



## BELİRSİZLİK HESAPLAMA REHBERİ

İbrahim AKDAĞ

2018 V.01

ATAKENT 3.ETAP B.32 Blok D.14Atakent Mah. 34303 Küçükçekmece-İSTANBUL

Tel: 0212-698 73 01 Cep:0505-652 78 14

E-Posta: [ibrahim@uzmanakreditasyon.com](mailto:ibrahim@uzmanakreditasyon.com) Web: <http://www.uzmanakreditasyon.com>

## İÇİNDEKİLER

GİRİŞ .....	2
AMAÇ .....	3
GENEL.....	3
TANIMLAR.....	3
BELİRSİZLİK HESAPLANMA YÖNTEMLERİ .....	5
EURACHEM YÖNTEMİ İLE BELİRSİLİK HESAPLANMASI .....	6
Belirsizlik Hesaplama Örnekler .....	8
➤ Standart Çözelti Hazırlama .....	8
➤ Gravimetrik Nem Tayini .....	8
➤ Volumetrik Alkalinite Tayini .....	8
➤ Spektrometrik Cr +6 Analizi .....	8
➤ AAS ile Kadmiyum Analizi .....	8
➤ Aflatoksin Analizi.....	8
➤ Standart Çözelti Hazırlama Belirsizlik Hesaplanması.....	8
➤ Gravimetrik tayin belirsizlik hesaplaması .....	10
➤ Volumetrik Analizler Belirsizlik Hesaplanması.....	12
➤ Spektrometrik Analiz Belirsizlik Hesaplaması.....	17
➤ AAS ile Kadmiyum Analizi .....	21
➤ Fındıkta Aflatoksin Analizi .....	25
➤ Örnek Almadan Gelen Belirsizlik Hesaplanması .....	32
Kaynaklar.....	35

## GİRİŞ

Günümüz toplumlarında insanlar kaliteli bir yaşam sürdürmek istemektedirler. Kalite arayışı toplumsal yaşamın her alanında istenmektedir.

Toplumlar;

- ✓ Kullandıkları mal ve ürünlerin kalitesi
- ✓ Tükettikleri gıdaların kalitesi,
- ✓ Aldıkları her türlü hizmetlerin kalitesi
- ✓ Yaşadıkları çevrenin kalitesi sorgulamakta ve talep etmektedir.

Kalite bir ürünün ve /veya hizmetin ihtiyaçları ve beklentileri karşılmasıdır.

Kaliteyi sağlamak için, ürün veya hizmetin kalite özellikleri belirlenir. Kalite kontrolü yapılarak bu özellikleri sağlayıp sağlamadığı kontrol edilir. Günümüzde ürünlerin kalite kontrolünün yapılması için özel kalite kontrol laboratuvarlarına ihtiyaç vardır.

Kalite kontrol üretim tesislerinde üretimin her aşamasında yapılan kalite kontrol ölçüm ve analizlerle yapılmaktadır. Kalite kontrol üretimin çeşitli aşamalarında yapılmaktadır.

Ürün kalitesinin sağlanması için, hammadde kalite kontrolü, proses kalite kontrolü ve son ürün kalite kontrolü yapılmaktadır.

Üretilen ürünlerin ayrıca tüketici adına üreticiden bağımsız-tarafsız laboratuvarlar tarafından kontrol edilmesi de gerekmektedir.

Bu nedenle kalite kontrolü yapan üretici ve özellikle bağımsız laboratuvarlarda kaliteli test ve analizler yapılması için kalite sisteminin uygulanması önem kazanmıştır.

Laboratuvarlar ISO 17025 standardı gerekliliklerini yerine getirerek akredite olmaktadır. Akredite olan laboratuvarlar raporladıkları test ve analiz sonuçlarının kalitesini sonuçların belirsizliğinin hesaplayıp raporlayarak göstermektedir.

Bu nedenle belirsizlik hesaplanması akreditasyonla birlikte önem kazanmıştır. Belirsizlik hesaplanması için değişik organizasyonlar tarafından rehber dokümanlar ve standartlar hazırlanmıştır. Laboratuvarda yapılan ölçümlerin , test ve analizlerin çok farklı özelliklerde olması tek bir belirsizlik hesaplama standardı veya rehberin hazırlanması mümkün olmamıştır. Farklı kuruluş ve organizasyonlar değişik rehberler hazırlamışlar ve laboratuvar tarafından kullanılmaktadır. Laboratuvarlar kendi ihtiyaçlarına ve deneyimlerine göre uygun olan belirsizlik hesaplama rehberlerini kullanıp hesaplama yapabilirler.

Belirsizliğin doğru hesaplanması için gerekli temel bilgi , önem sırasına göre yapılan ölçüm-test-analizin bilimsel temellerini anlaşılmış olması, istatistik bilgisi ve metroloji bilgisidir. Bu üç alandaki bilgilerin doğru kullanılması için yeterli deneyim de gerekli ve zorunludur.

Ölçüm belirsizliği her ölçümde yapılan rutin bir hesaplama olmadığı için ölçüm belirsizliği hesaplaması bu konuda yeterli bilgi ve deneyim sahibi kişiler tarafından da hesaplanabilir.

## AMAÇ

Bu rehberin amacı çok değişik alanlarda ölçüm-test ve analiz yapan laboratuvarların belirsizlik hesaplamaları için uygulamalı pratik bir kaynak hazırlamaktır.

## GENEL

**Kısa Tarihçe:** Belirsizlik hesaplanması ile ilgili ilk rehber doküman ISO tarafından 1993 yılında “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements GUM” hazırlanmış ve yayınlanmıştır. Bu rehber 2008 yılında küçük değişikliklerle tekrar yayınlanmıştır.( Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement JCGM 100:2008)

Aynı tarihte EURACHEM, (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Laboratory of the Government Chemist, London (1995).) rehberi hazırlanmış ve 2000 yılında Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement QUAM:2000.1 yayınlanmıştır. Bu rehber Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement QUAM:2012.1 olarak güncellenmiştir.

ISO tarafından belirsizliği tekrarlanabilirlik ve sistematik hatadan ( hata analizinden yola çıkarak) hesaplanmasını içeren ISO 21748-2010 standardı yayınlanmıştır. ( ISO 21748:2010. Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva (2010).

Bu rehberlerin dışında EUROLAB Teknik rapor olarak 2002,2006,2007 yıllarında üç rapor hazırlamıştır.

EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB (2007)

NORDTEST çevre laboratuvarlarına yönelik “ Handbook for calculation of measurement uncertainty” teknik rapor hazırlamıştır.

## TANIMLAR

**Ölçüm Belirsizliği:** Ölçüm sonucu ile beraber yer alan ve ölçülen büyüklüğe makul bir şekilde karşılık gelebilecek değerlerin dağılımını karakterize eden parametredir. Ölçüm sonucunun kalitesinin bir göstergesidir

**İzlenebilirlik:** Bir ölçüm sonucunun veya bir standardın değerinin belirli referanslarla, genellikle ulusal veya uluslar arası standartlarla, tamamının ölçüm belirsizliği belirlenmiş olan kesintisiz bir karşılaştırmalı bir ölçüm zinciri ile ilişkilendirilebilmesi özelliğidir

**Referans Madde:** Özelliği iyi bilinen kararlı ve homojen olan ve ölçüm cihazının kalibrasyonunda, metot validasyonunda, kullanılan maddelerdir.

**Sertifikalı Referans Madde:** İzlenebilir bir metotla sertifikalandırılmış (değeri belirlenmiş) ve belirsizlik değeri belirtilmiş ve sertifikalandırılmış maddelerdir.

**Ölçme:** Bir büyüklüğün değerinin bulunmasına yönelik işlemler dizisidir.

**Kalibrasyon:** Belli koşullarda bir ölçüm cihazının gösterdiği değer ile referansın gösterdiği değer arasındaki ilişkiyi belirlemek için yapılan işlemlerdir.

**Analiz :** Verilen bir maddeyi veya malzemeyi oluşturan yapı taşlarını bulmak için yapılan işlemler dizisidir.( Kalitatif ve kantitatif analiz olarak iki gruba ayrılır)

**Test :** Bir ürün , cihazın veya prosesin bir veya birden fazla özelliğini belirlemek için belli bir prosedüre göre yapılan teknik işlemlerdir. Test sonuçları ölçme ve analizle veya görsel olarak değerlendirilerek raporlanır. ( Örneğin çekme testi, sıcaklığa dayanım testi, çözünme testi, stabilite testi )

**Deney:** Deney ve deneysel çalışma , belli bir amaca yönelik yapılan çalışmalardır ( metot geliştirme veya ürün geliştirme sırasında yapılan çalışmalar). Analiz sırasında yapılan çeşitli işlemler, örneğin homojen hale getirilmesi, ekstraksiyon , destilasyon test yaparken yapılan deneysel işlemlerdir. Deney metrolojik bir kavram değildir.

**Ölçüm Doğruluğu (Accuracy of Measurement):** Ölçüm sonucu ile ölçülen büyüklüğün gerçek değeri arasındaki yakınlık derecesi.

Ölçüm doğruluğu niteleyici bir kavramdır, rakamsal olarak ifade edilemez. Not: Doğruluk yerine kesinlik terimi kesinlikle kullanılmamalıdır.

Doğruluğun iki bileşeni vardır.

Hata bileşeni yani gerçek değere olan yakınlığı (Trueness, gerçeklik) ve tekrarlanabilirlik bileşeni ( Precision, kesinlik).

**Kesinlik.** Ölçülen değerlerin bir birlerine yakınlığının ölçüsüdür. Standart sapma hesaplanarak ifade edilir.

**Gerçek Değere yakınlık (Trueness) :** Ölçüm sonuçlarının ortalamasının gerçek değere yakınlığının ölçüsü. Değeri sapma- bias veya sistematik hata olarak ifade edilir.

