

**GIDALARIN KİMYASAL ANALİZLERİNDE METOT VALİDASYONU,
VERİFİKASYONU VE ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ HESAPLAMALARI**

ASENA PERÇİN

**ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS
DERECESİ İÇİN GEREKLİ ÇALIŞMALARI YERİNE GETİREREK
ONAYA SUNULAN TEZ**

EYLÜL 2014

**METHOD VALIDATION, VERIFICATION, CALCULATION OF
MEASUREMENT UNCERTAINTY IN CHEMICAL ANALYSIS OF FOOD**

by

ASENA PERÇİN

**THESIS SUBMITTED TO
THE GADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
OF
THE ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY
IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN
THE DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING**

SEPTEMBER 2014

Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Onayı

Prof.Dr.Yaşar DÜRÜST

Enstitü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak gerekli çalışmaları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Ömer ZORBA

Bölüm Başkanı

Okuduğumuz bu tezin Yüksek Lisans/Doktora derecesinde bir tez olarak onaylanması, düşüncemize göre, amaç ve kalite olarak tamamen uygundur.

Doç. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK

Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

1. Doç. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK

2- Yrd. Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ

3-Yrd. Doç. Dr. Nevzat KONAR

ABSTRACT

METHOD VALIDATION, VERIFICATION, CALCULATION OF MEASUREMENT UNCERTAINTY IN CHEMICAL ANALYSIS OF FOOD

Perçin, Asena

Ms.C. Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gülsün Akdemir Evrendilek

September 2014, 146 pages

Laboratory accreditation is the activity of evaluation, confirmation and supervision, conducted by international and certified institution and based on essential criterias, for technical competence of a laboratory in order to provide confidence in tests and analyses. Laboratory accreditation is the evaluation system which is formed around three main issues; method validation-verification, observability of outcome, measurement uncertainty.

In this thesis, studies such as validation, verification and calculation of measurement uncertainty were carried out by using wheat, soybean, corn, sunflower seed and hazelnut certified referenced materials (CRM) in order to validate AACC (American Association for Clinical Chemistry) Method 46-12 for crude protein analysis and Method TS EN ISO 712 for determination of the moisture content of cereal and cereal products analysis in the laboratory. Enlarged uncertainty of Method 46-12 for crude protein analysis is found as 0.8. Enlarged uncertainty of Method TS EN ISO 712 for determination of the moisture content of cereal and cereal products analysis is found as 0.18.

As a result of validation studies, method 46-12 for crude protein analysis and method TS EN ISO 712 for determination of the moisture content of cereal and cereal products are validated in the laboratory and as a result of verification study by evaluating the conformity of validation parameters.

Keywords: Accreditation, Validation, Verification, Measurement uncertainty

ÖZET

GIDALARIN KİMYASAL ANALİZLERİNDE METOT VALİDASYONU, VERİFİKASYONU VE ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ HESAPLAMALARI

Perçin, Asena

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Anabilimdalı

Tez Danışman: Doç. Dr. Gülsün Akdemir Evrendilek

Eylül 2014, 146 sayfa

Laboratuvar akreditasyonu, yapılan test ve analizlerin güven sağlayabilmesi için laboratuvarın teknik yeterliliğinin uluslararası tanınmış ve yetkili bir kuruluş tarafından gerekli kriterlere göre değerlendirilmesi, onaylanması ve sonrasında denetlenmesi faaliyetidir. Laboratuvar akreditasyonu metod validasyonu-verifikasyonu, sonuçların izlenebilirliği, ölçüm belirsizliği olmak üzere 3 temel konu etrafında oluşturulan bir değerlendirme sistemidir.

Bu tezde buğday, soya, mısır, ay çekirdeği, fındık ve sertifikalı referans madde (CRM) numuneleri kullanılarak, AACC (Amerikan Klinik Kimya Birliği) 46-12 ham protein analiz metodunun ve TS EN ISO (International Organization for Standardization) 712 tahıl ve tahıl ürünleri rutubet tayini analiz metodunun laboratuvarında geçerli kılınması için validasyon, verifikasyon ve ölçüm belirsizliğinin hesaplanması gibi çalışmalar yapılmıştır. AACC 46-12 ham protein analiz metodunun genişletilmiş belirsizliği 0.8 olarak hesaplanmış ve TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası metodunun genişletilmiş belirsizliği ise 0.18 olarak hesaplanmıştır.

Yapılan validasyon çalışması sonucu validasyon parametrelerinin uygunluğu değerlendiriler. AACC 46-12 ham protein analiz metodu laboratuvarında geçerli kılınmış, verifikasyon çalışması sonucunda ise verifikasyon parametrelerinin uygunluğu değerlendirilerek TS EN ISO 712 tahıl ve tahıl ürünleri rutubet tayini analiz metodu laboratuvarında doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akreditasyon, Validasyon, Verifikasyon, Ölçüm belirsizliği

TEŞEKKÜR

Danışmanım Doç.Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK’e tez boyunca yaptığı katkılardan dolayı sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tez Jurimde yer alacak değerli görüş ve bilimsel katkılarını sunan Sayın Yrd. Dç. Dr. Asiye Akyıldız ve Yrd. Doç. Dr. Nevzat Konar’a teşekkür ederim.

Tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında imkân sağlayan Samsun Ticaret Borsası Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı yönetimine, laboratuvar çalışmalarında desteğini esirgemeyen, deneyim ve bilgisini benimle paylaşan Samsun Ticaret Borsası Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı Kalite Yöneticisi Elif MERCAN ÜNYELİ’ye ve tüm laboratuvar çalışanlarına desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Her konuda desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ABSTRACT	iii
ÖZET	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xviii
BÖLÜM 1	
1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2	
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Temel İstatistik Bilgileri.....	4
2.2. Akreditasyon.....	6
2.3. Validasyon ve Verifikasyon.....	7
2.4. Validasyon Seviyesi.....	8
2.5. Validasyon Planı.....	12
2.6. Validasyon Parametreleri.....	13
2.6.1. Doğruluk (Accuracy).....	13
2.6.2. Gerçeklik (Trueness).....	15
2.6.3. Kesinlik (Precision).....	17

2.6.3.1. Tekrarlanabilirlik (Repeatability).....	18
2.6.3.2. Tekrar üretilebilirlik (Reproducibility).....	19
2.6.4. Doğrusallık (Linearity).....	20
2.6.5. Tespit limiti (LOD).....	21
2.6.6. Teşhis limiti (LOQ).....	21
2.6.7. Geri alma (Recovery).....	21
2.6.8. Spesifite (Specificity).....	22
2.6.9. Metot sağlamlığı (Ruggedness).....	22
2.7. Ölçüm Belirsizliği (Measurement Uncertainty)	23
2.7.1. A tipi ölçüm belirsizliği.....	25
2.7.1.1. Doğruluktan gelen belirsizlik değerlendirilmesi.....	26
2.7.1.2. Tekrarlanabilirlikten ve tekrar üretilebilirlikten gelen belirsizlik.....	27
2.7.2. B tipi ölçüm belirsizliği.....	28
2.7.3. İstatistiksel dağılım tipleri.....	29
2.7.3.1. Normal dağılım (Gauss dağılımı, çan eğrisi).....	29
2.7.3.2. Dikdörtgen dağılım.....	31
2.7.3.3. Üçgen dağılım.....	31
2.7.4. Birleştirilmiş standart belirsizlik.....	32
2.7.5. Genişletilmiş belirsizlik.....	32
2.7.6. Belirsizliğin raporlanması.....	33
2.8. Kimyasal Ölçümler.....	33
2.9. Gıdalarda Protein Analizi.....	34
2.10. Gıdalarda Nem Tayini.....	36
BÖLÜM 3	
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38

3.1. Materyal.....	38
3.1.1. Protein analizi için gerekli kimyasallar ve alet ekipmanlar.....	38
3.1.2. Nem tayini için gerekli kimyasallar ve alet ekipmanlar.....	39
3.2. Yöntem.....	40
3.2.1. Protein analiz yöntemi.....	40
3.2.2. Nem tayin yöntemi.....	44
3.2.3. Validasyon-verifikasyon parametreleri ve aşamalarının belirlenmesi.....	44
3.2.3.1. Protein analizi metot validasyon parametreleri.....	45
3.2.3.2. Protein analizi metod validasyon aşamaları.....	45
3.2.3.3. Rutubet analizi metot verifikasyon parametreleri.....	48
3.2.3.4. Rutubet analizi metot verifikasyon aşamaları.....	48
BÖLÜM 4	
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	51
4.1. Protein Analizi Metot Validasyon Çalışmaları.....	51
4.1.1. Doğrusallık (Lineerlik).....	51
4.1.2. Tespit limiti (LOD) ve teşhis limiti (LOQ).....	53
4.1.3. Kesinlik.....	54
4.1.3.1. Tekrarlanabilirlik.....	54
4.1.3.2. Tekrar üretilebilirlik (Laboratuvar içi).....	75
4.1.4. Geri alma.....	88
4.1.5. Doğruluk (Accuracy).....	92
4.1.6. Ölçüm belirsizliği hesaplamaları.....	94
4.1.6.1. Tartımdan gelen belirsizlik	94
4.1.6.2. Hacimden gelen belirsizlik.....	95
4.1.6.3. Kesinlikten gelen belirsizlik.....	96

4.1.6.4. Doğruluktan gelen belirsizlik.....	102
4.1.6.5. Belirsizlik bütçesi.....	102
4.1.6.6. Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması.....	103
4.2. Rutubat analizinde metot verifikasyon çalışması.....	103
4.2.1. Kesinlik.....	103
4.2.1.1. Tekrarlanabilirlik.....	103
4.2.1.2. Tekrar üretilebilirlik (Laboratuvar içi).....	116
4.2.2. Doğruluk.....	123
4.2.3. Ölçüm belirsizliği hesaplamaları.....	125
4.2.3.1. Tartımdan gelen belirsizlik.....	125
4.2.3.2. Kesinlikten gelen belirsizlik	126
4.2.3.3. Doğruluktan gelen belirsizlik.....	130
4.2.3.4. Belirsizlik bütçesi.....	131
4.2.3.5. Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması.....	131
BÖLÜM 5	
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	132
BÖLÜM 6	
6. VARGILAR.....	140
KAYNAKLAR.....	141
EKLER.....	144
7.1. EK-A: t testi kritik değer tablosu.....	144
7.2. EK-B: Grubb testi kritik değer tablosu	145
ÖZGEÇMİŞ.....	146

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Validasyon ve verifikasyon ayrımı.....	11
Şekil 2.2. Kesinlik ve doğruluk kavramlar.....	14
Şekil 2.3. Normal dağılım grafiği.....	30
Şekil 2.4. Normal dağılım, dikdörtgen dağılım, üçgen dağılım.....	31
Şekil 4.1. Harcanan HCI karşılık gelen % azot regresyon grafiği.....	53

TABLÖLER DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 31. Bazı maddelerin çevrim faktörleri.....	43
Tablo 4.1. Farklı konsantrasyonlarda sakkaroz:amonyum klorür karışımlarının azot miktarı.....	52
Tablo 4.2. Regresyon istatistikleri.....	52
Tablo 4.3. FAPAS numunesi azot miktarı analiz sonuçları ve LOD, LOQ hesaplamaları.....	54
Tablo 4.4. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist buğday numunesi protein analiz sonuçları.....	56
Tablo 4.5. Buğday numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	58
Tablo 4.6. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist soya numunesi protein analiz sonuçları.....	59
Tablo 4.7. Soya numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	61
Tablo 4.8. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist ayçekirdeği numunesi protein analiz sonuçları.....	62
Tablo 4.9. Ayçekirdeği numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	64
Tablo 4.10. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist mısır numunesi protein analiz sonuçları.....	65

Tablo 4.11. Mısır numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	67
Tablo 4.12. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist fındık numunesi protein analiz sonuçları.....	68
Tablo 4.13. Fındık numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	70
Tablo 4. 14. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist FAPAS cereal numunesi protein analiz sonuçları.....	71
Tablo 4.15. FAPAS numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	73
Tablo 4.16. Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen %RSD değerleri.....	74
Tablo 4.17. Derişime bağı kesinlik değerleri.....	74
Tablo 4.18. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist buğday numunesi protein analiz sonuçları.....	76
Tablo 4.19. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist soya numunesi protein analiz sonuçları.....	78
Tablo 4.20. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist ayçekirdeği numunesi protein analiz sonuçları.....	80
Tablo 4.21. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist mısır numunesi protein analiz sonuçları.....	82
Tablo 4.22. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist fındık numunesi protein analiz sonuçları.....	84
Tablo 4.23. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist FAPAS numunesi protein analiz sonuçları.....	86

Tablo 4.24.	Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen %RSD değerleri....	88
Tablo 4.25.	0.95:0.05 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.....	89
Tablo 4.26.	0.45:0.05 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.....	89
Tablo 4.27.	0.50:0.10 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.....	90
Tablo 4.28.	0.35:0.15 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.....	90
Tablo 4.29.	0.30:0.20 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.....	91
Tablo 4.30.	0.25:0.25 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.....	91
Tablo 4.31.	Derişime bağıli geri kazanım oranları.....	91
Tablo 4.32.	FAPAS numunesi protein analiz sonuçları.....	93
Tablo 4.33.	Doğruluk çalışması değerleri.....	93
Tablo 4.34.	Hacimden gelen toplam belirsizlik tablosu.....	96
Tablo 4.35.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında buğday numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.....	97
Tablo 4.36.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında soya numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.....	97
Tablo 4.37.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında ayçekirdeğı numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.....	98
Tablo 4.38.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında mısır numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.....	98
Tablo 4.39.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında fındık numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.....	99
Tablo 4.40.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında FAPAS numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.....	99

Tablo 4.41.	Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen ortak rölatif standart sapma (RSDpool).....	100
Tablo 4.42.	Doğruluktan gelen belirsizlik hesabı.....	102
Tablo 4.43.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist buğday numunesi nem analiz sonuçları ve Grubb değerlendirmesi.....	104
Tablo 4.44.	Buğday numunesi nem analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	106
Tablo 4.45.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist mısır numunesi nem analiz sonuçları ve Grubb değerlendirmesi.....	107
Tablo 4.46.	Mısır numunesi nem analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	109
Tablo 4.47.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist soya numunesi nem analiz sonuçları ve Grubb değerlendirmesi.....	110
Tablo 4.48.	Soya numunesi nem analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	112
Tablo 4.49.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist ayçekirdeği numunesi nem analiz sonuçları ve Grubb değerlendirmesi.....	113
Tablo 4.50.	Ayçekirdeği numunesi nem analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.....	115
Tablo 4.51.	Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen %RSD değerleri.....	115
Tablo 4.52.	Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist buğday numunesi analiz sonuçları ve RSD değerleri.....	117
Tablo 4.53.	Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist mısır numunesi analiz sonuçları ve RSD değerleri.....	118

Tablo 4.54.	Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist soya numunesi analiz sonuçları ve RSD değerleri.....	120
Tablo 4.55.	Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist ayçekirdeği numunesi analiz sonuçları ve RSD değerleri.....	121
Tablo 4.56.	Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen %RSD değerleri....	123
Tablo 4.57.	FAPAS numunesi nem analiz sonuçları.....	124
Tablo 4.58.	Doğruluk çalışması değerleri.....	124
Tablo 4.59.	Buğday numunesi tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri.....	126
Tablo 4.60.	Mısır numunesi tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri.....	127
Tablo 4.61.	Soya numunesi tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri.....	127
Tablo 4.62.	Ayçekirdeği numunesi tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri.....	128
Tablo 4.63.	Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen ortak rölatif standart sapma (RSDpool).....	129
Tablo 4.64.	FAPAS numunesi nem analiz sonuçları.....	130
Tablo 4.65.	Nem analizi doğruluk değerleri.....	130

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
CV	Varyasyon katsayısı
Hs	Sistematik hata
Hr	Bağıl hata
S	Standart sapma
s^2, σ^2	Varyans
RSDpool	Ortak rölatif standart sapma
k	Kapsam etkeni (coverage factor)
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
K ₂ SO ₄	Potasyum sülfat
CuSO ₄	Bakır sülfat
d	Yoğunluk
N	Normalite
g/cm ³	Yoğunluk
v	Volüme
HCl	Hidrojen klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
H ₃ BO ₃	Borik asit

Mg	Magnezyum
(NH₄)₂SO₄	Amonyum sülfat
H₂O	Dihidrojen monoksit
CO₂	Karbondioksit
SO₂	Kükürtdioksit
NH₃	Amonyak
Na	Sodyum
SO₄	Sülfat
(NH₄)BO₃	Amonyum borat
mL	Mililitre
°C	Santigat derece
%	Yüzde oranı
N	Azot
NH₄Cl	Amonyum klorür
Ppm	Parts per million
Ppb	Parts per billion

Kısaltma

AACC	American Association for Clinical Chemistry
AOAC	American Official Analytical Chemist
ASTM	American Society for Testing and Materials
CITAC	The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry

CRM	Sertifikalı Referans Madde
DTÖ	Dünya Ticaret Örgütü
EPA	Environmental Protection Agency
FAPAS	Food Analysis Performance Assessment Scheme
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
ISO	International Organization for Standardization
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantitation
NMKL	Nordic Committee on Food Analysis
RSD	Bağıl Rölatif Standart Sapma
RM	Referans Madde
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
TÜRKAK	Türk Akreditasyon Kurumu
VIM	Vocabulary International of Metrology

BÖLÜM 1

1.GİRİŞ

Kimyasal ölçümün ana amacı ölçüm sonucuna dayanarak karar oluşturmaktır. Bu kararı verirken bir ürünün belli standartlara, belli kalite kriterlerine uygunluğu, üretim prosesinin kontrolü, kanuni kararlar için kriterler, ürünlerin ticari olarak değerlendirilmesi, sınıflanması gibi unsurlar dikkate alınır. Kimyasal ölçümün sonucu güvenilir, doğru, tekrarlanabilir, belirlenen amaca uygun kalitede, ulusal ve uluslararası boyutta karşılaştırılabilir olmalıdır. Güvenilir analiz için, standart deney prosedürü, uluslararası geliştirilmiş standart metotlar (ASTM- American Society for Testing and Materials, ISO- International Organization for Standardization, EPA-US Environmental Protection Agency AOAC- American Official Analytical Chemist) , cihazların kalibrasyonu, cihazların performans testleri, metot validasyonu, laboratuvar akreditasyonu, yeterlilik testleri, kimyasal metroloji gibi yöntem ve araçlar kullanılır (Akdağ, 2004).

Dünya Ticaret Örgütü (DTÖ) üye ülkelerden, uygunluk değerlendirmesi işlemlerinin güvence altına alınmasını, teknik yeterliliklerinin ve şeffaflıklarının sağlanmasını istemektedir. Uygunluk değerlendirmesi işlemlerini güvence altına alacak olan ana enstrüman ise akreditasyon çalışmalarıdır (Anonim, 2000). Akreditasyon uygunluk değerlendirme kuruluşlarınca gerçekleştirilen çalışmaların ve

dolayısıyla bu çalışmalar sonucunda düzenledikleri uygunluk teyit belgelerinin (deney ve muayene raporları, kalibrasyon sertifikaları, yönetim sistemi belgeleri, ürün belgeleri, personel belgeleri vb.) güvenilirliğini ve geçerliliğini desteklemek amacıyla oluşturulmuş bir kalite altyapısıdır (Anonim, 1999a).

Laboratuvar akreditasyonu için bir ülkede bir veya birden fazla kuruluş görev yapabilir. Ülkemizde laboratuvarların akredite edilmesi görevi 4457 sayılı kanunla Türk Akreditasyon Kurumu'na (TÜRKAK) verilmiştir. Günümüz itibarıyla deney ve kalibrasyon laboratuvarların akredite edilmesi için TS EN ISO/IEC 17025 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği İçin Genel Şartlar esas alınmaktadır. Bu standart dünya çapında kabul görmüştür (Anonim, 2000). ISO/ 17025 Laboratuvar akreditasyonunun şartları kalite yönetim şartları ve teknik şartlar olmak üzere iki ana bölüm altında toplanmıştır. Kalite yönetim şartları ISO 9000 kalite standardında belirtilen kalite yönetim sistemine benzer şartların laboratuvar için uyarlanmış şeklidir. Bu nedenle ISO 9000 standardına göre kalite sistemi uygulayan kurum veya laboratuvarlar bu şartları daha kolay sağlayabilir. Laboratuvar akreditasyonu 3 temel konu etrafında oluşturulan bir değerlendirme sistemidir. Bunlar, metod validasyonu, sonuçların izlenebilirliği, ölçüm belirsizliğidir (İnal ve Topkaya, 2010).

Validasyon (geçerlilik), bir cihazın, yöntemin veya sistemin başarımının belirlenen koşullara uygun olduğunu göstermek için yapılan işlemlerin bütünü olarak tanımlanır. Yöntem başarımların esasları, geçerlilik yapılacak yöntemin uygulama amacına ve kapsamına bağlı olarak belirlenir. Yöntem geçerlilik göstergeleri; kesinlik, doğruluk, tayin sınırı, ölçüm sınırı, seçicilik- özgüllük, doğrusallık ve ölçüm aralığı, duyarlılık ve sağlamlıktır. Yöntem geçerliliği, bir yöntemin laboratuvarında ilk

kez uygulanması, bir analiz için yeni bir yöntem geliştirilmesi, kullanılmakta olan yöntemde değişiklik yapılması, geçerli edilmiş bir yöntem başka bir laboratuvar da kullanılması veya uygulayan kişi veya kullanılan cihazda değişiklik olması, kalite kontrol testlerine göre yöntemin başarımında zamanla bir değişme olması durumlarında yapılmalıdır (Ertaş ve Kayalı, 2005).

Belirsizlik, rastlantısal etkilerin yönü belli olmayan etkileri sebebiyle, sonuç etrafında karşılaşılabilecek değerlerin yer alabileceği sınırları belirleyen kantitatif bir veri olarak ifade edilir. Bir dizi belirsizlik birleşeni bir araya getirilip ölçüm belirsizliği olarak verilir. Gıda laboratuvarlarının kalitesinin artırılması için belirsizlikle ilgili hesaplamaların yapılması gereklidir (İnal ve Topkaya, 2010).

Bu çalışmada dört analist tarafından, buğday, ay çekirdeği, mısır, soya, fındık ve sertifikalı referans materyali (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS- Food Analysis Performance Assessment Scheme cereal numesi) kullanılarak AACC 46-12 (Crude Protein—Kjeldahl Method, Boric Acid Modification) ham protein analiz metodunun validasyon çalışması yapılmış ve ölçüm belirsizliği hesaplanmıştır. İlave olarak üç farklı analist tarafından buğday, soya, mısır, ayçekirdeği ve FAPAS numuneleri kullanılarak TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası (Cereals and cereal products - Determination of moisture content-Reference method) metodunun verifikasyon çalışması da yapılmış ve ölçüm belirsizliği de hesaplanmıştır.

BÖLÜM 2

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Temel İstatistik Bilgileri

Validasyon, verifikasyon çalışmalarında kullanılan istatistiksel kavramların tanımlanması ve belirtilmesi gereklidir. Bu kavramlar aşağıda tanımlanmıştır.

Aritmetik ortalama ($\bar{x}$); ölçülen rakamların ölçüm sayısına bölünmesidir (Esen, 2013).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1, n} x_i}{n}$$

Standart Sapma (s, σ); aynı ölçülen büyüklüğe ait n adet değerin (x_i) ortalama değerden uzaklıklarının matematiksel ifadesidir. Standart sapma ortalamadan sapmaların karelerinin toplamının serbestlik derecesine (n-1) bölümünün kare köküdür. n>30 ise (n-1) yerine n alınır (Esen, 2013).

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

Ortalamanın standart sapması ($S_{\bar{x}}$); standart sapmasının $\sqrt{n}$ 'e bölümüyle ortalamanın standart sapması elde edilir (Anonim, 2010).

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Bağıl (Rölatif) standart sapma (RSD); standart sapmanın ortalama değere bölünmesiyle elde edilir, birimsizdir (Anonim, 2010).

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}}$$

Birleşik standart sapma; standart sapmaların kareleri toplamının karekökü olarak ifade edilir (Demirel, 2011).

$$S_{(bir)} = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_n^2}$$

Varyans (s^2, σ^2); standart sapmanın karesidir. Verilerin ortalama değere etrafındaki saçılımını kontrol eder (Demirutku ve ark., 2005).

$$\%CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

Varyasyon katsayısı (Değişkenlik katsayısı); Standart sapmanın rölatif olarak ifadesidir. Genellikle % CV olarak hesaplanıp raporlanır. Standart sapmanın aritmetik ortalamaya bölümünün 100 ile çarpılması ile hesaplanır (Demirutku ve ark., 2005).

Güven aralığı; Standart sapma ve ölçme sayısına bağlı gerçek ortalama değeri içine alan sınırların (güven sınırları) belirlediği aralıktır (Demir, 2009).

Serbestlik derecesi (df); Bağımlı grup ortalamalarının karşılaştırılmasında ve bir grup ortalamasının bir değerden farklı olup olmadığını test etmede, $df = n-1$

(n,ölçüm sayısı); iki bağımsız grup karşılaştırmasında ise $df=n_1+n_2-2$ olarak hesaplanır (Demir, 2009).

Sistemik Hata (Hs); ölçüm değerleri ortalamasının ($\bar{x}$) gerçek değerden (x_{cref}) farkıdır (Demirutku ve ark., 2005).

$$Hs = \bar{x} - x_{Cref}$$

Bağıl Hata(Hr); sistemik hatanın gerçek değere (x_{cref}) bölünmesiyle elde edilir (Demirutku ve ark., 2005).

$$Hr = Hs / x_{cref}$$

2.2. Akreditasyon

CITAC (The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) /Eurochem kılavuzunda akreditasyon, kişi veya birimin özel hizmetleri sağladığının ve yeterli olduğunun resmi kompetan birimler tarafından tanınma prosedürü olarak tanımlanmaktadır (İnal ve Topkaya, 2010). TS EN ISO 15189 standardına göre ise; bir kuruluş veya bireyin belirli görevleri yürütmek için yetkin olduğunun yetkili bir kuruluş tarafından resmi olarak tanınması işlemidir (TS EN ISO, 2004).

Laboratuvar akreditasyonu, yapılan test ve analizlerin güven sağlayabilmesi için laboratuvarın teknik yeterliliğinin uluslararası tanınmış ve yetkili bir kuruluş tarafından gerekli kriterlere göre değerlendirilmesi, onaylanması ve sonrasında denetlenmesi faaliyetidir (Bakır ve Laleli, 2006).

Akreditasyon isteğe bağlı bir süreçtir. Yetkinlik, tarafsızlık ve bağımsızlığa odaklıdır. Herhangi bir testin ne zaman nerede ve kim tarafından yapılırsa yapılsın

aynı sonucu vermesini sağlamaya yöneliktir. Kalitenin sürekliliğini ve güvenilirliğini disiplin altına almak amacındadır. Yapılan test başka bir laboratuvar veya ülkede yapılsa bile belirlenmiş güvenilirlik aralıkları içinde aynı sonucun alınmasını sağlar, saygınlık ve ticari üstünlük sağlar. Bunların yanı sıra müşterinin güvenini artırır, kapasite üzerine olumlu etki yapar, saygınlık ve ticari üstünlük sağlar. Üçüncü taraflar tarafından tanınması nedeniyle laboratuvarın tek bir denetimden geçmesini sağlayarak çoklu denetimleri önler. Akreditasyon şu anda gönüllülük ilkesine dayalı olarak yürütülmektedir; ancak dünya ekonomisindeki ve ticaretindeki eğilimler ile sürekli artan rekabet yakın gelecekte bunu zorunluluk haline getirecektir (Bakır ve Laleli, 2006).

2.3. Validasyon ve Verifikasyon

Validasyon (geçerli kılma), metodun ilgili performans kriterlerine uygunluğunun saptanması için metod parametrelerinin belirlenip incelendiği bir geçerlilik çalışmasıdır. Tek bir laboratuvar (internal validasyon) veya pek çok laboratuvarın katıldığı laboratuvarlar arası çalışma ile gerçekleştirilebilir. Kapsamlı geçerli kılma, rutin kullanım öncesi metod performans kriterlerinden tümünün veya belirli bir kısmının incelenip, dökümanite edilmesi anlamına gelirken; tam iç geçerli kılma metodun tüm performans kriterlerinin değerlendirilmesidir (Yılmaz, 2012).

