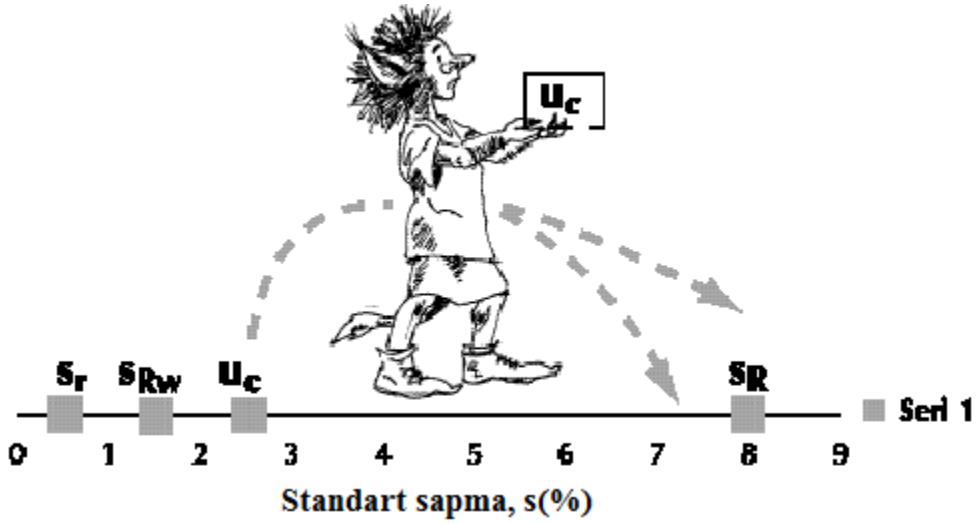


Çevre Laboratuvarlarında
Ölçüm Belirsizliği
Hesaplamaları
için
El Kitabı



NORDTEST

NORDTEST, founded in 1973, is a Nordic institution acting as a joint body in the field competence and expertise in the field of harmonizing of norms and methods, a large Nordic net-work of experts, more than 650 recommended Nordic testing methods and 550 published technical reports.

www.nordtest.info

Çevre Laboratuvarlarında Ölçüm Belirsizliği Hesaplamaları için El Kitabı

4. Sürüm Kasım 2017

Yazarlar

Bertil Magnusson, Trollboken AB, Sweden
Teemu Näykki, SYKE, Finland
Håvard Hovind, Norway
Mikael Krysell, Swedish Agency for Marine
and Water Management
Eskil Sahlin, RISE, Sweden

Çizimler Petter Wang, Norway

İçeriğe değerli yorumlarını sunanlar:

Rolf Flykt, Sweden
Irma Mäkinen, Finland
Ulla O. Lund, Denmark
Steve Ellison, UK
Ivo Leito, Estonia

Belge indirme bağlantısı:

www.nordtest.info

Önerilen atıf şekli

Bu belgeye atıf aşağıdaki gibi yapılmalıdır¹ as “B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Available from www.nordtest.info.

Çeviren: Kevser Topal, TÜBİTAK UME, Türkiye

¹ Dergi kurallarına tabidir.

ÖNSÖZ

Rutin analizlerde ölçüm belirsizliği tahmini için kalite kontrol verisi ve geçerli kılma verisinin kullanımı artık iyice yerleşmiştir. Bu yaklaşımı anlatan Nordest el kitabı TR537'nin birçok dilde çevirisi www.nordtest.info adresinde bulunmaktadır. İlk olarak 2003 yılında yayınlanmış olmakla birlikte, 4. sürüm, ölçüm belirsizliği tahmini için bu yaklaşımı kullanan birçok laboratuvarın deneyimine dayanmaktadır. 2017 sürümündeki önemli değişiklikler aşağıdaki gibidir:

- Ölçüm aralığı boyunca ölçüm belirsizliği – bu yaklaşımın uygulanmasında en büyük zorluklardan biri olan, ölçüm aralığı boyunca ölçüm belirsizliğinin mutlak veya bağıl birimler ile ifade edilecek şekilde tahminini konu alan ayrı bir bölüm eklenmiştir.
- Çift tekrarlı ölçümlerden standart sapmanın tahmini – ortalama aralığa bir çarpan uygulanması yerine birleşik standart sapma kullanılmıştır.
- Ara kesinlik bileşeni, $u(Rw)$, için kontrol kartı sınırlarının kullanımı daha net ifade edilmiştir.
- • ISO 11352 “Water quality — Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data” ile uyumlaştırma – Terimler, bu yaklaşımı ölçüm belirsizliğine uygulayan ISO standardı ile uyumlaştırıldı.
- Belirsizlik tahmini için bu yaklaşımı uygulayan kullanıcılara faydalı olmak adına aşağıdaki kaynakları da (bölüm 2.5'e bakınız) önerebiliriz:
- MUkit yazılımı – belirsizlik tahmini için bu yaklaşımı kullanan bedelsiz ulaşılabilecek yazılım.
- Çevrimiçi kurs – ölçüm belirsizliği tahmini için bu yaklaşımın kullanımını detaylı bir biçimde anlatan Tartu Üniversitesi'nden bir kursa bağlantı verilmiştir.

İçindekiler

1	TANIMLAR, KISALTMALAR VE SEMBOLLER	1
2	GİRİŞ	3
2.1	KAPSAM VE UYGULAMA ALANI	3
2.2	VERİ KULLANICILARINA AÇIKLAMALAR	4
2.3	HATALAR MERDİVENİ	5
2.4	ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ HAKKINDA	6
2.5	DIŞ KAYNAKLAR	7
3	GENİŞLETİLMİŞ BELİRSİZLİĞİN HESAPLANMASI, U – GENEL BAKIŞ	8
3.1	MÜŞTERİ İHTİYAÇLARI	9
3.2	BELİRSİZLİK HESAPLAMALARI İÇİN AKIŞ ŞEMASI	9
3.3	BELİRSİZLİK HESAPLAMALARI İÇİN ÖZET TABLOSU	11
4	ÖLÇÜM ARALIĞI İÇİN BELİRSİZLİK	12
4.1	ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ VE DERİŞİM ARASINDAKİ İLİŞKİ	12
4.2	ÖLÇÜM ARALIĞININ BÖLÜNMESİ İÇİN TEKRARLI SONUÇLARININ KULLANIMI	13
4.3	ÖLÇÜM ARALIĞI BOYUNCA ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ HESABI	14
5	LABORATUVAR İÇİ TEKRAR ÜRETİLEBİLİRLİK - $U(RW)$	15
5.1	MÜŞTERİ TALEBİ	15
5.2	TÜM ANALİTİK SÜRECİ KAPSAYAN KONTROL NUMUNESİ	16
5.3	KONTROL NUMUNLERİ VE RUTİN NUMUNE TEKRARLARI	16
6	METOT VE LABORATUVAR SAPMASI (B_{IAS}) – $U(SAPMA)$	19
6.1	SERTİFİKALI REFERANS MALZEME	20
6.2	YETERLİLİK TESTLERİ	21
6.3	GERİ KAZANIM	23
7	LABORATUVARLAR ARASI TEKRAR ÜRETİLEBİLİRLİK, S_R	24
7.1	STANDART METOTTA SUNULAN VERİNİN KULLANIMI	24
7.2	YETERLİLİK TESTİ VERİSİ KULLANIMI	24
8	ÖRNEKLER	26
8.1	SUDA AMONYUM	26
8.2	ATIK SUDA BOİ	26
8.3	ÇÖKELTİDE (DİP ÇAMURU/SEDİMAN) PCB'LER	30
9	BELİRSİZLİĞİN RAPORLANMASI	33
10	KAYNAKLAR	35
11	EKLER	37
11.1	Ek 1: HESAPLAMALAR İÇİN BOŞ AKIŞ ŞEMASI	37
11.2	Ek 2: BOŞ ÖZET TABLOSU	38
11.3	Ek 3: BU EL KİTABINDA KULLANILAN HATA MODELİ	39
11.4	Ek 4: BÖLÜM 3.2'DEKİ NH_4-N İÇİN BELİRSİZLİĞİN SAPMASI	40
11.5	Ek 5: NH_4-N İÇİN HAM VERİ – İKİLİ TEKRARLAR	41
11.6	Ek 6: BÖLÜM 5.3'TEKİ ÇÖZÜNMÜŞ OKSİJEN İÇİN HAM VERİ	42
11.7	Ek 7: BÖLÜM 8.2'DEKİ BOİ İÇİN HAM VERİ	43
11.8	Ek 8: BELİRSİZLİK DEĞERLENDİRMESİ İÇİN TABLO	44
11.9	Ek 9: MÜKİT KULLANILARAK BELİRSİZLİK HESAPLAMASI:	49

1 Tanımlar, kısaltmalar ve semboller

4. sürüm için temel kaynaklar; bu el kitabının 3. sürümü, VIM [10] ve ISO 11352 *Water quality — Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data* (1) belgeleridir.

<i>Sapma</i> (<i>Bias</i>)	Sistematik ölçüm hatasının tahmini (2). Geniş bir test sonuçları serisinin ölçülen ortalama değeri ile kabul edilmiş (sertifikalandırılmış veya atanmış) bir referans değer arasındaki fark. Gerçekliğin ölçüsü (2) normalde sapma cinsinden ifade edilir.
<i>SRM</i>	Sertifikalı Referans Malzeme
<i>YT</i>	Laboratuvarlar arası karşılaştırmalar ile önceden belirlenmiş bir kıstas uyarınca katılımcı performansının değerlendirilmesi, dış kalite kontrol olarak da adlandırılır.
Semboller	
RMS_{sapma}	Bağımsız sapma değerlerinin (kaynak (2)'deki b_{RMS}) kök kare ortalaması $\sqrt{\frac{\sum (sapma)^2}{n}}$
s	Sınırlı sayıdaki (n) gözlemden (x_i) popülasyon standart sapması σ tahmini.
s_r	Tekrarlanabilirlik koşulları altında standart sapma Tekrarlanabilirlik koşulları bağımsız test/ölçüm sonuçlarının özdeş test numuneleri üzerinde aynı test/ölçüm metodu kullanılarak, aynı ölçüm /test koşullarında, aynı operatör tarafından kısa zaman aralıkları içinde [5] elde edildiği koşullardır
s_{RW}	Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik koşullarında elde edilmiş standart sapma. Laboratuvar-içi tekrar üretilebilirlik koşulları: sadece bir laboratuvardaki dağılımları içeren ara ölçüm kesinliği (2) YORUM: s_{RW} , s_r ve s_R arasındaki bir ara ölçek. Alternatif ismi <i>ara kesinlik</i> (2). s_{RW} belirli bir süre tercihen bir yıl boyunca takip edilen bir kontrol numunesinden hesaplanabilir.
s_R	Tekrar üretilebilirlik koşullarında elde edilmiş standart sapma. Tekrar üretilebilirlik koşulları bağımsız test/ölçüm sonuçlarının, aynı metotla özdeş test/ölçüm nesneleri ile farklı test veya ölçümler yaparak farklı kişiler ve farklı cihazlar kullanılarak (2) elde edildiği gözlem koşullarıdır.
$\bar{x}$	Ortalama değer
$u(sapma)$	Olası metot veya laboratuvar sapmasından kaynaklanan belirsizlik (2). (Kaynak (2)'deki u_b)

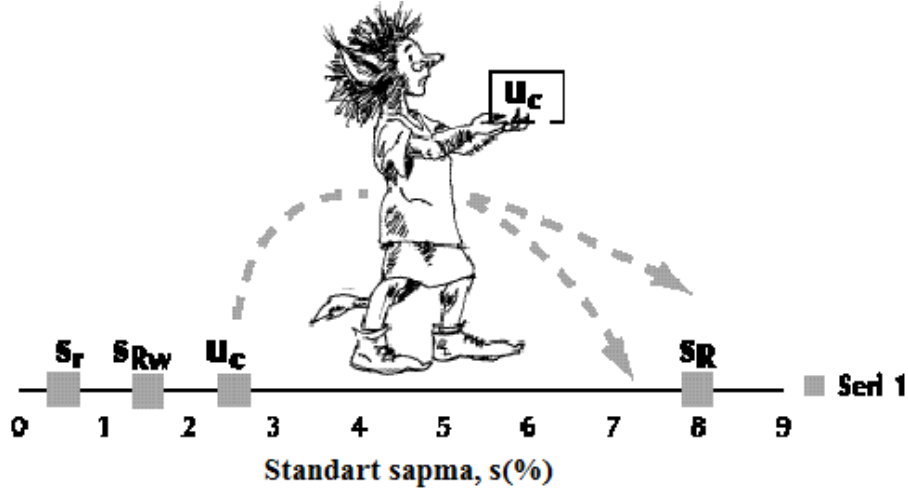
$u(C_{ref})$	Sertifkalandırılan veya atanan değerin standart belirsizliği- tüm bağımsız belirsizlik bileşenlerinin ortalaması. (Kaynak (2)'deki $\bar{u}_{CRef}$)
$u(R_w)$	Laboratuvar-içi tekrar üretilebilirlik için standart belirsizlik (2)
$u(x)$	Standart belirsizlik
u_c	Birleşik standart belirsizlik
U	Genişletilmiş belirsizlik, normalde %95 güven aralığına yakın

Tekrarlanabilirlik, s_r

Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik, s_{Rw}

Birleşik standart belirsizlik, u_c

Laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik, s_R



2 Giriş

2.1 Kapsam ve uygulama alanı

Bu el kitabı, Kuzey ülkelerindeki çevre laboratuvarları için yazılmıştır. Amacı rutin ölçümlerde GUM (3) kurallarına göre belirsizlik kavramını kurgulamaya çalışanlara destek vermektir. Fakat yaklaşım oldukça geneldir ve analitik laboratuvarların çoğunda uygulanabilir. Amaç pratik, anlaşılır ve herkes için geçerli bir ölçüm belirsizliği hesaplama yaklaşımı sağlamaktır.

Adı geçen yaklaşım, Avrupa Akreditasyon rehberi (4), Eurolab teknik raporu (5) ve ISO 21748 (6) rehberine uygun, eldeki mevcut kalite kontrol ve geçerli kılma verisine dayanır. Bu yaklaşım ISO 11352 (7)'te de sunulmuştur ve ISO 17025 (8) gereklilikleri ile uyumludur. Kuzey ülkeleri laboratuvarları arasındaki uyumu güçlendirmek ve geliştirmek için, Nordtest bu projeyi finansal açıdan desteklemiştir.

Doğrudan çevre laboratuvarlarının günlük işlerinden alınmış pratik örnekler sunulmuş ve açıklanmıştır. Bu el kitabında sunulan yaklaşım atıştırmalıklarda LC-MS ile akrilamid tayini için Tartu Üniversitesi tarafından verilen “Kimyasal analizlerde ölçüm belirsizliğinin tahmini” isimli çevrimiçi kursta detaylı olarak sunulmuştur².

