

## BİTKİ KORUMA ÜRÜNLERİNİN KALINTI ANALİZLERİNDE TEMEL LABORATUVAR İŞLEMLERİNİN ÖLÇÜM BELİRSİZLİKLERİ

Osman TIRYAKI\*

Erciyes Üniversitesi, Seyrani Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 38039 Kayseri

\* e-mail: osmantiryaki@yahoo.com

Geliş Tarihi: 03.11.2008

Kabul Tarihi: 09.03.2009

**ÖZET:** Bitki koruma ürünlerinin (pestisit) kalıntı analizlerinde, analiz sonuçlarının güvenilirliği kalite güvence(QA) ve kalite kontrol(QC) parametreleri ile ispatlanmalıdır. Bu parametrelerden en önemlilerinden biri de laboratuvardaki işlemlerin ölçüm belirsizliğidir. “Uluslararası Standart Organizasyonu (ISO) 17025”, “ISO Ölçüm Belirsizliği Açıklama Kılavuzu (GUM)” ve “EUREACHEM/CITAC Guide CG4” gibi uluslararası dokümanlara göre, temel laboratuvar işlemlerinin belirsizliklerinin ölçülmesi bir zorunluluktur. Analizlerdeki ölçümler her zaman tam ve kesin değildir ve bu kesin olmamanın (belirsizliklerin) derecesinin rakamsal olarak ifade edilmesi gerekir. Ölçüm belirsizliği bir ölçümün sonucu ile ilgili olası dalgalanmaları tanımlayan istatistiksel parametredir. Analizle ilgili her bir laboratuvar işlemlerinin ve prosedürlerinin belirsizliğinin saptanarak ve daha sonra da birleştirilmiş toplam belirsizlik hesaplanması ile bulunabilir. Bu makale, güncel literatür taranarak, analiz işlemlerine girmeden, işin başlangıcında, basit fakat etkisi önemli olan tartımsal ve hacimsel işlemler ile bunlarla ilgili diğer bazı temel laboratuvar işlemlerinin belirsizliğinin “bireyselden-tüme” yaklaşımı ile saptanması ile ilgilidir.

**Anahtar Sözcükler:** Ölçüm belirsizliği, Bireyselden-tüme yaklaşımı, Ölçüm belirsizliği bileşenleri, Toplam belirsizlik

### UNCERTAINTY MEASUREMENT OF BASIC LABORATORY OPERATIONS IN THE RESIDUE ANALYSIS OF PLANT PROTECTION PRODUCTS

**ABSTRACT:** In residue analysis of plant protection products (pesticide), the reliability of analytical results have to be proved with the quality assurance (QA) and quality control (QC) parameters. One of the most important of these parameters is the uncertainty in the measurement of basic laboratory operations. According to documents like “International Organisation for Standardisation (ISO) 17025”, “ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)”, and “EUREACHEM/CITAC Guide CG4” (A Focus for Analytical Chemistry in Europe/The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry), the uncertainty of measurements in basic laboratory operations should be estimated. Measurement results in the laboratory are not always certain, and the degree of these uncertainties have to be figured out numerically. Measurement uncertainty is a statistical parameter which describes the possible fluctuations of a measurement results. It can be determined by the estimation uncertainty of individual components of any operation and test procedure, and later by the calculations of combined total uncertainty. Basing on uptodate references, this article deals, without touching analytical operations, with the estimation of uncertainty of basic laboratory operations such as weighing and volumetric equipment, and some other related operations, by using “bottom-up” approaches.

**Keywords:** Uncertainty, Bottom-up approach, Uncertainty components, Total uncertainty.

#### 1. GİRİŞ

ISO/IEC 17025 kalite sistemine göre, analiz sonuçlarının belirsizlik tayini önemli bir gerekliliktir. Laboratuvarın deney ve metotlarının ölçüm belirsizliği tayini prosedürleri, ilgili dokümanın “5.4.6 Estimation of Uncertainty of Measurement” bölümünde açıklanmıştır (Anonymous, 2005).

