



VALİDASYON SONUÇLARININ HESAPLANMASI VE İSTATİKSEL ANALİZİ TALİMATI

İbrahim AKDAĞ
2018 V.01

ATAKENT 3.ETAP B.32 Blok D.14 Atakent Mah. 34303 Küçükçekmece-İSTANBUL
Tel: 0212-698 73 01 Cep:0505-652 78 14
E-Posta: ibrahim@uzmanakreditasyon.com Web: [http:// www.uzmanakreditasyon.com](http://www.uzmanakreditasyon.com)

İçindekiler

AMAÇ.....	3
TANIMLAR	3
VALİDASYON VERİLERİNİN ELDE EDİLMESİ.....	3
1-Sonuçların dağılım kontrolü	4
2- Ortalama değer ve Standart Sapma Hesaplanması.....	4
3- Tekrarlanabilirlik Kontrolü (F testi).....	4
4- Ortalamaların Kontrolü (t testi)	4
5- Sonuçların Değerlendirilmesi	4
ÖRNEK HESAPLAMALAR.....	4
ÖRNEK-1 Validasyon Sonuçları Hesaplaması(İki kişi için).....	4
ÖRNEK-2	7
Örnek Validasyon Sonuçları Hesaplaması(üç ve daha fazla kişi için).....	7
Geri Kazanım Sonuçları Değerlendirme	10
Sertifikalı Referans Madde ile Geri Kazanım-Doğruluk Sonuçları Değerlendirmesi.....	11
ANOVA İle Tekrarlanabilirlik Ve Tekrar Üretilbilirlik Sonuçlarının Hesaplanması	12
Kalite Kontrol sonuçlarından tekrarlanabilirlik hesaplanması.....	15
REFERANSLAR	16
EK-1 Ölçüm ve analiz sonuçlarının hesaplanması ve anlamlı basamakla raporlanması.	16

AMAÇ

Laboratuvar akreditasyonunda kullanılan metodun validasyonu veya verifikasyonu önemli ve temel bir ihtiyaçtır. Validasyon/verifikasyon yapıldıktan sonra sonuçların hesaplanması, değerlendirilmesi ve yorumlanması, validasyon sonuçlarının kalite kontrolde kullanılması istatistik bilgisini gerektirir. Validasyon sonuçları istatistik metotlarla hesaplanıp, değerlendirilip yorumlanmalıdır. Bu konuda yeterli Türkçe kaynak eksikliği nedeniyle bu rehber doküman hazırlanması amaçlanmıştır.

TANIMLAR

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 , mikrobiyolojik testler, Malzeme testleri)

Metot Validasyonu: Bir metodun prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır.

Bir metodun performansını belirlemek için yapılan ölçme işlemleridir. (Metodun performans parametreleri, doğruluk, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, en düşük tayin limiti v.d)

Metot Verifikasyonu: Validasyonu yapılmış metodun validasyon sonuçlarının belirlenmiş kriterlere uygunluğunun değerlendirilmesi ve /veya validasyonu yapılmış metodun doğrulanması için yapılan işlemlerdir.

Doğrulama: Kalibrasyonu yapılmış cihazın kullanım süresince kalibrasyonu geçerli olup olmadığının kontrolü için yapılan işlem. (Ara kontrol- kalibrasyon kontrol)

NOT: *Deney metrolojik bir kavram değildir. 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.,*

VALİDASYON VERİLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Metot validasyon planına göre validasyon çalışmaları yapıldıktan sonra tüm sonuçlar EXECL ortamına aktarılarak hesaplamalar EXCEL istatistik fonksiyonları kullanılarak yapılır.

Hesaplama ve değerlendirme süreci aşağıdaki adımlardan oluşur. Validasyon çalışmaları İki veya daha fazla kişinin katılımıyla yapılabilir.

VALİDASYON SONUÇLARININ ANALİZİ

İki kişinin validasyon sonuçları aşağıdaki adımlarda değerlendirilir.

Validasyon çalışmaları tekrarlanabilirlik veya tekrar üretilebilirlik koşullarında yapılabilir.

Her iki koşulda yapılan validasyon sonuçları aşağıda verilen süreçte hesaplanır.

