliği hesaplamaları bu sınırların uygun olup olmadığını gösterecektir.

¹ Bir metot laboratuvarda geliştirilmiş ve geçerli kılınmışsa, ilk belirsizlik tamini az sayıda ölçüm ile yapılabilir.

² Kontrol sınırlarını GUM /1/ 'a göre % 95 güven aralığında B tipi olarak ele alma.

4.2 Tüm analitik süreci kapsayan kontrol numunesi

Kontrol numunesinin tüm analitik süreci kapsadığı ve örneklere benzer matrikse sahip olduğu durumlarda ele alınan derişim seviyesine ait **laboratuvar içi** tekrar üretilebilirlik, basitçe kontrol numunelerinin analizinden elde edilir. Gerçekleştirilen analizlerin geniş bir aralığı kapsadığı durumlarda farklı derişimlerde kontrol numuneleri de kullanılmalıdır.

Örneğin; 2002 yılı boyunca NH₄-N için iki kontrol numunesi seviyesi (20 µg/L ve 250 µg/L) kullanılmıştır. Yapılan analize ait sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

		<i>Değer</i>	<i>Bağıl belirsizlik</i> $u(x)/\bar{x}$	<i>Açıklamalar</i>
Laboratuvar içi Tekrar üretilebilirlik, R_w				
Kontrol numunesi 1 $\bar{X} = 20,01 \mu\text{g/L}$	s_{Rw}	Standart sapma 0,5 µg/L	% 2,5	2002 ölçümlerinden , $n = 75$
Kontrol numunesi 2 $\bar{X} = 250,3 \mu\text{g/L}$	s_{Rw}	Standart sapma 3,7 µg/L	% 1,5	2002 ölçümlerinden , $n = 50$
Diğer bileşenler		--		

4.3 Farklı matriksler ve derişim seviyeleri için kontrol numuneleri

Kalite kontrol için sentetik kontrol çözeltisi kullanılıyorsa ve kontrol numunesinin matriks tipi doğal numunelere benzemiyorsa, matriks farklılığından gelen belirsizlikler dikkate alınmalıdır. Örneğin; matriks farklılığından gelen tekrarlanabilirliği tespit etmek için, amonyumun iki tekrar analizi yapılır ve s_r değeri, normal matrikse sahip doğal numunelerin farklı derişimlerinin analiz tekrarlanabilirliğini veren, % r grafiğinden hesaplanır /13/.

Veri seti 2 µg/L – 16 000 µg/L derişim aralığında 73 iki tekrarlı analiz sonuçlarını içermektedir. Sonuçların çoğu 200 µg/L'nin altındadır. Veri

$$< 15 \mu\text{g/L} \text{ ve } > 15 \mu\text{g/L}$$

olacak şekilde ikiye ayrılmıştır.

s_r değeri, her bir derişim aralığı için ayrı oluşturulmuş, % R kontrol grafiğinden elde edilmiştir. Veri Ek 5'te sunulmuştur. Standart sapma-iki tekrarlı veri aralığından tespit edilmiştir (bk. Ek 8): $s = \text{aralık} / 1,128$.

		Değer	Bağıl belirsizlik $u(x)/\bar{x}$	Açıklamalar
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik, R_w				
İki tekrarlı analizlerin varyansı	s_R		% 5,7	$n = 43$ ($\bar{x} = 6,50 \mu\text{g/L}$)
2-15 $\mu\text{g/L}$:			% 3,6	$n = 30$ ($\bar{x} = 816 \mu\text{g/L}$)
> 15 $\mu\text{g/L}$:				

Düşük derişimlerde bağıl belirsizlik değerlerinin büyük ölçekte artma eğilimi göstermeleri nedeni ile belirsizlik değerlerinin mutlak olarak kullanılması önerilir. Bu örnekte, belirsizlik bileşeni (tekrarlanabilirlik koşulları altında - ortalama derişimi 7 $\mu\text{g/L}$ olan) doğal numuneler için, mutlak $u(r)$ 0,37 $\mu\text{g/L}$ ve Bölüm 4.2'de sunulan (ortalama derişimi 20 $\mu\text{g/L}$ olan) kontrol numuneleri için 0,5 $\mu\text{g/L}$ 'dir.

İki tekrarlı analizler, sadece tekrarlanabilirlik bileşenini (s_r) verdiğiinden daha iyi bir s_{Rw} tahmini için, bu değer, Bölüm 4.2'deki kontrol numunesi sonuçları ile birleştirilmesi gerekir. Bu şekilde tekrarlanabilirlik bileşeni iki kez dâhil edilmiş olacaktır, fakat normalde günler arası değişim ile kıyaslandığında küçüktür.

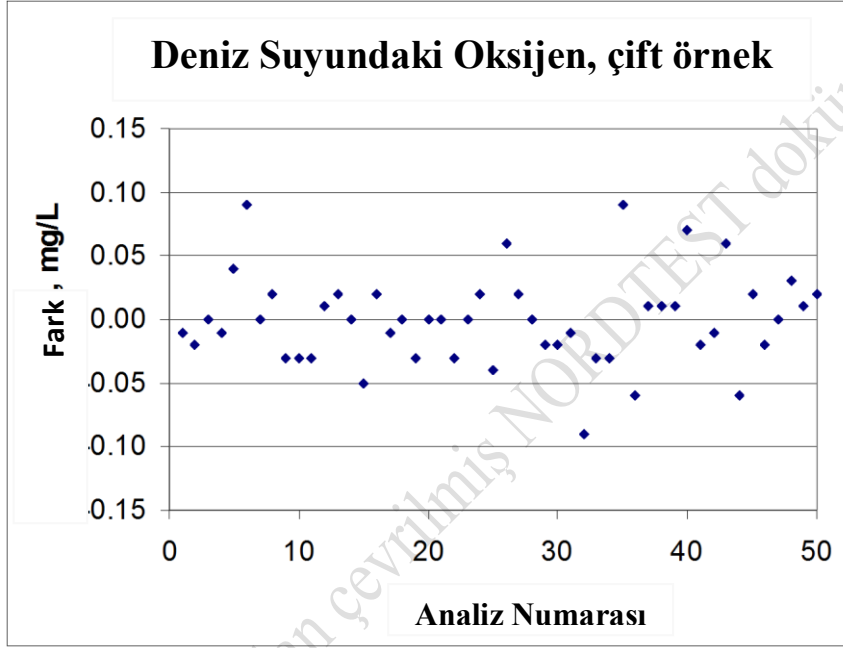
	Değer	Belirsizlik	Açıklamalar
Laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik, R_w			
Düşük seviye (2-15 $\mu\text{g/L}$)	Kontrol numunelerinden 0,5 $\mu\text{g/L}$ ve ikili tekrarlardan 0,37 $\mu\text{g/L}$	0,6 $\mu\text{g/L}$	Mutlak $u(x) =$ $\sqrt{0,5^2 + 0,37^2}$
Yüksek seviye (> 15 $\mu\text{g/L}$)	Kontrol numunelerinden 1,5% ve ikili tekrarlardan 3,6%	3,9 %	Bağıl $u(x) / \bar{x} =$ $\sqrt{1,5^2 + 3,6^2}$

Düşük derişim seviyesi (< 10 $\mu\text{g/L}$) kadar numune matriksinin de sonuçların değişkenliği üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. Ölçümün tayin sınırı 2 $\mu\text{g/L}$ 'dir ve genellikle bağıl standart sapma bu sınıra yaklaştıkça artar (bk. Bölüm 7.4'te verilen Grafik 4 ve Grafik 5).

4.4 Kararsız kontrol numuneleri

Laboratuvar kararlı kontrol numuneleri temin edemiyorsa, tekrar üretilebilirlik doğal numunelerin iki tekrar analizi ile tespit edilir. İki tekrarlı örnek analiz sonuçları, birinci ile ikinci arasındaki fark alınarak doğrudan R kartına veya iki değer farkı, değerler arasındaki ortalama farka oran yüzdesi hesaplanarak % R kartlarına işlenir. İkinci yaklaşım, zamanla derişim çokça değiştiğinde kullanışlıdır.

Bu örnekte oksijen tayini için numuneler iki tekrarlı olacak şekilde 50 defa analiz edildi. Ham veri Ek 6'da sunulmuştur. Derişim farklılıkları dar bir aralıkta olduğundan R-kartı tercih edilmiştir. Bu durumda iki tekrar arasındaki fark hesaplanıp grafiğe aktarılmıştır (Grafik 3). İki alt numune arasındaki sistematik farklar değerlendirildiği için, bu hesaplamalarda, her zaman birinci sonuçtan ikinci sonuç çıkarılmıştır. Bu sonuçlara ait standart sapma iki tekrarlı analizin ortalama aralığından (average range) (bk. Ek 8) 0,024 olarak hesaplanmıştır. $\pm 2s$ kontrol sınırları bu nedenle $\pm 0,048$ aralığındadır. İlk belirlemenin ortalama değeri 7,53 ve bu nedenle $s_r; 100 \cdot 0,024 / 7,53 = \% 0,32$ 'dir.



Grafik 3 iki tekrarlı oksijen derişimi ölçümleri arasındaki fark R-kartında gösterilmiştir.

Bu, numune alma ve ölçüm için sadece gün içi değışimi (varyasyonu) (tekrarlanabilirlik, s_r) verir, fakat kalibrasyondaki (burada, metoda göre, titrasyonda kullanılan tiyosülfat veya oksijen probunun kalibrasyonu) değışimden gelen bir “uzun dönem” belirsizlik bileşeni de olacaktır. Bu özel analiz için kalibrasyondaki uzun dönem değışimden gelen belirsizlik bileşenini ölçmek, kararlı bir referans malzeme veya SRM olmadığı için zordur. Bir çözüm aynı tiyosülfat çözeltisini birkaç gün boyunca kalibre etmek ve sonuçlar arasındaki değışimi kullanmak olabilir. Burada biz kaliteli bir

tahmin yapmayı seçtik, fakat laboratuvarlara deneysel yaklaşımı denemelerini öneririz.