Ölçüm belirsizliklerinin açıklamalarını içeren ilk doküman “Ölçümlerde Belirsizlik Açıklamaları Kılavuzu (GUM)” olarak ISO tarafından 1995’de yayınlanmıştır (Anonymous, 1995). Daha sonra belirsizlik tanımları geniş bir şekilde “Geçerli Analitik Ölçümler (VAM Project 3.2.2)” dokümanında yer almıştır (Barwick, 1998). Analitik ölçümlerde belirsizlik bileşenleri ve hesaplamaları da “EUREACHEM/CITAC Guide CG4” kılavuzunda açıklanmıştır (Anonymous 2000). Yakın zamanda da metrolojide uluslararası terimler Sözlüğü (VIM, revize edilmiş VIM3) yayınlanmıştır (Anonymous, 2007a)

Pestisit kalıntı analizlerinde analitik verilerin güvenilirliğini sağlayan QA/QC sisteminde kontrol edilmesi gereken analiz basamakları çeşitli

çalışmalarda verilmiştir (Anonymous 2006; Anonymous 2007b; Visi 2002; Tiryaki ve Baysoyu 2007). Bu basamaklardan birisi de temel laboratuvar işlemlerinde ölçüm belirsizliğidir. Ölçüm belirsizliği, verilerin güvenilirliğini sağlayan kantitatif bir indikatordur. Bir sonuç ile ilişkili belirsizlik değerlendirmesi kantitatif analizlerin esas bir bölümüdür. Eğer bir sonucun, belirsizliği ile ilgili bilgi yoksa o sonuç eksik açıklanıyor demektir (Anonymous 2000; Anonymous 2006; Barwick 1998).

Analitik ölçümler her zaman tam kesin değildir. Ancak bu kesin olmamanın rakamsal derecesinin ifade edilmesi gerekir. Ölçüm belirsizliği bir ölçümün sonucu ile ilgili olası dalgalanmaları tanımlayan istatistiksel parametre olup, analizle ilgili her bir bireysel laboratuvar işlemlerinin ve test prosedürlerinin varyasyonlarının ilave edilmesi ile bulunur. Bu ölçüm belirsizliği değerinin çok düşük olması istenen bir olgudur, ancak bunun istatistiksel olarak doğrulanması gerekir (Meyer 2007; De Bievre 2007).

Gerçekte kalıntı analiz metodunun her bir safhası ile ilgili pek çok belirsizlik kaynakları vardır. Laboratuvardaki bütün temel tartımsal ve hacimsel ölçme işlemlerin belirsizlikleri olduğu gibi, ekstraksiyon, temizleme-arıtma (cleanup), kromatografik analiz gibi esas analiz prosedürlerinin de toplam belirsizlik bütçesi üzerine katkısı büyüktür (Stepan ve ark., 2004; Tiryaki ve Baysoy, 2008).

Analiz işlemlerine girmeden, işin başlangıcında basit, fakat etkisi önemli olan temel laboratuvar işlemlerinin belirsizliğinin düşük olması önemlidir. Bu derlemede ölçüm belirsizliği bileşenlerinden tartım ve hacim ölçme işlemi ve bunlarla ilgili bazı diğer laboratuvar işlemlerinin belirsizliğinin hesaplanması örneklerle açıklanacaktır. Değerlendirmeler her bir basamağın ayrı ayrı belirsizlik değerini veren “*bireyselden-tüme*” yaklaşımı ile yapılacaktır.

## 2. GENEL OLARAK KULLANILAN TANIMLAMALAR

Belirsizlik değerlendirmesi ile ilgili bazı kavramlar çeşitli kaynaklardan yararlanılarak aşağıda özetlenmiştir.

### 2.1. Belirsizlik

Bir ölçüm sonucu ile ilgili olarak, ölçülen kritere katkısı olan değerlerin dağılımını karakterize eden bir parametredir. Birçok bileşenden oluşur. Bunların bazıları, bir seri ölçümün istatistiksel dağılımın standart sapmalarından belirlenebilir, bazıları önceki deneyim ve bilgilerin olasılık dağılımlarının değerlendirilmesinden bazıları da önceki metot geçerlilik çalışmalarından yararlanılarak yapılır (Anonymous, 1995; Meyer, 2007.)

