



T.C.  
TARIM VE ORMAN BAKANLIĞI  
Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü



# YETERLİLİK TESTİ SONUÇ RAPORU

**Krakerde Sorbik Asit, Benzoik Asit, Metil-p-hidroksibenzoat,  
Etil-p-hidroksibenzoat Aranması  
UGRL YT Raporu- KOB004  
Mart-Nisan 2022**

**GENEL BİLGİLER**

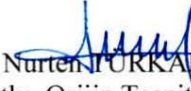
**YT Çevrim Kodu ve Adı:** KOB004-Krakerde Sorbik Asit, Benzoik Asit, Metil-p-hidroksibenzoat, Etil-p-hidroksibenzoat Aranması


**Test Materyali Gönderim Tarihi:** 01/03/2022

**Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi:** 04/04/2022

**Rapor Yayın Tarihi:** 22/04/2022

**Raporu Hazırlayan(lar):**


  
Nurdan TURKARSLAN  
Katkı, Orijin Tespiti, Taklit ve  
Tağşiş Bölümü

  
Dr.Özge ÇETİNKAYA AÇAR  
Katkı, Orijin Tespiti, Taklit ve  
Tağşiş Bölümü

**Çevrim Koordinatörü:**

  
Dr.Özge ÇETİNKAYA AÇAR  
Katkı, Orijin Tespiti, Taklit ve Tağşiş Bölümü

**YT Koordinatörü:**

  
Dr.M.Alp ÇETİNKAYA  
Yeterlilik Testi Bölüm Sorumlusu

**Tel.:** 0312 327 41 81 / 1149 (dahili)

**e-posta:** alp.cetinkaya@tarimorman.gov.tr

**Raporu Onaylayan:**

  
Dr.Berrin ŞENÖZ  
MÜDÜR

**YT Düzenleyici:**

ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVAR MÜDÜRLÜĞÜ

Fatih Sultan Mehmet Bulvarı, No:70, 06170,

Yenimahalle – ANKARA

**Tel.:** 0312 327 41 81

**Faks:** 0312 327 41 56

**e-posta:** ugrl@tarimorman.gov.tr

**Web:** http://gidalab.tarimorman.gov.tr/gidareferans

**İÇİNDEKİLER**

ÖZET .....	4
1. GİRİŞ .....	5
2. GİZLİLİK .....	5
3. TEST MATERYALİ .....	6
3.1. HAZIRLAMA .....	6
3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK .....	6
3.3. DAĞITIM .....	8
4. SONUÇLAR .....	8
5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ.....	10
5.1. ATANMIŞ DEĞER .....	10
5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI .....	10
5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME .....	11
5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI .....	11
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	20
7. GÖZLEMLER .....	24
8. REFERANSLAR .....	24

**TABLolar**

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti.....	4
Tablo 2. Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme.....	7
Tablo 3. Kararlılık testi verileri ve değerlendirme .....	9
Tablo 4. Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi.....	11
Tablo 5. Atanmış değerler ve yeterlilik standart Sapmaları.....	12
Tablo 6. $ z  \leq 2$ aralığında yer alan z-skoru sayısı ve yüzdesi.....	12
Tablo 7. Katılımcı yorumları.....	12
Tablo 8. Katılımcı sonuçları ve z-skorları .....	13
Tablo 9. Katılımcı analiz bilgileri.....	20

**ŞEKİLLER**

Şekil 1. Sorbik Asit için z-Skorları Histogramı.....	16
Şekil 2. Benzoik Asit için z-Skorları istogramı.....	17
Şekil 2. Metil-p-hidroksibenzoat için z-Skorları istogramı.....	18
Şekil 4. Etil-p-hidroksibenzoat için z-Skorları .....	19

**ÖZET**

Krakerde Sorbik Asit, Benzoik Asit, Metil-p-hidroksibenzoat, Etil-p-hidroksibenzoat Aranması Yeterlilik Testi organizasyonunda TS EN ISO/IEC 17043<sup>1</sup> esas alınmıştır.

- Çevrim için başvuruda bulunan 61 katılımcıya, 01/03/2022 tarihinde ‘Katılımcı Bilgilendirme Formu’ ile birlikte 50 g test materyali (öğütülmüş kraker) gönderilmiştir. Katılımcılardan test materyalinde yer alan sorbik asit, benzoik asit, metil-p-hidroksibenzoat ve etil-p-hidroksibenzoat için miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir.
- Katılımcı analiz sonuçları, <http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans> adresinden erişime açılan KOB004 kodlu çevrime özgü ‘**YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**’ ile toplanmıştır. 61 katılımcının tamamı analiz sonucu bildirmiştir.
- ISO 13528 Standardına<sup>2</sup> uygun şekilde, test materyalinde yer alan sorbik asit, benzoik asit, metil-p-hidroksibenzoat ve etil-p-hidroksibenzoat için atanmış değer ( $X_{pt}$ ) olarak, katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntemler ile belirlenen uzlaşma değeri (consensus value) kullanılmıştır.
- Yeterlilik standart sapması ( $\sigma_{pt}$ ), uygun Horwitz eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.
- Her bir katılımcı için z-skoru; atanmış değer ( $X_{pt}$ ) ve yeterlilik standart sapması ( $\sigma_{pt}$ ) kullanılarak hesaplanmıştır. Eğer  $|z| \leq 2$  ise, sonuç uygun olarak değerlendirilmiştir.
- Krakerde Sorbik Asit, Benzoik Asit, Metil-p-hidroksibenzoat, Etil-p-hidroksibenzoat Aranması Yeterlilik Testi sonuçları özeti Tablo 1’de verilmektedir.

**Tablo 1.** Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti

Analit	Atanmış değer ( $X_{pt}$ ) (mg/kg)	$ z  \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	% $ z  \leq 2$
Sorbik asit	250,1	58	61	95
Benzoik asit	28,2	58	61	95
Metil-p-hidroksibenzoat	120,6	24	26	92
Etil-p-hidroksibenzoat	71,3	23	26	88

## 1. GİRİŞ

Yeterlilik testleri “TS EN ISO/IEC 17043 Uygunluk Değerlendirmesi-Yeterlilik Deneyi İçin Genel Şartlar” standardında laboratuvarlar arası karşılaştırma yoluyla önceden ortaya konmuş ölçütlere göre katılımcının performansının değerlendirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Yeterlilik testleri, katılımcı laboratuvarların yetkinliğinin bağımsız bir şekilde değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Geçerliliği sağlanmış metotlarla ve iç kalite kontrol unsurları ile birlikte kullanıldıklarında yeterlilik testleri laboratuvar kalite güvencesinin vazgeçilmez bir unsurudur.

Yeterlilik testi sonuçları, bir dış kalite kontrol aracı olarak laboratuvarların deney sonuçlarının kalitesinin güvencesinin teminine olanak sağlarken; rutin analizlerin tarafsız olarak değerlendirilmesini ve çalışmaların teknik gelişimini teşvik eder, geri bildirimlerin elde edilmesine imkan tanır.