**Rastgele Hata:** Tekrarlanabilirlik koşullarında yapılan ölçümlerin birbirine yakınlığının ölçüsüdür. Rastgele hata düzeltilemez.

**Sistematik Hata:** Ölçüm sonuçlarının gerçek değerden farkıdır. Sistematik hata tek yönlüdür ve düzeltilbilir. büyüklük

## BELİRSİZLİK HESAPLANMA YÖNTEMLERİ

Belirsizlik hesaplarırken hangi yöntemin seçileceği yapılan ölçüme bağlı olarak seçilmelidir. Belirsizlik ölçüm sorucuna ait bir parametredir. Laboratuvar önce ne ölçtüğünün belirlemelidir. Laboratuvar önce ne ölçtüğünü tanılamalıdır. Ölçme, kalibrasyon, analiz ve test sonucunun belirsizliğini hesaplayabilir.

NOT: Belirsizlik ölçüm sonucuna ait bir özelliktir. Ölçüm için kullanılan cihazın belirsizliği kavramı yanlış bir kavramdır. Önce yapılan ölçümü tanımlamak gerekir. Cihaz belirsizliği ( terazi, etüv vs) yapılan deneysel işlem belirsizliği ( numune hazırlama, standart hazırlama belirsizliği) , personel belirsizliği kavramları yanlış kavramlardır. Belirsizlik ölçüm ile birlikte tanımlanmalıdır. Terazi belirsizliği değil tartım belirsizliği, etüv belirsizliği değil, sıcaklık ölçüm belirsizliği, personel belirsizliği değil tekrarlanabilirlik sonuçlarının belirsizliği gibi.

Belirsizlik hesaplaması için üç temel yöntem kullanılabilir.

1-GUM Metodu (bottom-up)

2-EURACHEM Metodu( karışık metot

3-Laboratuvarlararsı Metot Validasyon Sonuçlarından hesaplama veya QC Verilerinden Hesaplama( top-to-bottom) NORDTEST yöntemi

Ölçüm ve kalibrasyon belirsizliği için GUM yöntemi uygundur. Analiz sonuçları için EURACHEM ve NORDTEST , test sonuçları için EURACHEM ve NORDTEST yöntemleri uygulanabilir.

**Standart Belirsizlik:** Ölçüm sonuçlarının dağılımının standart sapma olarak hesaplanan değeridir. % 68 güven aralığında hesaplanan belirsizliktir.

**Birleştirilmiş Belirsizlik (Combined Uncertainty):** Bir ölçüm sonucuna etkileyen belirsizlik bileşenlerinin ölçüm sonucuna etkisinin göz önüne alınarak hesaplanan toplam belirsizliktir. (Belirsizlik bileşenlerinin varyansları toplamının karekökü bulunarak hesaplanır)

**Genişletilmiş Belirsizlik (Expanded Uncertainty):** Ölçüm sonucu değerlerinin büyük bir kısmını içeren aralık olarak tanımlanır. Birleştirilmiş belirsizlik belli bir emniyet katsayısı ile çarpılarak hesaplanır. Genellikle % 95 güven aralığında birleşik belirsizlik K=2 için hesaplanıp raporlanır.

**A Tipi Belirsizlik :** Ölçüm sonuçlarından istatistiksel olarak hesaplanan belirsizlik bileşeni

**B Tipi Belirsizlik:** Daha önce yapılan ölçüm sonuçlarından elde edilen bilgilerden, kalibrasyon için kullanılan standartların sertifika değerlerinden, cihazların kalibrasyon sertifikalarından hesaplanan belirsizlikler.

Ölçüm belirsizliği hesaplarırken farklı dağılım tipleri kullanılır.

Başlıca dağılım tipleri

Normal dağılım

Dikdörtgen dağılım

Üçgen dağılım

Ölçüm sonucu  $\pm a$  %95 veya  $K=2$  olarak verilmişse standart belirsizlik  $a/2$  olarak hesaplanır. Kalibrasyon sertifikalarında verilen belirsizlik, sertifikalı referans malzemelerde verilen belirsizlikler normal dağılım olarak verilir.

Sertifika veya ürün spesifikasyonu güvenilirlik yüzdesi olmadan verilmişse (örneğin.  $25 \text{ ml} \pm 0.05 \text{ ml}$ )

Standart belirsizlik dikdörtgen dağılımla  $u(x)=a/\sqrt{3}$  olarak hesaplanır.

**Üçgen Dağılım:** Verilen değerlerin uç değerlerde olma olasılığı az ve ortalama değerde olma olasılığı yüksek olduğu belirtilmişse üçgen dağılım kullanılır. Standart belirsizlik üçgen dağılımla  $u(x)=a/\sqrt{6}$  olarak hesaplanır.

## EURACHEM YÖNTEMİ İLE BELİRSİZLİK HESAPLANMASI

EURACHEM yöntemine göre belirsizlik hesaplama süreci Belirsizliğin doğru hesaplanması için sistematik olarak adım adım hesaplanmalıdır.

EURACHEM rehberinde 6 adımda belirsizlik hesaplanması verilmiştir.

1 Adım: Ölçülen büyüklüğün tanımlanması. Ölçülen tüm büyüklükler ölçüm değeri ve ölçüm birimi ile birlikte yazılmalıdır.

2-Ölçülen büyüklüğe ait ve ona etki eden belirsizlik kaynakları belirlenmelidir.

3-Ölçülen büyüklüğün ve belirsizlik kaynaklarından gelen belirsizlikler belirlenmeli ve ölçülmelidir.

4-Tüm belirsizlikler ölçülen değerlerin dağılım tipine göre standart belirsizliğe dönüştürülmelidir.

5- Birleşik Belirsizlik hesaplanmalıdır.

6- Genişletilmiş Belirsizlik hesaplanmalı

7- Sonuç belirsizlikle birlikte anlamlı basamakta raporlanmalıdır.

1 Adım: Ölçülen büyüklüğün tanımlanması: Ölçülen tüm büyüklükler ölçüm değeri ve ölçüm birimi ile birlikte belirlenir.

Ölçülen büyüklük tartım, hacim, sıcaklık, fiziksel ölçümler, bu cihazlara ait kalibrasyon sonuçları sertifikalı referansların sertifika değerleri, belli saflıkta referans standart olarak kullanılan kimyasal maddeler. (Cihaz, personel, yapılan işlem ( standart hazırlama, numune hazırlama , laboratuvar belirsizliği tanım ve kavramları hatalıdır.)

2-Ölçülen büyüklüğe ait ve ona etki eden belirsizlik kaynakları belirlenmelidir.

Ölçülen büyüklüğe ait belirsizlik kaynakları incelenerek belirlenmeli ve /veya hesaplanmalıdır.

Ölçülen büyüklüğe ait belirsizlik kaynakları;

✓ Ölçüm cihazının kalibrasyonundan ( kalibrasyon sertifikasında verilen belirsizlik)

✓ Cihazın okunabilirliği veya çözünürlüğünden

- ✓ Ölçüme etki eden çevre koşullarından
- ✓ Ölçüm tekrarlanabilirliğinden

Örnek: Tartım 0.1 mg hassasiyetli kalibre edilmiş terazi  $u=0.12$   $k=2$

Kalibrasyon belirsizliği normal dağılımla verildiği için standart belirsizlik  $0.12/2= 0.06$  mg

Çözünürlük belirsizliği dikdörtgen dağılımla  $0.1/\sqrt{3}=0.029$  mg olarak hesaplanır.

Tekrarlanabilirlik arka arkaya belli sayıda tartım yapıp standart sapmasından hesaplanır.

### Örnek: Hacim:

20 °C de kalibre edilmiş 100 ml balonla hacim ölçümü belirsizliği kalibrasyon sonucu  $\pm 0.05$  ml,  $k=2$ , laboratuvar sıcaklık aralığı  $\pm 3$  °C

Kalibrasyon belirsizliği  $100 \pm 0.05$  ml,  $k=2$  verildiğinden normal dağılımla  $0.05/2=0.015$  ml

Sıcaktan gelen belirsizliği hesaplamak için sıcaklığı hacim genişmesine etki katsayısının belirlenmesi gerekir. Hassasiyet katsayısı deneysel olarak balon iki farklı sıcaklıkta su ile doldurulup tartarak aradaki farktan hesaplanabilir. Çeşitli sıvıların hacimsel genişleme katsayıları referans dokümanlardan bulunabilir.

Belirsizliğe etki eden faktörlerin belirsizliği

Önce etki faktörün hassasiyet katsayısı hesaplanır

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \quad c_i = \frac{\Delta V}{\Delta t * V} \quad u(V) = V * c_i * u(t)$$

	t (C)	V (ml)
1	40	100.42
2	20	100
	$\Delta t$	$\Delta V$
	20	0.42
$C_i$	0.00021	ml/ °C /ml

Laboratuvar sıcaklık  $\pm 3$  °C dikdörtgen dağılımla hesaba katılır.

$u(V)=100 \times 0.0021 \times 3=0.063$   $/\sqrt{3}=0.036$  ml olarak hesaplanır.

Tekrarlanabilirlik belirsizliği bir seri dolu-boş su tartımından hesaplanır. Tekrarlanabilirlik standart sapması 0.03 ml hesaplanmış olsun.