Bu durumda, çözülmüş oksijen için laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik:

		Değer	Bağıl belirsizlik $u(x)/\bar{X}$	Açıklamalar
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik, R_w				
<i>Doğal örneklerin iki tekrarlı analizi, fark R-kartında kullanılacaktır.</i>	s_R	$s = 0,024$ mg/L $\bar{X} = 7,53$ mg/L	0,32 %	2000-2002 arası yapılan ölçümler, $n= 50$
Zamanla kalibrasyondaki değişim için tahmini değişim		$s = \% 0,5$	% 0,5	Tecrübeye dayalı tahmin
R_w için birleşik standart belirsizlik				
Tekrarlanabilirlik + kalibrasyondaki laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik		$\sqrt{0,32^2 + 0,5^2} = \%0,59$		

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılmak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalara veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

5 Metot ve laboratuvar sapması (bias)– $u(\text{sapma})$

Bu bölümde, belirsizliğin sapma bileşenlerinin hesaplanmasında kullanılan en genel yaklaşımlar özetlenecektir. Bunlar SRM kullanımı, yeterlilik testlerine (YT) katılım ve geri kazanım deneyleridir. Sapma kaynakları mümkün olduğunca giderilmelidir. GUM'a /1/ göre, eğer sapma önemli ölçüde büyükse ve SRM gibi güvenilir bir veriyden alınmışsa ölçüm sonucu mutlaka düzeltilmelidir. Sapma sıfır bile olsa tespit edilmeli ve belirsizlik bileşeni olarak gösterilmelidir. Birçok durumda sapma matrisi değişimlerine bağlı olarak değişebilir. Birden fazla matrisi SRM (farklı matrislerde SRMlerin) analizi yapıldığında bu durum açığa çıkacaktır, örneğin; sapma artı (pozitif) veya eksi (negatif) yönde olabilir. Ele alınan hesaplamalarda örnekler verilmiş ve açıklanmıştır.

Metot ve laboratuvar sapması kullanılarak elde edilen herbir belirsizlik değeri hesaplaması için, $u(\text{sapma})$ 'yı elde etmek üzere iki bileşenin tespiti şarttır:

1) Sapma değerlerinin kök kare ortalaması (RMS) /17/ (nominal değer veya herbir SRM ' ye ait sertifika değerinden % fark cinsinden)

2) Nominal/sertifikalandırılmış (referans) değer belirsizliği, $u(Cref)$ yada, geri kazanım deneyleri için eklenen miktardaki belirsizlik, $u(Cgeri\ kazanım)$.

Sapmanın belirsizliği, $u(\text{sapma})$ aşağıdaki gibi hesaplanır

$$u(\text{sapma}) = \sqrt{RMS_{\text{sapma}}^2 + u(Cref)^2}, \quad RMS_{\text{sapma}} = \sqrt{\frac{\sum (sapma_i)^2}{n_{SRM}}}$$

ve sadece bir SRM kullanıldıysa, SRM'nin n sayıda ölçümüyle elde edilen standart sapma, s_{sapma} 'da hesaplamaya dâhil edilmelidir ve bu durumda, $u(\text{sapma})$ şu şekilde belirlenebilir /14, 15/

$$u(\text{sapma}) = \sqrt{(sapma)^2 + \left(\frac{s_{\text{sapma}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

5.1 Sertifikalı referans malzemeler

Düzenli SRM analizleri, sapmaların tespiti ve kontrolünde kullanılabilir. Değerler kullanılmadan önce, referans malzeme en az beş farklı analitik seride (örneğin beş farklı günde) analiz edilmelidir.

Bu örnekte sertifikalandırılmış değer $11,5 \pm 0,5$ 'dir. Belirtilen belirsizlik, sonucun % 95 güven aralığında olduğunu ifade etmektedir. Analitik sonuçların ortalaması, 11,9 standart sapma %2.21 dir

Sertifika değerinin belirsizliğinden belirsizlik bileşeninin tespiti	
Adım	Adım
Güven aralığını $u(Cref)$ 'e çevir	Güven aralığı $\pm 0,5$ 'tir. Bunu 1.96'ya bölerek standart belirsizliğe çevir: $0,5/1,96 = 0,26$
Bağıl belirsizliğe çevir $u(Cref)$	$100 \cdot (0,26/11,5) = \% 2,21$

3 **Metot ve laboratuvar sapmasını tespit et**

$$\begin{aligned} \text{sapma} &= 100 \cdot (11,9 - 11,5) / 11,5 = \% 3,48 \\ s_{\text{sapma}} &= 2,2 \% (n = 12) \\ u(Cref) &= \% 2,21 \end{aligned}$$

4 **Bileşenleri standart belirsizliğe dönüştür $u(x)$**

$$\begin{aligned} u(\text{sapma}) &= \sqrt{(\text{sapma})^2 + \left(\frac{s_{\text{sapma}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2} = \\ &= \sqrt{(3,48)^2 + \left(\frac{2,2}{\sqrt{12}}\right)^2 + 2,21^2} = \% 4,2 \end{aligned}$$

Eğer **birden fazla SRM** kullanılırsa, sapma için farklı değerler elde ederiz. Bu durumda sapmanın belirsizliği aşağıdaki gibi hesaplanır (ayrıca 5,2'ye bakınız).

3 **Metot ve laboratuvar sapmasını tespit et**

$$\begin{aligned} \text{sapma SRM1} &\text{ is } \% 3,48, s=2,2 (n=12), u(Cref)= \% 2,21 \\ \text{sapma SRM2} &\text{ is } \% -0,9, s=2,0 (n=7), u(Cref)= \% 1,8 \\ \text{sapma SRM3} &\text{ is } \% 2,5, s= 2,8 (n=10), u(Cref)= \% 1,8 \\ \text{Sapmaya ait RMS}_{\text{sapma}} &= 2,50 \\ \text{ortalama } u(Cref) &= \% 1,9 \end{aligned}$$

4 **Bileşeni standart belirsizliğe dönüştür $u(x)$**

$$\begin{aligned} u(\text{sapma}) &= \sqrt{\text{RMS}_{\text{sapma}}^2 + u(Cref)^2} \\ &= \sqrt{2,50^2 + 1,9^2} = \% 3,1 \end{aligned}$$

5.2 Yeterlilik testi verisi

Yeterlilik testi (YT) çevrimi sonuçları da sapmanın tespiti için kullanılabilir. Sapmanın olabildiğince doğru bir tanımını yapabilmek için bir laboratuvar makul bir süre içerisinde en az 6 kez bu çevrimlere katılım sağlamalıdır.

Sapma artı veya eksi olabileceği için, sapma değerini işareti ile birlikte vermek önemlidir, örn. % -1,5. Sonuçlar bazı durumlarda artı yönde sapma ve bazılarında eksi yönde sapma verse bile, tüm sapma değerleri, $RMS_{sapma}/17/$ belirsizlik bileşeni tespitinde kullanılabilir.

İzlenecek yol, referans malzeme için izlenen yol ile aynıdır. Fakat YT'den elde edilen sapma değeri daha büyük belirsizliğe sahiptir ve bu nedenle SRMLer kullanıldığında elde edilen belirsizlik değerinden biraz daha büyüktür. Bunun bir nedeni, SRM sertifika değerinin, yeterlilik testlerinde kullanılan anma değerinden daha iyi tanımlanmış olmasıdır. Bazı durumlarda, yeterlilik testlerinden hesaplanan belirsizlik değeri, $u(Cref)$, çok büyük olur ve $u(sapma)$ tespiti için kullanılamaz.

Nominal değer belirsizliğinden elde edilen belirsizlik bileşeni	
Adım	Örnek
Çevrimler için laboratuvarlar arası standart sapmaları, s_R , bul.	6 çevrim için ortalama s_R % 9.
$u(Cref)$ hesapla.	Katılımcı sayısı ortalaması = 12. $u(Cref) = \frac{s_R}{\sqrt{n_{Lab}}} = \frac{\%9}{\sqrt{12}} = \%2,6$

Laboratuvarın katıldığı altı karşılaştırmaya yeterlilik testine ait sapma, % 2, % 7, % -2, % 3, % 6, ve % 5'tir.

3 **Metot ve laboratuvar sapmasını tespit et** $RMS_{sapma} = \% 4,6,$
 $u(Cref) = \% 2,6$

4 **Bileşeni, standart belirsizliğe çevir $u(x)$**
$$u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2} =$$

$$= \sqrt{4,6^2 + 2,6^2} = \%5,3$$

5.3 Geri kazanım

Geri kazanım testleri, örn. geçerli kılma sürecinde numuneye yapılan standart eklemenin geri kazanımı, sistematik hata tahmini için kullanılabilir. Bu sayede, geçerli kılma verisi belirsizlik tespitine çok değerli bir girdi sağlayabilir.

Yapılan bir deneyde, 6 farklı örnek matrisine yapılan eklemenin geri kazanımları % 95, % 98, % 97, % 96, % 99 ve % 96'dır. Ortalama % 96,8'dir. 0,5 mL'lik ekleme mikro pipet ile yapılmıştır.

