



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



YETERLİLİK TESTİ SONUÇ RAPORU

**KOB005- Rakıda Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol (TBA) Analizi
Yeterlilik Testi
UGRL YT Raporu- KOB005
Ekim-Aralık 2022**

GENEL BİLGİLER

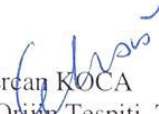
YT Çevrim Kodu ve Adı: KOB005- Rakıda Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol (TBA) Analizi
Yeterlilik Testi

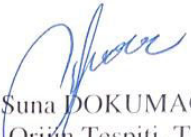
Test Materyali Gönderim Tarihi: 18/10/2022


Katılımcı Analiz Sonucu Son Bildirim Tarihi: 21/11/2022


Rapor Yayın Tarihi: 02/01/2023

Raporu Hazırlayan(lar):


Ercan KOCA
Katkı, Orijin Tespiti, Taklit
ve Tağış Bölümü


Dr. Suna DOKUMACI
Katkı, Orijin Tespiti, Taklit
ve Tağış Bölümü


Nurten FURKARSLAN
Katkı, Orijin Tespiti, Taklit
ve Tağış Bölümü


Dr. Evrim Banu SAGLAM
Katkı, Orijin Tespiti, Taklit
ve Tağış Bölümü

Çevrim Koordinatörü:

YT Koordinatörü:


Dr. Suna DOKUMACI
Katkı, Orijin Tespiti, Taklit ve Tağış Bölümü


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	9
5.1. ATANMIŞ DEĞER	9
5.2. YETERLİLİK STANDART SAPMASI	9
5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME	9
5.4. KATILIMCI SONUÇLARI VE Z-SKORLARI	10
6. ANALİZ BİLGİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	16
7. GÖZLEMLER	24
8. REFERANSLAR	25

TABLolar

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti.....	4
Tablo 2. Homojenlik Testi Verileri ve İstatistiksel Değerlendirme.....	7
Tablo 3. Kararlılık Testi Verileri ve Değerlendirme	8
Tablo 4. Her Bir Analit için Özet İstatistik Değerlendirmesi.....	10
Tablo 5. Atanmış Değerler ve Yeterlilik Standart Sapmaları.....	11
Tablo 6. $ z \leq 2$ ya da $ z' \leq 2$ Aralığında Yer Alan Skor Sayısı ve Yüzdesi.....	11
Tablo 7. Katılımcı Yorumları.....	11
Tablo 8. Katılımcı Sonuçları ve z-Skorları	12
Tablo 9. Katılımcı Analiz Bilgileri (Metanol).....	16
Tablo 10. Katılımcı Analiz Bilgileri (Tersiyer Bütil Alkol).....	20

ŞEKİLLER

Şekil 1. Metanol için z'-Skorları Histogramı.....	14
Şekil 2. Tersiyer Bütil Alkol (TBA) için z-Skorları Histogramı.....	15

ÖZET

Rakıda Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol (TBA) Analizi Yeterlilik Testi organizasyonunda TS EN ISO/IEC 17043¹ esas alınmıştır.

- Çevrime başvuran 38 katılımcıya 18/10/2022 tarihinde ‘Katılımcı Bilgilendirme Formu’ ile birlikte 100 ml rakı test materyali gönderilmiştir. Katılımcılardan test materyalinde metanol ve tersiyer bütil alkol için miktarsal olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir.
- Katılımcı analiz sonuçları, <http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans> adresinden erişime açılan KOB005 kodlu çevrime özgü ‘YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU’ ile toplanmıştır. 38 katılımcının tamamı analiz sonucu bildirmiştir.
- ISO 13528 Standardına² uygun şekilde, test materyalinde yer alan Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol (TBA) 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 (σ_{pt}), uygun Horwitz eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.
- Her bir katılımcı Methanol için z'-skoru ve Tersiyer Bütil Alkol için ise z-skoru; atanmış değer (X_{pt}) ve yeterlilik standart sapması (σ_{pt}) ve de z'-skoru için ise atanmış değer belirsizliği ($u(X_{pt})$) de kullanılarak hesaplanmıştır. Eğer $|z| \leq 2$ ya da $|z'| \leq 2$ ise, sonuç uygun olarak değerlendirilmiştir.
- Rakıda Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol (TBA) Analizi Yeterlilik Testi sonuçları özeti **Tablo 1**'de verilmektedir.