UGRL “Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğünün Görev Yetki ve Sorumlulukları ile Çalışma Usul ve Esaslarına Dair Yönetmelik” Laboratuvarın oluşumu ve faaliyet alanları başlıklı 5’inci madde 2’inci fıkra e bendi hükmüne dayanarak laboratuvarlar arası karşılaştırma/yeterlilik testleri düzenler.

“Gıda Kontrol Laboratuvarları Yönetmeliği”nin kontroller başlıklı 28’ inci maddesi 1’ inci fıkrası hükmü gereği laboratuvarların yeterlilik testlerine katılımı zorunlu kılınmıştır.

UGRL tarafından düzenlenen yeterlilik testlerinin programının planlanması, performans değerlendirilmesi ve nihai rapor yetkisi aşamaları haricinde deney programının çeşitli kısımları taşeronla verilebilir.

## 2. GİZLİLİK

Gizlilik ilkesi doğrultusunda katılımcılar ve sonuçları ile ilgili bilgiler hiçbir koşul altında üçüncü taraflarla paylaşılmamaktadır.

Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından yeterlilik test çevrimine katılımı zorunlu tutulan katılımcılara ait sonuçlar Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü’ne gizli olarak bildirilmektedir.

### 3. TEST MATERYALİ

#### 3.1. HAZIRLAMA

Yeterlilik test materyalinin hazırlanmasında 4 kg kraker kullanılmıştır. Temin edilen kraker analiz edilmiş ve sorbik asit ve benzoik asit için 10 mg/kg ölçüm limiti, metil-p-hidroksibenzoat ve etil-p-hidroksibenzoat için 5 mg/kg ölçüm limitine göre içerisinde sorbik asit, benzoik asit, metil-p-hidroksibenzoat ve etil-p-hidroksibenzoat tespit edilmemiştir. Krakere farklı konsantrasyonlarda sorbik asit, benzoik asit, metil-p-hidroksibenzoat, etil-p-hidroksibenzoat içeren miks standart çözeltisi (spike çözeltisi) spreyleme yöntemi ile spike yapılmıştır. Homojen spike yapılabilmesi için spike çözeltisi hacmi yüksek tutulmuş ve krakerin tamamının ıslanması sağlanmıştır. Homojenizasyon sağlanması için materyal önce paletli karıştırıcıda karıştırılmış, daha sonra çözücünün tamamen uçması için etüvde kurutulmuştur. Çözücüsü tamamen uzaklaşan ve yeniden kuru hale gelen kraker, öğütücüye alınarak öğütülmüş ve homojenize edilmiştir. Daha sonra hazırlanan test materyali, yeterlilik test materyali kaplarına en az 50'şer g olacak şekilde aktarılmıştır. Numuneler katılımcılara gönderilecekleri güne kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

#### 3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

Yeterlilik test materyali ISO 13528:2015 Standardı<sup>1</sup> esas alınarak homojenlik için test edilmiştir. Yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün rastgele seçilen 12 numune, iki tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Analizler HPLC-DAD cihazı ile gerçekleştirilmiş ve homojenlik testi örnekleri tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde ve cihazda tamamen rastgele bir sıra ile analiz edilmiştir.

Homojenlik testinden elde edilen veriler “görsel olarak sapan değerler, değerlerde herhangi bir artış-azalma eğilimi, paraleller arası sapan değer” olup olmadığı açısından kontrol edilmek üzere grafiğe geçirilmiş ve yapılan kontrollerde verilerin uygun olduğu görülmüştür. Görsel değerlendirmenin ardından homojenlik verileri aykırı değerler açısından Cochran testi ile değerlendirilmiştir. İstatistiksel değerlendirmede  $s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$  koşulunun sağlanması homojenliğin yeterli olduğunu göstermiştir.  $\sigma_{pt}$  hesaplanmasında, uygun Horwitz eşitliği kullanılmıştır. Homojenlik testinden elde edilen veriler atanmış değerlerin hesaplanmasında kullanılmamıştır.

Homojenlik verileri ve istatistiksel değerlendirme Tablo 2’de verilmektedir.

**Tablo 2.** Homojenlik testi verileri ve istatistiksel değerlendirme

Sıra no	Sorbik asit (mg/kg)		Benzoik asit (mg/kg)		Metil-p- hidroksibenzoat (mg/kg)		Etil-p- hidroksibenzoat (mg/kg)	
	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2
1	258,7	256,6	23,9	23,2	115,8	116,7	72,9	70,3
2	256,8	260,1	23,9	24,3	113,7	116,0	69,1	70,0
3	260,8	261,2	24,9	25,1	116,1	118,1	70,9	69,8
4	254,0	260,5	24,4	25,3	113,8	116,9	71,8	71,9
5	260,0	261,1	23,5	23,7	118,5	117,9	71,8	71,0
6	260,5	260,8	24,0	24,5	119,2	117,8	73,1	70,7
7	258,9	258,6	24,3	24,3	118,0	113,8	71,0	70,0
8	261,6	264,7	24,0	24,9	118,4	119,9	71,9	70,1
9	256,7	258,8	24,0	24,2	113,8	115,4	70,0	70,6
10	259,7	260,4	24,3	24,5	118,8	117,4	71,7	72,5
11	259,6	259,0	24,2	24,8	116,3	116,3	70,3	71,6
12	264,0	259,2	24,5	24,0	117,2	115,6	73,4	68,5
<b>Ortalama</b>	259,7		24,3		116,7		71,0	
<b><math>\sigma_{pt}</math> (Horwitz, <math>\sigma_{pt}=0,02c^{0,8495}/mr</math>)</b>	17,99		2,40		9,12		5,98	
<b>0,3 x <math>\sigma_{pt}</math> (kritik değer)</b>	<b>5,40</b>		<b>0,72</b>		<b>2,74</b>		<b>1,79</b>	
<b><math>s_x</math> (örnek ort. std. sapması)</b>	1,80		0,43		1,49		0,77	
<b><math>s_w</math> (örnek-içi std. sapma)</b>	2,01		0,37		1,43		1,39	
<b><math>s_s</math> (örnekler-arası std.sapma)</b>	<b>1,10</b>		<b>0,34</b>		<b>1,09</b>		<b>0,00</b>	
<b><math>s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}</math></b>	<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>		<b>GEÇER</b>	

Yeterlilik test materyalinin kararlılığı, ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> esas alınarak, çevrim süresi boyunca test materyalinin maruz kalacağı koşullara göre test edilmiştir. Kararlılık kontrolünde; yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün gerçekleştirilen homojenlik testi sonuçları referans kontrol değeri (t1 (kontrol)) olarak alınmıştır. Kararlılık kontrolünde, yeterlilik test materyali gönderimi öncesi (t2), yeterlilik test materyali kargo iletim günü (t3) ve yeterlilik testi son sonuç bildirim tarihi sonrası (t4) olmak üzere toplam dört farklı zamanda deneyler gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testleri, oda sıcaklığında muhafaza edilen yeterlilik test materyallerinden her seferinde 3 örneğin ikişer tekrar analiz edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testlerinde analiz edilen örnekler, tekrarlanabilirlik koşulları altında, tek seferde ve cihazda tamamen rastgele bir sıra ile analiz edilmiştir.

ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> uyarınca gerçekleştirilen kararlılık testlerinde, homojenlik testi verilerinden elde edilen analiz sonuçları ortalaması ( $y_1$ ) ile, yukarıda belirtilen zamanlarda iki tekrarlı olarak analiz edilen üçer örnekten elde edilen sonuçların ortalaması ( $y_x$ ) arasındaki farka bakılmış ve  $|y_1 - y_x| \leq 0,3\sigma_{pt}$  koşuluna uygunluk değerlendirilmiştir.  $\sigma_{pt}$  değeri olarak homojenlik testinde belirlenen değer kullanılmıştır. ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> uyarınca gerçekleştirilen bu kararlılık testlerine ait veriler ve istatistiksel değerlendirme Tablo 3'te verilmektedir. Gerçekleştirilen kararlılık testi sonuçları, hazırlanan yeterlilik testi materyalinin çevrim süresi sonuna kadar yeterince kararlı olduğunu göstermektedir.

### 3.3. DAĞITIM

Yeterlilik test materyali (kraker), 01/03/2022 tarihinde katılımcı laboratuvarlara kargo yolu ile eş zamanlı olarak gönderilmiştir. Katılımcı laboratuvar kodları, yeterlilik test materyali ile birlikte gönderilen '**KATILIMCI BİLGİLENDİRME FORMU**' aracılığı ile katılımcılara iletilmiştir.

## 4. SONUÇLAR

Katılımcılardan <http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans> adresindeki KOB004 kodlu çevrime özgü '**YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU**'nu kullanarak, test materyalinde yer alan sorbik asit, benzoik asit, metil-p-hidroksibenzoat ve etil-p-hidroksibenzoat için miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir. Elektronik ortamda doldurulan formun, başvuru formunda belirtilen resmi kurum veya yetkili kişi e-posta adresi üzerinden, çevrim koordinatörü e-posta adresi ile UGRL e-posta adresinin her ikisine de 04/04/2022 tarihine kadar gönderilmesi istenmiştir.

Yeterlilik testine katılım başvurusu yapan 61 laboratuvarın tamamı (% 100) analiz sonucu bildirmiştir.



**Tablo 3.** Kararlılık testi verileri ve değerlendirme

	Sorbik asit				Benzoik asit				Metil-p-hidroksibenzoat				Etil-p-hidroksibenzoat			
	t1 (kontrol)	t2	t3	t4	t1 (kontrol)	t2	t3	t4	t1 (kontrol)	t2	t3	t4	t1 (kontrol)	t2	t3	t4
<b>Sıcaklık</b>	Oda sıcaklığı				Oda sıcaklığı				Oda sıcaklığı				Oda sıcaklığı			
<b>Süre (gün)</b>	-	18	25	54	-	18	25	55	-	18	25	54	-	18	25	54
<b>n</b>	24	6	6	6	24	6	6	6	24	6	6	6	24	6	6	6
<b>Ortalama</b>	259,7	256,9	254,8	262,0	24,2	24,0	24,5	23,9	116,7	114,4	114,7	116,0	71,0	70,2	71,1	70,9
<b>Std.Sapma</b>	2,28	1,84	2,54	1,47	0,53	0,75	0,78	0,47	1,78	1,50	1,30	1,00	1,25	1,24	1,21	0,63
<b>0,3σpt</b>	5,40				0,72				2,74				1,79			
<b> y1 - yX </b>	-	2,8	4,9	2,3	-	0,2	0,3	0,3	-	2,4	2,0	0,7	-	0,9	0,1	0,1
<b> y1 - yX  ≤ 0,3σpt ?</b>	-	<b>GEÇER</b>	<b>GEÇER</b>	<b>GEÇER</b>	-	<b>GEÇER</b>	<b>GEÇER</b>	<b>GEÇER</b>	-	<b>GEÇER</b>	<b>GEÇER</b>	<b>GEÇER</b>	-	<b>GEÇER</b>	<b>GEÇER</b>	<b>GEÇER</b>

## 5. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMESİ

Atanmış değerin ve yeterlilik standart sapmasının hesaplanmasında kullanılacak istatistiksel yöntem belirlenmeden önce, katılımcılar tarafından iletilen sonuçların uygunluk yönünden değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu amaçla kaba hata olup olmadığı kontrol edilmiş, normal dağılıma uygunluk (Shapiro-Wilk testi) değerlendirilmesi yanında görsel inceleme (histogram, noktasal grafik, çekirdek yoğunluk kestirimi vb.) yapılmıştır. Değerlendirmeler sonucunda, tüm katılımcı sonuçları üzerinden sağlam (robust) ortalama ve sağlam standart sapma hesaplanmıştır.

### 5.1. ATANMIŞ DEĞER

Test materyalinde yer alan her bir aktif madde için atanmış değer ( $X_{pt}$ ) olarak, katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntem ile belirlenen uzlaşma değeri (consensus value) kullanılmıştır. Sorbik asit, benzoik asit, metil-p-hidroksibenzoat ve etil-p-hidroksibenzoat sonuçları içerisinde aykırı değer oranının düşük olması sebebiyle Huber H15'e göre sağlam (robust) ortalama ve sağlam standart sapma hesaplanmıştır.<sup>3</sup>

Atanmış değerin belirsizliği aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$u(X_{pt}) = 1,25 \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

s\*: Sağlam (robust) standart sapma

p: Geçerli sonuç sayısı

### 5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI

Yeterlilik standart sapması ( $\sigma_{pt}$ ) hesaplanmasında, genel model olan Thompson tarafından modifiye edilmiş Horwitz yöntemi kullanılmıştır. Sorbik asit, benzoik asit, metil-p-hidroksibenzoat ve etil-p-hidroksibenzoatın tamamı için  $\sigma_{pt}$ , boyutsuz konsantrasyon  $1,2 \times 10^{-7}$ 'den yüksek analitler için kullanılan ve aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_{pt} = 0,02 c^{0,8495}$$

c: Analit konsantrasyonu (Atanmış değer ( $X_{pt}$ )) (boyutsuz kütle oranı şeklinde ifade edilir. Örn: 1 ppm= $10^{-6}$ )

### 5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME

Her bir katılımcının performansı ISO 13528 Standardı<sup>2</sup> ile uyumlu olarak z-skoru cinsinden ifade edilmiştir.

$$z = \frac{X_i - X_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

$X_i$ : Katılımcı sonucu

$X_{pt}$ : Atanmış değer

$\sigma_{pt}$ : Yeterlilik standart sapması

z-skoru, yeterlilik testi için kabul edilmiş hedef standart sapma ile katılımcı sonuçlarının atanmış değerden sapmalarını kıyaslamaktadır ve aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır:

$ z  \leq 2$	Uygun
$ z  > 2$	Uygun Değil

### 5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI

Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi Tablo 4'te, atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları Tablo 5'te,  $|z| \leq 2$  aralığında yer alan skorların sayısı ve yüzdesi Tablo 6'da, katılımcı laboratuvarlar tarafından bildirilen yorumlar Tablo 7'de verilmektedir. Katılımcıların 'YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU' aracılığı ile bildirdikleri sonuçlar, z-skorum ile birlikte Tablo 8'da özetlenmektedir ve Şekil 1 (Sorbik asit), Şekil 2 (Benzoik asit), Şekil 3 (Metil-p-hidroksibenzoat) ve Şekil 4 (Etil-p-hidroksibenzoat)'te histogram ile gösterilmektedir.

