



5.ULUSAL LABORATUVAR
AKREDİTASYONU VE GÜVENLİĞİ
SEMPOZYUMU VE SERGİSİ
11-12-13 Mayıs 2022

METOT GEÇERLİ KILMA, DOĞRULAMA VE ÖLÇÜM
BELİRSİZLİĞİNİN YENİDEN GÖZDEN GEÇİRİLMESİ VE
YENİLENMESİ KRİTERLERİ

İbrahim AKDAĞ
Kimya Mühendisi

ATAKENT MAH. 3.ETAP AKASYA SK. B-32 D.14 34303 KÜÇÜKÇEKMECE-İSTANBUL

Gsm: 0505-652 78 14

E-Posta: ibrahim2992@gmail.com Web: <http://www.uzmanakreditasyon.com>

Sunum İçeriği

- *Metot Validasyonu ve nemi*
- *Kavramlar ve tanımlar*
- *Metot Validasyonu (5N+1K)*
- *Metot türleri*
- *Metot Validasyonu Parametreleri*
- *Tekrar Validasyon Gereksinimleri*
- *lm Belirsizliği*
- *Belirsizlik Bütçesi*
- *Belirsizliğin kontrolü ve güncellenmesi*

Ölçme, Kalibrasyon, Analiz, Test

- ✓ **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:** A procedure carried out under controlled conditions in order *to discover an unknown effect or law*, to test or establish a hypothesis, or to illustrate a known law.

Ölçme, Kalibrasyon, Analiz, Test

- ✓ JCGM 200:2008 (TR/EN/FR) International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)
In some definitions, the use of **non-defined concepts** (also called “**primitives**”) is **unavoidable**. In this Vocabulary, such non-defined concepts include: system, component, phenomenon, body, substance, property, reference, **experiment**, examination, magnitude, material, device, and signal.
- ✓ **Experiment -Deney**: a procedure carried out under controlled conditions in order to **discover an unknown effect or law**, to test or establish a hypothesis, or to illustrate a known law.



17025 Kapsamındaki Laboratuvarlar

General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yetkinliği için genel gereklilikler

1- Kalibrasyon Laboratuvarları

2- Test (Deney ???) Laboratuvarları

Test Laboratuvarları:

1-Ölçüm

2-Kalibrasyon

3-Analiz

4-Test

Kalibrasyon kalibrasyon laboratuvarının yetkisindedir. ???

17025 Akreditasyon Kapsamı

✓ Akreditasyon kapsamaları, ölçüm, analiz, test

Deney Alanı - Deneyi Yapılan Malzemeler/Ürünler⁴	Deney Adı /Name of Test	Deney Metodu
İçme Suyu	pH Ölçümü	
İçme Suyu	Kurşun Analizi	Spesifiklik(Specificity)
Kömür	Nem Tayini	Seçicilik (Selectivity)
Kömür	Kükürt Analizi-Tayini	Tekrarlanabilirlik(Repeatability)
Meyve Ve Sebze	Pestisit Kalıntı Analizi	Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)
Fındık Ezmesi	Aflatoksin Analizi	Doğruluk (Accuracy)
Tüm Gıdalarda	Nem Tayini	Geri Kazanım (Recovery)
ISG Çalışma Ortamı	Termal Konfor Ölçümü	Lineerlik (Linearity)
ISG Çalışma Ortamı	Gürültü Ölçümü	Ölçüm Aralığı (Range)
Çelik İnşaat Malzemeleri	Çekme Testi	Tayin Limiti(Limit of detection, LOD)
		Ölçüm Limiti(Limit of quantitation, LOQ)

Metot Validasyonu 5N+1K

- ✓ Nedir ?
- ✓ Neden gereklidir?
- ✓ Ne zaman yapılmalıdır?
- ✓ Nasıl yapılmalıdır ?
- ✓ Nerede ?
- ✓ Kim ?

Metot Validasyonu

Nedir ?

- ✓ Bir ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır.
- ✓ Bir metodun performansını verili koşullarda belirlemek için yapılan test ve ölçme işlemleridir. (Sistem validasyonu)

Metot Validasyonu

Nedir ? Ölçüm Sisteminin Validasyonu

Objektif Kanıtlar

- ✓ Seçilen metodun müşteri ihtiyaçlarına uygunluğu
- ✓ Laboratuvar şartlarının uygunluğu
- ✓ Kullanılan cihazların, standartların uygunluğu
- ✓ Yeterli eğitim ve deneyimli personel
- ✓ Personelin yukarıdaki kaynakları kullanarak yaptığı, ölçüm analiz sonuçlarının performansı ve kalitesi
- ✓ Kalitenin sürdürülebilirliğinin kanıtları (İç KK, Dış KK)

SİSTEM=METOT+KAYNAKLAR+PERSONEL → SONUÇ

Metot Validasyonu

Neden ?