% 100 geri kazanım tanımına göre belirsizlik bileşeni, $u(\text{Cgerikazanım})$	
Adım	Örnek
%100 geri kazanım için belirsizlik. Temel bileşenler standardın derişimi, $u(\text{derişim})$ ve eklenen hacimdir, $u(\text{hacim})$.	$u(\text{derişim})$ - Sertifika \pm % 1,2 (% 95 güven aralığında) = % 0,6 $u(\text{hacim})$ - Bu değer genelde üreticinin verdiği sertifikada bulunur veya daha iyisi laboratuvarınızda belirlediğiniz değeri kullanın. En yüksek sapma %1 (dikdörtgen dağılım) ve en yüksek tekrarlanabilirlik % 0,5 $u(\text{hacim}) = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,5^2} = \%0,76$
$u(\text{Cgerikazanım})$ 'ı hesapla	$\sqrt{u(\text{derişim})^2 + u(\text{hacim})^2} = \sqrt{0,6^2 + 0,76^2} = 1,0 \%$

3

Metot ve laboratuvar sapmasını tespit et

$$RMS_{\text{sapma}} = \% 3,44$$

$$u(\text{Geri kazanım}) = \% 1,0$$

4

Bileşeni standart belirsizliğe çevir $u(x)$

$$u(\text{sapma}) = \sqrt{RMS_{\text{sapma}}^2 + u(\text{Cgerikazanım})^2} = \sqrt{3,44^2 + 1,0^2} = 3,6 \%$$

6 Tekrar üretilebilirlik – s_R

Belirsizliğin detaylı bir biçimde ele alınması gerekmiyorsa, u_c 'nin yaklaşık değeri olarak, s_R değeri doğrudan kullanılabilir /8/. Bu durumda genişletilmiş belirsizlik değeri $U = 2 \cdot s_R$ 'dir. Bu değer, laboratuvarın kalitesine bağlı olarak, (en kötü senaryo düşünüldüğünde) olması gerekenden daha yüksek bir tahmin olabilir. Numune homojen olmaması veya matriks farklılıkları nedeni ile olması gerekenden daha düşük bir tahmin de olabilir.

6.1 Standart metotta sunulan verinin kullanımı

Standart test metodunda verilen performans parametrelerinin doğrudan kullanılabilmesi için laboratuvarın standart metoda göre deney yapabildiğini ispat etmesi şarttır /8/, (örneğin, sapma ve tekrarlanabilirlik standart sapması s_f nin kontrol altında olduğunun gösterilmesi). Tekrar üretilebilirlik verisi standart sapma s_R veya *tekrar üretilebilirlik sınırı*, R , olarak verilebilir. Bu durumda standart sapma hesaplamak için basitçe “ R ” değeri 2.8'e bölünür ($s_R = R/2,8$).

Aşağıdaki örnek, ISO 15586 – *Su kalitesi – Grafit fırınlı AAS ile eser elementlerin tespitine* aittir. Matriks atık sudur. Atık su için birleşik belirsizlik değeri, u_c , ISO metodunda verilen laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışmalarına ait s_R değerinden alınmıştır.

Tablo 1. ISO 15586 - Laboratuvarlar arası karşılaştırmadan alınan sonuçlar – Atık suda grafit fırın AAS ile Cd. Atık su, katılımcı laboratuvarlar tarafından çözünüleştirilmiştir.

Cd		n_{Lab}	Aykırı değer	Nominal değer $\mu\text{g/L}$	Ortalama değer $\mu\text{g/L}$	Geri kazanım %	s_f %	s_R %
Sentetik	Düşük	33	1	0,3	0,303	101	3,5	17,0
Sentetik	Yüksek	34	2	2,7	2,81	104	1,9	10,7
Taze su	Düşük	31	2		0,572		2,9	14,9
Taze su	Yüksek	31	3		3,07		2,1	10,4
Atık su		27	2		1.00		3,1	27,5

Analit	Birleşik standart belirsizlik u_c	Genişletilmiş belirsizlik($k=2$) $U = 2 \cdot u_c$
Cd	% 27,5	% 55

6.2 Yeterlilik testi verisi kullanımı

Yeterlilik testi (YT) çevrimleri, belirsizlik değerlendirmesi için çok değerli araçlardır. Katılımcı sonuçları arasındaki farklılıklar doğrudan çalışma raporlarında verilir. Tüm katılımcılar aynı metodu kullandığında gözlenen standart sapma, metot tekrar üretilebilirliğinin bir tahminidir s_R .

Karşılaştırmanın tüm ilgili belirsizlik bileşenleri ve adımlarını kapsaması şartıyla laboratuvar (çevrimde yeterli performans gösterdiği takdirde) YT verisini, analize konu değişkenin standart belirsizliği olarak kullanabilir (bk. /9/ bölüm 5.4.6.3). Örneğin, bir YT çevrimindeki standart sapma, s_R , doğrudan birleşik standart belirsizlik, u_c , olarak kullanılabilir.

Tablo 2. A laboratuvarının katıldığı 6 YT'nin-10 çevriminin sonuçlarının (ortalama değerler) özeti. Her bir çevrimde seviye yaklaşık olarak aynıdır. Tekrar üretilebilirlik standart sapması mutlak birimler, s_R ve bağıl birimler ile % s_R olarak verilmiştir.

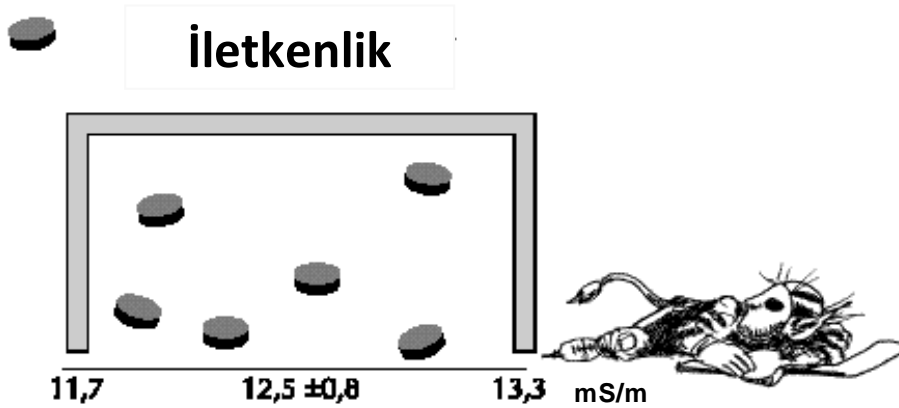
Değişken	Nominal değer ortalaması	Lab A % ortalama sapma	Ortalama s_R (abs)	Ortalama s_R %	Katılımcı sayısının ortalaması	Çıkarılmış sonuçların ortalaması
pH	7,64	-0,037	0,101		90	5
İletkenlik, mS/m	12,5	-2,8	0,40	3,2	86	6
Alkalinite, mmol/L	0,673	2,3	0,026	3,9	60	3
Bulanıklık, FNU	1,4	-9,1	0,1	14,2	44	3
NH ₄ -N, µg/L	146	2,2	12,0	8,8	34	5
NO ₃ -N, µg/L	432	-1,6	16,3	3,7	39	6

Tablo 2'de örnek olarak verilen iletkenlik için, 10 YT çevrimi sonuçlarının ortalama değeri 12,5 mS/m (125 µS/cm)'dir. Farklı çevrimlerin laboratuvarlar arası standart sapmasının ortalaması olan, ortalama bağıl tekrar üretilebilirlik standart sapması 0,40 mS/m (% 3,2)'dir ve bu değer birleşik standart belirsizlik tahmini olarak alınabilir, yani;

$$u_c(\text{iletkenlik}) = s_R = 0,40 \text{ mS/m}, \text{ böylece } U = 2 \cdot 0,40 \text{ mS/m} = 0,80 \text{ mS/m veya } \approx 6 \text{ \%}.$$

Amonyum sonuçlarını alırsak, nominal değerimiz 146 µg/L olur ve tekrar üretilebilirlik, s_R , % 8,8'dir. Bu nedenle, bu derişim seviyesinde $U = 2 \cdot \% 8,8 = \% 17,6 = \% 18$ 'dir.

Açıklama: Bölüm 3'te otomatik metot kullanan tecrübeli bir laboratuvarın verdiği amonyum sonucu için genişletilmiş belirsizlik % 6'dır.



Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılmak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalara veya editoryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

7 Örnekler

Bu bölümde, bu el kitabındaki yöntem ile ölçüm belirsizliğinin nasıl hesaplandığını anlatan pratik örnekler verilmiştir.

7.1 Suda amonyum

Suda amonyum-azot ölçümü bölüm 3.2 ve 6.2’de zaten ele alınmıştır. Sonuçlar Tablo 3’te özetlenmiştir.

Tablo 3. Suda NH₄-N derişimi ölçüm belirsizliği – farklı hesaplamaların karşılaştırması.

Hesaplamanın temeli	Bağıl genişletilmiş belirsizlik, $U_{rel} (k=2)$	Açıklama
Kontrol örneği + YT	% 6	İyi bir laboratuvar için belirsizlik – seviye 200 µg/L.
YT	% 18	Tüm laboratuvarlar için genel belirsizlik–seviye 150 µg/L

7.2 Atık suda biyolojik oksijen (BOİ) ihtiyacı

Atık su izlemede biyolojik oksijen ihtiyacı standart bir parametredir. Bu örnekte sıradan bir iç kalite kontrolün SRM sonuçları veya YT verisi ile birleştirilerek laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik ve ölçüm belirsizliğinin sapma bileşenlerinin hesabında nasıl kullanıldığını göstermektedir. Sonuçlar Tablo 4’de özetlenmiştir.

Tablo 4. Suda BOİ ölçüm belirsizliği – farklı metotların kıyaslanması

Hesaplamaların temeli	Bağıl genişletilmiş belirsizlik, $U_{rel} (k=2)$	Açıklama
Kontrol örneği + SRM	% 10	
Kontrol örneği + YT	% 10	YT için $n = 3$, güvenilir olmayan tahmin
YT	% 16	Laboratuvarlara ait genel belirsizlik

Seyreltme analitik metodu kullanarak, yüksek derişimde BOİ tespitinde ana belirsizlik kaynakları; gerçek oksijen ölçümü ve aşı çözeltisinin kalitesidir. Bu belirsizlik kaynakları hesaplamalara dâhil edilecektir.

Hesaplamalarda SRM kullanılarak yapışmış olan iç kalite kontrolden gelen ham veri Ek 7’de sunulmuştur.