**Tablo 4.** Her bir analit için özet istatistik değerlendirmesi

	Sorbik Asit	Benzoik Asit	Metil-p-hidroksibenzoat	Etil-p-hidroksibenzoat
Sonuç sayısı	61	61	26	26
Sonuç aralığı (mg/kg)	200,7-293,24	22,6-36,1	106,94-171,20	34,6-97,6
Sonuçların ortancası (mg/kg)	249,2	27,8	118,0	71,0
Sonuçların ortalaması (mg/kg)	249,4	28,3	122,1	71,0
Atanmış değer (mg/kg)	<b>250,1</b>	<b>28,2</b>	<b>120,6</b>	<b>71,3</b>
Sağlam standart sapma (mg/kg)	14,20	2,72	10,38	5,79
$ z  \leq 2$ sonuç sayısı	58	58	24	23
$ z  > 2$ sonuç sayısı	3	3	2	3

**Tablo 5.** Atanmış değerler ve yeterlilik standart sapmaları

Analit	Veri sayısı (n)	Atanmış değer ( $X_{pt}$ ) (mg/kg)	Belirsizlik ( $u(X_{pt})$ )	Yeterlilik standart sapması ( $\sigma_{pt}$ ) (mg/kg)
Sorbik asit	61	250,1	2,27	17,43
Benzoik asit	61	28,2	0,51	2,73
Metil-p-hidroksibenzoat	25	120,6	2,59	9,38
Etil-p-hidroksibenzoat	26	71,3	1,42	6,00

**Tablo 6.**  $|z| \leq 2$  aralığında yer alan z-skoru sayısı ve yüzdesi

Analit	$ z  \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	$ z  \leq 2$ skor yüzdesi (%)
Sorbik asit	58	61	95
Benzoik asit	58	61	95
Metil-p-hidroksibenzoat	24	26	92
Etil-p-hidroksibenzoat	23	26	88

**Tablo 7.** Katılımcı yorumları

Lab Kodu	Yorum*
06	Metil-p-hidroksibenzoat ve Etil-p-hidroksibenzoat için akreditasyon bulunmamaktadır.
30	Gönderilen yeterlilik testi miktarı daha fazla olabilir.
36	PHB: İşletme İçi Metot “LTS.SOP.01.231” (NMKL 124’den modifiye edilmiştir)
61	Metil-p-hidroksibenzoat ve Etil-p-hidroksibenzoat Analizi Akredite Değil

\*Yorumlar, katılımcıların bildirdiği şekli ile verilmektedir.

**Tablo 8.** Katılımcı sonuçları ve z-skorları ( $|z| > 2$  aralığında yer alan z-skorları kırmızı ile işaretlenmiş şekilde gösterilmektedir)

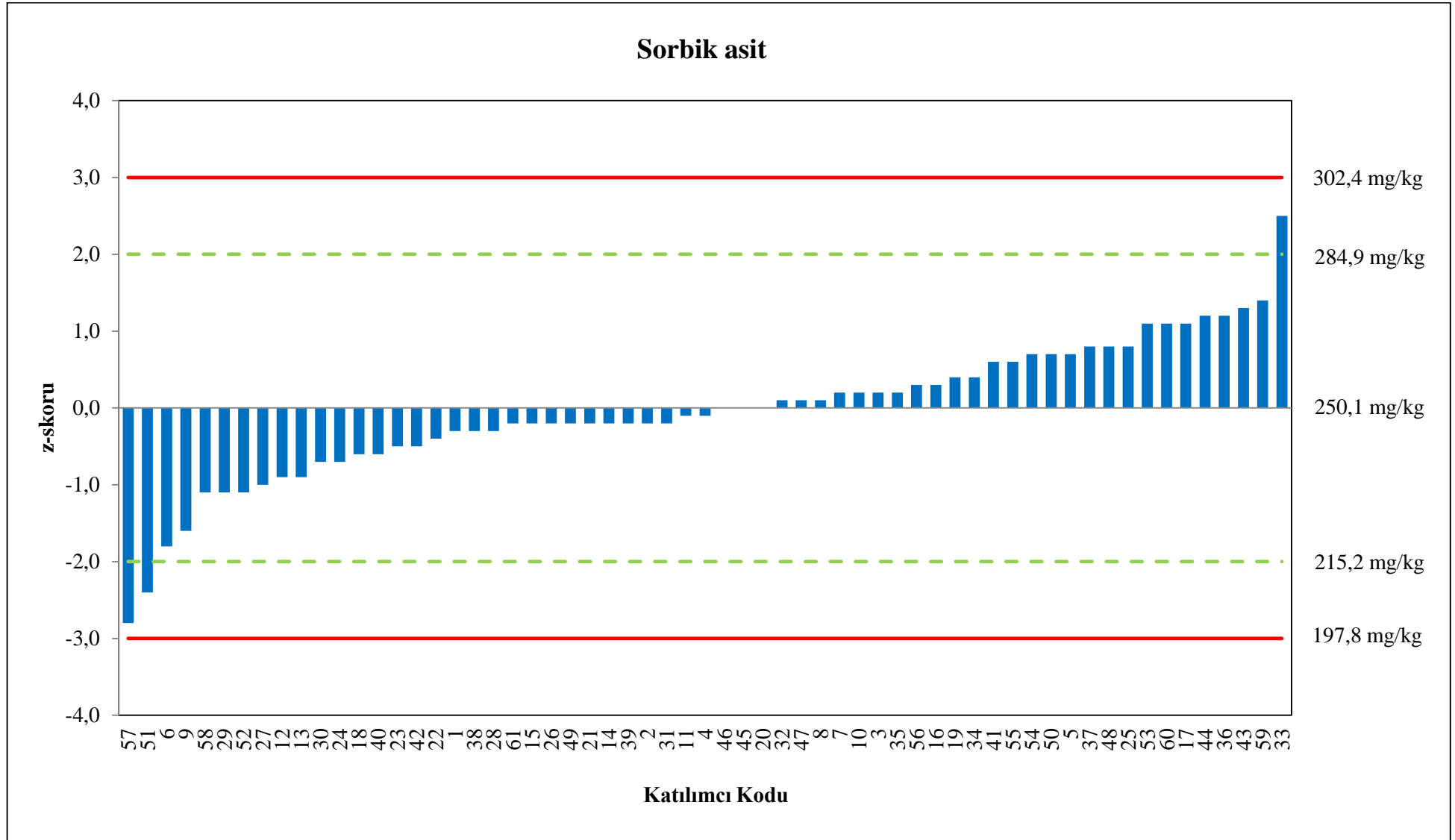
Lab Kodu	Sorbik asit			Benzoik asit			Metil-p-hidroksibenzoat			Etil-p-hidroksibenzoat		
	Atanmış Değer (mg/kg)	250,1		Atanmış Değer (mg/kg)	28,2		Atanmış Değer (mg/kg)	120,6		Atanmış Değer (mg/kg)	71,3	
	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru
1	244,31	5,611	-0,3	25,26	5,695	-1,1	116,45	33,122	-0,4	69,51	32,798	-0,3
2	247,3	2,5	-0,2	26,3	2,5	-0,7	115,4	2,5	-0,6	71	2,5	0,0
3	253,7	5	0,2	29,9	5	0,6	171,2	5	<b>5,4</b>	97,6	5	<b>4,4</b>
4	249,2	3,21	-0,1	32,5	2,33	1,6	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
5	262,6	5,77	0,7	31,3	8,14	1,2	120	9,21	-0,1	73,5	6,07	0,4
6	218,1	33,15	-1,8	35	34,93	<b>2,5</b>	564,8	4,68	<b>47,4</b>	34,6	5,2	<b>-6,1</b>
7	253	7	0,2	30,8	7	1,0	120,2	7	0,0	73,6	7	0,4
8	252,5	5	0,1	26,2	5	-0,7	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
9	222,3	36,49	-1,6	36,1	35,71	<b>2,9</b>	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
10	253,3	2	0,2	32	10	1,4	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
11	248,57	1,27	-0,1	29,1	1,36	0,3	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
12	234	3	-0,9	27,4	3	-0,3	119,7	3	-0,1	73,4	3	0,4
13	235	2	-0,9	28	2	-0,1	118	2	-0,3	68	2	-0,5
14	247,1	4	-0,2	22,6	5,9	-2,0	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
15	246,5	6,5	-0,2	28,3	7,6	0,1	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
16	256	3	0,3	29	3	0,3	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
17	269,8	20	1,1	32,9	20	1,7	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
18	239,4	1	-0,6	27,8	1	-0,1	108,2	1	-1,3	60,4	1	-1,8
19	257,3	5	0,4	26,2	5	-0,7	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
20	250,1	15	0,0	29,6	15	0,5	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
21	247	10	-0,2	33	10	1,8	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
22	242,5	0,36	-0,4	27,4	4,98	-0,3	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
23	240,5	20	-0,5	27,9	20	-0,1	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		