Bileşke belirsizlik üç belirsizliğin bileşkesi olarak aşağıda hesaplanmıştır.

$$u_v(c, T, t) = \sqrt{u(a)^2 + u(b)^2 + u(c)^2}$$



<b>Belirsizlik bileşeni</b>	<b>Değer(X)</b>	<b>Dağılım Tipi</b>	<b>Faktör</b>	<b>u(X)</b>
Kalibrasyon(±0.05 ml)	0.05	Dikdörtgen	1.73	0.029
Tekrarlanabilirlik ml	0.04	SD	1.00	0.040
Sıcaklık( 100x3x 2.1x10-4)	0.063	Dikdörtgen	1.73	0.036
<b>Birleşik Belirsizlik(ml)</b>				<b>0.061</b>

Saflığı bilinen standarttan standart çözelti hazırlanması belirsizlik hesaplanması.

## Belirsizlik Hesaplama Örnekler

- [Standart Çözelti Hazırlama](#)
- [Gravimetrik Nem Tayini](#)
- [Volumetrik Alkalinite Tayini](#)
- [Spektrometrik Cr +6 Analizi](#)
- [AAS ile Kadmiyum Analizi](#)
- [Aflatoksin Analizi](#)

### ➤ Standart Çözelti Hazırlama Belirsizlik Hesaplanması

Standart hazırlamada üç belirsizlik kaynağı vardır.

1-Kullanılan saf standardın safsızlık belirsizliği,

2-Tartım belirsizliği

3-Tamamlanan hacim belirsizliği

Örnek: %99.5 saflıkta Cd metalinden 1.0000 gr tartılarak 1000 ml ye tamamlanıp 1000 mg/L standart çözelti hazırlanmaktadır.

$$c_{Cd} = \frac{1000.m.P}{V} mg / L$$

1-Kullanılan saf standardın safsızlık belirsizliği,

Metal saflığı %99.5 olarak verildiğinden max. %100 olacağından aralığın yarısı alınıp dikdörtgen dağılımla hesaplanır.

<b>Belirsizlik bileşeni</b>	<b>Sertifika Değer(X)</b>	<b>Bel Tipi</b>	<b>Faktör</b>	<b>u(X)</b>
<b>Saflık</b> % 99.5 (100-99.5)/2	0.25	Dikdörtgen	1.73	<b>0.14</b>

**2-Tartım belirsizliği:** Terazı kalibrasyon sertifikasında belirtilen değer k=2 ve ±0.1 mg verilmiştir..

Standart belirsizlik 0.1 mg/2= 0.05 mg ve tartım farktan hesaplandığı için iki kere hesaba katılmalıdır.

<b>Tartım Belirsizliği</b>				
<b>Belirsizlik bileşeni</b>	<b>Değer(X)</b>	<b>Bel Tipi</b>	<b>Faktör</b>	<b>u(X)</b>
<b>Kalibrasyon(dara) mg</b>	0.1	Normal	2	0.050
<b>Kalibrasyon(Örnek) mg</b>	0.1	Normal	2	0.050
<b>Tekrarlanabilirlik mg</b>	0.05	SD	1	0.050
<b>Birleşik Belirsizlik (mg)</b>				<b>0.087</b>

**3- Tamamlanan hacim belirsizliği:** Üretici firma sertifika değeri ±0.5 ml verildiğinden dikdörtgen dağılımla 0.5/ 1.73 =0.029 ml olarak hesaplanır.

Sıcaklık : Laboratuvardaki sıcaklık değişimi ±3 °C olarak belirlenmiştir. Başka bir bilgi olmadığından dikdörtgen dağılımla hesaplanır.

Bileşik belirsizlik aşağıda tabloda hesaplanmıştır.

#### **1000 ml Balon**

<b>Belirsizlik bileşeni</b>	<b>Sertifika Değer(X)</b>	<b>Dağılım Tipi</b>	<b>Faktör</b>	<b>u(X)</b>
Kalibrasyon(+/-0.5 ml)	0.5	Dikdörtgen	1.73	0.289
Tekrarlanabilirlik (ml)	0.8	SD	1.00	0.800
Sıcaklık( 1000x3x 2.1x10-4) (ml)	0.63	Dikdörtgen	1.73	0.364
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>				<b>0.925</b>

Hazırlanan standart çözelti aşağıdaki rölatif belirsizlik hesaplama formülüne göre hesaplanır.

$$u(y) = y \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{b}\right)^2}$$

<b>Parametre</b>	<b>Değer(X)</b>	<b>u(x)</b>	<b>u(x)/X</b>
Metal Tartımı ( mg)	1000	0.087	0.00009
Metal Saflığı %	100	0.145	0.0014
Çözelti ( ml)	1000	0.925	0.0009

Rölatif Bileşik Belirsizlik			0.00172
Ölçüm sonucu(mg/L)	1000		
Standart Bileşik Belirsizlik (mg/L)		1.718	
Genişletilmiş Belirsizlik( k=2)		<b>3.4</b>	
Rölatif Belirsizlik (%)		0.34	

### ➤ Gravimetrik tayin belirsizlik hesaplaması

Gravimetrik yöntem bir çok tayin veya analizde kullanılan temel yöntemlerden biridir. Örnek olarak nem tayini, kül tayini, yağlı tohumlarda yağ tayini, atık sularda yağ-gres, askıda madde tayini, gravimetrik yöntemle sülfat tayini analizi örnekleri verilebilir.

Gravimetrik yöntemin temel prensibi tartılarak veya hacim olarak alınan örnekte kurutma, yakarak kül etme, süzme veya ekstraksiyonla yağı ayırıp tartarak sonucun % veya g/ L olarak hesaplanması prensibine dayanır.

#### Örnek-1 Gıdalarda nem tayini:

Yaklaşık 5 g gıda örneği 0.1 mg hassasiyetli terzide tartılıp 105 C de sabit tartıma kadar kurutulup tartılarak % nem hesaplanmaktadır.

$$\% Nem = \frac{W_1 - W_2}{W_1} 100$$

W1: İlk tartım (g)

W2: Son tartım (g)

#### Belirsizlik Kaynakları

1-İlk tartım belirsizliği

2- Son tarım belirsizliği

3-Kurutma sıcaklığı etkisi belirsizliği

4-Kurutma Süresi belirsizliği

5- Örnek homojenliği belirsizliği

6- Kurutma işlemi tekrarlanabilirliği belirsizliği

1-İlk ve son tartım belirsizliği

Terazi kalibrasyon sertifikasında belirtilen değer % 95 güven aralığında ±0.1 mg olarak verilmiştir..

Standart belirsizlik  $0.1 \text{ mg}/2 = 0.05 \text{ mg}$  ve tartım farktan hesaplandığı için iki kere hesaba katılmalıdır.

W1,W2 Tartım Belirsizliği

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	$u(X)$
Kalibrasyon (Dara tartım ) mg	0.1	Normal	2	0.050
Kalibrasyon (Örnek tartım) mg	0.1	Normal	2	0.050
Birleşik Belirsizlik(mg)				0.071

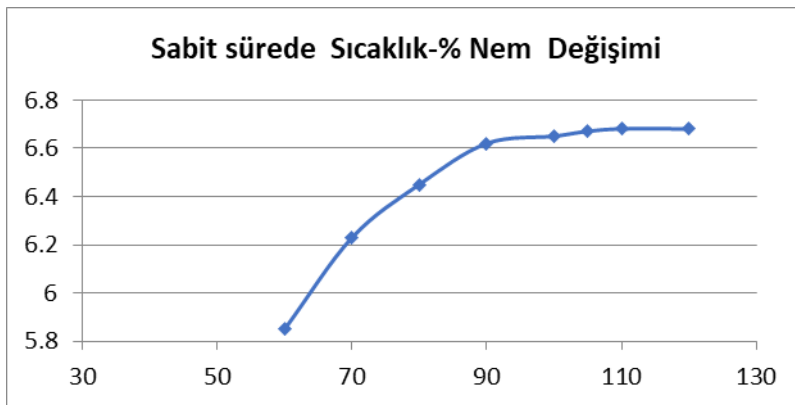
Tartım farkı (W1-W2) Belirsizliği aşağıda hesaplanmıştır.

u(W1)	0.071
u(W2)	0.071
u(W1-W2) mg	0.10

**3- Kurutma sıcaklığı etkisi belirsizliği:** Kurutma sıcaklığı ikinci tartım sonucuna dolaylı olarak etki edeceğinden sıcaklıktan gelen hassasiyet katsayısını aşağıdaki formüle göre ölçülüp hesaplanması gerekir. Önek sabit tartıma kadar kurutulduğunda sıcaklığın hassasiyet katsayısı sıfır olacaktır

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial t} \quad u(m) = c_i * u(t)$$

Süreyi sabit tartım süresinden daha kısa sürede sabit tutup artan sıcaklıklarda kurutma yapılırsa aşağıdaki şekilde bir eğri elde edilecektir. 105 °C altında bir sıcaklıkta kurutma yapıldığında örneğin 70°C kurutma yapıldığında süreyi uzatarak veya vakum altında kurutma yaparak kurutma sağlanabilir. Aşağıdaki grafikten görüleceği gibi 105 °C sıcaklıkta sıcaklık hassasiyet katsayısı sıfır olmaktadır. Sıcaklık belirsizliği nem sonucuna etki etmektedir.



**NOT:** Gravimetrik tayin yapan laboratuvarın çoğunluğu etüv ve kül fırını sıcaklığını yanlış olarak belirsizlik bütçesine yanlış yöntemle ( rölatif belirsizlik hesaplayarak katmakta, denetçilerle sıcaklık belirsizliğini bütçeye katmayan laboratuvarlar için majör uygunsuzluk yazmaktadır.)

5- Örnek homojenliği belirsizliği deneysel tekrarlanabilirlik çalışması içinde hesaplanmıştır. Metot validasyonunda yapılan tekrarlanabilirlik çalışması sonucu %RSD % 2.26 olarak hesaplanmıştır. Rutin nem tayininde iki paralel örnek alınıp sonuçların ortalaması alınarak hesaplanmaktadır. Belirsizlik ortalamasının standart sapması alınarak ( %RSD/ karekök 2 ) hesaplanır.