El kitabı, numunenin laboratuvara girişinden verinin raporlanmasına kadar geçen analitik zincirdeki tüm adımları kapsar. Ancak, örnekleme, numunenin taşınması ve veri saklama/tekrar değerlendirme esnasında yapılabilecek olası kaba hatalar gibi ölçüm belirsizliğine önemli ölçüde katkı yapan diğer belirsizlik bileşenlerinin dâhil edilmediğine dikkat edilmelidir. Örnekleme belirsizliği için *Uncertainty from sampling* Nordtest el kitabı bulunmaktadır (20).

Her ne kadar sunulan öneriler birçok amaç için ölçüm belirsizliğinin tespitinde uygun bir yaklaşım olsa da, diğer uygun yaklaşımlar da kullanılabilir– bkz. Bölüm 9'da verilen kaynaklar. Çeşitli yaklaşımların detaylı örneklerle verildiği Eurolab Teknik raporu (3) ve Eurachem/CITAC-Guide (7) özellikle geçmişe ait yeterli veri olmadığı durumlarda kullanışlıdır ve ölçüm belirsizliği kavramı bütünüyle tanımlanmıştır.

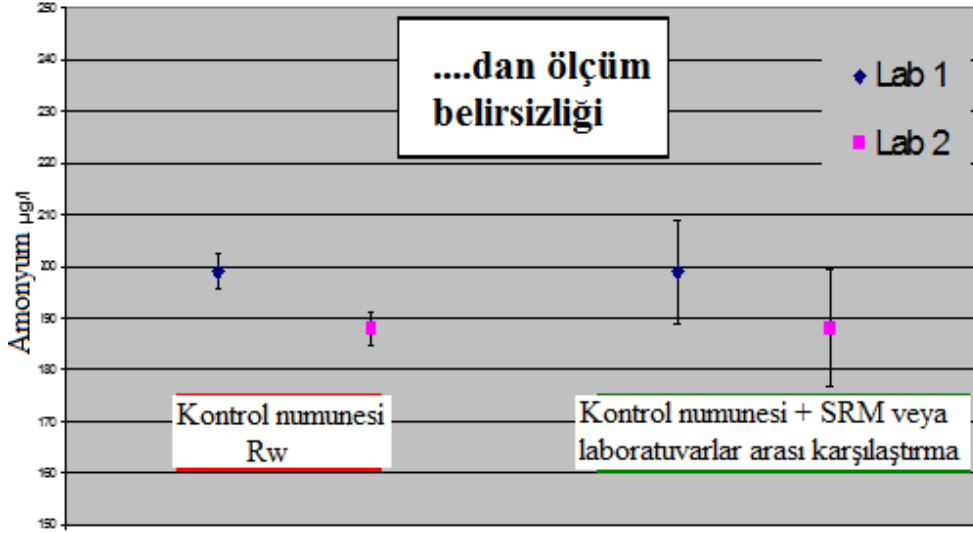
Burada sunulan hesaplamaları takip edebilmek için temel seviyede terim bilgisi (10), kalite kontrol kullanımı ve istatistik (9) bilgisi gerekmektedir. Okuyucunun hesaplamaları takip etmesini sağlamak amacı ile ham veriler eklerde sunulmuştur.

² Sunumlar 10. başlıkta verilmiştir. *Tekli laboratuvar geçerli kılma yaklaşımı*, www.sisu.ut.ee/measurement/uncertainty, 2017 yılında erişilmiştir.

2.2 Veri kullanıcılarına açıklamalar

Önceleri, laboratuvarlar tüm analitik süreci kapsayan iç kalite kontrol verisinden hesaplanan laboratuvar içi tekrarlanabilirlik, s_{Rw} 'yi raporlardı. Metot ve laboratuvarın sapması değişiminin dâhil edildiği, 2 kapsam faktörü ile genişletilen ölçüm belirsizliği 2 veya 5 kat fazla değer alabilir. Fakat bu laboratuvar performansındaki değişikliği yansıtmaz, sadece laboratuvarlar *arası* gerçek varyansın daha iyi bir tahminidir.

Grafik 1'de, iki laboratuvara ait amonyum azot NH_4-N , sonuçları uyumludur, fark yaklaşık % 5'tir. Bunu, ölçüm belirsizliğinin 2 kapsam faktörü ile sunulduğu sağ tarafta görebilirsiniz, fakat iç kalite kontrolden gelen standart sapmanın, s_{Rw} , verildiği sol tarafta göremezsiniz.

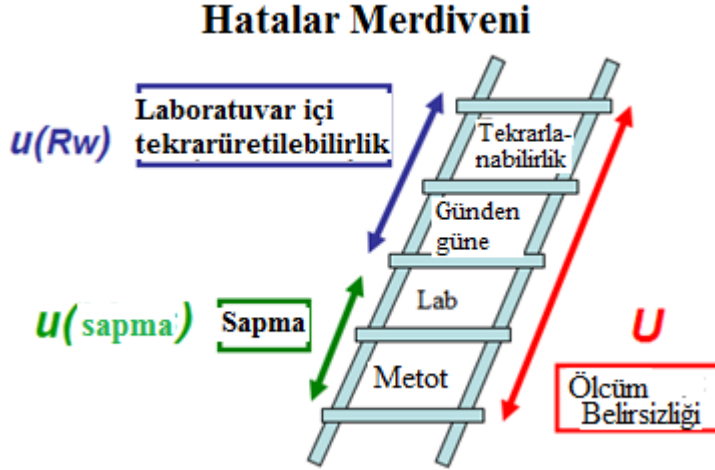


Grafik 1. İki laboratuvarın NH_4-N sonuçlarının kıyaslanması; Lab 1 = $199 \mu g L^{-1}$ ve Lab 2 = $188 \mu g L^{-1}$. Soldaki hata çubukları kontrol numunelerinin sonuçlarından hesaplanmış $\pm s_{Rw}$ ve sağdaki hata çubukları ise genişletilmiş ölçüm belirsizliğidir ($U, k=2$).

2.3 Hatalar merdiveni

Nordtest 569'da tanımlandığı gibi bir analitik sonucun referans değerden olası sapmasına neden olan hata kaynakları Grafik 2'deki merdiven basamaklarıyla tanımlanabilir.

Bir test numunesi ile belirli bir matrikste yapılan bir analiz için merdivendeki 4 farklı adım şunlardır: 1) olduğu haliyle metot, 2) laboratuvarda uygulandığı haliyle metot, 3) laboratuvardaki günden güne değişim, 4) bir analitik serideki değişim – tekrarlanabilirlik.



Grafik 2. Bir ölçümdeki hatalar merdiveni

Adım 1 - Metot sapması – kullanılan metottan gelen sistematik hata

Adım 2 - Laboratuvar sapması – sistematik hata (bir laboratuvar için)

Adım 3 - Günden güne oluşan fark – bir laboratuvarda farklı günlerde uzunca bir süre boyunca farklı günlerde gerçekleştirilen tekrarlı analizlerde oluşan rastgele hata

Adım 4 - Tekrarlanabilirlik – Kısa bir zamanda yapılan tekrarlı analizlerin arasında görülen rastgele hata; homojen olmama da tekrarlanabilirliğin bir parçasıdır.

Merdivendeki her adım belirsizliğe katkı yapar. Ölçüm belirsizliği normalde 4 adımı da içerir. Bu kitap $u(\text{sapma})$ tespitinde sertifikalı referans malzemeler (veya sentetik kontrol numuneleri), yeterlilik testleri veya geri kazanım testlerinin nasıl kullanıldığını gösterir, adım 1 ve 2.

Belirsizliğin ara kesinlik bileşeni $u(Rw)$ 3 ve 4. adımları içerir. $u(Rw)$, kontrol numunesinin test numunesine benzer matriks ve derişime sahip olması ve tüm analitik sürecin uygulanmış olması şartıyla numunenin uzun bir zaman aralığında tekrarlı ölçümlerinden tahmin edilebilir. Bundan bağımsız olarak tekrarlanabilirlik rutin numunelerin aynı analitik seride tekrarlı kullanılması ile tahmin edilebilir.

2.4 Ölçüm belirsizliği hakkında

Ölçüm belirsizliği nedir?

- $\pm$ 'den sonra gelen sayı
- Tüm ölçümler belirli bir hatadan etkilenir. Ölçüm belirsizliği, bize ölçüm hatasının ne kadar büyük olabileceği hakkında bilgi verir. Bu nedenle ölçüm belirsizliği, raporlanan sonucun önemli bir parçasıdır.
- Tanım: Ölçüm belirsizliği, “kullanılan bilgi ile miktar değerlerinin, ölçülen büyüklük ile ilişkilendirilebilecek dağılımını tanımlayan, ölçüm sonucu ile ilgili negatif değer almayan bir parametredir” [10]

Ölçüm belirsizliğine kim ihtiyaç duyar?

- Veriyi kullanacak olan kişi/müşteri doğru karar vermek için, ölçüm sonucu ile birlikte bu değere, ihtiyaç duyar. Ölçüm belirsizliği, örn. izin verilen (yasal) sınırlara bakarken önemlidir.
- Laboratuvar, kendi ölçüm kalitesini doğrulamak için

Laboratuvar neden ölçüm belirsizliğini raporlamalıdır?

- Yukarıda açıklandığı gibi veriyi kullanacak olan kişi/müşteri doğru karar vermek için bu değere ihtiyaç duyar.
- ISO17025'e göre ölçüm belirsizliğinin tespiti gerekir [6]

Ölçüm belirsizliği nasıl elde edilir?

- “Ölçüm belirsizliğinin temeli mevcut bilgidir (Laboratuvarın özel bir bilimsel çalışma yapması gerekmez). Mevcut deneysel veri (kalite kontrol grafikleri, geçerli kılma, laboratuvarlar arası karşılaştırma, SRM gibi) kullanılmalıdır” [2].
- Konunun ana hatları GUM'da verilmiş [1], EA kılavuzları [2], Eurachem/CITAC rehberi[7], bir Eurolab teknik raporu [3] ve ISO 21748 ile daha da geliştirilmiştir [4].

Sonuç ölçüm belirsizliği ile nasıl raporlanır?

- Ölçüm belirsizliği normalde, verilmiş bir güven aralığı ve kapsam faktörü, k , ile genişletilmiş belirsizlik, U şeklinde raporlanır. Genellikle, yaklaşık % 95 güven aralığı sağlayacak şekilde $k=2$ olarak alınır.
- Ölçüm belirsizliği tek basamak, en çok iki basamak ile verilir. Birçok durumda ölçüm belirsizliği örn. % 6,40, % 7'ye ya da hâkim görüşe göre (bkz GUM bölüm 7.2.2 [1]) % 6'ya yuvarlanır
- Genellikle ölçüm belirsizliğinin nasıl elde edildiğini belirtmekte fayda vardır. Ölçüm belirsizliğinin ± 7 olduğu bir örnek:

Amonyum azot ($\text{NH}_4\text{-N}$) derişimi = $148 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$. Ölçüm belirsizliği U , $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (% 95 güven aralığında $k=2$ kapsam faktörü) kontrol örneklerinden ve düzenli laboratuvarlar arası karşılaştırmalardan hesaplanmıştır.

Ölçüm belirsizliği nasıl kullanılmalıdır?

- Grafik 1’deki gibi farklı laboratuvarların sonuçları arasında fark olup olmadığına karar vermek için kullanılabilir.
- Sonuçları izin verilen değerler ile kıyaslarken, örneğin; istenen/verilen özellikler veya izin verilen (yasal) sınırlar ve birçok AB direktifinde istendiği gibi veri ekolojik veya kimyasal olarak sınıflandırma için kullanılırken önemlidir.

2.5 Dış kaynaklar

Yazılım

MUkit (Ölçüm Belirsizliği Kiti) bir ölçüm belirsizliği hesaplama uygulamasıdır, hesaplamaları temel olarak bu el kitabına, Nordtest TR537 dayanır. Laboratuvarın kalite kontrol verisi ve geçerli kılma verisinden belirsizlik hesaplamak için kullandığı, kullanıcı dostu bir araçtır. MUkit yazılımı bedelsiz olarak Envical SYKE ağ sayfasından indirilebilir. MUkit raporunun bir örneği Ek 9’da verilmiştir. <http://www.syke.fi/envical/en>



Çevrimiçi ders

Tartu Üniversitesi “*Estimation of measurement uncertainty in chemical analysis*” adıyla çevrim içi bir ders vermektedir. Kimyasal analizlerde ölçüm belirsizliği tahmini için bir başlangıç dersidir. Ders, pratik örneklerin yanı sıra temel kavramları ve ölçüm belirsizliği tahmininin matematiksel araçlarını verir. Ders, teorik bilgi, pratik uygulamalar ve öz değerlendirme için çok sayıda test içermektedir. <https://sisu.ut.ee/ölçüm/belirsizlik>

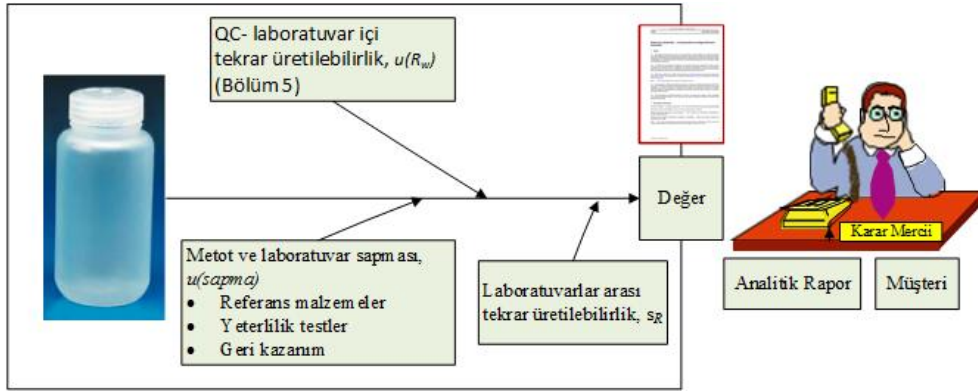


3 Geniştirilmiş belirsizliğin hesaplanması, U – genel bakış

Toplam ölçüm belirsizliği bileşenlerinin en yaygın ifade ediliş biçimi, balık kılçığı (veya sebep sonuç) diyagramı olarak isimlendirilen çizelgelerin kullanımıdır. Burada, ya laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik (u_{RW}) değerinin metot ve laboratuvar sapması tahminleri ile birleştirildiği (Ek 3'te verilen hata modeli) ya da ISO 21748'e göre [4] tekrar üretilebilirlik s_R değerinin doğrudan kullanıldığı bir model (Grafik 3) önerilmiştir. Bunun alternatifi ise detaylı bir balık kılçığı diyagramı oluşturmak ve her bir belirsizlik bileşenini tek tek hesaplamak/tahmin etmektir. Bu model yaklaşım her bir belirsizlik bileşeninin ayrı ayrı çalışıldığı veya nicel büyüklük olarak ifade edildiği durumlarda çok yararlı olabilir. Fakat bazı durumlarda, kısmen modelleme yaklaşımında tüm belirsizlik bileşenlerini dâhil etmenin zor olması nedeni ile bu yaklaşımda ölçüm belirsizliğini olduğundan az gösterdiği ispatlanmıştır [11]. Deneysel olarak elde edilmiş kalite kontrol ve metodun geçerli kılınması verisi kullanarak tüm belirsizlik kaynaklarının dâhil edilme olasılığı daha fazladır.