1-Sonuçların dağılım kontrolü

Sonuçların tekrarlanabilirlik koşullarında yapıp yapılmadığını kontrol için dağılımın normal dağılım olup olmadığı kontrol edilir. Normal dağılım dışında kalan sapan değerler sapan değer belirleme yöntemlerinde biri ile belirlenip atılır. (Sapan değerler hesaplama katılmaz . Sapan değer testi olarak Dixon test, Q-Test veya Grub testi kullanılır.

NOT: Sapan değerlerin yerine yeni analiz yapmak gerekmez. Sapan değerler 10 veride 3-4 değer ise bu durumda tekrarlanabilirlik çalışmasının yenilenmesi uygun olur.

2- Ortalama değer ve Standart Sapma Hesaplanması

Sapan değerler atıldıktan sonra her kişinin sonuçlarının ortalaması, standart sapması ve %RSD değerleri hesaplanır.

3- Tekrarlanabilirlik Kontrolü (F testi)

Önce tekrarlanabilirlik kontrolü için karşılaştırmak için F testi yapılır. Tekrarlanabilirlik düzeltilemeyen hatanın (rastgele hatanın) göstergesi olduğu için öncelikli uygun çıkması gereken testtir. F testinin uygun çıkması gerekir.

4- Ortalamaların Kontrolü (t testi)

İki kişinin Sonuçların ortalamalarının karşılaştırılması için t testi yapılır. t test sonuçlarının da uygun çıkması gerekir.
Laboratuvar tekrarlanabilirliği olarak iki kişinin bileşke standart sapması ve bileşke %RSD hesaplanır.

5- Sonuçların Değerlendirilmesi

Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik sonuçları değerlendirilmesi

- Standart metotta göre metot validasyonu-verifikasyonu yapılmışsa standart metotta verilen standart sapma veya % RSD değerleri ile karşılaştırılır. Laboratuvar SD ve %RSD değerleri standart metot değerlerinden küçük olmalıdır.
- Standart metot yoksa -veya standart metotta veri yoksa- genel Horwitz denklemi ile hesaplanan değerle karşılaştırılır.)
- Ayrıca hesaplanan tekrarlanabilirliğinin müşteri ihtiyaçlarına uzunluğu değerlendirilir. Müşteri ihtiyaçlarına uygun değilse , metotta iyileştirme yapılabilir veya farklı bir metot seçilir.

ÖRNEK HESAPLAMALAR

ÖRNEK-1 Validasyon Sonuçları Hesaplaması (İki kişi için)

İki kişinin aynı örnekte yaptığı tekrarlanabilirlik sonuçları aşağıda verilmiştir.

1- Tekrarlanabilirlik koşullarında yapılan analiz sonuçları hesaplanır.

	A	B
Analiz	(%)	(%)
1	9.90	10.30
2	10.40	10.37
3	10.83	10.31
4	10.37	10.37
5	10.41	10.28
6	10.38	10.38
7	10.37	10.35
8	10.42	10.23
9	10.22	10.37
10	10.43	10.84

2-Sonuçların dağılımının NORMAL dağılım olup olmadığı kontrol edilir.

Sonuçların tekrarlanabilirlik koşullarında yapıp yapılmadığını kontrolü -Dixon testi

Önce sonuçlar küçükten büyüğe sıralanır. Sapan değerler başta ve sonda olabilir.

	A	B
Analiz	(%)	(%)
1	9.90	10.23
2	10.22	10.28
3	10.37	10.30
4	10.37	10.31
5	10.38	10.35
6	10.40	10.37
7	10.41	10.37
8	10.42	10.38
9	10.43	10.37
10	10.83	10.84

ORT	10.37	10.38
SD	0.227	0.169
%RSD	2.19	1.63

Baştaki ve sondaki şüpheli değer için aşağıdaki formülle göre Dixon testi yapılır.

$$D_{8-10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2} \quad D_{8-10} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$$

Dd	0.60	0.36
Dy	0.66	0.84
Dcrt %95	0.477	

Dixon kritik değer tablosundan %95 güven aralığında kritik değer 0.477 olduğundan , bu değerden büyük olan sonuçlar atılır. Burada A kişinin ilk ve son değerleri B kişinin son değeri atılır.