%RSD	2.26
%u n=2 tayin ortalaması için	1.59

NOT:Tekrarlanabilirlikten gelen belirsizlik hesabında yaygın olarak yapılan hata belirsizliği hesaplarken validasyon yapılırken standart sapma hesaplamak için yapılan tekrar sayısına, tek kişi 10 tekrar yapmışsa karekök 10 , iki kişi yapmışsa karekök 20 ve karekök toplam analiz sayısına 50, 70 gibi sayılara bölmektedir. Ortalamanın standart sapması rutin analiz sırasında ortalama alınarak raporlanan tekrar sayısı olmalıdır. (Standart belirsizlik iki tekrar sonucu ortalaması alındığında karekök ikiye bölünerek hesaplanmalıdır.)

### ➤ Volumetrik Analizler Belirsizlik Hesaplanması

Örnek: Sularda alkalinite tayini

20 ml örnek alınıp faktörü belirlenmiş 0.1 N HCL ile titre edilerek CaCO<sub>3</sub> cinsinden alkalinite hesaplanmaktadır.

20 ml örnek A kalite pipetle ölçülmektedir. ( 20 ±0.02 ml)

Titrasyon için kalibreli dijital büret kullanılmaktadır. Kalibrasyon belirsizliği 50 ±0.05 ml

Hesaplama Formülü:

$$CaCO_3 mg / L = \frac{V * N * 50000}{V_n}$$

V= 0.1 N HCL sarfiyatı ml

Vn= Alınan Örnek miktarı, ml

N = HCL çözeltisinin normalitesi

Belirsizlik Kaynakları:

1- Örnek Hacmi Vn (ml)

2-HCL konsantrasyonu Belirsizliği (0.02 mol/L)

3-HCL sarfiyat hacmi V( V<sub>ö</sub>-V<sub>0</sub> örnek-Blank sarfiyatı )

4-Deneysel tekrarlanabilirlik belirsizliği

### 1- Örnek Hacmi Vn (ml)

A kalite 20 ml pipet belirsizliği  $\pm 0.02$  ml verildiğinden standart belirsizlik dikdörtgen dağılımla hesaplanır.

Laboratuvar sıcaklığı hacim ölçümüne etki belirsizliği suyun genleşme katsayısı ( hassasiyet katsayısı) ile aşağıdaki şekilde hesaplanır.

Laboratuvar sıcaklık değişim aralığı  $\pm 3$  °C olarak hesaplanmıştır. Dikdörtgen dağılımla belirsizlik hesaplanır.

$$u(V) = V * c_i * u(t)$$

#### 20 ml Pipet

<b>Belirsizlik bileşeni</b>	<b>Değer(X)</b>	<b>Dağılım Tipi</b>	<b>Faktör</b>	<b>u(X)</b>
Kalibrasyon(+/-0.02 ml)	0.02	Dikdörtgen	1.73	0.012
Sıcaklık( 20x3x 2.1x10-4) ml	0.013	Dikdörtgen	1.73	0.007
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>				<b>0.014</b>

### 2-HCL konsantrasyonu Belirsizliği (N)

HCL konsantrasyonu Belirsizliği Hesaplaması bölüm sonunda verilmiştir.

0.02 Mol/L HCL belirsizliği standart belirsizlik olarak 0.0002 mol/L bulunmuştur.

### 3-HCL sarfiyat hacmi V( Vö-V0 örnek-Blank sarfiyatı )

#### 3a-Örnek Sarfiyat Hacim Belirsizliği

##### Dijital Büret Belirsizliği (V) 25 ml

<b>Belirsizlik bileşeni</b>	<b>Değer(X)</b>	<b>Dağılım Tipi</b>	<b>Faktör</b>	<b>u(X)</b>
Kalibrasyon(+/-0.01 ml)	0.01	Normal	2.00	0.005
Sıcaklık( 12x3x 2.1x10-4= 0.012ml)	0.008	Dikdörtgen	1.73	0.004
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>				<b>0.0066</b>

### 3b- Blank Sarfiyat Hacim Belirsizliği

##### Dijital Büret Belirsizliği (V) 25 ml

<b>Belirsizlik bileşeni</b>	<b>Değer(X)</b>	<b>Dağılım Tipi</b>	<b>Faktör</b>	<b>u(X)</b>
-----------------------------	-----------------	---------------------	---------------	-------------

Kalibrasyon( $\pm 0.02$ ml)	0.02	Normal	2.00	0.010
Sıcaklık( $0.3 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}$ )	0.000	Dikdörtgen	1.73	0.000
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>				<b>0.010</b>

V-V0 Belirsizliği

V Bel. (ml)	0.007
V0 Bel. (ml)	0.010
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>	<b>0.012</b>

#### 4- Titrasyon Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

Titrasyon tekrarlanabilirlik % 2 olarak hesaplanmıştır.

Rutin analizlerde 2 titrasyon sonucu ortalaması alınarak sonuçlar raporlanır..

% RSD	2
%U n=2 tekrar için	<b>1.41</b>

Birleşik Belirsizlik Hesaplanması				
Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X	% Bileşen
Örnek Hacmi (ml)	100	0.038	0.00038	0.1
HCL Konsantrasyon (mol/L)	0.020	0.00019	0.00940	30.6
HCL Sarfiyat (ml)	12	0.007	0.0006	0.11
DeneySEL tekrarlanabilirlik belirsizliği %	100	1.414	0.014	69.2
<i>Rölatif Bileşik Belirsizlik</i>			0.017	100.0
<i>Ölçüm sonucu( mgCaCO<sub>3</sub>/L)</i>	120			
Standart Bileşik Belirsizlik		2.04		
Genişletilmiş Belirsizlik( k=2)		4.08		
Rölatif Belirsizlik (%)		3.4		

Raporlama k=2 % 95 güven aralığında  $120 \pm 4$

Belirsizlik hesaplama formülü  $X \pm 0.034X$

X: Analiz sonucu mg CaCO<sub>3</sub> /L Analiz sonuçları tam sayıya olarak raporlanır.

#### EK- HCL konsantrasyonu Belirsizliği Hesaplanması

Hazırlanan 0.02 N HCL konsantrasyonu faktör tayini Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile yapılmaktadır.

0.025 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hazırlanması ve Belirsizlik hesabı

% 99.5 saflıkta Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ten 0.1 mg hassasiyetli terazide yaklaşık 2.65 g alınıp 1000 ml ye tamamlanır.

1-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> saflık Belirsizliği

2-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tartım Belirsizliği

3- Hacim belirsizliği

1-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 'nin saflığı belirsizliği

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> saflığı %99.5 olarak verilmiştir. Dikdörtgen dağılımla aşağıda hesaplanmıştır.

<i>Belirsizlik bileşeni</i>	<i>Değer(X)</i>	<i>Dağılım Tipi</i>	<i>Faktör</i>	<i>u(X)</i>
Saflık ( 100-99.5)/2	0.25	Dikdörtgen	1.73	<b>0.14</b>

2-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tartım belirsizliği

<i>Belirsizlik bileşeni</i>	<i>Değer(X)</i>	<i>Dağılım Tipi</i>	<i>Faktör</i>	<i>u(X)</i>
Kalibrasyon ±0.1 (Dara)	0.1	Normal	2	0.050
Kalibrasyon ±0.1 (Örnek)	0.1	Normal	2	0.050
<b>Birleşik Belirsizlik(mg)</b>				<b>0.071</b>

3-Hacim Belirsizliği( 1000 ml balon)

Üretici firma sertifika değeri ±0.5 ml verildiğinden dikdörtgen dağılımla hesaplanır.

**1000 ml Balon**

<i>Belirsizlik bileşeni</i>	<i>Değer(X)</i>	<i>Dağılım Tipi</i>	<i>Faktör</i>	<i>u(X)</i>
Kalibrasyon(+/-0.5 ml)	0.5	Dikdörtgen	1.73	0.289
Sıcaklık( 1000x3x 2.1x10 <sup>-4</sup> )	0.630	Dikdörtgen	1.73	0.364
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>				<b>0.46</b>

0.025 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Belirsizlik Bütçesi

0.025 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Belirsizlik Hesaplanması				
Parametre	<i>Değer(X)</i>	<i>u(x)</i>	<i>u(x)/X</i>	% Index
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mg)	2650	0.071	0.00003	0.0
Saflık ( %99.5)	100	0.145	0.00145	90.6
Çözelti Hacim (ml)( ml)	1000	0.46	0.00046	9.4
<i>Rölatif Bileşik Belirsizlik</i>			0.00152	100.0
<i>Ölçüm sonucu(mol/L)</i>	0.025			



Standart Bileşik Belirsizlik		0.00004		
Geniştirilmiş Belirsizlik( k=2)		0.00008		2.30513E-06

X

Raporlama k=2 % 95 güven aralığında	0.025±0.0001
-------------------------------------	--------------

#### HCL Faktör Tayini Belirsizlik Kaynakları

$$c(\text{HCl}) = \frac{2mV_1}{53,00(V_2 - V_3)}$$

- 1- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Konsantrasyon Belirsizliği
- 2- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Hacim Belirsizliği (V1)
- 3- HCL sarfiyat Hacim belirsizliği (V2)
- 4- Blank sarfiyat hacim belirsizliği (V3)
- 5- Titrasyon Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

#### 1- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Konsantrasyon Belirsizliği

0.025 mol/ L k=2 için	0.00008
Standart Bel.	0.00004

#### 2- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Hacim Belirsizliği

##### Dijital Büret Belirsizliği

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Kalibrasyon( ±0.02 ml)	0.02	Normal	2.00	0.010
Sıcaklık( 25x3x 2.1x10 <sup>-4</sup> )	0.016	Dikdörtgen	1.73	0.009
<b>Birleşik Belirsizlik</b>				<b>0.014</b>

#### 3- HCL sarfiyat Hacim belirsizliği

##### Dijital Büret Belirsizliği (V2)

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Kalibrasyon( ±0.02 ml)	0.02	Normal	2.00	0.010
Sıcaklık( 25x3x 2.1x10 <sup>-4</sup> )	0.016	Dikdörtgen	1.73	0.009
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>				<b>0.014</b>

#### 4- Blank için HCL sarfiyat Hacim belirsizliği

##### Dijital Büret Belirsizliği (V3)

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Kalibrasyon( ±0.02 ml)	0.02	Normal	2.00	0.010
Sıcaklık( 0.3x3x 2.1x10-4)	0.000	Dikdörtgen	1.73	0.000
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>				<b>0.010</b>

##### V2-V3 Belirsizliği

V2 Bel. (ml)	0.014
V3 Bel. (ml)	0.010
<b>Birleşik Belirsizlik (ml)</b>	<b>0.017</b>

#### 5- Titrasyon Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

Titrasyon tekrarlanabilirlik % 1.6 olarak hesaplanmıştır.