Tablo 1. Yeterlilik Testi Sonuçları Özeti

Analit	Atanmış değer (X_{pt}) (g/hL)	$ z \leq 2$ ya da $ z' \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	% $ z \leq 2$ ya da $ z' \leq 2$
Metanol	205,47	27	38	71
Tersiyer Bütil Alkol	104,69	24	27	89

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 değerlendirmesi 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 6,5 litre rakı kullanılmıştır. Yeterlilik testi hazırlamak üzere temin edilen rakı analize alınmış, 42,2 g/hL metanol tespit edilmiş olup, tersiyer bütül alkol tespit edilememiştir. Rakıya farklı oranlarda methanol ve tersiyer bütül alkol ilave edilmiş ve homojenize etmek amacıyla 10 dakika boyunca karıştırılması sağlanmıştır. Rakı yeterlilik test materyalindeki hacmen alkol miktarı % 44,8, yoğunluğu 936 kg/m³ olarak tespit edilmiştir. Katılımcı Bilgilendirme Formunda katılımcıların hesaplamada kullanacakları hacmen alkol miktarı ve numune yoğunluğu verilmiştir.

Hazırlanan yeterlilik test materyali amberli şişelere yaklaşık 100'er mL olacak şekilde aktarılmıştır. Numuneler katılımcılara gönderilecekleri güne kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

3.2. HOMOJENLİK VE KARARLILIK

Yeterlilik test materyali ISO 13528:2022 Standardı² esas alınarak homojenlik için test edilmiştir. Yeterlilik test materyalinin hazırlandığı gün rastgele seçilen 10 adet numune iki tekrarlı olarak analize alınmıştır. Analizler GC/FID 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 açılarından kontrol edilmek üzere grafiğe geçirilmiş ve yapılan kontrollerde verilerin uygun olduğu görülmüştür. Görsel değerlendirmenin ardından homojenlik verileri aykırı değerler açısından Cochran testi ile değerlendirilmiştir. İstatiksel değerlendirmede $s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$ koşulunun sağlanması homojenliğin yeterli olduğunu göstermiştir. σ_{pt} hesaplanmasında, uygun Horwitz eşitliği kullanılmıştır. Homojenlik testinden elde edilen veriler atanmış değerlerin hesaplanmasında kullanılmamıştır.

Homojenlik verileri ve istatiksel değerlendirme **Tablo 2**'de verilmektedir.

Tablo 2. Homojenlik Testi Verileri ve İstatistiksel Değerlendirme

Sıra no	Metanol (g/hL)		Tersiyer Bütil Alkol (g/hL)	
	Tekrar_1	Tekrar_2	Tekrar_1	Tekrar_2
1	200,78	199,11	103,84	102,58
2	204,12	204,75	106,55	104,46
3	202,03	199,94	103,42	103,63
4	201,41	204,54	105,09	104,67
5	196,81	198,48	103,63	102,58
6	203,08	200,36	103,84	105,72
7	204,12	205,59	106,97	104,88
8	206,84	198,90	105,72	102,58
9	198,90	205,59	103,42	107,81
10	202,45	202,45	104,67	104,67
Ortalama	202,01		104,54	
σ_{pt} (Horwitz, $\sigma_{pt}=0,02c^{0,8495}/mr$)	10,551		5,892	
0,3 x σ_{pt} (kritik değer)	3,165		1,768	
s_x (örnek ort. std. sapması)	2,117		1,012	
s_w (örnek-içi std. sapma)	2,621		1,487	
s_s (örnekler-arası std.sapma)	1,023		0,000	
$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$	GEÇER		GEÇER	

Yeterlilik test materyalinin kararlılığı, ISO 13528 Standardı² 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, son sonuç bildirim tarihi sonrası (t4) kadarki süre hariç 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 Standardı² 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. σ_{pt} değeri olarak homojenlik testinde belirlenen değer kullanılmıştır. ISO 13528 Standardı² 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 (rakı), 18/10/2022 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. Katılımcılara test materyallerini analize alana kadar ve analiz sonrasında +4 °C’de muhafaza etmeleri bildirilmiştir.

4. SONUÇLAR

Katılımcılardan <http://gidalab.tarim.gov.tr/gidareferans> adresindeki KOB005 kodlu çevrime özgü ‘YETERLİLİK TESTİ ANALİZ SONUÇ BİLDİRİM FORMU’nu kullanarak, test materyalinde yer alan metanol ve tersiyer bütül alkol için miktarasal (g/hL) olarak sonuç bildirmeleri istenmiştir. Katılımcı Bilgilendirme Formunda katılımcıların hesaplamada kullanacakları hacmen alkol miktarı ve numune yoğunluğu verilmiştir. 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 21/11/2022 tarihine kadar gönderilmesi istenmiştir.

Yeterlilik testine katılım başvurusu yapan 38 laboratuvarın tamamı (% 100) analiz sonucu bildirmiştir.