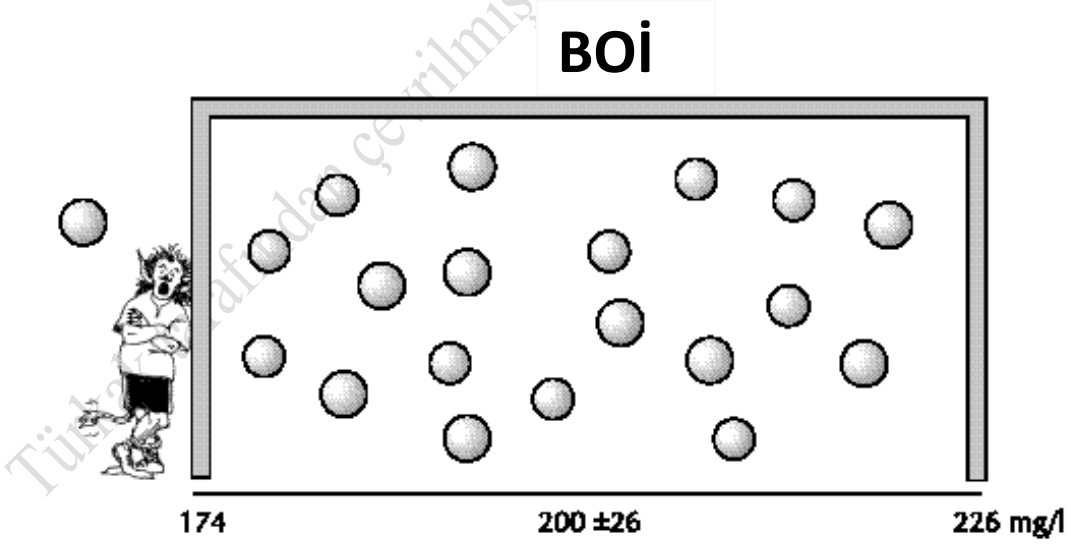
Laboratuvar son iki yılda sadece üç YT çevrimine katılmıştır (

Tablo 5. YT'den BOİ sonuçları.

). En az altı olmalıydı, bu durumda sapma iki ayrı şekilde hesaplanır – SRM ile ve YT verisinden.

Tablo 5. YT'den BOİ sonuçları.

Çevrim	Nominal değer	Laboratuvar sonucu	Sapma	s_R	Laboratuvar Sayısı
	mg/L	mg/L	%	%	
1	154	161	+ 4,5	7,2	23
2	219	210	- 4,1	6,6	25
3	176	180	+2,3	9,8	19
\bar{X}			+0,9	7,87 ³	22,3
RMS_{sapma}			3,76	-	-



³ Eğer s_R veya katılımcı sayısı çevrimden çevrime büyük farklılıklar gösteriyorsa, birleşik standart sapma kullanmak daha doğru olacaktır. s_R 'deki değişimin kısıtlı olduğu bu durumda, basitçe ortalama s_R değerini hesaplarız (buna denk gelen birleşik belirsizlik değeri 7,82 olur, önemsiz bir fark).

Örnek A: İç kalite kontrol ve SRM verisi ile BOİ

Adım	Eylem	Örnek: Atık suda BOİ
1	Analit ve ölçülen büyüklüğü tanımla	EN1899-1'e göre atık suda BOİ, (seyreltme, aşılama ve ATU'dan oluşan metot). Talep edilen genişletilmiş belirsizlik değeri ($k=2$) % 20.
2	$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle <i>A kontrol numunesi</i> <i>B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar</i>	A: bir SRM olan kontrol örneği 206 mg/L O ₂ seviyesinde $s = \% 2,6$ verir. Kontrol kartı sınırlarını oluşturmak için $s = \% 2,6$. B: Kontrol örneğinin analizi numune alma sonrası tüm adımları kapsamaktadır.
3	Sapma bileşenini belirle	SRM'de O ₂ miktarı 206 ±5 mg/L olarak sertifikalandırılmıştır. Kontrol grafiğinin ortalama sonucu 214,8'dir. Bu durumda mutlak olarak 8,8 mg/L; bağıl olarak $\approx \% 4,3$ değerinde bir sapma vardır. $s_{sapma} \% 2,6$ 'dır ($n=19$) $u(C_{ref})$ değeri 5 mg/L / 1,96 = 2,55 mg/L ve bu da 206 mg/L'de $\%1,2$ 'dir.
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$	$u(R_w) = \% 2,6$ $u(sapma) = \sqrt{sapma^2 + \frac{s_{sapma}^2}{\sqrt{n}} + u(C_{ref})^2}$ $= \sqrt{4,3^2 + \left(\frac{2,6}{\sqrt{19}}\right)^2 + 1,2^2} = \%4,5$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c	$u_c = \sqrt{2,6^2 + 4,5^2} = \% 5,2$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 5,2 = 10,4 \approx \%10$

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılabilirlikler veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

Örnek B: İç kalite kontrol + YT verisi ile BOİ

Adım	Eylem	Örnek Atık suda BOİ:
1	Analit ve ölçülen büyüklüğü tanımla	EN1899-1'e göre atık suda BOİ (seyreltme, aşılama ve ATU'dan oluşan metot). Talep edilen genişletilmiş belirsizlik değeri ($k=2$) % 20.
2	$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle A kontrol numunesi B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar	A: Bir SRM olan kontrol numunesi 206 mg/L O ₂ seviyesinde $s = \% 2,6$ verir. Bu değer aynı zamanda Kontrol kartı sınırlarını oluşturmak için kullanılır. B: Kontrol örneğinin analizi numune alma sonrası tüm adımları kapsamaktadır.
3	Sapma bileşenini belirle	$RMS_{sapma} = \% 3,76$ $u(C_{ref}) = \frac{s_R}{\sqrt{n_{Lab}}} = \frac{7,9}{\sqrt{22,3}} = \% 1,67$
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$	$u(R_w) = \% 2,6$ $u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(C_{ref})^2} = \sqrt{3,76^2 + 1,67^2} = \% 4,11$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c	$u_c = \sqrt{2,6^2 + 4,11^2} = \% 4,86$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 4,86 = 9,7 \approx \% 10$

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalara veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

7.3 Çökeltide (sediman) poliklorlu bifeniller (PCBler)

Bu örnekte, $u(R_w)$ değeri kalite kontrol numunesinden ve $u(\text{sapma})$ değeri iki farklı kaynaktan hesaplanmıştır: birinci örnekte SRM kullanımı ve ikinci örnekte YT çevrimine katılım. Özet tablosunda iki $u(\text{sapma})$ hesaplama yolu karşılaştırılacaktır.

Bu analiz için, örnek hazırlama en büyük belirsizlik kaynağıdır (hem rastgele hem sistematik hatalar için), ve bu nedenle bu adımın hesaplamalara dâhil edilmesi oldukça önemlidir. YT sonucu sayısı, iyi bir tahmin yapmak için çok azdır.

Örnek C: İç kalite kontrol ve SRM ile PCB

Adım	Eylem	Örnek: Dip çamurunda PCB
1	Analit ve ölçülen büyüklüğü tanımla	Özütleme ve GC-MS (SIM) ile dip çamurunda 7 PCB'nin (kütle kesri) toplamı. Gereken genişletilmiş belirsizlik ($k=2$) is \pm % 20.
2	$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle A kontrol numunesi B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar	A: SRM olan bir kalite kontrol örneği ile 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ kuru kütle seviyesinde $s_{R_w} = \% 8$ Ayrıca. Kontrol kartı sınırlarını belirlerken de $s_{R_w} = \% 8$ olarak alınmıştır. B: Kontrol numunelerinin analizi kuru kütle için örneğin kurutulması dışında tüm aşamaları içermektedir. Bu adımdan gelecek belirsizlik bileşeninin çok düşük olacağı düşünülmüş ve dikkate alınmamıştır.
3	Sapma bileşenini belirle	SRM sertifika değeri $152 \pm 14 \mu\text{g}/\text{kg}$ 'dir. Kontrol grafiğinin ortalama değeri 144'dür. Bu nedenle, $\text{sapma} = \% -5,3$. $s_{\text{sapma}} = \% 8$ ($n=22$) $u(\text{Cref})$ $14 \mu\text{g}/\text{kg}/1,96$, bağıl olarak ise % 4,7.
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$	$u(R_w) = \% 8$ $u(\text{sapma}) = \sqrt{\text{sapma}^2 + \frac{s_{\text{sapma}}^2}{\sqrt{n}} + u(\text{Cref})^2}$ $= \sqrt{5,3^2 + \left(\frac{8}{\sqrt{22}}\right)^2 + 4,7^2} = 7,29$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c	$u_c = \sqrt{8^2 + 7,29^2} = \% 10,8$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 10,8 = 21,6 \approx 22 \%$

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalara veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

Örnek D: İç kalite kontrol + YT verisi ile PCB

Adım	Eylem	Örnek: Dip çamurunda çökeltisinde PCB
1	Analit ve ölçülen büyüklüğü tanımla	Özütleme ve GC-MS (SIM) ile dip çamurunda 7 PCB'nin toplamı (kütle kesri). Talep edilen genişletilmiş belirsizlik ($k=2$) is 20 %.
2	$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle A kontrol numunesi B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar	A: SRM olan bir kalite kontrol numunesi ile 150 µg/kg kuru kütle seviyesinde $s_{Rw} = \% 8$. Ayrıca Kontrol kartı sınırları için de $s_{Rw} = \% 8$ olarak alınmıştır. B: Kontrol numunelerinin analizi kuru kütlelerin tespiti için örneğin kurutulması dışında tüm aşamaları içermektedir. Bu adımdan gelecek belirsizlik bileşeninin çok düşük olacağı düşünülmüş ve dikkate alınmamıştır.
3	Sapma bileşenini belirle	İç kalite kontrol derişim seviyelerine yakın derişimlerde 3 YT çevrimine katılım. 3 çalışma için "sapma" ⁴ -2 %, -12 % ve -5 %. $RMS_{sapma} = \% 7,6$. Üç çalışma için s_R %12, %10 ve %11 ve ortalama $s_R = 11$ % ($n_{Lab}=14$). $u(Cref) = \frac{11}{\sqrt{14}} = \%2,9$
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$	$u(R_w)$ % 8'dir. $u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2} = \sqrt{7,6^2 + 2,9^2} = \%8,1$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c	$u_c = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 11,4 = 22,8 \approx \%23$

⁴ İdeal durumda, sapma olarak değerlendirilebilmesi için birden fazla ölçümün ortalaması olmalıdır. Bir kez ölçüldüğü için sadece bir farktır.