- ✓ Bir metotla yapılan ölçümün sonuçları bir çok faktöre bağlıdır.(Laboratuvar koşulları, cihaz, kullanılan kimyasal madde , standart, operatör deneyimi)
- ✓ Bu nedenle laboratuvar kendi koşullarında metotla yaptığı test ve analiz sonuçlarının performansını belirlemelidir.

Metot Validasyonu Kim ?

- ✓ Validasyon çalışmalarını yürütecek kişi bu konuda yeterli ve gerekli bilgi ve deneyime sahip olmalıdır.
- ✓ *Yapılan test, ölçüm ve analizin bilimsel prensibini anlamış olmalıdır.*
- ✓ *Validasyon sonuçlarının hesaplanması, yorumlanması konusunda yeterli istatistik bilgisine sahip olmalıdır.*
- ✓ *Metroloji konusunda yeterli temel bilgiye sahip olmalıdır.*
- ✓ *Validasyon çalışmalarını bir laboratuvarında bu konularda yeterli olan kişiler tarafından planlanıp yürütülmelidir.*
- ✓ *Validasyon çalışmalarının raporlanması ve yorumlanması için gerekiyorsa dışarıdan hizmet alınmalıdır.*

Metot Validasyon Parametreleri

Ölçüm Metotları

- ✓ Doğruluk (Accuracy)
- ✓ Tekrarlanabilirlik (Repeatability)
- ✓ Tekrar Üretilirlik (Reproducibility, Uyarlık)
- ✓ Ölçüm Aralığı (Range)

Test Metotları

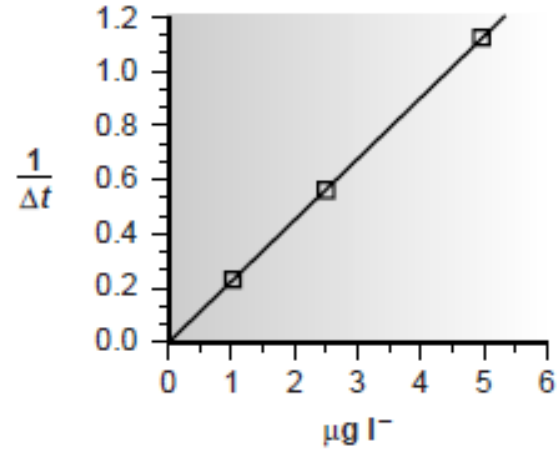
- ✓ Tekrarlanabilirlik,
- ✓ Tekrar üretilebilirlik
- ✓ Karşılaştırılabilirlik (Doğruluk ??)

Metot Validasyon Parametreleri

Analiz Metotları

- ✓ Spesifiklik (Specificity)
- ✓ Seçicilik (Selectivity)
- ✓ Tekrarlanabilirlik (Repeatability)
- ✓ Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)
- ✓ Doğruluk (Accuracy)
- ✓ Geri Kazanım (Recovery)
- ✓ Lineerlik (Linearity)
- ✓ Ölçüm Aralığı (Range)
- ✓ Tayin Limiti (Limit of detection, LOD)
- ✓ Ölçüm Limiti (Limit of quantitation, LOQ)
- ✓ Sağlamlık (Robustness/Ruggedness)
- ✓ Homojenite (Homogeneity)

Analiz Doğruluğu Üç Bileşeni



Geri Kazanım



Spesifiklik



Doğruluk



DOĞRU



Laboratuvar koşullarında değişiklikler

(Kontrol edilmesi ve/veya validasyon gerektiren durumlar)

Personel Değişiklikleri:

- ✓ Yeni personel
- ✓ Personel ayrılması

Cihaz Değişiklikleri:

- ✓ Yeni cihaz alınması
- ✓ Cihazda bakım ve/veya arıza-tamir sonrası kullanımı

Kapsam Değişiklikleri:

- ✓ Yeni ürün (matriks)
- ✓ Aynı üründe konsantrasyon aralığı değişimi
- ✓ Kullanılan standart, kimyasal madde değişiklikleri
- ✓ Ortam koşullarında değişim
- ✓ Cihaz yeri değişimi –Taşınma

Laboratuvar koşullarında değişiklikler

Her değişiklik için metodun türüne göre yapılacak kontroller ve /veya validasyon çalışmaları farklı olacaktır.