UGRL YT Raporu-KOB004

Lab Kodu	Sorbik asit			Benzoik asit			Metil-p-hidroksibenzoat			Etil-p-hidroksibenzoat		
	Atanmış Değer (mg/kg)		250,1	Atanmış Değer (mg/kg)		28,2	Atanmış Değer (mg/kg)		120,6	Atanmış Değer (mg/kg)		71,3
	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru
24	237,7	20	-0,7	28	20	-0,1	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
25	264,4	5,87	0,8	27,1	6,56	-0,4	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
26	246,6	5	-0,2	27,8	5	-0,1	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
27	232,3	5	-1,0	23,1	5	-1,9	111,6	5	-1,0	67,64	5	-0,6
28	245,2	10	-0,3	24,8	10	-1,2	130,4	10	1,0	64,7	10	-1,1
29	231,32	3	-1,1	24,35	3	-1,4	106,94	2,5	-1,5	62,94	2,8	-1,4
30	237,7	10	-0,7	33,5	10	2,0	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
31	247,3	20	-0,2	26,9	20	-0,5	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
32	251,6	32,28	0,1	25,3	22,85	-1,0	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
33	293,24	6,76	2,5	35,36	9,18	2,6	124,54	6,77	0,4	67,87	7,81	-0,6
34	257,3	5,1	0,4	25,06	5,66	-1,1	117,65	5,42	-0,3	72,2	6,04	0,2
35	254	5	0,2	26	5	-0,8	110	5	-1,1	68	5	-0,5
36	271,8	1,09	1,2	25,4	2,11	-1,0	115,7	10,8	-0,5	70,6	14,6	-0,1
37	264,1	5	0,8	26,2	5	-0,7	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
38	245	25	-0,3	30	25	0,7	135	40	1,5	72	40	0,1
39	247,2	11	-0,2	25,2	12	-1,1	116,6	6	-0,4	70,9	6	-0,1
40	240,3	5,1	-0,6	26,9	5,6	-0,5	136,4	12,3	1,7	78,3	10	1,2
41	259,7	10	0,6	25,3	10	-1,0	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
42	241,2	5	-0,5	24,9	5	-1,2	133	5	1,3	79	5	1,3
43	272,6	5	1,3	32,7	5	1,7	115,3	5	-0,6	76	5	0,8
44	271,3	10	1,2	30,6	10	0,9	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
45	249,8	7,2	0,0	31	12,4	1,0	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
46	249,4	5	0,0	26,8	5	-0,5	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
47	251,7	16,3	0,1	30,3	15,7	0,8	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		