3- Her iki kişinin sonuçlarının ortalaması ve standart sapması ve % RSD değerleri hesaplanır.

Atılan değerlerden sonra iki kişinin ortalama ve standart sapmaları hesaplanır.

	A	B
Analiz	(%)	(%)
1		10.23
2	10.22	10.28
3	10.37	10.30
4	10.37	10.31
5	10.38	10.35
6	10.40	10.37
7	10.41	10.37
8	10.42	10.38
9	10.43	10.37
10		

ORT	10.38	10.33
SD	0.067	0.052
%RSD	0.64	0.50

4- İki kişi tekrarlanabilirlik testi yapılır F testi

Büyük olan standart sapmanın karesi küçük olan SD karesine bölünür. Hesaplanan F testi sonucu mutlaka birden büyük olmalıdır. (n=8,m=9)

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

F	1.65
F _{crt} (7,8)	3.50

F < F_{crt} olduğundan tekrarlanabilirlikleri uygundur.

5- İki kişinin bileşke standart sapması bileşke standart formülüne göre hesaplanır

$$S_p = \sqrt{\frac{s_1^2(n-1) + s_2^2(m-1)}{n+m-2}}$$

	n	SD	SDx(n-1)
A	8	0.0665	0.03100
B	9	0.0518	0.02149
			0.05249
Bileşke SD			0.059

6- Ortalamalar arasındaki fark için t testi yapılır

İki kişinin ortalamaları arasında fark olup olmadığı aşağıdaki formüle göre veya EXCEL de verilen t testine göre hesaplanır.

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{Sp \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}}$$

t testi	0.046
tcr (9+8-2=15)	2.13

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	5.959	6.034
Variance	0.0117	0.0088
Observations	10	10
Pooled Variance	0.0103	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	18	
t Stat	-1.65	t<tcr
P(T<=t) one-tail	0.06	UYGUN
t Critical one-tail	1.73	
P(T<=t) two-tail	0.12	
t Critical two-tail	2.10	

Hesaplanan t < tcr olduğundan ortalamalar arasında fark yoktur.

7- Hesaplanan %RSD standart metotta verilen % RSD ile karşılaştırılır.

Validasyon sonucu %RSD		0.57
Standart Metotta verilen %RSD		1.4

Değerlendirme: Laboratuvar %RSD standart metotta verilen % RSD değerinden küçük olduğundan laboratuvar performansı uygundur.

ÖRNEK-2

Örnek Validasyon Sonuçları Hesaplaması(üç ve daha fazla kişi için)

Örnek olarak üç kişinin aynı örnekte yaptığı tekrarlanabilirlik sonuçları aşağıda verilmiştir.

1- Tekrarlanabilirlik koşullarında analiz sonuçları hesaplanır.

	A	B	C
No	%N	%N	%N
1	5.92	6.09	5.81
2	5.94	6.09	5.93
3	6.08	6.10	5.84
4	6.08	6.01	6.06

5	6.03	6.05	5.97
6	6.05	6.07	5.99
7	5.96	5.96	5.74
8	5.80	5.80	5.96
9	5.77	6.06	6.03
10	5.96	6.11	5.98

2--Sonnuların dağılımlının NORMAL dağılım olup olmadığı kontrol edilir.

Sonnularda Şüpheli sapan değer yoktur.

NOT: İstatistik test amaç değil, mutlaka her testi yapmak gerekmeyebilir. Sonuđlar genel olarak kontrol edilip istatistik test yapmaya gerek olup olmadığına karar verilebilir. Karar vermede Őüpheye dūŐıldüđünde test yapılır.

3-Her iki kişinin sonuçlarının ortalaması standart sapması ve % RSD değerleri hesaplanır.

	A	B	C
No	%N	%N	%N
1	5.77	5.80	5.74
2	5.80	5.96	5.81
3	5.92	6.01	5.84
4	5.94	6.05	5.93
5	5.96	6.06	5.96
6	5.96	6.07	5.97
7	6.03	6.09	5.98
8	6.05	6.09	5.99
9	6.08	6.10	6.03
10	6.08	6.11	6.06

ORT	5.96	6.03	5.93
SD	0.108	0.094	0.102
%RSD	1.82	1.56	1.72

4- Üç kişi olduğunda F testi en büyük SD ile en küçük SD arasında F testi yapılır.

