

# **İç Kalite Kontrol**

## **Kimya Laboratuvarları**

**için**

### **El Kitabı**

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

## Önsöz

Bu kitabın amacı iç kalite kontrol için pratik ve iyi bir el kitabı olabilmektir. Laboratuvarlarda rutin analitik çalışmalar yapanlara yönelik olarak hazırlanmıştır.

*İç Kalite Kontrol (1)*'ün birinci sürümü olan *Su Laboratuvarlarında İç Kalite Kontrol* el kitabı (Nordic işbirliği) 1984 yılında hazırlanmış ve 1986 yılında Norveç'te revize edilmiş olarak *Trollboken (2)* adıyla basılmıştır. Daha sonra farklı dillere de çevrilmiş ve rutin kimyasal analiz laboratuvarlarında, özellikle çevre laboratuvarlarında, önemli bir kaynak olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. El kitabının bu yeni sürümü geliştirilmiş ve genişletilmiş olup, amacı her zaman olduğu gibi analistlerin analitik metotlarla yaptıkları günlük çalışmalarda pratik bir araç olabilmektir..

İlk baskının hazırlanmasından günümüze kadar analitik kalite alanında birçok gelişme olmuştur. Öncelikle analitik laboratuvarların akreditasyon gereksinimleri analitik kalitelerini dökümantasyon için laboratuvarlara baskı yapmaktadır ve iç kalite kontrol bu dökümantasyonun önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. ISO/IEC 17025 (3) akreditasyon standartının ilk baskısından beri hem kimyasal hem de mikrobiyolojik metotlarda standart bir referans oluşturmak için ölçüm belirsizliği ve izlenebilirlik kavramları üzerinde odaklanılmıştır. Laboratuvarlar ölçüm belirsizliğini hesaplarken iç kalite kontrol sonuçları gerekli olmaktadır. Tüm bu yeni ihtiyaçlar *Troll book* olarak adlandırılan el kitabında revizyon ihtiyacını doğurmuştur.

Kitabın düzeni kapsamı genişletilerek değiştirilmiş, buna ilave olarak bölümler revize edilmiş ve güncellenmiştir. Kimyasal analizlerin farklı alanlarında uygulanabilirliğini göstermek için yeni uygulamalı örnekler ilave edilmiştir.

Su analizlerinde kalibrasyon ve KK'lerin nasıl hazırlanacağı yeni ISO ve CEN standartlarında detaylı olarak açıklandığı için *Troll* kitabının yeni sürümünden çıkarılmıştır.

Bu kitabın redaksiyon ve yayına hazırlama işleri Kuzey Avrupa İnovasyon Merkezi/Nordtest'in 04038 no'lu projesiyle ve ayrıca İsveç Çevre Koruma Ajansı tarafından sağlanan maddi destek ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu çalışma aşağıda isimleri yazılı İskandinav çalışma grubu olmadan gerçekleştirilemezdi:

Håvard Hovind, NIVA, Norveç

Bertil Magnusson, SP, İsveç

Mikael Krysell ve Ulla Lund, Eurofins A/S, Danimarka

Irma Mäkinen, SYKE, Finlandiya

İçeriğe ilişkin değerli yorumları için İsveç Çevre Koruma Ajansından Håkan Marklund'a, SWEDAC'tan Annika Norling'e, IRMM'den Roger Wellum'a teşekkürlerimizi iletiriz. Ayrıca özellikle Birleşik Krallık LGC'den Elisabeth Prichard'a ve İtalya ISS'den Marina Patriarca, Antonio Menditto ve Valeria Patriarca'ya kapsamlı yorumları için özellikle teşekkür ederiz. Ayrıca çok değerli tavsiyeleri için birçok analitik kimyager de müteşekkirimiz. Çalışma grubu ayrıca, orjinal *Troll book*'daki *Troll* çizimlerini yapan Norveç'ten Petter Wang'a ve yeni görselleri hazırlayan Finlandiya'dan Timo Vänni'ye teşekkür eder. Bu el kitabı (İç kalite kontrol hakkında *Troll Book* sürüm 4, 2011) [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info) internet sitesinden teknik rapor TR569 başlığı altında indirilebilir.

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

## Okuyucularımıza bilgi notu

Bu kitap, giriş bölümünü takiben iç kalite kontrole yönelik açıklamaları içeren analitik kalite hakkında genel bilgilerin verildiği iki bölüm (*Bölüm 2 ve 3*) ile başlamaktadır. Bunları kontrol grafiğine giriş bölümü izlemektedir (*Bölüm 4*).

Kontrol grafiklerinin hazırlanmasında kullanılan araçlar ise kontrol grafikleri (*Bölüm 5*), kontrol numuneleri (*Bölüm 6*) ve kontrol sınırları (*Bölüm 7*) bölümlerinde açıklanmıştır. *Bölüm 8*, kalite kontrol programının nasıl başlatılacağı ile ilgili gerekli araçları özetlemektedir.

İç kalite kontrol verilerinin nasıl kullanılacağı takip eden iki bölümde açıklanmaktadır. *Bölüm 9*, her analitik çalışmadan sonra yapılan kalite kontrol verilerinin yorumlanmasını açıklarken, *Bölüm 10*, analizlerin kalitesini kontrol etmek uygulanan kalite kontrol programının halen uygun olup olmadığını belirlemek için programın periyodik olarak nasıl gözden geçirileceğini açıklamaktadır.

Kalite kontrol verileri, analitik çalışmalarda sadece kalitenin kontrolü için değil başka amaçlarla da kullanılabilir. *Bölüm 10*, laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik, sapma (bias) ve tekrarlanabilirlik hakkındaki bilgilerin kalite kontrol verilerinden nasıl türetilbileceğini açıklamakta ve *Bölüm 11*, kalite kontrol verilerinin diğer kullanımları ve kontrol grafiği ilkeleri hakkında örnekler vermektedir.

*Bölüm 12 ve 13*'de, kontrol grafiği verilerinin kullanımı ve iç kalite kontrol için tanımlar, denklemler ve istatistiksel tablolar verilmektedir.

*Bölüm 14*, kontrol grafiklerinin nasıl oluşturulacağını gösteren dokuz örneğin yanısıra kontrol kurallarının pratik olarak uygulanmasını ve *Bölüm 9 ve 10*'da tanımlanan kontrol grafiklerinin yıllık gözden geçirilmelerini içermektedir. Örnek 8'de, ön kontrol sınırlarının belirlenmesinin ayrıntılı bir incelemesi sunulmakta ve daha fazla veri ile yeni kontrol sınırlarının belirlenmesi gösterilmektedir.

*Bölüm 15*'de referanslar ve önerilen ek literatür listelenmektedir.

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

Bu el kitabında kullanılan bazı ortak semboller ve kısaltmalar aşağıda verilmektedir. Açıklamaları *Bölüm 12*'de verilmiştir.

$s$	Standart sapma
$\bar{x}$	Ortalama değer
$R_w$	Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik
$SRM$	Sertifikalı Referans Malzeme
$ES$	Eylem sınırı
$US$	Uyarı sınırı
$MH$	Merkez hat
$KK$	Kalite Kontrol

Türkak tarafından çevrilmiş NORDTEST dokümanıdır

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

# İÇİNDEKİLER

1. Giriş .....	1
2. Ölçüm Belirsizliği ve laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik .....	3
3. Analitik kalitenin gereklilikleri .....	9
4. Kalite kontrol grafiklerinin prensipleri .....	11
5. Farklı kontrol grafik tipleri .....	13
6. Farklı kontrol numuneleri .....	15
7. Kontrol sınırlarının oluşturulması .....	18
8. Kalite kontrol programının oluşturulması .....	22
9. Kalite kontrol verilerinin günlük değerlendirilmesi .....	24
10. Kalite kontrol verilerinin uzun süreli değerlendirilmesi .....	26
11. Kontrol grafiklerinin ve kalite kontrol verilerinin diğer kullanımları .....	28
12. Terminoloji ve Eşitlikler .....	31
13. Tablolar .....	35
14. Örnekler .....	37
15. Kaynaklar .....	48

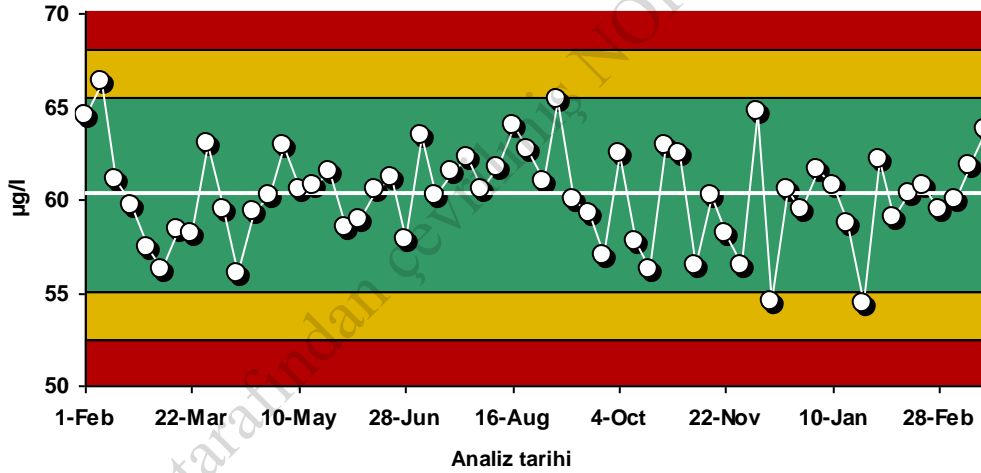
*Bu doküman Nordtest tarafından yayımlanmış olan uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak amacıyla çevrilmiş olup TÜRKAK'ın herhangi bir ek görüşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalara veya editöryal hatalar durumunda TÜRKAK'ın herhangi bir yasal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

# 1. Giriş

ISO/IEC 17025'in (3) 5.9 nolu maddesine göre: *Laboratuvar, yapılan deneylerin ve kalibrasyonların geçerliliğini izlemek için kalite kontrol prosedürlerine sahip olmalıdır. Elde edilen veriler eğilimlerin tespit edilmesine imkân verecek şekilde kaydedilmeli ve mümkün olduğunda, sonuçların gözden geçirilmesinde istatistiksel teknikler uygulanmalıdır. Bu izleme, planlanmalı ve gözden geçirilmelidir... iç kalite kontrol'ün düzenli olarak kullanılmasını da içerebilir... Kalite kontrol verileri analiz edilmeli ve önceden belirlenmiş kriterlerin dışında olduğu tespit edildiğinde, sorunu düzeltmek ve yanlış sonuçların raporlanmasını önlemek için plânlı aksiyonlar alınmalıdır.*

Analitik kimya laboratuvarında uygulanan iç kalite kontrol prosedürleri laboratuvarın kendi analitik metodlarının ve çalışma rutinlerinin sürekli ve kritik bir değerlendirmesini içermektedir. Kontrol prosedürü numunenin laboratuvara girişi ile başlayıp analitik raporlama ile biten analitik süreci kapsamaktadır. Kalite kontroldeki en önemli araç kontrol grafiklerinin kullanılmasıdır. Laboratuvarın rutin analiz numuneleriyle birlikte kontrol numunelerini de analiz etmesi temeline dayanmaktadır. Kontrol değerleri bir kontrol grafiğine işlenir. Bu şekilde ölçüm prosedürünün belirlenen sınırlar içerisinde gerçekleştirildiği gösterilebilmektedir. Eğer kontrol değeri sınırların dışında ise analitik sonuçlar raporlanmaz ve hata kaynağının belirlenmesi ve giderilmesine yönelik düzeltici faaliyetler yapılmalıdır. Şekil 1'de en yaygın kullanılan kontrol grafiği çeşidi olan X-grafiği gösterilmektedir.

**X-grafiği: Zn**



Şekil 1. Suda çinkonun doğrudan tayini için X kontrol grafiğine örnek. Tüm kontrol değerlerinin yeşil alanda (uyarı sınırları içinde) olması çinko analizinin belirlenen sınırlar içinde gerçekleştirildiğini ve rutin numune sonuçlarının raporlanabileceğini göstermektedir. Kırmızı alandaki (eylem sınırlarının dışında) kontrol değerleri açıkça bir sorun olduğunu ve rutin numune sonuçlarının raporlanamayacağını göstermektedir. Sarı alandaki kontrol değeri belirli kurallara göre değerlendirilmektedir.

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

Bir kalite kontrol (KK) programı oluşturulduğunda, analitik sonuçların **gerekliliğinin** ve hangi amaçla üretildiğinin yani *amaca uygunluk* kavramının göz önünde bulundurulması önemlidir. Analist, analitik sonuçların **gerekliliğine** göre kontrol programını oluşturur:

- KK numunesinin çeşidi
- KK grafiğinin çeşidi
- Kontrol sınırları – uyarı ve eylem sınırları
- Kontrol sıklığı

Kontrol programı numunenin laboratuvara girişinden analitik rapora kadar tüm analitik prosedürü kapsadığında kontrol sonuçları *laboratuvar-ıçi tekrar gerçekleştirilebilirliği* gösterecektir. *Laboratuvar-ıçi tekrar gerçekleştirilebilirlik* laboratuvarında aynı numunenin farklı zamanlarda analiz edilmesi durumunda analitik sonuçlardaki değişimi göstermektedir.

Kontrol programının sonuçları çeşitli şekillerde kullanılabilir: analist günlük çalışmalarında kullanabileceği önemli bir kalite aracına sahip olacak, müşteri laboratuvarın kalitesi hakkında bir izlenim sahibi olabilecek ve laboratuvar kontrol programı sonuçlarını ölçüm belirsizliği hesaplamasında kullanabilecektir.

KK, kalite sisteminin bir parçası olmalı ve düzenli olarak gözden geçirilmelidir. Laboratuvarlar-arası karşılaştırmalara (yeterlilik testleri) katılım, sertifikalı referans malzeme kullanımı ve metotların geçerli kılınması (validasyon) kalite sisteminin diğer önemli unsurlarıdır.

Uygulamada, kalite kontrol, analitik sonuçların gerekliliklerini yerine getirmekle sınırlı olmalıdır - kontrol çalışmaları ile numunelerin analizleri arasında iyi bir denge şarttır. Bu el kitabının amacı, kimyasal analiz yapan analitik laboratuvarlarda iç kalite kontrol için *amaca uygun* bir sistem tanımlamaktır. Örnekler çoğunlukla çevre analizlerinden oluşmaktadır fakat yaklaşım geneldir.

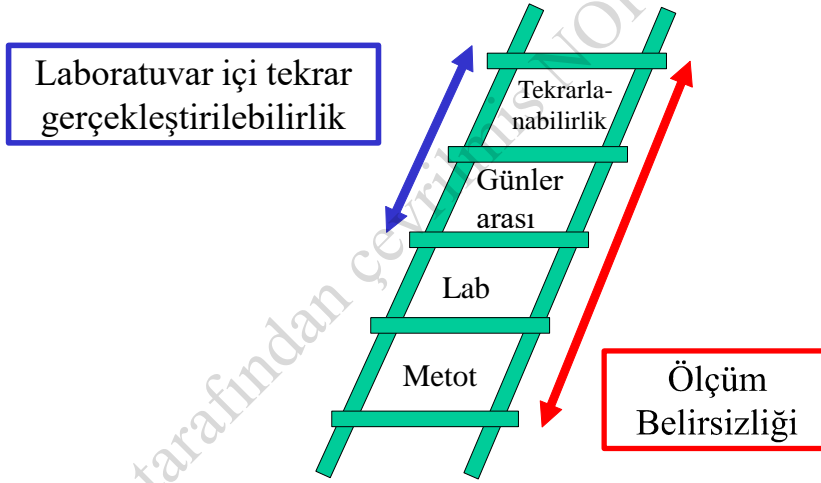
## 2. Ölçüm Belirsizliği ve laboratuvar-içi tekrar gerçekleştirilebilirlik

Bu bölüm analiz kalitesi için kullanılan terminolojiyi ve kalite kontrolün istatistiksel arka planı tanıtmaktadır.

Analitik kimyagerler, bir laboratuvarın analitik sonuçlarının kalitesini göstermesi gerektiğini bilmektedir. Müşterinin gereksinimlerine bağlı olarak, ya sonuçların dağılımı (tekrarlanabilirlik ya da tekrar gerçekleştirilebilirlik) ya da ölçüm belirsizliği önemli kalite parametresi olmaktadır. Normalde iç kalite kontrol laboratuvar-içi tekrar gerçekleştirilebilirliğin,  $R_w$ , bir göstergesi olacaktır. Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik; aynı numune Ocak, Temmuz veya Aralık aylarında laboratuvara verildiğinde analitik sonuçlarda meydana gelebilecek olası değişimi müşteriye gösterecektir. Ölçüm belirsizliği ise müşteriye tek bir sonucun<sup>1</sup> referans değerden ya da aynı numuneyi analiz eden yetkili başka laboratuvarların ortalama değerinden olası en yüksek sapmasını gösterecektir.

Laboratuvarın bakış açısıyla, analitik bir sonucun referans değerden muhtemel sapması Şekil 2’de gösterilen laboratuvar merdiveni (4) yardımıyla tanımlanabilir.

### Laboratuvar merdiveni



Şekil 2. Laboratuvarda kullanılan ölçüm prosedürü merdiveni

1. Basamak *Metot sapması (bias) – Kullanılan metoda ait sistematik etki*
2. Basamak *Laboratuvar sapması (bias) – sistematik etki (laboratuvar için)*
3. Basamak *Günler arası değişim – diğer faktörlerin yanısıra rasgele ve sistematik etkilerin kombinasyonu, zaman etkisi*
4. Basamak *Tekrarlanabilirlik – kısa zaman zarfında tekrar ölçümler arasında meydana gelen rasgele etki; numunenin homojen olmaması tekrarlanabilirliğin bir parçasıdır.*

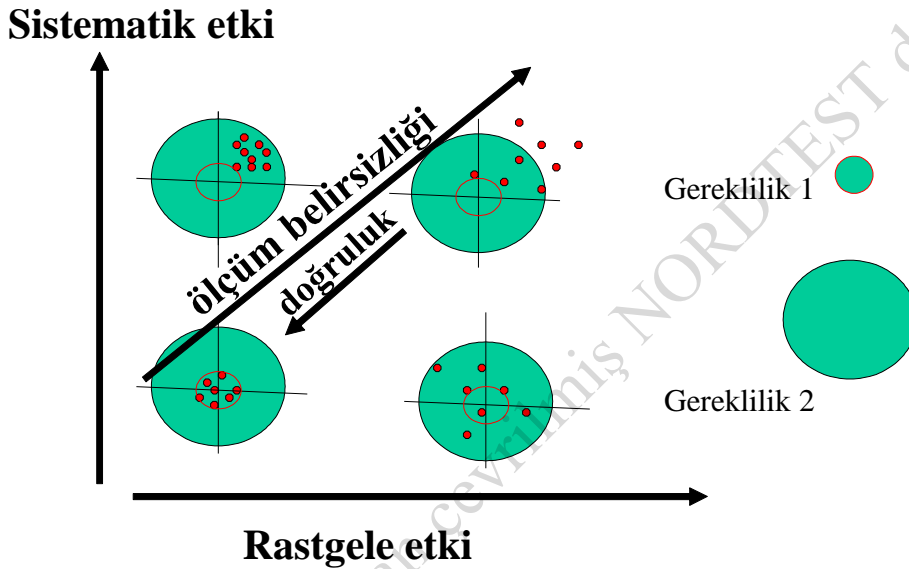
<sup>1</sup> veya daha kesin bir şekilde tek bir sonuçla ilişkili tanımlanmış olasılıktaki muhtemel değerlerin aralığı

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



Belirli bir matriksteki bir numunende bir bileşenin tespitini etkileyen merdivendeki dört farklı basamak şu şekildedir; 1) Metodun aslı, 2) Laboratuvarda kullanıldığı haliyle metod, 3) laboratuvardaki günler arası değişim, 4) numunenin tekrarlanabilirliği. Merdivendeki bu basamakların herbirinin kendi belirsizliği vardır. *Laboratuvar-İçi tekrar gerçekleştirilebilirlik*,  $R_w$ , 3. ve 4. basamakları yani günler arası değişimi ve tekrarlanabilirliği içermektedir. Laboratuvarlar-arası karşılaştırmaların tekrarı laboratuvar sapmasını (bias) yani 2. basamağı ve farklı metotlar kullanılması durumunda metod sapmasındaki (bias) değişimi yani 1. basamağı göstermektedir. Ölçüm belirsizliği normalde dört basamağın tümünü içerir.

Ölçüm belirsizliği ve doğruluk, rasgele ve sistematik etkilerin kombinasyonudur (Şekil 3). Aynı zamanda ölçüm belirsizliğindeki farklı gereklilikler de küçük ve büyük daireler ile Şekil 3’de gösterilmektedir. Ölçüm belirsizliği konusunda daha fazla bilgi için Nordtest (5) ve Eurachem rehberini (6) öneririz.