Tablo 3. Kararlılık Testi Verileri ve Değerlendirme

	Metanol				Tersiyer Bütül Alkol			
	t1 (kontrol)	t2	t3	t4	t1 (kontrol)	t2	t3	t4
Sıcaklık (°C)	Oda sıcaklığı			4	Oda sıcaklığı			4
Süre (gün)	-	3	10	40	-	3	10	40
n	20	6	6	6	20	6	6	6
Ortalama	202,0	200,8	200,8	200,6	104,54	104,20	104,90	103,83
Std.Sapma	2,62	1,09	0,93	5,52	1,49	1,31	1,04	2,92
0,3σ _{pt}		3,17			1,77			
y1 - yX	-	1,2	1,2	1,4	-	0,3	0,4	0,7
y1 - yX ≤ 0,3σ _{pt} ?	-	GEÇER	GEÇER	GEÇER	-	GEÇER	GEÇER	GEÇER

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 ve Lilliefors testi) değerlendirmesi 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 madde için atanmış değer (X_{pt}) olarak, katılımcılar tarafından bildirilen sonuçlar üzerinden sağlam (robust) istatistiksel yöntem ile belirlenen uzlaşma değeri (consensus value) kullanılmıştır. Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol sonuçlarından Q/Hampel'a göre sağlam (robust) ortalama ve sağlam standart sapmaları hesaplanmıştır.³

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 (σ_{pt}) hesaplanmasında, genel model olan Thompson tarafından modifiye edilmiş Horwitz yöntemi kullanılmıştır. Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol için σ_{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: g/hL için 10^{-5})

5.3. PERFORMANS DEĞERLENDİRME

Her bir katılımcının performansı ISO 13528 Standardı² ile uyumlu olarak z-skoru cinsinden ifade edilmiştir.

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

X_i : Katılımcı sonucu

X_{pt} : Atanmış değer

σ_{pt} : Yeterlilik standart sapması

Atanmış değerin belirsizliğinin ($u(X_{pt})$), yeterlilik testi standart sapmasına (σ_{pt}) oranla ihmal edilemeyecek kadar büyük olduğu ($u(X_{pt}) > 0,3\sigma_{pt}$) tespit edilen metanol parametresi için aşağıdaki formüle göre atanmış değerin belirsizliğini de içeren z' skoru hesaplanmıştır.

$$z' = \frac{(X_i - X_{pt})}{\sqrt{[\sigma_{pt}^2 + u^2(X_{pt})]}}$$

X_i : Katılımcı sonucu

X_{pt} : Atanmış değer

σ_{pt} : Yeterlilik standart sapması

$u(X_{pt})$: Atanmış değerin belirsizliği

z-skoru ya da z'-skoru , yeterlilik testi standart sapması ile katılımcı sonuçlarının atanmış değerden sapmalarını kıyaslamaktadır ve aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır.

$|z| \leq 2$ ya da $|z'| \leq 2$ Uygun

$|z| > 2$ ya da $|z'| > 2$ 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/z'-skorum ile birlikte **Tablo 8**'da özetlenmekte ve de **Şekil 1** (Metanol) ve **Şekil 2** (Tersiyer Bütil Alkol)'de histogram ile gösterilmektedir.

Tablo 4. Her Bir Analit İçin Özet İstatistik Değerlendirmesi

	Metanol	Tersiyer Bütil Alkol
Sonuç sayısı	38	27
Sonuç aralığı (g/hL)	182,58-228,36	92,90-116,47
Sonuçların ortancası (g/hL)	205,93	105,00
Sonuçların ortalaması (g/hL)	208,33	104,93
Atanmış değer (g/hL)	205,47	104,69
Sağlam standart sapma (g/hL)	21,84	7,20
$ z \leq 2$ sonuç sayısı	27	24
$ z > 2$ sonuç sayısı	11	3

Tablo 5. Atanmış Değerler ve Yeterlilik Standart Sapmaları

Analit	Veri sayısı (n)	Atanmış değer (X_{pt}) (g/hL)	Belirsizlik ($u(X_{pt})$)	Yeterlilik standart sapması (σ_{pt}) (g/hL)
Metanol	38	205,47	4,43	10,55
Tersiyer Bütil Alkol	27	104,69	1,73	5,89

Tablo 6. $|z| \leq 2$ ya da $|z'| \leq 2$ Aralığında Yer Alan Skor Sayısı ve Yüzdesi

Analit	$ z \leq 2$ ya da $ z' \leq 2$ skor sayısı	Toplam skor sayısı	$ z \leq 2$ ya da $ z' \leq 2$ skor yüzdesi (%)
Metanol	27	38	71
Tersiyer Bütil Alkol	24	27	89