En büyük SD ile en küçük SD arasında F testi yapıldığında sonuç uygunsa diğer kişinin de SD si uygundur.

F	1.36
F _{crit}	3.18

F<F_{crit} olduğundan üç kişinin tekrarlanabilirliği uygundur.

NOT: Üç kişi ile yapılan F testi uygun çıkmadığında standart sapması diğer iki kiŐiden farklı olan kişi tekrarlanabilirliği uygun olmadığından o analiz için yetkilendirilmemelidir..

5- Üç kişinin bileşke %RSD değerleri hesaplanır

	n	%RSD	%RSD ² x(n-1)
A	10	1.82	30
B	10	1.56	22
C	10	1.72	27
			78
Bileşke %RSD			1.70

6- Ortalamaları karşılaştırmak için

- a) Ortalaması en büyük olanla en küçük olan arasında t testi yapılır.
b) ANOVA testi yapılır.

a) Ortalaması büyük olanla küçük olan arasında t testi yapılır.

	A	B
No	%N	%N
1	5.77	5.80
2	5.80	5.96
3	5.92	6.01
4	5.94	6.05
5	5.96	6.06
6	5.96	6.07
7	6.03	6.09
8	6.05	6.09
9	6.08	6.10
10	6.08	6.11

ORT	5.96	6.03
SD	0.108	0.094
%RSD	1.82	1.56

EXCEL ile t testi (eşit SD için)

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	5.959	6.034
Variance	0.0117	0.0088
Observations	10	10
Pooled Variance	0.0103	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	18	
t Stat	-1.65	t<tcr
P(T<=t) one-tail	0.06	UYGUN
t Critical one-tail	1.73	
P(T<=t) two-tail	0.12	
t Critical two-tail	2.10	

t<t_{crit} olduğundan ortalamalar uygundur.

b) 3 kişi için ANOVA testi yapılır.

F<F_{crit} olduğundan üç kişinin ortalamaları uygundur.

SUMMARY						
Groups	Count	Sum	Average	Variance		
Column 1	10	59.59	5.96	0.0117		
Column 2	10	60.34	6.03	0.0088		
Column 3	10	59.31	5.93	0.0105		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0.057	2	0.03	2.74	0.08	3.35
Within Groups	0.279	27	0.01			
Total	0.336	29		F<F _{crit}	UYGUN	

Geri Kazanım Sonuçları Değerlendirme

Geri Kazanım validasyonu temiz matrikse standart SPIKE ile yapıldığında değerlendirme aşağıdaki şekilde yapılır.

Örnek çalışma olarak gıda örneğine 5 ppb Pestisit spike edilerek yapılan analiz sonucu bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

No	B1 (ug/L)	B1 (ug/L)
1	5.08	4.87
2	4.91	5.04
3	5.03	5.12
4	4.9	4.88
5	4.84	4.98
6	4.79	5.01
7	4.92	4.76
8	4.88	4.98
9	5.12	4.67
10	4.67	4.66

ORT	4.91	4.90
SD	0.14	0.16
%RSD	2.8	3.2
%R	98.3	97.9

Geri kazanım oranı için aşağıdaki formüllerle göre t testi yapılır.

Mutlak değer için %

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

Sayfa 10/18

GK için formül U(R_m)=RSD/√10

$$t = \frac{|1 - R_m|}{u(R_m)}$$

t	-2.01	-2.06	t	1.97	2.02
tcrt	2.26		tcrt	2.26	
t<tcrt	UYGUN	UYGUN		UYGUN	UYGUN

t test sonucu kritik değerden küçük olduğu için geri kazanım oranı uygundur.

Sertifikalı Referans Madde ile Geri Kazanım-Doğruluk Sonuçları Değerlendirmesi

Sertifika değeri 29.5±1.30 µg/Kg (k=2) olan örnekle yapılan Geri Kazanım-Doğruluk çalışması bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

No	Sonuç (µg /kg)
1	29.48
2	29.66
3	29.9
4	30.32
5	30.12
6	30.54
7	30.76
8	30.96
9	30.66
10	29.98
Ortalama	30.24
SD	0.491
%RSD	1.6
%R	102.50

Sonuçların değerlendirilmesi aşağıdaki formüllere göre yapılır.(*)

$$U(\Delta) = 2 * \sqrt{u^2_{(CRM)} + u_m^2}$$

Sertifika belirsizliği ile tekrarlanabilirlik belirsizliği bileşkesi alınarak genişletilmiş belirsizlik hesaplanır.