### 2.2 .Belirsizlik kaynakları

Bir sonucun ölçüm belirsizliği ile ilgili olası bir çok kaynak vardır. Bunlar; örnekleme, örnek matris etkisi, çevre ve ölçüm koşulları, tartım ve hacimsel ekipmanların belirsizliği, cihazların belirsizliği, örnek işleme, ekstraksiyon, cleanup, kalibrasyon modelleri ve kullanılan yazılım programının (software) belirsizliği, metot ve prosedürlerdeki yaklaşık ve tahmini değerlerle ilgili tesadüfi hatalar olarak sıralanabilir (Maestroni, 2005).

### 2.3. Belirsizlik bileşenleri

Bütün toplam belirsizliğin tayininde her bir kaynağın belirsizliği hesaplanır ve toplam belirsizlik bütçesine katılır. İşte bu her bir kaynağın etkisi “*belirsizlik bileşeni*” dir. Bunula ilgili açıklamalar aşağıda verilmiştir (Anonymous, 2000; Vanatta ve Coleman, 2007) ;

- Bu kavram standart sapma ile açıklandığında “standart belirsizlik,  $u(y)$ ” olarak bilinir.
- Bir ölçüm sonucu  $y$  için bütün bileşenlerin katılımıyla bulunan toplam belirsizlik “*birleştirilmiş standart belirsizlik  $u_c(y)$* ” olarak bilinir ve bütün bileşenlerin belirsizliklerinden elde edilen varyansın kare kökünün alınmasıyla bulunan bir standart sapmadır.

- Analiz işlemlerinde pek çok amaçla “*genişletilmiş belirsizlik  $U$* ” kullanılır. Bu ölçülen değer yüksek güvenlik seviyesindeki (olasılığında) aralıklarını verir.  $U$  değeri  $u_c(y)$  değerinin kapsama faktörü  $k$  ile çarpılması ile elde edilir.  $k$  faktörü istenen güvenlik seviyesine göre seçilir, ve genellikle 2-3 arasındadır. Normal dağılım söz konusu ise,  $k=2$  faktörü alınır, bu da yaklaşık % 95 oranında rakamların içerildiğini gösterir. Daha yüksek güven seviyesinde (% 99.7) de  $k=3$  uygulanır.

### 2.4. Hata ve belirsizlik

Hata ve belirsizlik terimleri arasındaki farklılığa çok dikkat edilmelidir. Bunlar birbirlerinin sinonimleri değildir, tamamen farklı kavramlardır. “*Hata*” ölçülen şeyin gerçek değeri ile, ölçüm sonucu arasındaki farktır. Bu tek bir değer olup, sistematik olan, bilinen hata değerine bir düzeltme uygulanabilir. “*Belirsizlik*” ise limitleri olan bir değerdir. Bir düzeltme işlemi uygulanamaz. Bir analizin sonucu, sistematik hata düzeltilmesinden sonra gerçek değere çok yakın olarak bulunabilir. Araştırmacı sonucun gerçeğe ne kadar yakın olduğunu bilmediğinden dolayı, belirsizlik çok geniş olabilir (Hibbert, 2007).

### 2.5.Belirsizlik hesaplama yaklaşımları

Genel olarak ölçüm belirsizliğinin tayini ile ilgili 2 ana yaklaşım vardır:

- *Bireyselden-tüme (bottom-up) yaklaşımı*: EUREACHEM/CITAC (Anonymous, 2000) tarafından önerilen bu yaklaşımda analiz prosesi tek tek basamaklara bölünür ve her bir basamağın, yani bileşenin, belirsizliği hesaplanır ve bu bileşenler kombine edilerek analitik prosedürün toplam belirsizliği ( $u$ ) bulunur. Bu yaklaşımda hangi bileşenin önemli olup özel bir dikkat gerektirdiği, hangisinin ihmal edilebilir olduğu bulunabilir.
- “*Tümsel (top-down)*” yaklaşım: ISO 21748:2004 (Anonymous, 2004) da yayınlanan bu yaklaşım, daha pratik olup, iç metot geçerliliği (validasyon) çalışmalarından yada laboratuvarlararası çalışmalardan elde edilen verilerin kullanılmasıyla (her bir hata kaynağının belirsizliğini tanımlamaya gerek olmadan) toplam ölçüm belirsizliği ( $u$ ) tayini yapılabilir.