Şekil 3. Analitik sonuçlar ve ölçüm belirsizliği üzerine rasgele ve sistematik etkiler, bir hedef (referans değer veya gerçek değer) üzerinde çalışan birisinin performansı ile gösterilebilir. Her nokta raporlanan bir analitik sonucu temsil etmektedir. İki daire analitik kalitenin farklı gerekliliklerini göstermektedir. Sol alttaki durumda gereklilik 1 sağlanmıştır ve gereklilik 2 sağ üstteki hariç hepsinde sağlanmıştır. Sol üstteki durum çoğu laboratuvar için tipik bir durumu göstermektedir.

### Tekrarlanabilirlik ve Tekrar gerçekleştirilebilirlik

Tekrarlanabilirlik kavramı bir numunenin (ya da özdeş numunelerin) kısa zaman aralıkları içinde (örneğin aynı günde), bir kişi tarafından, bir laboratuvarda aynı donanım kullanılarak analiz edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu koşullardaki sonuçların dağılımı bir analistin elde edebileceği en küçük dağılımı temsil etmektedir.

Tekrar gerçekleştirilebilirlik kavramı ise bir numunenin değişik koşullar altında analiz edilmesi, örneğin farklı zamanlarda, birkaç kişi tarafından, farklı cihazlarda, farklı laboratuvarlarda aynı metod uygulanarak deney sonuçlarının elde edilmesi olarak

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

tanımlanmaktadır.

*Laboratuvar-içi tekrar gerçekleştirilebilirlik* (orta düzey kesinlik) yukarıda tanımlanan iki kavramın arasında bir yerde yer almaktadır.

## Sapma (bias)

Sonuçların referans değerden daima yüksek veya düşük olma eğilimi gösterdiği durumlarda sapmadan (bias) söz edilmektedir. Cihaz ya da laboratuvar koşullarındaki değişikliklerden dolayı belirli bir süre sonra sapmada (bias) değişimler ortaya çıkabilir. Küçük değişiklikler söz konusu olduğunda bu etkilerin rasgele veya sistematik olup olmadığını söylemek genellikle zordur.

Sistematik etkilerin bazı tipik kaynakları (7):

- Numune alma/toplama ve analizi arasında numunelerin kararsızlığı
- Analitin ilgili tüm formlarının tespitinin mümkün olmaması
- Girişimler, örneğin;  
Matriksteki başka bir bileşenin de sonuç vermesi bu tür bir etkiye neden olur. Eğer kalibrasyon eğrisinin eğimi; kalibrasyon çözeltileri ve doğal numuneler için farklıysa sistematik bir etki de vardır.
- Kalibrasyon sapması (bias)  
Eğer numuneler ve kalibrasyon standartları farklı uygulamalara maruz kalıyorsa veya matriks farklıysa bu potansiyel olarak ciddi bir hata kaynağı olabilir. Kalibrasyon standartlarının hazırlanmasında kullanılan maddenin safsızlığı diğer bir potansiyel sistematik etki kaynağı olabilir. Bu durumda kalibrasyon eğrisinin bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmadığı görülebilmektedir.
- Boşnumne düzeltilmesinin çok yüksek ya da çok düşük olması  
Numune ve boş numune farklıysa ve aynı uygulamaya tabi tutulmuyorsa.

## Rasgele değişim ve normal dağılım

Birkaç kaynaktan gelen tamamen rasgele değişimlerin biraraya gelmesi normal dağılım ile açıklanabilmektedir. Analitik sonucu etkileyebilecek birçok faktördeki düzensiz ve kontrol edilemeyen değişimler şu şekilde listelenebilir: eklenen reaktiflerin hacmindeki küçük farklılıklar, farklı reaksiyon süreleri, laboratuvar ekipmanlarından ve çevreden kaynaklanan çeşitli kontaminasyonlar, cihazlardaki istikrarsızlıklar, okumalardaki belirsizlik, sıcaklık dalgalanmaları ve farklı kalibrasyon çözeltileri kullanımı vs.

*Tablo 1. 60,0 µg/l çinko içeren bir çözeltinin iç kalite kontrol değerlerine örnek*

64,5	66,3	61,1	59,7	57,4	56,2	58,4	58,2	63,0	59,5
56,0	59,4	60,2	62,9	60,5	60,8	61,5	58,5	58,9	60,5
61,2	57,8	63,4	60,2	61,5	62,3	60,5	61,7	64,0	62,7
61,0	65,4	60,0	59,2	57,0	62,5	57,7	56,2	62,9	62,5
56,5	60,2	58,2	56,5	64,7	54,5	60,5	59,5	61,6	60,8
58,7	54,4	62,2	59,0	60,3	60,8	59,5	60,0	61,8	63,8

Bir numuneyi birkaç kez analiz edersek, birbirinin aynı olan sonuçlar serisi elde etmeyiz. Değerler belirli sınırlar içinde dağılmaktadır. Sonuçlar rasgele değişmekte ve hangi yönde, ne kadar değişeceği tahmin edilememektedir. Sonuçların dağılımını nasıl açıklayabiliriz ve rasgele değişimin ölçümüne nasıl ulaşabiliriz? *Tablo 1*'deki kontrol değerlerinin görsel değerlendirmesi ile analitik değişimin belirgin bir resmine ulaşmak çok zordur.

Sonuçların grafik yardımıyla gösterilmesi sayesinde dağılım çok daha net bir şekilde

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

anlaşılabilir. Şekil 4 kontrol değerlerinin konsantrasyonlarına göre gruplandığı bir histogramdır. Her grup, yüksekliği bu grubun kaç sonuçtan oluştuğunun bir ölçütü olan bir sütun ile temsil edilmektedir.

#### Sonuçların sayısı (%)

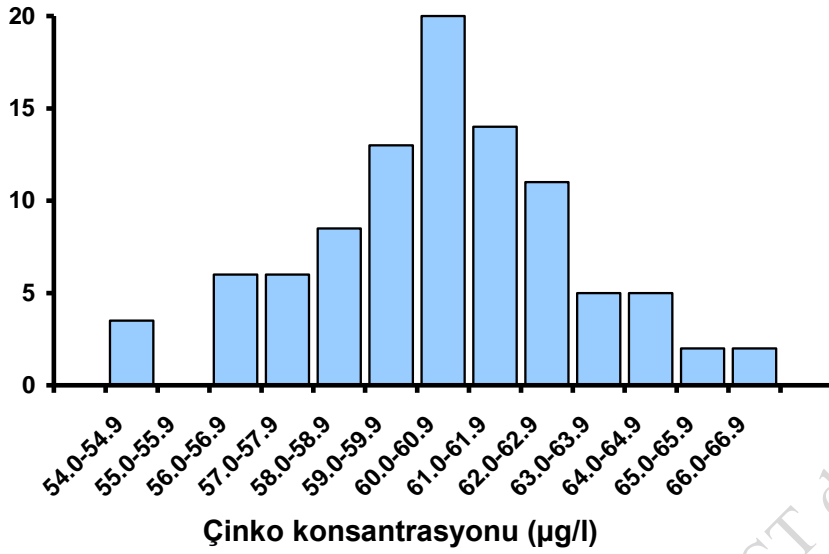
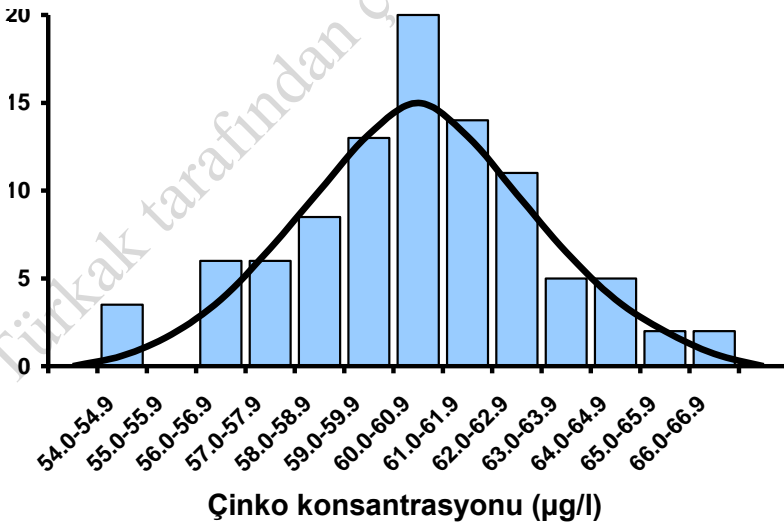


Figure 1. Tablo 1'deki kontrol değerlerinin dağılımını gösteren bir histogram. Sonuçlar konsantrasyon aralığına göre belirlenmiş gruplar olarak sıralanmıştır. Her bir grup, yüksekliği grubun kaç sonuçtan oluştuğunu gösteren (toplam sonuç sayısının yüzdesi olarak) bir sütun ile temsil edilmektedir.

Eğer ölçüm sayısını arttırır ve değerleri giderek daha dar sütunlara sahip gruplar halinde toplarsak Şekil 5'deki gibi düzgün bir eğri elde ederiz. Bu, iç kalite kontrolde kullanılan kontrol grafiklerinin temelini oluşturan normal dağılım eğrisi olarak adlandırılan frekans eğrisine bir örnektir.

#### Sonuçların sayısı (%)

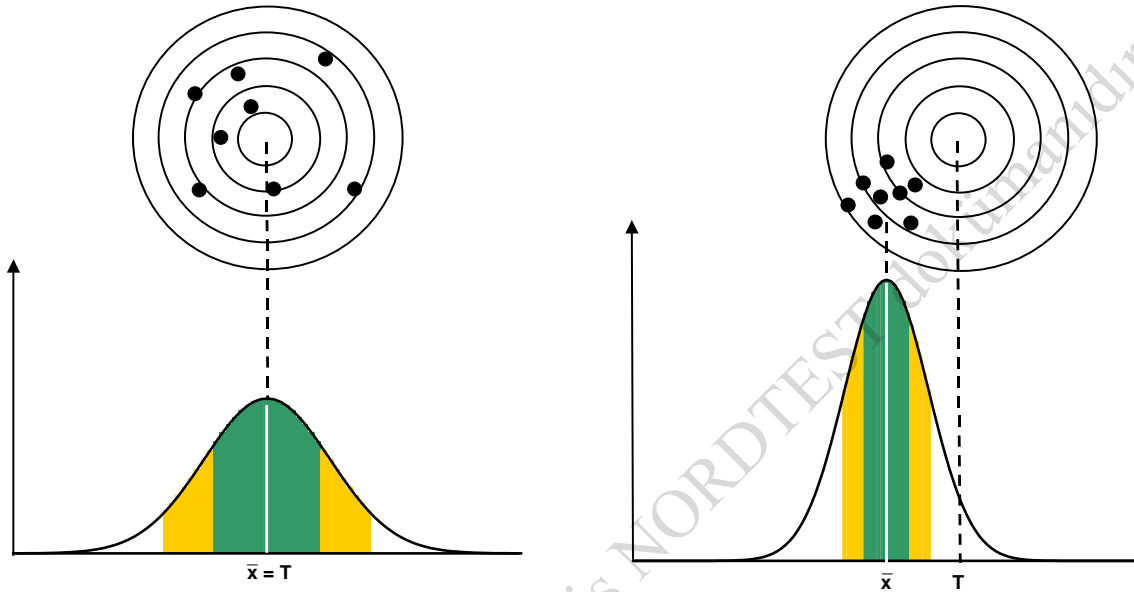


Şekil 5. Histogram ve normal dağılım eğrisi arasındaki ilişki. Dağılım eğrisi, histogramda (Şekil 4) verilen verilerin aynısına dayanmaktadır.

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

Kontrol verilerinin değerlendirilmesi, normal dağılım eğrisine dayalı istatistiksel yöntemlerin kullanımını varsayımına dayanmaktadır. Bununla birlikte, bir laboratuvar da uzun bir süre boyunca sapma (bias) zamana bağlı olarak değişebilmekte, bu da tüm kontrol değerlerinin belirli bir süre boyunca ortalamının üzerinde (veya altında) olmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu sonuçlar istatistiksel olarak kontrol dışıdır, ancak sonuçlar uyarı sınırları içerisinde ise kabul edilebilirler.

Sonuçlar normal dağılım gösterdiği takdirde ortalama değer  $\bar{x}$  eğrinin en yüksek noktası olarak tanımlanır. Eğrinin şekli, standart sapma,  $s$  olarak ifade edilen sonuçların dağılımı ile belirlenir (Şekil 6).

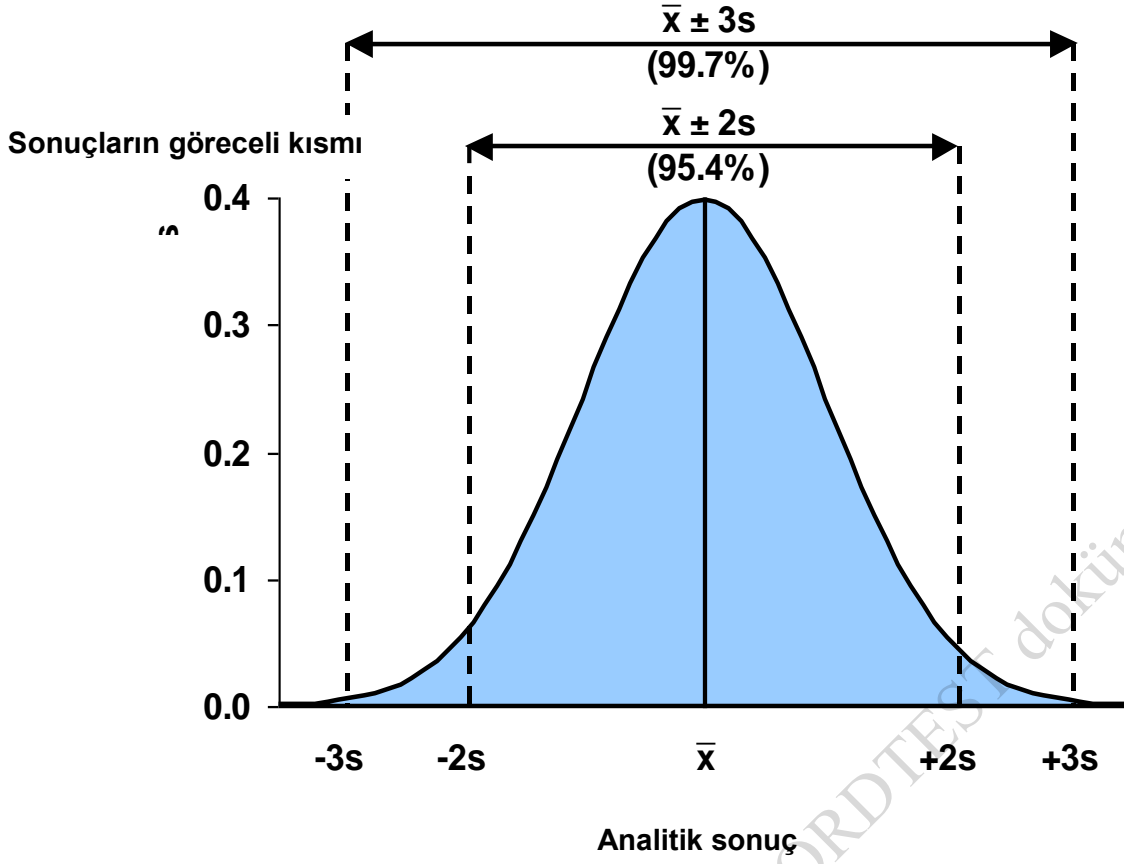


Şekil 6. Normal dağılım eğrisinin şekli analizlerin dağılımına yani laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirliğe bağlıdır: Zayıf tekrar gerçekleştirilebilirlik büyük standart sapma vermektedir ve sonuçta eğri geniş olmaktadır (solda). Tekrar gerçekleştirilebilirlik iyi ise standart sapma küçük ve normal dağılım eğrisi dar olmaktadır (sağda). Analizin gerçekliğini gösteren en yüksek noktanın yeri: Soldaki örnekte, ortalama değer gerçek değere eşittir. Sağdaki örnekte, sonuçlar sistematik olarak çok düşüktür ( $\bar{x}$  ortalama değer ve  $T$  gerçek değer ya da referans değer, sapma (bias)  $\bar{x} - T$  olarak hesaplanmaktadır).

Şekil 7'de görüldüğü gibi, normal dağılıma dayanarak sonuçların ortalama değer etrafındaki teorik dağılımı hesaplanabilmektedir. Sonuçların yaklaşık %95'i ortalama değer  $\pm 2$  standart sapma aralığında ve %99.7'si ise  $\pm 3$  standart sapma aralığında dağılmaktadır. Bu özellik kontrol grafiklerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik bir müşteriye raporlanırken normalde standart sapmanın  $\pm$  iki katı olan % 95 güven aralığında raporlanmaktadır. Bu, 20 üzerinden ortalama 19 sonucun bu aralıkta olacağı anlamına gelmektedir. Müşteriye genişletilmiş belirsizlik raporlanırken de %95 güven aralığı seçilmektedir ve bu genellikle kimyasal ölçümlerde bileşik standart belirsizliğin  $\pm 2$  katı olmaktadır.

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



Şekil 7. Bir sonucun belirlenen sınırlar ( $\bar{x}$  ortalama değer,  $s$  standart sapma) içerisinde olma olasılığını gösteren normal dağılım eğrisi

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

### 3. Analitik kalitenin gereklilikleri

Burada, müşterinin kalite gereksiniminin iç kalite kontrol terimleriyle, yani laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik ( $S_{RW}$ ) ile, analist tarafından nasıl ifade edilebileceği açıklanmaktadır.

Aynı ölçümün iki kez gerçekleştirilmesi durumunda, her seferinde biraz farklı iki sonuç alınacağından, analitik bir sonuç asla kesinlikle “doğru” olamaz. Mümkün olan, belirli bir amaç için yeterince küçük bir belirsizlikle, yani *amaca uygun* bir sonuç vermektir. Bu nedenle, kalite gerekliliklerini tanımlayabilmemiz için sonucun amaçlanan kullanımını bilmemiz gerekir.

Bölüm 2'deki Şekil 3, bir amaç için yeterli kalitenin diğer tüm amaçlar için yeterli olmayabileceğini göstermektedir. Ayrıca unutulmamalıdır ki; gerekli kaliteyi tanımlayan laboratuvarın kapasitesi değil, her zaman verinin/sonucun kullanım amacıdır. Veriler yararlı olmayacak kadar “kötü” olabildiği gibi “gereğinden fazla iyi” de olabilir, “gereğinden fazla iyi” genellikle elde edilmesi çok pahalı veya çok yavaş demektir!

Örnek: Atık su deşarjının analizi, yasal olarak izin verilen kalite sınırlarının aşılmadığını izlemek için yapılır. Bu konsantrasyonlar, kirlilik olmayan bir nehir veya gölde bulunanlara kıyasla nispeten yüksektir. Bu nedenle gerekli tespit sınırı nispeten yüksek olabilir, ancak sonuç izin verilen konsantrasyon değeriyle karşılaştırıldığında doğru kararın alınabilmesi için ölçüm belirsizliği yeterli olmalıdır.



Sonuçların kullanıcıları (müşteriler) verilere güvenmeyi ummaktadırlar ancak çoğu durumda tam olarak ne istediklerini açıklamak için gerekli uzmanlık bilgisine sahip değildirler ve soruna doğru cevabı alabilmek için laboratuvara güvenmektedirler – bu sebeple amaca uygun bir sonuç verilmesi önemlidir. Laboratuvarın kullanıcının ihtiyaçlarını anlaması güçtür. Laboratuvar akredite edilmişse, ISO/IEC 17025 standardı herhangi bir analize başlamadan önce laboratuvarın kullanıcının ihtiyaçlarını değerlendirmesini gerektirmektedir.

Neyse ki, belirli bir matriksteki belirli bir parametre için (örneğin içme suyundaki amonyum) kullanıcıların çoğunluğu aynı amaca yönelik analizlere ihtiyaç duyacak ve bu nedenle kalite için aynı gerekliliklere sahip olacaklardır. Dolayısıyla laboratuvar her gün bu konuyu yakından düşünmek zorunda olmayıp, teslim edilen verilerin amaç için doğru kalitede olmasını sağlayacak şekilde kalite kontrol programını tasarlayabilecektir.

Fakat yine de doğru kalitenin tanımlanması gerekmektedir. Bazı durumlarda, yasal mevzuatlar dahilindeki analizler için gereken kalite, ulusal veya bölgesel otoriteler tarafından tanımlanmıştır. Örneğin,

*uluslararası dokümanın Türkçe çevirisidir. Bu doküman paydaşlarla paylaşılacak üşünü içermemektedir. Çeviri hataları, yanlış anlaşılmalr veya editoryal hatalar bulunmamaktadır. Çelişkilili hususlar konusunda orijinal Nordtest dokümanı dikkate*

Avrupa içme suyu direktifi (98/83/EC) kalite gereksinimlerini de içermektedir. Kalite için böyle ulusal veya bölgesel şartlar mevcut değilse, laboratuvar kendi gereksinimlerini, tercihen sonuçların son kullanıcıları ile işbirliği içinde hazırlamalıdır.