Tablo 7. Katılımcı Yorumları

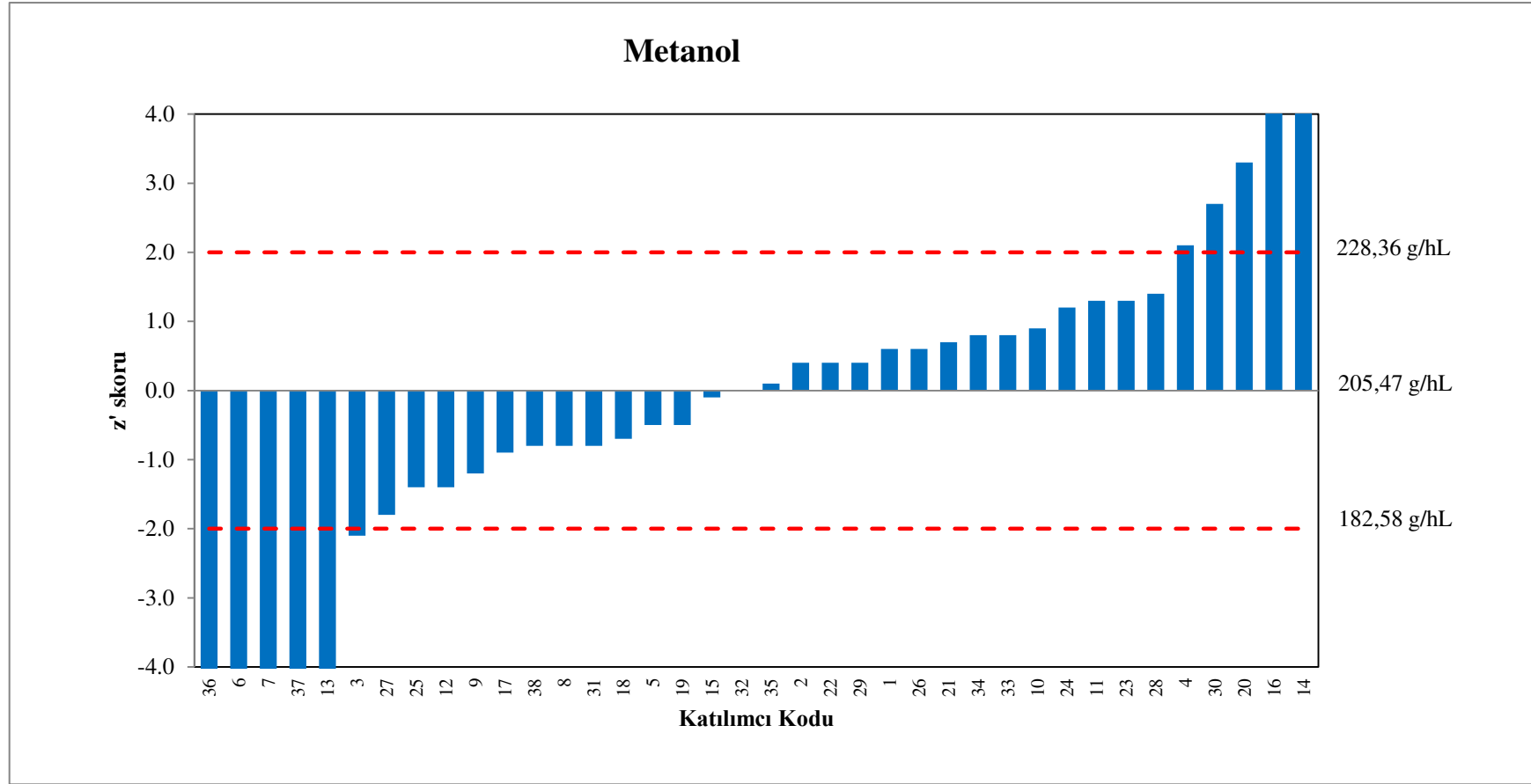
Lab Kodu	Yorum*
35	Cihazda g/hL cinsinden elde edilen sonuçlar; % 44,8 Alkol oranı dikkate alınarak, 100/44,8 çarpanına göre düzeltilmiş ve mutlak alkol (% 100 Alkol cinsinden) cinsinden raporlanmıştır. Cihaz direkt TBA sonucu: 48,44 g/hL ve Cihaz direkt MEOH sonucu: 92,49 g/hL olarak elde edilmiştir.
28	İç standart: (1- Bütanol) Yukarıda verilen sonuçlar hacmen alkol değeri %44,8 e göre hesaplanmış olup g/hl mutlak alkolde verilmiştir.
14	Metanol iç standart olarak %10 1-Bütanol kullanılmıştır.
33	Kullanılan iç standart 1-Butanol' dür.
22	Cihazda g/hL cinsinden bulunan sonuçlar, sonuç giriş formunda verilen %44,8'lik alkol oranına göre düzeltilerek hesaplanmış ve sonuçlar g/hL(hacmen %100 alkol) cinsinden verilmiştir.
31	n-propanol
38	Not: - Yukarıda girilen sonuçlar; “% 100 Alkolde g/hl” olarak verilmiştir. Alkol; Hacmen % 44,80 olarak alınmıştır
9	İç standart olarak 2-Bütanol kullanıldı.
10	Kullanılan İç Standart: 2-Butanol
37	İç Standart olarak n-propanol kullanıldı.
16	2-Bütanol
8	Tersiyer Bütil Alkol (TBA) analizi laboratuvarımızda yapılamadığından dolayı sonuç verilememiştir.
19	Gönderilen test materyalinin miktarı daha fazla olabilir.