Faktör tayini 3 titrasyon sonucu ortalamasından hesaplanır.

% RSD	1.6
%U n=2 tekrar için	<b>0.92</b>

0.025 M HCL Belirsizlik Hesaplanması				
Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X	% Index
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Faktör (0.025 mol/L)	0.025	0.00004	0.00152	2.6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Hacim ( 25 ml)	25	0.014	0.00054	0.3
HCL Sarfiyat Hacim (V2-V3)	24.7	0.017	0.00068	0.5
Tekrarlanabilirlik Bel. %	100	0.92	0.00924	96.5
<b>Rölatif Bileşik Belirsizlik</b>			0.00940	100.0
<b>Öçüm sonucu(mol/L)</b>	0.020			
Standart Bileşik Belirsizlik		0.00019		
Genişletilmiş Belirsizlik( k=2)		0.00038		8.83948E-05

#### ➤ Spektrometik Analiz Belirsizlik Hesaplaması

Örnek: UV Spektrometrik yöntemle sularda Krom +6 analizi

25 ml numune alınıp renklendirme yapıldıktan sonra 50 ml ye tamamlanır. Kalibrasyon doğrusundan Cr +6 miktarı hesaplanır.

Belirsizlik Kaynakları.

1-Kalibrasyon Standart Belirsizliği

2-Alinan Ve Tamamlanan Örnek Hacim Belirsizliği

3-Kalibrasyon Belirsizliği

4-Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

1-Kalibrasyon Standart Belirsizliği

Kalibrasyon için sertifikalı 1000 mg/L standart kullanılmaktadır. Bu standart ile dört kalibrasyon standardı hazırlanarak kalibrasyon doğrusu oluşturulmaktadır.

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Krom +6 Standart Bel.(1000±2 mg/L k=2)	2	Normal	2	1.0

2-Alinan Ve Tamamlanan Örnek Hacim Belirsizliği

A kalite 20 ml pipet ve 50 ml Balon kullanılmaktadır.

Pipet toleransı 20±0.02 ml balon toleransı 50±0.05 ml olarak verilmiştir. Hacim belirsizlikleri dikdörtgen dağılımla hesaplanmıştır.

2a. Örnek hacim Belirsizliği (20 ml Pipet)

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Kalibrasyon ( ±20.02 ml)	0.02	Dikdörtgen	1.73	0.01
Sıcaklık( 20x3x 2.1x10 <sup>-4</sup> )	0.13	Dikdörtgen	1.73	0.07
Birleşik Belirsizlik				0.074

2b. Tamamlanan hacim Belirsizliği (50 ml Balon)

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Kalibrasyon ( 50±0.05 ml)	0.02	Dikdörtgen	1.73	0.0116
Sıcaklık( 50x3x 2.1x10 <sup>-4</sup> )	0.032	Dikdörtgen	1.73	0.0182
Birleşik Belirsizlik				0.022

3-Kalibrasyon Belirsizliği

Kalibrasyon standartları ve absorbans okumalarından aşağıda hesaplanmıştır.

	C	Abs.
S1	0.01	0.024
S2	0.05	0.125
S3	0.1	0.245
S4	0.15	0.365
S5	0.2	0.502
Örnek		0.185

Linear Fit:  $y=a+bx$

Coefficient Data:

a = -0.002

b = 2.492

S 0.0026

Kalibrasyon doğrusundan okunan konsantrasyon belirsizliği aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

$$U(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$$

S: Residual Standart Sapma ( kalibrasyon eğrisinden S)

B<sub>1</sub>: Eğim

p: Örnek ölçümü için okuma sayısı

n: Kalibrasyon için yapılan ölçüm sayısı

c<sub>0</sub>:Tayin edilen çözeltili derişimi

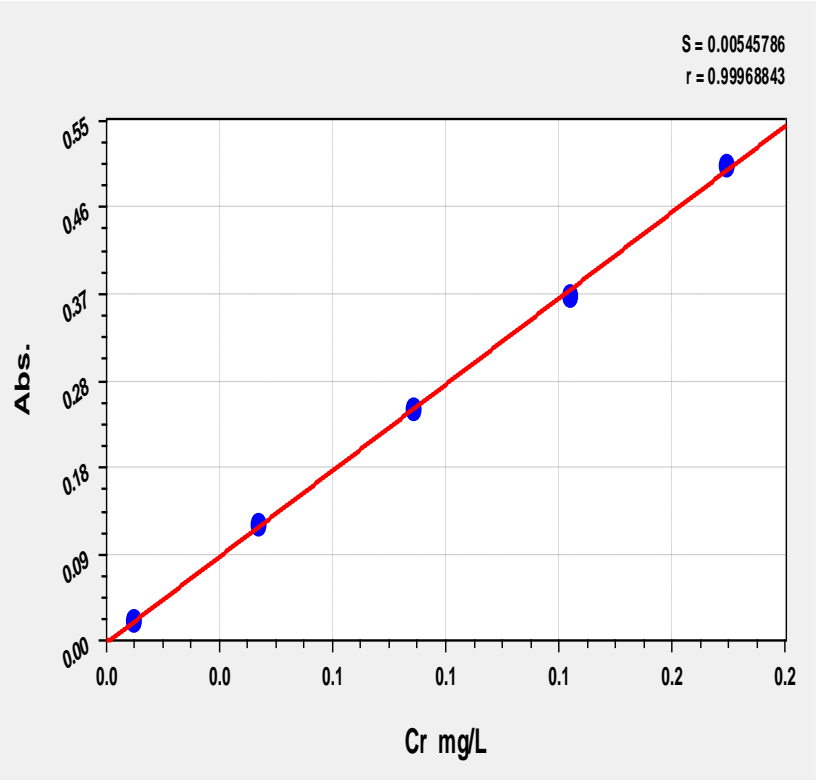
c :farklı kalibrasyon standartlarının ortalaması

NOT: Kalibrasyon grafiği CurveExpert.1.4 programı ile hesaplanmıştır. Residual Standart Sapma Grafik program tarafından hesaplanmıştır.

	mg/L	ABS	x(Ci)	(ci-Cort)
S1	0.01	0.024	0.010	-0.0916
S2	0.05	0.125	0.051	-0.0510
S3	0.10	0.245	0.099	-0.0029
S4	0.15	0.365	0.147	0.0453
S5	0.2	0.502	0.202	0.1002

Cort	0.102		Sxx	0.023
------	-------	--	-----	-------

S	0.0026
B1	2.492
p	2
n	5
Co	0.500
Cort	0.102
Sxx	0.02
(C0-Cort)*2	6.859
1/p	0.500
1/n	0.200
1/p+1/n+(C0-Cort)/Sxx	2.749
S/B1	0.00
U(Co)	0.00287
%u	0.57



NOT: Kalibrasyon doğrusundan sonuç elde edilirken doğrunun % 25 ten yukarı kısmı kullanılmalıdır. Doğrunun kullanılan bölgesi hesaplanan sonuca önemli oranda etki eder. Örnek olarak Aşağıda farklı konsantrasyonlar için % belirsizlik hesaplanmıştır.

C (mg/L)	%U
0.02	5.2
0.05	1.9
0.1	0.87
0.15	0.57

#### 4-Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik standart sapmasından hesaplanmıştır. Rutin analizlerde iki sonuç ortalaması alınarak raporlanmaktadır.

#### 4. Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

Deneysel tekrarlanabilirlik belirsizliği	%RSD	%u n=2
Düşük Konsantrasyon % RSD n=2	3.84	2.72

## Bileşik Belirsizlik Bütçesi

Birleşik Belirsizlik Hesaplanması				
Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X	% İndex
Stok Çözelti ( mg/L)	1000	1.00	0.0010	0.1
Örnek Hacim 20 ml	20	0.014	0.0007	0.1
Örnek Hacim 50 ml	50	0.022	0.0004	0.0
Kalibrasyon Belirsizliği %	100	0.574	0.0057	4.3
Tekrarlanabilirlik %	100	2.716	0.027	95.5
Rölatif Bileşik Belirsizlik			0.028	100.0
Ölçüm sonucu(mg/L)	0.463			
Standart Bileşik Belirsizlik		0.0129		
Genişletilmiş Belirsizlik( k=2)		0.026		
Rölatif Belirsizlik (%)		5.6		

Raporlama k=2 % 95 güven aralığında 0.46±0.03

Belirsizlik hesaplama formülü  $X \pm 0.056X$

X: Analiz sonucu mg/L

Sonuçlar 2 ppm altında iki ondalık basamakla 2-20 ppm aralığında tek ondalık basamakla 20 ppm den yüksek sonuçlar tam sayıya yuvarlanarak raporlanır.