Deneyimler, çoğu analitik sistemdeki belirsizliğin konsantrasyonla orantılı olduğunu göstermiştir. Bu durum numunedeki konsantrasyon azaldıkça belirsizliğin sabit kaldığı düşük konsantrasyonda bir sınır değer elde edilinceye kadar geçerlidir. Kalitedeki gereklilikler bu nedenle, genellikle iki set değerden oluşur: **konsantrasyon birimleri** (düşük konsantrasyonda sınırlayıcı minimum belirsizliği açıklayan) ve **yüzde (%)** (yüksek konsantrasyonlardaki belirsizliğin orantılı bileşenini açıklayan).

Sınırlayıcı minimum belirsizlik için gereklilikler genellikle birincil konsantrasyonun bir oranı (veya yüzdesi) olarak tanımlanır. "Birincil konsantrasyon", örneğin su kalite limiti veya buna benzer izin verilen bir konsantrasyon olabilir.

Kalite gerekliliği, ölçüm belirsizliği gerekliliği olarak verilebilir, ancak gereklilikleri, iç kalite kontrol gibi doğrudan ölçülebilen kalite özelliklerini kullanarak vermek daha yaygındır. İç kalite kontrolü için gerekli kalite karakteristiği, *laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik*,  $s_{Rw}$  'dir. Aşağıdaki örnek, kalite gerekliliklerinin nasıl belirlenebileceğini ve sonrasında iç kalite kontrolde kullanılacak *laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik* ihtiyacının nasıl tahmin edilebileceğini göstermektedir.

Örnek:

Atık sudaki toplam azotu belirlememiz istenildiğini ve analiz edeceğimiz atık sudaki toplam azot için izin verilen maksimum değer 10 mg/l olduğunu varsayalım.

Bir laboratuvar olarak görevimiz, ölçümlerimizin ölçüm belirsizliğinin, 10 mg/l sınır değerine yakın konsantrasyonlar için mantıklı bir şekilde mümkün olduğunca düşük olmasını sağlamaktır. Pek çok AB yönergesinde genel tavsiye, bu seviyedeki bir konsantrasyonda  $s_{Rw}$  'nin % 5 olmasıdır<sup>2</sup>.

Laboratuvarların çoğu, toplam azot oranını % 5'lik bir  $s_{Rw}$  ile belirleyebilmektedir. İzin verilen maksimum değere yakın konsantrasyonlarda en iyi kalitenin sağlandığından emin olunmalıdır. Bu nedenle mantıklı bir gereklilik olarak sadece 10 mg/l konsantrasyonda değil aynı zamanda bu seviyenin yarısı, yani 5 mg/l'de de % 5'lik bir  $s_{Rw}$  ile analiz gerçekleştirilebilmelidir. Bu nedenle, konsantrasyon birimlerinde ölçülen gerekli maksimum  $s_{Rw}$ ,  $\frac{1}{2} * 10 \text{ mg/l'in } \% 5'i = 0,25 \text{ mg/l}$  olacaktır.

Sonuçta, 0,25 mg/l veya % 5, hangisi daha yüksekse o değer  $s_{Rw}$  için gereklilik olmaktadır. Uygulamada bu, konsantrasyonların 5 mg/l'nin altında olması halinde  $s_{Rw}$  'nin 0,25 mg/l olduğu anlamına gelir. Konsantrasyon 5 mg/l ve daha yüksek ise  $s_{Rw}$  % 5 olmaktadır.

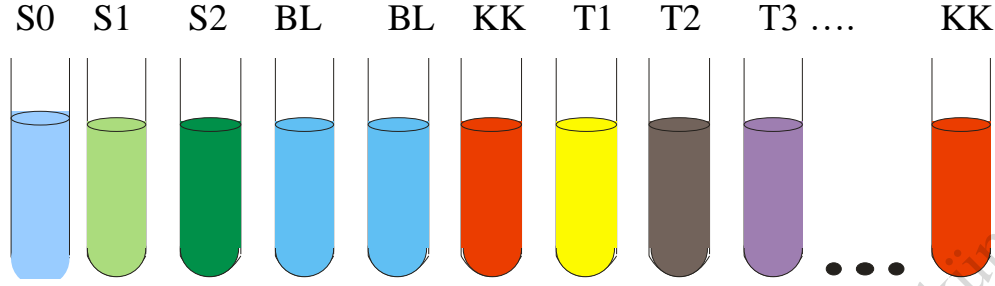
<sup>2</sup> Buna bir örnek, AB içme suyu direktifinde (8) kesinlik (2  $s_{Rw}$ ) gereksiniminin çoğu parametrenin limit değerinin % 10'u olmasıdır. Direktifteki kesinliğin tanımı şu şekildedir: *kesinlik rasgele hatadır ve genellikle sonuçların ortalama etrafında dağılımının standart sapması (parti içi ve arasında) olarak ifade edilir. Kabul edilebilir kesinlik relatif standart sapmanın iki katıdır*

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

## 4. Kalite kontrol grafiklerinin prensipleri

Bu bölümde, kalite kontrol grafiklerinin prensipleri ve laboratuvarında numuneler çalışılırken ne yapıldığı, sonuçların grafik üzerinde gösterimi ve nasıl değerlendirildiği açıklanmaktadır.

Kontrol grafiği, rutin analitik çalışmanın günlük kalite kontrolü için güçlü ve basit bir araçtır. Temeli, laboratuvarın kontrol numunelerini rutin numunelerle birlikte analiz etmesine dayanmaktadır (Şekil 8). Kontrol numuneleri, standart çözeltiler, gerçek test numuneleri, boş numuneler, kurum içi kontrol malzemeleri ve sertifikalı referans malzemeler olabilir.

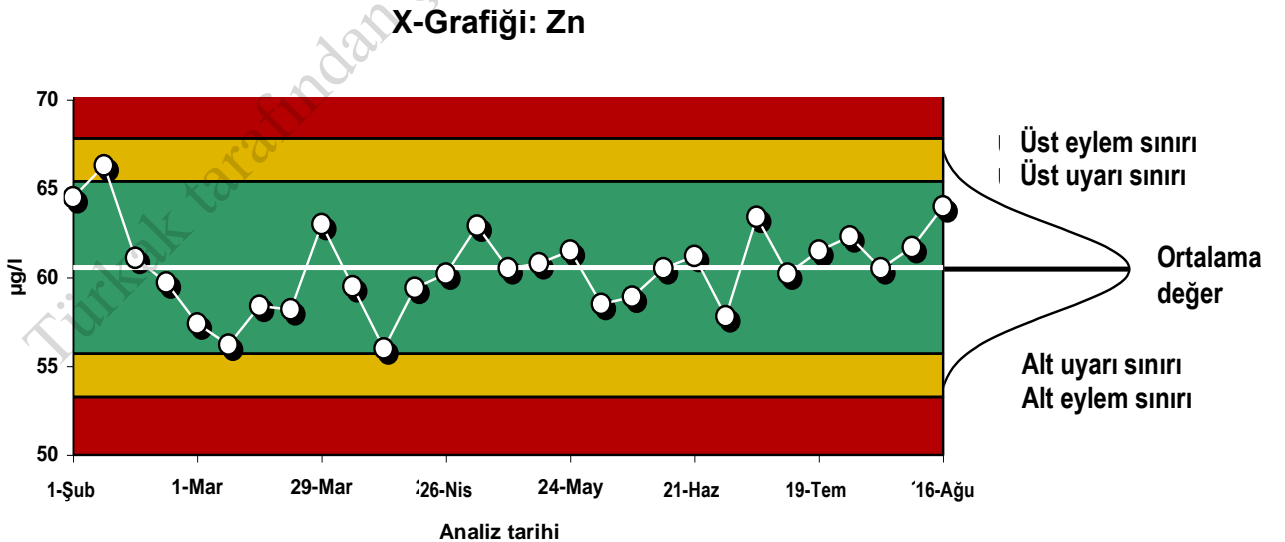


S0-S2 Standart çözeltiler  
BL Boş numuneler  
KK Kalite kontrol numuneleri  
T1... Analiz numuneleri

Şekil 8. Analitik bir çalışmada iki kontrol numunesinin analizi

Analitik çalışma tamamlandıktan hemen sonra, kontrol değerleri bir kontrol grafiği üzerine işlenir. Kontrol değerlerini verirken önerilen:

- Test sonuçlarına kıyasla bir basamak fazla vermek
- Raporlama sınırının (LOQ) altındaki **değerleri** raporlamak
- Negatif **değerleri** raporlamak



Şekil 9. Normal dağılım eğrisi ve kontrol grafiği arasındaki ilişki

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

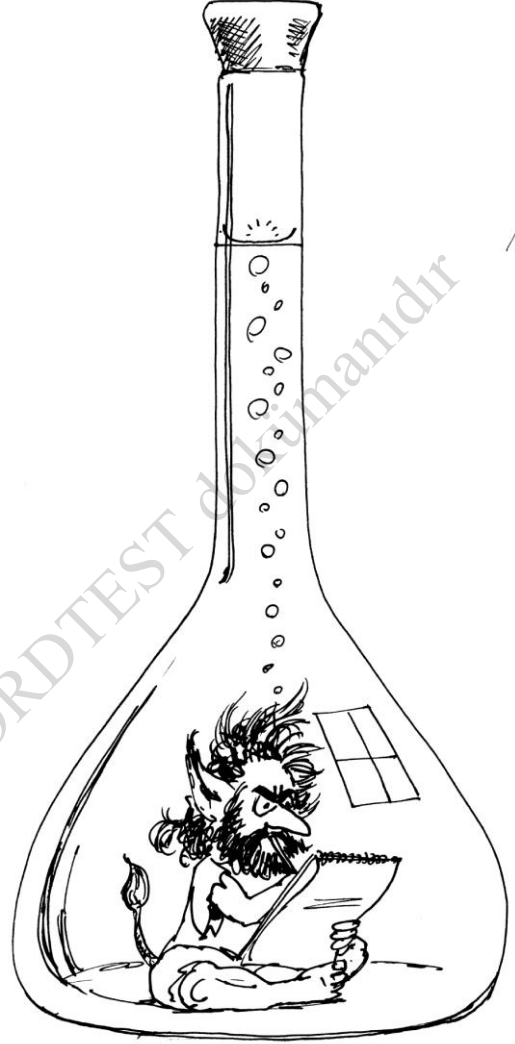


Grafik normal dağılım eğrisi tarafından tanımlanan rasgele değişimlerin istatistiksel özelliklerine dayanmaktadır. Normal dağılım eğrisi ve kontrol grafiği (X-grafigi) arasındaki ilişki Şekil 9'da gösterilmektedir.

Kontrol grafiğindeki merkez hat (MH), kontrol değerlerinin ortalama değerini veya bir referans değeri temsil etmektedir. Merkez hatta ek olarak, kontrol grafiğinde normalde dört hat daha vardır. Bunların ikisi, uyarı sınırları olarak adlandırılan, merkez hattın  $\pm 2$  x standart sapma ( $MH \pm 2s$ ) uzakta bulunur. Normal dağılım göstermesi koşuluyla, sonuçların yaklaşık % 95'i bu sınırlar dahilinde olmalıdır. Kontrol grafiğinde, merkez hattın  $\pm 3$  x standart sapma ( $MH \pm 3s$ ) uzaklıkta iki hat daha çizilir. Bu hatlara eylem sınırları denir ve normal dağılım gösteren verilerin % 99,7'si bu sınırlar içinde olmalıdır. İstatistiksel olarak 1000 ölçümün yalnızca üçü eylem sınırlarının dışındadır. Kontrol değeri eylem sınırlarının dışında ise, analizin hatalı olma ihtimali yüksektir.

Uyarı ve eylem sınırları yukarıda olduğu gibi metot performansı (*istatistiksel kontrol sınırları*) veya bağımsız kalite kriterleri (*hedef kontrol sınırları*) kullanılarak belirlenebilir - bkz. Bölüm 7.

Kontrol grafiklerini kullanırken; kontrol değerlerinin uyarı sınırlarının dışında olup olmadığına veya bir eğilim gösterip göstermediğine dikkat edilmelidir. Kontrol değerleri eylem sınırlarının dışındaysa hiçbir sonuç raporlanmaz - daha detaylı bilgi için Bölüm 9'a bakınız.



## 5. Farklı kontrol grafik tipleri

*Bu bölüm, farklı tipdeki kontrol grafiklerini, bunların ne zaman kullanılacağını ve ne için kullanılabileceğini açıklamaktadır.*

Kimyasal analizlerin iç kalite kontrolü için kullanılan en önemli kontrol grafikleri:

- X-grafikleri
- Aralık grafikleri, R ya da %r

### X-grafikleri

*Bir X-grafiğinde merkez hat, üst-alt uyarı sınırları ve üst-alt eylem sınırları bulunur.*

Kontrol grafiklerinin en eski ve en basit türlerinden biri, kontrol değerlerinin gerçek veya beklenen bir değer etrafında dağılımına dayanan X-grafiğidir (9,10,11,12,13,14,15). X-grafikleri tek bir analiz sonucuna veya çoklu analizlerin ortalamasına bakılarak, kontrol değerlerindeki sistemik ve rastgele etkilerin kombinasyonunu izlemek için kullanılabilir. Kontrol numunesi olarak rutin numuneye benzer bir referans malzeme kullanıldığında ortalama kontrol değerini referans değer ile zaman içinde karşılaştırarak sapma (bias) izlenebilir.

*Boş değer grafiği*, X grafiğinin özel bir uygulaması olup, numunenin analiti çok düşük bir seviyede içerdiği varsayılarak analiz edilmesine dayanır. Kullanılan reaktiflerin kontaminasyonu ve ölçüm sisteminin durumu hakkında önemli bilgiler sağlar. Konsantrasyonlar normalde boş değer grafiğine girilse de, ölçülen sinyalin değerini kullanmak da mümkündür. Ayrıca pozitif ve negatif kontrol değerlerinin de grafikte çizileceğini unutmamak gerekir. İdeal durumlarda sıfır değeri merkez hat olmalıdır. Bununla birlikte, ampirik ortalama değeri de merkez hat olarak kullanılabilir.

Başka bir özel durum, geri kazanım grafiğidir. Analitik proses, matriks etkileri için, test numunelerine standartlar eklenip geri kazanım tayini yapılarak test edilebilir. Bu durumda % 100'lük bir geri kazanım oranı merkez hat olmalıdır.

Eğim ve kesim noktası gibi kalibrasyon parametreleri, son zamanlarda günlük belirlenmekte olup, X grafiği aracılığıyla da izlenebilmektedir.

### Aralık grafikleri

*Bir aralık grafiğinde (R, %r) merkez hat, üst uyarı sınırı ve üst eylem sınırı bulunur. X-grafiği, kontrol değerlerinin (çoklu analizlerin ortalama değerlerinin veya bir analiz değerinin) kontrol sınırları içinde uygun olup olmadığını gösterir. Bunun aksine aralık grafiği, tekrarlanabilirlik kontrolü amacının çok daha üzerinde veriler verir. Aralık, aynı numunenin iki veya daha fazla ayrı analizi için en büyük ve en küçük tek sonuç arasındaki fark olarak tanımlanır. Analitik laboratuvarlarda pratik uygulamalar için R grafiğine, en basit biçiminde, her analiz serisinde analiz edilecek numunelerin iki tekrarlı olarak tespitinde karşılaşılır.*

Kullanılabilecek en iyi numuneler, analitik çalışmada analiz edilecek numuneler arasından seçilen test numuneleridir. Bununla birlikte, konsantrasyonlar değişebilir, çünkü numuneler her analitik çalışmada farklı olacaktır. Aralık, normalde numune konsantrasyonu ile orantılıdır (tespit sınırının çok üstündeki seviyelerde), bu sebeple kontrol değerinin göreceli aralık (%r) olduğu bir kontrol grafiği kullanmak daha uygun olacaktır (bkz. Bölüm 8).

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

Test numuneleri için eğer tek bir analiz sonucu alınıyorsa, aralık grafiğindeki kontrol değeri, iki (veya daha fazla) farklı numune parçasının ayrı ayrı sonuçları arasındaki farka dayanmalıdır. Öte yandan, test numuneleri iki tekrarlı olarak çalışılıyorsa, kontrol değerinin, iki farklı numune parçasının tekrarlı sonuçlarının ortalama değerine dayandırılmasını, yani kontrol numuneleri için olduğu gibi rutin test numuneleri için de aynı sayıda ölçümlere dayandırılmasını öneriyoruz.



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

## 6. Farklı kontrol numuneleri

*Bu bölüm, kalite kontrolünde kullanılabilecek en yaygın kontrol numunelerini açıklamaktadır.*

İdeal olarak, kontrol numuneleri tüm ölçüm prosedürüne uymalıdır. Test numunelerine çok benzer olmalı ve zaman içinde kararlı olmalıdır. Uzun yıllar boyunca yeterli miktarda ve uygun analit konsantrasyonunda bulunabilmelidir. Ancak bu durum nadiren görülür ve bu nedenle birkaç kontrol numunesi çeşidi kullanırız:

- I Sertifikalı Referans Malzeme – matriks SRM
- II Referans malzeme, standart çözelti veya laboratuvar-içi (laboratuvarda hazırlanmış) malzeme
- III Boş numune
- IV Test numunesi

### Tip I kontrol numunesi - sertifikalı referans malzeme - matriks SRM

Bir matriks SRM'nin tekrarlanan analizlerinden elde edilen sonuçlar, herhangi bir sistematik etkinin (sapma-bias) olup olmadığını önemli bir göstergesidir. Her bir analitik çalışmada tekrarlanan analizler, standart sapmayı (veya aralığı), ölçümün tekrar edilebilirliğinin bir tahmini olarak kullanma imkânı verir. Bununla birlikte, bir SRM kullanıldığında, homojenliğin daha iyi olması nedeniyle, rutin bir numune ile elde edilen sonuçlara kıyasla genellikle daha iyi tekrarlanabilirlik elde edilir.

Her zaman istenen numune matriksi veya konsantrasyon aralığına uygun bir SRM bulunamayabilir. Bununla birlikte, SRM kullanımı basittir ve sonuçlar sistematik ve rastgele etkiler hakkında hızlı bilgiler verir. Ayrıca sonuçlar, laboratuvarlara ölçüm belirsizliklerini hesaplama ve performanslarını sertifikalı laboratuvarlarla karşılaştırma imkânı için de bir fırsat verir. (bkz. Bölüm 11). Bu nedenle, SRM'nin pratik ve ekonomik olarak mümkün olduğu kadar sık kullanılması önerilir.

SRM'ler kullanıma hazır olarak veya hazırlama prosedürüyle satın alınır.

*Bu kontrol numunesi türü, X-grafikleri için uygundur, ayrıca çoklu analizler yapılırsa, R-grafikleri için de uygundur.*

### Tip II Kontrol numunesi - standart çözeltiler, referans veya laboratuvar-içi (laboratuvarda hazırlanmış) malzemeler

Tip II kontrol numunesi, tip I'e benzer şekilde, sistematik etkilerin bazılarının yanı sıra rastgele etkilerin de göstergesi olabilir.

Metodun ilk geçerli kılınması (validasyon) sırasında, analizlerdeki rastgele etkilerin kontrol numuneleri ve test numuneleri için yaklaşık olarak aynı olduğu kanıtlanırsa, bu kontrol tipi laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik için doğrudan bir ölçüt olabilecektir. Bununla birlikte, çoğu durumda sentetik bir numuneyle gerçek bir numunenin analitik sonuçlarının dağılımı aynı olmayacaktır; bu nedenle mümkün olduğunca kararlı olan gerçek bir kontrol numunesi seçilmelidir.

Tip II kontrol numunesi genellikle laboratuvar tarafından hazırlanır. Kararlı, homojen test numuneleri veya sentetik numuneler olabilir. Standart çözeltiler dış tedarikçilerden satın alınabilir ancak genellikle laboratuvarda hazırlanır. Laboratuvar, laboratuvar içi matriks malzemeleri için, hazırlanan miktarın birkaç yıl yetecek miktarda olduğundan emin olarak, kararlı ve doğal numuneleri kendisi hazırlar (veya analiz için alınan numuneler arasından

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

seçim yapar). Sentetik laboratuvar içi malzeme, test numunelerinin matriksine benzeşik saf kimyasallardan ve saflaştırılmış çözücünden (örneğin su) hazırlanır. Bu tip kontrol numunesini hazırlamak için özen gösterilmelidir. Sentetik kontrol numunesi için nominal değerin genişletilmiş belirsizliğinin, kontrol grafiğini oluşturmak için kullanılan standart sapmanın beşte birinden az olması önerilir.