PCB ölçüm belirsizliği hesaplamaları için özet tablo

Özütleme ve GC-MS (SIM) ile dip çamuru çökeltisinde PCB

150 µg/kg kuru kütle seviyesinde 7 PCB'nin toplamı için bağıl ölçüm belirsizliği, U ($k=2$) % 20 olarak tespit edilmiştir. Müşteri talebi % 20'dir. Hesaplamalar kararlı bir örnek kullanılarak yapılan iç kalite kontrol, SRM ve katılım sağlanmış az sayıda YT çalışmasına aittir.

		Değer	$u(x)$	Açıklamalar
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik, R_w				
Kontrol örneği, $\bar{X} = 160 \mu\text{g/kg}$ kuru kütle	$u(R_w)$	12,8 µg/kg kuru kütle	% 8	
Diğer bileşenler		Değerlendirmeye alınmayacak kadar küçük		
Metot ve laboratuvar sapması				
Referans malzeme		Sapma: % 5,3 $s_{\text{sapma}} = 8$; $n = 22$ $u(C_{\text{ref}}) = 4,7 \%$	$u(\text{sapma}) = 7,29$	$u(\text{sapma}) = \sqrt{\text{sapma}^2 + \frac{s_{\text{sapma}}^2}{\sqrt{n}} + u(C_{\text{ref}})^2}$
YT sonuçları $n = 3$		$RMS_{\text{sapma}} = 7,6$ $u(C_{\text{ref}}) = 2,9 \%$	$u(\text{sapma}) = 8,1$	$u(\text{sapma}) = \sqrt{RMS_{\text{sapma}}^2 + u(C_{\text{ref}})^2}$

Birleştirilmiş standart belirsizlik, u_c , iç kalite kontrol ve YT sonuçlarından elde edilen en yüksek sapmadan hesaplanmıştır.

Ölçülen büyüklük	Birleşik standart belirsizlik, u_c	Genişletilmiş belirsizlik U , $k=2$
PCBlerin kütle kesri	$u_c = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4$	$U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot 11,4 = 22,8 \approx 23 \%$

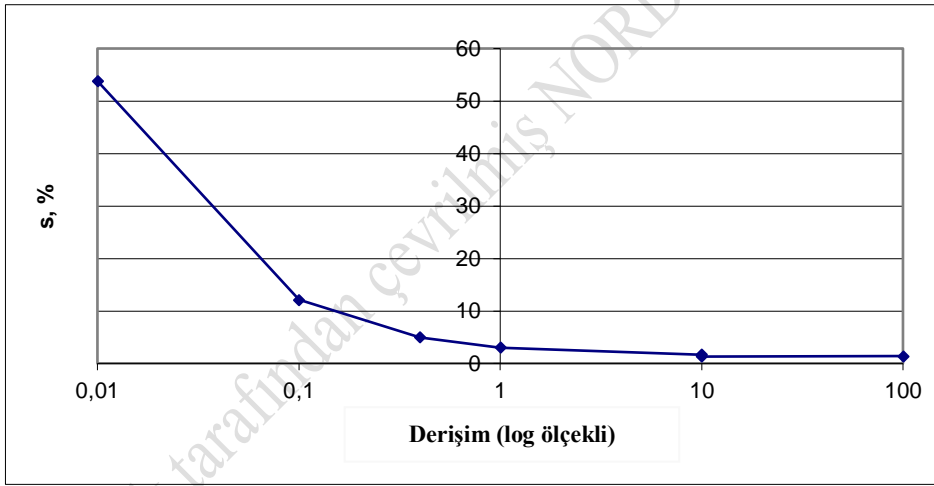
Sonuç: Bu örnekte, YT sonuçları veya SRM'den hangisinin kullanıldığı fark etmeksizin $u(\text{sapma})$ için benzer sonuç alınmıştır. Bazı durumlarda YT daha yüksek sonuç verir ve böyle durumlarda hangi tahminin kullanılacağına dair değerlendirme yapmak önemli olabilir.

7.4 Belirsizliğin seviye ile değişimi

Ölçüm belirsizliği, ister mutlak ister bağıl değer olsun, ölçülen seviyeye (örneğin; derişim) göre değişir. Raporlanan verinin derişim aralığı geniş ise bunun dikkate alınması gerekir. Suda kurşun (Pb) analizinde – düşük seviyelerde en büyük belirsizlik bileşeni olan- laboratuvar tekrarlanabilirliği hesabı için ölçüm aralığında birden fazla geri kazanım deneyi yapılmıştır. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Tablo 6. Farklı derişim seviyelerinde ICP-MS ile Pb tayini için laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik ve geri kazanım

Eklenen derişim, µg/L	Geri kazanım Pb, %	s, %
0,01	109,7	53,8
0,1	125,2	12,1
0,4	91,8	5
1	98,4	3,0
10	98	1,7
10	100,5	1,3
100	105,5	1,4



Grafik 4. İlgili derişim aralığında Pb için laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik

Sonuçlardan anlaşılacağı gibi, burada bağıl s ile ifade edilen ölçüm belirsizliği, derişime göre değişmektedir. Bu verinin kullanılması için iki yaklaşım önerilir:

- (1) Ölçüm aralığını birden fazla parçaya ayırmak ve sabit bağıl veya mutlak belirsizlik kullanılmak – bk. Tablo 7.

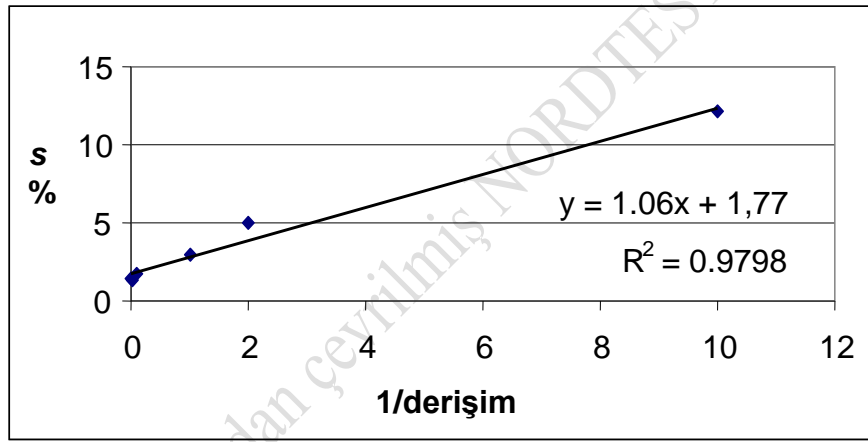
Tablo 7. üç derişim aralığına ayrılmış Pb için laboratuvar için tekrar üretilebilirlik

Laboratuvar için tekrar üretilebilirlik Pb		
Aralık ($\mu\text{g/L}$)	$s_{Rw}(\text{rel})$	$s_{Rw}(\text{abs})$
0,01-0,09	% 50	0,01 ($\mu\text{g/L}$)
0,1 - 10	% 10	
> 10	% 2	

İkinci kolonda verilen s bağıldır ve % cinsinden verilmiştir. Üçüncü kolonda, tayin sınırına yakın düşük aralık için mutlak değer verilmiştir.

(2) Ölçüm belirsizliğinin derişim ile nasıl değiştiğini gösterir bir eşitliğin kullanılması

% s 'nin derişimin tersine ($1/\text{derişim}$) karşı grafiğe çizilmesi düz bir doğru ve oldukça basit bir eşitlik verir. (bk. Grafik 5).



Grafik 5: Kurşun için, 0,1 – 100 $\mu\text{g/L}$ aralığında laboratuvar için tekrar üretilebilirlik ve derişimin tersi arasındaki ilişki.

Yukarıdaki düz doğru (regresyon) denklemi bize laboratuvar için tekrar üretilebilirliğin, 1,06 çarpı $1/\text{derişim}$ artı 1,77 olduğunu anlatır. Örneğin, 2 $\mu\text{g/L}$ derişim seviyesinde laboratuvar için tekrar üretilebilirlik, $1,06 \cdot 1/2 + 1,77 = \% 2,3$ 'tür. Laboratuvar, denklemi raporlamak veya denklemi kullanarak her bir derişim değeri için belirsizliği hesaplayıp raporlamak arasında seçim yapabilir. Daha fazla bilgi için /2//deki Ek 5'e bakınız.

8 Belirsizliğin raporlanması

Bu, ölçüm belirsizliğinin hesaplanıp değer ile birlikte analitik raporda nasıl verildiğini gösteren bir örnektir. Firma ve akreditasyon kurumu logosu çıkarılmıştır ve rapor akreditasyon kurumlarının normalde talep ettiği bilgileri içermemektedir. Müşterinin işine hangisi yarıyorsa ona göre bağıl ya da mutlak değerler verilmesi önerilir.