Validasyon tanımı ISO 17025 standardında "bir metod veya ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilip belgelendirilmesidir." şeklinde yapılmıştır (TS EN ISO, 2012a).

Verifikasyon (doğrulama), laboratuvarlararası çalışmalarla performans kriterleri belirlenmiş olan bir metodun laboratuvar şartlarında teyididir (Yılmaz, 2012).

Bir metotla yapılan ölçümün sonuçları laboratuvar koşulları, cihaz, kullanılan kimyasal madde, standart, operatör deneyimi gibi birçok faktöre bağlıdır. Bu nedenle, metodun ölçüm sonucuna etki eden parametreleri tek tek ölçülerek ölçüm sonucuna etkileri belirlenmeli ve ölçülmelidir (Akdağ, 2004). Laboratuvarda kullanılacak bir yöntem bir analiz için yeni metot geliştirildiği zaman, herhangi bir metot laboratuvarda ilk defa uygulanacağı zaman, kullanılmakta olan yöntemde değişiklik yapıldığı zaman, valide edilmiş bir metot başka bir laboratuvarda, farklı bir kişi ya da farklı bir cihazla kullanılacağı zaman, iki yöntem karşılaştırıldığı zaman, uzun süre kullanılmayan bir yöntem yeniden kullanılacağı zaman ve kalite kontrol testleri sonunda metodun performansında zamanla bir değişme olduğu anlaşıldığında metot valide edilmelidir (Kalra, 2005).

2.4. Validasyon Seviyesi

Metot validasyon parametreleri birçok farklı araştırma grubu tarafından ve uluslararası komiteler tarafından tanımlanmış, literatürlerde ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Gıda kontrol amaçlı kullanılan analiz metotları, aşağıdaki verilen kriterlerden gerekli olanları için geçerli kılınmalıdır (GTHB, 2011).

- ✓ Spesifiklik (Specificity)
- ✓ Seçicilik (Selectivity)
- ✓ Kesinlik (Precision)

- ✓ Tekrarlanabilirlik (Repeatability)
- ✓ Ara-Tekrarlanabilirlik (Intermediate Repeatability)
- ✓ Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)
- ✓ Doğruluk (Accuracy)
- ✓ Lineerlik (Linearity)
- ✓ Ölçüm Aralığı (Reportable Range)
- ✓ Tayin Limiti (Limit of detection, LOD)
- ✓ Ölçüm Limiti (Limit of Quantitation, LOQ)
- ✓ Geri Kazanım (Recovery)
- ✓ Sağlamlık (Robustness/Ruggedness) şeklindedir.

Metotların validasyonu seviyesi belirlenmiş performans kriterlerine göre değişiklik gösterir (Yılmaz, 2012).

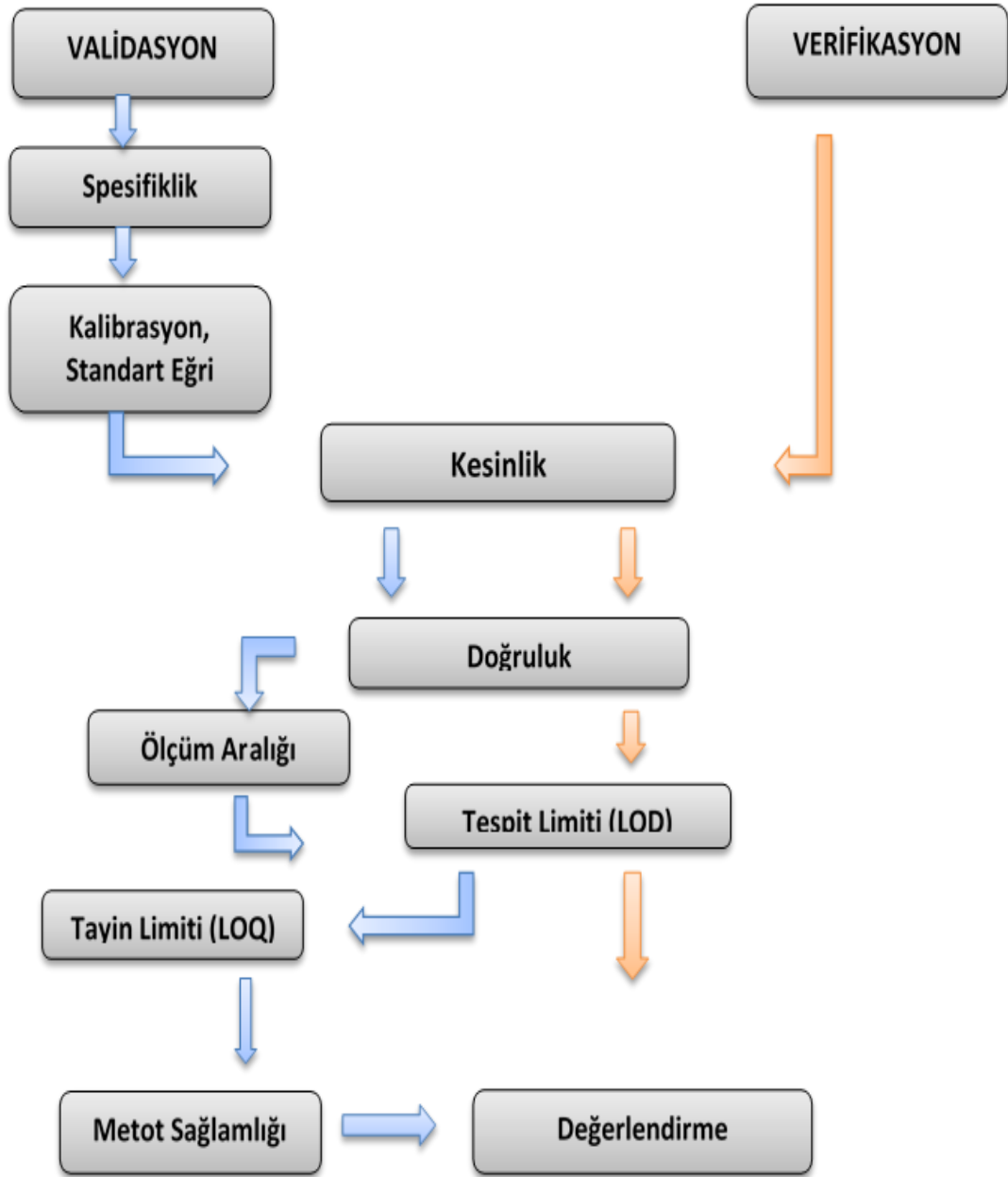
- 1- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile geçerli kılınmış ise verifikasyon yeterlidir.
- 2- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile geçerli kılınmış; ancak farklı yapıda bir örnek ile çalışılacaksa doğruluk, kesinlik, tespit limiti ve tayin limiti verifikasyona yeni matris de ilave edilerek teyit edilmelidir.
- 3- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile değil laboratuvar içi çalışma ile valide edilmiş ise, verifikasyon parametrelerine mümkün olduğu kadar validasyon parametreleri de eklenmelidir.
- 4- Bir metot bilimsel bir dergide yayınlanmış ve belirli performans parametreleri incelenmiş ise, verifikasyon parametrelerine mümkün olduğu kadar validasyon parametreleri de eklenmelidir.

5- Bir metot bilimsel bir dergide yayınlanmış; ancak hiç bir performans parametresi incelenmemiş ise tam iç validasyon yapılmalıdır.

6- Bir metoda ait herhangi bir performans kriteri bulunmadığı veya laboratuvar içi geliştirilmiş ise tam iç validasyon yapılmalıdır.

NMKL (Nordic Committee on Food Analysis) rehberinde metot validasyonu için incelenmesi önerilen performans kriterleri, doğruluk, kesinlik, spesifite, tespit limiti, tayin limiti, sağlamlık, linearite ve ölçüm aralığı olmak üzere sekiz ana parametreden oluşmaktadır (NMKL, 2009).

AOAC'nin rehberine göre metotların verifikasyonu için doğruluk, kesinlik, tayin ve tespit limitlerinin laboratuvarında teyit edilmesi yeterlidir. NMKL rehberinde (No.4) verifikasyon için tayin limiti ilave edilmemiştir (Şekil 2.1) (NMKL, 2009).



Şekil 2.1. Validasyon ve verifikasyon ayrımı (NMKL, 2009)

2.5. Validasyon Planı

Validasyon/verifikasyon çalışmasına başlanmadan önce planlama yapılmalıdır. Plan laboratuvarın imkânları, analitik yönden yapılabilirliği ve müşteri talepleri gibi faktörleri gözönüne alınarak hazırlanmalıdır ve aşağıdaki soruları cevaplayabilmelidir (Yılmaz, 2012).

- 1- Metodun kullanım amacı nedir?
- 2- Kalitatif mi yoksa kantitatif sonuç mu gereklidir?
- 3- Analit hangi kimyasal formda bulunuyor? (serbest, bağlı, değişik kimyasal bileşikler)
- 4- Analit bölgesel dağılmış mıdır?
- 5- Metodun uygulandığı alan neresidir?
- 6- Örnek yapısından veya başka analitlerden girişim olabilir mi?
- 7- Örnek miktarı ne kadardır ve homojen bir yapıda mıdır?
- 8- Örnekleme ve alt örnekleme yapılacak mıdır?
- 9- Metot hangi aralıkta kullanılacak tespit limitine yakın mı yoksa daha yüksek bir seviyede mi?
- 10- Analit ile ilgili yasal limitler mevcut mudur?
- 11- Gerçeklik nasıl sağlanacaktır?
- 12- Sonuçlar başka laboratuvar sonuçları ile karşılaştırılacak mı?
- 13- Gerekli çevresel koşullar nelerdir?
- 14- Kaynak kısıtlaması var mıdır? Finansal limitler nelerdir?

Validasyon/verifikasyon planı çalışmada değerlendirilecek parametreleri, zaman planlamasını ve detaylarını içermelidir (Yılmaz, 2012).

2.6. Validasyon Parametreleri

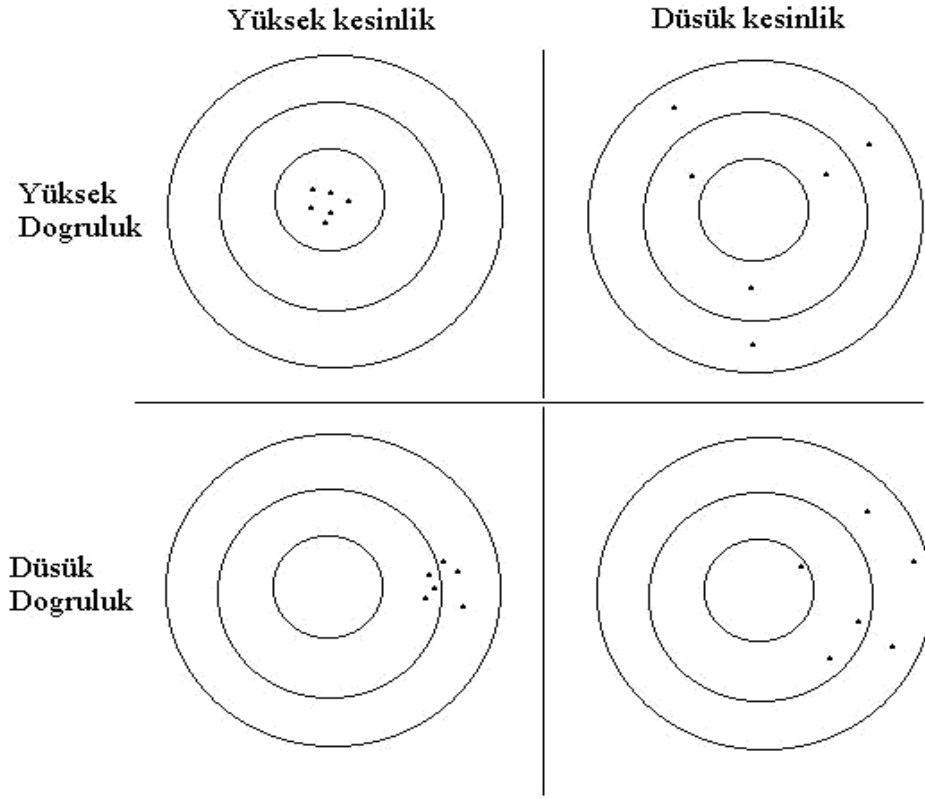
Bu göstergeler birçok farklı araştırma gubu tarafından ve uluslararası komiteler tarafından tanımlanmış, literatürlerde ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

2.6.1. Doğruluk (Accuracy)

Doğruluk parametresi iki ana bileşenden oluşur. Bunlar gerçeklik ve kesinliktir. Doğruluk elde edilen değer ile gerçek değerın yakınlığının ifadesidir (Menditto ve ark., 2007). Kesinlik, ölçüm sonuçlarının birbirlerine yakınlığını (yani tekrarlanabilirliği) gösterir. Standart sapma, varyans veya varyasyon katsayısı ile ifade edilir. Doğruluk ise, ölçülen değerin doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir. Mutlak hata ya da bağıl hata ile ifade edilir (Demir, 2009).

Kesinlik ve doğruluk istatistiksel hesaplamalarda devamlı karıştırılabilen iki kavramdır. Bu iki kavram arasındaki en önemli fark; doğruluğun referans noktasının teorik değer, kesinliğin referans noktasının ise ortalama değer olmasıdır (Şekil 2.2) (ISO, 2007).

Sistemik Hata (Systematic Error, Bias): Analiz sonucunu sabit ve belirli düzeyde değiştiren, nedeni bilinen ve ölçülebilen kesin değerlere sahip hatalardır. Sistemik hatalar genellikle yanlış ölçüm aracı / ölçek seçimi, yanlış ölçüm süreci ve bias nedeniyle meydana gelmektedir (Kangı ve Uğur, 1995).



Şekil 2.2. Kesinlik ve doğruluk kavramları (ISO, 2007).

Sistemik hata doğrudan ölçümün doğruluğunu etkilemektedir. Burada doğruluk, ölçümün “gerçek” değere ne kadar yakın olduğuyla ilgili bir olgudur. Bir ölçüm sonucunun gerçek değeri tüm hesaplardaki hataların en aza indirildiği durumlarda elde ettiğimiz değerdir. Araştırmacının ölçüm doğruluğunu (accuracy) bir aracın detaylı olarak ölçme kabiliyetine bağlı olan ölçüm hassaslığından ayırması gerekmektedir. Sistemik hatayla birlikte anılan “doğruluk” bir ölçümün gerçek değere yakınlığıyla ilişkilendirilen bir terimdir. “Ölçüm hassaslığı” ise bir ölçüm aracının en fazla miktarda detay sunabilme yeteneğiyle bağdaşmakla birlikte rastlantısal hatayla ilişkilidir (Kangı ve Uğur, 1995).

Rastgele Hata (Radom Error, RE): Her fiziksel ve kimyasal ölçümde bulunan, düzeltilemeyen ve kontrol edilemeyen birçok değişkene bağlı hatalardır.

Odanın sıcaklığı, basıncı ve nemindeki hafif oynamalar, titreşimler, cihaz okumasının her defasında farklı açılardan yapılması gibi faktörler rastgele hata kaynaklarıdır. Tesadüfi olarak çeşitli öngörülemeyen unsurlardan kaynaklanan hatalardır (Esen, 2013).

Rastlantısal hata sistematik hata gibi tek yönlü değildir. Bazı ölçüm sonuçları gerçek değerden çok olduğu gibi, bazı sonuçlar gerçek değerden az olabilir. Bir başka deyişle hatalar, gerçek değere göre negatif ya da pozitif yönde olabilir. Rastlantısal hatanın tek yönlü olmaması araştırmacıya ölçüm sayısını arttırarak hata payını azaltma avantajını sağlar. Böylece, hataların birbirlerini götürceği ve sonuçlar üzerine pek yansımayacağı kabul edilir (Kangı ve Uğur, 1995).

2.6.2. Gerçeklik (Trueness)

Ölçüm sonuçları ile örnekteki gerçek analit miktarı arasındaki uyumun derecesidir. Gerçeklik, sistematik hatanın bir göstergesidir. Gerçeklik için sistematik hata (bias) hesabı yapılır. Sistematik hata bir ölçüm metodunun gerçek sonucu verebilme kabiliyetini belirtir. Sistematik hatanın hesaplanabilmesi için doğru olduğu kabul edilen referans yani gerçek değer bilinmelidir. Gerçek değer sertifikalı referans materyallerden valide edilmiş metodun ölçümü sonucu, yeterlilik testleri sonucunda veya “spiked” örneklerle (geri alma-recovery testleri) elde edilebilir. Bu üç yöntemde de ortak nokta gerçek değerlerin birçok laboratuvarında yapılmış ölçümlerin sonucunda elde edilmiş olmasıdır. Sistematik hatanın bir matriks ve bir seviyede hesaplanması tüm çalışma aralığında metodun aynı hata ile çalıştığı anlamına gelmektedir. Bunun için değişik seviyelerde ve/veya değişik matrikslerle çalışma yapılmalıdır. Eğer

metot farklı analistler tarafından kullanılıyorsa her biri için ayrı çalışma yapılmalıdır (Yılmaz, 2012).

Sertifikalı referans materyal kullanarak gerçekliğin tespiti yapılabilir. Referans standart, iyi niteliklere sahip, yüksek derecede saf bir bileşik olmalıdır (Ertaş ve Kayalı, 2005). VIM, bir veya birden fazla madde içeren ve tüm bileşenleri; kalibrasyonda, ölçüm yöntemin değerlendirilmesinde veya materyale değerlerin homojen olarak dağılmasında ve cihaz saptanmasında kullanılan maddeleri referans madde (RM), doğru birim ile eser miktarda belli bir yöntem ile belli bir güven aralığında belirsizliği tam olarak verilerek sertifikalandırılmış referans maddeleri, sertifikalı referans madde olarak tanımlar.

Sistematik hata aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (Yılmaz, 2012).

Sistematik hata (Bias) = $\bar{x}_{bulunan}$ - x_{CRM}

$\bar{x}_{bulunan}$ =Tekrarlanabilirlik veya tekrarüretebilirlik koşulları altında yapılan ölçümlerin ortalaması

x_{CRM} = Sertifikalı referans materyalin sertifika değeri

Sertifika değerine göre hesaplanan sistematik hatanın gerçek değerle arasında önemli bir farkını bulunup bulunmadığı t – testi yapılarak kontrol edilebilir (Yılmaz, 2012).

$$t = \frac{(x_{CRM} - \bar{x}_{bulunan})\sqrt{n}}{s}$$

$\bar{x}_{bulunan}$: Tekrarlanabilirlik veya tekrarüretebilirlik koşulları altında yapılan ölçümlerin ortalaması

x_{CRM} : Sertifikalı referans materyalin sertifika değeri

n : Ölçüm sayısı

s : Standart sapma

t kritik değerleri tablosu EK-A da verilmiştir. Serbestlik derecesi (n-1) ve güven aralığı (%95) kullanılarak bu tablodan t kritik değerleri bulunabilir. Hesaplanan t değeri kritik t değerine eşit veya küçük olursa değerler arasında önemli fark olmadığını gösterir (Yılmaz, 2012).

2.6.3. Kesinlik (Precision)

Kesinlik spesifik analiz koşulları altında elde edilen bağımsız analitik sonuçlar arasındaki uyumun derecesidir (Yılmaz, 2012). Yöntemin kesinliği, herhangi bir değerın tekrarlanabilme kabiliyeti veya bireysel test sonuçlarının birbirine yakınlığının bir derecesidir (Ertaş ve Kayalı, 2005). Bağımsız analiz sonuçları arasındaki tutarlılığı gösterir. Kesinlik doğruluğun gerçeklik dışındaki diğer bir bileşeni olup rastgele hataların dağılımını gösterir (Yılmaz, 2012).

Kesinlik ölçümünü 4 faktör etkilemektedir. Bunlar zaman (kısa ve uzun zaman aralığı), kalibrasyon (aynı ekipmanda dahi ölçümler arasında yeniden kalibrasyon yapıp yapılmadığı), operatör (aynı veya değişik operatörler) ve ekipman (ölçümlerde aynı veya farklı ekipmanların kullanılıp kullanılmadığı) olup bunların değişkenliğine göre kesinlik de değişmektedir. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik olarak iki genel kesinlik ölçümü bulunmaktadır (Yılmaz, 2012).

2.6.3.1. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)

Tekrarlanabilirlik, “r” harfi ile ifade edilmekte olup, tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen kesinliktir. Tekrarlanabilirlik, aynı numune, aynı uygulayıcı, aynı cihaz aynı laboratuvar gibi tekrarlanabilirlik koşulları altında kısa zaman aralıklarıyla yapılan iki analiz sonucu arasındaki (genellikle % 95 olan belirli bir güven aralığında $r = 2.8 \times s_r$ (tekrarlanabilirlik koşulları altında standart sapma) içinde kalması beklenen) mutlak fark olarak tanımlanabilir (EUROLAB, 2002). Koşulların yakınlığı nedeniyle beklenen kesinlikte küçük olmaktadır (Yılmaz, 2012).

Grubb testi sapan verilerin ayrılması için uygulanması ISO 5725-2’de önerilmektedir. Grubb testi, normal dağılımda sapan verilerin tespit edilmesi için kullanılır. Sapma şüpesi olan en yüksek (x_p) ve en düşük (x_l) değerler aşağıdaki formülde yerlerine konularak Grubb testi uygulanır (Yılmaz, 2012).

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{s}$$

$$G_l = \frac{\bar{x} - x_l}{s}$$

G_p = grubb üst değeri

G_l = grubb alt değeri

x_p = en yüksek değer

x_l = en düşük değer

$\bar{x}$ = x değerlerinin ortalaması

Formüldeki değer Grubb test değerlendirme tablosundaki değer ile karşılaştırılır (Yılmaz, 2012). Grubb testi değerlendirme tablosu EK-B de

verilmiştir. Elde edilen değer tabloda verilen değerden küçükse sapan değer yoktur şeklinde yorumlanır.

ANOVA (varyans analizi) bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılır. Bağımsız değişkende çok sayıda grup varsa ANOVA kullanılır. ANOVA F istatistiğini verir. Hesaplanan F değeri F ölçütünden küçükse gruplar arasında önemli bir fark yoktur şeklinde yorumlanır (Tonya, 2011).

2.6.3.2. Tekrar üretilebilirlik (Reproducibility)

Tekrar üretilebilirlik yani uyarlık ise “R” harfi ile ifade edilmektedir ve tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen kesinliktir. Tekrar üretilebilirlik koşulları standartta aynı metot ile eşdeğer örneklerde farklı laboratuvarlarda, farklı ekipman ve farklı analist tarafından uzun zaman aralığında elde edilen bağımsız test sonuçlarının elde edilmesi olarak tanımlanmıştır. Farkın genellikle %95 olan belirli güven aralığında $R = 2.8 \times s_R$ (tekrar üretilebilirlik koşulları altında standart sapma) içinde kalması beklenir (GTHB, 2011)

Eurachem rehberinde, tekrar üretilebilirlik, laboratuvarlar arası (inter-laboratory) tekrar üretilebilirlik ve laboratuvar içi (intra-laboratory) tekrar üretilebilirlik olarak ikiye ayrılmıştır. Eurachem rehberinde kesinlik için 10 tekrardan bahsederken ISO 5725-3 standardında en az 15 tekrar öngörülmüştür. Hem tekrarlanabilirlik hemde tekrar üretilebilirlik analit konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği için değişik konsantrasyonlarda (düşük, orta, yüksek gibi) tespit

edilmelidir. Kesinliğin rölatif standart sapma olarak ifadesi konstrasyondan bağımsız hale getireceği için kullanımda tercih edilmektedir (Yılmaz, 2012).

2.6.4. Doğrusallık (Linearity)

Standart eğri, metoda ve ürüne bağlı belirli sayıda ölçüm noktası ile belirlenir. Eğrinin oluşturulması, içinde miktarı bilinen referans örnekle veya kör örnek içine eklenmiş analitin bilinen konsantrasyonu ile yapılır. Her bir ölçüm noktasında en az iki ölçüm yapılır. Eurachem rehberinde en az 6 noktada, birde kör eklenerek ve her bir noktada tekrar sayısı 3 olarak, ISO 11095’de en az 3 farklı seviyede referans örnek ve tekrar sayısı ise en az 2 olarak belirtilmiştir (Yılmaz, 2012).

Sonuçlar grafiksel olarak verilir ve “linear regresyon formülü” ile “korelasyon katsayısı” belirtilir. Bu şekilde çalışma aralığının doğrusal olup olmadığı tespit edilir. Korelasyon katsayısı >0.99 olmalıdır. Regresyon hesabı için Excel’de bulunan formüllerden yararlanılabilir (Yılmaz, 2012).

Regresyon analizi iki değişkenden biri belirli bir birim değiştiğinde diğerinin nasıl bir değişim gösterdiğini inceler. Bağımlı değişken (y) ile bağımsız değişken (x) arasındaki ilişki, $y=a+bx$ denkleminin (regresyon denklemi) formüle ettiği doğru (regresyon doğrusu) ile gösterilir. a, doğrunun y eksenini kestiği nokta, b, regresyon katsayısı (eğim) dir (Ural, 2005).

2.6.5. Tespit limiti (LOD)

Tespit limiti'ni kör ve sıfır dışında tespit edilebilen en küçük miktar yada konsantrasyondur. Makul bir kararlılıkla ölçülebilen en düşük içeriktir (Yılmaz, 2012).

Bazı fiziksel parametreler örneğin pH, redoks potansiyeli gibi tespit limiti uygulanamaz, bu nedenle tespiti için çalışma yapılmamalıdır. Bu konuda ayrımı daha da netleştirmek için bir örnek içinde var yada yok diyebileceğimiz bir analit aranıyorsa buna tespit limiti uygulanabilir (Yılmaz, 2012).

Standart sapmanın 3 katı tespit limiti olarak tespit edilmiştir (Yılmaz, 2012).

2.6.6. Teşhis limiti (LOQ)

Uygulanan test koşulları altında, kabul edilebilir hassasiyet (tekrarlanabilirlik) ve doğrulukla tayin edilebilen en düşük analit konsantrasyonudur. Tespit limitinin 3 katı ise tayin limitini verir (Yılmaz, 2012).

2.6.7. Geri alma (Recovery)

Oransal sistematik hata hakkında bilgi sağlar. Geri kazanım çalışmalarının sonuçları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır (Yılmaz, 2012).

$$\% \text{ Geri Kazanım} = (a/b) \times 100$$

a = Çalışmalar sonucunda elde edilen değer

b = Çıkması gereken gerçek değer

Geri kazanım sonuçlarının aksi ilgili yasal mevzuat yada metot performans verilerinde belirtilmedikçe %80 ile %110 arasında değişmesi başarılı olarak kabul edilir. Sonuçlar konsantrayona bağlı olarak değişiklik göstereceğinden yasal limitlerin olduğu çalışmalarda düşük konsantrasyonlarda da çalışma yapılmalıdır. Eurachem rehberinde geri kazanım çalışması en az 6 tekrarla yapılması önerilmiştir. Çalışmaların ölçüm aralığına göre bir kaç konsantrasyonda yapılması gerekir (Yılmaz, 2012).

2.6.8. Spesifite (Specificity)

Spesifite bir metodun aranan analiti diğer analitlerin bulunduğu örnek içinde ayırt edebilme yeteneğine denir. Spesifitenin belirlenebilmesi için kör numune ve değişik numunelere aranan analit eklenerek girişim oluşturup oluşturmadığı incelenir (Yılmaz, 2012).

2.6.9. Metot sağlamlığı (Ruggedness)

Sağlamlık çeşitli şartlar altında yöntemin analitik sonuçlarının kabul edilebilir doğruluk ve kesinliğini saptama kabiliyeti olarak da tanımlanabilir (Ertaş ve Kayalı, 2005). Sağlamlık, çalışmaları laboratuvarıdan kaynaklanan bazı küçük sapmaların ve bunların analiz sonuçları üzerine etkisini inceler (Yılmaz, 2012).