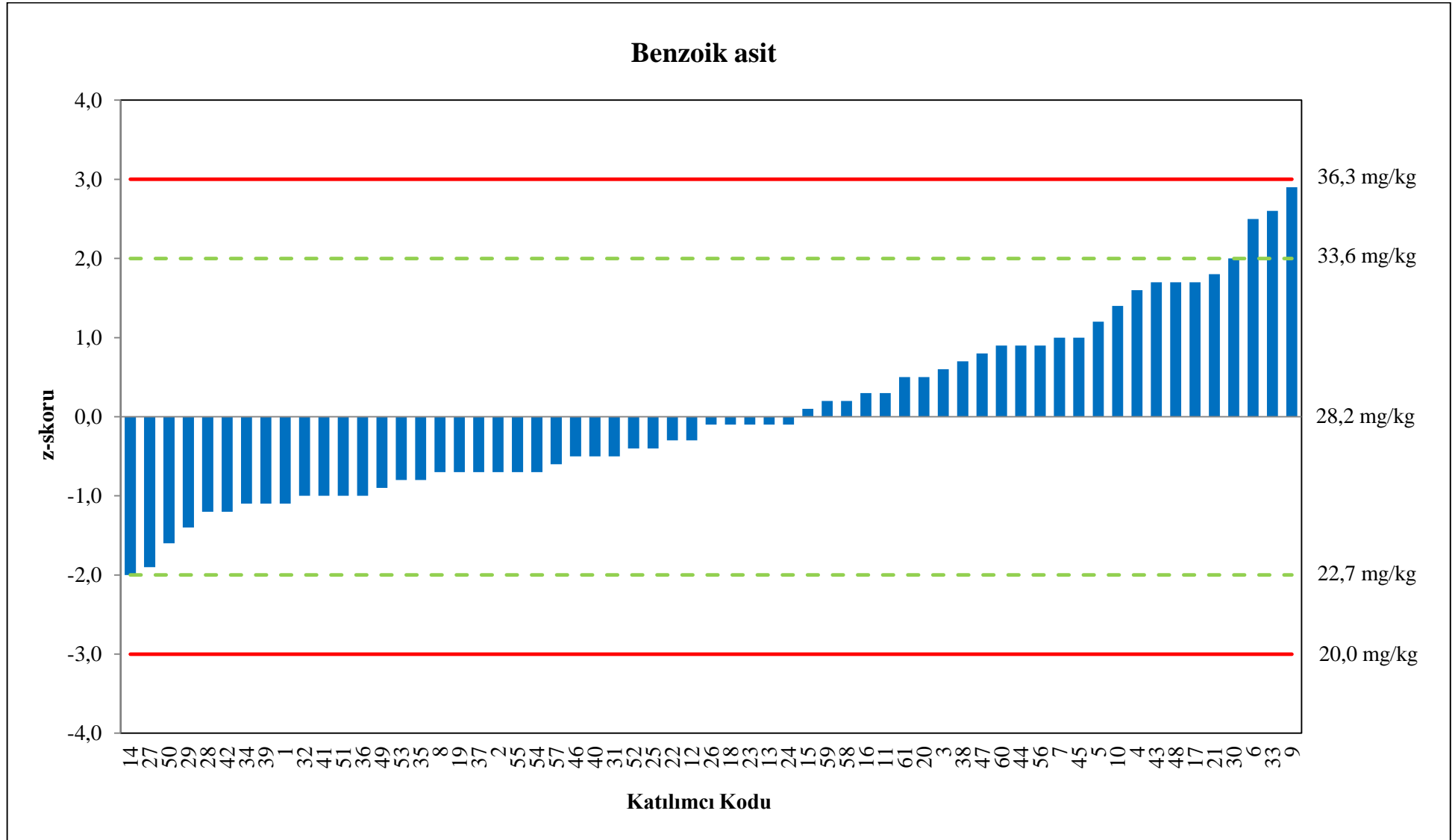
UGRL YT Raporu-KOB004

Lab Kodu	Sorbik asit			Benzoik asit			Metil-p-hidroksibenzoat			Etil-p-hidroksibenzoat		
	Atanmış Değer (mg/kg)		250,1	Atanmış Değer (mg/kg)		28,2	Atanmış Değer (mg/kg)		120,6	Atanmış Değer (mg/kg)		71,3
	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru	Sonuç (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	z-skoru
48	264,2	10	0,8	32,7	10	1,7	136,2	4	1,7	85,7	4	2,4
49	246,7	5	-0,2	25,68	5	-0,9	124,12	0,5	0,4	71,03	0,5	0,0
50	262,3	7,7	0,7	23,7	7,4	-1,6	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
51	207,53	11,59	-2,4	25,38	20,59	-1,0	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
52	231,66	5,77	-1,1	27,03	5,82	-0,4	117,6	4,152	-0,3	69,68	4,152	-0,3
53	269,5	10	1,1	25,9	10	-0,8	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
54	261,66	5	0,7	26,38	5	-0,7	108,32	2	-1,3	70,012	2	-0,2
55	261	10	0,6	26,3	10	-0,7	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
56	255,46	20	0,3	30,65	20	0,9	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
57	200,7	8,03	-2,8	26,4	8,08	-0,6	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
58	231,2	15	-1,1	28,7	15	0,2	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
59	273,9	5	1,4	28,6	5	0,2	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
60	269,6	10	1,1	30,6	10	0,9	Analiz edilmedi			Analiz edilmedi		
61	246,1	10	-0,2	29,4	10	0,5	123	2	0,3	78,2	2	1,2