*Yorumlar, katılımcıların bildirdiği şekli ile verilmektedir.

Tablo 8. Katılımcı Sonuçları ve z-Skorları/z'-Skorları ($|z| > 2$ ya da $|z'| > 2$ Aralığında Yer Alan Skorlar Kırmızı ile İşaretlenmiş Şekilde Gösterilmektedir)

Lab Kodu	Metanol			Tersiyer Bütil Alkol		
	Atanmış Değer (g/hL)	205,47		Atanmış Değer (g/hL)	104,69	
	Sonuç (g/hL)	LOQ (g/hL)	z'-skoru	Sonuç (g/hL)	LOQ (g/hL)	z-skoru
1	212	5,15	0,6	96	5	-1,5
2	210	2,2	0,4			
3	181,9	0,4	-2,1			
4	230	3	2,1	96	3	-1,5
5	200	2,5	-0,5	98	0,5	-1,1
6	103	51	-9,0			
7	105	10	-8,8			
8	196,74	6,5	-0,8			
9	191,4	5,3	-1,2	101,55	2,01	-0,5
10	216	3,5	0,9	110	1,3	0,9
11	220	1	1,3	107	1	0,4
12	190	LOQ bildirilmedi	-1,4	111	LOQ bildirilmedi	1,1
13	156,7	0,2544	-4,3			
14	465	2	22,7	105	1	0,1
15	204	4,5	-0,1	99	4,8	-1,0
16	409	2,5	17,8			
17	195	5,04	-0,9	103	2,64	-0,3
18	198	5	-0,7	102	5	-0,5
19	200	1,5	-0,5	106	1,56	0,2
20	243,4	5,36	3,3	127,5	6,24	3,9
21	213,2	2,73	0,7	107,2	1,17	0,4
22	210	3	0,4	111	3	1,1
23	220	4	1,3	109	0,5	0,7
24	219,46	13	1,2			
25	189,87	3,95	-1,4	99,87	0,88	-0,8
26	212	0,5	0,6	90	5	-2,5
27	184,82	1,18	-1,8	115,40	LOQ bildirilmedi	1,8
28	221	0,37	1,4	110	0,16	0,9
29	210	3	0,4			
30	236,54	16,1	2,7	111,37	6,06	1,1
31	196,85	54	-0,8			
32	205,4	2,31	0,0	99,6	2,31	-0,9
33	215,19	2	0,8	108,36	0,5	0,6
34	215	7,9	0,8	105	50	0,1
35	206,45	1,5	0,1	108,13	0,6	0,6
36	92,49	3,59	-9,9			

Lab Kodu	Metanol			Tersiyer Bütil Alkol		
	Atanmış Değer (g/hL)	205,47		Atanmış Değer (g/hL)	104,69	
	Sonuç (g/hL)	LOQ (g/hL)	z'-skoru	Sonuç (g/hL)	LOQ (g/hL)	z'-skoru
37	145	11	-5,3	91	5,5	-2,3
38	196	0,5	-0,8	105	1	0,1



Şekil 1. Metanol için z'-Skorları Histogramı



Şekil

2.

Tersiyer

Bütöl

Alkol

(TBA)

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 (Metanol)

METANOL ANALİZİ	
Cihaz marka/modeli:	Laboratuvar Kodu
Agilent GC-FID, 7820A	1 24 35
Agilent 6890N	15 20
Agilent 7890A	6 28 30 31
Agilent 8860 GC	9
Agilent/78090B	23
Agilent GC-FID	19 25
Perkin elmer-Shimadzu	34
Shimadzu / QP 2010 - Shimadzu / 2010 PLUS	8 13 14 22
Shimadzu / GC 2030	32
Shimadzu / 2010A Series	4
Thermo Scientific/ Trace 1300	5 10 37
Perkin Elmer Clarus 500 / Agilent 7694E Head Space	18
Perkin Elmer / Clarus 580	36
GC	2
Belirtilmedi	3 7 11 12 16 17 21 26 27 29 33 38
Kullanılan Metodun Kaynağı (Referans Metot):	Laboratuvar Kodu
AOAC 972.11	6 12 18 30 34
AOAC 972.11- Modifiye Metot	26
AOAC 968.09	3 11 23 28 33 35 36 37 38
AOAC 968.09 -Modifiye Metot	5 8
A.O.A.C. 983.13	4
İşletme içi Metot AOAC 983.13	1
Modifiye (AOAC Official Method 983.13)	27
AOAC984.14	7 31
İşletme İçi metod AOAC 984.14	10
AOAC 968.09; AOAC 972.11	14
EEC 2870 - 2000	2 19 20 24 29
CONSLEG-2000R2870-EN-Metot III	22
CONSLEG R 2870/2000 MOD-2011	17 25