2.7. Ölçüm belirsizliği (Measurement uncertainty)

Ölçüm bilimi anlamına gelen metrolojide, temel unsurlardan biri de ölçümün ne kadar doğrulukta yapıldığının bilinmesidir. Ölçüm sonuçlarının doğru değerlendirilmesi sonuçların güvenilirliğine bağlıdır. Ölçülen aynı büyüklüğün değeri ölçümden ölçüme farklılık gösterir. Her ölçümün sonucunda verilen sayı mutlaka belli bir şüphe içerir. Bu sebeple ölçüm sonucu verilirken ölçülen veya hesaplanan değer belirsizliği her zaman verilmelidir. Genel anlamda ölçüm sonucu, ölçülen bir büyüklük için yaklaşık bir değer veya tahmindir. Dolayısıyla ölçüm sonucu ancak belirli bir güven seviyesindeki ölçüm belirsizliği ile beraber verildiğinde tamamlanmış olur (Kangı ve Uğur, 1995).

Ölçüm belirsizliğinin tahmininde kullanılan ana basamaklar şöyle sıralanabilir (Çelebiler ve ark., 2011) ;

1. Ölçülenin tanımlanması
2. Ölçüm değerlerini etkileyen faktörlerin tümünü listelenmesi
3. Her bir faktörün standart ölçüm belirsizliklerinin belirlenmesi
4. Birleşik ölçüm belirsizliğinin hesaplanması
5. Genişletilmiş ölçüm belirsizliği tahminin yapılması
6. Test sonucu $\pm$ genişletilmiş ölçüm belirsizliği olarak raporlanması.

Ölçüm Belirsizliğinin İfade Rehberi (GUM); ISO/ TAG 4 / WG 3'ün çalışmasının sonucu olarak ölçüm belirsizliğinin ifade rehberi (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement; GUM) ortaya çıkmıştır (Çelebiler ve ark., 2011).

Uluslararası Temel ve Genel Metroloji Terimleri Sözlüğü'nde (VIM) ölçüm belirsizliği için; “ölçülen büyüklüğe mantıklı bir şekilde atfedilebilecek bütün değerlerin dağılımını karakterize eden ve ölçüm sonucuyla ilişkili olan bir parametredir” denilmektedir (ISO, 2007).

Ölçüm belirsizliği, gerçekte, her ölçüm sonucu ile birlikte yer alması gereken bir parametredir. Testin güven düzeyini yansıtır. Böylece sonucu kullananlara ölçümün kalitesi hakkında bilgi verir, sonucun gerçek değeri ne ölçüde temsil ettiğini gösterir. Laboratuvarlar, kendi koşullarında tüm belirsizlik kaynaklarını sistematik olarak inceleyip, belirsizlik değerlerini ölçüm sonucu ile birlikte rapor etmelidir (ISO, 2010).

Uygun bir metotla hesaplanarak bulunmuş ölçüm belirsizliği, ölçülerek bulunmuş değerin tanımlanmış belirsizlik aralığı içinde yer alması halini bir güvenilirlik seviyesi ile birlikte ifade etmektedir. Ölçüm belirsizliği genel olarak birçok bileşeni içermektedir. Bu bileşenlerin bir kısmı ölçüm serileri sonuçlarının istatistiksel dağılımına bakılarak tahmin edilebilmekte ve deneysel standart sapma yardımıyla karakterize edilebilmektedir. Diğer bileşenlerin tahmini ise sadece tecrübeye veya diğer bilgilere dayandırılabilir (Çelebiler ve ark., 2011). Belirsizlik hesabının öncesinde belirsizlik parametreleri, temel belirsizlik kavramları ile ilişkilendirilmelidir. Temel belirsizlik kavramlarını kısaca şu şekilde açıklayabiliriz (Güngör, 2008) .

- *Sistematik Ölçüm Hatası*, analiz sonucunu sabit ve belirli düzeyde değiştiren, nedeni bilinen ve ölçülebilen kesin değerlere sahip hatalardır.

- *Rastgele Ölçüm Hatası*, her fiziksel ve kimyasal ölçümde bulunan, düzeltilemeyen ve kontrol edilemeyen birçok değişkene bağlı hatalardır. Odanın sıcaklığı, basıncı ve nemindeki hafif oynamalar, titreşimler, cihaz okumasının her defasında farklı açılardan yapılması gibi faktörler rastgele hata kaynaklarıdır.
- *Standart Sapma (s)*, aynı ölçülen büyüklüğe ait n adet değerin (x_i) ortalama değerden uzaklıklarının matematiksel ifadesidir. ‘s’ parametresi deneysel sapmadır ve sonuçların dağılımını karakterize eder.

Her bir bileşenden gelen belirsizlik standart dağılım olarak ifade edilir ve buna “standart belirsizlik” ($u(x)$) denir (Esen, 2013).

Sayısal değerinin hesaplanma şekline göre belirsizlik bileşenleri A tipi ölçüm belirsizliği ve B tipi ölçüm belirsizliği olmak üzere iki gruba ayrılır (Esen, 2013).

2.7.1. A tipi ölçüm belirsizliği

Ölçüm sonuçlarının istatistiksel olarak hesaplanabildiği belirsizlik türleridir. Bu gruba giren belirsizlik bileşenleri standart sapma olarak nitelendirilir. Tekrarlanan ölçümlerden elde edilen bir dizi sonuç rastgele hata sebebi ile birbirinden az da olsa fark gösterir. Her bir değerin ortalamadan farklarının dağılımı kabaca ölçümün belirsizliğini verir. Dağılım ne kadar büyükse belirsizlik de o kadar fazladır. Standart sapma (s) büyüdükçe dağılım yaygınlaşır (Esen, 2013).

Standart belirsizliğin matematiksel formülleri aşağıda verilmiştir. $n > 30$ ise $(n-1)$ yerine n alınır (Esen, 2013).

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$$

$S(x_i)$: i bi ölçümün (x_i) standart sapması

$s(\bar{x})$: ortalamanın standart sapması

n : bağımsız ölçüm sayısı

$$u(x_i) = s(\bar{x})$$

Ortalamanın standart sapması $s(\bar{x})$ direk olarak standart belirsizlik $u(x_i)$ olarak kabul edilir (EUROLAB, 2002).

Birleşik belirsizlik formülünde $u(x)/X_{ort}$ şeklinde (ortalamaya oranlı; rölatif) yer bulacak olan bu standart belirsizliği formülde pratik olarak $RSD/\sqrt{n}$ şeklinde almak mümkündür (Relative Standart Deviation= s/X_{ort}). Böylece standart belirsizliği ortalamaya oranlayarak rölatif (birimsiz; ortalamaya oranlı) standart belirsizliği bulmuş oluruz (Güngör, 2008).

2.7.1.1. Doğruluktan gelen belirsizlik değerlendirilmesi

Bu gruba giren belirsizlikler gerçeklikten gelen hatalardır. Sistemik hata ve bağıl hata hesaplanmasıyla değerlendirilir (Demirel, 2011).

Sistematik Hata (Hs)= Ölçüm değerleri ortalaması- Gerçek değer (Cref)

% Bağlı hata (Hr)= Hs/Cref x 100

2.7.1.2. Tekrarlanabilirlikten ve tekrar üretilebilirlikten gelen belirsizlik değerlendirmesi

Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen ölçüm sonuçlarının standart sapmasının $\sqrt{n}$ 'e bölümüyle (ortalamanın standart sapması) tekrarlanabilirlikten ve tekrarüretilebilirlikten gelen standart belirsizlik elde edilir. Birimsiz (rölatif) standart belirsizliğe dönüştürmek için ortalamaya bölünür (CV=RSD=s/Xort) (Demirel, 2011).

$$RSD_{(r,R)} = \frac{s_{(r,R)}}{\bar{x}}$$

$$u(x_{(r,R)}) = \frac{RSD_{(r,R)}}{\sqrt{n}}$$

S_r = Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan standart sapma

S_R = Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan standart sapma

RSD_r = Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan relatif (nispi) standart sapma

RSD_R = Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan
relatif (nispi) standart sapma

$u(x_r)$ = Tekrarlanabilirlikten gelen standart belirsizlik

$u(x_R)$ = Tekrar üretilebilirlikten gelen standart belirsizlik

Tekrar üretilebilirlik ve tekrarlanabilirlik koşulları altında yapılan çalışmaların ortak rölatif standart sapması (RSD_{pool}) aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (Alper, 2004).

$$RSD_{pool} = \sqrt{\frac{RSD^2_1(n_1 - 1) + RSD^2_2(n_2 - 1) + RSD^2_3(n_3 - 1) + \dots}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + (n_3 - 1) \dots}}$$

RSD = Numuneler için hesaplanan relatif standart sapmalar

n = Numunelerde yapılan çalışma sayısı

2.7.2. B tipi ölçüm belirsizliği

Bu guba giren belirsizlik bileşenleri ilgili standart sapmaya yaklaşık olduğu düşünülen belirsizliklerdir. Kalibrasyon sertifikaları, referans maddelerin sertifikaları gibi önceden hesaplanmış bir belirsizlik değeri, sonra bunu kullanan kişi tarafından bir belirsizlik hesabına eklenirken Tip B belirsizlik olarak değerlendirilir (Demirel, 2011).

Kullanıcı bu değeri doğrudan bir rapordan (bir kalibrasyon sertifikası, kalibratörün sertifika değeri gibi) elde eder ve ilgili standart sapmaya yaklaşık

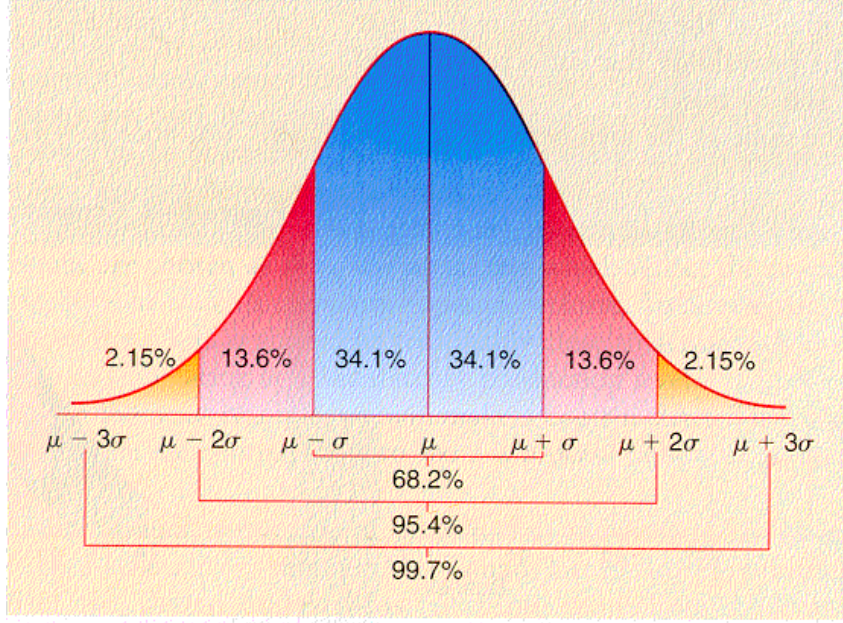
olduğu düşünölen standart belirsizliğe ($u(x)$) dönüştürür (Güngör, 2008). Bunun için kullanıcı edindiğı bu bilginin hangi dağılıma sahip olabileceğine karar verir ve standart belirsizliğe dönüştürürken o dağılımın özelliğine göre muamale eder (Demirel, 2011).

2.7.3. İstatistiksel dağılım tipleri

2.7.3.1. Normal dağılım (Gauss dağılımı, çan eğrisi)

Dağılım aritmetik ortalama ve standart sapma parametreleriyle ifade edilmektedir. Dağılımın tanım aralığı $-\infty$ ve $+\infty$ aralığındadır (Demir, 2009).

Dağılımın aritmetik ortalama etrafında simetriktir. Aşağıdaki şekil 2.3 de görüldüğü gibi ortalamanın solunda kalan alanla, ortalamanın sağında kalan alanlar birbirine eşittir. Normal dağılımlar alınan istatistiki verilerden aritmetik ortalama, tepe değeri ve ortancanın birbirine eşit olması durumudur. Bu değerler bir eğri ile gösterildiklerinde aynı noktada çakışır (Demir, 2009).



Şekil 2.3. Normal dağılım gafiği (Demir, 2009).

Aritmetik ortalamanın 1σ sağında ve solunda kalan alan toplam alanın % 68'ine eşittir. Aritmetik ortalamanın 2σ sağında ve solunda kalan alan toplam alanın % 95'ine eşittir. Aritmetik ortalamanın 3σ sağında ve solunda kalan alan toplam alanın %99.7'ine eşittir. Bu durum yukarıda ki şekilde görülmektedir (Demir, 2009).

Normal dağılımda belirsizlik verilen k faktörü kullanılarak $u(x) = U_x / k$ hesabıyla bulunur. $k=2$ değeri yaklaşık %95'lik güven seviyesine denk gelir (Alper, 2004).

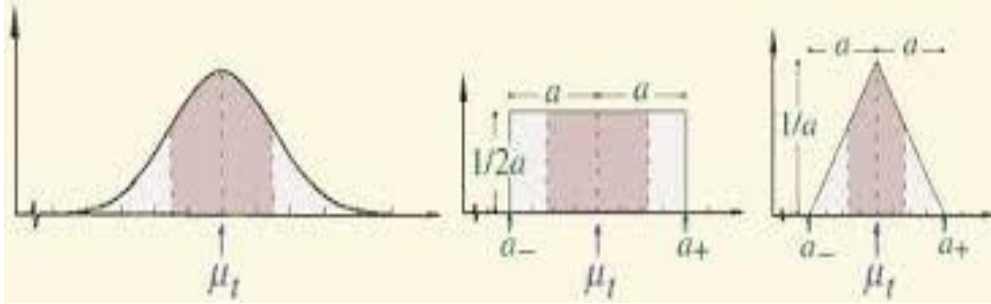
Güvenilirlik aralığı % 68. 27 de toplam standart belirsizliği genişletilmiş belirsizliğe çeviriminde kullanılan kapsam etkeni $k=1$, % 95.45 de $k=2$, % 99.73 de $k=3$ olarak alınır (Demirel, 2011).

2.7.3.2. Dikdörtgen dağılım

Belirsizlik hesaplamalarında eğer $x \pm a$ değeri güven düzeyi olmadan veriliyorsa ve elde edilen değerler ortalamadan uzak değerler ise bu durumda dikdörtgen dağılım kullanılır ve a değeri $\sqrt{3}$ ' e bölünür (Kangı ve Uğur, 1995).

2.7.3.3. Üçgen dağılım

Belirsizlik hesaplamalarında eğer $x \pm a$ değeri güven düzeyi olmadan veriliyorsa ve elde edilen değerler ortalamaya yakın değerler ise bu durumda üçgen dağılım kullanılır ve a değeri $\sqrt{6}$ ' ya bölünür (Şekil 2.4) (Güngör, 2008).



Şekil 2.4. Normal dağılım, dikdörtgen dağılım, üçgen dağılım (Anonim, 2013).

2.7.4. Birleştirilmiş standart belirsizlik

Birleştirilmiş standart belirsizliği hesaplayabilmek için belirsizliği oluşturan bütün bileşenler standart belirsizlik yani standart sapma olarak ifade edilmelidir (EURACHEM, 2006).

Standart belirsizlikler aynı birimde ise değerlerin kareleri toplamının karakökü birleştirilmiş standart belirsizliği verir (Güngör, 2008).

$$U_{(birleştirilmiş)} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2}$$

Belirsizlikler farklı birimdeki değerleri içeriyorsa relatif standart sapmalarının karelerinin toplamının karakökü alınır (Demirel, 2011).

$$U_{(birleştirilmiş)} = \sqrt{RSD_1^2 + RSD_2^2 + \dots + RSD_n^2}$$

2.7.5. Genişletilmiş belirsizlik

Genişletilmiş belirsizlik, birleşik standart belirsizliğin k faktörü ile çarpılmasından elde edilir (Demirel, 2011).

Kapsam etkeni (coverage factor), 'k' toplam standart belirsizliğin genişletilmiş belirsizliğe çevriminde kullanılan sayısal değerdir. % 68 güven aralığı için k=1 % 95 güven aralığı için k=2, % 99 güven aralığı için k=3 alınır. Bileşik

standart belirsizliğin bu k değerleriyle çarpılması sonucu güven aralığı artırılmış olur (Güngör, 2008).

Rastgele etkilerin değerlendirilmesi için yapılan ölçümlerde yeterli serbestlik derecesi (n-1; n:gözlem sayısı) sağlanmış ise yaklaşık %95 güven seviyesi için k faktörü 2 alınır (Güngör, 2008).

Genişletilmiş belirsizlik aşağıda verilen eşitlikle hesaplanır (Güngör, 2008).

$$U = k \times u_{\text{(birleştirilmiş)}}$$

2.7.6. Belirsizliğin raporlanması

Hesaplamalar sonunda bulduğumuz U_x (genişletilmiş belirsizlik) birimsizdir. Herhangi bir sonuç (X) rapor edilirken sonuç= $X \pm (U_x).$ şeklinde rapor edilir. Böylece önceden yöntem için hesaplanmış birimsiz (rölatif; ortalamaya oranlı) genişletilmiş belirsizlik, X sonucu ile çarpılarak o sonuca ait genişletilmiş belirsizlik bulunmuş olur (Güngör, 2008).

2.8. Kimyasal Ölçümler

Kimyasal ölçümün ana amacı ölçüm sonucuna dayanarak karar oluşturmaktır. Bu kararı verirken bir ürünün belli standartlara, belli kalite kriterlerine uygunluğu, üretim prosesinin kontrolü, kanuni kararlar için kriterler, ürünlerin ticari olarak değerlendirilmesi, sınıflanması gibi unsurlar dikkate alınır. Kimyasal ölçümün

sonucu güvenilir, doğru, tekrarlanabilir, belirlenen amaca uygun kalitede, ulusal ve uluslararası boyutta karşılaştırılabilir olmalıdır (Akdağ, 2004).

Güvenilir analiz için, standart deney prosedürü, uluslararası geliştirilmiş standart metotlar (ASTM, ISO, EPA, AOAC), cihazların kalibrasyonu, cihazların performans testleri (qualification, validation), metot validasyonu, laboratuvar akreditasyonu (EN 45001, ISO 25, ISO 17025), yeterlilik testleri, kimyasal metroloji gibi yöntem ve araçlar kullanılır (Akdağ, 2004).

2.9. Gıdalarda Protein Analizi

Bitkisel ve hayvansal tüm gıdalar az veya çok miktarda protein ihtiva ettiği için gıda analizlerinde protein analizleri önemli bir yer tutar. Gıda içerisinde azot ihtiva eden bileşikler, genellikle protein olarak bilinir, bu nedenle protein tayininde gıda içerisindeki mevcut azot miktarının tayinine dayanır. Genellikle azot miktarı ile belirlenen protein oranı ham protein olarak adlandırılır (Yetim ve Kesmen, 2009).

Gıdalarda,

- ✓ Gıda maddesinin mevcut kalite standartlarına uygunluğunun belirlenmesi
- ✓ Gıda maddesinin besleme değerinin belirlenmesi (Gıdaların beslenme değeri toplam ham protein miktarının haricinde diğer bazı kalite indeksleri ile de belirlenmektedir)
- ✓ Bir gıda maddesinin genel bileşiminin tespit edilmesi
- ✓ Gıda içerisindeki protein çeşitleri veya bunların yapısal özelliklerinin belirlenmesi

- ✓ Herhangi bir işleme tekniğinin proteinler üzerindeki etkisini belirlenmesi
- ✓ Proteinlerin bazı teknolojik özelliklerinin belirlenmesi
- ✓ Proteinlerin bazı fonksiyonel özelliklerini belirlenmesi (Emülsiyon stabilitesi, emülsiyon kapasitesi, su ve yağ bağlama kapasitesi, köpük oluşturma, jel kuvveti, çözünürlük gibi kalite özellikleri) gibi çeşitli amaçlarla protein tayini yapılmaktadır (Yetim ve Kesmen, 2009).

Protein içerisindeki azotu esas alarak tayin işlemi gerçekleştiren en önemli ve en sağlıklı toplam azot ve ham protein tayin metodu kjeldahl metodudur. Bu yöntem, 1883 yılında Danimarkalı bir bilim adamı olan Kjeldahl tarafından tarif edilmiş ve günümüze kadar bir çok modifikasyona maruz kalmış bir protein tayin metodudur (Anonim, 1999b).

Kjeldahl yöntemin temel amacı gıdalardaki serbest azotun amonyum iyonuna çevrilmesidir. Bunun için örnek önce derişik sülfürik asit ile yüksek sıcaklıkta parçalanır. Karbonlu maddeler okside olarak karbondioksite, hidrojenler suya, hidrojene bağlı azot amonyum sülfat haline dönüşür. Elde edilen çözelti derişik sodyum hidroksit çözeltisi ile distile edilir. Serbest hale geçen amonyak bir asit ile çözeltiye bağlanır. Oluşan bu zayıf baz, ayarlı bir asit çözeltisi ile titre edilir (MEB, 2007a).

Katalizörlerin genel fonksiyonları;

- Yanma sırasında arzu edilen kimyasal reaksiyonları hızlandırırlar.

- Sulfirik asit'in (H_2SO_4) kaynama noktasını yükseltirler. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklara ulaşılır ve kısa sürede reaksiyon gerçekleştirilir. (Özellikle potasyum sülfat (K_2SO_4) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4)).
- Organik bileşiklerin oksidasyonunu hızlandırırlar (Yetim ve Kesmen, 2009).

2.10. Gıdalarda Nem Tayini

Tüm bitkisel ve hayvansal gıdalarda az veya çok bir miktar su bulunur. Gıdalarda nem ve kuru madde gıdanın kalitesini belirleyen önemli faktörlerdendir. Nem, kurutularak işlenen ve ambalajlanan gıda maddelerinin işleme öncesi ve işlendikten sonra raf ömrünü, depolama koşullarını belirlemede kalite ölçütüdür. Mikrobiyolojik, enzimatik ve oksidasyon olayları gıdanın su miktarı ile yakından ilgili olduğu için gıdanın raf ömrü yani stabilitesi su oranından önemli derecede etkilenir (MEB, 2007b).

Gıdalarda bulunabilecek maksimum nem miktarı standart ve tüzüklerle sınırlandırılmıştır. Bu sınırlamada en önemli etkenler şöyle sıralanabilir (MEB, 2007b).

- ✓ Su miktarı belirli bir düzeyin üzerine çıktığında mikroorganizma aktivitesi artar.
- ✓ Nem miktarı düşük olan tahıllar ve kuru baklagillerde nem oranı arttıkça küf, kızılaşma, filizlenme, zararlı böcekler, toksinler vb istenmeyen durumlar ortaya çıkar.

- ✓ Su miktarı arttıkça gıdalarda nanenzimatik (enzimatik olmayan) esmerleşme reaksiyonları (maillard reaksiyonları) ortaya çıkar.
- ✓ Üretici ham madde alırken fazla su satın almak istemez. Aynı durum tüketici için de geçerlidir.
- ✓ Gıdaların optimum düzeyde işlenmesi için nem miktarı önemlidir. Örneğin; tahılların öğütülmesi, hamurun homojen biçimde karışması, dokusal açıdan kaliteli ve dayanıklı, ekmek, makarna üretilmesi için su miktarı çok önemlidir
- ✓ Tuz, şeker, süt tozu, kakao gibi toz haldeki gıdalarda nem artışı topaklaşmaya neden olur.
- ✓ Gıda işlemenin çeşitli aşamalarında konsantrasyon ve kıvam kontrolünün en basit yolu su miktarının bilinmesidir.
- ✓ Gıdaların besleyici değerinin tayininde sonuçların standart şeklinde açıklanması için sonuçlar çoğunlukla kuru madde üzerinden verilir.

Gıdalarda nem miktarı, genelde etüvde kurutma yöntemi ile yapılmaktadır. Belli bir sıcaklık altında örnekteki suyun uçurulması ve ağırlık kaybından nem miktarının bulunması ilkesine dayanır. Örnekteki nem uçurulduktan sonra geriye kalan kurumadde dir. Nem ile kurumadde arasında $\% \text{ Nem} = 100 - \% \text{ kuru madde}$ bağıntısı vardır (Anonim, 2012).

BÖLÜM 3

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Amerikan Klinik Kimya Birliği (AACC) tarafından yayımlanan AACC 46-12 (Crude Protein- Kjeldahl Method, Boric Asit Modification) protein analiz metodunu ve TS EN ISO 712 tahıl ve tahıl ürünleri-Rutubet muhtevası tayini- Referans yöntem (Cereals and cereal products - Determination of moisture content -Reference method) analiz metotlarının laboratuvarında geçerli kılınması amacıyla Samsun Ticaret Borsası Özel Gıda Kontrol Laboratuvarından temin edilen buğday, soya, mısır, ay çekirdeği, fındık numuneleri ve FAPAS'tan temin edilen sertifikalı referans numunesi (2013 yılına ait 02453 nolu cereal FAPAS numunesi) bu çalışmada materyal olarak kullanılmıştır.

3.1.1. Protein analizi için gerekli kimyasallar ve alet ekipmanlar

Sülfirik Asit (H_2SO_4)	: $d=1.84\text{ g/cm}^3$
Hidrojen Klorür (HCl)	: 0.1 N HCl (Merck derişimi tam olarak ayarlanmış volumetrik çözelti kullanıldı)

Sodyum Hidroksit(NaOH) : 400 g pelet NaOH saf su ile eritilerek, soğutulup litreye tamamlanır.

Borik asit (H_3BO_3) : % 3-4, 40 g borik asit 1 L'ye tamamlanır.

İndikatör : 2 g metil kırmızısı ile 1 g metilen mavisi % 95'lik (v/v) etil alkolde çözülür ve 1 L'ye tamamlanır. pH 5.4'te renk dönüşümü olur. Kahverengi şişede, karanlık ve serin yerde saklanmalıdır.

Katalizör karışımı, 1:10 Bakır sülfat ($CuSO_4$): Potasyum sülfat (K_2SO_4) karışımıyla oluşturulmuştur.

Protein analizinde protein destilasyon cihazı (GERHARDT marka), numune yakma cihazı (GERHARDT marka), Scrubber (GERHARDT marka), yakma tüpü, pipet, büret, erlen, 0.01 g hassasiyette terazi (METTLER TOLEDO marka) kullanılmıştır.

3.1.2. Nem tayini için gerekli kimyasallar ve alet ekipmanlar

Nem tayininde etüv (NÜVE marka), desikatör, nem kabı, 0.1 mg hassasiyette terazi (METTLER TOLEDO) kullanılmıştır.

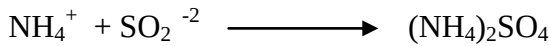
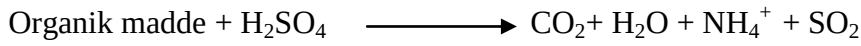
3.2. Yöntem

3.2.1. Protein analiz yöntemi

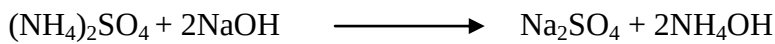
Amerikan Klinik Kimya Birliği tarafından yayınlanan AACC 46-12 ham protein analiz metodunun (Crude Protein- Kjeldahl Method, Boric Asit Modification) laboratuvarda geçerli kılınması için çalışmalar yapılmıştır.

Kjeldahl metodunda organik maddedeki azot yakılarak inorganik madde haline dönüştürülür, daha sonra damıtarak titrasyonla azot miktarı tespit edilir. Kjeldahl metodu yakma, distilasyon, titrasyon olmak üzere 3 temel bölümden oluşmaktadır (Yardım, 2009).

1.Yakma: Numunenin derişik (d:1.83 – 1.84) sülfürik asitle tahrip edilmesidir. İşlem sırasında amonyum sülfat ((NH₄)₂SO₄), su (H₂O), karbondioksit (CO₂) ve kükürtdioksit (SO₂) gibi ürünler oluşur (Yetim ve Kesmen, 2009).