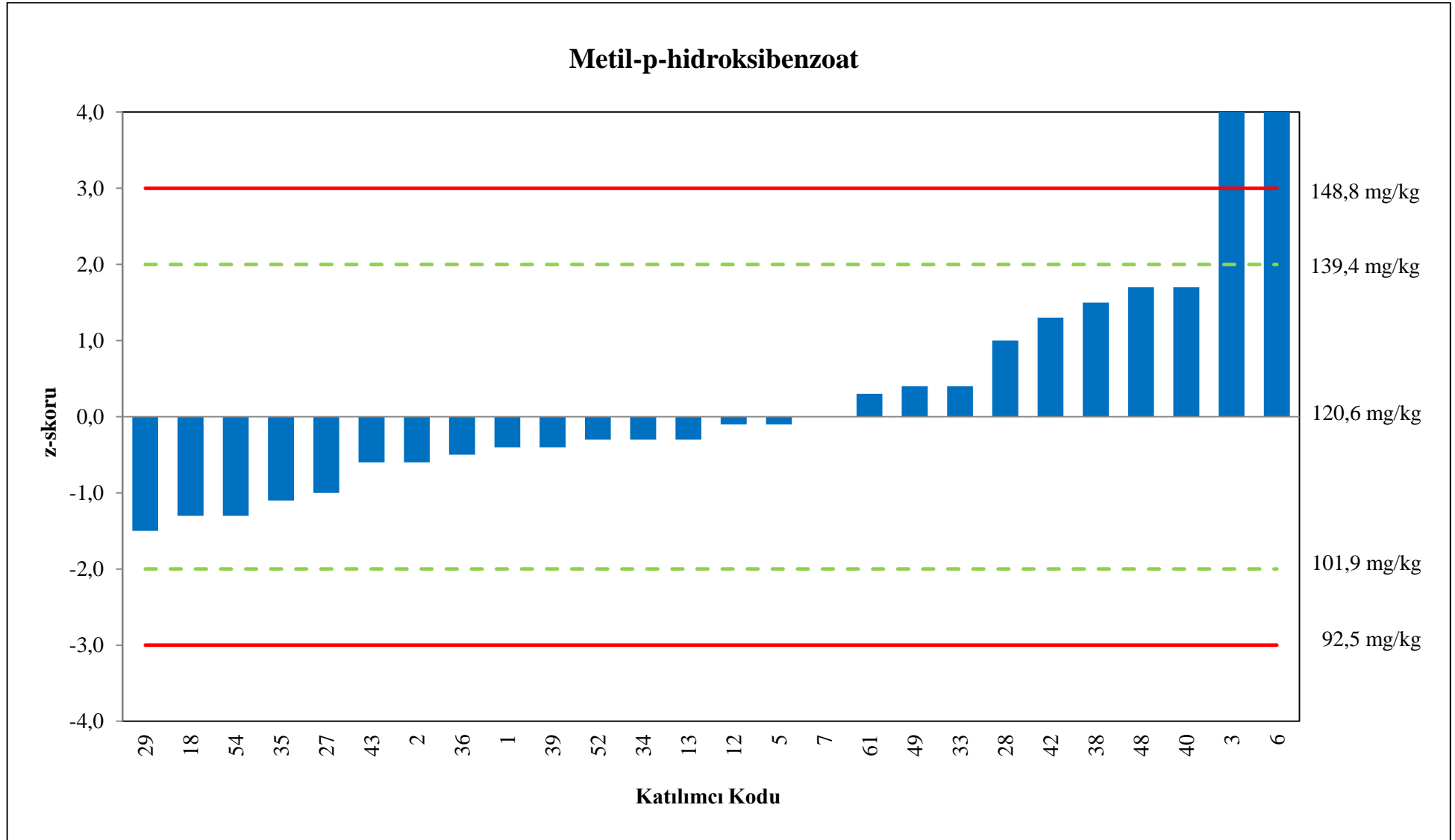


Şekil 1. Sorbik Asit için z-Skorları Histogramı

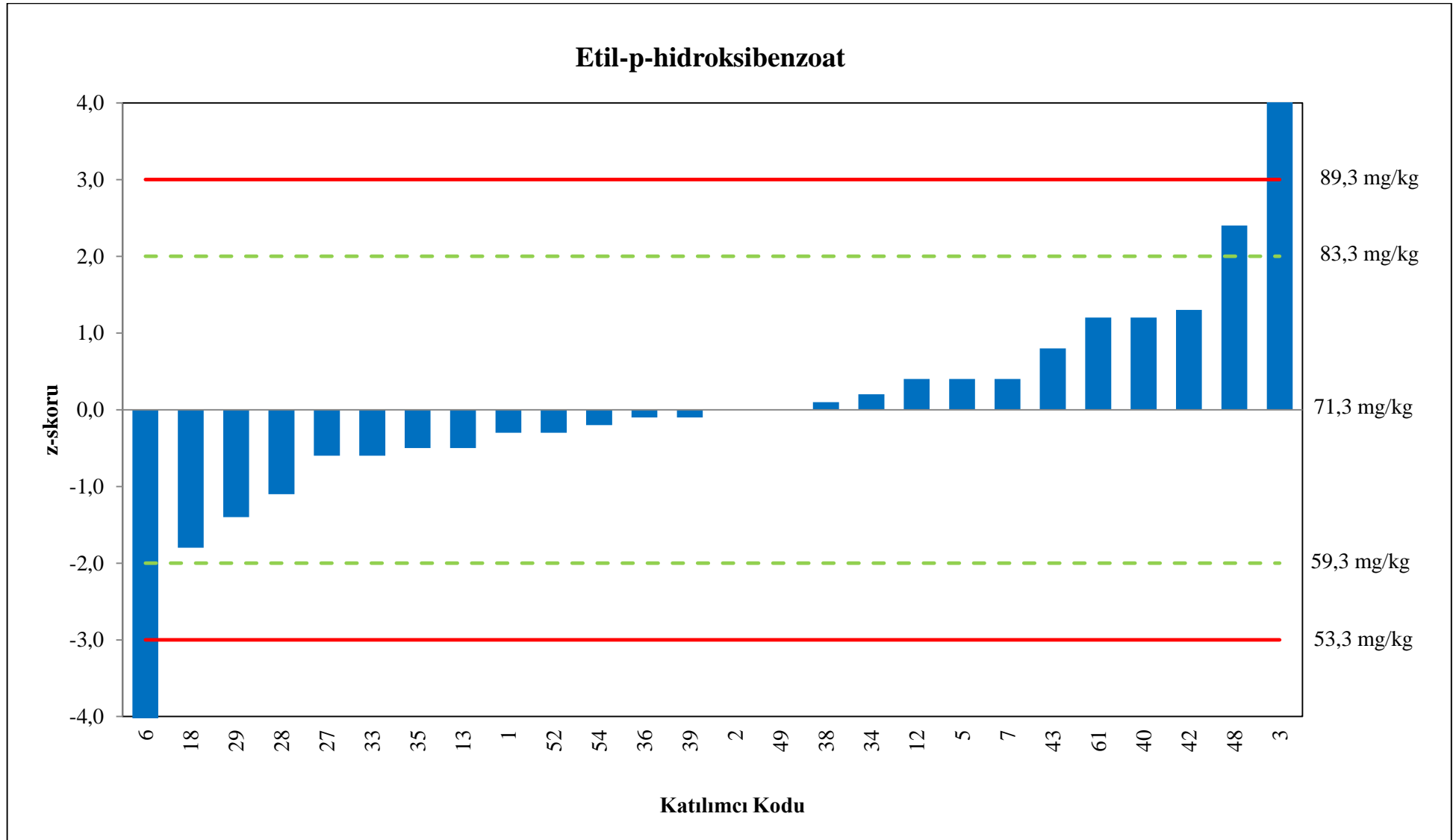




Şekil 2. Benzoik Asit için z-Skorları Histogramı



Şekil 3. Metil-p-hidroksibenzoat için z-Skorları Histogramı



Şekil 4. Etil-p-hidroksibenzoat için z-Skorları Histogramı

## 6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

‘YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU’ ile birlikte doldurulması istenen analiz bilgileri katılımcıların tamamı tarafından doldurularak gönderilmiştir. Katılımcıların beyanları doğrultusunda bilgiler özetlenerek Tablo 9’da sunulmaktadır.

**Tablo 9.** Katılımcı analiz bilgileri

Tüm analitler aynı metotla analiz edilmektedir	Laboratuvar Kodu
Evet	01 02 04 05 06 07 08 09 10 11 12 13 14 15 16 17 20 21 23 24 25 26 27 31 32 33 37 39 41 45 46 47 48 49 50 52 53 54 55 56 57 58 60 61
Hayır/Bildirilmedi	03 18 19 22 28 29 30 34 35 36 38 40 42 43 44 51 59
Kullanılan Metodun Kaynağı (Referans Metot):	Laboratuvar Kodu
NMKL 124	01 02 03 04 05 06 07 08 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 54 55 57 58 59 60
AOAC Vol:76/2 1993	09 53 61
J.of Chromatography A 883, 229-304	22
Bildirilmedi	56
Kullanılan Metot Akredite mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	01 02 03 04 05 06 07 08 10 12 13 14 15 16 17 18 19 21 24 26 27 28 29 30 31 32 34 35 36 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 51 52 53 54 55 57 58 59 60 61
Hayır	09 11 20 22 23 25 33 37 38 50
Bildirilmedi	56
Kullanılan cihaz/teknik:	Laboratuvar Kodu
HPLC	01 02 03 04 05 06 07 08 09 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61

<b>Alınan numune miktarı (g):</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>
≥1-<5	02 04 08 09 10 12 18 19 21 23 24 28 29 32 35 44 47 50 51 52 54
≥5-<10	01 03 05 06 07 13 14 15 16 17 20 22 25 26 30 31 33 34 36 37 38 39 40 41 42 43 45 46 48 49 55 55 56 57 58 59 60 61
≥10-<20	11
Bildirilmedi	27
<b>HPLC öncesi ekstraksiyon yöntemi:</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>
Sıvı/sıvı dağılımı	01 02 03 06 09 17 29 31 33 34 51 52 54
Solvent ekstraksiyonu	04 05 07 10 11 12 13 14 15 16 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 30 32 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 55 56 57 58 59 60
Su ekstraksiyonu	53 61
Bildirilmedi	08 50
<b>Dedektör tipi:</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>
DAD	03 05 06 07 10 12 13 15 16 17 19 20 21 24 29 31 33 34 36 38 40 41 44 46 48 50 52 54 61 09 14 23 26 28 30 32 39 42 45 55 56 57 60
UV	01 02 11 18 22 25 27 35 43 47 49 51 58 59
PDA	08 37 53
UV/Vis	04
<b>Kolon dolgu materyali:</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>
C18	01 02 04 05 06 07 08 09 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 24 25 26 27 28 29 30 31 33 34 35 36 37 38 39 40 42 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61
ODS-2 Hypersil	23 43
S5 ODS2-250 AS	03
ODS-4	32
Phenyl	41