Metot türleri;

- ✓ lm Metotları
- ✓ Test Metotları
- ✓ Analiz metotları
 - ✓ Gravimetrik Metotlar
 - ✓ Volumetrik Analiz Metotları
 - ✓ Cihazla yapılan analizler
 - ✓ Spektrofotometrik Metotlar (UV,AAS,ICP-OES,ICP-MS)
 - ✓ Kromatografik Metotlar (GC,HPLC, IC,HPTLC)

Laboratuvar koşullarında değişiklikler

Personel Değişiklikleri:

- ✓ Laboratuvar performansı personel sayısından bağımsız olarak sabit olmalı ve kontrol altında tutulmalıdır.
- ✓ Personel ayrılması veya yeni personel yetkilendirmesi laboratuvarın performansını etkilememesi gerekir.
- ✓ Yeni personel ancak daha önceden belirlenen performansı sağladığında yetkilendirilmelidir.
- ✓ Yeni personelin yaptığı validasyon çalışmaları validasyon raporuna ek olarak verilmelidir.
- ✓ Ayrılan personelin yaptığı validasyon verilerinin rapordan çıkarılmasına gerek yoktur.

Laboratuvar koşullarında değişiklikler

Personel Yetkilendirme Süreci:

- ✓ Personelin metodun bilimsel prensiplerini anlaması
- ✓ Metot kapsamına uygu validasyon çalışmalarını yapması
- ✓ Validasyon sonuçlarının hesaplanması ve değerlendirilmesi (istatistik değerlendirme, F,t, ANOVA)

Değerlendirme,

- ✓ Standart metotta verilen performans kriterlerine göre
- ✓ Müşteri ihtiyaçlarına uygunluğuna göre
- ✓ Daha önce yetkilendirilmiş personel validasyon verilerine göre değerlendirilmelidir.

Kalite Kontrol

- ✓ Tekrarlanabilirlik kontrolü ($X_1 - X_2 < r$
- ✓ Tekrar Üretilbilirlik kontrolü ($A - B < R$)
- ✓ Doğruluk $X - X_{CRM} < \pm u$

Laboratuvar koşullarında değişiklikler

Ölçüm Metotları- Cihaz Bakım-Arıza Tamir sonrası

✓ Cihaz kalibrasyonu yapılmalı ve kalibrasyon kararlılığı kontrol edilmeli

Cihaz Taşınma ve Yer değişikliği

✓ Cihaz kalibrasyonu yapılmalı ve kalibrasyon kararlılığı kontrol edilmeli

Cihaz kalibrasyon sonrası

✓ Kalibrasyon sonucu bir önceki kalibrasyon verileri ile karşılaştırılmalı

✓ Cihaz belirsizliği ve sapma değeri metotta verilen aralıklar içinde olmalı

Laboratuvar koşullarında değişiklikler

Cihazla Yapılan Analizler-Cihaz Değişikliği

- ✓ Yeni cihazın performansı bir kişi tarafından ölçülmeli
- ✓ Cihazın tüm performans özellikleri metotta belirtilen minimum performans değerlerini sağlamalı
- ✓ Daha önce kullanılan cihazla aynı veya daha iyi performansta olmalı
- ✓ Cihazın tekrarlanabilirliği
- ✓ Cihazın kalibrasyonu yapılmalı ve kararlılığı belirlenmeli
- ✓ Cihazın ölçüm aralığı belirlenmeli
- ✓ Cihazın hassasiyeti belirlenmeli
- ✓ *Cihaz performansını tek kişinin belirlemesi yeterli*
- ✓ Diğer kişilere yeni cihazın kullanılması eğitimi verilmeli

Laboratuvar koşullarında değişiklikler

Cihazla Yapılan Analizler-Personel Değişikliği

- ✓ Personel metodun prensibini anlamalı ve analiz protokolünü bilmeli
- ✓ Ölçüm sonuçlarının değerlendirme kriterlerini ve nasıl değerlendireceğini bilmeli
- ✓ Tekrarlanabilirliğini gösteren verileri olmalı
- ✓ Tekrar üretilebilirliğini gösteren verileri olmalı
- ✓ Doğruluğunu kontrol etmeli
- ✓ Bu çalışmalar metod kapsamına uygun olarak planlanmalı ve yapılmalı (farklı matriks ve konsantrasyon)
- ✓ Validasyon sonuçları metotta verilen performansla ve daha önce yetkilendirilmiş kişilerin performansı ile karşılaştırılmalı (F, t testi)

Laboratuvar koşullarında değişiklikler

Cihazla Yapılan Analizler-Örnek cinsi ve analiz aralığı Değişikliği

✓ Yeni örnek için katı örneğe homejenizasyon çalışması yapılmalı

Yeni örnek için ;

- ✓ Tekrarlanabilirlik
- ✓ Tekrar üretilebilirlik
- ✓ Doğruluk-Geri kazanım çalışması

Aynı örnek analiz aralığı değişikliği için:

- ✓ Tekrarlanabilirlik
- ✓ Tekrar üretilebilirlik
- ✓ Doğruluk-Geri kazanım çalışması

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.
- ✓ $X \pm U$ (birim) $k=2$ % 95 güven aralığı

Yanlış tanımlamalar:

Laboratuvar belirsizliği

Personel belirsizliği

Cihaz belirsizliği

Numune hazırlama belirsizliği

Standart hazırlama belirsizliği

Ölçüm Belirsizliği

Nasıl hesaplanmalıdır ?