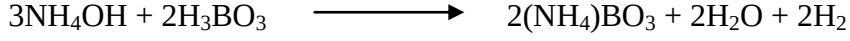


2.Damıtma: Amonyak (NH₃) sodyum hidroksit (NaOH) yardımıyla serbest hale getirilir ve damıtılarak borik asitte tutulur (Yetim ve Kesmen, 2009).

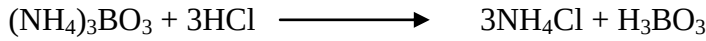


Yakma aşamasında oluşan amonyum sülfat üzerine sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilirse sodyum (Na) sülfatı (SO₄) bağlar ve NH₄SO₄ oluşur. Ortamdaki amonyum (NH₄), amonyum hidroksit e (NH₄OH) dönüşür.

Damıtma aşamasında NH_4OH su buharı ile uçarak soğutucuda yoğunlaşır ve erlendeki borik asitle reaksiyona girerek amonyum borat $((\text{NH}_4)\text{BO}_3)$ oluşur (Yetim ve Kesmen, 2009).



3.Titrasyon: Damıtma aşamasında oluşan amonyum borat, hidrojen klorür (HCl) ile titre edilirse amonyum borattaki amonyum, klorür ile tuz oluşturur. Yani klorür amonyum borattaki amonyumu ayrıştırır ve kendisi birleşir (Yetim ve Kesmen, 2009).



Ham Protein Analiz Metodu (Crude Protein- Kjeldahl Method, Boric Asit Modification; (AACC, 1999)

Nihai örnekten 1 g tartılır. Yakma tüpüne koyulur. Katalizör ve 25 mL %95-98'lik sülfürik asit eklenir. Solüsyonun rengi berrak açık yeşilimsi hal alıncaya kadar yaktıktan sonra 30 dk daha yakılır. Tüp yakma ünitesinden alınır ve kristalleşmesine izin vermeden soğutulur.

50 mL borik asit-metilen mavisi ve metilen kırmızısı içeren 300 mL' lik şişeye ya da erleni kondenser tüpün altına, kondenser tüpünün ağzı solüsyonun yüzeyinin altına dalmış olacak şekilde yerleştirilir. Şişeye soğutmak için 250-300 mL musluk suyu ve daha önceden eklenmemişse sıçrama önleyici madde eklenir. 50 mL konsantre %45'lik NaOH ilave edilir, kondensere bağlanır. Tüm amonyak destile

edilene kadar kaynatılır ve sonra kondenser tüpü tamamen suyunu çeksin diye toplama kabı tezgâha koyulur.

Destilatı 0.1 mL dereceli büret kullanarak standart 0.1 N HCl ile nötralize etmek için titre edilir. Kullanılan asit direkt büretten mL olarak okunur.

Örnek hariç tüm içerikleri kullanarak boş analiz (kör) yapılır. Boş analizdeki okunulan mL değerini esas analizdeki mL değerinden çıkararak değeri düzeltilir.

% Azot hesabı için aşağıdaki aşıtlık kullanılır;

$$\% \text{ Azot} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times F \times 0,014007 \times 100}{M \times (100 - R)}$$

Kuru Maddede % Protein = % Azot x ÇF

V_1 = Kör için HCl sarfıyatı (ml)

V_2 = Numune için HCl sarfıyatı (ml)

N = HCl'in normalitesi

F = HCl faktörü

R = Numunedeki rutubet miktarı

ÇF= Numunenin protein çevirme faktörü (Tablo 3.1)

1 N, 1 L azot çözeltisinde 14 g azot varsa, bunun 1 mL'sinde 0.014 azot vardır. Formüldeki 0.014 rakamı buradan gelmektedir.

Tablo 3.1. Bazı maddelerin çevrim faktörleri (Watt ve Merril, 1963).

Tahıllar		Buğday		Baklagiller		Fındık ve Sert Kabuklular		Hayvansal Orijinli		Tohumlar	
Arpa	5.83	Tüm Çekirdek	5.83	Fasulye	6.25	Badem	5.18	Et ve Et Ür.	6.25	Pamuk	5.30
Mısır	6.25	Kepek	6.31	Soya Fasulyesi	5.71	Kestane	5.30	Süt ve Süt Ürünleri	6.38	Keten	5.30
Sarı	5.83	Embriyo	5.80	Kadife Fas.	6.25	Hindistan Cevizi	5.30	Yumurta	6.25	Kenevir	5.30
Yulaf	5.83	Endosperm	5.70	Diğer Ürünler	6.25	Fındık	5.30	Jelatin	5.55	Balkabağı	5.30
Pirinç	5.95					Yer Fıst.	5.30	Balık Ürünleri	6.25	Susam	5.30
Çavdar	5.83					Antep Fıstığı	5.30			Ayçiçeği	5.30
Kocadarı	6.25					Ceviz	5.30				

3.2.2. Nem tayin yöntemi

Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından yayınlanan TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri-Rutubet muhtevası tayini- Referans yönteminin laboratuvarında geçerli kılınması için çalışmalar yapılmıştır.

Tahıl ve tahıl ürünleri-Rutubet muhtevası tayini- Referans yöntem; (TS EN ISO, 2012b)

0.001 g hassasiyetle 5 ± 1 g arası tartılan örnek (a) standart sıcaklığa kadar ($130\pm 3^{\circ}\text{C}$) ısıtılmış fırın içerisine yerleştirilir. Darası alınmış kabın (b) kapağı kaldırılır ve standart sıcaklıkta ($130\pm 3^{\circ}\text{C}$) yaklaşık olarak 4 saat tutulur.

Kap, kapağı ile birlikte desikatöre alınır, oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 0,001 g hassasiyetle tartılır(c). Nemi % 0.1 hassasiyetle rapor edilir ve % nem hesabı için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$\% \text{ Rutubet} = ((c-b)/a) \times 100$$

3.2.3 Validasyon-verifikasyon parametreleri ve aşamalarının belirlenmesi

Yapılan metot validasyon ve verifikasyon çalışmasında öncelikle metot validasyon-verifikasyon parametreleri, ardından validasyon ve verifikasyon aşamaları belirlenmiştir.

3.2.3.1. Protein analizi metot validasyon parametreleri

AACC 46-12 ham protein analiz metodunun (Crude Protein- Kjeldahl Method, Boric Acid Modification) validasyon çalışması aşağıdaki parametreler göz önüne alınarak yapılmıştır.

- Doğrusallık (Lineerlik)
- LOD (Tespit Limiti) ve LOQ (Teşhis Limiti)
- Kesinlik
 - Tekraredilebilirlik
 - Tekrar Üretilirlik
- Geri Alma (Recovery)
- Doğruluk (Gerçeklik)
 - Bias

3.2.3.2. Protein analizi metod validasyon aşamaları

AACC 46-12 ham protein analiz metodunun laboratuvarında geçerli kılınması (validasyon çalışması) için aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

1. Numunelerin seçimi; metot tahıl ve tahıl ürünlerine uygulanabildiği için buğday, soya, mısır numuneleri ve bunların yanında ay çekirdeği, fındık numuneleri tercih edilmiştir. Doğruluk çalışması için FAPAS'tan temin edilen sertifikalı referans materyal (2013 yılına ait 02453 nolu cereal FAPAS numunesi) kullanılmıştır.

2. Metot validasyon parametrelerinin belirlenmesi; metot validasyon parametreleri doğrusallık (Lineerlik), LOD (Decision limit = Limit of detection-Tespit Limiti), LOQ (Limit of quantification-Limit of determination-Teşhis Limiti), kesinlik (tekraredilebilirlik, tekrarüretilebilirlik), geri alma (recovery), doğruluk (accuracy) olarak belirlenmiştir.

3. Doğrusallık (Lineerlik) çalışması; 6 farklı konsatrasyonda sakaroz.amonyum klorür karışımı oluşturulmuş ve bu karışımlar ile 2 paralelli olarak AACC 46-12 ham protein analiz metodu kullanılarak çalışılmıştır. Elde edilen veriler linear regresyon analizi yapılarak korelasyon katsayısı belirlenmiştir.

4. Tespit limiti (LOD) ve teşhis limiti (LOQ); FAPAS numunesinde 10 tekrarlı çalışma yapılmış, standart sapma hesaplanmış ve standart sapmanın 3 katı tespit limiti olarak, tespit limitinin 3 katı ise tayin limiti olarak tespit edilmiştir.

5. Kesinlik; Tekrarlanabilirlik koşulları altında (aynı numune, aynı uygulayıcı, aynı cihaz, aynı laboratuvar, kısa zaman aralıklarıyla) 4 analist her bir numune için 10 tekrarlı çalışmış, elde edilen veri setinden uç 2 değer çıkartılmıştır ve veri seti uygun hale getirilmiştir. Tekrarlanabilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu derişime bağlı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır. Veri setlerinde grup içi aykırı değerlerin tespiti için Grubb testi uygulanırken, gruplar arası aykırı değerlerin tespiti için ANOVA-Tek Etken (Varyans Analizi) testi uygulanmıştır.

Tekrar üretilirlik (günlerarası tekrarlanabilirlik) için her bir analist aynı gün, aynı numuneyi aynı cihaz ve aynı metotla 2 tekrarlı olarak 6 farklı gün

alışmıştır. Elde edilen verilerin roletif standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Tekrar retebilirlik şartları altında elde edilen rolatif standart sapma değerlerinin uygunluğu derişime bağlı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır.

6. Geri alma; Geri alma çalışması için 6 farklı konsantrasyonda sakkaroz.amonyum klorür 2 tekrarlı olarak çalışılmıştır. Analiz sonucu hesaplanan azot miktarları ile geri alma oranları hesaplanmıştır. Geri alma sonuçları 4.31 nolu derişime bağlı geri kazanım oranları tablosundaki değerler ile karşılaştırılmıştır.

7.Doğruluk; FAPAS tahıl sertifikalı referans materyali (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numunesi) kullanılarak AACC 46-12 ham protein analiz metodu ile 10 tekrarlı analiz yapılmıştır ve ortalaması alınmıştır. Bulunan değerle gerçek değer arasında önemli bir farkın olup olmadığını tespit etmek için t testi uygulanmıştır.

8. Belirsizlik hesaplamaları; Uygulanan analiz metodunun belirsizlik bileşenleri, örnek tartımından gelen belirsizlik, hacimden gelen belirsizlik, kesinlikten gelen belirsizlik, doğruluktan gelen belirsizlik olarak belirlenmiştir. Standart, birleştirilmiş ve genişletilmiş belirsizlikler hesaplanmıştır (%95 güven aralığında).

9. Belirsizliğin raporlanması; Sonuçların raporlanması sonuç = $x \pm (U_x).x$ şeklinde yapılmıştır (U_x ; genişletilmiş belirsizlik, x ; ölçüm sonucu).

3.2.3.3. Rutubet analizi metot verifikasyon parametreleri

TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası (Cereals and cereal products - Determination of moisture content -Reference method) analiz metodunun verifikasyon çalışması, aşağıdaki parametreler göz önüne alınarak yapılmıştır.

- Kesinlik
 - Tekraredilebilirlik
 - Tekrar üretilebilirlik
- Doğruluk (Gerçeklik)
 - Bias

3.2.3.4. Rutubet analizi metot verifikasyon aşamaları

TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası (Cereals and cereal products - Determination of moisture content -Reference method) analiz metodunun laboratuvarda doğrulanması (verifikasyon çalışması) için aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

1. Numunelerin seçimi; metot tahıl ve tahıl ürünlerine uygulanabildiği için buğday, soya, mısır, ay çekirdeği ve FAPAS'tan temin edilen sertifikalı referans madde (2013 yılına ait 02453 nolu cereal FAPAS numunesi) numuneleri tercih edilmiştir.

2. Metot verifikasyon parametrelerinin belirlenmesi; metot verifikasyon parametreleri kesinlik (tekraredilebilirlik, tekrarüretilebilirlik) doğruluk (bias) olarak belirlenmiştir.

3. Kesinlik; Tekrarlanabilirlik koşulları altında (aynı numune, aynı uygulayıcı, aynı cihaz, aynı laboratuvar, kısa zaman aralıklarıyla) 3 analist tarafından her bir numune için 8 tekrarlı çalışma yapılmış ve aykırı 2 değer çıkarılarak veri seti uygun hale getirilmiştir. Tekrarlanabilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır. Veri setlerinde grup içi aykırı değerlerin tespiti için Grubb testi uygulanırken, gruplar arası aykırı değerlerin tespiti için ANOVA- Tek Etken testi uygulanmıştır.

Tekrar üretilebilirlik (günlerarası tekrarlanabilirlik) için her bir analist aynı gün, aynı numuneyi aynı cihaz ve aynı metotla 6 farklı gün çalışmıştır. Elde edilen verilerin rölatif standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Tekrarüretilebilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır.

4. Doğruluk; FAPAS sertifikalı referans materyali (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numunesi) kullanılarak TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası analiz metodu ile 10 tekrarlı analiz yapılmıştır. Bulunan değerle gerçek değer arasında önemli bir farkın olup olmadığını tespit etmek için t-testi uygulanmıştır.

5. Ölçüm Belirsizliği Hesaplamaları; Uygulanan analiz metodunun belirsizlik bileşenleri örnek tartımından gelen belirsizlik, kesinlikten gelen belirsizlik,

doğruluktan gelen belirsizlik olarak belirlenmiştir. Standart, birleştirilmiş ve genişletilmiş belirsizlikler hesaplanmıştır. (%95 güven aralığında)

6. Belirsizliğin Raporlanması; Sonuçların raporlanması sonuç = $x \pm (U_x) \cdot x$ şeklinde yapılmıştır (U_x ; genişletilmiş belirsizlik, x ; ölçüm sonucu).

BÖLÜM 4

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Protein Analizi Metot Validasyon Çalışmaları

4.1.1. Doğrusallık (Lineerlik)

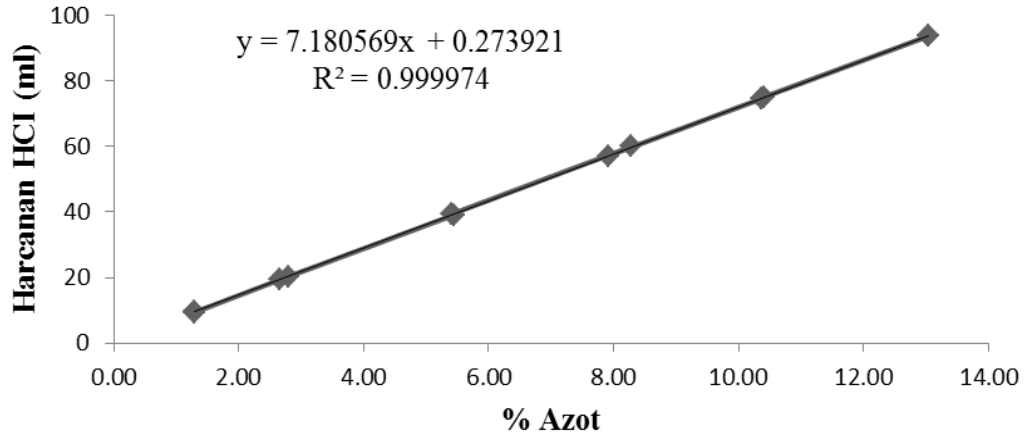
Bu parametreyi elde etmek için 6 farklı konsatrasyonda sakaroz.amonyum klorür karışımı oluşturuldu ve bu karışımlar ile 2 tekrarlı olarak AACC 46-12 ham protein analiz metodu kullanılarak çalışılmıştır (Tablo 4.1). Çalışmanın doğrusal olup olmadığını tespit etmek için linear regresyon analizi yapılarak korelasyon katsayısı belirlenmiştir. Regresyon istatistikleri Microsoft Excel’de regresyon analizi yapılarak elde edilmiştir (Tablo 4.2) (Şekil 4.1).

Tablo 4.1. Farklı konsantrasyonlarda sakkaroz.amonyum klorür karışımlarının azot miktarları.

Konsantrasyon	Sakkaroz (g)	İlave edilen NH ₄ Cl (g)	Toplam (g)	Harcanan HCl (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)
1. Konsantrasyon	0.9565	0.0501	1.0066	9.4	0.2	1.29
	0.9545	0.0510	1.0055	9.5	0.2	1.30
2. Konsantrasyon	0.9080	0.1080	1.0160	20.4	0.2	2.80
	0.9130	0.1016	1.0146	19.4	0.2	2.66
3. Konsantrasyon	0.8036	0.2038	1.0074	39.2	0.2	5.45
	0.8102	0.2092	1.0194	39.4	0.2	5.41
4. Konsantrasyon	0.7092	0.3070	1.0162	60	0.2	8.28
	0.7086	0.3052	1.0138	57.2	0.2	7.91
5. Konsantrasyon	0.6048	0.4060	1.0108	75	0.2	10.42
	0.6120	0.4016	1.0136	74.8	0.2	10.36
6. Konsantrasyon	0.5046	0.5052	1.0098	93.8	0.2	13.05
	0.5054	0.5046	1.0100	93.8	0.2	13.04

Tablo 4.2. Regresyon istatistikleri

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0.999987
R²	0.999974
Ayarlı R ²	0.999971
Standart Hata	0.166496
Gözlem	12



Şekil 4.1. Harcanan HCl karşılık gelen % azot regresyon grafiği

Korelasyon katsayısı 0.999974 >0.99 olduğu için oluşturulan grafik doğrusaldır şeklinde yorumlanmıştır.

4.1.2. Tespit limiti (LOD) ve teşhis limiti (LOQ)

Tespit limiti ve teşhis limitini belirlenmesinde sertifikalı referans madde kullanılmıştır. 2013 yılına ait 02453 nolu cereal FAPAS sertifikalı referans materyalinde AACC 46-12 ham protein analiz metodu ile 10 tekrarlı çalışma yapılmış ve % azot miktarları belirlenmiştir. Analiz sonuçlarının standart sapmaları hesaplanmıştır. Standart sapmanın 3 katı tespit limiti olarak, tespit limitinin 3 katı ise tayin limiti olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3. FAPAS numunesi azot miktarı analiz sonuçları ve LOD, LOQ hesaplamaları.

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör (mL)	Azot (N) miktarı (%)
1	0.50	4.11	0.20	1.10
2	0.49	4.15	0.20	1.13
3	0.51	4.20	0.20	1.10
4	0.50	4.16	0.20	1.11
5	0.49	4.15	0.20	1.13
6	0.50	4.18	0.20	1.12
7	0.50	4.23	0.20	1.13
8	0.48	4.10	0.20	1.14
9	0.52	4.27	0.20	1.10
10	0.52	4.41	0.20	1.14
Toplam Ortalama				1.12
Toplam Standart Sapma				0.017
LOD (3*SS)				0.05
LOQ (3*LOD)				0.15

FAPAS numunesinde yapılan çalışma sonucu tespit limiti (LOD) 0.05 g/100 g , tayin limiti (LOQ) 0.15 g /100 g olarak bulunmuştur.

4.1.3. Kesinlik

4.1.3.1. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik için 1. analist (Faruk ÜNYELİ), 2. analist (Gani AKGÜL), 3. analist (Asena PERÇİN) ve 4. analist (Elif Mercan ÜNYELİ) buğday, soya, mısır, ayçekirdeği, fındık numuneleri ve sertifikalı referans materyalinde (2013 yılına ait

02453 nolu FAPAS cereal numunesi) AACC 46-12 ham protein analiz metodu ile 10 tekrarlı çalışma yapılmıştır. Elde edilen verilerin ortalama, standart sapma ve rölatif standart sapması hesaplanmıştır (Tablo 4.4-4.5-4.6-4.7-4.8-4.9-4.10-4.11-4.12-4.13-4.14-4.15). Tekrarlanabilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma (RSD) değerlerinin (Tablo 4.16) uygunluğu 4.17 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçlarında aykırı değerlerin belirlenmesi için grup içi verilere Grubb testi, gruplar arasında sapma olup olmadığını belirlemek için ANOVA testi uygulanmıştır.

Grup içi verilerin aykırılığının belirlenmesi için Grubb testi formülleri kullanılmıştır. EK-B deki Grubb değerler tablosundan kritik Grubb değeri belirlenmiş ve elde edilen Grubb değeri ile karşılaştırılmıştır. Hesaplanan Grubb üst ve Grubb alt değeri Grubb ölçütü değerinden küçükse verilerde aykırılık tespit edilmedi şeklinde yorumlanmıştır. Grubb değeri kritik grubb değerinden büyükse veri setindeki ortalamaya en uzak veriler (aykırı değerler) çıkartılarak veri seti uygun hale getirilmiştir.

Aynı numunede dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarının yani gruplar arası sapan değerlerin tespiti Microsoft Excel programında bulunan ANOVA-Tek Etken testi ile değerlendirilmiştir. Hesaplanan F değeri F ölçütü değerinden küçükse gruplar arasında sapma yoktur veri setleri uygundur şeklinde yorumlanmıştır (Tablo 4.5- 4.7-4.9-4.11-4.13-4.15).

Tablo 4.4. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist buğday numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist

Numune: **Buğday**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
2	0.53	9.1	0.2	2.36	13.47
3	0.54	9.3	0.2	2.37	13.52
4	0.50	8.5	0.2	2.34	13.32
5	0.53	9.2	0.2	2.39	13.62
6	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
7	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
8	0.49	8.4	0.2	2.36	13.43
Ortalama					13.51
Std. sapma					0.107
Maksimum değer					13.64
Minumum değer					13.32
Grubb üst					1.18
Grubb alt					1.83
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

2. analist

Numune: **Buğday**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1	0.53	8.9	0.2	2.31	13.17
2	0.53	9.1	0.2	2.36	13.47
3	0.49	8.5	0.2	2.38	13.59
4	0.53	9.0	0.2	2.34	13.32
5	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
6	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
7	0.48	8.3	0.2	2.38	13.54
8	0.52	8.9	0.2	2.35	13.42
Ortalama					13.46
Std. sapma					0.153
Maksimum değer					13.64
Minumum değer					13.17
Grubb üst					1.16
Grubb alt					1.89
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

3. analistNumune: **Buğday**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1	0.51	8.7	0.2	2.35	13.37
2	0.54	9.2	0.2	2.35	13.37
3	0.53	9.0	0.2	2.34	13.32
4	0.49	8.5	0.2	2.38	13.59
5	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
6	0.52	9.1	0.2	2.41	13.73
7	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
8	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
Ortalama					13.52
Std. sapma					0.152
Maksimum değer					13.73
Minumum değer					13.32
Grubb üst					1.37
Grubb alt					1.34
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

4. analistNumune: **Buğday**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
2	0.53	9.1	0.2	2.36	13.47
3	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
4	0.49	8.5	0.2	2.38	13.59
5	0.51	8.9	0.2	2.40	13.69
6	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
7	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
8	0.52	8.9	0.2	2.35	13.42
Ortalama					13.56
Std. sapma					0.086
Maksimum değer					13.69
Minumum değer					13.42
Grubb üst					1.52
Grubb alt					1.55
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

Dört analist tarafından 10 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Buğday numunesinde dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA-Tek Etken (Varyans Analizi) testi uygulanmıştır.

Tablo 4.5. Buğday numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>
1.analist	8	108.10408	13.51301	0.01140
2.analist	8	107.68100	13.46013	0.02356
3.analist	8	108.19077	13.52385	0.02308
4.analist	8	108.44379	13.55547	0.00737

ANOVA

<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	0.03774	3	0.01258	0.76941	0.52085	2.94669
Gruplar İçinde	0.45779	28	0.01635			
Toplam	0.49553	31				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($0.76941 < 2.94669$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4.6. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist soya numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist

Numune. Soya

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1	0.49	20.5	0.2	5.83	33.30
2	0.48	20.1	0.2	5.84	33.32
3	0.49	20.5	0.2	5.83	33.30
4	0.49	20.9	0.2	5.95	33.95
5	0.51	21.5	0.2	5.88	33.57
6	0.50	21.0	0.2	5.86	33.43
7	0.52	21.3	0.2	5.71	32.61
8	0.51	21.4	0.2	5.85	33.41
Ortalama					33.36
Std. sapma					0.372
Maksimum değer					33.95
Minumum değer					32.61
Grubb üst					1.59
Grubb alt					2.01
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

2. analist

Numune: Soya

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.71)
1	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
2	0.52	21.6	0.2	5.79	33.07
3	0.52	21.8	0.2	5.85	33.38
4	0.50	21.0	0.2	5.86	33.43
5	0.51	21.4	0.2	5.85	33.41
6	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
7	0.51	21.3	0.2	5.82	33.25
8	0.50	21.0	0.2	5.86	33.43
Ortalama					33.32
Std. sapma					0.124
Maksimum değer					33.43
Minumum değer					33.07
Grubb üst					0.95
Grubb alt					1.95
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

3. analistNumune: **Soya**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.71)
1	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
2	0.51	21.3	0.2	5.82	33.25
3	0.52	21.8	0.2	5.85	33.38
4	0.50	21.0	0.2	5.86	33.43
5	0.49	20.2	0.2	5.74	32.80
6	0.53	21.9	0.2	5.76	32.91
7	0.49	20.5	0.2	5.83	33.30
8	0.52	21.8	0.2	5.85	33.38
Ortalama					33.22
Std. sapma					0.233
Maksimum değer					33.43
Minumum değer					32.80
Grubb üst					0.93
Grubb alt					1.77
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

4. analistNumune: **Soya**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.71)
1	0.51	21.1	0.2	5.77	32.94
2	0.51	21.3	0.2	5.82	33.25
3	0.52	21.9	0.2	5.87	33.54
4	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
5	0.48	20.1	0.2	5.84	33.32
6	0.53	21.9	0.2	5.76	32.91
7	0.50	20.7	0.2	5.77	32.95
8	0.51	21.4	0.2	5.85	33.41
Ortalama					33.20
Std. sapma					0.239
Maksimum değer					33.54
Minumum değer					32.91
Grubb üst					1.43
Grubb alt					1.22
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

Dört analist tarafından 10 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Soya numunesinde dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA-Tek Etken (Varyans Analizi) testi uygulanmıştır.

Tablo 4.7. Soya numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
1. analist	8	108.10408	13.51301	0.01140
2. analist	8	107.68100	13.46013	0.02356
3. analist	8	108.19077	13.52385	0.02308
4. analist	8	108.44379	13.55547	0.00737

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0.03774	3	0.01258	0.76941	0.52085	2.94669
Gruplar İçinde	0.45779	28	0.01635			
Toplam	0.49553	31				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($0.73789 < 2.94669$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4.8. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist ayçekirdeği numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist

Numune: Ayçekirdeği

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1	0.49	9.1	0.2	2.56	13.55
2	0.51	9.6	0.2	2.59	13.75
3	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
4	0.48	9.0	0.2	2.58	13.68
5	0.52	9.6	0.2	2.54	13.49
6	0.48	9.0	0.2	2.58	13.68
7	0.54	9.8	0.2	2.50	13.26
8	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
Ortalama					13.53
Std. sapma					0.166
Maksimum değer					13.75
Minumum değer					13.26
Grubb üst					1.33
Grubb alt					1.61
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

2. analist

Numune: Ayçekirdeği

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1	0.52	9.7	0.2	2.57	13.63
2	0.54	10.0	0.2	2.55	13.54
3	0.51	9.5	0.2	2.57	13.60
4	0.52	9.7	0.2	2.57	13.63
5	0.50	9.3	0.2	2.56	13.58
6	0.54	10.2	0.2	2.61	13.81
7	0.49	9.1	0.2	2.56	13.55
8	0.53	9.7	0.2	2.52	13.37
Ortalama					13.59
Std. sapma					0.123
Maksimum değer					13.81
Minumum değer					13.37
Grubb üst					1.84
Grubb alt					1.77
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

3. analistNumune: **Ayçekirdeği**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1	0.52	9.6	0.2	2.54	13.49
2	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
3	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
4	0.50	9.1	0.2	2.51	13.28
5	0.55	10.1	0.2	2.53	13.43
6	0.48	9.0	0.2	2.58	13.68
7	0.47	8.8	0.2	2.58	13.65
8	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
Ortalama					13.47
Std. sapma					0.134
Maksimum değer					13.68
Minumum değer					13.28
Grubb üst					1.56
Grubb alt					1.42
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

4. analistNumune: **Ayçekirdeği**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1	0.51	9.5	0.2	2.57	13.60
2	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
3	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
4	0.52	9.4	0.2	2.49	13.20
5	0.51	9.4	0.2	2.54	13.46
6	0.49	9.1	0.2	2.56	13.55
7	0.47	8.7	0.2	2.55	13.49
8	0.50	9.1	0.2	2.51	13.28
Ortalama					13.43
Std. sapma					0.134
Maksimum değer					13.60
Minumum değer					13.20
Grubb üst					1.32
Grubb alt					1.69
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

Dört analist tarafından 10 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Ayçekirdeği numunesinde dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA -Tek Etken (Varyans Analizi) testi uygulanmıştır.