Enjeksiyon hacmi (µL)	Laboratuvar Kodu
<5	36
≥10-<25	01 02 03 04 05 06 07 08 09 10 11 12 13 14 15 16 17 18 20 21 22 23 24 25 26 29 30 31 32 33 34 37 38 39 40 41 42 43 45 46 47 48 49 50 51 52 53 55 56 57 58 59 60 61
≥25-<50	19 28 44
≥50-<100	54
≥100	27 35
Kolon sıcaklığı (°C)	Laboratuvar Kodu
<20	14 22 49
≥20-<50	01 02 03 04 05 06 07 08 09 10 11 12 13 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61
Mobil faz bileşenleri	Laboratuvar Kodu
Asetat tampon-Metanol	02 03 05 07 08 10 11 13 14 15 20 24 27 28 31 32 33 34 35 38 39 41 45 47 50 55 56 58 59 60
Asetat tampon-Metanol-Su	04 06 09 36
Asetik asit-Metanol-Su	01 17 23 25 37 40 43 49 51
Su-Asetonitril-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	53
Acetonitrile-Su-TFA	61
ACN-Asetik asit-Su	52
Amonyum Asetat + Asetonitril	22
Asetik asit, NaOH ,Su	44
Fosfat Tampon (Su,Asetik Asit),Metil Alkol	54
Metanol Fosfat Tamponu	42
Metanol+Su+Buffer	12
Metanol-Su	26
Tampon-MeOH	21
Bildirilmedi	16 18 19 29 30 46 48 57
Mobil faz izokratik mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	02 03 05 06 07 08 10 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 30 31 32 33 34 35 37 38 39 40 42 45 46 48 51 53 54 55 56 57 58 59 60 61
Hayır (Gradient)	01 4 36 41 43 44 50 52
Bildirilmedi	09 11 28 29 47 49

<b>Kullanılan standartların markası (Sorbik Asit):</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>												
Dr.Ehrenstorfer	07	11	13	16	17	18	23	24	26	33	34	36	38
	39	40	42	43	46	47	48	49	51				
Sigma/Aldrich	02	06	08	09	10	12	14	15	22	25	28	29	30
	32	35	37	41	45	52	53	54	57	58	59		
Supelco	04	05	61										
AccuStandard	27	60											
Techlab	20	55											
Acros	01												
Agilent	31												
<b>Kullanılan standartların markası (Benzoik Asit):</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>												
Dr.Ehrenstorfer	05	07	11	16	17	18	23	24	26	33	34	36	38
	39	40	42	43	46	47	48	49	51	55			
Sigma/Aldrich	02	04	06	08	09	12	13	14	20	22	25	28	29
	30	35	37	41	52	53	54	57	58				
Merck	01	19	21	44	50	59							
AccuStandard	27	60											
Chem Service	15	61											
Supelco	10	45											
Agilent	31												
Alfa Aesar	56												
HPC	03												
NSİ Lab Solutions	32												
<b>Kullanılan standartların markası (Metil-p-hidroksibenzoat):</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>												
Sigma/Aldrich	01	02	03	13	27	28	34	36	42	43	52	54	61
Dr.Ehrenstorfer	07	18	29	33	38	39	40	48	49				
Alfa Aesar	05	06											
Fluka	35												
Bildirilmedi	04	08	09	10	11	12	14	15	16	17	19	20	21
	22	23	24	25	26	30	31	32	37	41	44	45	46
	47	50	51	53	55	56	57	58	59	60			
<b>Kullanılan standartların markası (Etil-p-hidroksibenzoat):</b>	<b>Laboratuvar Kodu</b>												
Sigma/Aldrich	01	02	03	13	27	28	35	36	42	43	52	54	61
Dr.Ehrenstorfer	07	18	29	33	34	38	39	40	48	49			
Alfa Aesar	05	06											
Bildirilmedi	04	08	09	10	11	12	14	15	16	17	19	20	21
	22	23	24	25	26	30	31	32	37	41	44	45	46
	47	50	51	53	55	56	57	58	59	60			

## 7. GÖZLEMLER

61 adet kamu ve özel laboratuvarın katılımıyla gerçekleştirilen “KOB004 Krakerde Sorbik Asit, Benzoik Asit, Metil-p-hidroksibenzoat, Etil-p-hidroksibenzoat Aranması Yeterlilik Testi Çevrimi” sonuçlarına göre; uygun performans ( $|z| \leq 2$ ) oranları sorbik asit ve benzoik asit için % 95, metil-p-hidroksibenzoat için %92, etil-p-hidroksibenzoat için % 88’dir. 64 katılımcının tamamı sorbik asit ve benzoik için sonuç bildirmişken, metil-p-hidroksibenzoat ve etil-p-hidroksibenzoat için 61 katılımcının 26’sı tarafından sonuç bildirilmiştir.

Katılımcı sonuçları incelendiğinde, sorbik asit ve benzoik asit için 61 katılımcıdan 3 katılımcının uygun olmayan z-skoru aldığı görülmektedir. Metil-p-hidroksibenzoat için 26 katılımcıdan 2 katılımcının, etil-p-hidroksibenzoat için 26 katılımcıdan 3 katılımcının uygun z skoru aralığı dışında kaldığı görülmektedir. Bir katılımcının, biri kaba hata olmak üzere dört aktif maddeden üçünde birden uygun olmayan z-skoru aldığı görülmektedir. 2 katılımcı dört aktif maddenin ikisinde uygun olmayan z-skoru alırken, 4 katılımcı tek aktif maddede uygun z skoru aralığı dışında kalmıştır.

Katılımcılar tarafından bildirilen analiz bilgileri incelendiğinde, katılımcıların çoğunun (% 92) analizi NMKL 124 metodu ile gerçekleştirdiği görülmektedir. Katılımcıların tamamı analizi HPLC kullanılarak gerçekleştirmektedir. Analizde çoğunlukla DAD dedektör ve C18 kolon kullanıldığı bildirilmiştir. Analizde farklı katılımcılar tarafından farklı marka standartlar kullanılmakla birlikte sonuçların uyumlu olması, analizde farklı marka analitik standartlardan kaynaklanan herhangi bir olumsuzluk olmadığını göstermektedir.

## 8. REFERANSLAR

- 1 TS EN ISO/IEC 17043 Uygunluk Değerlendirmesi-Yeterlilik Deneyi İçin Genel Şartlar
- 2 ISO 13528 Statistical Methods For Use in Proficiency Testing By Interlaboratory Comparisons
- 3 Analytical Methods Committee, Robust statistics–how not to reject outliers. Part 1. Basic concepts, Analyst, 1989, Vol.114,1693-1697.