Sentetik malzemelerin hazırlanması için kullanılan kimyasalların metodun kalibrasyonunda kullanılanlardan farklı olması son derece önemlidir. Fark, ya kimyasalların farklı tedarikçilerden satın alınması şeklinde ya da anyonlar ve katyonlar için farklı bir tuzun kullanılması şeklinde olabilir; örneğin nitratta, kalibrasyon için bir Na-tuzu ve kontrol için bir K-tuzu kullanılır. Birçok laboratuvar, seyreltilmiş çözeltilerin kararlılığıyla ilgili laboratuvar deneyimlerine dayanarak, günlük veya aralıklarla seyreltilmiş stok kontrol çözeltileri hazırlar. Kalibrasyon ve kontrol için aynı kimyasal veya daha kötüsü aynı stok çözeltiyi kullanılırsa, kimyasalın hazırlanmasındaki veya saflığındaki herhangi bir hata görülemez.

*Bu kontrol numunesi türü, X-grafikleri için uygundur, ayrıca çoklu analizler yapılırsa, R-grafikleri için de uygundur.*

### **Tip III kontrol numunesi – boş numune**

Tip III kontrol numunesi, tespit sınırının izlenmesi için kullanılabilir. Dahası, bu tür kontrol numuneleri kontaminasyon olup olmadığını anlamak için de kullanılır. Boş numunedeki hatalar, düşük konsantrasyonlarda sistematik etkilere neden olur ve bunlar da tip III kontrol numunesi ile tespit edilebilir.

Tip III kontrol numunesi, rutin analiz sırasında boş düzeltme için kullanılan boş numunedir. Dolayısıyla, boş numune için bir kontrol grafiği hazırlamaya yönelik ilave analiz yapılmasına gerek yoktur.

*X-grafikleri kullanılmalıdır, ayrıca bu kontrol numunesi türü için R-grafikleri de kullanılabilir.*

## Tip IV kontrol numunesi; test (rutin) numunesi

Tip I veya Tip II kontrol numunesinin dağılımı test numunelerinden daha azsa (örneğin sentetik malzemeler veya olabildiğince homojenleştirilmiş SRM'ler) Tip IV kontrol numunesi kullanılabilir. Bu tip kontrol numunesi, kararlı bir Tip II kontrol numunesi olmadığı durumlarda da değerlidir – bu duruma tipik örnekler, çözülmüş oksijen ve klorofil *a*'nın tayinidir. Çift tekrarlı ölçümler, doğal numuneler için rastgele değişimlerin gerçekçi bir görüntüsünü verir.

Kontrol numunesi genellikle laboratuara ölçüm için gönderilen test malzemeleri arasından rasgele seçilir.

X-grafikleri için sentetik bir numune kullanılıyorsa, sentetik ve rutin numunelerin tekrarlanabilirliği de farklıysa, tip IV kontrol numunesini kullanmak iyi bir fikir olabilir.

*Bu tip kontrol numunesi % r-grafikleri için kullanılmaktadır. Kontrol numuneleri olarak kullanılan test numunelerinin konsantrasyonu günler arası hemen hemen aynı ise, R-grafikleri için de kullanılabilir.*



## 7. Kontrol sınırlarının oluşturulması

Burada, X-grafikleri ve R-grafikleri için merkez hattın ve kontrol sınırlarının nasıl ayarlanacağı anlatılmaktadır.

Kontrol sınırları, analitik kaliteye olan gereksinime bakmaksızın, kullanılan analitik metodun performansına göre ayarlanabilir. Bu durumda *istatistiksel kontrol sınırları* olarak adlandırılır. Sınırları belirlemek için kullanılan en yaygın yöntem budur. Bir alternatif de, analitik gerekliliklerle veya sonuçların amaçlanan kullanımıyla başlamaktır. İhtiyaca göre *laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik* tahmin edilir ve daha sonra kontrol sınırları belirlenir. Bu da *hedef kontrol sınırları* adını alır. Çoğu durumda spesifik ihtiyaçları toplamak veya belirlemek zor olabilir, dolayısıyla *istatistiksel kontrol sınırlarının* kullanılması önerilir.

### Kontrol sınırlarının ve X-grafiğindeki merkez hattın ayarlanması

Kontrol sınırları, metot performansına göre **istatistiksel kontrol sınırları** veya laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik gerekliliğine göre **hedef kontrol sınırları** olarak ayarlanabilir.

İstatistiksel kontrol sınırları	Hedef kontrol sınırları <sup>3</sup>
Kontrol sınırları, kontrol numunesinin analitik performansı temel alınarak belirlenmiştir. Uzun bir zaman periyodundan sonra, örn. bir yıl, standart sapma, $s$ kontrol değerlerinden hesaplanır. Uyarı sınırları $+2s$ ve $-2s$ olacaktır. Eylem sınırları $+3s$ ve $-3s$ olacaktır.	Kontrol sınırları, analitik kaliteye olan gereksinim baz alınarak ayarlanır. Kontrol grafiği için standart sapma, $s$ , $s_{RW}$ gereksiniminden tahmin edilmektedir. Uyarı sınırları $+2s$ ve $-2s$ olacaktır. Eylem sınırları $+3s$ ve $-3s$ olacaktır.

Kontrol grafiğindeki merkez hat, kontrol numunelerinin hesaplanan ortalama değeri veya kontrol numunesi için referans değer olabilir. Çoğu durumda, ortalama merkez hat kullanılır.

Ortalama merkez hat	Referans merkez hat
Ortalama değer, uzun bir süre, örn. bir yıl boyunca elde edilen kontrol değerlerinden tahmin edilir. Merkez hat bu ortalama değere ayarlanır.	Kontrol numunesi, bir referans malzeme veya iyi karakterize edilmiş bir malzemedir. Merkez hat nominal değere ayarlanır.

Aşağıdaki örneklerde, kontrol numunesi rutin numunelere benzer ideal bir kontrol numunesi olup analitik prosedürün tüm adımlarına tabidir ve bu nedenle hedef sınırları belirlemek için hedef  $s_{RW}$  kullanılabilir. Aşağıda belirtilen örnekler Bölüm 14'te verilmektedir.

Durum 1. **İstatistiksel kontrol sınırları ve ortalama merkez hat** - ayrıca bkz. Örnek 3 ve

Örnek 4

Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik gereksinimi belirlenmemiştir ve metot  $s_{RW} = \% 6$  ile gerçekleştirilmektedir. Uyarı sınırları, metodun standart sapmasının iki katına,  $\pm \% 12$  olarak ve eylem sınırları standart sapmanın üç katına,  $\pm \% 18$  olarak ayarlanır. Kontrol numunesinin ortalama değeri  $59,2 \mu\text{g/l}$ 'dir, dolayısıyla  $\pm \% 12$ ,  $\pm 7,1 \mu\text{g/l}$  ve  $\pm \% 18$ ,  $\pm 10,7 \mu\text{g/l}$ 'ye eşittir.

<sup>3</sup> Aşağıdaki örneklerde, kontrol değerleri için analiz edilen örneklerin sayısının rutin ölçümler için kullanılanla aynı olduğunu varsayıyoruz. Bununla birlikte, bir kontrol değeri eğer iki ölçüme dayanır (iki değerinin ortalaması) ve rutin analiz sonucu tek bir örneğe dayanır ve dağılımın büyük kısmı tekrarlanabilirlik olur ise, sınırları belirlemek için kullanılan  $s$  azaltılabilir.

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

Bu durumda uyarı sınırları  $59,2 \pm 7,1 \mu\text{g/l}$  (52,1 ve 66,3  $\mu\text{g/l}$ ) ve eylem sınırları  $59,2 \pm 10,7 \mu\text{g/l}$  (48,5 ve 69,9  $\mu\text{g/l}$ ) olacaktır.

## Durum 2. İstatistiksel kontrol sınırları ve referans merkez hat

Ortalama değer nominal veya referans değerine çok yakınsa, istatistiksel kontrol sınırları kullanılabilir, aksi halde 4. duruma geçilmesi önerilir.

Durum 3. **Hedef kontrol sınırları ve ortalama merkez hat** - ayrıca bkz. Örnek 1 ve Örnek 2. *Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik şartı*, örn.  $S_{Rw} = \% 5$  ve metot daha düşük bir  $S_{Rw}$  ile çalışmaktadır. Uyarı sınırları, metodun standart sapmasının iki katına,  $\pm \% 10$  olarak ve eylem sınırları standart sapmanın üç katına,  $\pm \% 15$  olarak ayarlanır. Kontrol numunesinin ortalama değeri 59,2  $\mu\text{g/l}$ , dolayısıyla  $\pm \% 10$ ,  $\pm 5,9 \mu\text{g/l}$  ve  $\pm \% 15$ ,  $\pm 8,9 \mu\text{g/l}$ 'e eşittir. Bu durumda uyarı sınırları  $59,2 \pm 5,9 \mu\text{g/l}$  (53,3 ve 65,1  $\mu\text{g/l}$ ) ve eylem sınırları  $59,2 \pm 8,9 \mu\text{g/l}$  (50,3 ve 68,1  $\mu\text{g/l}$ ) olacaktır.

Durum 4. **Hedef kontrol sınırları ve referans merkez hat** - ayrıca bkz. Örnek 5 ve Örnek 7. *Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik şartı*, örn.  $S_{Rw} = \% 5$  ve metot daha düşük bir  $S_{Rw}$  ile çalışmaktadır. Uyarı sınırları, metodun standart sapmasının iki katına,  $\pm \% 12$  olarak ve eylem sınırları standart sapmanın üç katına,  $\pm \% 15$  olarak ayarlanır. Kontrol numunesi için ortalama değer 59,2  $\mu\text{g/l}$  iken referans değeri 60,0  $\mu\text{g/l}$ 'dir, bu durumda uyarı sınırları  $60,0 \pm 6,0 \mu\text{g/l}$  (54,0 ve 66,0  $\mu\text{g/l}$ ) ve eylem sınırları  $60,0 \pm 9 \mu\text{g/l}$  (51,0 ve 69,0  $\mu\text{g/l}$ ) olacaktır.



## R-grafiğinde veya %r-grafiğinde kontrol sınırının ayarlanması

Aralık grafiği için yalnızca üst sınırlar vardır ve her zaman pozitiftir. Kontrol sınırları, metot performansına göre istatistiksel kontrol sınırları veya laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik gerekliliğine göre hedef kontrol sınırları olarak ayarlanabilir. İstatistiksel kontrol sınırları ölçülen ortalama aralıktan hesaplanır. Hedef kontrol sınırları bir standart sapmadan, yani tekrarlanabilirlikteki hedeften hesaplanır (11). Kontrol sınırlarının hesaplanmasında kullanılan faktör (2,83 ve 3,69), Bölüm 13'teki Tablo 4'te bulunabilir, ayrıca bu faktörlerin nereden geldiği Tablo 4'e yapılan bir yorum ile açıklanmıştır.

İstatistiksel kontrol sınırları	Hedef kontrol sınırları
Kontrol sınırları, kontrol numunesinin analitik performansı temel alınarak belirlenmiştir. Uzun bir zaman periyodundan sonra ortalama aralık hesaplanır.	Kontrol sınırları, tekrarlanabilirlik gereksinimine göre ayarlanır. İhtiyaca göre, bu kontrol grafiği için standart sapma $s$ tahmin edilmektedir.
İki tekrar için ( $n = 2$ ) $s =$ ortalama aralık / 1,128. Merkez hat, ortalama aralıktır. Üst uyarı sınırı + 2,83 $s$ olacaktır. Üst eylem sınırları + 3,69 $s$ olacaktır.	$n = 2$ için Merkez hat 1,128 $s$ 'dir. Üst uyarı sınırı + 2,83 $s$ olacaktır. Üst eylem sınırları + 3,69 $s$ olacaktır.

Durum 1. **İstatistiksel kontrol sınırları** - ayrıca bkz. Bölüm 14, Örnek 3 (R) ve Örnek 6 (% r)

Uzun bir zaman periyodundan sonra ortalama aralık % 0,402 (abs) dir. Bu durumda standart sapma  $0,402 / 1,128 = 0,356$ 'dır. Aralık grafiği için uyarı sınırı, + 2,83 • 0,356 = % 1,0 ve eylem sınırı  $3,69 • 0,356 = % 1,3$  olarak belirlenecektir.

Durum 2. **Hedef kontrol sınırları.**

*Tekrarlanabilirlik limiti*,  $r$  genellikle standart metotlarda verilir ve bu durum için % 1 olarak verilmiştir (20 seferde 19 kere, iki sonuç arasındaki fark % 1'den az olmalıdır). Bu tekrarlanabilirlik limitinden tekrarlanabilirlik standart sapması  $s_r = r/2,8^4 = % 0,357$  olarak hesaplanır. Bu durumda aralık grafiği için uyarı sınırı + 2,83 • 0,357 = % 1,0 ve eylem sınırı  $3,69 • 0,357 = % 1,3$  olarak belirlenecektir.

<sup>4</sup> 2,8 değeri, tekrarlanabilirlik sınırının  $2 \cdot \sqrt{2} \cdot s$  'e eşit olduğu bir farkın hata dağılımından gelir

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

## Hedef kontrol sınırları - kontrol numunesi için s tahminleri

Kontrol numunesi, laboratuara giren numuneden analitik rapora kadar tüm analitik süreci kapsadığında, kontrol değerleri, *laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik* ( $s_{RW}$ ) gösterecek ve elde edilen  $s_{RW}$ , gereksinimle karşılaştırılabilecektir. Standart çözeltiler, boş numuneler gibi çoğu diğer kontrol numuneleri ile elde edilen standart sapma,  $s_{RW}$ 'nin sadece bir parçasıdır. Burada analist, kontrol numunesinde elde edilen  $s$  değerinin analitik gereksinimi karşılayacak kadar düşük olup olmadığını tahmin etmek zorundadır - bkz. Bölüm 3.

## Öneriler

**KK başlangıcı** - Yeni bir metodun kalite kontrolünü başlatmak için, yaklaşık 25 kontrol değeri temel alınarak ön kontrol sınırları ve merkez hat tahmin edilebilir. Yalnızca uzun bir zaman aralığından, örneğin 1 yıldan sonra, kontrol sınırları ve merkez hattın konumu sabitlenebilir. Bu ilk **ön** uyarı ve eylem sınırları, metodun geçerli kılınmasından (validasyon) elde edilen sonuçlara da dayanabilir.

**Sabit kontrol sınırları** - Kararlı KK numuneleri için sürekli değişen sınırlar yerine sabit sınırlar önerilir. Güvenilir istatistiksel kontrol sınırları elde etmek için hesaplanan standart sapma, bir yıllık periyot boyunca alınan kontrol değerlerine ve en az 60 kontrol değere dayanmalıdır. Eğer zaman periyodu kısaltılırsa, genellikle tüm değişim hesaba katılmadığı için standart sapmanın çok düşük bir tahmini elde edilir.

**Sabit merkez hat** - Sabit merkez hat önerilmektedir. Güvenilir bir merkezi hat elde etmek için bir yıllık dönem iyi bir süre olabilir. Süre daha kısa sürerse, tahminin güvenilirliği azalır.

**Tekrarlı analizler / numuneler** – Ayrıca hem rutin numuneler hem de kontrol numuneleri için aynı sayıda alt numunenin kullanılması önerilmektedir - eğer test numuneleri için çift tekrarların (yani tüm prosesin) ortalama değerini rapor edersek ayrıca X-grafiginde kontrol numunesi için de tekrarlanan analizlerin ortalama değerini çizmemiz gerekir. Bir kontrol numunesi aynı çalışmada birkaç kez analiz edilirse, X-grafiginde kontrol değerlerinin biri veya tümü çizilebilir.

**Çoklu analizler** – Eğer birçok analit KK'de aynı analitik çalışmada ölçülürse, örneğin; ICP, XRF, GC'de olduğu gibi, daha az önemli olan analitler için hedef kontrol sınırları veya daha geniş istatistiksel sınırlar kullanılması kuvvetle önerilmektedir. Örneğin 20 analit belirlenir<sup>5</sup> ve istatistiksel kontrol sınırları tüm analitler için kullanılırsa, ortalama olarak bir kontrol değerinin (kontrol değerlerinin % 5'ine eşittir), her analitik çalışmada uyarı sınırlarının dışında olması beklenebilir. Ayrıca 17 analitik çalışmanın yaklaşık 1 inde analitlerden birinin kontrol değerinin eylem sınırının dışına çıkması beklenir, bu da klasik yorumu çok pratik olmayan bir hale getirir.

<sup>5</sup> Bu, bağımsız ölçümler için ve daha az ölçüde ICP, XRF gibi kısmen korelasyonlu ölçümler için de geçerlidir.

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

## 8. Kalite kontrol programının oluşturulması

*Bu bölüm, bir ölçüm prosedürü için KK'yi ayarlamaya nasıl başlayacağınızı açıklamaktadır: kontrol numunelerinin sayısının belirlenmesi, grafik çeşitleri ve kontrol analizlerinin sıklığı.*

### KK'yi hazırlama örneği (tatlı sularda Cd tayini)

KK'nin ayarlanması en iyi şekilde pratik bir örnekle açıklanabilir: Kadmiyum konsantrasyonu normalde farklı sularda 0,01 µg/l ile 100 µg/l arasında değişebilir. Tatlı sularda Cd'nin ICP/MS (LOD 0,01 µg/l) ile kalite kontrolü için kullanılacak kontrol numuneleri aşağıdaki gibi seçilmiştir:

Kontrol numuneleri	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
SRM, Cd: 2,28 µg/l (Tip I)	X-grafiği	İstatistiksel	Referans değer
Standart bir çözelti, Cd: 20 µg / l (Tip II)	X-grafiği	İstatistiksel	Ortalama değer
İşletme içi malzeme Cd: 0,10 µg / l (Tip II)	X-grafiği	Hedef	Ortalama değer
Test sularının iki konsantrasyon aralığında tekrarı (Tip IV)	%r-grafiği	Hedef	Hedef $s_r \cdot 1,128$



Rutin numunelerde oldukça geniş konsantrasyon aralığından dolayı, Tip I ve II olarak 3 KK numunesi seçildi. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan stok çözeltiden farklı bir stok çözelti kullanılarak 20 µg/l'lik standart çözelti hazırlandı. İşletme içi malzeme olan asitlendirilmiş göl suyu, düşük Cd içeriğinin tatlı suda kalite kontrolü için hazırlandı. Ölçüm prosedüründeki sistematik etkilerin doğrudan kontrolü için  $2,279 \pm 0,096$  µg/l Cd içeriğiyle sertifikalandırılmış SRM kullanıldı.

Test numunelerinin tekrarlanabilirliğinin gerçekçi bir tablosunu elde etmek için, her bir analitik çalışmada iki konsantrasyon aralığını temsil eden rasgele iki numune seçilir ve bu numuneler iki tekrarlı olarak (otomatik örnekleyicide iki farklı test tüpü) analiz edilir.

Cd'nin ICP/MS kullanılarak ölçülmesinde, her analitik çalışmada 200'e kadar ölçüm gerçekleştirilebilir. Her çalışmanın başında ve sonunda SRM, standart çözelti, laboratuvar içi malzeme ve kalibrasyon standartları analiz edilir. Bir çalışma sırasında kalibrasyon kaymasını kontrol etmek için normalde her 20 analizde bir,

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

kontrol numunelerinden biri analiz edilir.

Kontrol numuneleri için elde edilen tüm sonuçlar, LIMS (Laboratuvar Bilgi Yönetimi Sistemi) kullanılarak X grafiğinde çizilmiştir. Rutin test numunelerinin analizinde elde edilen çift tekrarlı sonuçlar %r-grafiginde çizilmiştir.

## **KK'yi oluştururken pratik hususlar**

Metodun geçerli kılınması (validasyon), normal olarak bir ölçüm prosedürü benimsenmeden önce gerçekleştirilir. Kontrol grafiği oluşturma için bir plan yaparken (kontrol numunelerinin seçimi, kontrol grafiklerinin türü ve kontrol sıklığı gibi), analitik metodun performansını belirlemek için yapılan ilk testlerin sonuçları değerli bilgiler (örn. konsantrasyon aralığı, kararlılık ve sistematik etkiler) verebilir. Özellikle, metodun geçerli kılınması (validasyon) sırasında, farklı konsantrasyonlardaki ölçümlerin uzun bir zaman periyodunda elde edilen laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirliği, rutin kalite kontrol için ilk temeli oluşturmaktadır.

**Konsantrasyon aralığı** - Çevresel numunelerin analizinde, bir analit konsantrasyonu önemli derecede farklılık gösterebilir. Bu gibi durumlarda, farklı konsantrasyon seviyeleri için ayrı X-grafikleri ve aralık grafiklerinden yararlanmak gerekebilir.

**Test numuneleri ile aralık grafiği** - Aralık grafikleriyle tekrarlanabilirliği izlemek için (R-grafigi veya %r-grafigi), her analitik çalışmada bir test numunesinin iki kez analiz edilmesini öneririz. Bir test numunesi rastgele seçilir ve incelenen analitin konsantrasyon aralığını ve matriks değişimlerini temsil eder.