Tablo 4.9. Ayçekirdeği numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
1. analist	8	108.22605	13.52826	0.02752
2. analist	8	108.71038	13.58880	0.01512
3. analist	8	107.74496	13.46812	0.01788
4. analist	8	107.40487	13.42561	0.01803

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0.12164	3	0.04055	2.06489	0.12754	2.94669
Gruplar İçinde	0.54981	28	0.01964			
Toplam	0.67145	31				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($2.06489 < 2.94669$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4.10. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist mısır numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist

Numune: **Mısır**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1	0.49	5.5	0.2	1.52	9.52
2	0.51	5.7	0.2	1.52	9.49
3	0.54	6.0	0.2	1.51	9.45
4	0.48	5.4	0.2	1.52	9.53
5	0.52	5.8	0.2	1.52	9.47
6	0.48	5.5	0.2	1.55	9.71
7	0.55	6.1	0.2	1.51	9.44
8	0.51	5.7	0.2	1.52	9.49
Ortalama					9.51
Std. sapma					0.087
Maksimum değer					9.71
Minumum değer					9.44
Grubb üst					2.31
Grubb alt					0.86
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

2. analist

Numune: **Mısır**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1	0.53	6.0	0.2	1.54	9.63
2	0.54	6.1	0.2	1.54	9.61
3	0.51	5.7	0.2	1.52	9.49
4	0.52	5.9	0.2	1.54	9.64
5	0.52	5.9	0.2	1.54	9.64
6	0.53	5.9	0.2	1.51	9.46
7	0.52	5.8	0.2	1.52	9.47
8	0.50	5.6	0.2	1.52	9.50
Ortalama					9.56
Std. sapma					0.082
Maksimum değer					9.64
Minumum değer					9.46
Grubb üst					1.06
Grubb alt					1.16
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

3. analist

Numune: Mısır

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1	0.51	5.7	0.2	1.52	9.49
2	0.52	5.9	0.2	1.54	9.64
3	0.54	6.1	0.2	1.54	9.61
4	0.49	5.5	0.2	1.52	9.52
5	0.50	5.6	0.2	1.52	9.50
6	0.53	6.0	0.2	1.54	9.63
7	0.51	5.8	0.2	1.55	9.66
8	0.54	6.2	0.2	1.56	9.77
Ortalama					9.60
Std. sapma					0.097
Maksimum değer					9.77
Minumum değer					9.49
Grubb üst					1.77
Grubb alt					1.18
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

4. analist

Numune: Mısır

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1	0.52	5.8	0.2	1.52	9.47
2	0.52	5.9	0.2	1.54	9.64
3	0.53	5.9	0.2	1.51	9.46
4	0.49	5.5	0.2	1.52	9.52
5	0.50	5.6	0.2	1.52	9.50
6	0.48	5.4	0.2	1.52	9.53
7	0.51	5.7	0.2	1.52	9.49
8	0.52	5.8	0.2	1.52	9.47
Ortalama					9.51
Std. sapma					0.058
Maksimum değer					9.64
Minumum değer					9.46
Grubb üst					2.27
Grubb alt					0.85
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

Dört analist tarafından 10 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Mısır numunesinde dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA-Tek Etken (Varyans Analizi) testi uygulanmıştır.

Tablo 4.11. Mısır numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
1. analist	8	76.09104	9.51138	0.00761
2. analist	8	76.44597	9.55575	0.00669
3. analist	8	76.81750	9.60219	0.00949
4. analist	8	76.08356	9.51045	0.00339

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0.04568	3	0.01523	2.24051	0.10553	2.94669
Gruplar İçinde	0.19030	28	0.00680			
Toplam	0.23598	31				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($2.24051 < 2.94669$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4.12. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist fındık numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist					
Numune: Fındık					
Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1	0.49	8.5	0.2	2.38	12.64
2	0.51	8.8	0.2	2.37	12.58
3	0.54	9.1	0.2	2.32	12.29
4	0.48	8.2	0.2	2.35	12.43
5	0.52	9.0	0.2	2.38	12.62
6	0.48	8.2	0.2	2.35	12.43
7	0.53	9.0	0.2	2.34	12.39
8	0.50	8.6	0.2	2.36	12.53
Ortalama					12.49
Std. sapma					0.122
Maksimum değer					12.64
Minumum değer					12.29
Grubb üst					1.20
Grubb alt					1.60
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun
2. analist					
Numune: Fındık					
Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1	0.50	8.7	0.2	2.39	12.68
2	0.52	8.8	0.2	2.33	12.34
3	0.52	9.0	0.2	2.38	12.62
4	0.49	8.4	0.2	2.36	12.48
5	0.51	8.9	0.2	2.40	12.73
6	0.53	9.1	0.2	2.36	12.53
7	0.49	8.5	0.2	2.38	12.64
8	0.52	8.9	0.2	2.35	12.48
Ortalama					12.56
Std. sapma					0.128
Maksimum değer					12.73
Minumum değer					12.34
Grubb üst					1.28
Grubb alt					1.75
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

3.analistNumune: **Fındık**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1	0.51	8.8	0.2	2.37	12.58
2	0.53	8.9	0.2	2.31	12.25
3	0.53	9.1	0.2	2.36	12.53
4	0.49	8.5	0.2	2.38	12.64
5	0.49	8.4	0.2	2.36	12.48
6	0.53	9.0	0.2	2.34	12.39
7	0.51	8.7	0.2	2.35	12.43
8	0.53	9.0	0.2	2.34	12.39
Ortalama					12.46
Std. sapma					0.124
Maksimum değer					12.64
Minumum değer					12.25
Grubb üst					1.42
Grubb alt					1.72
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

4.analistNumune: **Fındık**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1	0.52	8.9	0.2	2.35	12.48
2	0.53	9.0	0.2	2.34	12.39
3	0.53	9.1	0.2	2.36	12.53
4	0.48	8.3	0.2	2.38	12.59
5	0.49	8.4	0.2	2.36	12.48
6	0.52	8.9	0.2	2.35	12.48
7	0.51	8.7	0.2	2.35	12.43
8	0.54	9.3	0.2	2.37	12.57
Ortalama					12.49
Std. sapma					0.067
Maksimum değer					12.59
Minumum değer					12.39
Grubb üst					1.40
Grubb alt					1.60
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

Dört analist tarafından 10 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Mısır numunesinde dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA-Tek Etken testi uygulanmıştır.

Tablo 4.13. Fındık numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
1. analist	8	99.91898	12.48987	0.01493
2. analist	8	100.49627	12.56203	0.01640
3. analist	8	99.67638	12.45955	0.01542
4. analist	8	99.95090	12.49386	0.00454

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0.04494	3	0.01498	1.16825	0.33942	2.94669
Gruplar İçinde	0.35905	28	0.01282			
Toplam	0.40399	31				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($1.16825 < 2.94669$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4. 14. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist FAPAS

cereal numunesi protein analiz sonuçları.

1. analistNumune: **FAPAS**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein(%) (Faktör 6.25)
1	0.49	7.4	0.2	2.07	12.93
2	0.52	7.8	0.2	2.06	12.86
3	0.54	8.2	0.2	2.09	13.03
4	0.49	7.5	0.2	2.10	13.11
5	0.52	8.0	0.2	2.11	13.20
6	0.48	7.4	0.2	2.11	13.20
7	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
8	0.50	7.7	0.2	2.11	13.20
Ortalama					13.06
Std. sapma					0.137
Maksimum değer					13.20
Minumum değer					12.86
Grubb üst					1.02
Grubb alt					1.45
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

2. analistNumune: **FAPAS**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
2	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
3	0.53	8.0	0.2	2.07	12.95
4	0.49	7.5	0.2	2.10	13.11
5	0.49	7.4	0.2	2.07	12.93
6	0.48	7.3	0.2	2.08	13.01
7	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
8	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
Ortalama					13.00
Std. sapma					0.060
Maksimum değer					13.11
Minumum değer					12.93
Grubb üst					1.76
Grubb alt					1.22
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

3. analistNumune: **FAPAS**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
2	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
3	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
4	0.49	7.5	0.2	2.10	13.11
5	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
6	0.49	7.5	0.2	2.10	13.11
7	0.50	7.7	0.2	2.11	13.20
8	0.53	8.2	0.2	2.12	13.28
Ortalama					13.09
Std. sapma					0.110
Maksimum değer					13.28
Minumum değer					12.94
Grubb üst					1.75
Grubb alt					1.36
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

4. analistNumune: **FAPAS**

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1	0.52	7.8	0.2	2.06	12.86
2	0.53	7.9	0.2	2.04	12.78
3	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
4	0.48	7.4	0.2	2.11	13.20
5	0.53	8.0	0.2	2.07	12.95
6	0.51	7.8	0.2	2.10	13.11
7	0.50	7.7	0.2	2.11	13.20
8	0.53	8.0	0.2	2.07	12.95
Ortalama					13.01
Std. sapma					0.152
Maksimum değer					13.20
Minumum değer					12.78
Grubb üst					1.24
Grubb alt					1.48
Grubb ölçütü					2.13
Değerlendirme					uygun

Dört analist tarafından 10 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

FAPAS numunesinde dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA-Tek Etken testi uygulanmıştır.

Tablo 4.15. FAPAS numunesi protein analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
1.analist	8	104.44421	13.05553	0.01886
2.analist	8	103.99894	12.99987	0.00363
3.analist	8	104.68693	13.08587	0.01207
4.analist	8	104.04983	13.00623	0.02325

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0.04045	3	0.01348	0.93318	0.43771	2.94669
Gruplar İçinde	0.40461	28	0.01445			
Toplam	0.44506	31				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($0.93318 < 2.94669$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tekrarlanabilirlik sonucu elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu rölatif standart sapma değerlendirme tablosundaki değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.16. Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen % RSD değerleri.

		%RSD		%RSD		%RSD		%RSD		%RSD		%RSD
1. analist	Buğday	0.79	Soya	1.12	Ayçekirdeği	1.23	Mısır	0.37	Fındık	0.98	FAPAS	1.05
2. analist		1.14		0.37		0.90		0.86		1.02		0.46
3. analist		1.12		0.70		0.99		1.01		1.00		0.84
4. analist		0.63		0.72		1.00		0.01		0.54		1.17

Tablo 4.17. Derişime bağı kesinlik değerleri (aynı gün veya farklı günlerde yapılan çalışmalar) (AOAC, 1998).

% Analit	Analit Oranı	Birim	%RSD
100	1	100%	1.3
10	10^{-1}	10%	2.8
1	10^{-2}	1%	2.7
0.1	10^{-3}	0.1%	3.7
0.01	10^{-4}	100 ppm	5.3
0.001	10^{-5}	10 ppm	7.3
0.0001	10^{-6}	1 ppm	11
0.00001	10^{-7}	100 ppb	15
0.000001	10^{-8}	10 pbb	21

Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen tüm % RSD değerleri derişime bağı kesinlik değerleri tablosunda verilen 1.3 % RSD değerinden küçük olduğu için tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerlerine uygundur şeklinde yorumlanmıştır.

4.1.3.2. Tekrar üretilebilirlik (Laboratuvar içi)

Tekrar üretilebilirlik için, 1. analist (Faruk ÜNYELİ), 2. analist (Gani AKGÜL), 3. analist (Asena PERÇİN) ve 4. analist (Elif MERCAN ÜNYELİ) olmak üzere dört analist tarafından 2 paralelli olarak 6 gün boyunca buğday, ayçekirdeği, mısır, soya, fındık ve sertifikalı referans materyal ile (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numesi) AACC 46-12 (Crude Protein—Kjeldahl Method, Boric Acid Modification) ham protein analiz metodu kullanılarak çalışma yapılmıştır. Elde edilen verilerin ortalama, standart sapma ve rölatif standart sapması hesaplanmıştır (Tablo 4.18-4.19-4.20-4.21-4.22-4.23). Tekrar üretilebilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin (Tablo 4.24) uygunluğu 4.17 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.18. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist buğday numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist

Numune: **Buğday**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1. gün	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
2. gün	0.54	9.3	0.2	2.37	13.52
	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
3. gün	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
4. gün	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
	0.48	8.3	0.2	2.38	13.54
5. gün	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
6. gün	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
Ortalama					13.58
Std. sapma					0.047
RSD					0.003
%RSD					0.347

2. analist

Numune: **Buğday**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1. gün	0.54	9.3	0.2	2.37	13.52
	0.53	9.2	0.2	2.39	13.62
2. gün	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
3. gün	0.54	9.3	0.2	2.37	13.52
	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
4. gün	0.53	9.2	0.2	2.39	13.62
	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
5. gün	0.53	9.2	0.2	2.39	13.62
	0.56	9.7	0.2	2.39	13.61
6. gün	0.49	8.5	0.2	2.38	13.59
	0.47	8.2	0.2	2.40	13.66
Ortalama					13.59
Std. sapma					0.050
RSD					0.004
%RSD					0.371

3. analistNumune: **Buğday**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1. gün	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
2. gün	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
3. gün	0.49	8.5	0.2	2.38	13.59
	0.48	8.3	0.2	2.38	13.54
4. gün	0.51	8.9	0.2	2.40	13.69
	0.52	9.0	0.2	2.38	13.58
5. gün	0.48	8.3	0.2	2.38	13.54
	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
6. gün	0.51	8.9	0.2	2.40	13.69
	0.54	9.3	0.2	2.37	13.52
Ortalama					13.59
Std. sapma					0.058
RSD					0.004
%RSD					0.430

4. analistNumune: **Buğday**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.7)
1. gün	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
2. gün	0.51	8.9	0.2	2.40	13.69
	0.51	8.8	0.2	2.37	13.53
3. gün	0.49	8.5	0.2	2.38	13.59
	0.48	8.3	0.2	2.38	13.54
4. gün	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
	0.52	9	0.2	2.38	13.58
5. gün	0.49	8.5	0.2	2.38	13.59
	0.50	8.7	0.2	2.39	13.64
6. gün	0.51	8.9	0.2	2.40	13.69
	0.53	9.2	0.2	2.39	13.62
Ortalama					13.605
Std. sapma					0.056
RSD					0.004
%RSD					0.410

Tablo 4.19. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist soya numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist		Numune: Soya			
Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.71)
1. gün	0.52	21.7	0.2	5.82	33.23
	0.51	21.4	0.2	5.85	33.41
2. gün	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
	0.48	20.2	0.2	5.86	33.49
3. gün	0.54	22.5	0.2	5.81	33.19
	0.55	22.9	0.2	5.81	33.17
4. gün	0.52	21.6	0.2	5.79	33.07
	0.54	22.6	0.2	5.84	33.34
5. gün	0.51	21.4	0.2	5.85	33.41
	0.52	21.7	0.2	5.82	33.23
6. gün	0.53	22.2	0.2	5.84	33.36
	0.50	20.8	0.2	5.80	33.11
Ortalama					33.27
Std. sapma					0.128
RSD					0.004
%RSD					0.385

2. analist		Numune: Soya			
Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.71)
1. gün	0.54	22.6	0.2	5.84	33.34
	0.52	21.7	0.2	5.82	33.23
2. gün	0.53	22.2	0.2	5.84	33.36
	0.52	21.8	0.2	5.85	33.38
3. gün	0.52	21.9	0.2	5.87	33.54
	0.50	21.0	0.2	5.86	33.43
4. gün	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
	0.52	21.8	0.2	5.85	33.38
5. gün	0.50	20.8	0.2	5.80	33.11
	0.52	21.7	0.2	5.82	33.23
6. gün	0.54	22.6	0.2	5.84	33.34
	0.53	22.0	0.2	5.79	33.06
Ortalama					33.31
Std. sapma					0.135
RSD					0.004
%RSD					0.405

3. analistNumune: **Soya**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.71)
1. gün	0.50	21.0	0.2	5.86	33.43
	0.52	21.7	0.2	5.82	33.23
2. gün	0.48	20.0	0.2	5.81	33.15
	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
3. gün	0.49	20.4	0.2	5.80	33.13
	0.52	21.9	0.2	5.87	33.54
4. gün	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
	0.53	22.0	0.2	5.79	33.06
5. gün	0.48	20.1	0.2	5.84	33.32
	0.50	21.0	0.2	5.86	33.43
6. gün	0.48	20.0	0.2	5.81	33.15
	0.51	21.2	0.2	5.80	33.09
Ortalama					33.26
Std. sapma					0.151
RSD					0.005
%RSD					0.454

4. analistNumune: **Soya**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.71)
1. gün	0.48	20.1	0.2	5.84	33.32
	0.50	20.8	0.2	5.80	33.11
2. gün	0.54	22.6	0.2	5.84	33.34
	0.52	21.8	0.2	5.85	33.38
3. gün	0.52	21.9	0.2	5.87	33.54
	0.49	20.5	0.2	5.83	33.30
4. gün	0.48	20.2	0.2	5.86	33.49
	0.49	20.4	0.2	5.80	33.13
5. gün	0.51	21.3	0.2	5.82	33.25
	0.50	21.1	0.2	5.88	33.59
6. gün	0.50	20.9	0.2	5.83	33.27
	0.50	20.8	0.2	5.80	33.11
Ortalama					33.32
Std. sapma					0.161
RSD					0.005
%RSD					0.483

Tablo 4.20. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist ayçekirdeği numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist		Numune: Ayçekirdeği			
Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1. gün	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
2. gün	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
	0.53	9.7	0.2	2.52	13.37
3. gün	0.53	9.7	0.2	2.52	13.37
	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
4. gün	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
5. gün	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
6. gün	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
	0.51	9.3	0.2	2.51	13.31
Ortalama					13.37
Std. sapma					0.043
RSD					0.003
%RSD					0.325

2. analist		Numune: Ayçekirdeği			
Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1. gün	0.48	8.8	0.2	2.52	13.37
	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
2. gün	0.51	9.3	0.2	2.51	13.31
	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
3. gün	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
4. gün	0.49	9.0	0.2	2.53	13.40
	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
5. gün	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
	0.53	9.7	0.2	2.52	13.37
6. gün	0.55	10.1	0.2	2.53	13.43
	0.53	9.7	0.2	2.52	13.37
Ortalama					13.38
Std. sapma					0.038
RSD					0.003
%RSD					0.285

3. analistNumune: **Ayçekirdeği**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1. gün	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
	0.49	9.0	0.2	2.53	13.40
2. gün	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
3. gün	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
	0.55	10.1	0.2	2.53	13.43
4. gün	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
	0.52	9.6	0.2	2.54	13.49
5. gün	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
6. gün	0.49	9.0	0.2	2.53	13.40
	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
Ortalama					13.41
Std. sapma					0.039
RSD					0.003
%RSD					0.294

4. analistNumune: **Ayçekirdeği**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1. gün	0.51	9.4	0.2	2.54	13.46
	0.49	9.0	0.2	2.53	13.40
2. gün	0.51	9.3	0.2	2.51	13.31
	0.52	9.5	0.2	2.52	13.34
3. gün	0.53	9.7	0.2	2.52	13.37
	0.55	10.1	0.2	2.53	13.43
4. gün	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
	0.50	9.2	0.2	2.53	13.43
5. gün	0.49	9.0	0.2	2.53	13.40
	0.54	9.9	0.2	2.53	13.40
6. gün	0.51	9.4	0.2	2.54	13.46
	0.52	9.6	0.2	2.54	13.49
Ortalama					13.41
Std. sapma					0.050
RSD					0.004
%RSD					0.372

Tablo 4.21. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist mısır numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist		Numune: Mısır			
Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1. gün	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
	0.51	5.9	0.2	1.57	9.83
2. gün	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
	0.53	6.1	0.2	1.57	9.79
3. gün	0.51	5.9	0.2	1.57	9.83
	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
4. gün	0.52	6.0	0.2	1.57	9.81
	0.55	6.3	0.2	1.56	9.76
5. gün	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
	0.53	6.1	0.2	1.57	9.79
6. gün	0.52	6.0	0.2	1.57	9.81
	0.51	5.9	0.2	1.57	9.83
Ortalama					9.82
Std. sapma					0.030
RSD					0.003
%RSD					0.310

2. analist		Numune: Mısır			
Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1. gün	0.53	6.1	0.2	1.57	9.79
	0.52	6.0	0.2	1.57	9.81
2. gün	0.51	5.9	0.2	1.57	9.83
	0.54	6.2	0.2	1.56	9.77
3. gün	0.48	5.5	0.2	1.55	9.71
	0.49	5.7	0.2	1.58	9.87
4. gün	0.55	6.3	0.2	1.56	9.76
	0.53	6.1	0.2	1.57	9.79
5. gün	0.52	6.0	0.2	1.57	9.81
	0.51	5.9	0.2	1.57	9.83
6. gün	0.55	6.3	0.2	1.56	9.76
	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
Ortalama					9.80
Std. sapma					0.045
RSD					0.005
%RSD					0.463

3. analistNumune: **Mısır**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1. gün	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
	0.48	5.5	0.2	1.55	9.71
2. gün	0.51	5.9	0.2	1.57	9.83
	0.53	6.1	0.2	1.57	9.79
3. gün	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
	0.53	6.1	0.2	1.57	9.79
4. gün	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
	0.52	6.0	0.2	1.57	9.81
5. gün	0.49	5.7	0.2	1.58	9.87
	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
6. gün	0.53	6.1	0.2	1.57	9.79
	0.52	6.0	0.2	1.57	9.81
Ortalama					9.82
Std. sapma					0.044
RSD					0.004
%RSD					0.445

4. analistNumune: **Mısır**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1. gün	0.48	5.5	0.2	1.55	9.71
	0.47	5.4	0.2	1.56	9.73
2. gün	0.48	5.5	0.2	1.55	9.71
	0.49	5.6	0.2	1.55	9.69
3. gün	0.54	6.2	0.2	1.56	9.77
	0.51	5.9	0.2	1.57	9.83
4. gün	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
	0.51	5.9	0.2	1.57	9.83
5. gün	0.49	5.7	0.2	1.58	9.87
	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
6. gün	0.50	5.8	0.2	1.58	9.85
	0.49	5.6	0.2	1.55	9.69
Ortalama					9.78
Std. sapma					0.071
RSD					0.007
%RSD					0.726

Tablo 4.22. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist fındık numunesi protein analiz sonuçları.

1. analist		Numune: Fındık			
Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1. gün	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
	0.51	9.1	0.2	2.46	13.02
2. gün	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
	0.53	9.4	0.2	2.44	12.95
3. gün	0.51	9.1	0.2	2.46	13.02
	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
4. gün	0.52	9.2	0.2	2.44	12.91
	0.54	9.6	0.2	2.45	12.99
5. gün	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
	0.53	9.5	0.2	2.47	13.09
6. gün	0.52	9.3	0.2	2.46	13.05
	0.51	9.1	0.2	2.46	13.02
Ortalama					13.00
Std. sapma					0.047
RSD					0.004
%RSD					0.361
2. analist		Numune: Fındık			
Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1. gün	0.53	9.4	0.2	2.44	12.95
	0.52	9.3	0.2	2.46	13.05
2. gün	0.51	9.1	0.2	2.46	13.02
	0.54	9.7	0.2	2.48	13.12
3. gün	0.48	8.6	0.2	2.46	13.05
	0.49	8.7	0.2	2.44	12.94
4. gün	0.55	9.8	0.2	2.46	13.02
	0.53	9.4	0.2	2.44	12.95
5. gün	0.52	9.2	0.2	2.44	12.91
	0.51	9.1	0.2	2.46	13.02
6. gün	0.55	9.8	0.2	2.46	13.02
	0.53	9.4	0.2	2.44	12.95
Ortalama					13.00
Std. sapma					0.062
RSD					0.005
%RSD					0.475

3. analistNumune: **Fındık**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1. gün	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
	0.48	8.6	0.2	2.46	13.05
2. gün	0.51	9.1	0.2	2.46	13.02
	0.53	9.4	0.2	2.44	12.95
3. gün	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
	0.53	9.4	0.2	2.44	12.95
4. gün	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
	0.52	9.3	0.2	2.46	13.05
5. gün	0.49	8.7	0.2	2.44	12.94
	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
6. gün	0.52	9.3	0.2	2.46	13.05
	0.52	9.2	0.2	2.44	12.91
Ortalama					12.99
Std. sapma					0.048
RSD					0.004
%RSD					0.372

4. analistNumune: **Fındık**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 5.3)
1. gün	0.48	8.6	0.2	2.46	13.05
	0.47	8.4	0.2	2.46	13.01
2. gün	0.48	8.5	0.2	2.43	12.90
	0.49	8.7	0.2	2.44	12.94
3. gün	0.54	9.6	0.2	2.45	12.99
	0.51	9.1	0.2	2.46	13.02
4. gün	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
	0.51	9.1	0.2	2.46	13.02
5. gün	0.49	8.7	0.2	2.44	12.94
	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
6. gün	0.50	8.9	0.2	2.45	12.98
	0.49	8.7	0.2	2.44	12.94
Ortalama					12.98
Std. sapma					0.044
RSD					0.003
%RSD					0.336

Tablo 4.23. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, 3 ve 4. analist FAPAS

numunesi protein analiz sonuçları.

1. analistNumune: **FAPAS**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1. gün	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
2. gün	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
	0.50	7.7	0.2	2.11	13.20
3. gün	0.51	7.8	0.2	2.10	13.11
	0.51	7.8	0.2	2.10	13.11
4. gün	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
	0.49	7.5	0.2	2.10	13.11
5. gün	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
6. gün	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
	0.51	7.8	0.2	2.10	13.11
Ortalama					13.06
Std. sapma					0.069
RSD					0.005
%RSD					0.530

2. analistNumune: **FAPAS**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1. gün	0.53	8.0	0.2	2.07	12.95
	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
2. gün	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
	0.54	8.2	0.2	2.09	13.03
3. gün	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
4. gün	0.48	7.3	0.2	2.08	13.01
	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
5. gün	0.55	8.3	0.2	2.07	12.96
	0.54	8.2	0.2	2.09	13.03
6. gün	0.53	8.0	0.2	2.07	12.95
	0.54	8.2	0.2	2.09	13.03
Ortalama					13.00
Std. sapma					0.040
RSD					0.003
%RSD					0.304

3. analistNumune: **FAPAS**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1. gün	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
2. gün	0.53	8.0	0.2	2.07	12.95
	0.55	8.3	0.2	2.07	12.96
3. gün	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
4. gün	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
	0.51	7.8	0.2	2.10	13.11
5. gün	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
	0.51	7.8	0.2	2.10	13.11
6. gün	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
Ortalama					13.01
Std. sapma					0.059
RSD					0.005
%RSD					0.456

4. analistNumune: **FAPAS**

Gün	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	Protein (%) (Faktör 6.25)
1. gün	0.49	7.4	0.2	2.07	12.93
	0.47	7.1	0.2	2.07	12.91
2. gün	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
	0.49	7.4	0.2	2.07	12.93
3. gün	0.54	8.2	0.2	2.09	13.03
	0.54	8.2	0.2	2.09	13.03
4. gün	0.52	7.9	0.2	2.08	13.03
	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
5. gün	0.50	7.6	0.2	2.08	13.02
	0.48	7.3	0.2	2.08	13.01
6. gün	0.51	7.7	0.2	2.07	12.94
	0.48	7.3	0.2	2.08	13.01
Ortalama					12.98
Std. sapma					0.050
RSD					0.004
%RSD					0.382

Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.17).

Tablo 4.24. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen %RSD değerleri.