Ölçüm belirsizliği modeli – balık kılçığı diyagramı

Numunenin gelişinden raporlamaya kadar tüm analitik süreç dâhil



Grafik 3. Laboratuvar içi tekrar üretilebilirliğin metot ve laboratuvar sapması tahminleri ile birleştirildiği ölçüm belirsizliği modeli (balık kılçığı diyagramı). Alternatif olarak ISO 21748'e [4] göre birleşik standart belirsizlik (u_c), doğrudan laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik (s_R) değerinden hesaplanır.

3.1 Müşteri ihtiyaçları

Müşteriler veya veri kullanıcıları çoğu zaman veri kalitesini ifade etmeye alışık değildir, genellikle beklentiler karşılıklı konuşarak tespit edilmelidir. İhtiyaç duyulan belirsizliğin (hedef belirsizliğin) nasıl tespit edileceğine dair açıklayıcı bilgilere Eurachem'in *Setting and Using Target Belirsizlik in Chemical Ölçüm* [21] kitapçığından ulaşılabilir³.

Hiçbir talebin netleştirilemediği durumlarda, genişletilmiş ölçüm belirsizliği, yaklaşık olarak tekrar üretilebilirliğin, s_R , 2 katı olmalıdır. s_R genellikle yeterlilik testleri veya standart test metodundan elde edilebilir.

3.2 Belirsizlik hesaplamaları için akış şeması

Bu bölümde sunulan akış şeması, bu el kitabında ele alınan yöntemin temelini oluşturur. Akış şeması 6 adımdan oluşur. Farklı su türlerinde (yeraltı, içme, yüzey ve atık sular) otomatik fotometri yöntemi ile $\text{NH}_4\text{-N}$ tespiti için verilen aşağıdaki örnek, akış şeması yöntemi kullanılarak ölçüm belirsizliği hesaplamasında kullanılan yolu göstermektedir. Adımların açıklamaları ve alt bileşenleri ilerleyen bölümlerde sunulmuştur. Her bir adım için gereken bilgiyi bulmanın bir veya daha fazla yolu olabilir.

Suda $\text{NH}_4\text{-N}$ örneği için ön bilgi – otomatik fotometri metodu:

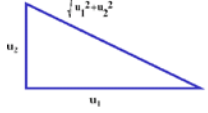
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik için standart belirsizlik, $u(R_w)$ - İç kalite kontrol için $200 \mu\text{g L}^{-1}$ derişim seviyesinde sentetik kontrol numunesi kullanılmıştır. Hedef kontrol sınırları kullanılmıştır [9]. Bu sınırlar, laboratuvarda elde edilen gerçek s_{RW} değerinden elde edilen sınırlardan daha geniştir. NOT- $u(R_w)$, s_{RW} . yerine kontrol sınırlarından alınmıştır.

Metot ve laboratuvar sapması için standart belirsizlik $u(\text{sapma})$ -Laboratuvar son zamanlarda derişim aralığı 70 to $270 \mu\text{g L}^{-1}$ arasında değişen 6 yeterlilik testine katılmıştır. Tüm sonuçlar, bir şekilde atanmış değerden yüksek çıkmıştır. Laboratuvar bu nedenle artı yönde küçük bir sapmanın olabileceği kanısına varmıştır. Ortalama sapma + % $2,2$ büyüklüğündedir. Bu sapma laboratuvar tarafından önemsiz derecede küçük varsayılmış ve analitik sonuçlarda düzeltme yapılmamıştır, ancak bir belirsizlik bileşeni olarak hesaplara eklenmiştir. Bu örneğe ait ham veri Ek 4'te verilmiştir.

Mutlak veya bağıl belirsizlik - EN ISO 11732 [12] metodunun kapsamında; *metot 0.1 to 10 mg L^{-1} kütle derişim aralığında çeşitli su türlerindeki seyreltilmemiş numunelerde amonyum azot tespiti için uygundur* ifadesi vardır. Verilen aralığın başlangıç noktası tahmin edilen LOQ değerinin ($3 \mu\text{g L}^{-1}$) oldukça üstünde olduğu için seçenek bağıl belirsizliktir – daha fazla bilgi için mutlak ve bağıl belirsizliğin ele alındığı 4. bölüme bakınız.

Bu $\text{NH}_4\text{-N}$ metodu için, ana belirsizlik kaynakları kirlilik ve numune hazırlanmasındaki farklılıklardır. Deneysel veriyi kullandığımız için bu belirsizlik kaynakları hesaplamalara dahil edilecektir. Aşağıdaki hesaplamalara ait MUKit yazılım çıktısı [13] Ek 9'da verilmiştir.

³ Ç.N. Kitapçık Türkçe 'ye de çevrilmiştir.

Adım	Eylem	EN ISO 11732 yöntemi ile NH ₄ -N
1	Ölçülen büyüklük, aralık ve hedef belirsizliği U, tanımla. Bağlı/mutlak hesaplamalara karar ver.	NH ₄ -N Derişimi > 100 µg L ⁻¹ . Hedef belirsizlik ± % 15. Bağıl belirsizlik hesaplanmıştır.
2	u(R _w) bileşeinin miktarını belirle. A kontrol numunesi B kontrol numunesinin kapsamadığı adımlar	A: Kontrol numunesi 200 µg L ⁻¹ . Kontrol sınırları (2s) ± 6.68 µg L ⁻¹ veya bağıl 3.34 % olarak belirlenmiş. B: Kontrol numunesi.-tüm analitik basamakları içeren
3	u(sapma) bileşenlerinin miktarlarını tespit et.	Yeterlilik test sonuçları % sapma ² olarak +2,5; +2,7; +1,9; +1,4; +1,8 ve +2,9 verir. Sapmaların kök kare ortalaması (RMS) % 2,26'dır Atanmış değerlerin belirsizliği, u(Cref), 1,52 %. (Açıklamalar için Ek 4'e bakınız)
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir u(x)	Standart belirsizliğe çevirme [1, 7, 16]. $u(R_w) = 3,34/2 = \% 1,67$ $u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{2,26^2 + 1,52^2} = \%2,73$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapl, u _c 	Standart belirsizlikler kareleri toplamının karekökü alınarak birleştirilebilir $u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(sapma)^2} = \sqrt{1,67^2 + 2,73^2} = \%3,20$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapl, $U = 2 \cdot u_c$	Genişletilmiş ölçüm belirsizliği hesaplamasının amacı, ölçüm sonucu ± belirsizlik ile ifade edilen aralığın "gerçek değeri" içermesini sağlayacak kadar büyük güvenilirliğe (yaklaşık % 95) ulaşmaktır. $U = 2 \cdot 3.20 = 6.40 \approx 7 \%$.

Dolayısıyla amonyum derişiminin > 100 µg L⁻¹ olduğu seviyede, suda NH₄-N için ölçüm belirsizliği bağıl ± % 7 olarak raporlanacaktır.

3.3 Belirsizlik hesaplamaları için özet tablosu

Sonra akış şemasında yapılan hesaplamaların sonuçları bir özet tablosunda özetlenecektir.

EN/ISO 11732'ye göre suda amonyum azot

Ölçüm belirsizliği U (% 95 güven aralığında) $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi $> 100 \mu\text{g L}^{-1}$ için $\pm\%$ 7 olarak tahmin edilmiştir. Hedef belirsizlik $\pm\%$ 15'tir. Hesaplamalar kontrol kart sınırları ve yeterlilik test verilerine dayanmaktadır.

		Değer	Bağıl $u(x)$	Açıklamalar
Laboratuvar-içi tekrar üretilebilirlik, $u(Rw)$				
Kontrol numunesi $\bar{x} = 200 \mu\text{g L}^{-1}$	$u(Rw)$	Kontrol sınırları $\pm\%$ 3,34 olarak ayarlanmıştır.	%1,67	
Diğer bileşenler		--		
Metot ve laboratuvar sapması, $u(sapma)$				
Referans Malzeme	$u(sapma)$	--		
Yeterlilik testi	$u(sapma)$	$RMS_{sapma} = \%2,26$ $u(Cref) = \%1,52$	% 2,73	$u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2}$
Geri kazanım testi	$u(sapma)$	--		
Laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik, s_R				
Yeterlilik testleri 70 - 270 $\mu\text{g L}^{-1}$.	s_R	--	% 8,8	Veri – bk. Bölüm 6.2
Satandart metottaki laboratuvarlar arası karşılaştırma	s_R	--	% 4-10	Derişim 250-800 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında değişmektedir.

Birleşik standart belirsizlik, u_c , kontrol sınırları ve yeterlilik testlerinden elde edilen sapma tahmininden hesaplanmıştır. Standart metotta yeterlilik testinden elde edilen s_R de kullanılabilir (bölüm 7.2'ye bakınız).

Analit	Birleşik standart belirsizlik u_c	Genişletilmiş belirsizlik U , $k=2$
$\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi	$\sqrt{1,67^2 + 2,73^2} = 3,20 \%$	$2 \cdot 3,20 = 6,4 \approx 6 \%$

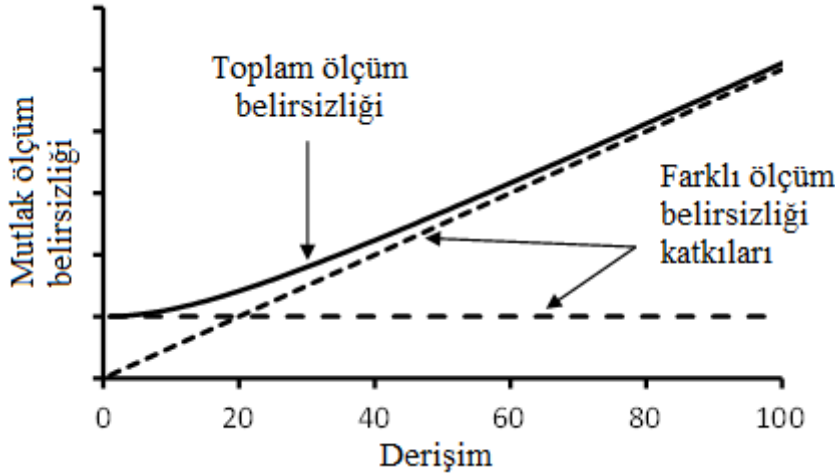
4 Ölçüm aralığı için belirsizlik

Aşağıdaki örnekte olduğu gibi ölçüm belirsizliği mutlak (ölçülen değer ile aynı birimde) veya bağıl (% ile) olarak verilebilir.

Ölçülen değer	Ölçüm belirsizliği, U (% 95)	
	Mutlak	Bağıl
20 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 %

4.1 Ölçüm belirsizliği ve derişim arasındaki ilişki

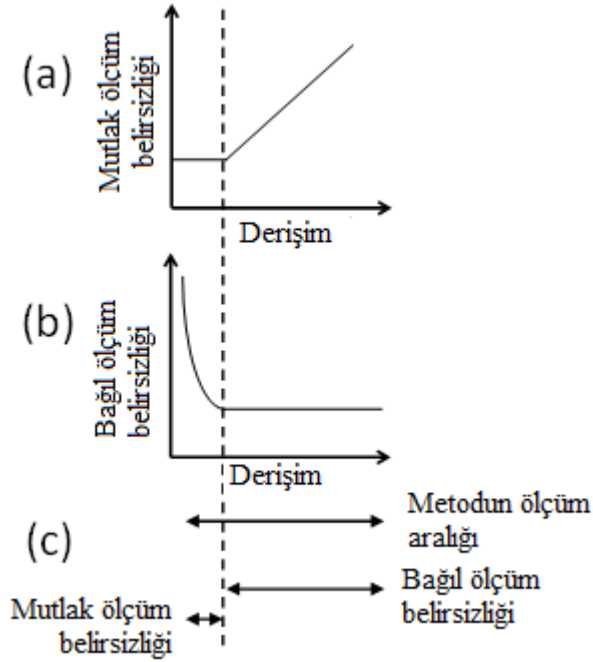
Birçok enstrümantal analitik teknik için mutlak ölçüm belirsizliği ile derişim arasındaki bağıntı aşağıda Grafik 4'de verilmiştir [7, 13, 14].



Grafik 4. Birçok enstrümantal analitik teknik için mutlak ölçüm belirsizliği ile derişim arasındaki bağıntı.

Toplam ölçüm belirsizliği derişimle orantılı (düz çizgi) veya derişimden bağımsız (kesikli çizgi) bileşenler içerir. Mutlak ölçüm belirsizliği ile derişim arasındaki ilişki yaklaşık olarak Grafik 5a'da verildiği gibi olabilir. Buna denk gelen bağıl ölçüm belirsizliği ve derişim ilişkisi Grafik 5b'de verilmiştir.

Grafik 5'ten ölçüm aralığının kesikli çizgiden itibaren bölünmesinin uygun olduğu görülmektedir. Yüksek aralıkta bağıl belirsizliğin kullanımı uygunken düşük aralıkta mutlak ölçüm belirsizliğinin kullanımı uygundur. Sadece yüksek aralıkta uygulanan metotlar için bağıl belirsizlik en uygundur. Titrasyona dayanan veya fiziksel metotlar gibi bazı metotlarda bütün aralık boyunca mutlak ölçüm belirsizliği kullanılabilir, fakat seçim büyük hataların bağıl ya da mutlak olmasına göre değişir. pH ölçümleri için mutlak belirsizlik kullanılmasını şiddetle tavsiye ederiz.



Grafik 5 (a) mutlak ölçüm belirsizliği ile derişim (b) bağıl ölçüm belirsizliği ile derişim arasındaki bağıntı. Ölçüm aralığının (c) kesikli çizgiden mutlak ölçüm belirsizliğinin sabit olduğu düşük aralık ve bağıl ölçüm belirsizliğinin yaklaşık olarak sabit olduğu yüksek aralık olarak bölünmesi.