C ppm	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	20
U(X)	0.006	0.01	0.03	0.06	0.1	0.3	0.6	1

### ➤ AAS ile Kadmiyum Analizi

Metot : Yaklaşık 2 g gıda örneği 0.1 mg hassasiyetli terazide tartılıp mikrodalga cihazında çözüldükten sonra 50 ml hacme tamamlanıp AAS cihazında analiz edilerek sonuç aşağıdaki formüle göre hesaplanıp raporlanmaktadır.

Hesaplama Formülü:

$$m(\text{mg / kg}) = \frac{C * V}{m * 1000}$$

C. AAS okunan konsantrasyon

V: Örnek hacmi 50 ml

m: Örnek tartımı , yaklaşık 2 g

### Belirsizlik Kaynakları

1. Stok Çözelti belirsizliği
2. Örnek tartım belirsizliği
3. Örnek hacmi belirsizliği
4. Kalibrasyon belirsizliği
5. Tekrarlanabilirlik

#### 1-Stok Çözelti belirsizliği

Cd Stok Çözelti derişimi % 95 güvenilirlik düzeyinde  $1000 \pm 2$  ppm olarak verilmiştir. Standart belirsizlik normal dağılımla hesaplanmıştır.

Stok Standart Belirsizliği				
Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Standart Sertifika $1000 \pm 2$ ppm	2	Normal	2	1.000

#### 2. Örnek tartım belirsizliği

Terazi belirsizliği % 95 güvenilirlik düzeyinde  $\pm 0.08$  mg olarak verilmiştir. Standart belirsizlik dara ve örnek tartımı için normal dağılımla hesaplanmıştır.

Tartım Belirsizliği				
Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Kalibrasyon(dara)	0.08	Normal	2	0.040
Kalibrasyon(Örnek)	0.08	Normal	2	0.040
Birleşik Belirsizlik				0.057

#### 3. Örnek hacmi belirsizliği

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Kalibrasyon ( $\pm 0.05$ ml)	0.05	Dikdörtgen	1.73	0.029
Sıcaklık( $50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3$ )	0.032	Dikdörtgen	1.73	0.018
Birleşik Belirsizlik				0.034

#### 4. Kalibrasyon belirsizliği

Kalibrasyon doğrusundan okunan konsantrasyon belirsizliği aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

$$\text{Bel } U(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$$

S: Residual Standart Sapma ( kalibrasyon eğrisinden S)

B<sub>1</sub>: Eğim

p: Örnek ölçümü için okuma sayısı

n: Kalibrasyon için yapılan ölçüm sayısı

c<sub>0</sub>:Tayin edilen çözelti derişimi

c :farklı kalibrasyon standartlarının ortalaması

NOT: Kalibrasyon grafiği CurveExpert.1.4 programı ile hesaplanmıştır. Residual Standart Sapma Grafik program tarafından hesaplanmıştır.

Standard(ppb)	1	2
10	0.064	0.064
20	0.126	0.127
40	0.253	0.254
60	0.381	0.381
80	0.509	0.507

Örnek Abs.	C <sub>0</sub>
0.245	38.339
0.252	39.434
Ortalama ppb	38.89

Kalibrasyon doğrusu verileri

Linear Fit: $y=a+bx$	
Coefficient Data:	
a =	-0.00007
b =	0.00639
S	0.00290

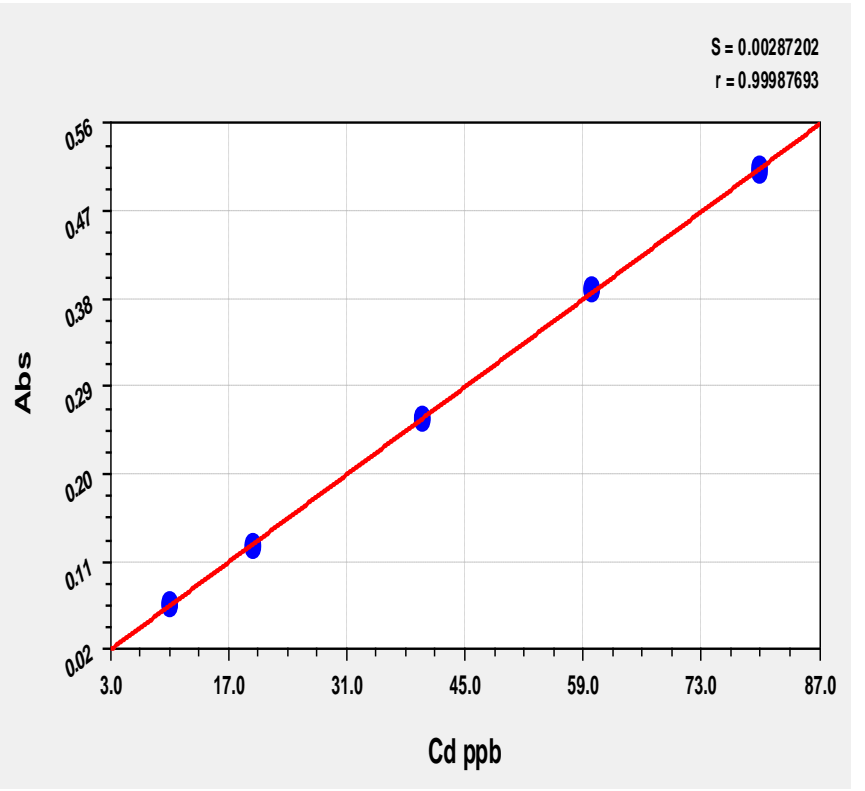
Standart(ppb)	Abs	x(Ci)	(ci-Cort)
10	0.064	9.98	-18.02
10	0.066	10.34	-17.66
20	0.124	19.41	-8.59
20	0.127	19.88	-8.12
40	0.257	40.22	12.22
40	0.254	39.74	11.74



60	0.385	60.24	32.24
60	0.388	60.71	32.71
80	0.512	80.11	52.11
80	0.507	79.35	51.35
28.00		Sxx	8526

S	0.0029
B1	0.00639
p	2
n	10
Co	38.89
Cort	28.00
Sxx	8525.65
(C0-Cort)*2	0.014
1/p	0.500
1/n	0.100
1/p+1/n+(C0-Cort)/Sxx	0.784
S/B1	0.45
U(Co)	0.355

%U	0.91
----	------



NOT: Kalibrasyon doğrusundan sonuç elde edilirken doğrunun % 25 ten yukarı kısmı kullanılmalıdır. Doğrunun kullanılan bölgesi hesaplanan sonuca önemli oranda etki eder. Örnek olarak Aşağıda farklı konsantrasyonlar için % belirsizlik hesaplanmıştır.

C (mg/L)	%U
20	1.77
30	1.17
40	0.89
60	0.64

#### 5. Tekrarlanabilirlik

##### 5. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik % RSD	1.67
%U (n=2 paralel)	1.184

Birleşik Belirsizlik Hesaplanması				
Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X	% İndex
Stok Çözelti ( mg/L)	1000	1.00	0.0010	0.36
Örnek Tartımı (mg)	2000	0.06	0.00003	0.00
Örnek Hacmi ( ml)	100	0.03	0.0003	0.04
Kalibrasyon Eğrisi(ppb)	38.89	0.45	0.0117	49.1
Tekrarlanabilirlik %	100	1.184	0.0118	50.5
<i>Rölatif Bileşik Belirsizlik</i>			0.017	100.0
<i>Ölçüm sonucu(mg/kg)</i>	1.9443			
Standart Bileşik Belirsizlik		0.0324		
Genişletilmiş Belirsizlik( k=2)		0.0648		
Rölatif Belirsizlik (%)		3.33		

Raporlama k=2 % 95 güven aralığında 1.94±0.07

Belirsizlik hesaplama formülü  $X \pm 0.033X$

X: Kadmiyum miktarı mg/Kg

C mg/kg	0.8	1	2	3	5	20	25	20
U(X)	0.031	0.04	0.08	0.12	0.2	0.8	1.0	1

Sonuçlar 2 mg/kg altında iki ondalık basamakla 2-25 mg/kg aralığında tek ondalık basamakla 25 mg/kg dan yüksek sonuçlar tam sayıya yuvarlanarak raporlanır.

### ➤ Fındıkta Aflatoksin Analizi

Metot: Yaklaşık 50 g homojen fındık örneği 0.01 g hassasiyetli terazide tartılıp 300 ml solventle ekstarksiyondan sonra 10 ml alınıp temizleme kolonundan geçirilip 2 ml ye alınmaktadır. HPLC cihazda kalibrasyon doğrusundan aflatoksin miktarı hesaplanmaktadır.

Hesaplama Formülü:

$$m(\text{ng} / \text{g}) = \frac{C_0 \cdot V}{W * F}$$

W : Örnek tartımı ( 50 g)

C<sub>0</sub> Kalibrasyon doğrusundan okunan ppb

Örnek Hacmi (ml)

F Derişim faktörü

### Belirsizlik Kaynakları

1-Aflatoksin Standart Belirsizliği (mg/ml)

Belirsizlik Rehber-2018

Sayfa : 25 / 36

2-Örnek Tartımı Belirsizliği (g )

3-Örnek Çözelti Hacmi(ml)

4-Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

5-Geri kazanım Belirsizliği

6-Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği

1-Aflatoksin Standart Belirsizliği (mg/ml)

Aflatoksin Standart belirsizliği % 95 güven aralığında  $100 \pm 2$  mg/L olarak verilmiştir.