		%RSD		%RSD		%RSD		%RSD		%RSD						
1. analist	Buğday	0.35	Soya	Ayçekirdeği	0.33	Mısır	0.31	Fındık	0.36	FAPAS	0.53					
2. analist		0.37										0.41	0.29	0.46	0.48	0.30
3. analist		0.43										0.45	0.29	0.45	0.37	0.46
4. analist		0.41										0.48	0.37	0.73	0.34	0.38

Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen tüm RSD değerleri derişime bağı kesinlik değerleri tablosunda (Tablo 4.17) verilen 1.3 RSD değerinden küçük olduğu için tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri uygundur şeklinde yorumlanmıştır (Tablo 4.24).

4.1.4. Geri alma

Geri alma çalışması için 4 ayrı analist tarafından belirtilen miktarlarda sakaroza 6 ayrı miktarda amonyum klorür ilave edilerek 2 tekrarlı olarak çalışılmıştır. Analiz sonucu hesaplanan azot miktarları ile geri alma oranları hesaplanmıştır (Tablo 4.25-4.26-4.27-4.28-4.29-4.30).

Tablo 4.25. 0.95:0.05 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.

Analist	Sakkaroz (g)	İlave edilen NH_4Cl (g)	Toplam (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	1g NH_4Cl deki N (g)	Tartılan NH_4Cl deki N (g)	Çıkması gereken %N	Geri Alma Oranı	Ortalama Geri Alma Oranı
1. analist	0.9565	0.0501	1.0066	9.4	0.2	1.29	0.2618	0.0131	1.30	99%	% 99
	0.9545	0.0510	1.0055	9.7	0.2	1.33	0.2618	0.0134	1.33	100%	
2. analist	0.9562	0.0527	1.0089	9.9	0.2	1.35	0.2618	0.0138	1.37	99%	
	0.9542	0.0508	1.0050	9.6	0.2	1.32	0.2618	0.0133	1.32	99%	
3. analist	0.9514	0.0521	1.0035	9.8	0.2	1.35	0.2618	0.0136	1.36	99%	
	0.9506	0.0531	1.0037	9.9	0.2	1.36	0.2618	0.0139	1.39	98%	
4. analist	0.9536	0.0512	1.0048	9.6	0.2	1.32	0.2618	0.0134	1.33	99%	
	0.9550	0.0521	1.0071	9.7	0.2	1.33	0.2618	0.0136	1.35	98%	

Tablo 4.26. 0.45:0.05 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.

Analist	Sakkaroz (g)	İlave edilen NH_4Cl (g)	Toplam (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı(%)	1g NH_4Cl deki N (g)	Tartılan NH_4Cl deki N (g)	Çıkması gereken %N	Geri Alma Oranı	Ortalama Geri Alma Oranı
1. analist	0.4540	0.0540	0.5080	10.2	0.2	2.77	0.2618	0.0141	2.78	100%	% 100
	0.4565	0.0508	0.5073	9.7	0.2	2.64	0.2618	0.0133	2.62	101%	
2. analist	0.4530	0.0547	0.5077	10.3	0.2	2.80	0.2618	0.0143	2.82	99%	
	0.4510	0.0508	0.5018	9.7	0.2	2.66	0.2618	0.0133	2.65	101%	
3. analist	0.4527	0.0539	0.5066	10.3	0.2	2.81	0.2618	0.0141	2.79	101%	
	0.4551	0.0518	0.5069	9.8	0.2	2.67	0.2618	0.0136	2.68	100%	
4. analist	0.4531	0.0512	0.5043	9.7	0.2	2.65	0.2618	0.0134	2.66	100%	
	0.4548	0.0537	0.5085	10.1	0.2	2.74	0.2618	0.0141	2.76	99%	

Tablo 4.27. 0.40:0.10 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.

Analist	Sakkaroz (g)	İlave edilen NH ₄ Cl (g)	Toplam (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	1g NH ₄ Cl deki N (g)	Tartılan NH ₄ Cl deki N (g)	Çıkması gereken %N	Geri Alma Oranı	Ortalama Geri Alma Oranı
1. analist	0.4008	0.1029	0.5037	19.4	0.2	5.37	0.2618	0.0269	5.35	100%	% 100
	0.4051	0.1046	0.5097	19.7	0.2	5.38	0.2618	0.0274	5.37	100%	
2. analist	0.4031	0.1038	0.5069	19.7	0.2	5.41	0.2618	0.0272	5.36	101%	
	0.4006	0.1058	0.5064	19.7	0.2	5.42	0.2618	0.0277	5.47	99%	
3. analist	0.4005	0.1059	0.5064	19.8	0.2	5.45	0.2618	0.0277	5.47	100%	
	0.4062	0.1049	0.5111	19.7	0.2	5.37	0.2618	0.0275	5.37	100%	
4. analist	0.4081	0.1039	0.5120	19.7	0.2	5.36	0.2618	0.0272	5.31	101%	
	0.4016	0.1022	0.5038	19.3	0.2	5.34	0.2618	0.0268	5.31	100%	

Tablo 4.28. 0.35:0.15 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.

Analist	Sakkaroz (g)	İlave edilen NH ₄ Cl (g)	Toplam (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	1g NH ₄ Cl deki N (g)	Tartılan NH ₄ Cl deki N (g)	Çıkması gereken %N	Geri Alma Oranı	Ortalama Geri Alma Oranı
1. analist	0.3546	0.1535	0.5081	28.9	0.2	7.95	0.2618	0.0402	7.91	101%	% 100
	0.3543	0.1526	0.5069	28.6	0.2	7.89	0.2618	0.0400	7.88	100%	
2. analist	0.3516	0.1505	0.5021	28.4	0.2	7.91	0.2618	0.0394	7.85	101%	
	0.3520	0.1555	0.5075	29	0.2	7.99	0.2618	0.0407	8.02	100%	
3. analist	0.3519	0.1532	0.5051	28.8	0.2	7.97	0.2618	0.0401	7.94	100%	
	0.3574	0.1558	0.5132	29.1	0.2	7.93	0.2618	0.0408	7.95	100%	
4. analist	0.3581	0.1555	0.5136	29	0.2	7.89	0.2618	0.0407	7.93	100%	
	0.3556	0.1548	0.5104	28.7	0.2	7.86	0.2618	0.0405	7.94	99%	

Tablo 4.29. 0.30:0.20 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.

Analist	Sakkaroz (g)	İlave edilen NH ₄ Cl (g)	Toplam (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	1g NH ₄ Cl deki N (g)	Tartılan NH ₄ Cl deki N (g)	Çıkması gereken %N	Geri Alma Oranı	Ortalama Geri Alma Oranı
1. analist	0.3024	0.2030	0.5054	37.5	0.2	10.39	0.2618	0.0531	10.52	99%	% 100
	0.3060	0.2008	0.5068	37.4	0.2	10.33	0.2618	0.0526	10.37	100%	
2. analist	0.3054	0.2012	0.5066	37.4	0.2	10.34	0.2618	0.0527	10.40	99%	
	0.3024	0.2027	0.5051	37.6	0.2	10.42	0.2618	0.0531	10.51	99%	
3. analist	0.3042	0.2029	0.5071	37.9	0.2	10.46	0.2618	0.0531	10.48	100%	
	0.3009	0.2032	0.5041	38.0	0.2	10.55	0.2618	0.0532	10.55	100%	
4. analist	0.3025	0.2010	0.5035	37.5	0.2	10.43	0.2618	0.0526	10.45	100%	
	0.3042	0.2005	0.5047	37.5	0.2	10.40	0.2618	0.0525	10.40	100%	

Tablo 4.30. 0.25:0.25 sakkaroz:amonyum klorür karışımı geri alma yüzdesi.

Analist	Sakkaroz (g)	İlave edilen NH ₄ Cl (g)	Toplam (g)	Harcanan (mL)	Kör Harcanan (mL)	Azot (N) miktarı (%)	1g NH ₄ Cl deki N (g)	Tartılan NH ₄ Cl deki N (g)	Çıkması gereken %N	Geri Alma Oranı	Ortalama Geri Alma Oranı
1. analist	0.2523	0.2526	0.5049	46.9	0.2	13.02	0.2618	0.0661	13.10	99%	% 100
	0.2527	0.2523	0.5050	46.9	0.2	13.02	0.2618	0.0661	13.08	100%	
2. analist	0.2531	0.2527	0.5058	46.9	0.2	13.00	0.2618	0.0662	13.08	99%	
	0.2503	0.2514	0.5017	46.7	0.2	13.05	0.2618	0.0658	13.12	99%	
3. analist	0.2558	0.2525	0.5083	47.1	0.2	12.99	0.2618	0.0661	13.01	100%	
	0.2542	0.2511	0.5053	46.8	0.2	12.98	0.2618	0.0657	13.01	100%	
4. analist	0.2524	0.2509	0.5033	46.6	0.2	12.98	0.2618	0.0657	13.05	99%	
	0.2511	0.2502	0.5013	46.7	0.2	13.06	0.2618	0.0655	13.07	100%	

Geri alma çalışmaları sonucu elde edilen geri alma oranları derişime bağılı geri kazanım tablosu kullanılarak değerdendirilmiştir (Tablo 4.31).

Tablo 4.31. Derişime bağılı geri kazanım oranları (AOAC, 1998).

Miktar	Analit Oranı	Birim	Ortalama
100	1	%100	98-102
≥ 100	10^{-1}	%10	98-102
≥ 1	10^{-2}	%1	97-103
≥ 0.1	10^{-3}	%0.1	95-105
0.01	10^{-4}	100 ppm	90-107
0.001	10^{-5}	10 ppm	80-110
0.0001	10^{-6}	1 ppm	80-110
0.00001	10^{-7}	100 ppb	80-110
0.000001	10^{-8}	10 ppb	60-115
0.0000001	10^{-9}	1 ppb	40-120

Geri alma çalışmaları sonucu elde edilen geri alma yüzdeleri 98-102 arasında olduğı için geri alma sonuçları uygundur şeklinde yorumlanmıştır.

4.1.5. Doğruluk (Accuracy)

Doğruluk (bias) parametresi için sertifikalı referans materyali (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numunesi) AACC 46-12 metodu kullanılarak 10 tekrarlı analiz yapılmış ve elde edilen değerdelerin ortalaması, standart sapması, sistematik hatası hesaplanmıştır (Tablo 4.32). Sertifika değerdine göre hesaplanan sistematik

hatanın gerçek değerle arasında önemli bir farkını bulunup bulunmadığı t – testi yapılarak kontrol edilmiş ve t değeri hesaplanmıştır. t kritik değeri ise Ek-A daki t kritik değerler tablosu kullanılarak bulunmuştur (Tablo 4.33).

Tablo 4.32. FAPAS numunesi protein analiz sonuçları.

Sıra No	Tartım (g)	Harcanan (mL)	Kör (mL)	Azot Miktarı (%)
1	0.50	4.10	0.20	1.10
2	0.49	4.15	0.20	1.13
3	0.51	4.20	0.20	1.10
4	0.50	4.17	0.20	1.12
5	0.49	4.15	0.20	1.13
6	0.50	4.19	0.20	1.12
7	0.50	4.23	0.20	1.13
8	0.48	4.10	0.20	1.14
9	0.52	4.27	0.20	1.10
10	0.52	4.40	0.20	1.14
Ortalama				1.12
Toplam Standart Sapma				0.017

Tablo 4.33. Doğruluk çalışması değerleri.

	Azot (N)
Gerçek Değer	1.11
Bulunan Değer	1.12
Standart Sapma	0.017
Tekrar Sayısı (n)	10
t değeri	-1.860
t kritik değer	2.262

Ek-A daki t- testi tablosundan % 95 güven aralığında 9 serbestlik derecesindeki (n-1) t kritik değeri 2.262 bulunmuştur. Hesaplanan değer $1.860 < 2.262$ olduğu için sertifika değeri ile arasında önemli bir fark bulunmamaktadır şeklinde yorumlanmıştır (Tablo 4.33).

4.1.6. Ölçüm belirsizliği hesaplamaları

Uygulanan analiz metodunun belirsizlik bileşenleri aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır;

- Örnek tartımından gelen belirsizlik
- Hacimden gelen belirsizlik
- Kesinlikten gelen belirsizlik
- Doğruluktan gelen belirsizlik

4.1.6.1. Tartımdan gelen belirsizlik

Terazi Kalibrasyon Sertifikasında belirtilen değer;

$u=0.0000758+0.00001544174 \times W$ dir. Dara yaklaşık 570 g dır.

1 g numune için; $u=0.0000758+0.00001544174 \times 573= 0.008923917$ g bulunmuştur.

Standart belirsizlik değeri $0.008923917/2= 0.004461959$ g ve tartım farktan hesaplandığı için 3 kere hesaba katılmıştır (% 95 güven aralığında kapsam faktörü 2 almış olduğu için ikiye bölünerek hesaplanır).

$$U_{(Tartım)} = \sqrt{(3 \times (0.004461959))^2}$$

$$U_{(Tartım)} = 0.0077$$

Tartımdan gelen belirsizlik çok küçük olup belirtilmiş belirsizlik değerini virgülden sonra 7. basamak düzeyinde etkilemektedir. Bu nedenle bu değişim ihmal edilebilir. Örnek tartımdan gelen belirsizlik belirsizlik bütçesine katılmakla beraber, terazinin kalibrasyonundan kaynaklanan değişimler ihmal edilmiştir.

4.1.6.2. Hacimden gelen belirsizlik

➤ Kalibrasyon

10 mL pipet kalibrasyonu sertifika değeri ± 0.05 mL verilmiştir. Standart belirsizlik Dikdörtgen dağılımla $0.05/\sqrt{3} = 0.028867531$ olarak bulunmuştur.

25 mL pipet kalibrasyon sertifika değeri ± 0.1 mL verilmiştir. Standart belirsizlik dikdörtgen dağılımla $0.1/\sqrt{3} = 0.057735027$ olarak bulunmuştur.

➤ Sıcaklık

Laboratuvardaki sıcaklık değişimi $\pm 5^{\circ}\text{C}$ verilmiştir. Sıcaklıkla suyun hacimsel genleşme katsayısı $0.00021 \text{ mL}/^{\circ}\text{C}$ 'dir. Standart belirsizlik dikdörtgen dağılıma göre,

10 mL pipet için. $(10 \cdot 0.00021) / \sqrt{3} = 0.00606218 \text{ mL}$

25 mL pipet için. $(100 \cdot 0.00021) / \sqrt{3} = 0.0151554 \text{ mL}$ bulunmuştur.

➤ Tekrarlanabilirlikten gelen belirsizlik

10 mL'lik pipet için yapılan bir seri doldur-boşalt test sonucu tekrarlanabilirlik standart sapması 0.014245283 bulunmuştur.

25 mL'lik pipet için yapılan bir seri doldur-boşalt test sonucu tekrarlanabilirlik standart sapması 0.051142913 bulunmuştur.

$$u(V_{\text{bir}}) = \sqrt{2*((u_{\text{kalibrasyon}})^2+(u_{\text{sıcaklık}})^2+(u_{\text{tekrarlanabilirlik}})^2}$$

$$u(V_{10\text{mL}}) = \sqrt{2*((0.028867513)^2+(0.00606218)^2+(0.014245283)^2} = 0.046325186$$

$$u(V_{25\text{mL}}) = \sqrt{2*((0.057735027)^2+(0.0151554)^2+(0.051142913)^2} = 0.111163109$$

Tablo 4.34. Hacimden gelen toplam belirsizlik tablosu.

Bileşen	Değer(x)	Std.Bel. (u(x))	RSD (u(x)/x)
Standart Hacmi (10 mL) pipet	10	0.046325186	0.00463252
Standart Hacmi (25 mL) pipet	25	0.111163109	0.00444652
Toplam Belirsizlik			0.0064

4.1.6.3. Kesinlikten gelen belirsizlik

➤ Tekrarlanabilirlikten gelen belirsizlik

Tekrarlanabilirlik için 1. analist (Gani AKGÜL), 2. analist (Faruk ÜNYELİ), 3. analist (Asena PERÇİN) ve 4. analist (Elif Mercan ÜNYELİ) tarafından buğday, soya, mısır, ay çekirdeği, fındık numuneleri ve sertifikalı referans materyalinde (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numunesi) AACC 46-12 ham protein analiz metodu ile 6 tekrarlı çalışılmıştır.

Elde edilen sonuçların relatif standart sapmaları ve ortak rölatif standart sapmaları (RSDpool) hesaplanmıştır (Tablo 4.35-4.36-4.37-4.38-4.39-4.40).

Tablo 4.35. Tekrarlanabilirlik koşulları altında buğday numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.

Buğday (Faktör 5.7)							
1. analist	%Protein	2. analist	% Protein	3. analist	% Protein	4. analist	% Protein
	13.53		13.17		13.37		13.53
	13.47		13.47		13.37		13.47
	13.52		13.59		13.32		13.64
	13.32		13.32		13.59		13.59
	13.62		13.53		13.64		13.69
	13.58		13.80		13.73		13.58
	13.64		13.54		13.53		13.53
	13.43		13.42		13.64		13.42
Ortalama	13.51	Ortalama	13.48	Ortalama	13.52	Ortalama	13.56
Std. sapma	0.107	Std. sapma	0.187	Std. sapma	0.152	Std. sapma	0.086
n-1	7	n-1	7	n-1	7	n-1	7
RSD	0.008	RSD	0.014	RSD	0.011	RSD	0.006

Tablo 4.36. Tekrarlanabilirlik koşulları altında soya numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.

Soya (Faktör 5.71)							
1. analist	%Protein	2. analist	% Protein	3. analist	% Protein	4. analist	% Protein
	33.30		33.27		33.27		32.94
	33.32		33.07		33.25		33.25
	33.30		33.38		33.38		33.54
	33.95		33.43		33.43		33.27
	33.57		33.41		32.80		33.32
	33.43		33.27		32.91		32.91
	32.61		33.25		33.30		32.95
	33.41		33.43		33.38		33.41
Ortalama	33.36	Ortalama	33.32	Ortalama	33.22	Ortalama	33.20
Std. sapma	0.372	Std. sapma	0.124	Std. sapma	0.233	Std. sapma	0.239
n-1	7	n-1	7	n-1	7	n-1	7
RSD	0.011	RSD	0.004	RSD	0.007	RSD	0.007

Tablo 4.37. Tekrarlanabilirlik koşulları altında ayçekirdeği numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.

Ayçekirdeği (Faktör 5.3)							
1. analist	%Protein	2. analist	% Protein	3. analist	% Protein	4. analist	% Protein
	13.55		13.63		13.49		13.60
	13.75		13.54		13.43		13.43
	13.40		13.60		13.40		13.40
	13.68		13.63		13.28		13.20
	13.49		13.58		13.43		13.46
	13.68		13.81		13.68		13.55
	13.26		13.55		13.65		13.49
	13.43		13.37		13.40		13.28
Ortalama	13.53	Ortalama	13.59	Ortalama	13.47	Ortalama	13.43
Std. sapma	0.166	Std. sapma	0.123	Std. sapma	0.134	Std. sapma	0.134
n-1	7	n-1	7	n-1	7	n-1	7
RSD	0.012	RSD	0.009	RSD	0.010	RSD	0.010

Tablo 4.38. Tekrarlanabilirlik koşulları altında mısır numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.

Mısır (Faktör 6.25)							
1. analist	%Protein	2. analist	% Protein	3. analist	% Protein	4. analist	% Protein
	9.52		9.63		9.49		9.47
	9.49		9.61		9.64		9.64
	9.45		9.49		9.61		9.46
	9.53		9.64		9.52		9.52
	9.47		9.64		9.50		9.50
	9.71		9.46		9.63		9.53
	9.44		9.47		9.66		9.49
	9.49		9.50		9.77		9.47
Ortalama	9.51	Ortalama	9.56	Ortalama	9.60	Ortalama	9.51
Std. sapma	0.087	Std. sapma	0.082	Std. sapma	0.09743	Std. sapma	0.058
n-1	7	n-1	7	n-1	7	n-1	7
RSD	0.009	RSD	0.009	RSD	0.010	RSD	0.006

Tablo 4.39. Tekrarlanabilirlik koşulları altında fındık numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.

Fındık(Faktör 5.3)							
1. analist	%Protein	2. analist	% Protein	3. analist	% Protein	4. analist	% Protein
	12.64		12.68		12.58		12.48
	12.58		12.34		12.25		12.39
	12.29		12.62		12.53		12.53
	12.43		12.48		12.64		12.59
	12.62		12.73		12.48		12.48
	12.43		12.53		12.39		12.48
	12.39		12.64		12.43		12.43
	12.53		12.48		12.39		12.57
Ortalama	12.49	Ortalama	12.56	Ortalama	12.46	Ortalama	12.49
Std. sapma	0.122	Std. sapma	0.128	Std. sapma	0.12419	Std. sapma	0.067
n-1	7	n-1	7	n-1	7	n-1	7
RSD	0.010	RSD	0.010	RSD	0.010	RSD	0.005

Tablo 4.40. Tekrarlanabilirlik koşulları altında FAPAS numunesi protein analizinden elde edilen RSD değerleri.

FAPAS (Faktör 6.25)							
1. analist	%Protein	2. analist	% Protein	3. analist	% Protein	4. analist	% Protein
	12.93		13.02		12.94		12.86
	12.86		13.03		13.03		12.78
	13.03		12.95		13.02		13.02
	13.11		13.11		13.11		13.20
	13.20		12.93		13.02		12.95
	13.20		13.01		13.11		13.11
	12.94		12.94		13.20		13.20
	13.20		13.03		13.28		12.95
Ortalama	13.06	Ortalama	13.00	Ortalama	13.09	Ortalama	13.01
Std. sapma	0.137	Std. sapma	0.060	Std. sapma	0.110	Std. sapma	0.152
n-1	7	n-1	7	n-1	7	n-1	7
RSD	0.011	RSD	0.005	RSD	0.008	RSD	0.012

Toplam rölatif standart belirsizlik (RSDpool) hesaplanmıştır.

$$\text{RSD}_{\text{pool}}(\text{Tekrarlanabilirlik}) = 0.1141$$

➤ **Tekrar üretilebilirlikten gelen belirsizlik (Laboratuvar içi)**

Tekrar üretilebilirlik için, 1. analist (Faruk ÜNYELİ), 2. analist (Gani AKGÜL), 3. analist (Asena PERÇİN) ve 4. analist (Elif MERCAN ÜNYELİ) olmak üzere dört analist tarafından 2 tekrarlı olarak 6 gün boyunca, buğday, ay çekirdeği, mısır, soya, fındık ve sertifikalı referans materyal ile (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numesi) AACC 46-12 (Crude Protein—Kjeldahl Method, Boric Acid Modification) ham protein analiz metodu kullanılarak çalışma yapılmıştır. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen ortak relatif standart sapma hesaplanmıştır (Tablo 4.41).

Tablo 4.41. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen ortak rölatif standart sapma (RSDpool).

	Gün	Buğday	Soya	Gün	Ayç.	Mısır	Gün	Fındık	FAPAS
1. analist	1. gün	13.53	33.23	7. gün	13.34	9.85	13. gün	12.98	12.94
		13.64	33.41		13.43	9.83		13.02	13.02
	2. gün	13.52	33.27	8. gün	13.43	9.85	14. gün	12.98	13.02
		13.58	33.49		13.37	9.79		12.95	13.20
	3. gün	13.58	33.19	9. gün	13.37	9.83	15. gün	13.02	13.11
		13.53	33.17		13.34	9.85		12.98	13.11
	4. gün	13.64	33.07	10. gün	13.43	9.81	16. gün	12.91	13.02
		13.54	33.34		13.34	9.76		12.99	13.11
	5. gün	13.58	33.41	11. gün	13.34	9.85	17. gün	12.98	13.02
		13.64	33.23		13.43	9.79		13.09	13.02
	6. gün	13.58	33.36	12. gün	13.34	9.81	18. gün	13.05	13.02
		13.64	33.11		13.31	9.83		13.02	13.11
2. analist	1. gün	13.52	33.34	7. gün	13.37	9.79	13. gün	12.95	12.95
		13.62	33.23		13.34	9.81		13.05	12.94
	2. gün	13.64	33.36	8. gün	13.31	9.83	14. gün	13.02	13.03
		13.53	33.38		13.40	9.77		13.12	13.03
	3. gün	13.52	33.54	9. gün	13.43	9.71	15. gün	13.05	13.02
		13.58	33.43		13.34	9.87		12.94	13.03

3. analist	4.gün	13.62	33.27	10. gün	13.40	9.76	16. gün	13.02	13.01
		13.53	33.38		13.43	9.79		12.95	13.02
	5.gün	13.62	33.11	11. gün	13.40	9.81	17. gün	12.91	12.96
		13.61	33.23		13.37	9.83		13.02	13.03
	6.gün	13.59	33.34	12. gün	13.43	9.76	18. gün	13.02	12.95
		13.66	33.06		13.37	9.85		12.95	13.03
	1. gün	13.58	33.43	7. gün	13.43	9.85	13. gün	12.98	12.94
		13.64	33.11		13.40	9.71		13.05	13.03
	2. gün	13.58	33.34	8. gün	13.43	9.83	14. gün	13.02	12.95
		13.53	33.38		13.34	9.79		12.95	12.96
	3. gün	13.59	33.54	9. gün	13.40	9.85	15. gün	12.98	13.02
		13.54	33.30		13.43	9.79		12.95	12.94
4. analist	4.gün	13.69	33.49	10. gün	13.43	9.85	16. gün	12.98	13.03
		13.58	33.13		13.49	9.81		13.05	13.11
	5.gün	13.54	33.25	11. gün	13.34	9.87	17. gün	12.94	13.03
		13.64	33.59		13.40	9.85		12.98	13.11
	6.gün	13.69	33.27	12. gün	13.40	9.79	18. gün	13.05	13.02
		13.52	33.11		13.43	9.81		12.91	13.03
	1. gün	13.53	33.32	7. gün	13.46	9.71	13. gün	13.05	12.93
		13.64	33.11		13.40	9.73		13.01	12.91
	2. gün	13.69	33.34	8. gün	13.31	9.71	14. gün	12.90	13.03
		13.53	33.38		13.34	9.69		12.94	12.93
	3. gün	13.59	33.54	9. gün	13.37	9.77	15. gün	12.99	13.03
		13.54	33.30		13.43	9.83		13.02	13.03
	4.gün	13.64	33.49	10. gün	13.43	9.85	16. gün	12.98	13.03
		13.58	33.13		13.43	9.83		13.02	12.94
	5.gün	13.59	33.25	11. gün	13.40	9.87	17. gün	12.94	13.02
		13.64	33.59		13.40	9.85		12.98	13.01
	6.gün	13.69	33.27	12. gün	13.46	9.85	18. gün	12.98	12.94
		13.62	33.11		13.49	9.69		12.94	13.01
	Ort.	13.59	33.31	Ort.	13.39	9.81	Ort.	12.99	13.01
	Std.sap	0.052	0.145	Std.sap	0.045	0.051	Std.sap	0.050	0.060
	RSD	0.004	0.004	RSD	0.003	0.005	RSD	0.004	0.005
	n-1	47	47	n-1	47	47	n-1	47	47

RSDRpool	0.0636
----------	--------

➤ **Kesinlikten gelen belirsizlik**

$$U_{(Kesinlik)} = \sqrt{(U_{\text{Tekrarlanabilirlik}})^2 + (U_{\text{(Tekrar üretilebilirlik)}})^2}$$

$$U_{(Kesinlik)} = \sqrt{(0.1141)^2 + (0.0636)^2}$$

$$U_{(Kesinlik)} = \mathbf{0.1434}$$

4.1.6.4. Doğruluktan gelen belirsizlik

Doğruluktan gelen belirsizliğin hesaplanabilmesi için sertifikalı referans materyali (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numunesi) AACC 46-12 metodu ile 10 tekrarlı analiz edilmiş ve elde edilen değerlerin sistematik hatası, bağıl hatası ve standart belirsizliği hesaplanmıştır (Tablo 4.42).

Tablo 4.42. Doğruluktan gelen belirsizlik hesabı.