**Kontrol analizlerinin sıklığı** - Genel olarak, analitik çalışma içerisinde kalibrasyondan kaynaklanan etkiler gibi sistematik etkilerin tespiti için, her çalışmada en az bir kontrol numunesi analiz edilmelidir. Ölçüm sisteminin kararlılığı, kontrol analizlerinin sıklığı üzerinde etkili olabilir. Kalibrasyon kaymasının neden olduğu hatalar varsa, her analitik çalışmada analiz edilecek kontrol numunelerinin sayısının, kararlı ölçüm koşullarındaki analitik çalışmalardakine göre daha yüksek olması gerekebilir. Her bir analitik çalışmada bir kontrol numunesinin kaç defa analiz edilmesi gerektiğine karar verirken, kalite kontrol sırasında en son uygun bulunan numuneden sonra yapılan tüm ölçümlerin yeniden analiz edilmesi gerekeceği dikkate alınmalıdır. Dolayısıyla kontrol sıklığı, kontrol maliyeti ile tekrarlanan analiz maliyeti arasındaki dengedir. Otomatik analizörler kullanılırken, örn. gece boyunca devam eden analizlerde, her analitik çalışmada bir kaç tane kontrol numunesi analiz edilebilir.

**Analitik çalışmada kontrol numunelerinin pozisyonu** - Kontrol numunelerinin analizi, herhangi bir sistematik etkiyi ortadan kaldırmak için ilke olarak rasgele sırayla uygulanmalıdır. Bununla birlikte, analitik süreçte bir kayma olma olasılığına karşı, kontrol numunelerinin en azından her bir çalışmanın başında ve sonunda analiz edilmesi önerilir.

**KK ve test numuneleri arasında iyi bir denge kurulması**- Amaca uygun KK. Tatlı suda Cd örneğinde, birkaç KK numunesi kullanılmaktadır ancak çoğu durumda daha az kontrol numunesi yeterli olacaktır.

## **Metot açıklamasında ve kalite el kitabında KK programı**

Yukarıda bahsedilen pratik hususları kapsayan kalite kontrol programının prensipleri, laboratuvarın kalite el kitabında tanımlanmalıdır. Kalite prosedürleri ayrıca, her analitik metodun prosedüründe ayrıntılı olarak sunulmalıdır.

Her şeyden önce, kalite kontrol ölçümleri analizlerin amacına uygun olmalıdır.

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

## 9. Kalite kontrol verilerinin günlük değerlendirilmesi

Bu bölümde, her analitik çalışmadan sonra yorumlamanın nasıl yapılacağı anlatılmaktadır. Sonuçlar rapor edilebilir mi yoksa edilemez mi? Metot istatistiksel kontrolün dışında mı?



Kontrol verilerinin kaydedilmesi için pratik bir prosedür; kontrol verilerinin yorumlanması için önemli olabilecek tüm bilgileri not etmektir. Örnek olarak reaktiflerin değişimi, ölçüm hücresinin değişimi ve enstrümantal problemler gibi nedenlerden dolayı yeni stok veya kontrol çözeltileri hazırlanması durumları verilebilir. Tüm bilgiler doğru bir şekilde belgelenirse, daha sonra kontrolün dışına çıkılan durumlarda koşulları incelemek mümkün olur.



Her bir analiz topluluğu için, her grafiğe ait normalde bir kontrol değeri bulunur. Günlük çalışmada, bir kontrol değeri kontrol sınırlarının dışına çıkıyorsa veya belli bir süre boyunca kontrol değerlerinde belirli bir sistematik dizilim gözlemleniyorsa bu durumun tespit edilmesi çok önemlidir.

### Günlük yorumlama

Olası üç durum vardır:



1. Metot kontrol altındadır.
2. Metot kontrol altında ancak uzun vadeli değerlendirme, metodun *istatistiksel kontrolün dışında* olduğunu göstermektedir.
3. Metot kontrol dışıdır.

#### 1. Metot şu durumlarda kontrol altındadır:

-  • kontrol değeri uyarı sınırları içindeyse
-  • kontrol değeri, uyarı ve eylem sınırı arasındaysa ve önceki iki kontrol değeri uyarı sınırları içindeyse.

Bu durumda, analist analitik sonuçları rapor edebilir.

2. Metot **kontrol altındadır**, ancak tüm kontrol değerleri uyarı sınırları içinde (son üç sonuçtan en fazla bir tanesi uyarı ve eylem sınırları arasında) olsa da ve aşağıdaki durumlar söz konusu ise metodun **istatistiksel kontrol dışı** olduğu kabul edilebilir:

-  • Ardışık yedi kontrol değeri kademeli olarak artıyor veya azalıyor (7)
-  • 11 ardışık kontrol değerinden 10'u merkez hattın aynı tarafında yer alıyorsa (7)

Bu durumda analist analitik sonuçlarını rapor edebilir, ancak bir problem gelişebilir. Gelecekte oluşabilecek ciddi sorunlardan kaçınmak için önemli eğilimler mümkün olduğunca erken farkedilmelidir. Kontrol değerlerinin uyarı sınırları içerisinde olmasına karşın çoğunluğunun merkez hattın uzakta yer alması önemli eğilimlere örnek olarak verilebilir.

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

**Başka bir deyişle, her laboratuvar kalite el kitabında bu eğilimleri nasıl iyileştirebileceğine karar vermelidir.**

3. Aşağıdaki durumlarda metot **kontrol dışı** kalmaktadır:

- • kontrol değeri eylem sınırlarının dışındaysa
- • kontrol değeri uyarı ve eylem sınırları arasında ve önceki iki kontrol değerinden en az birisi de uyarı ve eylem sınırları arasındaysa - kural üçte ikisidir - örneğin Şekil 10'daki 22 Mart'a bakınız.

Bu durumda herhangi bir analitik sonuç rapor edilemez. Son kontrol değerinin kontrol sınırları içinde bulunduğu zamandan itibaren analiz edilen tüm numuneler yeniden analize tabi tutulmalıdır.

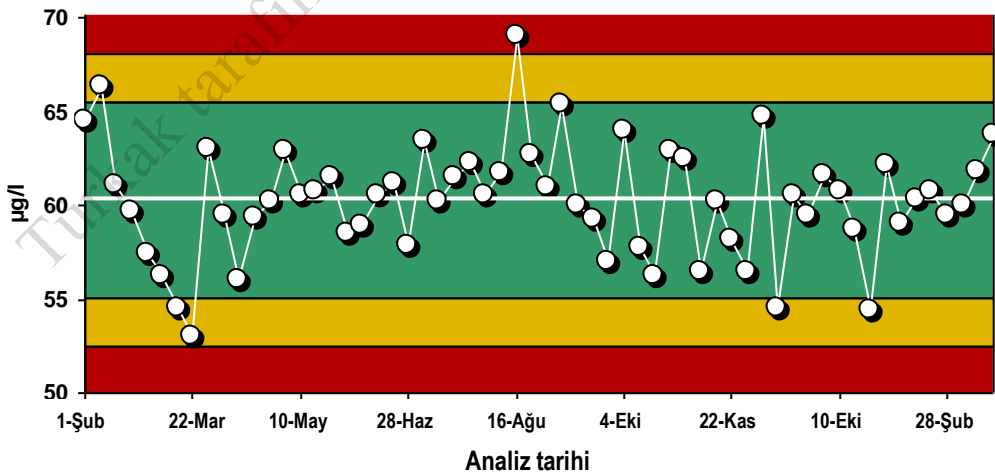
### **Kontrol dışı durumlar**

Analiz, kontrol dışında kaldığında laboratuvarın ne yapması gerektiği konusunda genel kurallar vermek zordur. Farklı analitik değişkenler tam olarak aynı şekilde muameleye tabi tutulamazlar. Çözümleyici eylemleri seçerken analistin deneyimi ve sağduyusu önemlidir. Bununla birlikte, kontrol dışı kalma durumu ortaya çıkarsa, test numunelerinin analizlerinde de bir hata olması muhtemeldir.

Kontrol dışı bir durum varsa, yapılacak şey biraz daha fazla (en az iki) kontrol analizi yapmaktır. Yeni kontrol değerleri uyarı sınırları içerisinde yer alıyorsa, rutin numuneler yeniden analiz edilebilir. Kontrol değerleri hala uyarı sınırlarının dışındaysa, rutin analizler durdurulmalı ve hata nedenlerini bulup ortadan kaldırmak için telafi edici önlemler alınmalıdır.

Reaktiflerin kontrolü ve metodun kalibrasyonu veya kapların ve aparatların değiştirilmesi, kontrol dışı durumlarda alınan iyileştirici eylemlerdir. Sorun ve bunun çözümünün nasıl olacağı belgelenmelidir. Son kabul edilebilir kontrol değeri elde edildiğinden bu yana yapılan analizler mümkünse tekrarlanmalıdır. Yinelenen kontrol değerleri hala kontrol dışıysa, test numunelerinin sonuçları rapor edilmemelidir. Test numuneleri yeniden analiz edilemezse (örneğin analitin kararsız olması) ve müşteri hala acilen bir sonuca ihtiyaç duyarsa, laboratuvar, güvenilirliğin azaldığına dair açık bir not verilmesi koşuluyla (dikkatli bir değerlendirmeden sonra) değeri raporlamaya karar verebilir.

### **X-Grafiği: Zn**



Şekil 10. İki kontrol dışı durum içeren X kontrol grafiği.

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

## 10. Kalite kontrol verilerinin uzun süreli değerlendirilmesi

Bu bölüm, iki soruyu cevaplamak için belirli bir süre içindeki kalite kontrol verilerini kullanmakla ilgilidir:

- Laboratuvardaki kalite (rastgele ve sistematik etkiler) şu anda nedir? Kalite önemli ölçüde değişti mi?
- Kontrol grafiğindeki kontrol sınırları ve merkez hattı halen kontrol dışı durumları tespit edebilmek için uygun mudur?

Not: Bu KK'de en zor durumlardan biridir ve sadece genel rehberlik verebiliriz.

Bu iki soruyu aşağıda inceleyeceğiz.

### Mevcut kalitenin değerlendirilmesi

Bu değerlendirme, esasen istatistiksel kontrol sınırları ve ortalama merkez hattı ile ilgilidir. Değerlendirme, kontrol tablosundaki son 60 veri noktasının gözden geçirilmesini içermektedir (7). Bu veri noktalarının bazılarının önceki değerlendirmeye dahil edilmiş olabileceği unutulmamalıdır, ancak en az 20 yeni nokta olmalıdır. Değerlendirme aşağıdaki adımları takip eder:

1. Sonuçların uyarı sınırlarının dışında olduğu durumları sayın. Bu sayı 6'dan fazla veya 1'den az ise, analiz dağılımının değiştiğine dair net kanıtlar (60 veri noktası ile) vardır (7).
2. Son 60 sonucun ortalamasını hesaplayın ve önceki ortalama değer (merkez hat) ile karşılaştırın. Eğer fark 0,35 s değerinden fazla ise ortalama değer değiştiğine dair net kanıtlar (60 veri noktası ile) vardır.

### Kontrol sınırları ne sıklıkta değerlendirilmelidir?

Başarılı bir kontrol grafiği kullanımı için kontrol sınırlarının ve merkez hattın uzun bir süre kararlı kalması önemlidir. Analitik kalitedeki kademeli (yavaş yavaş oluşabilecek) değişikliklerin saptanması zorlaşacağından dolayı merkezi hat ve kontrol sınırları sık değiştirilmemelidir. Laboratuvar, kontrol sınırlarının ne sıklıkta değerlendirildiğine ve bir değişikliğin gerekli olup olmadığına nasıl karar verildiğine ilişkin bir politikaya sahip olmalıdır. Kontrol sınırlarının ve merkez hattın her yıl değerlendirilmesini öneriyoruz. Daha az sıklıkta yapılan analizler için, örneğin ayda bir kez yapılan analizlerde, 20 kontrol verisi toplandıktan sonra değerlendirme yapılmasını öneriyoruz.

Son değerlendirmeden itibaren, kontrol sınırlarını 20'den daha az yeni veri temelinde değiştirmemelisiniz, çünkü böyle bir durumda kontrol sınırlarının belirsizliği çok yüksek olacaktır ve kontrol sınırlarının geçerli bir sebep olmaksızın dalgalanması riskine girersiniz.

### Kontrol sınırlarında değişiklik gerektiren durumlar nedir?

Hedef kontrol sınırları sadece müşterilerin gereksinimleri değiştiğinde değiştirilir. Bu sebeple bu bölüm sadece istatistiksel kontrol sınırları ile ilgilidir.

Kontrol sınırları ve merkez hat, her yıl veya yukarıda belirtildiği gibi 20 veri setinin toplanmasından sonra değerlendirilmelidir. Ancak değerlendirme, kontrol sınırlarının değiştirilmesi gerektiği anlamına gelmez. Sınırlarda değişiklik, dağılımda veya sapmada önemli bir değişiklik gerçekleştiğinde dikkate alınmalıdır.

Yukarıdaki 1. ve 2. maddelerdeki değerlendirmeler, dağılımda veya ortalama değerde bir değişikliğin kanıtını gösteriyorsa, değişimin önemli olup olmadığını belirlemek için istatistiksel bir test yapmanızı öneririz (bkz. Bölüm 14, Örnek 8). Bununla birlikte, değişiklik

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

önemliyse bile, verilerdeki kayma için iyi bir açıklama olmadıkça (örneğin yeni bir kontrol numunesi) merkez hattın değiştirilmesini önermiyoruz.

Dağılımdaki bir artış önemli ise ve müşterinin gereksinimlerine göre değişiklik kabul edilebilirse, Bölüm 7'de açıklandığı gibi yeni uyarı ve eylem sınırları hesaplanır.

Bir kontrol grafiği, 60 veri noktası (veya daha fazla) dikkate alındığında, kontrol dışı durumlar (bkz. Bölüm 9) içerirse özel dikkat gösterilmelidir. Kontrol dışı durum için kabul edilebilir bir sebep, analiz sırasında saptanırsa, söz konusu kontrol değeri yeni kontrol sınırlarının hesaplanmasında hesaba katılmamalıdır. Bununla birlikte, kaçınılmaz olarak kontrol dışı durumların var olduğu ancak kabul edilebilir bir sebebin tespit edilmediği durumlar olacaktır. Bu veriler muhtemelen belirli bir analiz grubu için saptanmamış bir hatanın sonucunda oluşabilir ve bunları hesaplamalara dahil etmek hatalı büyük bir standart sapmaya neden olabilir. Diğer taraftan, bu tür verilerin hariç tutulması, özellikle veri setinde birden fazla varsa, aşırı iyimser bir standart sapmaya ve kontrol sınırlarını yanlış belirlemeye neden olabilir ve daha fazla kontrol dışı durumların gözükmesine neden olabilir.

Pragmatik bir yaklaşım (7), 4 standart sapmadan fazla merkez hattından uzak olan verilerin çıkartılması ve kalan kısmın tutulmasıdır. İncelenen 60 noktada birden fazla kontrol dışı durum mevcutsa, bu durum beklenilenden fazladır ve tekrarlanan kontrol dışı durumların sebebini araştırma amacıyla bütün analitik prosedürü dikkatlice incelemek için geçerli nedenler var demektir.

## Dağılımın ve sapmanın (bias) değerlendirilmesi

Laboratuvardaki gerçek analitik kalite, kontrol sınırlarını ve merkez hattı incelerken değerlendirilir.

KK'ün değerlendirilmesi kontrol sınırlarını değiştirmeye ihtiyaç olmadığını ve ortalama değerin değişmediğini gösteriyorsa, analitik kalite değişmemiştir ve değerlendirmenin gerçekleştirildiğini belgelemek dışında başka bir şey yapılmasına gerek yoktur.

Kontrol sınırları gözden geçirildiğinde sınırların değiştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkarsa, analitik kalite değişmiş demektir. X-grafiğinin yeni kontrol sınırlarını hazırlamak için zaten yapılmış değilse, *laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik* için yeni standart sapma ve ortalama hesaplanır. R-grafikleri kullanan laboratuvarlar tekrarlanabilirlik standart sapmasını da hesaplayabilecektir. Yeni hesaplamalar F-testi (standart sapmalar) veya t-testi (ortalama) kullanılarak kalitenin gereklilikleriyle karşılaştırılmalıdır ve kabul edilebilir sonuçlar elde edilirse laboratuvarın kalite tanımlaması güncellenebilir. Eşitlikler Bölüm 12'de verilmektedir. Testler çift-tarafli testler olarak gerçekleştirilir ve %95 güven düzeylerini kullanmak alışlagelmiş bir durumdur. Prosedür Bölüm 14'deki Örnek 8'de gösterilmektedir.



## 11. Kontrol grafiklerinin ve kalite kontrol verilerinin diğer kullanımları

*Kontrol grafiklerinin düzenli kullanımından elde edilen bilgi sadece iç kalite kontrolünde değil farklı amaçlar için de kullanılabilir. Kullanılan kontrol grafiğinin çeşidine bağlı olarak, önerilen bir kaç kullanım bu bölümde listelenmiştir*

### Ölçüm belirsizliği

Elde edilen diğer verilerle birlikte kontrol grafiklerinin sonuçları ölçüm belirsizliğinin hesaplanmasında kullanılabilir. Birçok durumda, ölçüm belirsizliğinin hesaplanmasında sistematik etki ve rastgele etki (standart sapma) birleştirilebilir. Bunun nasıl yapıldığı, detaylı olarak *Nordtest Çevre Laboratuvarları için ölçüm belirsizliği hesaplama el kitabında (5)* ve kısmen de Eurachem/CITAC rehberinde (6) tanımlanmıştır.

Burada ölçüm belirsizliği, kontrol grafikleri sonuçlarının, yeterlilik testi sonuçlarıyla, metodun geçerli kılınması (validasyon) verileriyle veya standart metotlarda verilen bilgiler ile birleşiminden tahmin edilir. Bu yaklaşım, hali hazırda varolan bilginin kullanımında pratik ve genel bir yöntem sağlar. Kontrol grafiklerine dahil olan tüm analitik bilgi (örn., filtrasyon, kosalasyon aşamaları gibi numune hazırlama) ölçüm belirsizliğinin gerçekçi olarak tahminlenmesini sağlayabilir.

### Metodun geçerli kılınması (validasyonu)

Normalde, tam bir metot geçerli kılınması (validasyon), metot laboratuvara adapte edilmeden önce gerçekleştirilmelidir. Yine de, metodun sadece kısmen geçerli kılınması (validasyon) sonrası kullanıldığı ve mevcut veriyi tamamlamak için kontrol grafiklerinden elde edilen bilginin kullanıldığı durumlar söz konusu olabilir. Bu gibi durumlar, eğer bir metot sadece çok az değiştirildiyse veya laboratuvarında standart bir metot uygulanıyorsa ortaya çıkabilir.

- Eğer kontrol grafiklerinde rutin örneğe benzeyen bir matriks SRM (sertifikalı referans malzeme) kullanılıyorsa, ortalama sonuç ile beklenen değer (sertifika değeri) karşılaştırması metodun sistematik sapması (bias) hakkında doğrudan bilgi verir. “laboratuvar içi” hazırlanmış veya satın alınmış RM ile, SRM kullanılmasına göre, sistematik sapmanın (bias) daha az kesinlikle kaba bir tahmini elde edilir.
- Her çeşit kontrol grafiği, standart sapma hesaplamalarından veya aralık kullanarak yapılan tahminlerden, dağılım (rastgele değişim) hakkında bilgi sağlayacaktır.

### Metot Karşılaştırma

Kontrol grafikleri, her metot için ayrı kontrol grafiği kullanılarak farklı analitik metotların karşılaştırılmasında kullanılabilir. Bu durum, örneğin laboratuvar manuel bir metotdan otomatik bir metoda veya standart bir metotdan standart olmayan bir metoda (test kiti metodu gibi) geçiyorsa, değerli bir metot karşılaştırma bilgisi verebilir. İki metodun bir süre paralel olarak uygulanmasıyla aşağıdaki gibi bilgilerin kolaylıkla karşılaştırılması mümkün olur:

- dağılım (standart sapmadan veya aralıktan)
- sapma-bias (eğer SRM kullanıldıysa)
- matriks etkisi (girişim yapanlar), eğer numune zenginleştirme (spiking) yapılmışsa veya matriks SRM kullanılmışsa
- sağlamlık, örn. eğer metot sıcaklık değişimine, hazırlığına vs. karşı daha hassas ise

### Tespit sınırının (LOD) tahmini

Birçok alanda kullanılan tespit sınırının tahmini, tekrarlanabilirlik standart sapmasının bir

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

faktör ile çarpımıdır. Bu faktör normalde 3 ile 5 arasındadır. Hesaplama kullanılan tekrarlanabilirlik standart sapması, düşük konsantrasyonlarda da geçerli olmalıdır.