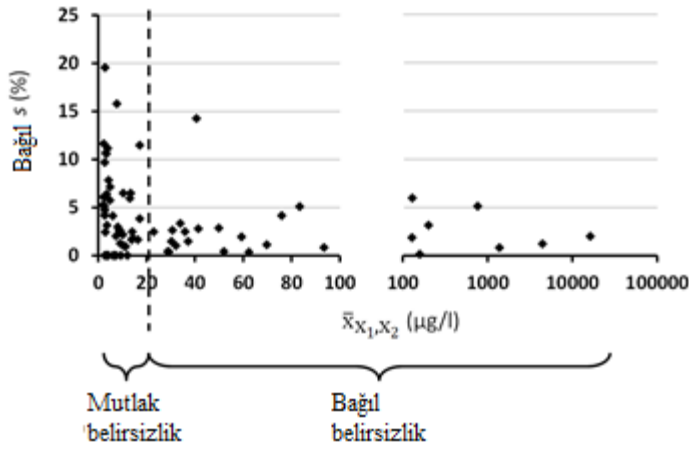
4.2 Ölçüm aralığının bölünmesi için tekrarlı sonuçların kullanımı

Tüm aralık içinde tekrarların analizlerden elde edilen sonuçlar ölçüm aralığını mutlak ölçüm belirsizliğinin sabit olduğu düşük aralık ve bağıl belirsizliğin sabit olduğu yüksek aralık olarak bölmek için kullanılabilir. Bu amonyum azot $\text{NH}_4\text{-N}$ için x_1 ve x_2 olmak üzere iki tekrarlı analiz edilen 73 numune için aşağıda gösterilmiştir. Her analiz için aşağıdaki tabloda gösterilen hesaplamalar yapılmıştır.

Tablo 1. İki tekrarlı analizlerden bağıl standart sapma hesabı. Verinin tamamı Ek 5’de verilmiştir.

Numune	x_1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	x_2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ortalama, $\bar{x}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bağıl, s (%)
1	7,46	7,25	7,35	2,019
2	9,01	9,17	9,09	1,245
3	3,60	3,10	3,35	10,554
73	31,90	32,36	32,13	1,012

Sonra Grafik 6 oluşturulmuştur.



Grafik 6. Bağıl s 'e karşı $\bar{x}$ grafiği. Kesikli çizgi sırasıyla mutlak ve bağıl belirsizlik kullanımının uygun olduğu iki derişim arasındaki sınırı belirler. Daha net ifade etmek gerekirse $100 \mu\text{g L}^{-1}$ üzerindeki derişim ölçeği logaritmiktir.

Grafik 6'da, kesikli çizgi ile belirtildiği gibi ölçüm aralığının bölünmesi yaklaşık $20 \mu\text{g L}^{-1}$ olduğuna işaret etmektedir. Bu derişimin üzerinde, iki tekrarlı analizler için bağıl standart sapma, derişimden bağımsızdır ve bağıl standart sapmanın kullanılabilmesine işaret eder. Ayrıca, yaklaşık $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 'in altındaki derişimlerde mutlak belirsizlik kullanmak uygundur. Aralıklardaki belirsizlik hesaplandıktan sonra, iki aralık arasındaki bölme ayarlanabilir, bölüm 4.3'teki örneğe bakınız.

Yorumlama bazen, şekil 6'daki kadar basit değildir, ancak, genellikle çizimden yöntem hakkında yararlı bilgiler elde edilir.

4.3 Ölçüm aralığı boyunca ölçüm belirsizliği hesabı

Belirli bir aralık boyunca mutlak belirsizlik mi bağıl belirsizlik mi kullanılacağı kararı verildikten sonra 1) bu aralık için yapılan bütün hesaplamaların seçime uyması, 2) sadece bu aralıktaki verinin kullanılması, 3) ideal olarak verinin ölçüm aralığının büyük bir kısmını kapsamaması ve 4) ölçüm aralığı ayrımının sonuçlara uyacak şekilde ayarlanabilir olması önemlidir.

$\text{NH}_4\text{-N}$ tayini için genişletilmiş ölçüm belirsizliği yüksek derişim aralığı için %7 (bakınız bölüm 3.3) ve düşük aralıkta $2 \mu\text{g L}^{-1}$ genişletilmiş belirsizlik elde edildi. 2'nin yaklaşık % 7 ($2 / 0,07$), olduğu bir seviye $28,6 \approx 30 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir ve böylece ölçüm aralığı bölmesi, 20'den $30 \mu\text{g L}^{-1}$ 'e çekilir. $\text{NH}_4\text{-N}$ için ölçüm aralığı boyunca ölçüm belirsizliği aşağıda verilmiştir.

Aralık	Ölçüm Belirsizliği, U
3-30 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$
30-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	%7
NOT 1: Ölçüm aralığının bölündüğü 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'de mutlak belirsizlik bağıl belirsizliğe eşittir.	
NOT 2: Suda $\text{NH}_4\text{-N}$ derişiminin genişletilmiş ölçüm belirsizliği, kirlenmesinde tam olarak kontrol altına alındığı uzman bir laboratuvar tarafından elde edilmiştir. Yaygın olarak rutin laboratuvarlar yüksek derişim seviyesinde % 10-20 ölçüm belirsizliğine ulaşabilirler.	

5 Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik - $u(R_w)$

Bu bölümde ölçüm belirsizliği hesaplamalarında laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik bileşeninin, $u(R_w)$, tahmini için iki yol açıklanmıştır:

- *Tüm analitik süreci kapsayan kontrol numuneleri– hatalar merdiveninde 3 ve 4. adımlar.* Normalde düşük derişim seviyesinde bir numune ve yüksek derişim seviyesinde bir numune. Burada $u(R_w) = s_{R_w}$

NOT – Daha geniş kontrol sınırları kullanıldığında (örn. hedef kontrol sınırları) $u(R_w)$, kontrol numunesinden elde edilen s_{R_w} yerine kontrol grafiği sınırlarının belirlenmesinde kullanılan s_{hedef} ile belirlenir.

Burada $u(R_w) = s_{hedef}$

- *Kontrol numuneleri ve rutin numune tekrarları.* Tüm analitik süreci kapsamayan kontrol numunelerinden – hatalar merdiveninin 3. adımı – ve test numunelerinin çeşitli derişimlerde iki tekrarlı analizlerinden – hatalar merdiveninin 4. adımı.

Burada $u(R_w) = \sqrt{s_{R_w}^2 + s_r^2}$

Bu tahminin, analitik zincirdeki tüm adımları ve her matris türünü - en kötü durum senaryosunu kapsaması çok önemlidir. Kontrol numunesi, test numuneleriyle tamamen aynı şekilde işlem görmelidir, örneğin, test numuneleri için iki tekrarın ortalaması alınıyorsa, hesaplamalarda kontrol numunelerinin de ortalaması kullanılmalıdır.

Kısa zaman için sistematğe dönüşen laboratuvar içi bazı belirsizlik bileşenlerinin uzun dönem değışimlerinin de (örn. farklı stok çözeltileri, kritik reaktiflerin yeni üretimleri, cihazların kalibrasyon tekrarı gibi) kapsama alınması eşit ölçüde önemlidir. Belirsizlik tahminini iyi yansıtacak temeli oluşturmak ve her tür değışikliği yansıtmak için ölçüm sayısı 60'dan fazla olmalı ve en az bir yıllık bir zaman dilimini kapsamalıdır [9].

5.1 Müşteri talebi

Bazı laboratuvarlar, kontrol kartı sınırlarını –hedef kontrol sınırları- belirlemek için müşteri talebini kullanmayı tercih eder. Genişletilmiş belirsizlikte müşteri talebi karşılandığı sürece metodun gerçek performansının önemi yoktur. Örnek olarak, eğer müşteri $\pm \% 10$ genişletilmiş ölçüm belirsizliği ile elde edilmiş veri talep ederse, tecrübelerimize göre, iyi bir başlangıç noktası uyarı kontrol sınırlarının ($\pm 2s$) bu değerin yarısı yani $\% 5$ 'e ayarlanması olacaktır [9]. Bu durumda, gerçek s_{R_w} 'nin daha küçük olması koşulu ile hesaplamalarda kullanılan $u(R_w) \% 2,5^4$ olacaktır. Bu sadece bir tahmindir ve ölçüm belirsizliği hesaplamaları bu sınırların uygun olup olmadığını gösterecektir.

⁴ Kontrol sınırlarını GUM /1/ 'e göre $\% 95$ güven aralığında B tipi olarak ele almak.

5.2 Tüm analitik süreci kapsayan kontrol numunesi

Tüm analitik süreci kapsayan kararlı ve numunelerle benzer matrikse sahip kontrol numunesinin olduğu durumlarda o derişim seviyesi için **laboratuvar içi** tekrar üretilebilirlik, basitçe kontrol numunelerinin ölçümlerinden elde edilir. Gerçekleştirilen analizlerin geniş bir derişim aralığını kapsadığı durumlarda farklı derişimlerde kontrol numuneleri de kullanılmalıdır. Örneğin, $\text{NH}_4\text{-N}$ için kontrol numunesinin iki farklı derişimi (20 ve $250 \mu\text{g L}^{-1}$) kullanılmıştır. Bu durumda $u(Rw)$, s_{Rw} 'ye eşittir.

		Mutlak	Bağıl	Açıklamalar
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik, $u(Rw)$				
Kontrol numunesi 1 $\bar{x} = 20,01 \mu\text{g L}^{-1}$	s_{Rw}	$0,5 \mu\text{g L}^{-1}$	$2,5 \%$	2002 ölçümlerinden, $n = 75$
Kontrol numunesi 2 $\bar{x} = 250,3 \mu\text{g L}^{-1}$	s_{Rw}	$3,8 \mu\text{g L}^{-1}$	$1,5 \%$	2002 ölçümlerinden, $n = 50$
Diğer bileşenler		--		

5.3 Kontrol numuneleri ve rutin numune tekrarları

Kalite kontrol için kullanılan sentetik bir kontrol çözeltisi normalde tüm analitik süreci kapsamaz ve matriks tipi çoğu durumda rutin numunelere benzemez. Örneğin: farklı matrikslerde tekrarlanabilirliği tahmin etmek için , test numune sularındaki amonyumun iki tekrarlı analizi yapılır ve s_r belirlenir. Bu farklı derişim seviyelerindeki tuz ve parçacıklarda normal matriks değişimine sahip rutin numunelerin tekrarlanabilirliğini verir.

Örneğin – farklı matriksler

Veri seti $2 \mu\text{g L}^{-1}$ – $16000 \mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında 73 tane iki tekrarlı analiz sonucunu içermektedir. Sonuçların çoğu $200 \mu\text{g L}^{-1}$ 'nin altındadır. Ek 5'te sunulan veri $< 30 \mu\text{g L}^{-1}$ için düşük aralık ve $> 30 \mu\text{g L}^{-1}$ için yüksek aralık olarak ayrılmıştır

		Mutlak	Bağıl	Açıklamalar
Tekrarlanabilirlik				
İki tekrarlı analiz $2 - 30 \mu\text{g L}^{-1}$	s_r	$0,44 \mu\text{g L}^{-1}$		$n = 47$
$30 - 16000 \mu\text{g L}^{-1}$	s_r		$3,8 \%$	$n = 26$

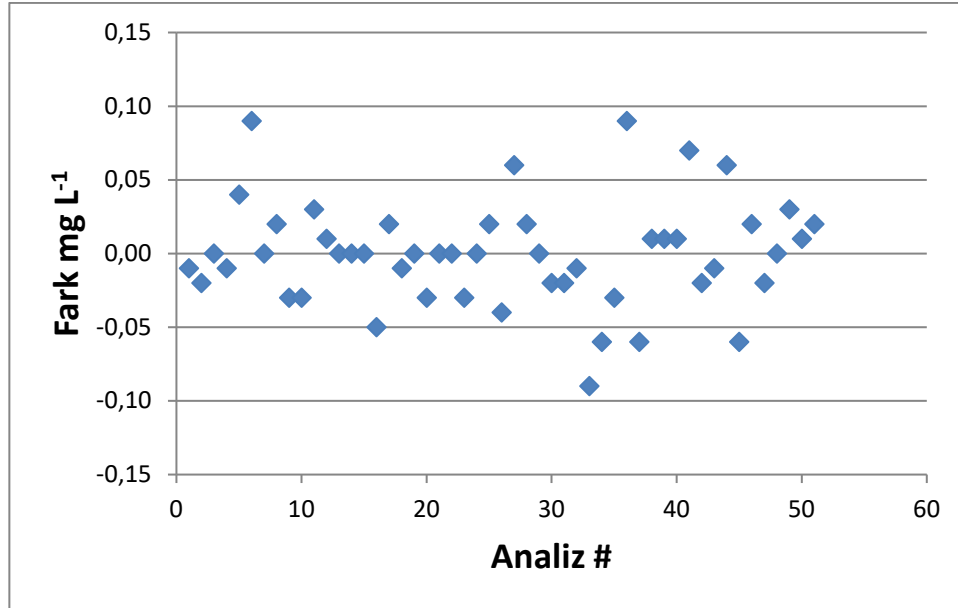
İki tekrarlı analizler, sadece tekrarlanabilirlik bileşenini (s_r) verdiğinden daha iyi bir $u(Rw)$ tahmini için, bu değerin, Bölüm 5.2'deki sentetik kontrol numunesi sonuçları

ile birleştirilmesi gerekir. Numune matrisinin ölçüm sonuçlarının dağılımında etkisi olduğu fark edilir.

		Değer	$u(x)$	Açıklamalar
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik , $u(Rw)$				
Düşük seviye (2-20 $\mu\text{g L}^{-1}$)	$u(Rw)$	Kontrol numunelerinden 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve ikili tekrarlardan 0,44 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	Mutlak $u(Rw) = \sqrt{0.5^2 + 0.44^2}$
Yüksek seviye (> 20 $\mu\text{g L}^{-1}$)	$u(Rw)$	Kontrol numunelerinden 1,5 % ve ikili tekrarlardan 3,8 %	4,1 %	Bağıl $u(Rw) = \sqrt{1.5^2 + 3.8^2}$

Örneğin – Kararsız kontrol numuneleri

Bu örnekte iki tekrarlı numuneler oksijen probu ile iki yıl boyunca 50 defa ölçüldü. Ham veri Ek 6'da sunulmuştur. Derişim değişimleri sınırlı olduğu için R-kartı yaklaşımı tercih edilmiştir. Birinci ve ikinci ölçüm arasındaki sistematik farka bakmak önemli olduğu için birinci ve ikinci ölçüm arasındaki fark hesaplanmış ve R karta aktarılmıştır (Grafik 7). Bu sonuçlara ait standart sapma iki tekrarlı analizlerin birleşik standart sapmasından (bk. Ek 8) 0,025 mg L^{-1} olarak hesaplanmıştır. $\pm 2s$ kontrol sınırları $0.025 \cdot 2.83 = 0.07 \text{ mg L}^{-1}$ [9]'dedir. Ortalama değer 7,48 ve tekrarlanabilirlik için bağıl $u(x)$ % 0,34'dür.