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(X)
Standart Sertifika Bel. ( $\pm 2$ mg/L)	2	Normal	2	1

2-Örnek Tartımı Belirsizliği (g )

Tartım Belirsizliği	Değer(X)	Dağılım	Faktör	u(X)
Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım	Faktör	u(X)
Kalibrasyon, örnek(g)	0.01	Normal	2	0.004
<b>Birleşik Belirsizlik</b>				<b>0.004</b>

3-Örnek Çözelti Hacmi(ml)

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım	Faktör	u(X)
250 ml mezür				
Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım	Faktör	u(X)
Kalibrasyon $\pm 0.5$ ml	0.5	Normal	2	0.25
Sıcaklık(300X2.1X10-4x6)	0.252	Dikdörtgen	1.73	0.15
<b>Birleşik Belirsizlik</b>				<b>0.29</b>

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım	Faktör	u(X)
10 ml pipet				
Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım	Faktör	u(X)
Kalibrasyon $\pm 0.02$ ml	0.020	Normal	1	0.0200
Sıcaklık(10X2.1X10-4x6)	0.006	Dikdörtgen	1.73	0.0036
<b>Birleşik Belirsizlik</b>				<b>0.0203</b>

Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım	Faktör	u(X)
2 ml enjektör				
Belirsizlik bileşeni	Değer(X)	Dağılım	Faktör	u(X)
Kalibrasyon $\pm 0.005$	0.005	Normal	1	0.0050
Sıcaklık(2x3X2.1X10-4)	0.001	Dikdörtgen	1.73	0.0007
<b>Birleşik Belirsizlik</b>				<b>0.0051</b>

#### 4-Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

##### 4-Tekrarlanabilirlik Belirsizliği ( Lab. içi tekrar retilebilirlik)

Tekrarlanabilirlik 2 ppb için	G2	G1	B2	B1
% RSD	12.7	14.8	11.7	12.9
%u n=2 analiz ortalaması	9.01	10.44	8.29	9.12

Tekrarlanabilirlik 5 ppb için	G2	G1	B2	B1
% RSD	7.9	7.0	7.0	8.7
%u n=2 analiz ortalaması	5.58	4.95	4.95	6.17

#### 5-Geri kazanım Belirsizliği

Geri kazanım belirsizliği 2 ve 10 ppb için 10 tekrar sonucundan hesaplanmıştır.

Geri Kazanım Belirsizliği ( GK Düzeltmeli)	0,5 ppb	2 ppb	0,5ppb	2 ppb
Tekrarlanabilirlik ( B1 2 ppb)	G2	G1	B2	B1
Geri kazanım ( %R) n=10	80.8	88.4	98.3	92.4
% RSD	8.8	6.1	5.3	5.2
%u	2.8	1.9	1.7	1.6
	2 ppb	10 ppb	2 ppb	10 ppb
Tekrarlanabilirlik (B1 10 ppb)	G2	G1	B2	B1
Geri kazanım ( %R) n=10	75.7	94.5	101.7	96.7
% RSD	6.3	5.3	3.8	8.0
%u	2.0	1.7	1.2	2.5

Geri Kazanım Belirsizliği ( GK Düzeltmesiz)	0,5 ppb	2 ppb	0,5ppb	2 ppb
Tekrarlanabilirlik ( B1 2 ppb)	G2	G1	B2	B1
Geri kazanım ( %R) n=10	80.8	88.4	98.3	92.4
% RSD	8.81	6.06	5.35	5.15
%u	10.0	6.1	1.9	4.1

	2 ppb	10 ppb	2 ppb	10 ppb
Tekrarlanabilirlik (B1 10 ppb)	G2	G1	B2	B1
Geri kazanım ( %R) n=10	75.7	94.5	101.7	96.7
% RSD	6.3	5.3	3.8	8.0
%u	12.3	3.2	1.5	3.0

Geri kazanım değerlendirilmesi ve belirsizlik hesaplaması aşağıdaki formüllere göre yapılmıştır.

t test sonucuna göre: 
$$t = \frac{|1 - R_m|}{u(R_m)}$$

t < t<sub>crt</sub> düzeltme yapılmadıysa 
$$u(R)'' = \frac{t_{crt} \times u(R_m)}{1.96}$$

t > t<sub>crt</sub> Düzeltme yapıldıysa 
$$u(R) = u(R)$$

t > t<sub>crt</sub> Düzeltme yapılmadıysa 
$$u(R) = \sqrt{\left(\frac{1 - R}{k}\right)^2 + u(R)^2}$$

%R	0,5 ppb	2 ppb	0,5ppb	2 ppb
<b>ORT %R</b>	<b>80.8</b>	<b>88.4</b>	<b>98.3</b>	<b>92.4</b>
<b>ORT %RSD</b>	8.8	6.1	5.3	5.2
n=	10	10	10	10
t-test	6.89	6.05	1.00	4.65
t-crt	2.26	2.26	2.26	2.26

Yorum	??	??	UYGUN	??
-------	----	----	-------	----

	2 ppb	10 ppb	2 ppb	10 ppb
<b>ORT %R</b>	<b>75.7</b>	<b>94.5</b>	<b>101.7</b>	<b>96.7</b>
<b>ORT %RSD</b>	6.3	5.3	3.8	8.0
n=	10	10	10	10
t-test	12.29	3.34	-1.44	1.30
t-crt	2.26	2.26	2.26	2.26
Yorum	??	??	UYGUN	UYGUN

## 6-Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği

Kalibrasyon doğrusundan okunan konsantrasyon belirsizliği aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

$$U(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$$

S: Residual Standart Sapma ( kalibrasyon eğrisinden S)

B<sub>1</sub>: Eğim

p: Örnek ölçümü için okuma sayısı

n: Kalibrasyon için yapılan ölçüm sayısı

c<sub>0</sub>:Tayin edilen çözelti derişimi

c :farklı kalibrasyon standartlarının ortalaması

NOT: Kalibrasyon grafiği CurveExpert.1.4 programı ile hesaplanmıştır. Residual Standart Sapma Grafik program tarafından hesaplanmıştır.

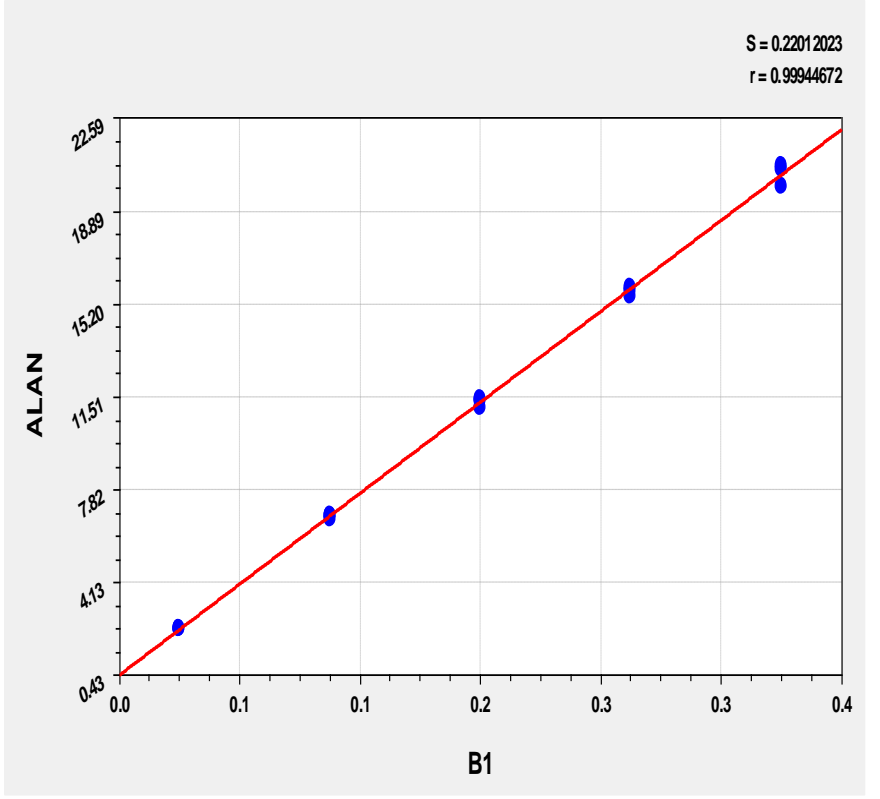
Linear Fit: y=a+bx	
Coefficient Data:	
a =	0.00325
b =	56.48125
Cort=	0.20
S	0.22

B1 Kalibrasyon Verileri

C( ppb)	y	x(Ci)	(ci-Cort) <sup>2</sup>
0.04	2.35	0.04	-0.16
0.04	2.34	0.04	-0.16
0.04	2.28	0.04	-0.16
0.12	6.79	0.12	-0.08
0.12	6.82	0.12	-0.08
0.12	6.68	0.12	-0.08
0.2	11.40	0.20	0.00
0.2	11.09	0.20	0.00
0.2	11.44	0.20	0.00
0.28	15.55	0.28	0.08
0.28	15.86	0.28	0.08
0.28	15.76	0.28	0.08
0.36	20.58	0.36	0.16
0.36	20.74	0.37	0.17
0.36	19.90	0.35	0.15
		<b>Sxx</b>	<b>0.19</b>

6-Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği	G2	G1	B2	B1
%u	0.53	2.36	0.66	2.12

	B1
S	0.22
B1	56.48
p	1
n	15
Co	0.24
Cort	0.20
Sxx	0.19
(C0-Cort)*2	0.01
1/p	1.00
1/n	0.07
1/p+1/n+(C0-Cort)/Sxx	1.04
S/B1	0.0039
U(Co)	0.0040
%U	1.68



### Toplam Belirsizlik ( G2 0.5 ppb) GK Düzeltmeli

Bileşen	Değer(X)	u(x)	u(x)/x	% Bileşen
Aflatoxin Stok Çözelti(µg/ml)	100	1.00	0.0100	1.7
Örnek Tartımı (g )	50	0.0050	0.0001	0.0
Örnek Çözelti Hacmi(300 ml)	300	0.2893	0.0010	0.0
Örnek Çözelti Hacmi(10 ml)	10	0.0203	0.0020	0.1
Örnek Çözelti Hacmi(2 ml)	2	0.0051	0.0025	0.1
Geri kazanım (%R)	100	2.78	0.0278	13.4
Tekrarlanabilirlik %	100	6.58	0.0658	74.8
Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği %	100	2.40	0.0240	9.9
<i>Rölatif Bileşik Belirsizlik</i>			0.076	100.0
Ölçüm sonucu(ug/kg)	2.00			
Standart Bileşik Belirsizlik		0.15		
Genişletilmiş Belirsizlik( k=2)		0.30		
Rölatif Belirsizlik (%)		15.2		

Belirsizlik bütçesi incelendiğinde önemli üç belirsizlik bileşeni dışındaki belirsizlik bileşenleri ihmal edilebilir.