Sertifika standart belirsizliği 1.3/2= 0.65 µg/kg

Tekrarlanabilirlik SD =0.49 µg/kg $U = s / \sqrt{n} = 0.49 / \sqrt{10} = 0.16$

$$U(\Delta) = 2 * \sqrt{0.65^2 + 0.16^2} = 1.34$$

Bulunan sonuçla sertifika değeri arasındaki fark hesaplanır.

$$\Delta m = |Cm - C_{CRM}|$$

Fark hesaplanan genişletilmiş belirsizlikten küçük olmalıdır.

$$\Delta_m < U(\Delta)$$

$$\Delta m = |29.5 - 30.24| = 0.74$$

Fark belirsizlikten küçük olduğundan bulunan sonuç uygundur.

ANOVA İle Tekrarlanabilirlik Ve Tekrar Üretilirlik Sonuçlarının Hesaplanması

ANOVA iki farklı varyans (tekrarlanabilirlik-tekrar üretilebilirlik) analizi ve hesaplaması için kullanılır.

NOT: ANOVA testi yapmadan önce mutlaka önce F testi yapılmalıdır. F testi uygun çıkarsa ANOVA analizi yapılmalıdır. F testi uygun çıkmadığında yapılan ANOVA analizi yanlış UYGUN sonucu verir.

Üç kişi tekrarlanabilirlik sonuçları

No	A-KİŞİ	B-KİŞİ	C-KİŞİ
1	5.98	6.09	6.02
2	5.94	5.97	5.93
3	6.08	6.10	5.98
4	6.08	6.01	6.06
5	6.03	6.05	5.97
6	6.05	6.11	5.99
ORT	6.03	6.06	5.99
SD	0.056	0.056	0.044
%RSD	0.94	0.92	0.74
F Test (Max/Min SD)	1.61		
F _{crt}	5.05		
F < F _{crt} UYGUN			

Anova: Single Factor						
SUMMARY						
Groups	Count	Sum	Average	Variance		
Column 1	6	36.16	6.03	0.0032		
Column 2	6	36.33	6.06	0.0031		
Column 3	6	35.95	5.99	0.0020		
ORT			6.02			
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0.0121	2	0.00604	2.19	0.15	3.68
Within Groups	0.0414	15	0.00276			
Total	0.0534	17				
		Varians	SD	%RSD		
Grup içi Bileşke SD	Sw	0.0028	0.053	0.87		
Kişiler arası	Sb	0.0005	0.023	0.39		
Tekrar Üretilebilirlik	SR	0.00330	0.057	0.95		
$s_r = \sqrt{MS_w}$		$s_{between} = \sqrt{\frac{MS_b - MS_w}{n}}$		$s_I = \sqrt{s_r^2 + s_{between}^2}$		

Üç kişi bileşke standart sapması s_r (Within Groups MSW) aşağıdaki formüle göre hesaplanır

$$s_r = \sqrt{MS_w}$$

Kişiler arası tekrar üretilebilirlik aşağıdaki formüle göre hesaplanır

$$s_{between} = \sqrt{\frac{MS_b - MS_w}{n}}$$

Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik aşağıdaki formüle göre hesaplanır

$$s_I = \sqrt{s_r^2 + s_{between}^2}$$

İki Kişi Bileşke %RSD	0.87
Kişiler arası %RSD	0.95

Üç kişi farklı gün tekrar üretilebilirlik sonuçları

Gün	A-Kişi	B-Kişi	C-Kişi
1	5.92	6.09	5.81
2	5.94	6.12	5.93

3	6.08	6.10	5.84
4	6.08	6.01	6.06
5	6.03	6.05	5.97
6	6.05	6.17	5.99
ORT	6.02	6.09	5.93
SD	0.070	0.055	0.094
%RSD	1.16	0.91	1.59
F Test	2.89		
Fcrit	5.05		
F<Fcrit UYGUN			