Uygun istatistik metotla hesaplanmalıdır.

- ✓ GUM
- ✓ Eurachem
- ✓ Diğer Metotlar

Ölçüm Belirsizliği

Kim hesaplanmalıdır ?

- ✓ Metot Validasyonu ve Ölçüm belirsizliği konusunda eğitim almış yeterli bilgi ve deneyime sahip personel tarafından hesaplanmalıdır.
- ✓ Ölçüm belirsizliğinin doğru tahmin ve hesaplanması belli bir deneyim ve uzmanlık gerektirir.

1-Ölçümün prensibini anlamalı (Olmazsa olmaz)

2-İstatistik bilgisi (Olmazsa olmaz)

3-Metroloji (Gerekli)

4-Yeterli deneyim (Gerekli)

Tipik belirsizlik bütçesi

✓ Gravimetrik sülfat tayini

$$W(\%) = \frac{0.343xm \times 100}{m_1}$$

Kullanılan cihazlar

Terazi

Terazi,

Su banyosu

Kül fırını,

Beher,

Mezür,

BaCl₂ çözeltisi

Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X
Örnek Tartım m_1 (g)	1	0.03000	0.03000
Örnek Hacmi(ml)	100	0.068	0.00068
Örnek Hacmi(ml)	250	0.15	0.00060
Su banyosu	90	0.15	0.00167
BaCl ₂ (12 g/L)	12	0.108	0.00900
Fırın (C)	900	10	0.01111
Geri Kazanım	1	0.16	0.16000
Tekrarlanabilirlik	1	0.014	0.01400
Birleşik Rölatif Belirsizlik			0.16
Ölçüm Sonucu %	3.1		
Birleşik Belirsizlik u(c)		0.51	
Genişletilmiş Belirsizlik(k=2)		1.02	
Relatif U(x), %		33	

Ölçüm Belirsizliği Raporlama

Ölçüm belirsizliği doğru raporlanması (anlamalı basamakla raporlama)

- ✓ Analiz metodu ilk defa uygulanacağı zaman metot validasyonu yapıldıktan sonra ölçüm belirsizliği hesaplanmalıdır.
- ✓ Hesaplanan ölçüm belirsizliği analiz sonucunun kullanım amacına uygunsa bu metot rutin olarak analiz amacıyla kullanılmalıdır.
- ✓ Hesaplanan belirsizlik amaca uygun değilse (karar vermek için yeterli belirsizlikte değilse) ya başka metot seçilmeli veya metotta gerekli iyileştirmeler uygulanarak istenen belirsizlik değeri elde edilmelidir.

Sonuç Doğru Raporlama

Belirsizlik max. İki anlamlı basamakla raporlanır.

Sonucun ondalık basamağı ile belirsizlik ondalık basamağı eşit olmalıdır.

Hesaplanan	
Sonuç	Belirsizlik
0.2346	0.00281
1.2812	0.0248
3.568	0.3832
12.3642	0.02245
35.68	0.28
76.88	1.28
254.12	4.8

Raporlama	
Sonuç	Belirsizlik
0.2346	0.0028
1.281	0.025
3.57	0.38
12.364	0.022
35.68	0.28
76.9	1.3
254	5

VEYA Raporlama	
Sonuç	Belirsizlik
0.235	0.003
3.6	0.4
12.36	0.02
35.7	0.3

Belirsizliğin kontrol altında tutulması

İlk validasyon sonrası belirsizlik bütçesi oluşturulup belirsizlik hesaplandıktan sonra:

- ✓ Belirsizliğe (önemli) katkısı olan parametreler düzenli olarak kontrol altında tutulmalı ve belirlenen koşullarda bütçe revize edilmelidir.

Ölçüm sonucu temel belirsizlik bileşenleri

- ✓ Ölçüm cihazı kalibrasyonu
- ✓ Kalibrasyon kayma (izin veriliyorsa)
- ✓ Ölçüm tekrarlanabilirliği
- ✓ Ölçüm cihazı çözünürlüğü
- ✓ Ölçüme etki eden koşullar (sıcaklık vs)
- ✓ Personel eksilmesi veya ilavesi ???