TGK 2017/9	9 13 15 16 32
Belirtilmedi	21
Kullanılan Metot Akredite mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	1 2 5 8 9 10 11 14 17 18 19 20 22 23 24 26 27 28 29 30 31 32 33 36 37 38
Hayır	3 4 6 7 12 13 15 16 25 34 35
Belirtilmedi	21
Kullanılan cihaz/teknik:	
GC-FID	1 2 3 4 5 6 7 8 9 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
Alınan numune miktarı (g):	Laboratuvar Kodu
0,1	36
0,3	34
0,5	35
0,9	28 33
0,97	30
1	2 4 5 22 23
2	17 26 27
3	25
5	31
1,5	12 37
9	13 32
9,5	24
10	1 11 14 19
25	10
50	16
100	3 9 18 20 38
900	15
990	29
Belirtilmedi	6 7 8 21
İç standart kullanıldı mı?	Laboratuvar Kodu
Evet	1 3 5 6 7 9 10 11 12 13 14 15 16 18 19 20 22 23 24 28 29 31 32 33 34 35 36 37 38
Hayır	2 4 8 17 25 26 27 30
Belirtilmedi	21
İç standart kullanıldı ise hangi madde kullanıldı? (Diğer ise Tablo 3'te belirtiniz)	Laboratuvar Kodu
Pentan-3-ol	5 11 12 13 19 20 22 23 32 35
Pentan-1-ol	3 29
n-Butanol	36
1-Butanol	14 28 33

2-Butanol	9	10	16	38
n-propanol	31	37		
Diğer	1	6	7	15 24 34
Belirtilmedi	2	4	8	17 18 21 25 26 27 30

Kolon dolgu materyali:	Laboratuvar Kodu
------------------------	------------------

DB 1301 60 m, 0,250 mm, 1 µm	12
DB-624; 30 m x 0,530 mm x 3 µm	35
DB-624 60m-0,53mm –3µm	17 26
DB-WAX 30 m-0,250 mm-0,25 um	1 10 11
Varian marka CP Wax 57 CB	13
Varian 57-cb 50m x 0,320µm x 0,20µm	20
HP-PLOT/U (30 mx0,32 mmx10µm)	6 7
ZB624 Kolon (30m x 0.53mm x 3µm)	34
ZB-Wax kolon, Uzunluk: 60 m, Çap: 0,25 mm, Film kalınlığı: 0,25 µm	37
DB-WAX 30m/0.530mm/1.00µm	24
DB-624UI, 30m * 0.32mm ,1.8 µm	9
DB-WAX, Polyethylene glycol (PEG), Capillary Column	29
DB-624 (60m x 0,250 mm x 1,40 µm)	28
DB-624	2 3 23 32 33
OPTIMA 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	4
Metawax	14
DB-FFAP 50 m x320 µm x 250 µm nominal	5
Lenght:30m\ Dia:0.25mm\Film:0.25um	18
60m, 0,32mm, 0.25µm	36
CP-Wax57-Cb GC Column	22
CP WAX	19
HP-INNOWAX	15 16 38
TRB-WAX kolon, (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	27
TG-WAXMS 30 m- 0.25 mm- 0.25µm	8
Agilent HP5 19091-J 413	25
23% Carbowax 1500 (w/w) on Chromosorb W kolon	30
Belirtilmedi	21 31

Enjeksiyon hacmi (µL)	Laboratuvar Kodu
-----------------------	------------------

0,02	36
0,04	26
0,2	1 20 28 31

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	15	16	17	19	22	23	24	25	27	30	32	33
	35	37	38									
2	18	29										
Belirtilmedi	21											

Kolon sıcaklığı (°C)	Laboratuvar Kodu
----------------------	------------------

37	29
40	2 3 4 8 17 27 11 35
45	18
47	32
70	30
88	31
120	12
35-100	16
35-150	38
35-180	13
40 - 200	20 23
65-200	15
130-200	19
150	26 37
175	6 7
180	22
200	14 25 28
220	33
230	1 24
240	10
260	36
: 65 °C de 10 dakika, 65 °C den 200 ye kadar 20 °C / dk artış, 5 dk bekleme	9
35°C - 5 min.5°C/min.//100°C // 20°C/ min.// 200°C-2 min	5
35°C'de 6 dk tutulur, dakikada 15°C artışla 160°C 'ye ısıtılır, 2 dk tutulur	34
Belirtilmedi	21