Bir R-grafiginden elde edilen veri, tekrarlanabilirlik standart sapmasını verir, ve eğer konsantrasyon düşük ise, bu standart sapma tespit sınırının tahmininde kullanılabilir.

Düşük konsantrasyonlarda bir test numunesi ile hazırlanan bir X-grafiginden elde edilen veri de, rutin kullanımdaki metodun tespit sınırının tahmininde kullanılabilir.

Kontrol numune tipi III (boş numune) den elde edilen veriler, bazı durumlarda tespit sınırı tahmini için kullanılabilir. Bu veriler boş numunenin standart sapmasının, düşük konsantrasyondaki test numunesinin standart sapmasını temsil ettiğine dair laboratuvarın kanıtı olarak sunulur.

## Kişi karşılaştırması veya niteliği

Metotlarda olduğu gibi, laboratuvarında çalışan farklı kişilerin performanslarının karşılaştırılması da mümkündür. Bu istenmeyen davranışlara sebep olabilece de, laboratuvarında yeni personel yetiştirirken veya niteliğini arttırırken kontrol grafiklerinin kullanımının çok yararlı araçlar olabileceği şüphesizdir. Eğitim aktivitesinin bir kısmı, eğitim alan personel tarafından analiz edilen kontrol numunelerinin sonuçlarının kontrol grafiklerine işlenmesi ve izin verilen sistematik etki ve dağılım için hedef değerlerin belirlenmesi ve bunların kalifiye personelin elde ettikleriyle kıyaslanması olacaktır. Böylece, analitik çalışmadaki performansın istenen gereksinimleri karşılayıp karşılamadığını değerlendirme konusunda laboratuvar yöneticisi ve eğitilen kişinin elinde tarafsız bir araç olacaktır.

## Yeterlilik testlerinin değerlendirilmesi

Eğer laboratuvar düzenli olarak benzer özellikteki yeterlilik testlerine katılıyorsa, YT (yeterlilik test) sonuçlarının kontrol grafiklerine (X grafigine benzer şekilde) işlenmesi, olası sistematik etkileri ve eğilimleri içeren performans hakkında kalite yöneticisine iyi bir genel bakış açısı sağlar.

Burada z-değeri bir X-grafiginde işlenir.  $MH = 0$ ,  $US = 2$  ve  $ES = 3$ .

$$z = \frac{(x_{labdeğeri} - x_{atanmışdeğer})}{s} \text{ veya } zeta = \frac{(x_{labdeğeri} - x_{atanmışdeğer})}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{atanmışdeğer}^2}}$$

Örnek: Bir yeterlilik testindeki (tüm laboratuvarlar) toplam standart sapma  $0.08 \text{ mg/kg}$ 'dır ve sonucunuz atanmış değerden  $0.12 \text{ mg/kg}$  daha düşüktür. Bu durumda z-değeri  $-1.5$  olur. Burada, uyarı sınırlarının dışındaki tüm değerlerin incelenmesi önerilir. Yetkililer tarafından izin verilen maksimum hata (bkz. Bölüm 3) da, z-değerinin hesaplanmasında kullanılabilir.

Bir diğer olasılık, kendi iddia ettiğin ölçüm belirsizliğini ( $u_{lab}$ ) kullanarak z değerinin hesaplanmasıdır.  $u_{lab}$  birleştirilmiş standart belirsizliktir. (6)

## Çevresel parametreler ve benzer kontroller

Laboratuvardaki ortam sıcaklığı veya buzdolabı sıcaklıkları gibi çevresel parametreleri izlerken, gözlemlenen kontrol değerleri ile hazırlanan basit bir hedef kontrol grafiği kullanmak oldukça yararlı ve kolaydır. Bu gibi durumlarda beklenen sıcaklık merkez hat olarak, izin verilen sınırlar ise eylem sınırları olarak kullanılır. Kontrol grafikleri, analizleri etkileyebilecek ve bundan dolayı dikkate alınması gereken herhangi bir eğilim veya beklenmedik değişikliğin çok basit bir grafik sunumudur.

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

Benzer şekilde, analitik terazide sık sık yapılan doğrulamaların veya diğer düzenli kontrollerin sonuçlarının grafiğe işlenmesi, kısmen malzemedeki herhangi bir eğilimin saptanması ve aynı zamanda sonuçların izin verilen sınırların dışında veya içerisinde olup olmadığının kolayca anlaşılabilmesi için de yararlıdır.

Türkak tarafından çevrilmiş NORDTEST dokümanıdır

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

## 12. Terminoloji ve Eşitlikler

Burada bu el kitabında kullanılan terimleri ve istatistiksel denklemleri açık bir şekilde tanımlamaya çalışmaktayız. Terimlerin tam açıklaması VIM Ref (16)'da bulunmaktadır. Bu referansın doğrudan alıntısı aşağıda *italic* olarak verilmiştir. Tanımlanan bütün terimler kalın yazı ile verilmiştir.

### Terminoloji

#### Ölçüm doğruluğu

Bir ölçüm sonucu ile **ölçülenin** gerçek değeri arasındaki yakınlık veya uyuşma (16). Doğruluk, hem **sistemik** hem de **rastgele** etkilerden etkilenir.

#### Analit

Ölçülecek olan madde veya parametre.

#### Analitik çalışma – analiz grubu

Belli sayıdaki rutin numunelerin ve **kontrol numunelerinin** analizleri. Normalde, her **kontrol grafiğine** her parti için bir **kontrol değeri** girilir.

#### Sapma (Bias) – sistemik hata

*Sistemik bir ölçüm hatasının tahmini (16)*. Sapma (bias) çok sayıda test sonucunun **ortalama değeri** ile kabul edilen referans arasındaki farktan tahmin edilir (*Şekil 6*).

#### Güven aralığı

İçerisinde değerlerin belli bir yüzdesinin bulunması beklenen **ortalama değere** ilişkin aralıktır. Örneğin, normal dağılım için, değerlerin yaklaşık %95'i  $\pm 2 s$  arasındadır (*Şekil 7*).

#### Kontrol grafiği

İç kalite kontrolde temel araç. **Kontrol değerlerinin** girildiği ve **kontrol sınırları** ile karşılaştırıldığı bir grafik.

#### Kontrol sınırları

**Kontrol grafiğindeki** sınırlar. İki kontrol sınırı vardır: eylem sınırları (ES) ve uyarı sınırları (US).

#### Kontrol numunesi

**Kontrol grafiği** oluşturmak için analiz sonuçlarının kullanıldığı numune malzemesi, örneğin, standart çözeltisi, test numunesi, boş numuneler.

#### Kontrol değeri

İç kalite kontrolde kontrol grafiğine girilen **test sonucu**. Örneğin, tek bir değer, **ortalama değer** veya bir aralık değeri olabilir. Bu değerler rutin numunelerin analizlerinden elde edilen test sonuçlarından farklı raporlanırlar: **kontrol değerleri** virgülden sonra bir fazla basamakla raporlanır ve negatif çıkan kontrol değerleri de raporlanır, örneğin X-grafiginde 0,07 mg/l olan bir kontrol değeri rutin numune için  $<0,1$  mg/l olarak raporlanabilir.

#### Serbestlik derecesi df

Bir grup sonuç içerisinde sonuçlar arasında yapılabilecek bağımsız karşılaştırmaların sayısıdır. Genel olarak; örn. tahmin edilmiş bir standart sapmanın serbestlik derecesi sayısı, tahminlemenin güvenilirliğini gösteren bir bulgu sağlar. Serbestlik derecesi sayısı arttıkça, tahminin kendisinin rastgele hatası,  $s$ , azalır. Serbestlik dereceleri istatistiksel büyüklükleri karşılaştırırken kullanılır, aşağıdaki F- ve t-testlerine bakınız.

#### Tespit sınırı

Bir **analitin** beyan edilmiş bir olasılık ile belirli bir metot kullanılarak tespit edilebilen en düşük konsantrasyonu.

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

### **Ölçüm sınırı**

Bu sınırın altındaki bir analitik sonuç "...den az" (<) olarak raporlanır. "Raporlama sınırı" kullanılan diğer bir ifadedir.

### **Ölçüm**

*Ölçülmek istenen büyüklük 16*), örn. bir tatlı su numunesindeki asitte çözülebilir kadmiyum (**analit**) miktarı.

### **Ölçüm prosedürü**

Laboratuvarda kullanılan analitik bir metodun detaylı anlatımı.

### **Ölçüm belirsizliği**

*Bir ölçümle alakalı büyüklük değerlerinin dağılımını bilgiye dayalı olarak karakterize eden negatif olmayan parametre 16*). Ölçüm belirsizliği; **doğruluğun** (**gerçeklik** + kesinlik) kantitatif bir tahmini olarak yorumlanabilir – bkz. *Şekil 3*.

### **Aykırı (ortalamadan çok sapan) sonuçların reddedilmesi**

İstatistiksel hesaplamalarda ortalama değerden 4s'den daha fazla farklı olan aykırı sonuçların reddedilmesini (ortalamaya dahil edilmemesini) önermekteyiz (7). Bu pratik bir yaklaşımdır. Diğer bir alternatif de Grubbs testinin kullanılmasıdır – bkz. istatistik kitapları.

### **Tekrarlanabilirlik**

*Ölçümün tekrarlanabilirliği koşulları altında ölçüm kesinliği 16*). Ölçümün tekrarlanabilirlik koşulu; ölçümün aynı malzemede, tek bir analist tarafından, aynı metod kullanılarak, aynı çalışma koşullarında ve kısa zaman aralığında yapıldığını ifade eder. Bir numuneden yeni bir test parçası alınmasından sonucun hesaplanmasına kadarki tüm prosedür tekrarlanmalıdır.

### **Tekrar gerçekleştirilebilirlik**

*Ölçümün tekrar gerçekleştirilebilirliği koşulları altında ölçüm kesinliği 16*). Ölçümün tekrar gerçekleştirilebilirlik koşulları; ölçümlerin aynı malzemede, aynı metod kullanılarak, ancak farklı yerlerde çalışan farklı analistler tarafından yapıldığını ifade eder.

### **Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik (Orta düzey kesinlik)**

Laboratuvarda bir numunede aynı ölçüm prosedürü kullanılarak uzun bir zaman aralığında (örn. en az bir yıl) elde edilen ayrı ayrı sonuçlar arasındaki uyumun derecesi. Yeterli miktarda veri toplanırsa zaman aralığı daha kısa olabilir, ancak çoğu durumda reaktifler, personel, cihaz bakımları gibi bileşenlerdeki tüm değişimleri kapsamak için bir yıl uygundur.

### **Test sonucu (cevap değeri)**

Ölçüm prosedürü uygulanarak elde edilen değer. **Kontrol grafiğine** girilen **kontrol değeri** bir **kontrol numunesinin** test sonucu (bir fazla basamak ile ve "...den az" olmayacak şekilde raporlanmış) olabildiği gibi, rutin test sonuçlarından hesaplanan "aralık" gibi bir değer de olabilir. **Kontrol numunesinin** tipine bağlı olarak, belki ölçüm prosedürünün sadece bir kısmı **kontrol numunesine** uygulanabilir.

### **Dağılım**

Belirli koşullar altında elde edilmiş bağımsız test sonuçları arasındaki değişim/sapma. Karşıtı **test sonuçları** arasındaki uyumun yakınlığıdır – **kesinlik** olarak da ifade edilir.

### **Sistemik hata**

*Ölçüm hatasının tekrarlanan ölçümlerde sabit kalan veya tahmin edilebilir şekilde değişen bileşeni 16*). Sistemik hata aslında **sapma (bias)** ile ifade edilir.

## Gerçeklik

Sonsuz sayıda tekrarlanan ölçülen büyüklük değerlerinin ortalaması ile referans büyüklük değeri arasındaki uyuşmanın yakınlığı (16). Gerçeklik aslında **sapma (bias)** ile ifade edilir.

## Eşitlikler

### Ortalama değer ( $\bar{x}$ )

Herbir sonucun ( $x_i$ ) toplamının, toplam sonuç sayısına ( $n$ ) bölümü:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad 1)$$

### Standart sapma ( $s$ ).

Herbir sonucun ( $x_i$ ) ortalama değer ( $\bar{x}$ ) etrafındaki dağılımının (kesinlik) bir ölçüsü:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad 2)$$

Serbestlik derecesi,  $df = n - 1$

**Değişim (varyasyon) katsayısı (CV). Ortalama değer ( $\bar{x}$ )** bağıl yüzdesinde ifade edilen standart sapma ( $s$ ):

$$CV (\%) = \frac{100 \cdot s}{\bar{x}} \quad 3)$$

**Aralık standart sapması (n=2).** R-grafiklerinin uygulanması için hesaplanır. (Aralık ( $R$ ) burada iki değer arasındaki farktır):

$$s = \frac{R}{1,128} \quad (n = 2) \quad 4)$$

3 ile 5 arasındaki  $n$  değerleri için Bölüm 13 *Tablo 4*'e bakınız.

### F-test

(bkz. Bölüm 13, *Tablo 3*). Analiz sonuçlarından oluşan serilerin standart sapmaları ( $s_1$  ve  $s_2$ ) arasında anlamlı bir fark olup olmadığının değerlendirmesi için kullanılır:

$$F = s_1^2 / s_2^2, \quad s_1 > s_2 \quad 5)$$

Hesaplanan F-değeri *Tablo 3*'deki kritik F-değerinden büyük olduğunda, iki standart sapma arasında anlamlı bir fark var demektir.

### t-test

(bkz. Bölüm 13, *Tablo 2*). Analiz sonuçlarından oluşan bir serinin **ortalama değeri** ( $\bar{x}$ ) ile kabul edilmiş referans değeri ( $T$ ) arasında anlamlı bir fark olup olmadığının değerlendirmesi için kullanılır:

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} \cdot \sqrt{n} \quad 6)$$

alternatif olarak, iki farklı analiz serisinin ortalamaları ( $\bar{x}_1$  ve  $\bar{x}_2$ ) arasında:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)}} \quad 7)$$

burada  $s_c$  birleştirilmiş **standart sapma**dır, bkz. fomül 9.

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

Hesaplanan t-değeri *Tablo 2*'deki kritik t-değerinden büyük olduğunda, iki değer arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark var demektir. **Bir seri analizin bileşik ortalaması** ( $\bar{x}_C$ )

k adet analizi serisinin ortalama değerleri ( $\bar{x}$ ) ve toplam gözlem sayısı ( $n_1+n_2+\dots=n_{top}$ ) kullanılarak hesaplanır:

$$\bar{x}_C = \frac{n_1 \cdot \bar{x}_1 + n_2 \cdot \bar{x}_2 + \dots + n_k \cdot \bar{x}_k}{n_{top}} \quad 8)$$

**Bir seri analizin bileşik (pooled) standart sapması** ( $s_C$ ). k adet analizi serisinin standart sapmaları ( $s$ ) ve toplam gözlem sayısı ( $n_1+n_2+\dots=n_{tot}$ ) kullanılarak hesaplanır:

$$s_C = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2 + \dots + (n_k - 1) \cdot s_k^2}{n_{top} - k}} \quad 9)$$

Serbestlik derecesi,  $df = n_{top} - k$ .

Eğer n farklı seriler için yaklaşık aynı ise

$$s_C = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2}{k}} \quad 10)$$

**Tespit sınırı (LOD)**. Normalde  $3s$  ve  $5s$  arasında ayarlanır. **Standart sapma**,  $s$ , düşük konsantrasyonda geçerli olan tekrarlanabilirlik standart sapmasıdır.

### 13. Tablolar

Bu bölümde ilk tablo Tablo 2'dir. Tablo 1'i sayfa 5'de bulabilirsiniz.

Tablo 2 Kritik t-değerleri (2-trarafli test)

Serbestlik derecesi	Güven düzeyi (%)				Serbestlik derecesi	Güven düzeyi (%)			
	90	95	99	99,9		90	95	99	99,9
1	6,31	<b>12,7</b>	63,7	637	21	1,72	<b>2,08</b>	2,83	3,82
2	2,92	<b>4,30</b>	9,92	31,6	22	1,72	<b>2,07</b>	2,82	3,79
3	2,35	<b>3,18</b>	5,84	12,9	23	1,71	<b>2,07</b>	2,81	3,77
4	2,13	<b>2,78</b>	4,60	8,61	24	1,71	<b>2,06</b>	2,80	3,75
5	2,01	<b>2,57</b>	4,03	6,86	25	1,71	<b>2,06</b>	2,79	3,73
6	1,94	<b>2,45</b>	3,71	5,96	26	1,71	<b>2,06</b>	2,78	3,71
7	1,89	<b>2,36</b>	3,50	5,41	27	1,70	<b>2,05</b>	2,77	3,69
8	1,86	<b>2,31</b>	3,36	5,04	28	1,70	<b>2,05</b>	2,76	3,67
9	1,83	<b>2,26</b>	3,25	4,78	29	1,70	<b>2,05</b>	2,76	3,66
10	1,81	<b>2,23</b>	3,17	4,59	30	1,70	<b>2,04</b>	2,75	3,65
11	1,80	<b>2,20</b>	3,11	4,44	35	1,69	<b>2,03</b>	2,72	3,59
12	1,78	<b>2,18</b>	3,05	4,32	40	1,68	<b>2,02</b>	2,70	3,55
13	1,77	<b>2,16</b>	3,01	4,22	45	1,68	<b>2,01</b>	2,69	3,52
14	1,76	<b>2,14</b>	2,98	4,14	50	1,68	<b>2,01</b>	2,68	3,50
15	1,75	<b>2,13</b>	2,95	4,07	55	1,67	<b>2,00</b>	2,67	3,48
16	1,75	<b>2,12</b>	2,92	4,02	60	1,67	<b>2,00</b>	2,66	3,46
17	1,74	<b>2,11</b>	2,90	3,97	80	1,67	<b>1,99</b>	2,64	3,42
18	1,73	<b>2,10</b>	2,88	3,92	100	1,66	<b>1,98</b>	2,63	3,39
19	1,73	<b>2,09</b>	2,86	3,88	120	1,66	<b>1,98</b>	2,62	3,37
20	1,72	<b>2,09</b>	2,85	3,85	∞	1,64	<b>1,96</b>	2,58	3,29

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



Tablo 3. %95 güvenlik düzeyinde (2-tarflı test) 4'den 120'ye kadar olan df için kritik F-değerleri.

Değerler of $F_{1-\alpha}(df_1, df_2), \alpha = 0,025$														
df <sub>1</sub>	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
df <sub>2</sub>														
4	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31
5	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07
6	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,07	5,01	4,96	4,90
7	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,76	4,67	4,57	4,47	4,42	4,36	4,31	4,25	4,20
8	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73
10	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14
12	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79
15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,59	2,52	2,45
20	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,14
24	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01
30	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,51	2,41	2,31	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,87
40	3,13	2,90	2,74	2,62	2,53	2,39	2,29	2,18	2,07	2,01	1,94	1,88	1,80	1,72
60	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,27	2,17	2,06	1,94	1,88	1,82	1,74	1,67	1,58
120	2,89	2,67	2,52	2,39	2,30	2,16	2,05	1,94	1,82	1,76	1,69	1,61	1,53	1,43

df<sub>1</sub> = paydaki serbestlik derecesi ( $s_1^2$ ), df<sub>2</sub> = paydadaki serbestlik derecesi ( $s_2^2$ ),  $s_1 > s_2$

Tablo 4. Ortalama aralıktan standart sapmanın tahmini için faktörler ve R-grafiklerinin oluşturulması için merkez hat, uyarı ve eylem sınırlarının hesaplanması (11).

Tekrar sayısı	Standart sapma $s$	Merkez hat MH	Uyarı sınırı US	Eylem sınırı AL	<sup>1</sup> Ortalama Aralık $= \frac{\sum (Maks - Min)}{n_{örnekler}}$
	Ortalama aralık <sup>1</sup> /d <sub>2</sub>	d <sub>2</sub> •s	D <sub>US</sub> <sup>2</sup> •s	D <sub>2</sub> •s	
2	Ortalama aralık/1,128	1,128•s	2,833•s	3,686•s	
3	Ortalama aralık/1,693	1,693•s	3,470•s	4,358•s	<sup>2</sup> Hesaplama formülü
4	Ortalama aralık/2,059	2,059•s	3,818•s	4,698•s	$D_{US} = d_2 + \frac{2}{3}(D_2 - d_2)$
5	Ortalama aralık/2,326	2,326•s	4,054•s	4,918•s	Bu el kitabı için geliştirilen formül

#### Yorumlar

X ve R grafiklerindeki control sınırları için güven düzeyleri

X-grafiği için eylem sınırı ( $\pm 3 s$ ) % 99,73'lük güven düzeyine sahip normal dağılım içindir. Belirsizlik artışı kullanılarak, ikili ölçümlere dayalı R-grafiği için eylem sınırı aynı güvenlik düzeyinde  $4,25 (\pm 3 \cdot \sqrt{2} = 4,25)$  olacaktır. Bununla birlikte, kontrol grafikleri için ISO standart 8258'de (11) verilen faktör 3,686'dır ki bu normal dağılım için % 99,1'lik bir güven düzeyine karşılık gelir. Normalde kullanılan ve iyi çalışan faktör budur.