### 2.6. Belirsizlik tayinindeki işlemler

Herhangi bir analitik işlemin belirsizliğini etkileyen potansiyel faktörler kılçık diyagramı ile tanımlanabilir (Shegunova ve ark., 2008). Belirsizlik saptamasında 4 ana safha vardır (Maestroni, 2005);

- Belirsizlik tayini işlemlerinde önce, ölçümü yapılan parametrenin özellikleri ve nasıl ve hangi modellerle yapılacağı açık olarak bilinmelidir.
- Sonra belirsizlik kaynakları tanımlanarak listesi yapılmalıdır.
- Daha sonra belirsizlik bileşenlerinin hesabına geçilmeli ve her bir potansiyel belirsizlik kaynağının belirsizlik genişliği saptanmalıdır.

Bileşenlerin toplam birleştirilmiş belirsizliği hesaplanmalıdır.

- Son olarak da birleştirilmiş standart belirsizlik ve genişletilmiş birleştirilmiş standart belirsizlik hesaplanmalıdır.

### **3. ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ BİLEŞENLERİNİN HESAPLANMASI**

Belirsizlik kaynağı olabilecek laboratuvar işlemlerinin belirsizlik genişliklerinin ölçülmesi gerekir. Ancak toplam belirsizlik hesabında önemli olan belirsizlik bileşenlerinin ele alınması, önemsiz olanların elimine edilmesi gerekir.

Genel olarak her bir belirsizlik bileşeni 3 değişik yolla hesaplanır (Maestroni, 2005);

- Laboratuvarında denemeler ve ölçümler yaparak,
- Sertifikaların ve üretici firmaların veri ve sonuçlarından, QA/QC verilerinden yararlanarak,
- Araştırmacının deneyimine bağlı olarak vereceği kararları kullanarak.

#### **3.1. Laboratuvarında denemeler ve ölçümler yaparak belirsizlik hesabı**

Denemelere ve ölçümlere bağlı olarak belirsizlik, standart sapma ile değerlendirilir. Değişik faktörlerden gelen belirsizlikler, tekrar edilebilirlik (repeatability) denemeleri ile belirlenebilir. Herhangi bir bileşenin belirsizliğinin belirsizlik bütçesine katkısını değerlendirmede, ortalama ölçümlerin standart sapması kullanılır.

Genellikle referans materyallerle yapılan ölçümler, belirsizlik değerlendirmelerinde çok iyi bir araç olsa da pestisit kalıntı analizlerinde referans materyaller, mevcut kalıntıyı temsil etmeyebilir. Ayrıca örnek işlemeden gelen belirsizlik hesaba katılamaz.

Laboratuvarında denemeler ve ölçümler yaparak belirsizlik hesabı, Benyhe (1998) den yararlanarak aşağıda özetlenmiştir. Her bir belirsizlik kaynağı ile ilgili belirsizlik hesaplamaları ve bunların toplam belirsizlik bütçesine katkısı Çizelge 1'de gösterilmiştir.

##### **3.1.1. Tartım işleminin belirsizliği**

Bu amaçla, terazinin zero (0) pozisyona gelmesi kontrol edilir ve "DARA" düğmesine basılır. 0.1 g ( $m_1$ ), 1.0 g ( $m_2$ ), ve 10 g ( $m_3$ ) lık kalibrasyon kütlelerinin 6 tekrarlı tartımları alınır ve Excel sayfasına kaydedilir. Bu işlemler kütleye elle dokunulmaksızın, penset kullanılarak, terazinin kapakları kapatılarak yapılır. Tartımlar kesin bir sayı görülene kadar beklenerek alınır. Bu işlem için terazinin tartım kapasitesini aşmayan beherglass (100 ml) kullanılarak da kalibrasyon kütlelerinin tartımları alınır (Çizelge 1A).