Grafik 7. R-kartı – Deniz suyuunda çözünmüş oksijen tespiti – ilk ve son ölçüm arasındaki fark

Bu sadece numune alma ve ölçüm tekrarlanabilirliğini, s_r verir, fakat kalibrasyondaki değişimden (burada, oksijen probunun kalibrasyonu için Winkler titrasyonu kullanılmıştır) gelen bir “uzun dönem” belirsizlik bileşeni de olacaktır. Bu özel analiz için kalibrasyondaki uzun dönem değişimden gelen belirsizlik

bileşenini ölçmek, çözünmüş oksijen için kararlı bir referans malzeme olmaması nedeni ile zordur. Bir çözüm farklı günlerde probdan elde edilen değer ile Winkler metodundan elde edilen değer arasındaki farkların standart sapmasını hesaplamak olabilir. Burada bu bileşenin tespiti için kaliteli bir tahmin yapmayı seçtik, fakat laboratuvarlara deneysel yaklaşımı da denemelerini öneririz.

Bu durumda, çözünmüş oksijen için laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik:

		<i>Değer</i>	<i>Bağıl u(x)</i>	<i>Açıklamalar</i>
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik, $u(R_w)$				
<i>Doğal numunelerin iki tekrarlı analizi, R-kartında kullanılan fark</i>	s_r	$s = 0.0252 \text{ mg L}^{-1}$ $\bar{X} = 7.50 \text{ mg L}^{-1}$	0.34 %	2000-2002 arası yapılan ölçümler, n= 51
Zamanla kalibrasyondaki değişim için tahmini değişim		$s = 0.5 \%$	0.5 %	Tecrübeye dayalı tahmin
Bağıl birleşik standart belirsizlik, u_{Rw}				
Tekrarlanabilirlik + kalibrasyondaki laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik	+	$\sqrt{0.34^2 + 0.5^2} \% = 0.60 \%$		

6 Metot ve laboratuvar sapması (bias) – $u(sapma)$

Bu bölümde, sapmadan gelen belirsizlik bileşeninin hesaplanmasında kullanılan üç yaklaşım özetlenecektir; 1) SRM kullanımı, 2) yeterlilik testlerine katılım ve 3) geri kazanım testleri.

Ölçüm belirsizliğinin ifade edilmesi için ISO kılavuzu, (GUM 3.2.4) GUM [1], “ölçüm sonucunun tespit edilebilen tüm önemli sistematik hatalardan düzeltilmiş” kabul eder. Buna göre, bir ölçüm metodu geliştirilirken bilinen bütün sapma kaynakları incelenmeli ve mümkünse giderilmelidir. Fakat çoğu zaman geliştirilen metot hala sapma içerir ve bu sapma matriks ve derişimdeki değışikliklere göre değışir. Tek bir referansdan gözlenen sapmaya göre düzeltme genel olarak tavsiye edilemez [15]. Sapma düzeltmesi kavramı *Treatment of an observed bias*³ Eurachem broşüründe de ele alınmıştır, www.eurachem.org.

Gözlenen bir sapma VIM [10]⁵’da belirtildiği gibi bir belirsizlik bileşeni olarak değerlendirilebilir. Sapma çoğu zaman ya pozitif ya da negatif olabilir. Hatta bazı matrikslerde pozitif olan sapma, diğer bazı matrikslerde negatif olabilir, seçilen derişim aralğındaki tüm sapma değeri ölçüm belirsizliğinin RMS_{sapma} bileşeninin tespitinde kullanılmalıdır. Sapma önemsiz veya sıfır bile olsa, bir sapma olasılığı nedeni ile bir belirsizlik bileşeni olarak ele alınmalıdır- sapma küçük veya sıfır olabilir fakat mutlaka dikkate alınmalıdır.

İki sapma bileşeni tespit edilmelidir:

- 1) Tek tek tüm sapma değeriierinin kök kare ortalaması (RMS) [15]
- 2) Atanmış/sertifikalandırılmış değeriierin standart belirsizliklerinin ortalaması, $u(Cref)$ veya $u(Cgeri kazanım)$ ⁶

Sapmadan gelen belirsizlik, $u(sapma)$ aşağıdaki gibi hesaplanır;

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

n_{SRM} kullanılan SRM sayısı (veya yeterlilik testi veya geri kazanım testleri).

Sadece bir SRM kullanıldıysa s_{sapma} ’da (SRMnin ölçülen değeriierinin standart sapması) dâhil edilmelidir ve bu durumda $u(sapma)$ aşağıdaki formülle hesaplanır [16, 17]

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

⁵ Ölçüm belirsizliği NOT 1...Bazen tespit edilen sistematik hatalar düzeltilmez fakat bunun yerine belirsizlik bileşeni hesaplamalara dâhil edilir.

⁶ Kolaylık olsun diye ortalama değeri kullanılmıştır – birleştirilmiş değeri daha doğru olur.

6.1 Sertifikalı Referans Malzeme

Bir veya daha fazla SRM'nin düzenli ölçümleri sapma tahmininde kullanılabilir. Değerler kullanılmadan önce her bir SRM en az 5 farklı analitik seride ölçülmelidir (örn. 5 farklı günde).

Tek SRM – Tek SRMli bu örnekte sertifikalandırılmış değer %95 güven aralığında $11,5 \pm 0,5$ 'dir. Analitik sonuçların ortalaması, %2,2 standart sapma s_{sapma} ile 11,9'dur, $n=12$.

<i>Sertifikalandırılmış değer belirsizliğinden belirsizlik bileşeninin tespiti</i>	
Adım	Örnek
Güven aralığını $u(Cref)$ 'e çevir	Güven aralığı $\pm 0,5$ 'tir. Bunu 2'ye bölerek standart belirsizliğe çevir: $0.5/2 = 0.25$
Bağıl belirsizliğe çevir $u(Cref)$	$100(0,25/11,5) = \% 2,16$

3

u(sapma) bileşenlerinin miktarını tespit et.

sapma= $100(11,9-11,5)/11,5 = \%3,48$
 $s_{\text{sapma}} = 2.2 \% (n = 12)$
 $u(Cref) = 2.16 \%$

4

Bileşenleri standart belirsizliğe dönüştür u(x)

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

$$\sqrt{(3.48)^2 + \left(\frac{2.2}{\sqrt{12}} \right)^2 + 2.16^2} = 4.1 \%$$

Birden fazla SRM - Eğer **birden fazla SRM** kullanılırsa, sapma için farklı değerler elde ederiz. Bu durumda herhangi bir sapmanın belirsizliği $u(\text{sapma})$ aşağıdaki gibi hesaplanır.

3

u(sapma) bileşenlerinin miktarını tespit et.

sapma SRM1 3.48 %, $s=2.2 \% (n=12)$, $u(Cref_1)=2.16 \%$
sapma SRM2 -0.9 % $s=2.0 \% (n=7)$, $u(Cref_2)=1.8 \%$
sapma SRM3 2.5 %, $s=2.8 \% (n=10)$, $u(Cref_3)=1.8 \%$
 $RMS_{\text{sapma}} = 2.53 \%$
ortalama $u(Cref)=1.92 \%$

4

Bileşenleri standart belirsizliğe dönüştür u(x)

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

$$\sqrt{2.53^2 + 1.92^2} = 3.2 \%$$

6.2 Yeterlilik testleri

Yeterlilik testi (YT) çevrimi sonuçları da referans malzemelerle aynı şekilde sapmanın, $u(sapma)$ tespiti için kullanılır. Yeterlilik testlerinden sapmanın olabildiğince açık bir resmini çekmek için bir laboratuvar makul bir süre içerisinde en az 6 kez bu çevrimlere katılmalıdır.

İzlenecek yol, referans malzeme için izlenen yol ile aynıdır. Fakat referans malzemeler için zamanla elde edilen bir ortalama değer, her bir YT için tek bir laboratuvarın sonucu kullanılır. Bu nedenle yeterlilik testlerinden hesaplanan RMS_{sapma} genellikle büyüktür. Buna ek olarak SRMnin sertifika değerinden gelen belirsizlik normal olarak YT için atanan değerden daha düşüktür. Bazı durumlarda, yeterlilik testlerinden hesaplanan belirsizlik değeri, $u(Cref)$, çok büyük olur ve $u(sapma)$ tespiti için kullanılamaz.

<i>Atanmış değer belirsizliğinden elde edilen belirsizlik bileşeni</i>	
Adım	Örnek
Çevrimler için laboratuvarlar arası standart sapmaları, s_R , ve her bir YT için laboratuvar sayısını, n_{Lab} bul.	İlk YT’de s_R , % 8,7 ve n_{Lab} 23’tür. NOT: Eğer YT sağlayıcısı “sağlam (robust) standart sapma” raporlarsa, Bu değer, bu kitapta tarif edilen s_R ’nin hesaplanması için 1,25 ile çarpılmalıdır [18].
Her YT için $u(Cref_i)$ hesapla	$u(Cref_i) = \frac{s_{Ri}}{\sqrt{n_{Lab,i}}} = \frac{8.7\%}{\sqrt{23}} = 1.8\%$ Diğer beş $u(Cref_i)$ değerleri; % 2,9, % 1,7, % 4,1, % 3,0 ve % 2,1
Bağımsız $u(Cref_i)$ değerlerinin ortalamasını olarak $u(Cref)$ değerini hesapla.	YT sayısı: $N = 6$. $u(Cref) = \frac{\sum_{i=1}^N u(Cref_i)}{N} = \% 2,7$

Laboratuvarın katıldığı 6 YTnin sapma değerleri, % +2, % +7, % -2, % +3, % +6, ve % +5'tir.

3

u(sapma)
bileşenlerinin
miktarını tespit et

$$RMS_{sapma} = 4.6 \%,$$

$$u(Cref) = 2.6 \%$$

4

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

$$u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2}$$

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

Eğer YT sağlayıcısı atanmış değer belirsizliğini, U , örn. ISO 13528'de anlatılan prosedüre [18] göre tespit etmişse, her bir YT belirsizliğini $u(Cref_i)$, s_R ve n_{Lab} dan tespit etmek yerine $U/2$ kullanılmalıdır.

NOT YT'nin sakıncası laboratuvar sonucunun bir ölçüme dayanması ve bunun ortalama değere kıyasla daha yüksek belirsizlik vermesidir. YT örnekleri ile uzun zaman aralıklarıyla birkaç kez ölçüm yapmak mümkün ise bu ölçümlerin ortalamasının kullanımını öneririz.

6.3 Geri kazanım

Geri kazanım testleri, örn. bir numuneye standart ekleme, sapmanın bir bileşeninin⁷ tespiti için kullanılabilir[15]. Bu bölümde verilen tavsiye geri kazanım düzeltmesi içermeyen test yöntemleri için geçerlidir.

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

Geri kazanımdan gelen belirsizlik bileşeni, $u(C_{\text{geri kazanım}})$	
Adım	Örnek
Temel bileşenler derişimin belirsizliği, $u(\text{derişim})$ ve eklenen hacimdir, $u(\text{hacim})$.	$u(\text{derişim}) - \text{Sertifika} \pm \% 1,2$ (% 95 güven aralığında) = % 0,6 $u(\text{hacim})$ – Bu değer genelde üreticinin belirttiği özelliklerden bulunur veya daha iyisi laboratuvarınızda belirlediğiniz sınır değeri kullanın. En yüksek sapma %1 (dikdörtgen dağılım) ve en yüksek tekrarlanabilirlik $\% 0,5 u(\text{hacim}) = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,5^2} = \%0,76$
$u(C_{\text{geri kazanım}})$ 'ı hesapla	$\sqrt{u(\text{derişim})^2 + u(\text{hacim})^2} = \sqrt{0,6^2 + 0,76^2} = 1,0 \%$

3

**$u(\text{sapma})$
bileşenlerinin
miktarını tespit et**

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

$$u(C_{\text{geri kazanım}}) = \%1,0$$

4

**Bileşeni
standart belirsizliğe
çevir $u(x)$**

$$u(\text{sapma}) = \sqrt{RMS_{\text{sapma}}^2 + u(C_{\text{geri kazanım}})^2} =$$

$$= \sqrt{3,44^2 + 1,0^2} = 3,6 \%$$

⁷ Geri kazanıma, düşük seçicilik ve kirlenmeden gelen sapma bileşenleri dâhil edilmemiştir.

7 Laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik, s_R

Belirsizliğin iyi olması yönünde bir talep yoksa s_R doğrudan u_c 'nin yaklaşık değeri olarak kullanılabilir [3, 4]. Genişletilmiş belirsizlik $U = 2 \cdot s_R$. Bu değer, laboratuvarın kalitesine bağlı olarak, olması gerekenden daha yüksek bir tahmin olabilir. Numunenin homojen olmaması veya matriks farklılıkları nedeni ile olması gerekenden daha düşük bir tahmin de olabilir.

7.1 Standart metotta sunulan verinin kullanımı

Standart test metodunda verilen bir değeri kullanabilmek için laboratuvarın standart metoda göre deney yapabildiğini [4] yani sapmanın kontrol edilmesi ve tekrarlanabilirliğin s_r doğrulanması ile ispat etmesi şarttır. Standart metoddaki geri kazanım ya standart sapma s_R veya tekrar üretilebilirlik sınırı olarak verilebilir ve bu durumda $s_R = R/2,8$ olur.

Aşağıdaki örnek, ISO 15586 – Su kalitesi – Grafit fırınlı AAS ile eser elementlerin tespitine aittir. Matriks atık sudur. Atık su için birleşik belirsizlik, u_c , ISO metodunda⁸ belirtildiği gibi ISO 5725 [19] metoduna göre yapılan laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışmalarından elde edilen s_R 'den alınmıştır.

Tablo 2 ISO 15586 - Laboratuvarlar arası karşılaştırmadan alınan sonuçlar – Atık suda grafit fırın AAS ile Cd. Atık su, katılımcı laboratuvarlar tarafından çözünürleştirilmiştir.