Dedektör sıcaklığı (°C)	Laboratuvar Kodu
-------------------------	------------------

150	30
175	6 7
180	2
205	31
220	17
240	19 25
250	1 4 10 11 13 14 16 22 23 27 29 36
260	32

265	9 15
270	5 20 28
275	38
280	18 26 33 34 35
290	12
300	3 24
350	8
Belirtilmedi	21

Kullanılan standartların markası:	Laboratuvar Kodu
Merck	3 5 6 7 9 12 13 14 15 16 17 19 20 22 23 24 26 35
VWR	1 34
Isolab	11 31 38
J.T. Baker	2 4 27 28 33 37
Suzelco Merc	32
Sigma	25
Dr. Ehrenstrofer	10
Merck-Dr ehrenstorfer	29
Merck-Supelco	18
Metanol/ Merck	36
Belirtilmedi	8 21 30

Tablo 10. Katılımcı Analiz Bilgileri (Tersiyer Bütil Alkol)

TERSİYER BÜTİL ALKOL (TBA) ANALİZİ	
Cihaz marka/modeli:	Laboratuvar Kodu
Agilent GC-FID, 7820A	1 35
Agilent 6890N	15 20
Agilent 7890A	28 30
Agilent 8860 GC	9
Agilent/78090B	23
Agilent GC-FID	19 25
Perkin elmer-Shimadzu	34
Shimadzu / QP 2010 - Shimadzu / 2010 PLUS	14 22
Shimadzu / GC 2030	32
Shimadzu / 2010A Series	4
Thermo Scientific/ Trace 1300	5 10 37
Perkin Elmer Clarus 500 / Agilent 7694E Head Space	18
Belirtilmedi	11 12 17 21 26 27 33 38

Kullanılan Metodun Kaynağı (Referans Metod):	Laboratuvar Kodu
AOAC 972.11	18
AOAC 972.11- Modifiye Metod	26
AOAC 968.09	11 28 34
AOAC 968.09 TGK 2017/9	5
AOAC 968.09 -Modifiye Metod	37 38
A.O.A.C. 983.13	4
Modifiye (AOAC Official Method 983.13)	27
Isletme Ici metod AOAC 984.14 EUROPEAN	10
PHARMACOPUEIA 5.0.2.2.28	33
EEC 2870 - 2000	20
CONSLEG-2000R2870- 04.12.2002 Metod B S20-31	22
TGK 2017/9 CONSLEG 2000R2870	32
CONSLEG R 2870/2000 MOD- 2011	25
TGK 2017/9	12 14
IS-4117	1 17 30 35
IS-4117- TGK 2017/9	15
IS_4117 Alcohol Denaturant Commission Reg.2870/2000-TGK 2017/9	9
IS 4117, AOAC 968.09	23
Belitilmedi	21
Kullanılan Metod Akredite mi?	Laboratuvar Kodu
Evet	1 5 9 11 14 17 18 22 23 28 30 33 35
Hayır	4 10 12 15 19 20 25 26 27 32 34 37 38
Belirtilmedi	21
Kullanılan cihaz/teknik:	Laboratuvar Kodu
GC-FID	1 4 5 9 10 11 12 14 15 17 18 19 20 21 22 23 25 26 27 28 30 32 33 34 35 37 38
Alınan numune miktarı (g):	Laboratuvar Kodu
0,5	35
0,9	28
0,95	30
1	4 5 22 23 33
2	17 26 27 18
3	25
1,5	12 37
9	14 32
9,9	34
10	1 11 19