##### **3.1.2. Pipetlemenin belirsizliği**

Sekiz yüz ml'lik behere yeterli miktarda su konularak, termometre ile suyun sıcaklığı ölçülür. Terazide 100 ml lik beherin darası alınır. 2 ml lik

pipete hava kabarcığı olmayacak şekilde su çekilir. Pipetin dışı silinir. Pipet dikey bir şekilde tutulup, ucu beherin iç duvarına dokundurularak suyu tamamen dikkatlice boşaltılır. Pipetten üfleme yapılmaz. Excel çalışma sayfasına tartım kaydedilir. Bu işlem 6 tekrarlı yapılır. Sıcaklık tekrar ölçülür ve başlangıç ve son sıcaklık ortalaması alınır. Tablodan bu ortalama sıcaklık için su yoğunluğu bulunur. Ortalama su sıcaklığı 24°C ve yoğunluğu da 0.997327 g/ml olsun. Excel çalışma sayfasında tüm tartımları hacme dönüştürülür. Örneğin, 1.9520'lik bir tartıma karşılık gelen hacim (1.9520/0.997327) 1.9572 olur (Çizelge 1B).

##### **3.1.3. Balon joje ile seyreltme belirsizliği**

Yirmibeş ml'lik boş bir balon joje (volumetrik flask) rodajlı kapağı ile beraber 6 tekrarlı olarak tartılır ( $m_1$ ) ve Excel çalışma sayfasına kaydedilir. Destile su ile işarete kadar doldurulur, balonun cidarında kalan su damlacıkları var ise bunlar fitre kağıdı ile alınır. Su seviyesi balonu göz hizasında tutarak kontrol edilir ve kapağı kapatılarak balon joje+su tartımı ( $m_2$ ) alınır ve kaydedilir, su boşaltılır. Bu işlem 6 tekrarlı yapılır.

Suyun sıcaklığına bağlı olarak yukarıdaki gibi ağırlıklar hacme dönüştürülür. Örneğin ortalama su sıcaklığı 24°C ve karşılık gelen yoğunluğu da 0.997327 g/ml olsun (Çizelge 1C).

##### **3.1.4. Enjektör ölçüm belirsizliği**

Bu işlem 100 µl lik enjektörün tüm hacimi ve hacimin % 20 sini (20 µl) kullanılarak yapılır. Terazide boş bir beherin darası alınır. Enjektöre hava kabarcığı olmaksızın destile su ile çekilir, ve tam 100 µl işaretine ayarlanır (ışık geriye alınarak). İğne ucu silinir. Darası alınmış beherin iç cidarına iğne ucu değdirilerek enjektör boşaltılır. Tartımları alınır ve Excel çalışma sayfasına kaydedilir. Bu işlem 6 tekrarlı yapılır. Bu işlemin aynısı 100 µl lik enjektör ile % 20 si olan 20 µl su çekilerek yapılır (Çizelge 1D).

Ortalama su sıcaklığı 24°C ve karşılık gelen yoğunluğu da 0.997327 g/ml olsun. Suyun sıcaklığı başlangıç ve sonunda ölçülür ve yukarıdaki gibi ağırlıklar hacme dönüştürülür.

##### **3.1.5. Toplam ölçüm belirsizliğinin hesaplanması**

Eğer her bir basamağın relatif standart sapması (% RSD) biliniyorsa, çok-basamaklı işlemlerin % RSD'ı hesaplanarak bulunabilir. Kalibrasyon standart solusyonu hazırlıyorsak; yukarıda hesapladığımız RSD (%) değerlerinden toplam ölçüm belirsizliklerini hesaplayabiliriz. Bu prosedür aşağıdaki basamakların değerlendirilmesinden oluşur;

- 0.1000 g analitik standart tartılması ( $W$ ) ,
- 25 ml lik balonda seyreltme, stok solusyon ( $dil$ ),
- Stok solusyondan 2 ml pipetleme ( $pip$ ) ,
- vMikroenjektör ile 100 µl alma ( $syr$ ).