Burada önerdiğimiz formül ile hesaplanan R-grafikleri uyarı sınırları, X-grafikleriyle aynı güven düzeyindedir (yaklaşık % 95,5).

#### Kontrol sınırlarının hesaplanmasında kullanılan farklı faktörler

Eğer uyarı ve eylem sınırlarının hesaplanmasında standart sapma yerine doğrudan ortalama aralık kullanılırsa, örneğin iki tekrarlı durumlarda, faktörler: 2,512 ve 3,268 (2,833/1,128 ve 3,686/1,128).

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

## 14. Örnekler

Bu Bölümde farklı sektörlere ait farklı kontrol grafiği örnekleri vereceğiz. Tüm örnekler, yazarların laboratuvarlarından alınan verilerdir. Kontrol sınırlarının yıllık olarak değerlendirilmesi örnek 8'de detaylı olarak açıklanmaktadır.

Örnek 1

### X-Işını Floresansı (XRF) ile düşük alaşımli çelikte Ni tayini

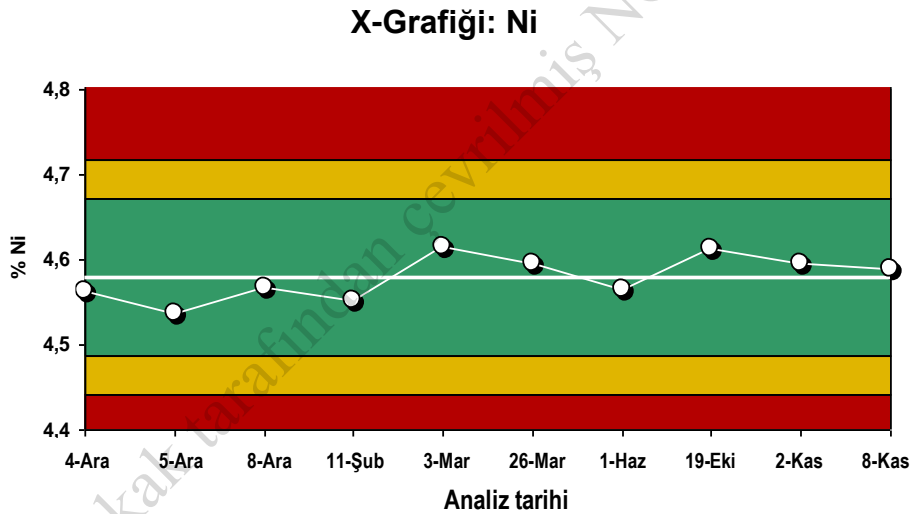
Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
Çelik numunesi - rutin numune	X-grafiği	Hedef	Ortalama değer

*Yüksek konsantrasyonda nikel.* Bir yıldan fazla süreyle elde ettiğimiz kontrol değerlerimizin ortalama değeri, % 0,026 (abs) standart sapma ile % 4,58'dir (abs)<sup>6</sup>. Kontrol numunesi bütün ölçüm prosedürünü (parlatma ve ölçüm) kapsamaktadır.

Genişletilmiş ölçüm belirsizliği<sup>7</sup> (U) için gereklilik % 4'tür (bağlı - bağ). Bileşik belirsizlik ( $u_c$ ) için gereklilik % 2'dir (bağ).  $s_{Rw}$  için gereklilik normalde standart belirsizliğin<sup>8</sup> yarısına veya % 50'sine ayarlanabilir, dolayısıyla gereklilik tahminini aşağıdaki eşitlikten elde ederiz:

$$s_{Rw} = \frac{u_c}{2} = \frac{U}{4} = \frac{4\% (bağ)}{4} = 1\% (bağ) \text{ veya } 0,0458\% (abs)$$

$s_{Rw}$  için gereklilikten hedef kontrol sınırlarını hesaplarız.



$$\bar{x} = 4,58 \% (abs)$$

$$s_{Hedef} = 0,0458 \% (abs)$$

$$MH: 4,58 \% (abs)$$

$$US: 4,58 \pm 2 \cdot 0,0458 = 4,67 \text{ and } 4,49 \% (abs)$$

$$ES: 4,58 \pm 3 \cdot 0,0458 = 4,72 \text{ ve } 4,44 \% (abs)$$

<sup>6</sup> Bu X grafiğinin konsantrasyon birimi nikelin (% abs) % ağırlığı cinsindedir ve gereklilik nikel değerinin bağlı yüzdesi (% bağ) olarak ifade edilmiştir.

<sup>7</sup> Genişletilmiş ve standart belirsizlik hakkında daha geniş bilgi Eurochem/CITAC rehberinde mevcuttur (6).

<sup>8</sup> Standart sapmaları birleştirme yöntemi standart belirsizlikte 25% artışa sebep olacaktır.

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

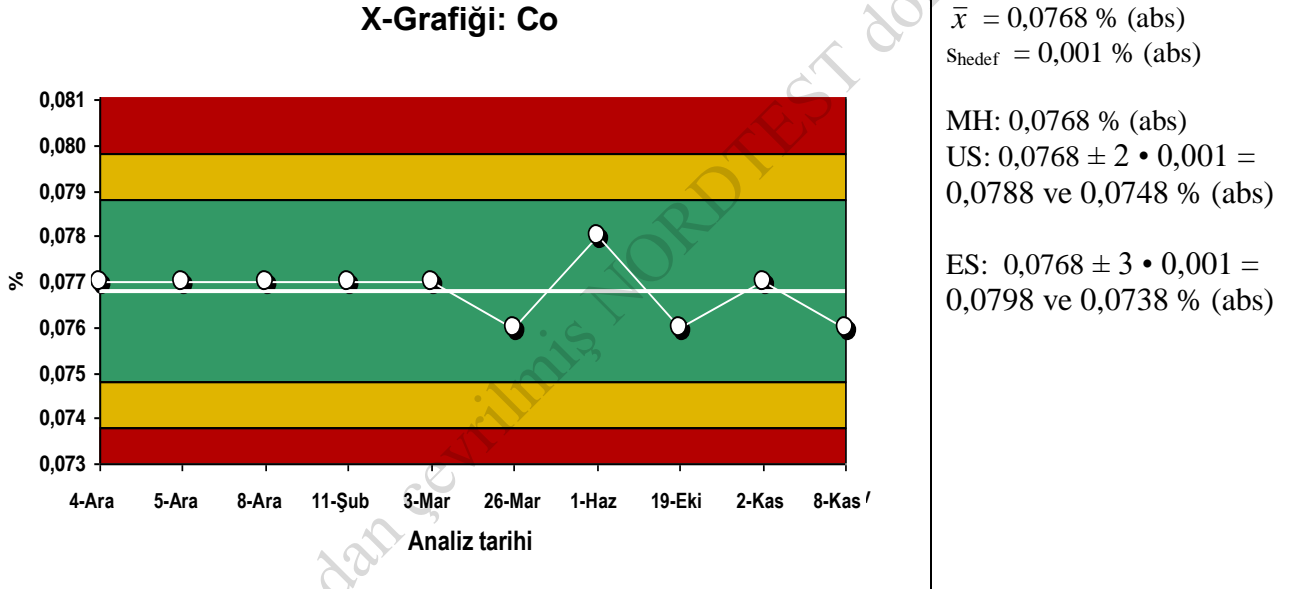
## Örnek 2

### XRF ile düşük alaşımlı çelikte Co tayini

Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
Çelik numunesi - rutin numune	X-grafiği	Hedef	Ortalama değer

*Düşük konsanrasyonda kobalt.* Bir yıldan fazla süreyle elde ettiğimiz kontrol değerlerimizin ortalama değeri, % 0,00063 (abs) standart sapma ile % 0,0768'dir (abs)<sup>9</sup>. Kontrol numunesi bütün ölçüm prosedürünü (parlatma ve ölçüm) kapsamaktadır.

Raporlama-hesaplama sınırı (LOQ) %0,01'dir (abs) ve bu normalde boş veya düşük konsantrasyonlu numunenin standart sapmasının 6 ila 10 katına ayarlanır. Bu durumda standart sapma %0,001 olacaktır ve bu değer kontrol sınırlarını ayarlamak için kullanılabilir. Bu yüzden raporlama-hesaplama sınırından (LOQ) kontrol sınırlarını aşağıdaki şekilde hesaplarız:



### Yorum

Konrol numunesinin konsantrasyonu LOQ'nun 8 katıdır. Bu durumda kontrol numunesi ilgilenilen konsantrasyonu yansıtmaktadır ve bu yüzden uygundur.

<sup>9</sup> Sayfa 35'de dipnot 6'ya bakınız.

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

### Örnek 3

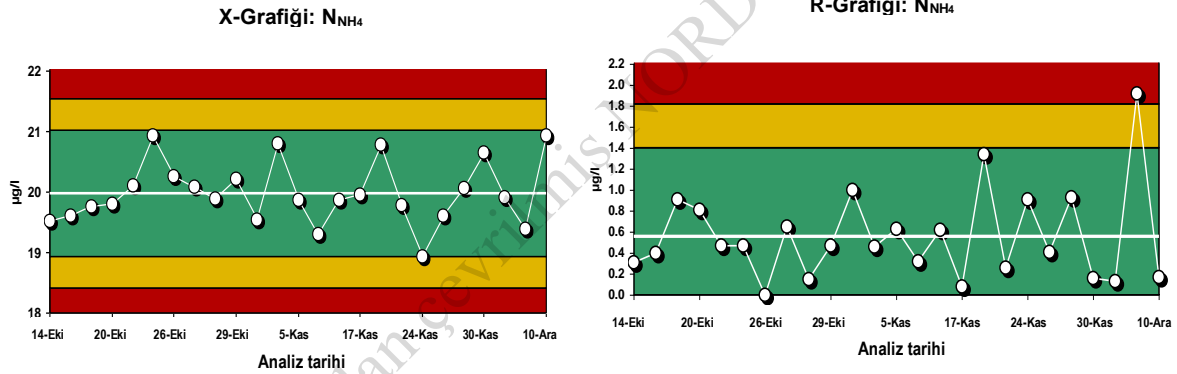
## Indofenol mavisı yöntemi ile N-NH<sub>4</sub> tayini

Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
Standart çözelti	X-grağiği	İstatiksel	Ortalama değer
Standart çözelti	R-grağiği	İstatiksel	Ortalama aralık değer

Sentetik çözeltide düşük konsantrasyon (20 µg/l). Stok çözeltinin (100 mg/l) hazırlanmasında (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır ve bundan kontrol numunesi hazırlanmıştır. Stok çözelti, kalibrasyon standartlarının (NH<sub>4</sub>Cl ile hazırlanan) hazırlanmasında kullanılanı farklıdır. Kontrol numunesi konsantrasyonu 2-100 µg/l arasında olan suların analizlerinde kullanılır. Kontrol çift paralelli gerçekleştirilmiştir.

X-grağiği ve R-grağiği aşığıdaki şekilde oluşturulmuştur:

- X-grağiğini çizmek için paralel sonuçların ortalama değer kullanılmıştır ve tüm sonuçların ortalama değer merkez hat (MH) için kullanılmıştır. Kontrol sınırlarının hesaplanmasında standart sapma kullanılmıştır.
- R-grağiğini çizmek için paralel sonuçların aralık değer kullanılmıştır. Ortalama aralık, merkez hat (MH) olarak kullanılmıştır. Kontrol sınırlarının hesaplanmasında ise standart sapma (aralıktan tahmin edilen) kullanılmıştır.



$\bar{x} = 19,99 \mu\text{g/l}$ ve $s = 0,521 \mu\text{g/l}$	Ortalama aralık = $0,559 \mu\text{g/l}$ ve $s = 0,559/1,128 = 0,496 \mu\text{g/l}$
MH: $19,99 \mu\text{g/l}$	MH: $0,559 \mu\text{g/l}$
US: $19,99 \pm 2 \cdot 0,521 = 19,99 \pm 1,04 \mu\text{g/l}$ ( $18,95$ & $21,03 \mu\text{g/l}$ )	US: $2,83 \cdot 0,496 = 1,40 \mu\text{g/l}$
ES: $19,99 \pm 3 \cdot 0,521 = 19,99 \pm 1,56 \mu\text{g/l}$ ( $18,43$ & $21,55 \mu\text{g/l}$ )	ES: $3,67 \cdot 0,496 = 1,82 \mu\text{g/l}$

### Yorum

X-grağiğinde ortalama değer, hesaplanan konsantrasyonla (20 µg/l) aynıdır – analizlerde sistematik etki görülmemiştir. Kontrol sınırlarını aşan sonuç yoktur (Bölüm 9). R-grağiğinde eylem sınırını aşan bir kontrol değer vardır. Test numuneleri gibi kontrol numunesi de 10 Aralık tarihinde yeniden analiz edilmiştir ve pozitif sonuç bulunmuştur. Bu yüzden eylem sınırının dışında kalan bu kontrol değer R-grağiği gözden geçirilirken reddedilmelidir (değerlendirme dışı bırakılmalıdır) (Bölüm 9 ve 10).

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

#### Örnek 4

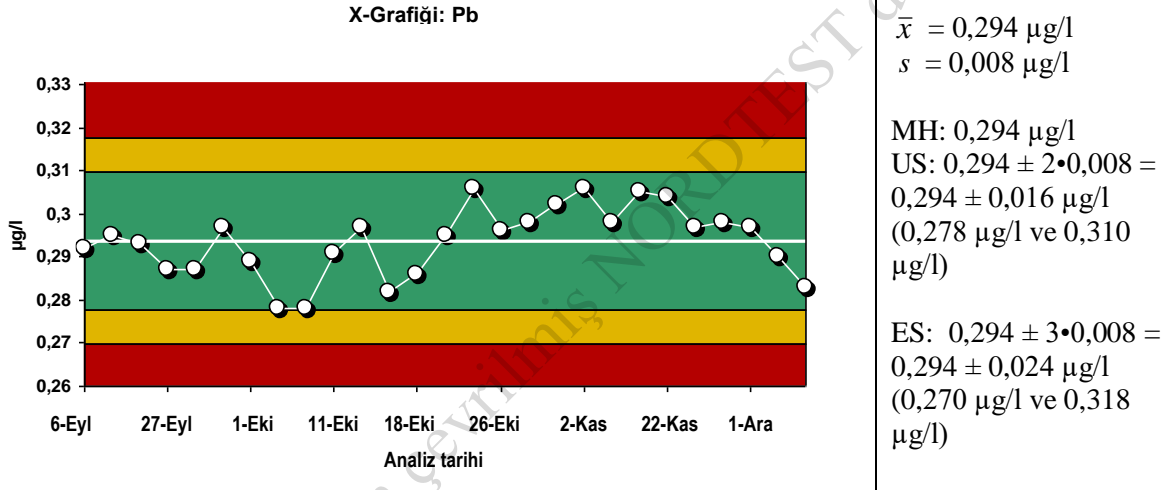
### Suda ICP-MS ile Pb tayini

Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
İşletme içi göl suyu	X-grafiği	İstatiksel	Ortalama değer

Düşük konsantrasyonda Pb (0,29 µg/l) içeren laboratuvar-içi kontrol numunesi. Kontrol numunesi, suda düşük konsantrasyonda Pb (<1 µg/l) analizi için göl suyundan hazırlanmıştır. Numune HNO<sub>3</sub> ile korunmuştur. Kontrol, her analitik çalışmada bir kez gerçekleştirilmiştir.

X-grafiği aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur:

- X-grafiğini çizmek için bütün sonuçlar kullanılmıştır
- Tüm sonuçların ortalama değeri merkez hat (MH) olarak kullanılmıştır
- Kontrol sınırlarının hesaplanmasında standart sapma kullanılmıştır



#### Yorum

X-grafiginde kontrol değerleri sınırlar içerisindedir. Sonuçlarda sistematik bir etki tespit edilmemiştir.

Merkez hattın üstünde ard arda 12 sonuç yer almaktadır. Bu istatiksel olarak kontrol dışı bir durum olmasına karşın Bölüm 9'da açıklandığı gibi kabul edilebilirdir.

## Örnek 5

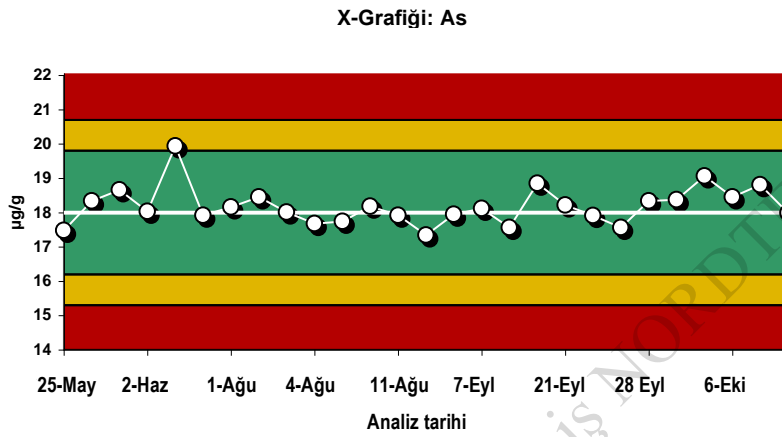
### Biyolojik numunede ICP-MS ile As tayini

Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
SRM	X-grafiği	Hedef	Sertifika değeri

Yüksek konsantrasyonda As ( $18 \mu\text{g} / \text{g}$ ) içeren SRM (Köpekbalığı kası NRC / DORM-2). Kontrol numunesi, biyolojik malzemedeki As tayininde kullanılmıştır. Numune, her analitik çalışmada bir kez analiz edilmiştir.

X-grafiği aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur:

- X-grafiğini çizmek için bütün sonuçlar kullanılmıştır
- Sertifika değeri merkez hat (MH) olarak kullanılmıştır
- Kontrol sınırlarını hesaplamak için hedef standart sapma olarak % 5 kullanılmıştır



Sertifika değeri =  $18,0 \mu\text{g/g}$   
 $S_{\text{hedef}} = 0,05 \cdot 18,0 = 0,9 \mu\text{g/g}$

MH:  $18,0 \mu\text{g/g}$

US:  $18,0 \pm 2 \cdot 0,9 =$   
 $= 18,0 \pm 1,8 \mu\text{g/g}$   
( $16,2 \mu\text{g/g}$  ve  $19,9 \mu\text{g/g}$ )

ES:  $18,0 \pm 3 \cdot 0,9 =$   
 $= 18,0 \pm 2,7 \mu\text{g/g}$   
( $15,3 \mu\text{g/g}$  ve  $20,7 \mu\text{g/g}$ )

### Yorum

X-grafiginde uyarı sınırını aşan bir kontrol değeri vardır. Bununla birlikte bir önceki ve bir sonraki değerlerin ikisi de uyarı sınırları içerisindedir. – metot kontrol altındadır (Bölüm 9).

## Örnek 6

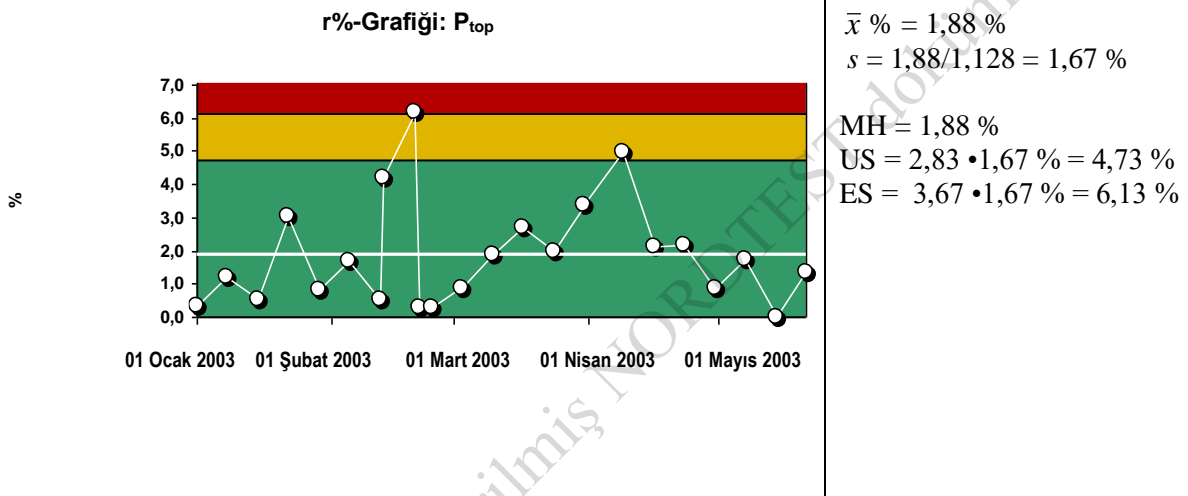
### Suda spektrofotometrik yöntem ile toplam P tayini

Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
Rutin numuneler	r%-grafiği	İstatiksel	Ortalama bağıl aralık

Rutin örnekler (10 - 50 µg /l). Metodun geçerli kılınması (validasyon) çalışmalarına göre tespit sınırı (3 s) 2 µg /l'dir. Her bir çalışmada bir test örneği tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Sonuçlar r% -grafiğine işlenmiştir.

r% -grafiği aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur:

- Tekrarların farkı ortalamanın yüzdesi olarak çizimde kullanılmıştır
- r% değerlerinin ortalaması merkez hat (MH) olarak kullanılmıştır
- Kontrol sınırlarının hesaplanmasında r% değerlerinin standart sapması kullanılmıştır



### Yorum

R%-grafiğinde iki kontrol değeri kontrol sınırlarını aşmıştır. Birinci durumda eylem sınırı da aşılmıştır. Tekrarlanabilirlik kontrol dışındadır (Bölüm 9) ve sorun değerlendirildikten sonra KK numunesi ve test numuneleri yeniden analiz edilmiştir.