	Azot (N)
Gerçek Değer	1.10
Bulunan Değer	1.15
Sistematik hata	0.05
Bağıl Hata	0.0455
% Bağıl Hata	4.5455
U(doğruluk)	0.0455

4.1.6.5. Belirsizlik bütçesi

$$U = \sqrt{(U_{\text{Tartım}})^2 + (U_{\text{hacim}})^2 + (U_{\text{Kesinlik}})^2 + (U_{\text{Doğruluk}})^2}$$

$$U = \sqrt{(0.0077)^2 + (0.0064)^2 + (0.1434)^2 + (0.0455)^2}$$

$$U = \mathbf{0.3795}$$

Tartım, hacim, kesinlik ve doğruluktan gelen belirsizlik sonuçları değerlendirilmiş ve belirsizlik bütçesi hesaplanmıştır.

4.1.6.6. Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması

Genişletilmiş Belirsizlik(U_{top})= Toplam standart belirsizlik (u_{top}) x k

Genişletilmiş belirsizlik k= 2 (%95 güven aralığında)

$$U_{(protein)}=k \times U_{(Protein-Relatif Std.Bel)}$$

$$U_{(Protein)} = 2 \times 0.3795$$

$$U_{(Protein)} = \pm 0.759 \approx \pm 0.8$$

Rapor Sonucu (%) = Analiz Sonucu $\pm$ (Analiz Sonucu x Genişletilmiş Belirsizlik)

şeklinde verilir.

4.2. Rutubat Analizinde Metot Verifikasyon Çalışması

4.2.1. Kesinlik

4.2.1.1. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik için 1. Analist, 2. analist ve 3. analist tarafından buğday, mısır, soya ve ayçekirdeği numunelerinde TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası analiz metodu kullanılarak 8 tekrarlı çalışma yapılmıştır. Elde edilen verilerin ortalama, standart sapma ve rölatif standart sapması hesaplanmıştır (Tablo 4.43-4.45-4.47-4.49). Tekrarlanabilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu derişime bağılı kesinlik değerleri tablosundaki (Tablo 4.17) RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Analiz sonuçlarında aykırı değerlerin belirlenmesi için grup içi verilere Grubb Testi, gruplar arasında sapma olup olmadığını belirlemek için ANOVA testi uygulanmıştır. Ek-B deki Grubb değerler tablosundan kritik Grubb değeri belirlenmiş ve hesaplanan Grubb üst ve Grubb alt değeri kritik Grubb değerinden küçükse verilerde aykırılık tespit edilmedi şeklinde yorumlanmıştır. Grubb değeri kritik grubb değerinden büyükse veri setindeki ortalamaya en uzak veriler (aykırı değerler) çıkartılarak veri seti uygun hale getirilmiştir (Tablo 4.43-4.45-4.47-4.49).

Aynı numunede dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarının yani gruplar arası sapan değerlerin tespiti ANOVA-Tek Etken testi ile yapılmıştır. Hesaplanan F değeri F ölçütü değerinden küçükse gruplar arasında sapma yoktur veri setleri uygundur şeklinde yorumlanmıştır (Tablo 4.44-4.46-4.48-4.50).

Tablo 4.43. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist buğday numunesi nem analiz sonuçları ve Grubb değerlendirmesi.

1. analist		Numune: Buğday		
Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	57.0020	4.0125	60.5532	11.50
2	57.5761	4.0036	61.1179	11.53
3	63.5329	4.0060	67.0805	11.44
4	55.1441	4.0032	58.6935	11.34
5	48.6001	4.0090	52.1545	11.34
6	67.5048	4.0018	71.0480	11.46
Ortalama				11.43
Std. sapma				0.082
Maksimum değer				11.53
Minumum değer				11.34
Grubb üst				1.22
Grubb alt				1.21
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

2. analistNumune: **Buğday**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	52.9934	4.0057	56.5359	11.56
2	57.1311	4.0042	60.6801	11.37
3	60.9435	4.0012	64.4902	11.36
4	50.8155	4.0020	54.3611	11.40
5	57.8890	4.0037	61.4354	11.42
6	64.5984	4.0710	68.1989	11.56
Ortalama				11.45
Std. sapma				0.092
Maksimum değer				11.56
Minumum değer				11.36
Grubb üst				1.28
Grubb alt				0.94
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

3. analistNumune: **Buğday**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	60.6107	4.0107	64.1676	11.31
2	57.5758	4.0002	61.1221	11.35
3	56.5744	4.0002	60.1144	11.50
4	63.0884	4.0010	66.6298	11.49
5	63.5327	4.0021	67.0747	11.50
6	60.2296	4.0019	63.7756	11.39
Ortalama				11.42
Std. sapma				0.083
Maksimum değer				11.50
Minumum değer				11.31
Grubb üst				0.97
Grubb alt				1.31
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

Üç analist tarafından 8 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Buğday numunesinde üç analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA- Tek Etken testi uygulanmıştır (Tablo 4.44).

Tablo 4.44. Buğday numunesi nem analiz sonuçlarının AOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
1. analist	6	68.60929	11.43488	0.00667
2. analist	6	68.67427	11.44571	0.00843
3. analist	6	68.54177	11.42363	0.00692

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	Df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0.00146	2	0.00073	0.09968	0.90572	3.68232
Gruplar İçinde	0.11009	15	0.00734			
Toplam	0.11155	17				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($0.09968 < 3.68232$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4.45. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist mısır numunesi nem analiz sonuçları ve Grubb değerlendirmesi.

1. analist

Numune: **Mısır**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	52.9936	4.0027	56.4902	12.64
2	60.9438	4.0096	64.4535	12.47
3	57.8895	4.0032	61.3937	12.47
4	59.6008	4.0055	63.0995	12.65
5	56.5745	4.0002	60.0682	12.66
6	63.2330	4.0008	66.7284	12.63
Ortalama				12.59
Std. sapma				0.094
Maksimum değer				12.66
Minumum değer				12.47
Grubb üst				0.79
Grubb alt				1.30
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

2. analist

Numune: **Mısır**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	58.8860	4.0021	62.3903	12.44
2	58.8861	4.0030	62.3866	12.55
3	54.9886	4.0063	58.4970	12.43
4	57.0406	4.0095	60.5469	12.55
5	54.3257	4.0087	57.8286	12.62
6	56.7615	4.0125	60.2678	12.62
Ortalama				12.53
Std. sapma				0.083
Maksimum değer				12.62
Minumum değer				12.43
Grubb üst				1.01
Grubb alt				1.27
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

3. analistNumune: **Mısır**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	53.5921	4.0001	57.0921	12.50
2	67.5049	4.0012	71.0014	12.61
3	57.0021	4.0036	60.5050	12.51
4	58.8863	4.0041	62.3827	12.68
5	59.6000	4.0017	63.1005	12.52
6	58.8859	4.0022	62.3802	12.69
Ortalama				12.59
Std. sapma				0.087
Maksimum değer				12.69
Minumum değer				12.50
Grubb üst				1.20
Grubb alt				0.97
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

Üç analist tarafından 8 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Mısır numunesinde üç analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA- Tek Etken testi uygulanmıştır (Tablo 4.86).

Tablo 4.46. Mısır numunesi nem analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>
1. analist	6	75.52351	12.58725	0.00887
2. analist	6	75.20281	12.53380	0.00693
3. analist	6	75.51685	12.58614	0.00752

ANOVA

<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	0.01120	2	0.00560	0.72023	0.50272	3.68232
Gruplar İçinde	0.11658	15	0.00777			
Toplam	0.12778	17				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($0.72023 < 3.68232$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4.47. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist soya numunesi nem analiz sonuçları ve Grubb değerlendirmesi.

1. analist

Numune: **Soya**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	69.2170	4.0011	72.9085	7.74
2	63.0886	4.0053	66.7842	7.73
3	60.6106	4.0005	64.2947	7.91
4	53.5921	4.0042	57.2801	7.90
5	58.8864	4.0074	62.5835	7.74
6	60.2294	4.0105	63.9247	7.86
Ortalama				7.81
Std. sapma				0.084
Maksimum değer				7.91
Minumum değer				7.73
Grubb üst				1.14
Grubb alt				0.96
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

2. analist

Numune: **Soya**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	60.6101	4.0210	64.3155	7.85
2	57.5760	4.0061	61.2742	7.69
3	59.6007	4.0025	63.2947	7.71
4	63.5329	4.0041	67.2221	7.86
5	60.2294	4.0090	63.9235	7.85
6	56.5447	4.0005	60.2347	7.76
Ortalama				7.79
Std. sapma				0.079
Maksimum değer				7.86
Minumum değer				7.69
Grubb üst				0.97
Grubb alt				1.28
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

3. analistNumune: **Soya**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	69.2171	4.0025	72.9048	7.87
2	57.5759	4.0084	61.2755	7.70
3	56.5747	4.0002	60.2591	7.89
4	63.0882	4.0030	66.7831	7.70
5	63.5324	4.0092	67.2298	7.78
6	60.2290	4.0003	63.9164	7.82
Ortalama				7.79
Std. sapma				0.082
Maksimum değer				7.89
Minumum değer				7.70
Grubb üst				1.23
Grubb alt				1.17
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

Üç analist tarafından 8 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Soya numunesinde üç analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA-Tek Etken (Varyans Analizi) testi uygulanmıştır (Tablo 4.48).

Tablo 4.48. Soya numunesi nem analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>
1. analist	6	46.87839	7.81307	0.00708
2. analist	6	46.72305	7.78718	0.00632
3. analist	6	46.75927	7.79321	0.00677

ANOVA

<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	0.00220	2	0.00110	0.16375	0.85045	3.68232
Gruplar İçinde	0.10085	15	0.00672			
Toplam	0.10305	17				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($0.16375 < 3.68232$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4.49. Tekrarlanabilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist ayçekirdeği numunesi nem analiz sonuçları ve Grubb değerlendirmesi.

1. analist

Numune: **Ayçekirdeği**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	54.3255	4.0041	58.1381	4.78
2	50.8157	4.0037	54.6215	4.94
3	58.8864	4.0015	62.6937	4.85
4	57.0407	4.0019	60.8445	4.95
5	57.1310	4.0050	60.9398	4.90
6	60.0152	4.0062	63.8264	4.87
Ortalama				4.88
Std. sapma				0.063
Maksimum değer				4.95
Minumum değer				4.78
Grubb üst				1.08
Grubb alt				1.60
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

2. analist

Numune: **Ayçekirdeği**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	55.1438	4.001	58.9489	4.90
2	60.0150	4.0057	63.8210	4.99
3	63.0886	4.0000	66.8901	4.96
4	69.2174	4.0071	73.0285	4.89
5	53.8812	4.0121	57.6904	5.06
6	57.0024	4.0253	60.8295	4.92
Ortalama				4.95
Std. sapma				0.063
Maksimum değer				5.06
Minumum değer				4.89
Grubb üst				1.66
Grubb alt				0.97
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

3. analistNumune: **Ayçekirdeği**

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1	53.5919	3.9999	57.3974	4.86
2	67.5051	4.0040	71.3087	5.00
3	57.0025	4.0011	60.8074	4.90
4	58.8861	4.0001	62.6912	4.87
5	59.6005	4.0071	63.4104	4.92
6	58.8862	4.0004	62.6887	4.95
Ortalama				4.92
Std. sapma				0.053
Maksimum değer				5.00
Minumum değer				4.86
Grubb üst				1.64
Grubb alt				1.11
Grubb ölçütü				1.89
Değerlendirme				Uygun

Üç analist tarafından 8 tekrarlı yapılan çalışmada ortalamaya en uzak 2 veri çıkartılarak grup içi aykırı değerler elenmiş ve veri seti uygun hale getirilmiştir.

Ayçekirdeği numunesinde üç analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarında aykırı değerlerin tespiti için ANOVA-Tek Etken testi uygulanmıştır (Tablo 4.50).

Tablo 4.50. Ayçekirdeği numunesi nem analiz sonuçlarının ANOVA-Tek etken testi ile gruplar arası değerlendirmesi.

ANOVA: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
1. analist	6	29.29519	4.88253	0.00391
2. analist	6	29.71655	4.95276	0.00397
3. analist	6	29.51192	4.91865	0.00277

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0.01480	2	0.00740	2.08388	0.15900	3.68232
Gruplar İçinde	0.05326	15	0.00355			
Toplam	0.06806	17				

ANOVA-Tek etken testi sonucunda elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerinden ($2.08388 < 3.68232$) küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tekrarlanabilirlik sonucu elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu derişime bağılı kesinlik değerleri tablosundaki (Tablo 4.17) RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.51).

Tablo 4.51. Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen %RSD değerleri.

		%RSD		%RSD		%RSD		%RSD
1. analist	Buğday	0.71	Mısır	0.75	Soya	1.08	Ayçekirdeği	1.28
2. analist		0.80		0.66		1.02		1.27
3. analist		0.73		0.69		1.06		0.01

Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen tüm %RSD değerleri 4.17 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosunda verilen 1.3 % RSD değerinden küçük olduğı için tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri uygundur şeklinde yorumlanmıştır (Tablo 4.51).

4.2.1.2.Tekrar üretilebilirlik (Laboratuvar içi)

Tekrar üretilebilirlik için 1. analist (Faruk Ünyeli), 2. analist (Gani Akgöl) ve 3. analist (Asena Perçin) olmak üzere üç analist tarafından 6'şar gün, buğday, mısır, soya ve ayçekirdeğı numunlerinde TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası analiz metodu kullanılarak çalışma yapılmıştır. Elde edilen verilerin ortalama, standart sapma ve rölatif standart sapması hesaplanmıştır (Tablo 4.52-4.53-4.54-4.55).

Tekrar üretilebilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu 4.17 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.56).

Tablo 4.52. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2 ve 3. analist buğday numunesi analiz sonuçları ve RSD değerleri.

1. analist

Numune: **Buğday**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	56.5740	4.0093	60.0156	14.16
2. gün	60.2296	4.0035	63.6606	14.30
3. gün	57.8891	4.0103	61.3259	14.30
4. gün	53.8811	4.0071	57.3128	14.36
5. gün	57.5760	4.0010	61.0097	14.18
6. gün	63.2329	4.0008	66.6628	14.27
Ortalama				14.26
Std. sapma				0.077
RSD				0.005
%RSD				0.540

2. analist

Numune: **Buğday**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	59.6008	4.0000	63.0264	14.36
2. gün	60.0151	4.0063	63.4529	14.19
3. gün	58.8859	4.0035	62.3197	14.23
4. gün	57.00408	4.0077	60.4407	14.25
5. gün	57.1312	4.0000	60.5640	14.18
6. gün	54.3259	4.0092	57.7586	14.38
Ortalama				14.27
Std. sapma				0.085
RSD				0.006
%RSD				0.599

3. analistNumune: **Buğday**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	59.6008	4.0000	63.0332	14.19
2. gün	60.0151	4.0063	63.4457	14.37
3. gün	58.8859	4.0035	62.3137	14.38
4. gün	57.00408	4.0077	60.4363	14.36
5. gün	57.1312	4.0000	60.5576	14.34
6. gün	54.3259	4.0092	57.7662	14.19
Ortalama				14.31
Std. sapma				0.090
RSD				0.006
%RSD				0.630

Tablo 4.53. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, ve 3. analist mısır numunesi analiz sonuçları ve RSD değerleri.

1. analistNumune: **Mısır**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	60.6100	4.0101	64.1212	12.44
2. gün	69.2167	4.0052	72.7188	12.56
3. gün	53.5917	4.0005	57.0905	12.54
4. gün	54.3260	4.0020	57.8310	12.42
5. gün	63.0887	4.0004	66.5878	12.53
6. gün	69.2172	4.0057	72.7174	12.62
Ortalama				12.52
Std. sapma				0.075
RSD				0.006
%RSD				0.603

2. analistNumune: **Mısır**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	57.0021	4.0025	60.5023	12.55
2. gün	58.8860	4.0051	62.3945	12.40
3. gün	58.8857	4.0050	62.3885	12.54
4. gün	55.1438	4.0056	58.6503	12.46
5. gün	58.8858	4.0037	62.3906	12.46
6. gün	53.5921	4.0096	57.0969	12.59
Ortalama				12.50
Std. sapma				0.071
RSD				0.006
%RSD				0.570

3. analistNumune: **Mısır**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	50.8157	4.0011	54.3159	12.52
2. gün	48.5997	4.0007	52.1055	12.37
3. gün	54.9882	4.0006	58.4923	12.41
4. gün	56.7612	4.0004	60.2591	12.56
5. gün	50.8159	4.0041	54.3179	12.54
6. gün	48.6002	4.0052	52.1031	12.54
Ortalama				12.49
Std. sapma				0.079
RSD				0.006
%RSD				0.636

Tablo 4.54. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, ve 3. analist soya numunesi analiz sonuçları ve RSD değerleri.

1. analist

Numune: **Soya**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	67.5052	4.0041	71.1986	7.76
2. gün	63.5329	4.0011	67.2187	7.88
3. gün	57.1309	4.0120	60.8260	7.90
4. gün	64.5981	4.0020	68.2879	7.80
5. gün	58.8860	4.0070	62.5744	7.95
6. gün	67.5048	4.0053	71.1997	7.75
Ortalama				7.84
Std. sapma				0.082
RSD				0.010
%RSD				1.042

2. analist

Numune: **Soya**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	63.2333	4.0091	66.9345	7.68
2. gün	63.0888	4.0032	66.7866	7.63
3. gün	60.9437	4.0030	64.6377	7.72
4. gün	59.6002	4.0022	63.2906	7.79
5. gün	57.8888	4.0018	61.5801	7.76
6. gün	55.1441	4.0063	58.8363	7.84
Ortalama				7.74
Std. sapma				0.076
RSD				0.010
%RSD				0.983

3. analistNumune: **Soya**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1. gün	57.1312	4.0002	60.8166	7.87
2. gün	64.5982	4.0006	68.2908	7.70
3. gün	63.8885	4.0054	67.5847	7.72
4. gün	63.5324	4.0081	67.2263	7.84
5. gün	54.9888	4.0006	58.6778	7.79
6. gün	57.0404	4.0085	60.7326	7.89
Ortalama				7.80
Std. sapma				0.079
RSD				0.010
%RSD				1.011

Tablo 4.55. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında 1, 2, ve 3. analist ayçekirdeği numunesi analiz sonuçları ve RSD değerleri.

1. analistNumune: **Ayçekirdeği**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etiv sonrası (g)	Nem %
1. gün	57.5755	4.0040	61.3869	4.81
2. gün	53.5920	3.9998	57.3958	4.90
3. gün	67.5050	4.0036	71.3112	4.93
4. gün	60.2297	4.0057	64.0431	4.80
5. gün	56.5747	4.0015	60.3801	4.90
6. gün	60.2294	4.0027	64.0380	4.85
Ortalama				4.87
Std. sapma				0.053
RSD				0.011
%RSD				1.093

2. analistNumune: **Ayçekirdeği**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	55.1439	4.0001	58.9512	4.82
2. gün	58.8861	4.0012	62.6928	4.86
3. gün	63.2329	4.0065	67.0427	4.91
4. gün	57.0025	4.0048	60.8139	4.83
5. gün	64.5980	4.0105	68.4100	4.95
6. gün	53.8809	4.0012	57.6888	4.83
Ortalama				4.87
Std. sapma				0.052
RSD				0.011
%RSD				1.077

3. analistNumune: **Ayçekirdeği**

Gün	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1. gün	53.8815	4.0694	57.7474	5.00
2. gün	54.3256	4.2266	58.3430	4.95
3. gün	57.5757	4.0584	61.4385	4.82
4. gün	56.5742	4.0645	60.4391	4.91
5. gün	63.5330	4.0265	67.3630	4.88
6. gün	60.0149	4.0846	63.8985	4.92
Ortalama				4.91
Std. sapma				0.061
RSD				0.012
%RSD				1.246

Tekrar üretilebilirlik sonucu elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu 4.17 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki değerler ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.56).

Tablo 4.56. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen %RSD değerleri.

	%RSD		%RSD		%RSD		%RSD
Buğday	0.54	Mısır	0.60	Soya	1.04	Ayçekirdeği	1.10
	0.60		0.57		0.98		1.10
	0.63		0.64		1.01		1.25

Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen tüm %RSD değerleri derişime bağı kesinlik değerleri tablosunda verilen 1.3 % RSD değerinden küçük olduğu için tekrarüretilebilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerlerine uygundur şeklinde yorumlanmıştır (Tablo 4.56).

4.2.2.Doğruluk

Doğruluk parametresi için sertifikalı referans materyali (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numunesi) kullanılarak TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası analiz metodu ile 10 tekrarlı analiz yapılmıştır. Elde edilen değerlerin sistematik hatası (bias), ortalaması, standart sapması hesaplanmıştır (Tablo 4.57-4.58). Sertifika değerine göre hesaplanan sistematik hatanın gerçek değerle arasında önemli bir farkın bulunup bulunmadığı t-testi uygulanarak kontrol edilmiştir. t değeri hesaplanmış ve Ek.1 deki t kritik değeri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.58).

Tablo 4.57. FAPAS numunesi nem analiz sonuçları.

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1	54.3253	4.0041	58.1560	4.33
2	50.8158	4.0035	54.6451	4.35
3	58.8862	4.0015	62.7132	4.36
4	57.0401	4.0012	60.8660	4.38
5	57.1313	4.0052	60.9615	4.37
6	60.0152	4.0062	63.8483	4.32
7	63.0887	4.0000	66.9143	4.36
8	69.2174	4.0076	73.0511	4.34
9	53.8813	4.0121	57.7181	4.37
10	57.0024	4.0159	60.8452	4.31
Ortalama				4.35
Std. sapma				0.023

Tablo 4.58. Doğruluk çalışması değerleri.

	% Nem
Gerçek Değer	4.34
Bulunan Değer	4.35
Standart Sapma	0.023
Tekrar Sayısı (n)	10
t değeri	-1.375
t kritik değeri	2.262

EK-A daki t- testi tablosundan % 95 güven aralığında 9 serbestlik derecesinde (n-1) t kritik değeri 2.262 bulunmuştur. Hesaplanan değer 1.375 <2.262 olduğu için sertifika değeri ile arasında önemli bir fark bulunmamaktadır şeklinde yorumlanmıştır (Tablo 4.58).

4.2.3.Ölçüm belirsizliği hesaplamaları

Uygulanan analiz metodunun belirsizlik bileşenleri aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır;

- Örnek tartımından gelen belirsizlik
- Kesinlikten gelen belirsizlik
- Doğruluktan gelen belirsizlik

4.2.3.1.Tartımdan gelen belirsizlik

Terazi kalibrasyon sertifikasında belirtilen değer $u=0.0000758+0.00001544174 \times W$ dir. Dara yaklaşık 56 g dır. 4 g numune tartılmıştır. Buna göre;

$$u=0.0000758+0.00001544174 \times 60 = 0.00016845 \text{ g bulunmuştur.}$$

Standart belirsizlik değeri $0.00016845/2=0.0000842252$ g ve tartım farktan hesaplandığı için 3 kere hesaba katılmıştır.

$$U_{(\text{Tartım})} = \sqrt{(3 \times (0.0000842252))^2}$$

$$U_{(\text{Tartım})} = \mathbf{0.000146}$$

Tartımdan gelen belirsizlik değerinin çok küçük olup belirtilmiş belirsizlik değerini virgülden sonra 7. basamak düzeyinde etkilemektedir. Bu nedenle bu değişim ihmal edilebilir düzeydedir. Örnek tartımdan gelen belirsizlik belirsizlik bütçesine katılmakla beraber, terazinin kalibrasyonundan kaynaklanan değişimler ihmal edilecektir.

4.2.3.2.Kesinlikten gelen belirsizlik

➤ Tekrarlanabilirlikten gelen belirsizlik

Tekrarlanabilirlik için 1. analist (Faruk ÜNYELİ). 2. analist (Gani AKGÜL) ve 3. analist (Asena PERÇİN) buğday, mısır, soya ve ayçekirdeği numunelerinde TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası analiz metodu kullanılarak 6 tekrarlı çalışma yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarının rölatif standart sapmaları ve ortak rölatif standart sapmaları hesaplanmıştır (Tablo 4.59-4.60-4.61-4.62).

Tablo 4.59. Buğday numunesi tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri.

Buğday					
1. analist	%Nem	2. analist	%Nem	3. analist	%Nem
	11.50		11.56		11.31
	11.53		11.37		11.35
	11.44		11.36		11.50
	11.34		11.40		11.49
	11.34		11.42		11.50
	11.46		11.56		11.39
Ortalama	11.43	Ortalama	11.45	Ortalama	11.42
Std. sapma	0.082	Std. sapma	0.092	Std. sapma	0.083
n-1	5	n-1	5	n-1	5
RSD	0.007	RSD	0.008	RSD	0.007

Tablo 4.60. Mısır numunesi tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri

Mısır					
1. analist	%Nem	2. analist	%Nem	3. analist	%Nem
	12.64		12.44		12.50
	12.47		12.55		12.61
	12.47		12.43		12.51
	12.65		12.55		12.68
	12.66		12.62		12.52
	12.63		12.62		12.69
Ortalama	12.59	Ortalama	12.53	Ortalama	12.59
Std. sapma	0.094	Std. sapma	0.083	Std. sapma	0.087
n-1	5	n-1	5	n-1	5
RSD	0.007	RSD	0.007	RSD	0.007

Tablo 4.61. Soya numunesi tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri

Soya					
1. analist	%Nem	2. analist	%Nem	3. analist	%Nem
	7.74		7.85		7.87
	7.73		7.69		7.70
	7.91		7.71		7.89
	7.90		7.86		7.70
	7.74		7.85		7.78
	7.86		7.76		7.82
Ortalama	7.81	Ortalama	7.79	Ortalama	7.79
Std. sapma	0.084	Std. sapma	0.079	Std. sapma	0.082
n-1	5	n-1	5	n-1	5
RSD	0.011	RSD	0.010	RSD	0.011

Tablo 4.62. Ayçekirdeği numunesi tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri

Ayçekirdeği					
1. analist	%Nem	2. analist	%Nem	3. analist	%Nem
	4.78		4.90		4.86
	4.94		4.99		5.00
	4.85		4.96		4.90
	4.95		4.89		4.87
	4.90		5.06		4.92
	4.87		4.92		4.95
Ortalama	4.88	Ortalama	4.95	Ortalama	4.92
Std. sapma	0.063	Std. sapma	0.063	Std. sapma	0.05260
n-1	5	n-1	5	n-1	5
RSD	0.013	RSD	0.013	RSD	0.011

RSDrpool= 0.0699

➤ **Tekrar üretilebilirlikten gelen belirsizlik (Laboratuvar içi)**

Tekrar üretilebilirlik için üç analist tarafından 6'şar gün, buğday, mısır, soya ve ayçekirdeği numunlerinde rutubet analizi yapılmıştır. Elde edilen verilerin rölatif standart sapması (RSD) ve ortak rölatif standart sapmaları hesaplanmıştır (Tablo 4.63).

Tablo 4.63. Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen ortak rölatif standart sapma (RSD_{pool}).

	Gün	Buğday	Mısır	Soya	Ayçekirdeği
1. analist	1. gün	14.16	12.44	7.76	4.81
	2. gün	14.30	12.56	7.88	4.90
	3. gün	14.30	12.54	7.90	4.93
	4. gün	14.36	12.42	7.80	4.80
	5. gün	14.18	12.53	7.95	4.90
	6. gün	14.27	12.62	7.75	4.85
2. analist	1. gün	14.36	12.55	7.68	4.82
	2. gün	14.19	12.40	7.63	4.86
	3. gün	14.23	12.54	7.72	4.91
	4. gün	14.25	12.46	7.79	4.83
	5. gün	14.18	12.46	7.76	4.95
	6. gün	14.38	12.59	7.84	4.83
3. analist	1. gün	14.19	12.52	7.87	5.00
	2. gün	14.37	12.37	7.70	4.95
	3. gün	14.38	12.41	7.72	4.82
	4. gün	14.36	12.56	7.84	4.91
	5. gün	14.34	12.54	7.79	4.88
	6. gün	14.19	12.54	7.89	4.92
	Ort.	14.28	12.50	7.79	4.88
	Std.sap.	0.082	0.072	0.086	0.057
	RSD	0.006	0.006	0.011	0.012
	n-1	17	17	17	17

$$RSD_{Rpool} = 0.0569$$

➤ **Kesinlikten gelen belirsizlik**

$$U_{(Kesinlik)} = \sqrt{(U_{\text{Tekrarlanabilirlik}})^2 + (U_{\text{Tekrarüretilebilirlik}})^2}$$

$$U_{(Kesinlik)} = \sqrt{(0.0699)^2 + (0.0569)^2}$$

$$U_{(Kesinlik)} = \mathbf{0.090}$$

4.2.3.3.Doğruluktan gelen belirsizlik

Doğruluktan gelen belirsizliğin hesaplanabilmesi için 2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS sertifikalı referans materyalinde 10 tekrarlı çalışma yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınarak sonucun sistematik ve bağıl hatası hesaplanmıştır (Tablo 4.64-4.65).