Analitik Rapor

Numune tanımı: P1 – P4

Numune kabul tarihi: 14 Aralık 2002

Analiz dönemi: 14 –16 Aralık 2002

Sonuçlar

NH₄-N (µg/L):

Numune	Sonuç	U, k=2 *	Yöntem
P1	103	6 %	23B
P2	122	6 %	23B
P3	12	10 %	23B
P4	14	10 %	23B

TOK (mg/L)

Numune	Sonuç	U, k=2 *	Yöntem
P1	40	4,0	12-3
P2	35	3,5	12-3
P3	10	1,0	12-3
P4	9	0,9	12-3

İmza: Dr Analist

Laboratuvar ayrıca farklı parametreler için ölçüm belirsizliğinin nasıl hesaplandığını açıklayan bir not da hazırlamalıdır. Normalde, bu şekilde bir açıklama notu sürekli müşterilere ve bilgi talep eden diğer müşterilere verilmelidir. Bir örneği aşağıda sunulmuştur:

Dr Analist'in laboratuvarından, ölçüm belirsizliğine dair not

Ölçüm Belirsizliği:

U = kontrol numunesi sonuçları, yeterlilik testi sonuçları ve sertifikalı referans malzeme analizlerinden hesaplanmış, genişletilmiş ölçüm belirsizliği. Birleşik standart belirsizliğin, u_c , 2 kapsam faktörü (k) ile çarpılmasından elde edilmiş genişletilmiş belirsizlik. Sonuç $\pm U$, yaklaşık olarak % 95 güven aralığına denk gelir.

NH₄-N: U , 100 µg/L'den yüksek değerler için % 6 ve 100 µg/L'den düşük değerler için 6 µg/L olarak tahmin edilmiştir.

TOK: Tüm derişim aralığında, U %10 olarak tahmin edilmiştir.

Kaynaklar:

- *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) Report JCGM 100 (2008), www.bipm.org.
- *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* EURACHEM/CITAC Guide 3rd ed. (2012), www.eurachem.org.
- *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories* Nordtest tecn report 537 (2013)

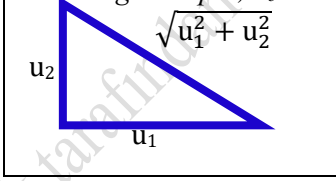
9 Kaynaklar

1. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3 (2008). www.bipm.org ağ sayfasında Report JCGM 100:2008 olarak erişilebilir.
2. SLR Ellison and A Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3. www.eurachem.org ağ sayfasından erişilebilir.
3. EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB (2007). www.eurolab.org ağ sayfasından erişilebilir
4. Laboratuvarlar arası karşılaştırma test verisi, kişisel iletişim, H. Hovind, NIVA, Norway.
5. ISO/IEC Guide 99:2007, Uluslararası metroloji sözlüğü – Temel ve genel kavramlar ve ilgili terimler (VIM). ISO, Geneva, (2007). İngilizcesi www.bipm.org ağ sayfasından Report JGCM 200:2008 ismiyle veya türkçesine http://www.ume.tubitak.gov.tr/sites/images/uluslararası_metroloji_sozlugu.pdf ağ sayfasından erişilebilir.
6. ISO/IEC 3534-1-2, Statistics – Vocabulary and symbols Parts 1-2.
7. ISO 5725-1-6:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
8. ISO 21748:2010, Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.
9. ISO/IEC 17025:2005, General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories.
10. ISO/TS 13530:2009, Water quality – Guide to analytical quality control for water analysis.
11. EN ISO 11732:2005, Water quality – Determination of ammonium nitrogen by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.
12. EA-4/16: EA guideline on The Expression of uncertainty in quantitative testing, www.european-accreditation.org.
13. ISO 8258, First edition, 1991-12-15, Shewhart Control Charts.
14. VJ Barwick, SLR Ellison, Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery, Analyst, 1999, 124, 981-990.
15. E Hund, DL Massart and J Smeyers-Verbeke, Operational definitions of uncertainty. TrAC, 20 (8), 2001.
16. T Näykki, A Virtanen and I Leito, Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation, Accreditation and quality assurance, (2012) 17:603–612.
17. B Magnusson, SLR Ellison, Treatment of uncorrected measurement bias in uncertainty estimation for chemical measurements, Anal Bioanal Chem, , (2008) 390:201-213
18. ISO 11352:2012 Water quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data
19. ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons

10 Ekler

Ek 1: Hesaplamalar için boş akış şeması

Başlamadan önce: Hesaplamalara dâhil edildiğinden emin olmak için her zaman önce temel hata kaynaklarını belirle.

Adım	Eylem	Ölçülen büyüklük
1	Analit ve ölçülen büyüklüğü tanımla	(metot)'u ile (matris)'inde (ölçülen büyüklük). Genişletilmiş belirsizlik için müşteri talebi \pm _ %.
2	$u(R_w)$ sayısal değerini bul. A kontrol örneği B kontrol örneğinin kapsamadığı olası adımlar	A: B:
3	Metot ve laboratuvar sapmasını bul.	
4	Bileşeni standart belirsizliğe dönüştür $u(x)$	
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c 	
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	

Ek 2: Boş özet tablo

(metot)'u ile (matriks 'inde (ölçülen büyüklük)

(ölçülen büyüklük) için (matriks)'inde \pm (birim) seviyesinde, U ($k=2$) ölçüm belirsizliği $\% \pm$ (bağıl) olarak tahmin edilmiştir. Müşteri talebi $\% \pm$ 'dir. Hesaplamalar (kontrol numuneleri/kontrol sınırları/SRM/YT sonuçları/diğer)'e dayanmaktadır.

		Değer	Bağıl $u(x)$	Açıklamalar
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik, R_w				
Kontrol numunesi \bar{X} = (derişim) (birim)	S_{Rw}			
Diğer bileşenler				
Metot ve laboratuvar sapması				
Referans malzeme	sapma			
YT Sonuçları	sapma			
Geri kazanım testi	sapma			
Laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik				
YT	S_R			
Standart metot	S_R			

Birleşik standart belirsizlik, u_c , \pm ve sapma \pm 'dan hesaplanmıştır.

Ölçülen büyüklük	Birleşik standart belirsizlik u_c	Genişletilmiş belirsizlik U , $k=2$
		$2 \cdot u_c =$

Ek 3: Bu el kitabında kullanılan hata modeli.

Bu model ISO rehberinde sunulan modelin basitleştirilmiştir. /8/:

$$y = m + (\delta + B) + e$$

- y Numuneye ait ölçüm sonucu
m y için beklenen değer
 δ metot sapması
B laboratuvar sapması– bunlara ait belirsizlik $u(sapma)$ 'ya eklenmiştir.
e laboratuvar için tekrar üretilebilirlik koşulları altındaki rastgele hata, R_w

Bölüm 3'ten 5'e belirsizlik tahmini

$$u(y)^2 = u_{R_w}^2 + u(sapma)^2$$

$u_{R_w}^2$	Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik koşulları altında, e'nin tahmin edilen varyansı – ara kesinlik, ISO rehberinde, s_r , e'nin bir tahmini olarak kullanılmıştır.
$u(sapma)^2$	Metot ve laboratuvar sapmasının tahmini varyansı.

Bölüm 6'daki belirsizlik tahmini

Birleşik standart belirsizlik $u(y)$ veya u_c , tekrar üretilebilirlik verisinden de tespit edilebilir.

$$u(y)^2 = s_L^2 + s_r^2 = s_R^2 - \text{eşitlik A6, kaynak /8/}$$

Denklemden geçen s_R^2 , tekrar üretilebilirlik koşulları altında tahmin edilen varyans, s_L^2 tüm laboratuvarların aynı metodu kullandığı bir ortak çalışmada tespit edilen B'deki varyans veya farklı metotların kullanıldığı bir ortak çalışmada B ve δ 'daki varyans ve s_r^2 , e için tahmini varyanstır.

Açıklama

Homojenliği çok düşük ve matrisi çok değişen örnekler için metodun ölçüm belirsizliği oldukça düşük olacaktır. Bu durumda, örneğin homojen olmamasının kontrolü için, iki tekrarlı analizlerin tekrarlanabilirlik sınırının, $r = 2.8 \cdot s_r$ kullanılmasını öneririz.

Ek 4: Bölüm 3.2'deki NH₄-N için belirsizliğin sapması

Suda NH₄-N için bir laboratuvara ait YT sonuçları.

Çevrim	Nominal değer x _{ref}	Laboratuvar sonucu x _i	Sapma ⁵ (fark)	s _R	Katılımcı lab. sayısı
	µg/L	µg/L	%	%	
1999 1	81	83	2,5	10	31
2	73	75	2,7	7	36
2000 1	264	269	1,9	8	32
2	210	213	1,4	10	35
2001 1	110	112	1,8	7	36
2	140	144	2,9	11	34
\bar{X}			+ 2,20	8,8	34
RMS _{sapma}			2,26	-	-

$$\text{Sapmanın RMS'si} = \sqrt{\frac{\sum \text{sapma}_i^2}{n}} = \sqrt{\frac{2,5^2 + 2,7^2 + \dots + 2,9^2}{n}} = 2,26 \% \text{ (bağlı)}$$

$$u(\text{Cref}) = \frac{s_R}{\sqrt{n_{\text{Lab}}}} = \frac{8,8}{\sqrt{34}} = 1,5 \% \text{ (bağlı)}$$

t-testi, sapmanın (+% 2,20), % 1,5 standart belirsizlik nominal değerinin hesaplamalara katılmasını gerektirecek kadar çok büyük olmadığını gösterir. Fakat sapmanın çok düşük olduğu durumlarda hesaplamaları çok karışık hale getirmemek için, normalde *t*-testi yapılmaz. *s_R*'nin ortalama değeri kullanılır. Eğer katılımcı laboratuvar sayısı ve *s_R*'deki değişim çok büyük ise birleşik standart sapma kullanılmalıdır. Bu durum için birleşik standart sapma % 8,9'dur. Her çevrim için nominal değer olarak ortanca değer veya güçlü bir YT ortalaması kullanılmış ise standart belirsizlik *u*(Cref) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$u(\text{Cref}) = 1,23 \cdot \frac{s_R}{\sqrt{n_{\text{Lab}}}}$$

(ISO 13528 /19)

⁵ İdeal olarak, sapma olması için birden fazla ölçümün ortalaması olmalıdır. Sadece bir kez ölçüldüğü için farktır.