Anova: Single Factor						
SUMMARY						
	<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>	
Row 1		3	17.82	5.94	0.020	
Row 2		3	17.99	6.00	0.011	
Row 3		3	18.02	6.01	0.021	
Row 4		3	18.15	6.05	0.001	
Row 5		3	18.05	6.02	0.002	
Row 6		3	18.21	6.07	0.008	
			ORT	6.01		
ANOVA						
	<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>
	Between Groups	0.031	5	0.0062	0.58	0.71
	Within Groups	0.127	12	0.0106		
	Total	0.158	17			

		Varians	SD	%RSD		
Grup içi Bileşke SD	Sw	0.0106	0.103	1.71		
Kişiler arası	Sb	-0.0015	0.000	0.00		
Tekrar Üretilebilirlik	SR	0.01062	0.103	1.71		
		$s_r = \sqrt{MS_w}$				
		$s_{between} = \sqrt{\frac{MS_b - MS_w}{n}}$				
		$s_I = \sqrt{s_r^2 + s_{between}^2}$				

Kişiler Arası Bileşke %RSD	1.71
Günler Arası %RSD	1.71

Kalite Kontrol sonuçlarından tekrarlanabilirlik hesaplanması

Paralel analiz sonuçlarından tekrarlanabilirlik aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$s_r = \left(\sum_{1}^n wi / n \right) / d_2$$

Wi=A-B

n= Paralel analiz sayısı

d₂= 1.128 (Standart sapmayı hesaplamada kullanılan katsayı ISO-5725-6)

Paralel yapılan kontrol sonuçları:

Analiz	A	B	A-B
1	5.92	6.09	0.17
2	5.94	6.09	0.15
3	6.08	6.10	0.02
4	6.08	6.01	0.07
5	6.03	6.12	0.09
6	5.96	6.07	0.11
7	5.81	5.96	0.15
8	5.93	5.80	0.13
9	5.84	6.06	0.22
10	5.81	5.80	0.01
11	5.93	5.96	0.03
12	5.84	6.01	0.17
13	6.12	6.05	0.07
14	5.97	6.06	0.09
15	5.99	6.07	0.08
16	5.74	6.09	0.35
17	5.96	6.09	0.13
18	6.03	6.10	0.07

Ortalama Fark		0.117
d ₂	1.128	
Sr		0.104
Ortalama		5.99
%RSD		1.74

REFERANSLAR

- ✓ ISO 5725-1-2-3-4-5-6 Accuracy of measurement methods and results
- ✓ ISO 7870-2013 Control chart Part 1: General guidelines
- ✓ ISO 7870-2:2013 - Control charts -- Part 2: Shewhart control charts
- ✓ The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics EURACHEM Guide , Second Edition 2014

EK-1 Ölçüm ve analiz sonuçlarının hesaplanması ve anlamlı basamakla raporlanması.

Bir ölçüm veya analiz sonucunun anlamlı basamakla raporlanması önemlidir. Ölçüm sonucunun kaç basamakla raporlanacağı ölçüm için kullanılan cihaza, yapılan ölçümlere ve hesaplamalara bağlıdır.

1- Bir cihazla yapılan tek ölçüm sonucunun ondalık basamağı ölçüm cihazının hassasiyetine çözünürlüğüne bağlıdır.

Örnek: Etüv sıcaklık ölçümü etüvün gösterge çözünürlüğüne bağlıdır. 1 °C okunabilirliği olan bir etüvde okunan sıcaklık 105 °C olarak raporlanabilir. Bu etüvde 105.8 105.45 °C ölçülemez veya sıcaklık 105.00 °C olarak raporlanamaz.

Bir terazide yapılan tartım sonucu terazi hassasiyetine göre verilebilir.

1 g hassasiyetli terazide tartım sonucu 55 g, 125 g olarak ölçülebilir. Bu terazide 55.34 veya 55.345 g ölçülemez. 0.1 g terazide 55.4, 125.6 g ölçülebilir. 0.1 mg terazide 4.5678 g, 5.3456 g ölçülebilir.