Cd		n_{Lab}	Aykırı değerler	Atanmış Değer $\mu g L^{-1}$	Ortalama $\mu g L^{-1}$	Geri kazanım %	s_r %	s_R %
Sentetik	Düşük	33	1	0,3	0,303	101	3,5	17,0
Sentetik	Yüksek	34	2	2,7	2,81	104	1,9	10,7
Taze su	Düşük	31	2		0,572		2,9	14,9
Taze su	Yüksek	31	3		3,07		2,1	10,4
Atık Su		27	2		1,00		3,1	27,5

Ölçülen	Matriks	Birleşik Belirsizlik u_c	Genişletilmiş Belirsizlik U
Cd	Atık su	$u_c = 27,5 \%$	$2 \cdot u_c = 55 \% \approx 60 \%$

7.2 Yeterlilik testi verisi kullanımı

Yeterlilik testleri (YT), belirsizlik değerlendirmesi için çok değerli araçlardır. Laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik normalde doğrudan çalışma raporlarında s_R olarak verilir.

⁸ ISO 15586'da bağıl s değişim katsayısı, CV olarak verilmiştir.

Veri, YT'nin tüm ilgili belirsizlik bileşenlerini ve adımlarını kapsaması ve YT'de tatmin edici performans gösterilmesi koşuluyla kullanılabilir- bkz. 17025 bölüm 5.4.6.3 [6].

Tablo 3. A laboratuvarının katıldığı 10 YT'nin sonuçlarının (ortalama değerler) özeti. Tekrar üretilebilirlik standart sapması pH için mutlak (s_R), diğer parametreler için bağıl (% s_R) olarak verilmiştir.

Parametre	Atanmış değer	Lab A % sapma	s_R (mutlak)	s_R %	Lab sayısı	Atılan
pH	7,64	-0,037	0,101	-	90	5
İletkenlik, mS/m	12,5	-2,8	-	3,2	86	6
Alkanite, mmol L ⁻¹	0,673	+2,3	-	3,9	60	3
bulanıklık, FNU	1,4	-9,1	-	14,2	44	3
NH ₄ -N, µg L ⁻¹	146	+2,2	-	8,8	34	5
NO ₃ -N, µg L ⁻¹	432	-1,6	-	3,7	39	6

Tablo 3'de iletkenlik için 10 YT'den elde edilen ortalama atanmış değer 12,5 mS/m'dir. Farklı YTlerde laboratuvarlar arası birleşik/havuz standart belirsizlikten hesaplanan tekrar üretilebilirlik standart sapması % 3,2'dir ve bu değer birleşik standart belirsizlik tahmini olarak alınabilir, yani;

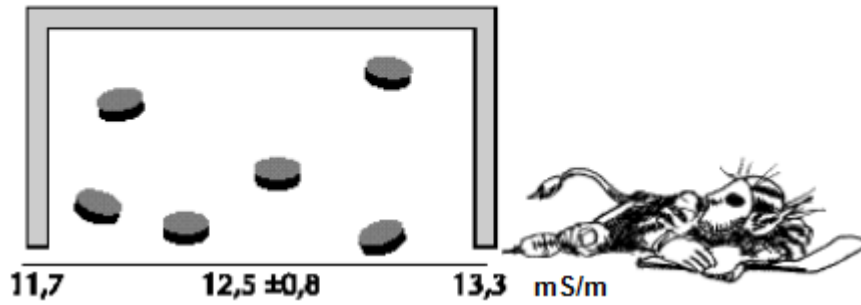
$$u_c(\text{iletkenlik}) = s_R = \%3,2 \text{ ve } U = 2 \cdot 3,2 = 6,4 \approx \%7 \text{ at } 12,5 \text{ mS/m.}$$

Amonyum sonuçlarını alırsak, ortalama değer 146 µg L⁻¹ olur ve tekrar üretilebilirliği s_R , % 8,8 bulduk. Bu nedenle, bu derişim seviyesinde $U = 2 \cdot 8,8 = \%17,6 = \%18$ 'dir.

Açıklama: Bölüm 3'te otomatik metot kullanan oldukça tecrübeli bir laboratuvarın verdiği amonyum sonucu için genişletilmiş belirsizlik % 7'dir.



İletkenlik



8 Örnekler

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

8.1 Suda amonyum

Suda amonyum bölüm 3.2, 4 ve 7.2’de zaten ele alınmıştır. Üst ölçüm aralığındaki sonuçlar Tablo 2’de özetlenmiştir.

Tablo 4. Suda amonyum ölçüm belirsizliği – farklı hesaplamaların karşılaştırması.

... ile belirsizlik hesaplaması	Bağıl genişletilmiş belirsizlik, U	Açıklama
Kontrol numunesi + YT	$\pm 7 \%$	İyi bir laboratuvarın belirsizliği – Aralık $> 30 \mu\text{g L}^{-1}$.
PT	$\pm 18 \%$	Laboratuvarlar arasında genel belirsizlik– seviye $150 \mu\text{g L}^{-1}$

8.2 Atık suda BOİ

Atık su izlemede biyolojik oksijen ihtiyacı, BOİ standart bir parametredir. Bu örnek iç kalite kontrol verilerinin SRM sonuçları veya YT verileri ile beraber ölçüm belirsizliği hesabında nasıl kullanıldığını göstermektedir. Sonuçlar Tablo 3’de özetlenmiştir.

Tablo 5. Suda BOİ ölçüm belirsizliği – farklı metotların kıyaslanması

... ile belirsizlik hesaplaması	Bağıl genişletilmiş belirsizlik, U	Açıklama
Kontrol numunesi + SRM	$\pm 11 \%$	
Kontrol numunesi + YT	$\pm 10 \%$	n = 3, güvenilir tahmin
YT	$\pm 16 \%$	Laboratuvarlar genelinde belirsizlik

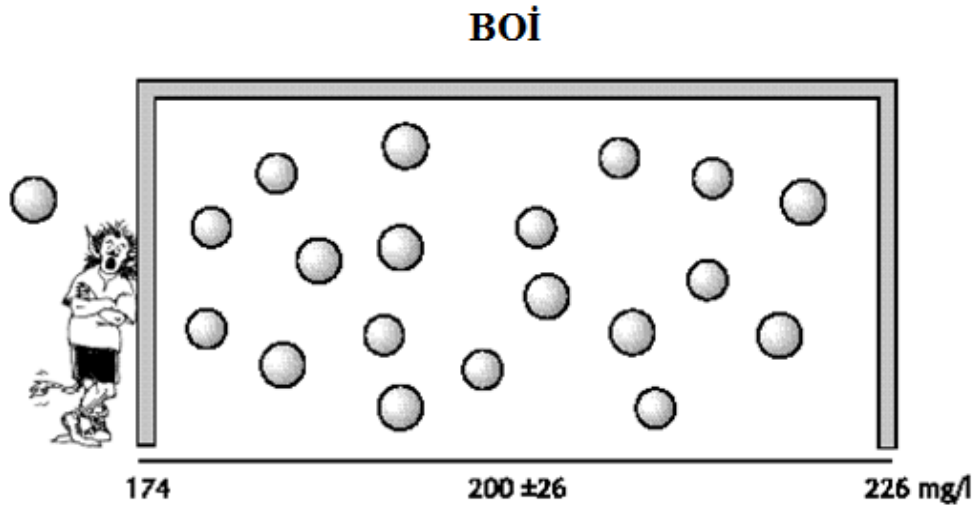
Seyreltme analitik metodu kullanarak, yüksek derişimlerde BOİ için temel hata kaynakları; gerçek oksijen ölçümü ve aşı çözültisinin kalitesidir. Bu hatalar hesaplamalara dâhil edilecektir.

Hesaplamalarda SRM kullanılarak yapılmış olan iç kalite kontrol ham verisi Ek 7’de sunulmuştur.

Laboratuvar son iki yılda sadece üç YT çevrimine katılmıştır (Tablo 6). En az altı çevrim olmalıydı, bu durumda sapmayı iki farklı şekilde hesaplıyoruz – SRM ile ve YT sonuçlarından.

Tablo 6. BOİ – YT sonuçları

Çevrim	Atanmış değer	Laboratuvar sonucu	Sapma	s_R	Lab. sayısı	$u(Cref_i)$
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%	%		%
1	154	161	+ 4,5	7,2	23	1,50
2	219	210	- 4,1	6,6	25	1,32
3	176	180	+2,3	9,8	19	2,25
$\bar{X}$			+0,9	7,87 ₉	$u(Cref)$	1,69
RMS_{sapma}			3,76	-	-	-



⁹Eğer s_R veya katılımcı sayısı çevrimden çevrime büyük farklılıklar gösteriyorsa, birleşik(havuz) standart sapma kullanmak daha doğru olacaktır. s_R 'deki değişimin kısıtlı olduğu bu durumda, basitçe ortalama s_R değerini hesaplarız (buna denk gelen birleşik (havuz) belirsizlik değeri 7,82 olur, önemsiz bir fark).

Örnek A: İç kalite kontrol ile BOİ + bir SRM**Adım Eylem**

EN 1899-1'e göre **Atık suda BOİ**
(seyreltme, aşı ve ATU içeren metot)

1

Ölçülen büyüklük, aralık ve hedef belirsizliği U tespit et. Mutlak/bağıl hesaplamalara karar ver.

Atık suda BOİ derişimi $< 2 \mu\text{g L}^{-1}$.
Hedef belirsizlik $\pm 20 \%$.
Bağıl belirsizlik hesaplanır.

2

$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle
A kontrol numunesi
B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar

A: $206 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ seviyesinde kontrol numunesi olarak kullanılan bir SRM, s olarak $\% 2,6$ vermiş. Bu kontrol kartı sınırlarını belirlemek için kullanılan s değeridir.

B: Kontrol numunesinin ölçümü tüm analitik adımları içerir.

3

Sapma bileşenlerini $u(\text{sapma})$ belirle.

SRM $206 \pm 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ seviyesindedir. Ortalama sonuç $214,8 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir. Bu durumda sapma $+8,8 \text{ mg L}^{-1}$ veya $\% 4,3$ 'dür.

$s_{\text{sapma}} \% 2,6$ 'dır (n=19)

$u(\text{Cref}) \frac{5 \text{ mg L}^{-1}}{206.100} = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$
ve bağıl $\frac{2,5}{206.100} = \%1,2$

4

Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$

$u(R_w) = \% 2,6$

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

$$= \sqrt{4,3^2 + \left(\frac{2,6}{\sqrt{19}}\right)^2 + 1,2^2} = \% 4,5$$

5

Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c

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

6

Geniştirilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$

$$U = 2 \cdot 5,2 = 10,4 \approx \%11$$

Örnek B: İç kalite kontrol + YT verisi ile BOİ

Adım	Eylem	EN 1899-1'e göre <i>Atık suda BOİ</i> (seyreltme, aşı ve ATU içeren metot)
1	Ölçülen büyüklük, aralık ve hedef belirsizliği U tespit et. Mutlak/bağıl hesaplamalara karar ver.	Atık suda BOİ derişimi $< 2 \mu\text{g L}^{-1}$. Hedef belirsizlik $\pm 20 \%$. Bağıl belirsizlik hesaplanmıştır.
2	$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle A kontrol numunesi B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar	A: $206 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ seviyesinde kontrol numunesi olarak kullanılan bir SRM, s olarak $\% 2,6$ vermiş. Bu kontrol kartı sınırlarını belirlemek için kullanılan s değeridir. B: Kontrol numunesinin ölçümü örneklemeden sonraki tüm analitik adımları içerir.
3	Sapma bileşenlerini $u(\text{sapma})$ belirle.	Tablo 6 verisinden $RMS_{\text{sapma}} = \% 3,76$ $u(C_{\text{ref}}) = \% 1,69$
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$	$u(R_w) = \% 2,6$ $u(\text{sapma}) = \sqrt{RMS_{\text{sapma}}^2 + u(C_{\text{ref}})^2}$ $\sqrt{3,76^2 + 1,69^2} = \% 4,12$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c	$u = \sqrt{2,6^2 + 4,12^2} = \% 4,8\%$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \times 4,87 = 9,7 \approx \% 10$

8.3 Çökeltide (dip çamuru/sediman) PCBler

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

Bu analiz için, numune hazırlama temel hata kaynağıdır ve bu nedenle deneysel veriye bu adımın dahil edilmesi önemlidir. YT sonucu sayısı, iyi bir tahmin yapmak için çok azdır.

Örnek C: İç kalite kontrol ve bir SRM ile PCB

Adım	Eylem	GC-MS ile dip çamurunda PCB
1	Ölçülen büyüklük, aralık ve hedef belirsizliği U tespit et. Mutlak/bağıl hesaplamalara karar ver.	7 PCB'nin derişimlerinin toplamı. Aralık matris ve analite bağlıdır. Talep edilen genişletilmiş belirsizlik $\pm \% 20$. Bağıl belirsizlik hesaplanmıştır.
2	$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle A kontrol numunesi B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar	A: SRM olan bir kalite kontrol örneği ile $150 \mu\text{gkg}^{-1}$ kuru kütle seviyesinde $s_{Rw} = \% 8$. Ayrıca kontrol kartı sınırlarını belirlerken de $s_{Rw} = \% 8$ alınmıştır. B: Kontrol numunelerinin ölçümü kuru kütlenin tespiti için numunenin kurutulması dışında tüm aşamaları içermektedir. Bu adımdan gelecek belirsizlik bileşeninin çok düşük olacağı düşünülmüştür.
3	Sapma bileşenlerini $u(\text{sapma})$ belirle.	SRM sertifika değeri $152 \pm 14 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'dir. Kontrol grafiğinin ortalama değeri 144'dür. Bu nedenle, $\text{sapma} = \% 5,3$. $s_{\text{sapma}} = \% 8$ ($n=22$) $u(Cref)$ 14/2 yani bağıl $\% 4,6$.
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$	$u(R_w) = \% 2,6$ $u(\text{sapma}) = \sqrt{\text{sapma}^2 + \left[\frac{8}{\sqrt{22}}\right]^2} + 4,6^2 = 7,22$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c	$u_c = \sqrt{8^2 + 7,22^2} = \% 10,8$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \times 10,8 = 21,6 \approx \% 2$

Örnek D: İç kalite kontrol + YT verisi ile PCB

Adım	Eylem	GC-MS ile dip çamurunda PCB
1	Ölçülen büyüklük, aralık ve hedef belirsizliği U tespit et. Mutlak/bağıl hesaplamalara karar ver.	7 PCB'nin derişimlerinin toplamı. Aralık matris ve analite bağlıdır. Talep edilen genişletilmiş belirsizlik $\pm$ % 20. Bağıl belirsizlik hesaplanmıştır.
2	$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle A kontrol numunesi B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar	A: Laboratuvarıda hazırlanan kararlı bir kalite kontrol örneği $150 \mu\text{gkg}^{-1}$ kuru kütle seviyesinde $s_{Rw} = \% 8$ verir. Kontrol kartı sınırlarını belirlerken de $s_{Rw} = \% 8$ alınmıştır. B: Kontrol numunelerinin ölçümü kuru kütlenin tespiti için numunenin kurutulması dışında tüm aşamaları içermektedir. Bu adımdan gelecek belirsizlik bileşeninin düşük olacağı düşünülmüş ve dikkate alınmamıştır.
3	Sapma bileşenlerini $u(\text{sapma})$ belirle.	İç kalite kontrol derişim seviyelerine yakın derişimlerde 3 YT çevrimine katılım. 3 çalışma için "sapma" ¹⁰ -2 %, -12 % ve -5 %. $RMS_{\text{sapma}} = \% 7,6$. Üç çevrimdeki $u(Cref_i)$ değerleri % 2,7, % 2,5 ve % 3,5. Ortalama $u(Cref) = \% 2,9$
4	Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$	$u(R_w) \% 8$ $u(\text{sapma}) = \sqrt{RMS_{\text{sapma}}^2 + u(Cref)^2}$ $\sqrt{7,6^2 + 2,9^2} = \% 8,1$
5	Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c	$u_c = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4 \%$
6	Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 11,4 = 22,8 \approx 23 \%$

¹⁰ İdeal durumda, sapma olarak değerlendirilebilmesi için birden fazla ölçümün ortalaması olmalıdır. Bir kez ölçüldüğü için sadece bir farktır.