Belirsizliğin kontrol altında tutulması

Gravimetrik Analizler temel belirsizlik bileşenleri

- ✓ Ölçüm cihazı kalibrasyonu (terazi)
- ✓ Örnek homojenliği
- ✓ Analiz tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği
- ✓ Analiz aralığı
- ✓ Personel eksilmesi veya ilavesi ???

Belirsizliğin kontrol altında tutulması

Volumetrik Analizler temel belirsizlik bileşenleri

- ✓ Ölçüm cihazı kalibrasyonu (terazi)
- ✓ Hacim ölçüm cihaz kalibrasyonu (örnek hacmi, titrasyon hacim ölçüm)
- ✓ Titrasyon standardı değişikliği
- ✓ Örnek homojenliği
- ✓ Analiz tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği
- ✓ Analiz aralığı
- ✓ Personel eksilmesi veya ilavesi ???

Belirsizliğin kontrol altında tutulması

Aletli cihazlarla yapılan analizler temel belirsizlik bileşenleri

- ✓ Örnek hazırlama aşamasından kaynaklanan belirsizlikler (örnek tartım, örnek hacim)
- ✓ Kalibrasyon standardı
- ✓ Kalibrasyon doğrusu
- ✓ Örnek homojenliği
- ✓ Analiz tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği
- ✓ Analiz aralığı
- ✓ Geri kazanım (varsa)
- ✓ Personel eksilmesi veya ilavesi ???

Belirsizliğin kontrol altında tutulması

- ✓ Laboratuvar koşullarında değişiklik olduğunda belirsizliğe etkisi olmayacak şekilde her değişiklik kontrol altında olmalıdır.
- ✓ Personel eklendiğinde veya eksildiğinde belirsizlik değişmemelidir.
- ✓ Cihaz değiştiğinde, cihaz her kalibre edildiğinde
- ✓ Kullanılan standart, referans, kimyasal madde değiştiğinde belirsizliğe etkisi olmamalıdır.
- ✓ Laboratuvarın kalite standardı gereği kişiden bağımsız (kontrol altında tutularak) değişmeyen tek belirsizliği olmalıdır. !!!

Örnek Belirsizlik Bütçeleri

1-Ölçüm metodu

2-Gravimetrik analiz

3-Volumetrik analiz

4-Enstrümental analiz (ICP-MS)

5-Enstrümental analiz (HPLC)

1-pH Ölçümü

Örnek:pH Ölçümğü

- pH Ölçümü belirsizlik Kaynakları
- 1-pH buffer Belirsizliği
 - 2-Kalibrasyon kayma belirsizliği
 - 3-Tekrarlanabilirlik belirsizliği
 - 4-Sıcaklık etki belirsizliği

- Belirsizlik Kontrolü
- pH standart kontrolü
 - Kalibrasyon Kontrolü
 - Tekrarlanabilirlik kontrolü

Parametre	u(x)	% Index
Standart Belirsizliği (pH)	0.010	7.1
Kalibrasyon Kayma belirsizliği	0.017	19.8
Sıcaklık Etkisi	0.002	0.2
Tekrarlanabilirlik	0.032	72.9
Standart Bileşik Belirsizlik	0.037	100
Genişletilmiş Belirsizlik(k=2)	0.075	

pH	4.22
Raporlama	4.22±0.07

2-Gravimetrik Analiz

Örnek: Gıdada nem tayini

Belirsizlik bileşenleri:

1. İlk tartım belirsizliği
2. Son tartım belirsizliği
3. Tekrarlanabilirlik-homojenlik

Belirsizlik Kontrolü

Tekrarlanabilirlik kontrolü

$A-B < r = 2.83 \cdot SDr$

Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X	%Index
<i>İlk Tartım (mg)</i>	5065	0.071	0.00001	0.00
<i>Tartım Farkı (mg)</i>	260	0.100	0.00038	0.10
<i>Tekrarlanabilirlik %</i>	100	1.25	0.0125	99.90
<i>Rölatif Bileşik Belirsizlik</i>			0.0125	100
<i>Ölçüm sonucu %</i>	5.13			
Standart Bileşik Belirsizlik		0.064		
Genişletilmiş Belirsizlik(k=2)		0.13		
Rölatif Belirsizlik (%)		2.50		

X

Raporlama k=2 % 95 güven aralığında		5.13±0.13
Belirsizlik hesaplama formülü		$X \pm 0.025X$

3-Volumetrik analiz

Örnek: Peynirde tuz tayini

Belirsizlik bileşenleri:

1. Örnek tartım belirsizliği
2. Örnek hacim belirsizliği
3. itrasyon için alınan örnek hacmi
4. AgNO₃ sarfiyat hacim belirsizliği
5. Tekrarlanabilirlik belirsizliği

$$\%(NaCl) = \frac{C * Va * V_{*1} * 10}{V * m}$$

Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X	%İndex
Örnek Tartımı (mg)	10000	0.071	0.00001	0.0
Örnek Hacim (250 ml)	250	0.21	0.00085	0.4
Alınan Örnek (20 ml)	20	0.059	0.00293	4.5
Titrasyon ml	24	0.028	0.00115	0.7
AgNO ₃ Konsantrasyon %	100	0.68	0.00679	24.2
Tekrarlanabilirlik %	100	1.15	0.01155	70.2
<i>Rölatif Bileşik Belirsizlik</i>			0.01378	100.0
<i>Ölçüm sonucu %</i>	1.76			
Standart Bileşik Belirsizlik %		0.024		
Genişletilmiş Belirsizlik(k=2)		0.048		
% Belirsizlik		2.76		

X

Raporlama k=2 % 95	1.76±0.05
Belirsizlik hesaplama formülü	X±0.028X

3-Volumetrik analiz

Örnek: Peynirde tuz tayini

Belirsizlik bileşenleri:

1. Örnek tartım belirsizliği
2. Örnek hacim belirsizliği
3. İtrasyon için alınan örnek hacmi
4. AgNO_3 sarfiyat hacim belirsizliği
5. Tekrarlanabilirlik belirsizliği

Belirsizlik Kontrolü

Terazi kalibrasyon kontrolü

Dijital büret kalibrasyon kontrolü

AgNO_3 faktör (konsantrasyon kontrol)

Tekrarlanabilirlik kontrolü

$A-B < r = 2.83 \cdot S_{Dr}$

4-Enstrümental analiz (ICP-MS)

Örnek: Çocuk mamasında Cd Analizi

1. Stok Çözelti belirsizliği

2. Örnek tartım belirsizliği

3. Örnek hacmi belirsizliği

4. Kalibrasyon belirsizliği

5. Tekrarlanabilirlik

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

Birleşik Belirsizlik Hesaplanması				
Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X	% Bileşen
Stok Çözelti (mg/L)	1000	1.00	0.0010	0.38
Örnek Tartımı (mg)	2000	0.07	0.00004	0.00048
Örnek Hacmi (ml)	100	0.06	0.0006	0.15
Kalibrasyon Eğrisi(ppb)	32.41	0.068	0.0021	1.7
Tekrarlanabilirlik %	1.00	0.0160	0.0160	97.8
Rölatif Bileşik Belirsizlik			0.016	100.0
Ölçüm sonucu(mg/kg)	1.6207			
Standart Bileşik Belirsizlik		0.0262		
Genişletilmiş Belirsizlik(k=2)		0.0525		
Rölatif Belirsizlik (%)		3.24		0.0003

X

Raporlama k=2 %		1.62±0.05
Belirsizlik hesaplama formülü		X±0.032X

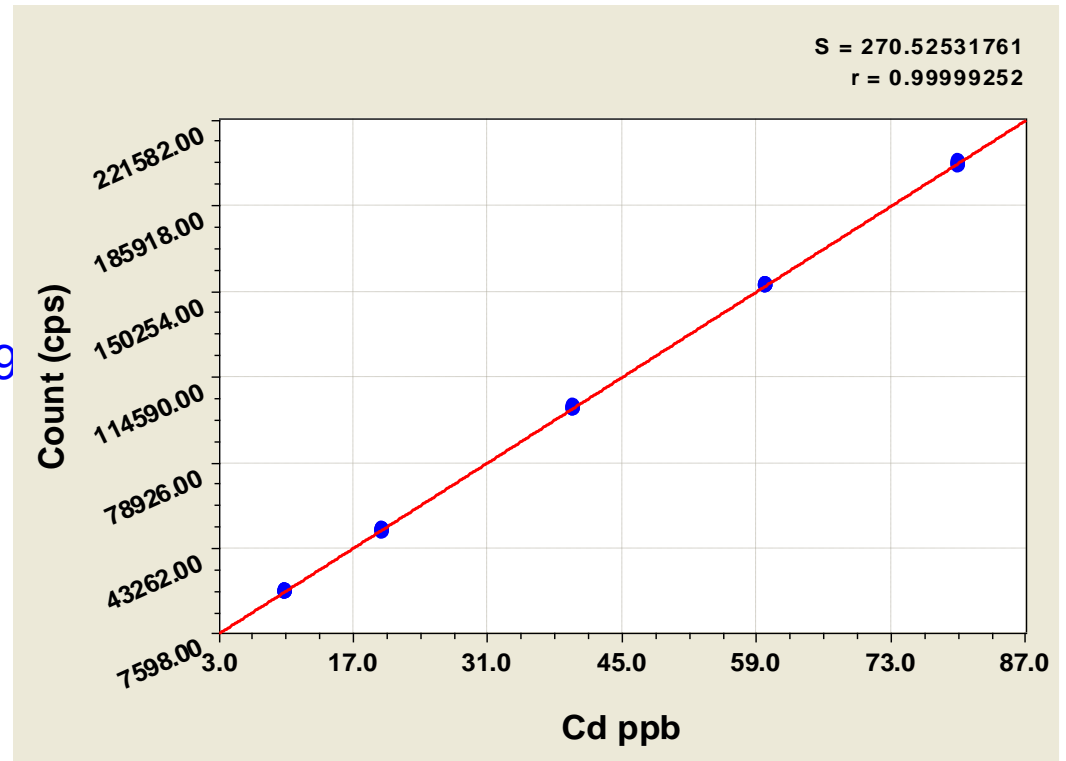
4-Enstrümental analiz (ICP-MS)