Belirsizlik bütçesi ÜÇ ANA BELİRSİZLİK KAYNAĞI HESABA KATILARAK oluşturulur.

Birinci konsantrasyon için belirsizlik bütçesi GK düzeltmeli ve düzeltmesiz olarak aşağıda hesaplanmıştır.

<b>GK Düzeltmeli 0.5 ppb G2</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>
<b>Bileşen</b>	G2	G1	B2	B1
Geri kazanım %	2.8	1.9	1.7	1.6
Tekrarlanabilirlik %	6.6	3.0	4.0	3.6
Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği %	2.4	2.9	1.5	1.7
<b>Genişletilmiş Belirsizlik % (k=2)</b>	<b>15.1</b>	<b>9.2</b>	<b>9.3</b>	<b>8.5</b>

<b>GK Düzltmesiz 0.5 ppb G2</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>
<b>Bileşen</b>	G2	G1	B2	B1
Geri kazanım %	12.3	3.2	1.5	3.0
Tekrarlanabilirlik %	6.6	3.0	4.0	3.6
Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği %	2.4	2.9	1.5	1.7
<b>Genişletilmiş Belirsizlik % (k=2)</b>	<b>28.3</b>	<b>10.6</b>	<b>9.1</b>	<b>9.9</b>

İkinci konsantrasyon için belirsizlik bütçesi GK düzeltmeli ve düzeltmesiz olarak aşağıda hesaplanmıştır.

<b>GK Düzltmeli 2 ppb G2</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>
<b>Bileşen</b>	G2	G1	B2	B1
Geri kazanım %	2.0	1.7	1.2	2.5
Tekrarlanabilirlik %	3.2	0.9	2.4	1.5
Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği %	2.4	2.9	1.5	1.7
<b>Genişletilmiş Belirsizlik % (k=2)</b>	<b>8.9</b>	<b>6.9</b>	<b>6.0</b>	<b>6.7</b>

<b>GK Düzltmesiz 2 ppb G2</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>	<b>%u (X)</b>
<b>Bileşen</b>	G2	G1	B2	B1
Geri kazanım %	12.3	3.2	1.5	3.0
Tekrarlanabilirlik %	3.2	0.9	2.4	1.5
Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği %	2.4	2.9	1.5	1.7
<b>Genişletilmiş Belirsizlik % (k=2)</b>	<b>25.9</b>	<b>8.9</b>	<b>6.3</b>	<b>7.5</b>



Öet Tablo (% Belirsizlik k=2)	G2	G1	B2	B1
0.5 ppb G2 2 ppb B1 GK Düzeltmesiz	28.3	10.6	9.1	9.9
0.5 ppb G2 2 ppb B1 GK Düzeltmeli	15.1	9.2	9.3	8.5

Öet Tablo (% Belirsizlik k=2)	G2	G1	B2	B1
2 ppb G 10 ppb B1 GK Düzeltmesiz	25.9	8.9	6.3	7.5
2 ppb G 10 ppb B1 GK Düzeltmeli	8.9	6.9	6.0	6.7

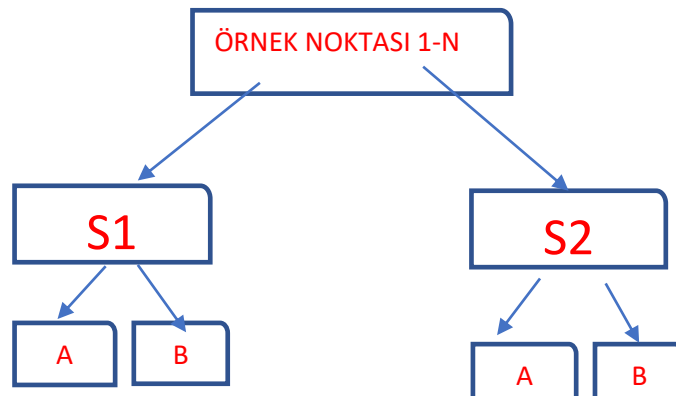
Toplam Aflatoksin Belirsizlik Hesaplanması : Dört aflatoksin belirsizliklerinin bileşkesi alınarak hesaplanır.

	% U	X	Uxi
G2	8.9	2	0.18
G1	6.9	10	0.69
B2	6.0	2	0.12
B1	6.7	10	0.67

Raporlama	24±1	24	0.99
		% U	4.1

### ➤ Örnek Almadan Gelen Belirsizlik Hesaplanması

Bir üründen analiz amacıyla örnekleme yapılacağında örnek almadan gelen belirsizliğin hesaplanması gerekir. Bunun için değişik örnekleme protokolleri uygulanabilir. Örneklemeden gelen belirsizliği hesaplamak için üründen belli sayıda örnekleme noktasından ikişer örnek alınır. Bu örnekler laboratuvarında her noktadan alınan iki örnekten paralel iki analiz yapılır. Bu analiz sonuçlarından örneklemeden gelen belirsizlik paralel analiz-örnek arasındaki farklardan aşağıdaki yöntemle hesaplanır.



ÖRNEKLEME . NOKTASI	ÖRNEK-1		ÖRNEK-2	
	1A1 S	1A2 S	2A1 S	2A2S
A1	1.95	2.07	2.23	2.35
A2	1.96	2.00	2.10	2.06
A3	2.85	2.95	2.03	1.89
A4	2.51	2.38	2.73	2.71
A5	2.32	2.20	2.12	2.10
A6	2.59	2.51	2.33	2.42
A7	1.51	1.61	1.51	1.45
A8	1.98	2.14	2.07	1.89

Analiz tekrarlanabilirliği her örnekten yapılan paralel sonuçları arasındaki farkların ortalaması 1.128 e bölünerek hesaplanır.

SAM. NOKTA	ÖRNEK-1		D1=X1 - X2		ÖRNEK-2		D1=X1 - X2		D=X11 - X22
	1A1 S	1A2 S	A1-A2	ORT	2A1 S	2A2S	A1-A2	ORT	A1-ORT-A2- ORT
A1	1.95	2.07	0.121	2.01	2.23	2.35	0.114	2.29	0.28
A2	1.96	2.00	0.041	1.98	2.10	2.06	0.037	2.08	0.11
A3	2.85	2.95	0.097	2.90	2.03	1.89	0.140	1.96	0.94
A4	2.51	2.38	0.137	2.45	2.73	2.71	0.017	2.72	0.27
A5	2.32	2.20	0.120	2.26	2.12	2.10	0.029	2.11	0.15
A6	2.59	2.51	0.080	2.55	2.33	2.42	0.089	2.38	0.18
A7	1.51	1.61	0.098	1.56	1.51	1.45	0.061	1.48	0.08
A8	1.98	2.14	0.159	2.06	2.07	1.89	0.172	1.98	0.08

$$D1 = \frac{\sum D1}{n}$$

$$D2 = \frac{\sum D2}{n}$$

$$Dan = \frac{D1+D2}{2}$$

$$San = \frac{Dme}{1.128}$$

D1=	0.107
D2=	0.082
Dan=	0.094
San=	0.084

İki örnek ortalamaları arasındaki farktan örneklem standart sapması aşağıdaki formülle göre hesaplanır.

$$D_{12} = \frac{\sum D_i}{n} \quad S_{me} = \frac{D_{me}}{1.128}$$

Dme=	0.26
Sme=	0.23

Örneklemeden gelen standart sapma aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$S_{sampling} = \sqrt{S_{measurement}^2 - \left(\frac{S_{analysis}}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

Sme.	0.23
San .	0.084
Ssampling	0.22
ORT	2.17
%RSDsampling	10.31

Örnekleme ve analiz belirsizliği bileşkesi aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$u_{meas} = \sqrt{(u_{samp})^2 + (u_{anal})^2}$$

U(an)	0.084
U(sampling)	0.224
U (bileşke)	0.239
% U (k=1)	11.0

## Kaynaklar

- Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement QUAM:2012.1
- Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement JCGM 100:2008)
- ISO 21748:2010. Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva (2010).
- EUROLAB Technical Report 1/2002, Measurement uncertainty in testing, EUROLAB (2002). Available from <http://www.eurolab.org>.
- EUROLAB Technical Report 1/2006, Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Eurolab (2006)
- EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB (2007).
- NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. NORDTEST 2012-11 Edition 3.1
- ISO 5725:1994 (Parts 1-4 and 6). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. ISO, Geneva (1994). See also ISO 5725-5:1998 for alternative methods of estimating precision.
- EA 4/16 (2004), *Guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing*
- Measurement uncertainty arising from sampling A guide to methods and approaches First Edition 2007