Tablo 4.64. FAPAS numunesi nem analiz sonuçları.

Sıra No	Dara (g)	Numune (g)	Etüv sonrası (g)	Nem %
1	54.3253	4.0041	58.1560	4.33
2	50.8158	4.0035	54.6451	4.35
3	58.8862	4.0015	62.7132	4.36
4	57.0401	4.0012	60.8660	4.38
5	57.1313	4.0052	60.9615	4.37
6	60.0152	4.0062	63.8483	4.32
7	63.0887	4.0000	66.9143	4.36
8	69.2174	4.0076	73.0511	4.34
9	53.8813	4.0121	57.7181	4.37
10	57.0024	4.0159	60.8452	4.31
Ortalama				4.35
Std. sapma				0.023

Tablo 4.65. Nem analizi doğruluk değerleri.

	% Nem
Gerçek Değer	4.34
Bulunan Değer	4.35
Sistematik hata	0.01
Bağıl Hata	0.0023
% Bağıl Hata	0.2304
U(doğruluk)	0.0023

4.2.3.4. Belirsizlik bütçesi

$$U = \sqrt{(U_{\text{Tartım}})^2 + (U_{\text{Kesinlik}})^2 + (U_{\text{Doğruluk}})^2}$$

$$U = \sqrt{(0.000146)^2 + (0.0901)^2 + (0.0023)^2}$$

$$U = 0.0901$$

4.2.3.5. Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması

Genişletilmiş Belirsizlik(U_{top})= Toplam standart belirsizlik (u_{top}) x k

Genişletilmiş belirsizlik k= 2 (%95 güven aralığında)

$$U_{(\text{rutubet})} = k \times U_{(\text{Rutubet-Relatif Std.Bel})}$$

$$U_{(\text{rutubet})} = 2 \times 0.0901$$

$$U_{(\text{rutubet})} = \pm 0.1802 \approx \pm 0.18$$

Rapor Sonucu (%) = Analiz Sonucu $\pm$ (Analiz Sonucu x 0.18) şeklinde verilir.

BÖLÜM 5

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Kimyasal ölçümün temel amacı ölçüm sonucuna değerlendirerek karar oluşturmaktır. Ölçüm sonuçlarının doğru değerlendirilmesi sonuçların güvenilirliğine bağlıdır. Güvenilir analizin sağlanabilmesi için, belirlenen (müşteri) ihtiyaçlara göre analiz metodu kullanılmalı, doğru hazırlanmış örnek alma prosedürü uygulanmalı, valide edilmiş metot kullanılmalı, yeterli eğitim ve deneyimli operatör, kalite güvence sistemine ve istatistik kalite kontrol sistemine ve dış kalite kontrol sistemi sahip olunmalıdır.

Ölçülen aynı büyüklüğün değeri ölçümden ölçüme farklılık gösterir. Her ölçümün sonucunda mutlaka belirsizlik vardır. Bu yüzden ölçüm sonuçları verilirken ölçülen veya hesaplanan değerin belirsizliği yani gerçek değerin bulunduğu aralık her zaman belirtilmelidir.

Bu çalışmada Amerikan Klinik Kimya Birliği tarafından yayınlanan AACC 46-12 ham protein analiz metodunun (Crude Protein- Kjeldahl Method, Boric Acid Modification) laboratuvarda geçerli kılınması için validasyon çalışması ve TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası (Cereals and cereal products- Determination of moisture content -Reference method) analiz metodunun laboratuvarda doğrulanması için verifikasyon çalışması yapılmıştır.

Amerikan Klinik Kimya Birliği tarafından yayınlanan AACC 46-12 ham protein analiz metodunun laboratuvarda geçerli kılınması için çalışmalar yapılmıştır. Metot tahıl ve tahıl ürünlerine uygulanabildiği için buğday, soya, mısır numuneleri ve bunun yanında ay çekirdeği ve fındık gibi numuneler tercih edilmiştir. Doğruluk alışması için FAPAS'tan temin edilen sertifikalı referans materyal kullanılmıştır. Metot validasyon parametreleri doğrusallık, tespit limiti, teşhis limiti, tekraredilebilirlik, tekrar üretilbilirlik, geri alma, doğruluk ve bias olarak belirlenmiştir.

Doğrusallık alışması için, 6 farklı konsatrasyonda sakaroz.amonyum klorür karışımı oluşturulmuş ve bu karışımlar ile 2 paralelli olarak AACC 46-12 ham protein analiz metodu kullanılarak çalışılmıştır. Harcanan HCl hacmine karşılık gelen % azot gafiği çizilmiş ve yapılan regresyon analizi sonucu korelasyon katsayısı 0.99997 bulunmuştur. $0.99997 > 0.99$ olduğu için HCl hacmine karşılık gelen % azot gafiği doğrusaldır şeklinde yorumlanmıştır.

Tespit limiti ve teşhis limiti için FAPAS numunesinde 10 tekrarlı çalışma yapılmış ve standart sapmanın 3 katı tespit limiti olarak, tespit limitinin 3 katı ise tayin limiti olarak belirlenmiştir. FAPAS numunesinde yapılan çalışma sonucu tespit limiti 0.05 g /100 g tayin limiti 0.15 g /100 g olarak bulunmuştur.

Tekrarlanabilirlik için 4 analist tarafından buğday, soya, mısır, ayçekirdeği, fındık numuneleri ve sertifikalı referans materyalinde AACC 46-12 ham protein analiz metodu kullanılarak 10 tekrarlı çalışma yapılmış; veri setinden uç 2 değer çıkartılmış ve veri seti uygun hale getirilmiştir. Elde edilen verilerin ortalama, standart sapma ve rölatif standart sapması hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik şartları

altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu derişime bağlı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmış ve elde edilen RSD değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. Analiz sonuçlarındaki aykırı değerlerin belirlenmesi için grup içi verilere Grubb Testi, gruplar arasında sapma olup olmadığını belirlemek için ANOVA testi uygulanmıştır.

EK-B deki grubb değerler tablosundan kritik Grubb değeri belirlenmiştir. Hesaplanan Grubb  st ve Grubb alt değeri Grubb  l t  değerinden küçük olduğu için verilerde aykırılık tespit edilmemiş ve veri setinde sapma olmadığı görülmüştür.

Aynı numunede dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarının yani gruplar arası sapan değerlerin tespiti Microsoft Excel progamında bulunan ANOVA-Tek Etken testi ile değerlendirilmiştir.

Buğday, soya, ayçekirdeği, mısır, fındık ve FAPAS numunelerinde yapılan protein analiz sonuçlarının gruplar arası değerlendirmesi ANOVA-Tek etken testi ile yapılmıştır. Elde edilen “F” değeri “F  l t ” değerinden küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tekrarlanabilirlik sonucu elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu 4.17 nolu derişime bağlı kesinlik değerleri tablosundaki değerler ile karşılaştırılmıştır. Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen tüm RSD değerleri 4.17 nolu derişime bağlı kesinlik değerleri tablosunda verilen 1.3 RSD değerinden küçük olduğu için tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerlerine uygundur şeklinde yorumlanmıştır.

Tekrar  retilirlik için dört analist tarafından 2 paralelli olarak 6 gün boyunca buğday, ayçekirdeği, mısır, soya, fındık ve sertifikalı referans materyal ile

(2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numesi) AACC 46-12 ham protein analiz metodu kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen verilerin ortalama standart sapma ve rölatif standart sapması hesaplanmıştır. Tekrar retebilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu 4.17 nolu derişime bağlı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır. Tekrar retebilirlik koşulları altında elde edilen tüm RSD değerleri tabloda verilen 1.3 RSD değerinden küçük olduğu için tekrar retebilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerleri uygundur şeklinde yorumlanmıştır.

Geri alma çalışması için 6 farklı konsantrasyonda sakkaroz.amonyum klorür ile 2 tekrarlı olarak çalışılmıştır. Analiz sonucu hesaplanan azot miktarları ile geri alma oranları hesaplanmıştır. Geri alma çalışmaları sonucu elde edilen geri alma oranları 4.31 nolu derişime bağlı geri kazanım tablosu kullanılarak değerlendirilmiştir. Geri alma çalışmaları sonucu elde edilen geri alma yüzdeleri 98-102 arasında olduğu için geri alma sonuçları uygundur şeklinde yorumlanmıştır.

Doğruluk alışması için, FAPAS sertifikalı referans materyali (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numunesi) kullanılarak AACC 46-12 ham protein analiz metodu ile 10 tekrarlı analiz yapılmıştır. Gerçek değer %1.11 azot bulunan değer %1.12 azot arasında önemli bir farkın olup olmadığının tespiti için t testi uygulanmıştır. EK-A daki t- testi tablosundan % 95 güven aralığında 9 serbestlik derecesindeki t kritik değeri 2.262 bulunmuştur. Hesaplanan değer $1.860 < 2.262$ olduğu için sertifika değeri ile arasında önemli bir fark bulunmamaktadır şeklinde yorumlanmıştır.

Uygulanan analiz metodunun belirsizlik bileşenleri, örnek tartımından gelen belirsizlik, hacimden gelen belirsizlik, kesinlikten gelen belirsizlik, doğruluktan gelen belirsizlik olarak belirlenmiştir. Standart, birleştirilmiş ve genişletilmiş belirsizlikler (%95 güven aralığında) hesaplanmıştır.

Tartımdan gelen standart belirsizlik 0.0077, hacimden gelen standart belirsizlik 0.0064, tekrarlanabilirlikten gelen standart belirsizlik 0.1141, tekrar üretilebilirlikten gelen standart belirsizlik 0.0636 ve doğruluktan gelen standart belirsizlik 0.0455 olarak hesaplanmıştır. Toplam rölatif standart belirsizlik 0.379, olarak hesaplanmıştır. Genişletilmiş belirsizlik k faktörü ile çarpılarak (%95 güven aralığında k=2) 0.8 olarak hesaplanmıştır. Rapor Sonucu (%) = Analiz Sonucu $\pm$ (Analiz Sonucu x 0.8) şeklinde verilmiştir.

TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası (Cereals and cereal products-Determination of moisture content -Reference method) analiz metodunun laboratuvarda geçerli kılınması (verifikasyon çalışması) için aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

Metot tahıl ve tahıl ürünlerine uygulanabildiği için buğday, soya, mısır numuneleri ve bunun yanında ay çekirdeği ve FAPAS'tan temin edilen sertifikalı referans madde (2013 yılına ait 02453 nolu cereal FAPAS numunesi) numuneleri tercih edilmiştir. Metot verifikasyon parametreleri kesinlik, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik ve doğruluk olarak belirlenmiştir.

Tekrarlanabilirlik için 3 analist tarafından buğday, mısır, soya ve ayçekirdeği numunelerinde TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası analiz metodu kullanılarak 8 tekrarlı çalışma yapılmış, veri setinde uç 2 değer çıkartılmış ve

veri seti uygun hale getirilmiştir. Elde edilen verilerin ortalama, standart sapma ve rölatif standart sapması hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu 4.17 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçlarında aykırı değerlerin belirlenmesi için grup içi verilere Grubb Testi, gruplar arasında sapma olup olmadığını belirlemek için ANOVA testi uygulanmıştır.

Grup içi verilerin aykırılığının belirlenmesi için Grubb testi formülleri kullanılmıştır. EK-B deki Grubb değerler tablosundan kritik Grubb değeri belirlenmiştir. Hesaplanan Grubb üst ve Grubb alt değeri Grubb ölçütü değerinden küçük olduğu için veri setinde sapma yoktur şeklinde yorumlanmıştır. Aynı numunede dört analistin elde etmiş olduğu analiz sonuçlarının yani gruplar arası sapan değerlerin tespiti Anova-Tek Etken testi ile yapılmıştır.

Buğday, mısır, ayçekirdeğı numuneleri nem analiz sonuçlarının gruplar arası değerlendirmesi ANOVA-Tek etken tesiti ile yapılmıştır. Elde edilen “F” değeri “F ölçütü” değerlerinden küçük olduğu için gruplar arası verilerde aykırı değerler yoktur şeklinde yorumlanmıştır.

Tekrarlanabilirlik sonucu elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu 4.17 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki değerler ile karşılaştırılmıştır. Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen tüm %RSD değerleri 4.17 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosunda verilen 1.3 % RSD değerinden küçük olduğu için tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerlerine uygundur şeklinde yorumlanmıştır.

Tekrar üretilebilirlik için 3 analist tarafından 6 gün boyunca buğday, mısır, soya ve ayçekirdeği numunlerinde TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası analiz metodu kullanılarak çalışma yapılmıştır.. Elde edilen verilerin ortalama, standart sapma ve rölatif standart sapması hesaplanmıştır.

Tekrar üretilebilirlik şartları altında elde edilen rölatif standart sapma değerlerinin uygunluğu 4.17 tablo nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosundaki RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen tüm % RSD değerleri 4.35 nolu derişime bağı kesinlik değerleri tablosunda verilen 1.3 % RSD değerinden küçük olduğu için tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen RSD değerlerine uygundur şeklinde yorumlanmıştır.

Doğruluk parametresi için sertifikalı referans materyali (2013 yılına ait 02453 nolu FAPAS cereal numunesi) TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası analiz metodu ile 10 tekrarlı çalışma yapılmıştır. Elde edilen değerlerin ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır. % 4.34 olan sertifika değeri ile % 4.35 bulunan değer arasında önemli bir farkını bulunup bulunmadığı t-testi yapılarak kontrol edilmiştir. t değeri hesaplanmış ve t kritik değeri ise EK-A daki tablodan bulunmuştur.

EK-A daki t- testi tablosundan % 95 güven aralığında 9 serbestlik derecesinde (n-1) t kritik değeri 2.262 bulunmuştur. Hesaplanan değer 1.375 <2.262 olduğu için sertifika değeri ile bulunan değer arasında önemli bir fark bulunmamaktadır şeklinde yorumlanmıştır.

Uygulanan analiz metodunun belirsizlik bileşenleri örnek tartımından gelen standart belirsizlik 0.000146, tekrarlanabilirlikten gelen standart belirsizlik 0.0699, tekrar üretilebilirlikten gelen standart belirsizlik 0.0569, doğruluktan gelen standart belirsizlik 0.0023 olarak hesaplanmıştır.

Birleştirilmiş standart belirsizlik 0.901 olarak, genişletilmiş belirsizlik ise k faktörü ile çarpılarak (%95 güven aralığında k=2) ± 0.18 olarak hesaplanmıştır (%95 güven aralığında k=2). Rapor Sonucu (%) = Analiz Sonucu $\pm$ (Analiz Sonucu x 0.18) şeklinde verilmiştir.

BÖLÜM 6

6. VARGILAR

Yapılan validasyon çalışması sonucu AACC 46-12 ham protein analiz metodunun ilgili validasyon parametrelerine uygunluğu değerlendirilerek Samsun Ticaret Borsası Gıda Kontrol Laboratuvarında geçerli kılınmıştır. Samsun Ticaret Borsasında buğday, soya, mısır, ayçekirdeği, fındık ve FAPAS tahıl numunelerinde 4 analist tarafından AACC 46-12 ham protein analiz metodu kullanılarak yapılan protein analiz sonuçları uluslararası alanda geçerliliği olan doğruluğu kanıtlanmış sonuçlardır.

Yapılan verifikasyon çalışması sonucu TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası metodunun ilgili verifikasyon parametrelerine uygunluğu değerlendirilerek Samsun Ticaret Borsası Gıda Kontrol Laboratuvarında doğrulanmıştır. Böylelikle Samsun Ticaret Borsasında buğday, mısır, soya, ayçekirdeği ve FAPAS tahıl numunelerinde 3 analist tarafından TS EN ISO 712 Tahıl ve tahıl ürünleri rutubet muhtevası metodu kullanılarak yapılan rutubet analizi sonuçları uluslararası alanda geçerliliği olan doğruluğu kanıtlanmış sonuçlardır.

KAYNAKLAR

- AACC. 1999. *Crude Protein- Kjeldahl Method, Boric Asit Modification*. No. 46-12.
- Akdağ, İ. 2004. *Metot Validasyonu, Ölçüm Belirsizliği ve Önemi*. TÜBİTAK-UME. Ankara.
- Alper, N. 2004. *HPLC ile Gıdalarda Benzoik ait ve Sorbik Asit Analizi Metod Verifikasyonu ve Ölçüm Belirsizliği*. TUBİTAK-UME. Ankara.
- Anonim, 1999a. *Akreditasyon nedir?* www.turkak.org.tr. (Erişim Tarihi. 22 Temmuz 2013).
- Anonim, 1999b. *Gıdalarda Protein Tayini*. gida.erciyes.edu.tr. (Erişim tarihi. 16 Kasım 2013).
- Anonim, 2000. *Laboratuvar Akreditasyonu Nasıl Gerçekleştirilir?* www.turkak.org.tr. (Erişim Tarihi. 23 Temmuz 2013).
- Anonim, 2010. *İstatistikte Temel Kavramlar*. iibf.baskent.edu.tr. (Erişim tarihi. 26 Temmuz 2013).
- Anonim, 2012. *Gıdalarda Nem Analizi*. gidatayinleri.wordpress.com. (Erişim tarihi. 18 Aralık 2013).
- Anonim, 2013. *Rectangular distribution. Triangular distribution*. <http://physics.nist.gov/cuu/Uncert> (Erişim tarihi. 14 Kasım 2013).
- AOAC, 1998. *Peer-Verified Methods Program. Manual on policies and procedures*. Arlington, USA.
- Bakır, F. ve Laleli, Y. 2006. *TS EN ISO/IEC 17025 Kapsamında Akreditasyona Teknik Hazırlık*. Türk Biyokimya Dergisi Cilt.31 (2); 96–101.
- Çelebiler, A., Serin, H., Güleç, D., Karaca. B. 2011. *Klinik Biyokimya Laboratuvarında Ölçüm Belirsizliği. Pratik Uygulama*. İzmir Eğitim ve Araştırma Hastanesi Klinik Biyokimya Bölümü. Türk Biyokimya Dergisi Sayı. 36 (4) ; 362–366.

Demir, M. 2009. *Analitik Verilerin Değerlendirilmesi*. (68.72) . 02-2009

Demirel, S. 2011. *Ölçüm Belirsizliği Eğitimi*. TÜRKAK. Ankara.

Demirutku, K., Okay, C., Yaman, A. 2005. *İstatistiksel Formüller ve Tablolar*. Başkent Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi. Yaratıcı Düşünme ve Davranış Araştırmaları Laboratuvarı. Ankara.

Ertaş, Ö. ve Kayalı, A.A. 2005. *Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel Bir Bakış*. Ege University. Faculty of Pharmacy. Department of Analytical Chemistry. Ankara Ecz. Fak. Derg. (1) 41 – 57.

Esen, O. 2013. *Metrolojide Ölçüm Belirsizliği, Metroloji ve Standardizasyon*. Kalkınmada Anahtar Verimlilik Dergisi. Cilt. 290 -17 .

EURACHEM, 2006. *Çalıştay LGC_Workshop Document*. İstanbul.

EUROLAB, 2002. *Technical Report 1 - Measurement Uncertainty in testing*.

GTHB, 2011. *Türk Gıda Kodeksi Gıdalardaki Mikotoksin Limitlerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği*. Tebliğ No. 2011/32.

Güngör, M. 2008. *Klinik Biyokimya Ölçüm Belirsizliği*. Yayımlanmamış Uzmanlık Tezi. T.C. Sağlık Bakanlığı, Ankara.

ISO, 2007. *International Vocabulary Of Basic And General Terms In Metrology (VIM)*. No. Guide 99.

ISO, 2010. *Guidance For The Use Of Repeatability, Reproducibility and Trueness Estimates In Measurement Uncertainty Estimation*. No. 21748.

İnal, B. B. ve Topkaya, Ç. 2010. *Klinik biyokimya laboratuvarlarında akreditasyona geçiş*. İstanbul Tıp Dergisi-2010-2, 74-76.

Kalra, K. 2005. *Method Development and Validation of Analytical Procedures*. Dev Bhoomi Institute of Pharmacy and Research. Dehradun. Uttarakhand, India.

Kangı, R. ve Uğur, S. 1995. *Ölçüm Belirsizliği*. Ulusal metroloji enstitüsü (UME). Kocaeli.

MEB, 2007a. *Gıdalarda Ham Protein Tayini*. Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP). Ankara.

MEB, 2007b. *Gıdalarda Nem ve Toplam Kuru madde Tayini*. Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP). Ankara.

Menditto, A., Patriarca, M., Magnusson, B. 2007. *Understanding The Meaning Of Accuracy Trueness And Precision*. Accred Qual Assur. Cilt. 12.45-47.

NMKL, 2009. *Validation Of Chemical Analytical Methods*. No.4.

Tonya, Y. 2011. *Varyans Analizi (ANOVA) ve Faktöriyel ANOVA*: yunus.hacettepe.edu.tr/~tonta/courses/.../bby208-10-varyans-analizi.ppt (Erişim Tarihi. 20 Temmuz 2013).

TS EN ISO, 2004. *Tıbbi laboratuvarlar Kalite ve Yeterlilik için Özel Şartlar*. No. 15189.

TS EN ISO, 2012a. *Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği İçin Genel Şartlar*. No. 17025.

TS EN ISO, 2012b. *Tahıl ve tahıl ürünleri-Rutubet muhtevası tayini- Referans yöntem*. No. 712.

Ural, A. 2005. *Bilimsel Araştırma Süreci ve SPSS ile Veri Analizi*. SPSS 12.0 for Windows .

Yardım, P. 2009. *Toprak ve Bitki Örneklerinde Toplam Azot Belirlenmesinde Kjeldahl ve Mikrodalga Yaş Yakma Yöntemlerinin Karşılaştırılması*. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Yetim, H. ve Kesmen, Z. 2009. *Gıda Analizleri*. Erciyes Üniversitesi Ders Yayınları-163, Kayseri.

Yılmaz, A. 2012. *Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu*. Türklab Rehber 01. Kalibrasyon ve Deney Laboratuvarları Derneği.

Watt, B.K. ve Merrill, A.L. 1963. *Composition of Foods Raw, Processed, Prepared*. U.S. Department of Agriculture Handbook 8.

EKLER

EK-A : t testi kritik değer tablosu

ν	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001
1.	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	318.313
2.	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.327
3.	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.215
4.	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5.	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893
6.	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7.	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.782
8.	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.499
9.	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.296
10.	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.143
11.	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.024
12.	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.929
13.	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852
14.	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15.	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16.	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686
17.	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646
18.	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610
19.	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579
20.	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552
21.	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527
22.	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505
23.	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485
24.	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467
25.	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450
26.	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435
27.	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421
28.	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408
29.	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396
30.	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385
31.	1.309	1.696	2.040	2.453	2.744	3.375
32.	1.309	1.694	2.037	2.449	2.738	3.365
33.	1.308	1.692	2.035	2.445	2.733	3.356
34.	1.307	1.691	2.032	2.441	2.728	3.348
35.	1.306	1.690	2.030	2.438	2.724	3.340
36.	1.306	1.688	2.028	2.434	2.719	3.333
37.	1.305	1.687	2.026	2.431	2.715	3.326
38.	1.304	1.686	2.024	2.429	2.712	3.319
39.	1.304	1.685	2.023	2.426	2.708	3.313
40.	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307
41.	1.303	1.683	2.020	2.421	2.701	3.301
42.	1.302	1.682	2.018	2.418	2.698	3.296
43.	1.302	1.681	2.017	2.416	2.695	3.291
44.	1.301	1.680	2.015	2.414	2.692	3.286
45.	1.301	1.679	2.014	2.412	2.690	3.281

EK-B : Grubb testi kritik değ r tablosu

N	10%	7.5%	5%	2.5%	1%		N	10%	7.5%	5%	2.5%	1%
3	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15		53			2.981	3.151	
4	1.42	1.44	1.46	1.48	1.49		54			2.988	3.158	
5	1.60	1.64	1.67	1.71	1.75		55			2.995	3.165	
6	1.73	1.77	1.82	1.89	1.94		56			3.002	3.172	
7	1.83	1.88	1.94	2.02	2.10		57			3.009	3.179	
8	1.91	1.96	2.03	2.13	2.22		58			3.016	3.186	
9	1.98	2.04	2.11	2.21	2.32		59			3.023	3.193	
10	2.03	2.10	2.18	2.29	2.41		60			3.030	3.200	
11	2.09	2.14	2.23	2.36	2.48		61			3.036	3.206	
12	2.13	2.20	2.29	2.41	2.55		62			3.042	3.212	
13	2.17	2.24	2.33	2.46	2.61		63			3.048	3.218	
14	2.21	2.28	2.37	2.51	2.66		64			3.054	3.224	
15	2.25	2.32	2.41	2.55	2.71		65			3.060	3.230	
16	2.28	2.35	2.44	2.59	2.75		66			3.066	3.236	
17	2.31	2.38	2.47	2.62	2.79		67			3.072	3.242	
18	2.34	2.41	2.50	2.65	2.82		68			3.078	3.248	
19	2.36	2.44	2.53	2.68	2.85		69			3.084	3.254	
20	2.38	2.46	2.56	2.71	2.88		70			3.090	3.260	
21			2.58	2.73	2.91		71			3.095	3.265	
22			2.60	2.76	2.94		72			3.100	3.270	
23			2.62	2.78	2.96		73			3.105	3.275	
24			2.64	2.80	2.99		74			3.110	3.280	
25			2.66	2.82	3.01		75			3.115	3.285	
26			2.680	2.840			76			3.120	3.290	
27			2.700	2.860			77			3.125	3.295	
28			2.720	2.880			78			3.130	3.300	
29			2.730	2.900			79			3.135	3.305	
30			2.750	2.910			80			3.140	3.310	
31			2.760	2.930			81			3.144	3.314	
32			2.780	2.950			82			3.148	3.318	
33			2.790	2.960			83			3.152	3.322	
34			2.810	2.970			84			3.156	3.326	
35			2.820	2.980			85			3.160	3.330	
36			2.830	2.992			86			3.164	3.334	
37			2.840	3.004			87			3.168	3.338	
38			2.850	3.016			88			3.172	3.342	
39			2.860	3.028			89			3.176	3.346	
40			2.870	3.040			90			3.180	3.350	
41			2.880	3.050			91			3.183	3.353	
42			2.890	3.060			92			3.186	3.356	
43			2.900	3.070			93			3.189	3.359	
44			2.910	3.080			94			3.192	3.362	
45			2.920	3.090			95			3.195	3.365	
46			2.928	3.098			96			3.198	3.368	
47			2.936	3.106			97			3.201	3.371	
48			2.944	3.114			98			3.204	3.374	
49			2.952	3.122			99			3.207	3.377	
51			2.967	3.137			100			3.210	3.380	
52			2.974	3.144								

ÖZGEÇMİŞ

İsim, Soyisim	: Asena Perçin
Adres	: Körfez mah. 5050. sok. Çakır apt. Atakent/SAMSUN
Son aldığı derece ve yılı	: Lisans / 2011
Doğum yeri ve yılı	: Ondokuzmayıs / 1987
Lise Öğretimi	: Bafra Kızılırmak Lisesi (YDA) / Samsun / 2005
Üniversite Öğretimi	: Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Yıllar	: 2006-2011
Aldığı derece	: Lisans
Dereceyi Aldığı Yıl	: 2011
Anabilim Dalı	: Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Çalışma Hayatı	: 2011-2012 yılları arası Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi yemekhane bölümünde sorumlu yönetici olarak çalıştım. 2012 yılının aralık ayından bu yana Samsun Ticaret Borsası Gıda Kontrol Laboratuvarında Fiziksel Birim Sorumlusu olarak çalışmaktayım.