Örnek: Çocuk mamasında Cd Analizi

Belirsizlik Kontrolü

- ✓ Terazi kalibrasyon
- ✓ Kalibrasyon Standardı
- ✓ Kalibrasyon Grafiği Kontrol
- ✓ Kalibrasyon nokta sayısı
- ✓ Korelasyon katsayısı (min 0.9)
- ✓ Hassasiyet cps/ppm
- ✓ Kalibrasyon kayma kontrol
- ✓ Tekrarlanabilirlik kontrolü

$$A-B < r = 2.83 * SDr$$



5-Enstrümental analiz (HPLC)

Örnek: Fındıkta Aflatoksin Analizi

1-Aflatoksin Stok Çözelti(mg/ml)

2-Örnek Tartımı (mg)

3-Örnek Çözelti Hacmi(ml)

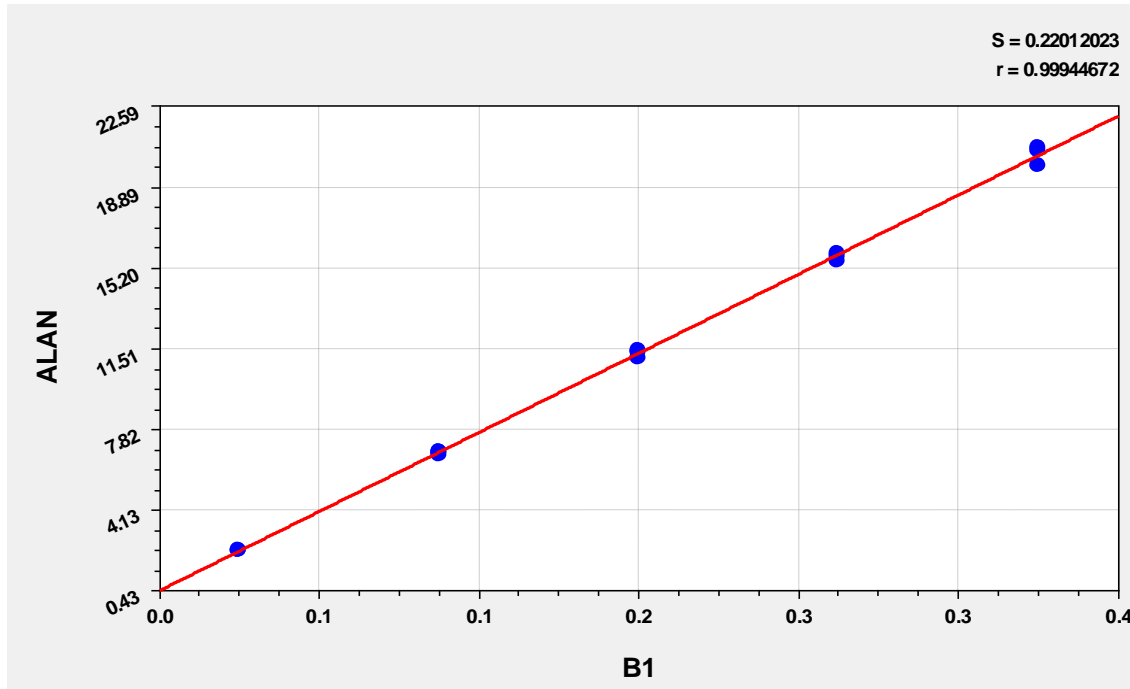
4- Örnek Seyreltme (2ml,10 ml)

5-Tekrarlanabilirlik

6-Geri kazanım (R)