PCB ölçüm belirsizliği hesaplamaları için özet tablo**Özütleme ve GC-MS (SIM) ile dip çamuru çökeltisinde PCB**

150 µg/kg kuru kütle seviyesinde dip çamurunda 7 PCB'nin toplamı için bağıl ölçüm belirsizliği, U (bağıl) % 23 olarak tespit edilmiştir. Müşteri talebi % 20'dir. Hesaplamalar kararlı bir örnek kullanılarak yapılan iç kalite kontrol, SRM ve katılım sağlanmış az sayıda YT çalışmasına aittir.

		Değer	u(x)	Açıklamalar
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik , u(Rw)				
Kontrol örneği, $\bar{x} = 160 \mu\text{g kg}^{-1}$ kuru kütle	u(R _w)	12.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ kuru kütle	% 8	
Diğer bileşenler		Değerlendirmeye alınmayacak kadar küçük		
Metot ve laboratuvar sapması, u(sapma)				
SRM	u(sapma)	Sapma: % 5,3 $S_{\text{sapma}} = 8$; $n = 22$ $u(\text{Cref}) = \% 4,7$	$u(\text{sapma}) = 7,29$	$u(\text{sapma}) = \sqrt{\text{sapma}^2 + \frac{S_{\text{sapma}}^2}{\sqrt{n}} + u(\text{Cref})^2}$
YT sonuçları n = 3	u(sapma)	$RMS_{\text{sapma}} = 7,6$ $u(\text{Cref}) = \% 2,9$	$u(\text{sapma}) = 8,1$	$u(\text{sapma}) = \sqrt{RMS_{\text{sapma}}^2 + u(\text{Cref})^2}$

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

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

Sonuç: Bu örnekte, YT sonuçları veya SRM'den hangisinin kullanıldığı fark etmeksizin $u(sapma)$ için benzer sonuç alınmıştır. Bazı durumlarda YT daha yüksek sonuç verir. SRM test numunelerine benziyorsa ve uygun bir derişim seviyesindeyse böyle durumlarda SRM kullanılması daha uygun olacaktır.

9 Belirsizliğin raporlanması

Bu, ölçüm belirsizliği veri ile birlikte raporlanacağı zaman bir analitik raporun nasıl görüneceğine bir örnektir. Firma ve akreditasyon kuruluşu marka tipleri silinmiştir ve rapor normalde bir akredite laboratuvarından istenen bilgilerin tümünü içermemektedir. Müşteriye faydası olması açısından mutlak ya da bağıl değerlerin raporlanması önerilir. Burada mutlak belirsizlik raporlanmıştır.

Analitik rapor

Numune tanımı: P1 – P4

Kabul tarihi: 14 Aralık 2002

Analiz süresi: 14 –16 Aralık 2002

Sonuçlar

$\text{NH}_4\text{-N}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$):

Numune	Sonuç	U	Metot
P1	103	± 7	23B
P2	122	± 9	23B
P3	12	± 2	23B
P4	14	± 2	23B

TOC (mg L^{-1})

Numune	Sonuç	U	Metot
P1	40	± 4	12-3
P2	35	± 4	12-3
P3	10	± 1	12-3
P4	9	± 1	12-3

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

Dr Analist'in laboratuvarından, ölçüm belirsizliğine dair not**Ölçüm Belirsizliği:**

U = kontrol numunesi sonuçları, yeterlilik testi sonuçları ve SRM analizlerinden 2 kapsam faktörü (k) ile hesaplanmış yaklaşık olarak % 95 güven aralığına denk gelen, genişletilmiş ölçüm belirsizliği.

NH₄-N: U , 30 µg L⁻¹'den yüksek değerler için % 7 ve 30 µg L⁻¹'den düşük değerler için 2 µg L⁻¹ olarak tahmin edilmiştir.

TOC: Tüm derişim boyunca, U %10 olarak tahmin edilmiştir.

Kaynaklar:

- B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Available from www.nordtest.info
- ISO 11352:2012 Water quality — Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data.

10 Kaynaklar

- 1 Guide to the Expression of Belirsizlik in Ölçüm. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) Reissued as ISO Guide 98-3 (2008), also available from www.bipm.org as JCGM 100:2008.
- 2 EA-4/16: EA guideline on the expression of belirsizlik in quantitative testing, (2003) www.european-accreditation.org
- 3 EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to belirsizlik evaluation. EUROLAB (2007). Available from www.eurolab.org.
- 4 ISO 21748:2017, Guide to the use of Tekrarlanabilirlik, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva.
- 5 ISO 11352:2012, Water quality -- Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data, ISO, Geneva.
- 6 EN ISO/IEC 17025:2005, General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories.
- 7 S. L. R. Ellison and A. Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Belirsizlik in Analytical Ölçüm, (3rd edition, 2012) ISBN 978-0-948926-30-3. Available from www.eurachem.org.
- 8 V J Barwick and E Prichard (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Ölçüm – Introduction to VIM 3 (2011). ISBN 978-0-948926-29-7. Available from www.eurachem.org.
- 9 H. Hovind, B. Magnusson, M. Krysell, U. Lund, and I. Mäkinen, Internal Quality Control - Handbook for Chemical Laboratories, Nordtest technical report 569 Edition 4 (2011). www.nordtest.info.
- 10 ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM). ISO, Geneva, (2007). Available from <http://www.bipm.org> as JGCM 200:2008.
- 11 M. Thompson and S.L.R. Ellison, Dark belirsizlik, Accred Qual Assur (2011) 16: 483.
- 12 ISO 11732:2005, Water quality -- Determination of ammonium nitrogen by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.
- 13 T. Näykki, A. Virtanen and I. Leito, Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation, Accred Qual Assur, (2012) 6: 603–612.
- 14 B. Magnusson and M. Koch, Use of characteristic functions derived from proficiency testing data to evaluate ölçüm uncertainties, Accred Qual Assur (2013) 17:399–403.
- 15 B. Magnusson, S. L. R. Ellison, Treatment of uncorrected ölçüm sapma in belirsizlik estimation for chemical ölçüms, Anal Bioanal Chem, (2008) 390:201-213.
- 16 V. J. Barwick and S. L. R. Ellison, Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with geri kazanım, Analyst, (1999) 124, 981-990.

17 E. Hund, D.L. Massart and J. Smeyers-Verbeke, Operational definitions of belirsizlik. TrAC, (2001) 20 (8).

18 ISO 13528:2015 Statistical methods for use in interlaboratory comparison by proficiency testing.

19 ISO 5725-1-6:1994, Accuracy (trueness and precision) of ölçüm methods.

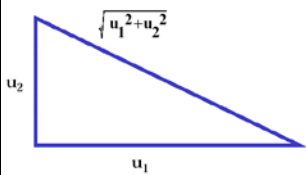
20 C. Grøn, J. Bjerre Hansen, B. Magnusson, A. Nordbotten, M. Krysell, K. Jebjerg Andersen, U. Lund Nordtest 604, Belirsizlik from sampling - A NORDTEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and belirsizlik estimation Nordtest technical report 604 (2007), www.nordtest.info.

21 R. Bettencourt da Silva and A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Belirsizlik in Chemical Ölçüm, (1st ed. 2015). Available from www.eurachem.org.

11 Ekler

11.1 Ek 1: Hesaplamalar için boş akış şeması

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

<i>Adım</i>	<i>Eylem</i>	<i>...metodu ile ... matriksinde (Parametre):</i>
1	<i>Ölçülen büyüklük, aralık ve hedef belirsizliği U tespit et. Mutlak/bağıl hesaplamalara karar ver.</i>	(ölçülen büyüklük) xx aralığında. Hedef belirsizlik $\pm$ _ %. Bağıl/Mutlak belirsizlik hesaplanmıştır.
2	<i>$u(R_w)$ bileşeninin büyüklüğünü belirle</i> <i>A kontrol numunesi</i> <i>B kontrol numunesi ile ele alınamayan olası diğer adımlar</i>	A: B:
3	<i>Sapma bileşenlerini $u(\text{sapma})$ belirle.</i>	
4	<i>Bileşenleri standart belirsizliğe çevir $u(x)$</i>	
5	<i>Birleşik standart belirsizliği hesapla, u_c</i>	
6	<i>Genişletilmiş belirsizliği hesapla, $U = 2 \cdot u_c$</i>	

11.2 Ek 2: Boş özet tablosu

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

(ölçülen büyüklük) için (matriks)'inde __ (birim) seviyesinde, ölçüm belirsizliği U (% 95 güven aralığında) $\% \pm$ __ (bağıl) olarak tahmin edilmiştir. Hedef belirsizlik $\% \pm$ __ 'dir. Hesaplamalar (kontrol numuneleri/kontrol sınırları/SRM/YT/diğer)'e dayanmaktadır.

		Değer	$u(x)$	Açıklamalar
Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik, $u(R_w)$				
Kontrol örneği $\bar{X} = (\text{conc}) (\text{unit})$	S_{Rw}			
Other components				
Metot ve laboratuvar sapması				
Referans malzeme	sapma			
YT	sapma			
Geri kazanım testi	sapma			
Laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirlik				
YT	S_R			
Standart metot	S_R			

Birleşik belirsizlik, u_c , __ 'dan ve sapma __ 'dan hesaplanmıştır.

Ölçülen büyüklük	Birleşik belirsizlik, u_c	Geniştirilmiş belirsizlik U
		$2 \cdot u_c =$

11.3 Ek 3: Bu el kitabında kullanılan hata modeli.

Bu model ISO rehberinde sunulan modelin basitleştirilmişidir [4]:

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

y Numuneye ait ölçüm sonucu

m y için beklenen veya “gerçek” değer

δ metot sapması

B laboratuvar sapması

e laboratuvar için tekrar üretilebilirlik koşulları altındaki rastgele hata

Bölüm 3’ten 6’ya belirsizlik tahmini

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

$u(Rw)^2$	Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik koşulları altında, e ’nin tahmin edilen değişimi – ara kesinlik. ISO rehberinde, tekrarlanabilirlik, s_r , e ’nin bir tahmini olarak kullanılmıştır.
$u(sapma)^2$	Metot ve laboratuvar sapmasının tahmini değişimi.

Bölüm 7’deki belirsizlik tahmini

Birleşik standart belirsizlik u_c , tekrar üretilebilirlik verisinden de tespit edilebilir.

$$u_c^2 = s_L^2 + s_r^2 = s_R^2 - \text{eşitlik A6 ref. [4]}$$

Denklemden geçen s_R^2 , tekrar üretilebilirlik koşulları altında tahmin edilen değişim, s_L^2 tüm laboratuvarların aynı metodu kullandığı bir ortak çalışmada tespit edilen B’deki değişim veya farklı metotların kullanıldığı bir ortak çalışmada ise B ve δ ’daki değişim ve s_r^2 de “ e ” için tahmini değişimdir.

Açıklama

Homojen olmayan ve matriksi kontrol numunelerinden çok farklı olan numuneler için metodun ölçüm belirsizliği oldukça düşük olabilir. Bu durumda, kontrol numunesinin homojen olmamasının kontrolü için, iki tekrarlı analizlerin tekrarlanabilirlik sınırının, $r = 2.8 \cdot s_r$ kullanılmasını öneririz.

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

Suda NH₄-N için bir laboratuvara ait YT sonuçları.

YT	Atanmış Değer x_{ref}	Laboratuvar sonucu x_i	Sapma ¹¹ (fark)	s_R	Lab sayısı	$u(Cref_i)$
	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%	%		%
1999 1	81	83	2,5	10	31	1,80
2	73	75	2,7	7	36	1,17
2000 1	264	269	1,9	8	32	1,41
2	210	213	1,4	10	35	1,69
2001 1	110	112	1,8	7	36	1,17
2	140	144	2,9	11	34	1,89
$\bar{x}$			+ 2,20	Mean $u(Cref)$		1,52
RMS_{sapma}			2,26			

Yeterlilik testi sayısı: $N = 6$

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

$$u(Cref) = \frac{\sum_{i=1}^N u(Cref_i)}{N} = \frac{1,80 + 1,17 + 1,41 + 1,69 + 1,17 + 1,89}{6} = 1,52\%$$

t -testi, sapmanın (+% 2,20), atanmış değer % 1,5 standart belirsizliğinin dikkate alınacak kadar büyük olmadığını gösterir.

Eğer atanmış değer bir ortanca değer (median) veya sağlam (robust) ortalama ise standart sapmanın bu kitapta tanımlanan s_R 'ye denk gelmesi için 1,25 ile çarpılması önerilir [18].

Eğer YT sağlayıcısı atanmış değer genişletilmiş belirsizliğini U , ISO 13528 [18] veya benzerine göre raporluyorsa $u(Cref_i)$ olarak s_R and n_{Lab} 'dan belirsizlik hesaplamak yerine her YT için $U/2$ kullanılmalıdır.

¹¹ Bölüm 6.2'deki nota bakınız.

11.5 Ek 5: NH₄-N için ham veri – ikili tekrarlar

Bölüm 4.2 ve 5.3 için ham veri – İkili tekrarlardan s_r tespiti, düşük seviyelerde mutlak s ve yüksek seviyelerde bağıl s .