2. Ölçüm sonucu birden fazla sonucun ortalaması olarak hesaplanıp raporlanıyorsa sonucun kaç basamakla raporlanacağı sonuçların tekrarlanabilirliğine (standart simasına bağlıdır.)

Örnek: Tekrarlı ölçüm sonuçları

1 °C hassasiyetli termometre ile laboratuvar sıcaklığı ölçüm sonuçları ile ortalama sonuç raporlama

No	Sıcaklık °C	Sıcaklık °C
1	22	37.1
2	22	37.6
3	23	37.2
4	24	37.6
5	23	37.8
6	25	37.5
7	26	37.1
7	24	38.2

EXCEL HESAP SONUCU	ORT	23.625	37.5125
	SD	1.407886	0.379614
ORTALAMA YUVARLAMA		24	37.5
SD YUVARLAMA		1.4	0.38

Laboratuvar sıcaklığı ölçümünde tek tek sonuçların ondalık basamağı ile ortalama sonucun ondalık basmağı aynı olmalıdır. Ortalama sıcaklık sonucu ölçüm sonuçları tam sayı olduğu için ortalama sonuçlar tam sayıya yuvarlanır.

Etüv sıcaklığı ölçümünde sonuçlar tek ondalık basmakta ölçüldüğü için ortalama sonuç tek ondalık basamağa yuvarlanıp raporlanır.

Örnek-2 : pH Ölçümü: pH ölçümü 0.01 pH hassasiyetli pH metre ile yapılan ölçüm sonuçları ile ortalama sonuç raporlama

No	pH	pH
1	6.45	6.45
2	6.75	6.48
3	6.56	6.43
4	6.72	6.47
5	6.75	6.48
6	6.74	6.43
7	6.78	6.47
7	6.76	6.44

EXCEL HESAP	ORT	6.68875	6.45625
	SD	0.118374	0.021339
ORTALAMA YUVARLAMA		6.69	6.46
SD YUVARLAMA		0.12	0.021

İlk seri ölçümde tek tek sonuçlar iki ondalık basamakta yapılmıştır. Standart sapmayı dikkate almadan ortalama sonuç iki ondalık basmakta raporlanır. Standart sapma 0.12 pH tek anlamlı basamağa yuvarlanır 0.1 pH ve ortalama sonuç 6.7 pH olarak raporlanması gerekir. Diğer bir kriter olarak sonuçların hangi basamağında değişim varsa o basamağa yuvarlanır. Burada onda bir basamakta değişim olduğu için ortalama sonuç 6.7pH olarak raporlanır.

Raporlanan sonuç birden fazla ölçüm sonucundan hesaplanarak raporlandığı durumda hesaplanan sonuç az küçük anlamlı basamaklı ölçüm sonucuna göre yuvarlanarak raporlanır.

Örnek:3

Örnek 0.1 mg hassasiyetli terazide 2.3456 g örnek tartılıp 0.02 AgNO₃ ile titrasyon yapıp 6.8 ml sarfiyat yapılmıştır.

Hesaplama % NaCl=(0.02x6.8/ 2.3456)x100=6.792053

2.3456 g 4 anlamlı basamaklı
0.02 N 1 anlamlı basamaklı
6.8 ml 2 anlamlı basamaklı

Sadece anlamlı basamak kuralına göre tek sonuç en düşük anlamlı basamak bir olduğundan % 7 olarak raporlanmalıdır.

Tekrarlanabilirlik sonuçları varsa tekrarlanabilirlik sonuçlarının standart sapmasına (veya hesaplanan belirsizliğe) göre raporlanır.

Tekrarlanabilirlik standart sapması veya belirsizlik: Belirsizlik tek veya maksimum iki anlamlı basamağa yuvarlanır. Raporlanan sonuç ondalık basamağı belirsizliğin ondalık basamağına göre yuvarlanır.

Hesaplanan sonuç 6.7923 mg/L ise
Belirsizlik:
0.004 ise 6.792 %
0.04 ise 6.79 %
0.4 ise 6.8 % olarak raporlanır.

Hesaplanan sonuç 16.7923 mg/L ise
Belirsizlik:
0.025 ise 16.792 %
0.25 ise 16.79 %
2.5 ise 16.8 % olarak raporlanır.