## Örnek 7

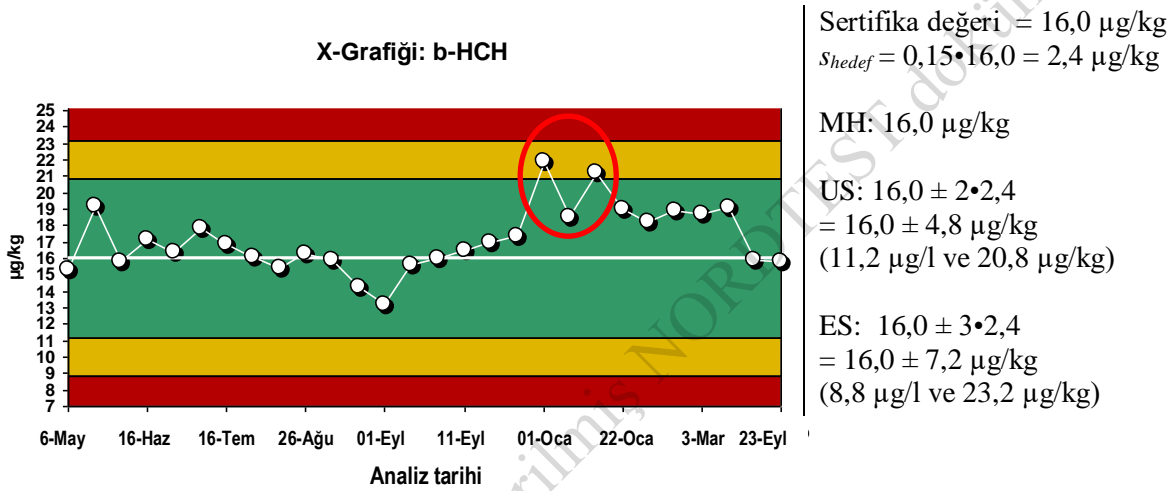
### Biyolojik numunede Gaz Kromatografisi ile b-HCH (b-hexachlorocyclohexane) tayini

Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
SRM	X-grafiği	Hedef	Referans değer

b-HCH (16 µg /kg) içeren morina balığı karaciğer yağı BCR / 598. Biyolojik numunede b-HCH analizi için kontrol numunesi kullanılmıştır. Numune, her çalışmada bir kez analiz edilmiştir.

X-grafiği aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur:

- X-grafiğini çizmek için bütün sonuçlar kullanılmıştır
- Sertifika değeri merkez hat (MH) olarak kullanılmıştır
- Kontrol sınırlarını hesaplamak için hedef standart sapma olarak % 15 kullanılmıştır.



### Yorum

Sonuçlarda bir eğilim olduğu görülmektedir: 11 Eylül tarihinden itibaren (grafikte 15. nokta) sonuçlar MH'nın üzerindedir ve bir kez üç kontrol değerinin ikisi eylem sınırının üzerindedir. Bu kez (yaklaşık olarak 01 Ocak) analizler kontrol dışındadır.

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



## Örnek 8

### ICP-OES ile Suda Bakır Analizi Tayini

Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
İşlete içi sentetik standart	X- ve R-grafikleri	İstatiksel	Ortalama değer

Laboratuvar-içi sentetik standart ( $1,00 \pm 0,02$  mg/l). Kontrol numunesi ticari standart ile hazırlanmıştır. Numune HNO<sub>3</sub> te saklanmıştır. Kontrol her analitik çalışmada iki kez gerçekleştirilmiştir.

X- ve R- grafikleri 2003'te oluşturulmuştur. Ön kontrol sınırları ve merkez hat ilk 60 analitik çalışmadan tahmin edilmiştir.

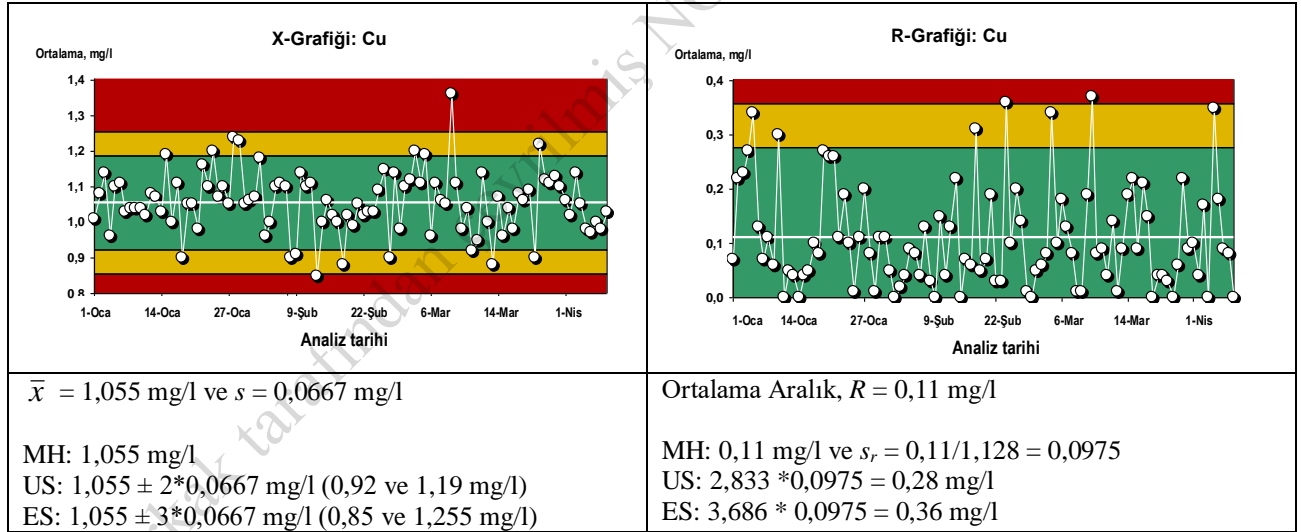
#### X-grafigi:

- Her çalışmadaki kontrol sonuçların ortalaması grafiğe işaretlenmiştir.
- Ortalama değer merkez hat (MH) olarak kullanılmıştır.
- Standart sapma kontrol sınırlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

#### R-grafigi:

- Paralel sonuçlar aralığı (en yüksek değer - en düşük değer) grafikte kullanılmıştır.
- X-grafiginin elde edilmesinde kullanılan aynı 60 analitik çalışmanın ortalama aralığı merkez hat olarak kullanılmıştır
- Ortalama aralıktan hesaplanan tekrarlanabilirlik standart sapma ( $s_r$ ) değerinin,  $D_{US}$  and  $D_2$  faktörleri ile çarpılması ile kontrol sınırları oluşturulmuştur (Bölüm 13, Tablo 4)

Kontrol grafikleri oluşturulmuş ve analizlere devam edilmiştir:



#### Verilerin gözden geçirilmesi

Şimdi kontrol grafiklerini gözden geçirme zamanıdır. Bölüm 9'da anlatıldığı gibi, son 60 veriye bakılır. Bunlar 9 Şubat 2004'ten beri işaretlenen verilerdir.

**9 Şubat'tan beri** kontrol değerlerinin kaç kere uyarı sınırlarının dışına çıktığı sayılır (X-grafigindeki dikey çizgi). X-grafiginde, üç kere üst uyarı sınırının açıkça aşıldığı, hatta bunlardan birinin eylem sınırının bile dışında olduğu, ve yedi defa da **açıkça** alt uyarı sınırının aşıldığı görülmektedir. Yani uyarı sınırları toplam 10 defa aşılmıştır. Bu nedenle, ön kontrol sınırlarını değiştirmek için bir sebep vardır. R-grafiginde uyarı sınırının dışında beş

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

durum vardır. Bu durum gereken sayı olan en çok altı seferden daha az olmasına rağmen her iki kontrol grafiğindeki sınırları yine de incelemeliyiz.

X-grafiğinde 11 Mart'ta bir kontrol değeri açıkça üst eylem sınırının dışındadır. Bu tarihte rutin analizlerin sonuçları kabul edilmemiş ve bu numuneler daha sonra yeniden analiz edilmiştir. Bu kontrol değeri, merkez hattın 4 standart sapmadan daha fazla uzağında olduğu için bir aykırı değer olarak kabul edilir; Bölüm 10'daki aykırı değerler üzerine tartışmalara bakınız. Bu nedenle, bu nokta verilerin istatistiksel analizlerinden çıkarılmıştır.

X grafiğindeki son 59 noktadan (aykırı değer çıkarıldığı için) yeni bir ortalama ve standart sapma ve R grafiğindeki son 60 nokta için yeni bir ortalama aralık hesaplanır.

Yeni $\bar{x}$ = 1,041 mg/l ve yeni $s$ = 0,0834 mg/l	Yeni Aralık, $R$ = 0,108 mg/l
---	-------------------------------

### X-grafiği

F-testi kullanarak yeni standart sapmayı asıl/orjinal standart sapma ile karşılaştırabiliriz:

$$s^2_{\text{yeni}}/s^2_{\text{orjinal}} = 0,0834^2 / 0,0667^2 = 1,563$$

60 ve 59 veri olduğu için  $s$  değerleri 59 ve 58 serbestlik derecesine sahiptir.

Bölüm 13, *Tablo 3*'te 58 veya 59 serbestlik derecesi bulunmamaktadır, ancak 60'ı kullanabiliriz. Tablodaki 40 ve 60 serbestlik dereceleri arasındaki fark çok küçük olduğundan ara değeri hesaplama zahmetine girmeye gerek yoktur.  $df_1$  (yeni  $s$ ) ve  $df_2$  (orijinal  $s$ ) için 60 serbestlik derecesini kullanarak, F için kritik değer 1,67 olduğu bulunur. Bu değer, F için hesaplanan değerden (1,563) daha büyüktür ve bu nedenle yeni  $s$ , orijinal değer ait  $s$ 'den önemli ölçüde yüksek değildir. Bununla birlikte, bu F değeri, uyarı sınırlarının aşılma sayısından (60 veride 10 kez) beklendiği gibi, kritik değere yakındır. Önemli bir değişiklik olmadığından, tüm verileri temel alarak kontrol sınırlarının yeniden hesaplanması önerilir. Kontrol sınırlarının mümkün olduğunca uzun süre, tercihen bir yıldan uzun süre toplanan veriler kullanılarak belirlenmesi sayesinde kontrol sınırları en uygun şekilde belirlenmiş olmaktadır.

Şimdi merkez hattın önemli ölçüde değişip değişmediğini araştıralım. Bu t-testi kullanarak yapılmaktadır. Bölüm 12'deki denklem şöyledir:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)}}$$

Bu denklem, orijinal ve yeni ortalama değeri veren iki veri kümesi için bileşik standart sapma olan  $s_c$ 'yi kullanmaktadır.  $s_c$ 'nin hesaplanmasında kullanılan denklem de Bölüm 12'de verilmiştir:

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2 + \dots + (n_k - 1) \cdot s_k^2}{n_{\text{tot}} - k}} =$$

$$\frac{(60 - 1) \cdot 0,0667^2 + (59 - 1) \cdot 0,0834^2}{(60 + 59 - 2)} = 0,07545 \text{ mg/l}$$

$s_c$  her iki veri kümesine dayandığından,  $59 + 58 = 117$  serbestlik derecesine sahiptir.

$$t = \frac{|1,055 - 1,041|}{0,07545} \cdot \sqrt{\frac{60 \cdot 59}{(60 + 59)}} = 1,012$$

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

Bölüm 13, *Tablo 2*'de t-testi için kritik değer % 95 güven aralığında bulunur. Kritik değer 100 ve 120 serbestlik dereceleri için aynıdır ve bu nedenle de 117 serbestlik derecesi için 1,98'dir. Hesaplanan t-değeri kritik değere göre küçüktür ve bu nedenle, merkez hat (orijinal ortalama değer) ile son 60 verinin ortalaması arasında anlamlı bir fark görülmemektedir.

Ön X-grafigi	Uzun süreye dayanan yeni X-grafigi
$\bar{x} = 1,055 \text{ mg/l}$ ve $s = 0,0667 \text{ mg/l}$	$\bar{x} = 1,048 \text{ mg/l}$ ve $s = 0,0822 \text{ mg/l}$
MH: 1,055 mg/l	MH: 1,048 mg/l
US: $1,055 \pm 2*0,0667 \text{ mg/l}$ (0,92 ve 1,19 mg/l)	US: $1,048 \pm 2*0,0822 \text{ mg/l}$ (0,884 ve 1,212 mg/l)
ES: $1,055 \pm 3*0,0667 \text{ mg/l}$ (0,85 ve 1,255 mg/l)	ES: $1,048 \pm 3*0,0822 \text{ mg/l}$ (0,801 ve 1,295 mg/l)

### R-grafigi

R-grafiginde, merkez hat orijinal veriden elde edilen ortalama aralığa eşittir. Ortalama aralık, tekrarlanabilirlik standart sapması ile orantılıdır (bkz. Bölüm 12, eşitlik 4). Bu nedenle, ortalama aralıkları (R) karşılaştırarak tekrarlanabilirlik standart sapmalarını karşılaştırabiliriz. Yine F-testi kullanılır:

$$F = R^2_{\text{orijinal}} / R^2_{\text{yeni}} = 0,11^2 / 0,108^2 = 1,037$$

Bölüm 13'teki *Tablo 3*'te F için kritik değer 1,67'dir (x-grafiginin altına bakınız). Bu F değeri hesaplanan F değerimizden daha büyüktür, bu nedenle tekrarlanabilirlik standart sapması - ve aralık - önemli ölçüde değişmemiştir ve tüm verilere dayalı olarak kontrol sınırlarının yeniden hesaplanması önerilmektedir. Yeni hesaplama aynı aralığı verdiği için dolaylı olarak R-grafiginde değişiklik yoktur.

### Sonuç

Bu sonuçlar, analizlerin dağılımının ve sapmasının (bias) önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Eldeki tüm verilere dayanan yeni ve daha güvenilir kontrol sınırları hesaplamak için daha geniş veri setinden yararlanılmıştır.

*Bununla birlikte, kontrol numunesinin yüksek konsantrasyonda standart bir çözelti ( $1,00 \pm 0,02 \text{ mg/l}$ ) olduğu durumda, kontrol numunesinin beklenen değeri ile arasında % 5 sapma (bias) vardır. Bunun araştırılması ve sapmayı (bias) küçültmek için prosedürün değiştirilmesi önerilmektedir.*

## Örnek 9

### ICP-EOS ile hidrojen pekositte Zn tayini-Boş numuneler

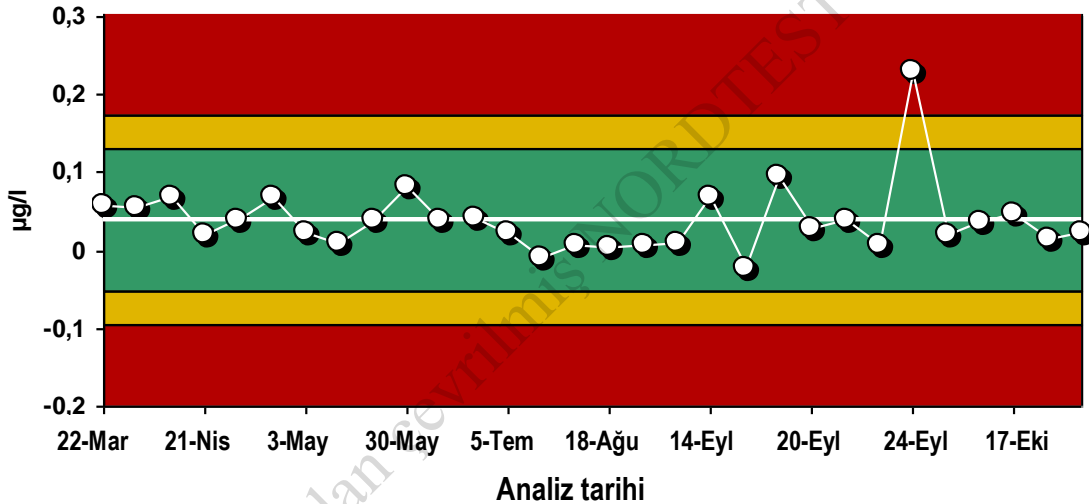
Numune tipi	Kontrol grafiği	Kontrol sınırları	Merkez hat
Boş numune	X-grafiği	İstatiksel	Ortalama değer

Boş numune olarak ultra saf su. Kontaminasyon kontrolü için boş numune analiz edilmiştir. Prosedüre göre, 50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kuruyana kadar buharlaştırılır, 0,5 ml asit eklenir ve 5 ml'ye seyreltilir.

#### X-grafiği

- Sonuçların ortalama değeri merkez hat (MH) olarak kullanılmıştır. Kontrol sınırlarının hesaplanmasında standart sapma kullanılmıştır.

X-Grafiği: Boş numunelerde Zn



$$\bar{x} = 0,039 \text{ mg/l} \quad s = 0,045 \text{ mg/l}$$

$$\text{MH: } 0,039 \text{ mg/l}$$

$$\text{US: } 0,039 + 2 \cdot 0,045: 0,129 \text{ mg/l} \text{ ve } -0,051 \text{ mg/l}$$

$$\text{ES: } 0,039 + 3 \cdot 0,045 = 0,174 \text{ mg/l} \text{ ve } -0,096 \text{ mg/l}$$

#### Yorum

Eylem sınırını aşan bir sonuç vardır (24-Eyl).

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

## 15. Kaynaklar

1. V. B. Jensen, K. Haapala, H. Hovind & Ö. Lindgren. *Handbook of internal quality control in water laboratories*. Copenhagen: Water Quality Institute, 1984 (in Danish).
2. H. Hovind: *Internal Quality Control. Handbook for Water Analysis Laboratories*. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, 1986 (in Norwegian).
3. ISO/IEC 17025:2005 – *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, Geneva: International Organization for Standardization; 2005.
4. E. Hund, D. Luc Massart, J. Smeyers-Verbeke. *Operational definition of uncertainty*, TRAC 2001; 20(8):394-406.
5. B. Magnusson, T. Naykki, H. Hovind, M. Krysell. *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty*. NORDTEST report TR 537 (project 1589-02) 2003. Internetversion 2003. Can be obtained from [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info) under link NT Technical Reports: accessed 2011-11-04.
6. Eurachem/CITAC Working Group. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. EURACHEM/CITAC Guide, 2<sup>nd</sup> Internet edition 2000. [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org), accessed 2011-11-04H
7. ISO 13530:2010. *Water quality Guide to analytical quality control for water analysis*. Geneva: International Organization for Standardization; 2010.
8. European Parliament and the Council of the European Union (1998) Directive 98/83/EC of the European Parliament and of the Council of 3 November 1998.
9. A. J. Duncan. *Quality control and industrial statistics*. 5th Edition. Homewood. Illinois: Richard D. Irwin, 1986.
10. R. V. Cheeseman & A. L. Wilson (revised by M. J. Gardner). *A manual on analytical quality control for the Water Industry*. Swindon (UK): Water Research Centre; 1989, Publication NS30.
11. ISO 8258. *Shewhart Control Charts*. Geneva: International Organization for Standardization; 1991.
12. ISO 7870-1. *Control Charts – Part 1: General Guidelines*. Geneva: International Organization for Standardization; 2007.
13. ISO 7873. *Control Charts for arithmetic average with warning limits*. Geneva: International Organization for Standardization; 1993.
14. J. N. Miller & J. C. Miller. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6th ed. Harlow: Prentice Hall, 2010.
15. W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert. Funk W. *Quality assurance in analytical chemistry. Applications in Environmental, Food and Materials Analysis, Biotechnology and Medical Engineering*. 2nd revised Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
16. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms, ISO/IEC Guide 99, International Organization for Standardization (ISO)/ International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, 2007 (It is also available as JCGM 200:2008 from [www.bipm.org](http://www.bipm.org)).