Derişim < 30 µg L ⁻¹		
x ₁	x ₂	s
µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹
7.46	7.25	0.15
9.01	9.17	0.11
3.60	3.10	0.35
6.48	6.48	0.00
14.49	14.12	0.26
10.84	10.89	0.04
4.61	5.00	0.28
2.60	2.42	0.13
2.80	2.62	0.13
5.84	6.19	0.25
2.12	2.50	0.27
2.30	2.11	0.13
2.52	2.89	0.26
3.71	3.71	0.00
7.43	7.43	0.00
8.83	8.51	0.23
9.12	8.79	0.23
8.24	7.90	0.24
2.62	2.78	0.11
3.33	3.33	0.00
2.69	2.69	0.00
12.09	12.09	0.00
4.24	4.24	0.00
10.49	10.64	0.11
3.68	3.52	0.11
9.37	9.37	0.00
2.22	2.06	0.11
6.10	6.10	0.00
2.96	2.86	0.07
14.02	13.70	0.23
4.24	3.62	0.44
5.10	4.61	0.35
2.78	2.62	0.11
8.52	6.81	1.21
12.82	14.05	0.87
3.17	2.40	0.54
11.28	11.43	0.11
14.31	13.82	0.35
4.01	4.48	0.33
3.27	3.58	0.22
9.98	10.29	0.22
12.56	13.66	0.78
16.2	16.6	0.28
28.8	28.7	0.07
15.8	18.5	1.91
17.7	16.7	0.71
3.35	2.88	0.33
	Pooled s	0.44

Derişim > 30 µg L ⁻¹			
x ₁	x ₂	s	Bağıl s
µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	%
37.6	36.9	0.49	1.3
4490	4413	54.45	1.2
136	125	7.78	6.0
62.6	62.3	0.21	0.3
159	159	0.00	0.0
16540	16080	325.27	2.0
31.3	30.1	0.85	2.8
58.5	60.1	1.13	1.9
741	796	38.89	5.1
130	127	2.12	1.7
29.4	29.2	0.14	0.5
1372	1388	11.31	0.8
36.6	44.7	5.73	14.1
22.6	23.4	0.57	2.5
34.8	33.2	1.13	3.3
92.9	94.0	0.78	0.8
40.6	42.2	1.13	2.7
80.4	86.4	4.24	5.1
78.2	73.8	3.11	4.1
48.9	50.9	1.41	2.8
36.6	35.3	0.92	2.6
51.9	52.2	0.21	0.4
198	207	6.36	3.1
70.3	69.2	0.78	1.1
29.9	30.6	0.49	1.6
31.9	32.4	0.35	1.1
		Birleşik (havuz) s %	3.8

11.6 Ek 6: Bölüm 5.3'teki çözünmüş oksijen için ham veri

Grafik 8'deki veri – deniz suyunda oksijen. Aralık 1. sonuç ve 2. sonuç arasındaki farka eşittir. Birleşik (havuz) s her ikiliye ait s'den hesaplanmıştır.

x₁	x₂	Aralık	s
mg L⁻¹	mg L⁻¹	mg L⁻¹	mg L⁻¹
8.90	8.91	-0.01	0.007
8.99	9.01	-0.02	0.014
8.90	8.90	0.00	0.000
9.11	9.12	-0.01	0.007
8.68	8.64	0.04	0.028
8.60	8.51	0.09	0.064
8.61	8.61	0.00	0.000
8.02	8.00	0.02	0.014
7.05	7.08	-0.03	0.021
6.98	7.01	-0.03	0.021
7.13	7.10	0.03	0.021
6.79	6.78	0.01	0.007
6.55	6.55	0.00	0.000
6.53	6.53	0.00	0.000
4.68	4.68	0.00	0.000
5.28	5.33	-0.05	0.035
7.42	7.40	0.02	0.014
7.62	7.63	-0.01	0.007
5.88	5.88	0.00	0.000
6.03	6.06	-0.03	0.021
6.33	6.33	0.00	0.000
5.90	5.90	0.00	0.000
6.24	6.27	-0.03	0.021
6.02	6.02	0.00	0.000
9.13	9.11	0.02	0.014
9.10	9.14	-0.04	0.028
8.50	8.44	0.06	0.042
8.73	8.71	0.02	0.014
8.09	8.09	0.00	0.000
7.56	7.58	-0.02	0.014
6.30	6.32	-0.02	0.014
6.43	6.44	-0.01	0.007
7.25	7.34	-0.09	0.064
7.25	7.31	-0.06	0.042
8.00	8.03	-0.03	0.021
8.38	8.29	0.09	0.064
9.23	9.29	-0.06	0.042
9.09	9.08	0.01	0.007
9.37	9.36	0.01	0.007
9.38	9.37	0.01	0.007
9.32	9.25	0.07	0.049
8.47	8.49	-0.02	0.014
8.27	8.28	-0.01	0.007
8.37	8.31	0.06	0.042
8.09	8.15	-0.06	0.042
8.05	8.03	0.02	0.014
7.38	7.4	-0.02	0.014
7.49	7.49	0.00	0.000
4.52	4.49	0.03	0.021
4.45	4.44	0.01	0.007
4.29	4.27	0.02	0.014
	Birleşik (havuz) s		0.0252

11.7 Ek 7: Bölüm 8.2'deki BOİ için ham veri

Sonuçlar mg L^{-1} O_2 tüketimi cinsinden. SRM'nin sertifika değeri ve genişletilmiş belirsizliği $206 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir. Test numunelerinde her zaman iki sonucun ortalaması raporlandığı için, s_{RW} değeri de iç kalite kontrolde kullanılan her bir numune çiftinin sonuçlarının ortalamasından hesaplanmıştır.

Gün	x_1 mg L^{-1}	x_2 mg L^{-1}	Ortalama mg L^{-1}
2000-12-09	219	215	217
2001-03-01	206	221	214
2001-03-01	221	210	216
2001-04-01	215	207	211
2001-09-05	199	218	209
2001-09-19	224	212	218
2001-10-16	216	213	215
2001-01-07	196	215	206
2001-11-28	210	207	209
2001-12-11	228	223	226
2001-12-13	207	229	218
2002-01-15	207	208	208
2002-01-22	224	214	219
2002-01-30	201	214	208
2002-02-11	219	223	221
2002-03-06	217	218	218
2002-09-18	206	228	217
2002-10-01	215	226	221
		Ortalama	214.8
		s	5.6
		s %	2.6

11.8 Ek 8: Belirsizlik değ erlendirmesi için tablo**Kalite kontrol ve Geçerli kılma verisinden
 l  m Belirsizliği**

Analitik prosedürün adı:	
Analit:	
�l��m aralıkları	Hesaplamalar - % biriminde bağıl veya derişim biriminde mutlak
�l��m aralığı 1	
�l��m aralığı 2	
�l��m aralığı 3	
Analitik prosedürün kısa tanımı	
�lgili standart prosedür/metot	
Hedef belirsizlik	

Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik $u(R_w)$

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

Kontrol kartı uyarı limitlerinden s_{Rw} ön tahmini

Uyarı limitleri $\pm$			
$s_{Rw}^{\text{ön}} = \frac{\text{uyarı limitleri}}{2} =$	Değişim (mutlak)		
	% (bağıl)		

Prosedür/metot arasındaki farklar veya kontrol numunesi özelliklerinin test numunesine kıyasla farklılıkları ve eğer mümkünse farkın büyüklüğü. Büyüklükten standart belirsizlik, u , tahmini yapılabilir.

	Fark	Büyüklük	u
1			
2			
3			
4			

Farklar, örneğin; numune miktarı veya matriksi, kararsızlık, sıcaklık, homojen olmama, ölçüm sonucunu etkileyen safsızlıklar olabilir. Test numunelerinin homojen olmama durumu ikili örnek analizleri ile irdelenebilir. Eğer, önemli farklar varsa artan laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

Artan s_{Rw} 'nin Tahmini

Kontrol numunesi			
$u(R_w) = \sqrt{(s_{Rw})^2 + s_{farklar}^2}$			

Sapma – SRM’den metot ve laboratuvar sapması

Sapma bir sistematik hata veya atanmış bir değerden ortalama farktır. Uygun olduğu her durumda her bir matris veya derişim seviyesi için bir sayfa kullanın (burada hesaplamaları derişim cinsinden (mutlak) veya % bağıl değer olarak yapma seçeneğiniz var. Lütfen her kolon için kullandığınız birimi yazın).

Derişim Aralığı:

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

SRM	Kendi laboratuvar sonuçlarınız		Sert. Değer	$U(Cref)$	$u(Cref)$	n	sapma = Lab – SRM	Bağıl sapma = (Lab-SRM)/SRM · 100
	Ortalama	S_{sapma}						

Eğer sadece **bir** SRM varsa bir tane sapma fakat birden fazla ölçüm vardır ve aşağıdaki eşitlik uygulanır:

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

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

Birkaç SRM –Atanmış değer belirsizliği $u(Cref) = U(Cref)/2$

SRM	Kendi laboratuvar sonuçlarınız		Sert. Değer	$U(Cref)$	$u(Cref)$	sapma = Lab – SRM	Bağıl sapma = (Lab-SRM)/SRM · 100
	Ortalama	S_{SRM}					
RMS _{sapma}							

SRM numunesi sayısı, N =

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

$u(Cref)$ Ortalama değeri =

Birden fazla SRM’den yapılan tahmin:

$$u(sapma) = \sqrt{RMS_{sapma}^2 + u(Cref)^2} =$$

Sapma – YTden metot ve laboratuvar sapması

Sapma sistematik hata veya atanmış değerden ortalama sapmadır. Mümkün olduğunca her bir matriks veya derişim seviyesi için bir sayfa kullanın. (Burada hesaplamaları derişim (mutlak) veya % bağıl olarak yapma seçeneğiniz var. Lütfen her kolon için kullandığınız birimi yazın.)

Derişim aralığı:

Yeterlilik Testi (YT)

Son 10 YT verisi – en az altı!

Yıl	Numune	Lab. değeri	YT Değeri	sapma = Lab – PT	Bağıl sapma = (Lab-YT)/PT · 100	s_R^{12}	n_{Lab}	$u(Cref_i)$ = s_R/n_{Lab}
RMS _{sapma}								

YT sayısı, N_{PT} =

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

Atanmış YT değerinin belirsizliği

$$u(C_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(C_{ref_i})}{N_{PT}} \text{ ve } u(C_{ref_i}) = \frac{s_{Ri}}{\sqrt{n_{Lab,i}}}$$

$u(sapma)$ 'ın hesaplanması

Nordtest el kitabı bölüm 6'ya bakınız.

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

Eğer YT sağlayıcısı ISO 13528'de tarif edilen prosedüre göre atanmış değer genişletilmiş belirsizliğini (U) raporladıysa belirsizliğin her bir YT için s_R ve n_{Lab} 'dan hesaplanması yerine $U/2$, $u(C_{ref_i})$ olarak kullanılmalıdır.

¹² Eğer atanmış değer ortanca ise veya sağlam (robust) YT ortalaması kullanıldıysa, YT sağlayıcısının raporladığı 'sağlam standart sapma' 1,25 ile çarpılmalıdır [18].

Geniştirilmiş ölçüm belirsizliğinin hesaplanması

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

u_c = birleşik standart belirsizlik

Düşük aralık – Ölçüm belirsizliği:

...’dan sapma	$u(Rw)$	$u(sapma)$	u_c	$U = 2 \cdot u_c$
SRM				
PT				
Geri kazanım				

Orta aralık – Ölçüm belirsizliği:

...’dan sapma	$u(Rw)$	$u(sapma)$	u_c	$U = 2 \cdot u_c$
SRM				
PT				
Geri kazanım				

Yüksek Aralık – Ölçüm belirsizliği:

...’dan sapma	$u(Rw)$	$u(sapma)$	u_c	$U = 2 \cdot u_c$
SRM				
PT				
Geri kazanım				

Temel ölçüm belirsizliği katkılarını listeleyin ve mümkünse belirsizlik kaynağının miktarını derişim cinsinden (örn. mg L⁻¹) veya % (bağıl) olarak ifade edin.

	Kaynak	Miktar
1		
2		
3		
4		
5		

11.9 Ek 9: MUKit kullanılarak belirsizlik hesaplaması:

Adım	Eylem	Suda amonyum tespiti	2017-10-22
1	Ölçülen büyüklüğü belirle	Ölçülen analit: Amonyum Derişim aralığı: 30 – 1000 µg L ⁻¹ Matriks: Su Analiz metodu: EN/ISO 11732	
2	Laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik miktarını belirle, $u(R_w)$ Analitik sürecin tüm adımlarını kapsayan kontrol numunesi	Kontrol numuneleri: Matriks: Su Ölçüm zaman aralığı: 2001-01-01 - 2002-01-01 Kontrol numunesi sayısı: 135 Ortalama derişim: 200 µg L ⁻¹ Standart sapma, s_{Rw} : 1,67 % $u(R_w) = s_{Rw} = 1,67 \%$	

Adım	Eylem	Suda amonyum tayini	2012-11-22					
3	Metot ve Laboratuvar sapma miktarını belirle, $u(sapma)$	Laboratuvarlar arası karşılaştırmadan hesaplanan metot ve laboratuvar sapması:						
		Laboratuvarlar arası karşılaştırma sayısı, $N : 6$						
		I	1	2	3	4	5	6
		Atanmış derişim, $c_{ref i}$	81 $\mu\text{g L}^{-1}$	73 $\mu\text{g L}^{-1}$	264 $\mu\text{g L}^{-1}$	210 $\mu\text{g L}^{-1}$	110 $\mu\text{g L}^{-1}$	140 $\mu\text{g L}^{-1}$
		Ölçülen derişim, c_i	83 $\mu\text{g L}^{-1}$	75 $\mu\text{g L}^{-1}$	269 $\mu\text{g L}^{-1}$	213 $\mu\text{g L}^{-1}$	112 $\mu\text{g L}^{-1}$	144 $\mu\text{g L}^{-1}$
		$sapma_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \times 100$	2,47 %	2,74 %	1,89 %	1,43 %	1,82 %	2,86 %
		Laboratuvarlar arası standart sapma, $S_{R i}$	10,0 %	7,00 %	8,00 %	10,0 %	7,00 %	11,0 %
		Üzerinde uzlaşılmış değer, sağlam orta veya ortanca, $S_{R(sabitlenmiş)i=1,25}$	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır
		Sabitlenmiş standart sapma, $S_{R(sabitlenmiş)i}$	10,0 %	7,00 %	8,0 %	10,0 %	7,0 %	11,0 %
		Katılımcı laboratuvar sayısı, n_i	31	36	32	35	36	34
		$\frac{u(c_{ref i})}{\sqrt{n_i}} = \frac{S_{R(fixed)i}}{\sqrt{n_i}}$	1,80 %	1,17 %	1,41 %	1,69 %	1,17 %	1,89 %
		Ölçülen analit	amonyum					
		Matriks	water	water	water	water	water	water
		Günler	1999-03-01	1999-09-01	2000-03-03	2000-10-04	2001-04-04	2001-10-11
Aralık	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA		

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