25	10
100	9 20 38
900	15
Belirtilmedi	21
İç standart kullanıldı mı?	Laboratuvar Kodu
Evet	5 9 10 11 12 14 15 19 20 22 23 28 32 34 35 37 38
Hayır	1 4 17 18 25 26 27 30 33
Belirtilmedi	21
İç standart kullanıldı ise hangi madde kullanıldı? (Diğer ise Tablo 3'te belirtiniz)	Laboratuvar Kodu
Pentan-3-ol	5 11 12 14 19 20 22 23 32 34 35
1-Butanol	28 33
2-Butanol	9 10 38
n-propanol	37
Diğer	15
Belirtilmedi	1 4 17 18 21 25 26 27 30
Kolon dolgu materyali:	Laboratuvar Kodu
DB 1301 60 m, 0,250 mm, 1 µm	12
DB-624; 30 m x 0,530 mm x 3 µm	35
DB-624 60m-0,53mm –3um	1 17 26
DB-WAX 30 m-0,250 mm-0,25 um	5 10 11 34
Varian 57-cb 50m x 0,320µm x 0,20µm	20
ZB-Wax kolon, Uzunluk: 60 m, Çap: 0,25 mm, Film kalınlığı: 0,25 µm	37
DB-624UI, 30m * 0.32mm ,1.8 µm	9
DB-624 (60m x 0,250 mm x 1,40 µm)	28
DB-624	23 32 38
OPTIMA 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	4
DB-5MS	33
Lenght:30m\ Dia:0.25mm\Film:0.25um	18
CP-Wax57-Cb GC Column	14 22
CP WAX	19
HP-INNOWAX	15
TRB-WAX kolon, (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	27
Agilent HP5 19091-J 413	25
23% Carbowax 1500 (w/w) on Chromosorb W kolon	30
Belirtilmedi	21
Enjeksiyon hacmi (µL)	Laboratuvar Kodu

0,04	26
0,1	1
0,2	20 28
1	4 5 9 10 11 12 14 15 17 18 19 22 23 25 27 30 32 33 34 35 37 38
Belirtilmedi	21

Kolon sıcaklığı (°C)	Laboratuvar Kodu
----------------------	------------------

40	4 17 27 11 35
45	18
47	32
70	30
100	12
35-150	38
40-220	14
40 - 200	20 23
65-200	15
130-200	19
150	26 37
180	22
200	25 28
230	1
240	10 33
: 65 °C de 10 dakika, 65 °C den 200 ye kadar 20 °C / dk artış, 5 dk bekleme	9
35°C - 1 min.// 5°C/min.//70°C - 3min// 40°C/ min.//200°C - 10 min	5
35°C'de 1 dk tutulur, dakikada 5 °C artışla 70 °C' ye ısıtılır, 3 dk tutulur. dakikada 40 °C artışla 200 °C'ye ısıtılır,2 dk tutulur.	34
Belirtilmedi	21

Dedektör sıcaklığı (°C)	Laboratuvar Kodu
-------------------------	------------------

150	30
220	17
240	19
250	1 4 5 10 11 12 14 18 22 23 25 27 34 37
260	32
265	9 15
270	20 28
275	38
280	26 33 35
Belirtilmedi	21

Kullanılan standartların markası:	Laboratuvar Kodu
-----------------------------------	------------------

Merck	1	9	12	14	15	17	19	20	22	23	25	26	35
	37	38											
VWR	34												
Isolab	18												
J.T. Baker	27	28											
Sigma	11	33											
Dr. Ehrenstrofer	10												
Corlo Erba	4	32											
HPC Standards	5												
Belirtilmedi	21	30											

7. GÖZLEMLER

38 adet kamu ve özel laboratuvarın katılımıyla gerçekleştirilen “KOB005 Rakıda Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol (TBA) Analizi Yeterlilik Testi Çevrimi” sonuçlarına göre; uygun performans ($|z| \leq 2$) ya da $|z| \leq 2$ oranları Metanol için % 71, Tersiyer Bütil Alkol (TBA) için % 89’dur. 38 katılımcının tamamı Metanol için ve 27 katılımcı da Tersiyer Bütil Alkol için sonuç bildirilmiştir.

Katılımcı sonuçları incelendiğinde, Metanol için 38 katılımcıdan 11 katılımcının uygun olmayan z'-skoru aldığı görülmektedir. Tersiyer Bütil Alkol için ise 27 katılımcıdan 3 katılımcının uygun z-skoru aralığı dışında kaldığı görülmektedir. Hem Metanol hem de Tersiyer Bütil Alkol için z-skoru ve z'-skoru aralığı dışında kalan 2 katılımcı mevcuttur.

Katılımcılar tarafından bildirilen analiz bilgileri incelendiğinde, katılımcıların tamamının analizi GC/FID cihaz/tekniki ile gerçekleştirdiği görülmektedir.

Metanol ve Tersiyer Bütil Alkol (TBA) analizi yeterlilik testi sonuçları incelendiğinde cihaz modeli, kullanılan metot, iç standart kullanılıp kullanılmadığı, analize alınan örnek miktarı, enjeksiyon hacmi, kolon sıcaklığı, dedektör sıcaklığı, kolon dolgu materyali farklılığının analiz sonucu doğruluğu üzerinde belirgin ayrışmalara yol açmadığı düşünülmektedir. Tersiyer Bütil Alkol (TBA) Yeterlilik Testine katılım sağlayan 27 laboratuvardan akredite olduğunu belirten 13 laboratuvarın hepsinin uygun z-skoru aralığında yer aldığı görülmektedir.

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.