Ek 5: Bölüm 4.3'teki NH4-N için ham veri

Aralıktan standart sapma tahmini Ek 8'de açıklanmıştır.

derişim < 15 µg/L

Örnek	X1	X2	$\bar{X} = \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}$	$d = x_{i1} - x_{i2}$	$100 \cdot \frac{ d }{\bar{X}} = r\%$
1	7.46	7.25	7.355	0.210	2.855
2	9.01	9.17	9.090	-0.160	1.760
3	3.6	3.1	3.350	0.500	14.925
4	6.48	6.48	6.480	0.000	0.000
5	14.49	14.12	14.305	0.370	2.587
6	10.84	9.89	10.365	0.950	9.165
7	4.61	5	4.805	-0.390	8.117
8	2.6	2.42	2.510	0.180	7.171
9	2.8	2.62	2.710	0.180	6.642
10	5.84	6.19	6.015	-0.350	5.819
11	2.12	2.5	2.310	-0.380	16.450
12	2.3	2.11	2.205	0.190	8.617
13	2.52	2.89	2.705	-0.370	13.678
14	3.71	3.71	3.710	0.000	0.000
15	7.43	7.43	7.430	0.000	0.000
16	8.83	8.51	8.670	0.320	3.691
17	9.12	8.79	8.955	0.330	3.685
18	8.24	7.9	8.070	0.340	4.213
19	2.62	2.78	2.700	-0.160	5.926
20	3.33	3.33	3.330	0.000	0.000
21	2.69	2.69	2.690	0.000	0.000
22	12.09	12.09	12.090	0.000	0.000
23	4.24	4.24	4.240	0.000	0.000
24	10.49	10.64	10.565	-0.150	1.420
25	3.68	3.52	3.600	0.160	4.444
26	9.37	9.37	9.370	0.000	0.000
27	2.22	2.06	2.140	0.160	7.477
28	6.1	6.1	6.100	0.000	0.000
29	2.96	2.86	2.910	0.100	3.436
30	14.02	13.7	13.860	0.320	2.309
31	4.24	3.62	3.930	0.620	15.776
32	5.1	4.61	4.855	0.490	10.093
33	2.78	2.62	2.700	0.160	5.926
34	8.52	6.81	7.665	1.710	22.309
35	12.82	14.05	13.435	-1.230	9.155
36	3.17	2.4	2.785	0.770	27.648
37	11.28	11.43	11.355	-0.150	1.321
38	14.31	13.82	14.065	0.490	3.484
39	4.01	4.48	4.245	-0.470	11.072
40	3.27	3.58	3.425	-0.310	9.051
41	9.98	10.29	10.135	-0.310	3.059
42	12.56	13.66	13.110	-1.100	8.391
43	3.35	2.88	3.115	0.470	15.088
Ortalama :		6.499	6.4363	= ortalama aralık (%)	
s(r) % = Aralık(ort.) / 1.128 =		5.71	%		

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılabilirlikler veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

derişim > 15 µg/L

Örnek	X1	X2	$\bar{X} = \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}$	$d = x_{i1} - x_{i2}$	$100 \cdot \frac{ d }{\bar{X}} = r\%$
1	37.62	36.85	37.235	0.770	2.068
2	16.18	16.56	16.370	-0.380	2.321
3	28.82	28.65	28.735	0.170	0.592
4	4490	4413	4451.500	77.000	1.730
5	135.7	124.7	130.200	11.000	8.449
6	62.56	62.25	62.405	0.310	0.497
7	158.9	159.2	159.050	-0.300	0.189
8	16540	16080	16310.000	460.000	2.820
9	31.26	30.12	30.690	1.140	3.715
10	58.49	60.11	59.300	-1.620	2.732
11	740.5	796.2	768.350	-55.700	7.249
12	130.3	126.9	128.600	3.400	2.644
13	29.35	29.19	29.270	0.160	0.547
14	1372	1388	1380.000	-16.000	1.159
15	36.55	44.74	40.645	-8.190	20.150
16	22.57	23.37	22.970	-0.800	3.483
17	34.75	33.15	33.950	1.600	4.713
18	92.93	94.01	93.470	-1.080	1.155
19	40.6	42.23	41.415	-1.630	3.936
20	80.36	86.36	83.360	-6.000	7.198
21	15.76	18.54	17.150	-2.780	16.210
22	78.22	73.76	75.990	4.460	5.869
23	48.89	50.91	49.900	-2.020	4.048
24	17.65	16.72	17.185	0.930	5.412
25	36.56	35.3	35.930	1.260	3.507
26	51.89	52.2	52.045	-0.310	0.596
27	197.5	206.5	202.000	-9.000	4.455
28	70.32	69.22	69.770	1.100	1.577
29	29.99	30.62	30.305	-0.630	2.079
30	31.9	32.36	32.130	-0.460	1.432

Ortalama : 816.331

4.0843

= ortalama aralık (%)

s(r) % = range(mean)/1.128 =

3.62

%

Ek 6: Bölüm 4.4'teki oksijen için ham veri

Grafik 3'te çizilen veri. "Aralık", Ölçüm 1 ve Ölçüm 2 arasındaki farkın mutlak değerine eşittir.

Ölçüm 1 mg/L	Ölçüm 2 mg/L	Aralık mg/L
8.90	8.91	0.01
8.99	9.01	0.02
8.90	8.90	0.00
9.11	9.12	0.01
8.68	8.64	0.04
8.60	8.51	0.09
8.81	8.81	0.00
8.02	8.00	0.02
7.05	7.08	0.03
6.98	7.01	0.03
7.13	7.16	0.03
6.79	6.78	0.01
6.55	6.53	0.02
4.68	4.68	0.00
5.28	5.33	0.05
7.42	7.40	0.02
7.62	7.63	0.01
5.88	5.88	0.00
6.03	6.06	0.03
6.33	6.33	0.00
5.90	5.90	0.00
6.24	6.27	0.03
6.02	6.02	0.00
9.13	9.11	0.02
9.10	9.14	0.04
8.50	8.44	0.06
8.73	8.71	0.02
8.09	8.09	0.00
7.56	7.58	0.02
6.30	6.32	0.02
6.43	6.44	0.01
7.25	7.34	0.09
7.28	7.31	0.03
8.00	8.03	0.03
8.38	8.29	0.09
9.23	9.29	0.06
9.09	9.08	0.01
9.37	9.36	0.01
9.38	9.37	0.01
9.32	9.25	0.07
8.47	8.49	0.02
8.27	8.28	0.01
8.37	8.31	0.06
8.09	8.15	0.06
8.05	8.03	0.02
7.38	7.40	0.02
7.49	7.49	0.00
4.52	4.49	0.03
4.45	4.44	0.01
4.29	4.27	0.02
Ortalama aralık:		0.026
Ortalama aralık / 1.128:		0.024

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalara veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

Ek 7: Bölüm 7.2'deki BOİ için ham veri

Sonuçlar mg/L O₂ tüketimi cinsinden. SRM'nin sertifika değeri ve genişletilmiş belirsizliği 206 ± 5 mg/L'dir. Normal örneklerde her zaman iki sonucun ortalaması raporlandığı için, s değeri de iç kalite kontrolde kullanılan her bir numune çiftinin sonuçlarının ortalamasından hesaplanmıştır.

Tarih	Örnek 1	Örnek 2	Ortalama
12-09-00	218.90	214.77	216.84
01-03-01	206.46	220.83	213.65
13-03-01	221.18	210.18	215.68
02-04-01	215.00	206.50	210.75
14-08-01	194.96	218.03	206.50
05-09-01	218.65	216.55	217.60
19-09-01	223.86	212.19	218.03
16-10-01	215.58	213.01	214.30
07-11-01	196.26	214.93	205.60
28-11-01	210.89	206.89	208.89
11-12-01	228.40	222.73	225.57
13-12-01	206.73	229.03	217.88
15-01-02	207.00	208.47	207.74
22-01-02	224.49	213.66	219.08
30-01-02	201.09	214.07	207.58
11-02-02	218.83	223.13	220.98
06-03-02	216.69	218.22	217.46
18-09-02	206.36	227.96	217.16
02-10-02	215.21	226.18	220.70
		Ortalama:	214.84
		s:	5.58

Ek 8: Aralıktan standart sapmanın hesaplanması

Numune sayısı (<i>n</i>)	çarpan , <i>d</i> ₂	Aralıktan standart sapmanın tahmini (max-min), /1/ ve /13, sayfa 11/.
2	1,128	
3	1,693	
4	2,059	
5	2,326	Standart sapma, <i>s</i>
6	2,534	$s = \frac{\text{Aralık}}{d_2}$
7	2,704	
8	2,847	
9	2,970	
10	3,078	
Karşılaştırma için		eşitliği ile hesaplanır, <i>d</i> ₂ aralığı hesaplamak için numune sayısına (<i>n</i>) bağlıdır
Dikdörtgen aralık	3,464	(Örnek, bk. Ek 5 ve 6)
%95 güven sınırı	3,92	

Not: bağımsız standart sapmaların birleştirilmesi standart belirsizlik tahmini için alternatif bir yoldur.

Ek 9: Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi için detaylı şablon

**Kalite Kontrol ve Geçerli Kılma Verisinden
Ölçüm Belirsizliği**

Analitik prosedürün adı:	
Ölçülen büyüklük ve analit:	
Ölçüm aralıkları	Belirsizlik birimi ? <ul style="list-style-type: none">• Derişim (mutlak)• Yüzde (bağıl)
Ölçüm aralığı 1	
Ölçüm aralığı 2	
Ölçüm aralığı 3	
Analitik prosedürün kısa tanımı	
İlgili standart prosedür/metot	
Belirsizlik için müşteri talebi?	

Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik R_w – (w=lab. içi)

Kontrol numunesi:	Düşük	Orta	Yüksek
Kontrol numunesinin içeriği			
Ortalama Değer			
Standart sapma, s			
Tespit sayısı, n			
Ay sayısı			
Nominal değer			

Kontrol kartı uyarı limitlerinden s_{Rw} ön tahmini

Uyarı limitleri \pm			
$s_{Rw}^{\text{ön}} = \frac{\text{uyarı limitleri}}{2} =$	Derişim(abs)		
	% (bağlı)		

Prosedür/metot veya kontrol numunesi/test numunesi arasındaki farklılıklar ve eğer mümkünse farkın büyüklüğü. Büyüklükten standart belirsizlik, u , tahmini yapılabilir.

	Fark	Büyüklük	u
1			
2			
3			

Farklar, örneğin; örnek miktarı, matriks, kararsızlık, sıcaklık, homojen olmama, analitik sonucu etkileyen safsızlıklar olabilir. Test numunelerinin homojen olmama durumu ikili örnek analizleri ile irdelenebilir. Eğer, büyük farklar varsa artan laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

Artan s_{Rw} 'nin Tahmini

Kontrol numunesi			
$s_{Rw} = \sqrt{(s_{Rw}^{\text{ön}})^2 + s_{fark}^2} =$			

Sapma – SRM’den metot ve laboratuvar sapması

Sapma bir sistematik hata veya nominal değerden ortalama farktır. Uygunsa her bir matris veya derişim seviyesi için bir sayfa kullanın. (Burada derişim (mutlak) veya % bağıl değer kullanma gibi iki seçeneğiniz var. Lütfen her kolon için kullandığımız birimi yazın.)

Derişim Aralığı:

Bir SRM. Nominal değerdeki belirsizlik $u(Cref) = U(Cref)/2$.

SRM	Kendi laboratuvar sonuçlarınız		Sert. değer	U(Cref)	u(Cref)	n	sapma = Laboratuvar – SRM	Bağıl sapma = (Laboratuvar-SRM)/SRM *100
	Ortalama	S _{sapma}						

Eğer sadece **bir** SRM fakat birden fazla ölçüm varsa, aşağıdaki eşitlik uygulanır:

$$u(sapma) = \sqrt{(sapma)^2 + \left(\frac{s_{SRM}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

eşitlikte n = SRM ile yapılan ölçüm sayısı ve S_{sapma} SRM’lerle yapılan ölçümlerden elde edilen standart sapmadır.

Birden fazla SRM – nominal değer belirsizliği $u(Cref) = U(Cref)/2$

SRM	Kendi laboratuvar sonuçlarınız		Sert. değer	U(Cref)	u(Cref)	sapma = Laboratuvar – SRM	Bağıl sapma = (Laboratuvar-SRM)/SRM *100
	Ortalama	S _{SRM}					
RMS _{sapma}							

n_{SRM} = SRM sayısı

$$\text{Kök kare ortalama } RMS_{sapma} = \sqrt{\frac{\sum (sapma_i)^2}{n_{CRM}}}$$

$u(Cref)$ ortalama değeri=

$$\text{Birden fazla SRM’den yapılan tahmin - } u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2} =$$

Sapma – yeterlilik testi verisinden metot ve laboratuvar sapması

Sapma nominal değerden ortalama sapma şeklinde hesaplanır. Bu durumda sadece farktır, bu nedenle başlıkta “sapma” olarak ifade edilmiştir. Mümkün olduğunca her bir matriks veya derişim seviyesi için bir sayfa kullanın.

Burada zor bir seçim yapmalısınız: hesaplamaları derişim (mutlak) veya % bağıl değer ile yapmak. Lütfen her kolon için kullandığınız birimi yazın.)

Derişim aralığı:

Yeterlilik Testi (YT)

Bir YT çalışmasının son on (en az altı) çevrimine ait veri. Bk. Ek 4.

Yıl	Numune	Laboratuvarın değeri	YT değeri	“sapma” = Laboratuvar –YT	Bağıl sapma = (Laboratuvar- YT)/YT *100	n _{Lab}	S _R
RMS _{sapma}					Ortalama		

YT sayısı, n_{YT} =

$$\text{Kök kare ortalama, } RMS_{\text{sapma}} = \sqrt{\frac{\sum (\text{sapma}_i)^2}{n_{PT}}} =$$

Nominal YT **ortalamasındaki**⁶ belirsizlik değeri $u(\text{Cref}) = \frac{S_R}{\sqrt{n_{Lab}}} = \dots$

denklemden n_{Lab}= katılan laboratuvarların ortalama değeri ve S_R farklı YT çevrimlerinin ortalama (birleşik) standart sapması.

u(sapma)'ın hesaplanması

Nordtest el kitabı bölüm 5'e bakınız.

$$\text{YT'den } u(\text{sapma}) = \sqrt{RMS_{\text{sapma}}^2 + u(\text{Cref})^2} =$$

⁶ Eğer ortanca YT değeri kullanıldıysa, ISO 13528 /19/'e göre $u(\text{Cref}) = 1,25 \cdot \frac{S_R}{\sqrt{n_{Lab}}}$.

Genişletilmiş ölçüm belirsizliğinin hesaplanması

$$U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot \sqrt{s_{Rw}^2 + (u(\text{sapma}))^2}$$

denklemdede u_c elde edilebilecek değerlerin yaklaşık % 68'ini kapsayan birleşik standart belirsizlik (± 1 standart sapma).

Düşük aralık – Ölçüm Belirsizliği:

Sapma kaynağı	s_{Rw}	$u(\text{sapma})$	u_c	$U = 2 \cdot u_c$
SRM				
YT				

Orta aralık – Ölçüm Belirsizliği:

Sapma kaynağı	s_{Rw}	$u(\text{sapma})$	u_c	$U = 2 \cdot u_c$
SRM				
YT				

Yüksek – Ölçüm Belirsizliği:

Sapma kaynağı	s_{Rw}	$u(\text{sapma})$	u_c	$U = 2 \cdot u_c$
SRM				
YT				

Ölçüm belirsizliğine temel katkıları listeleyin ve mümkünse büyüklüğü derişim cinsinden (örn. mg/l) veya % (bağıl) olarak ifade edin.

	Kaynak	Büyükük
1		
2		
3		
4		
5		

Ek 10: MUKit yazılımı kullanılarak yapılmış bir belirsizlik hesaplamasına ait belirsizlik raporuna örnek

Adım	Eylem	Suda amonyum tespiti	2012-11-22
1	Ölçülen büyüklüğü belirt	Analit: Amonyum Derişim aralığı: 50 - 500 µg/l Matriks: Su Analiz metodu: EN/ISO 11732	
2	Laboratuvar içi tekrar üretilebilirliği hesapla. $u(R_w)$ Analitik süreçteki tüm adımları kapsayan kontrol numunesi	Kontrol örnekleri: Matriks: Su Ölçüm dönemi: 2001-01-01 - 2002-01-01 Kontrol numunesi sayısı: 135 Ortalama derişim: 100 µg/l Standart sapma, s_{Rw} : %1,67 $u(R_w) = s_{Rw} = \%1,67$	

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılabilirlikler veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

Adım	İşlem	Suda amonyum tespiti	2012-11-22					
3	Metot ve laboratuvar sapmasını hesapla, $u(\text{sapma})$	Laboratuvarlar arası karşılaştırmadan metot ve laboratuvar sapması (YT)						
		Laboratuvarlar arası karşılaştırma sayısı, $N : 6$						
		I	1	2	3	4	5	6
		Atanmış derişim, $C_{ref i}$	81 $\mu\text{g/l}$	73 $\mu\text{g/l}$	264 $\mu\text{g/l}$	210 $\mu\text{g/l}$	110 $\mu\text{g/l}$	140 $\mu\text{g/l}$
		Ölçülen derişim, c_i	83 $\mu\text{g/l}$	75 $\mu\text{g/l}$	269 $\mu\text{g/l}$	213 $\mu\text{g/l}$	112 $\mu\text{g/l}$	144 $\mu\text{g/l}$
		$\text{sapma}_i = \frac{c_i - C_{ref i}}{C_{ref i}} \cdot 10$	2,47 %	2,74 %	1,89 %	1,43 %	1,82 %	2,86 %
		Laboratuvarlar arası standart sapma, S_{Ri}	10,0 %	7,00 %	8,00 %	10,00 %	7,00 %	11,00 %
		Üzerinde uzlaşmış değer en olası (robust) ortalama veya ortanca $S_{R(\text{sabit } i)}=1,25$	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır
		Sabitlenmiş standart sapma, $S_{R(\text{sabit } i)}$	10,0 %	7,00 %	8,0 %	10,0 %	7,0 %	11,0 %
		Katılımcı laboratuvar sayısı, n_i	31	36	32	35	36	34
		$u_{C_{ref i}} = \frac{S_{R(\text{fixed})}}{\sqrt{n_i}}$	1,80 %	1,17 %	1,41 %	1,69 %	1,17 %	1,89 %
		Ölçülen Analit	Amonyum					
		Matriks	su	su	su	su	su	su
Gün	1999-03-01	1999-09-01	2000-03-03	2000-10-04	2001-04-04	2001-10-11		
Düzenleyen	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA		
Ek bilgi								

Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılmak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşımalar veya editoryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal sorumluluğu bulunmamaktadır. Çelişkili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate alınmalıdır.

		$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = \% 1,52$ $RMS_{sapma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N sapma_i^2}{N}} = 2,26 \%$ $u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(c_{ref})^2} = \% 2,73$
4	Bileşeni standart belirsizliğe çevir	$u(R_w) = \% 1,67$ $u(sapma) = \% 2,73$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 3,20 \%$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla U	$U = 2 \cdot u_c = \% 6,4$