7-Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği

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



5-Enstrümental analiz (HPLC)

Örnek: Fındıkta Aflatoksin Analizi

Toplam Belirsizlik (B1)

Bileşen	Değer(X)	u(x)	u/x)/x	% Index
Aflatoksin Stok Çözelti(mg/ml)	100.00	1.00	0.0100	2.78
Örnek Tartımı (g)	50	0.0050	0.0001	0.00
Örnek Çözelti Hacmi(300 ml)	300	0.5208	0.0017	0.08
Örnek Çözelti Hacmi(10 ml)	10	0.0501	0.0050	0.70
Örnek Çözelti Hacmi(2 ml)	2	0.0051	0.0025	0.18
Geri kazanım %	100	3.400	0.0340	32.09
Tekrarlanabilirlik %	100	4.808	0.0481	64.18
Kalibrasyon Eğrisi belirsizliği %	100	1.683	0.0168	7.86
<i>Rölatif Bileşik Belirsizlik</i>			0.062	
<i>Ölçüm sonucu(ug/kg)</i>	12.45			
Standart Bileşik Belirsizlik		0.7657		
Genişletilmiş Belirsizlik(k=2)		1.5314		
Rölatif Belirsizlik (%)		12.30		

X

Raporlama k=2 % 95		12.5±1.5
Belirsizlik hesaplama formülü		X±0.123X

5-Enstrümental analiz (HPLC)

Örnek: Fındıkta Aflatoksin Analizi

Belirsizlik Kontrolü

Terazi kalibrasyon

Kalibrasyon Standardı

Kalibrasyon Grafiği Kontrol

Kalibrasyon nokta sayısı

Korelasyon katsayısı (min 0.999)

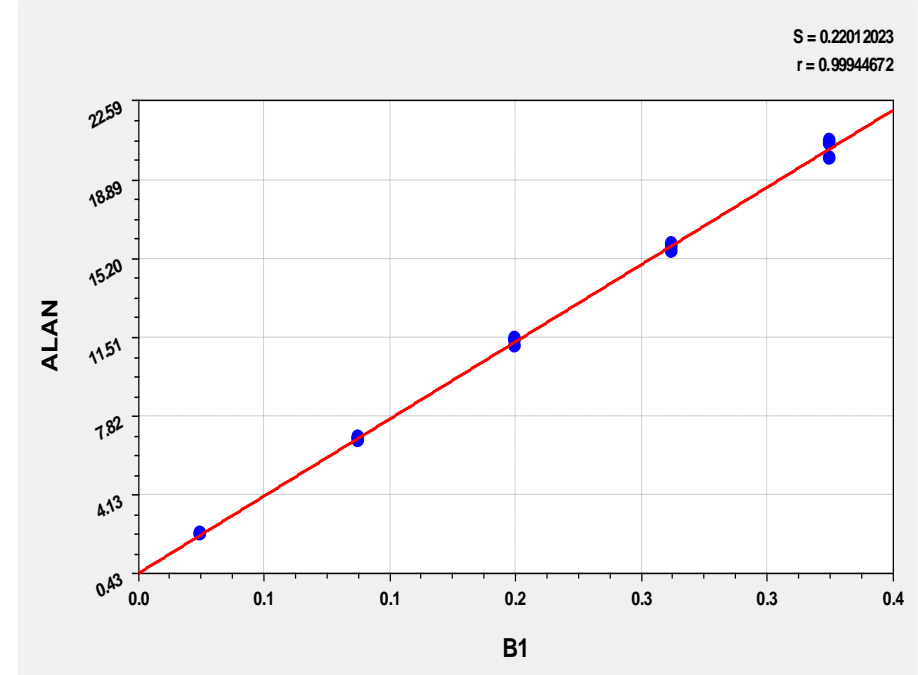
Hassasiyet Alan/ppb

Kalibrasyon kayma kontrol

Geri Kazanım Kontrol

Tekrarlanabilirlik kontrolü

$A-B < r = 2.83 * SDr$



Geri Kazanım



Spesifiklik ??



Doğruluk



DOĞRU

Referanslar

- ✓ *The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics EURACHEM Guide Second Edition 2014*
- ✓ *ISO 7870-2:2013 -Control charts --Part 2: Shewhart control charts*
- ✓ *ISO 5725-1-2-3-4-5-6 Accuracy of measurement methods and results*
- ✓ *EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Third Edition QUAM:2012*
- ✓ *Belirsizlik Hesaplama Rehberi –2028-İbrahim AKDAĞ*
- ✓ *Validasyon Sonuçlarının İstatiksel Analizi REHBER-2019-İbrahim AKDAĞ www.uzmanakreditasyon.com*