Çizelge 1. Bazı laboratuvar işlemlerinin belirsizlik kaynakları ve belirsizlik hesaplarını yapılması (Benyhe, 1998).

Tekerrür	A			B		C				D	
	Tartım (g)			Pipetleme		Balon fojede seyreltme				Şırınga ölçümü	
	Kalibrasyon kütlesi			2 ml		25 ml lik balon foje				100 µl lik şırınga	
$m_1$ (0.1)	$m_2$ (1)	$m_3$ (10)	m(g)	$V_i$ (ml)	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$m_2$ - ort. $m_1$	$V_i$ (ml)	m (g)	$V_i$ (µl)	
1	0.1000	1.0019	10.0019	1.9520	1.9572 <sup>a</sup>	26.2082	51.0582	24.8501	0.0999	100.2	
2	0.1000	1.0019	10.0018	1.9597	1.9650	26.2081	51.0574	24.8493	0.1002	100.5	
3	0.0999	1.0018	10.0020	1.9626	1.9679	26.2081	51.0450	24.8369	0.1001	100.4	
4	0.1000	1.0018	10.0018	1.9579	1.9631	26.2081	51.0571	24.8490	0.0998	100.1	
5	0.0999	1.0018	10.0020	1.9597	1.9650	26.2080	51.0530	24.8469	0.0994	99.7	
6	0.1000	1.0018	10.0019	1.9620	1.9673	26.2081	51.0605	24.8524	0.0998	100.1	
						26.2081 <sup>e</sup>					
Gerçek hacimden farklılık					-0.036 <sup>b</sup>					-0.0860	0.1
Gerçek hacimden relatif farklılık					-0.0179 <sup>c</sup>					0.00344	0.001
Ortalama	0.1000	0.1000	10.0019		1.964					24.9140	100.1
STD	0.0001	0.0001	0.0001		0.004					0.0055	0.281
RSD	0.000517	0.000517	0.000009		0.0020 <sup>d</sup>					0.00020	0.0028

a: 1.9520/0.997327; b: 1.964.2; c: -0.0362; d:0.004/1.964; e: dara ağırlıklı arının ( $m_3$ ) ortalaması

Bu prosedurun toplam belirsizliği ( $u_c$ ), Eşitlik (1) ile hesaplanabilir.

$$u_{conc} = \sqrt{(RSD_w)^2 + (RSD_{pip})^2 + (RSD_{dil})^2 + (RSD_{syr})^2} \quad (1)$$

Çizelge 1'deki belirsizlik bileşenlerini Eşitlik (1) e uygularsak; stok solusyon hazırlamanın relatif toplam belirsizliği bulunmuş olur;

$$u_{conc} = \sqrt{(0.000517)^2 + (0.0020)^2 + (0.00020)^2 + (0.0028)^2}$$

=0.00348 işlemlerin toplam belirsizliğidir (Çizelge 1).

### 3.2. Sertifikaların ve üretici firmaların veri ve sonuçlarından, QA/QC verilerinden yararlanarak belirsizlik hesabı

Sertifika, üretici firma katalogları, metot performans ve QA/QC verileri gibi kendi laboratuvarında veya başka yerlerde daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen verileri kullanarak yapılır. Deneme ve ölçümler yapmak pratik olmadığında, elde edilebilecek bilgiler kullanılarak bazı standart belirsizlikler değerlendirilebilir. Bu bilgilerin bazı kaynakları (Anonymous, 2000; Maestroni, 2005);

- Üretici firmaların bilgileri, kalibrasyon sertifikaları ve katolaglar olabilir. Daha sonra açıklanacağı gibi, belirsizlik tahmini standart sapma ile açıklanabilir.
- İç-metot geçerliliği (validasyon) ve metot performans verileri olabilir. Validasyon çalışmalarından elde edilen veriler belirsizlik değerlendirmeleri için gerekli bilgileri içerir.
- Kalite kontrol dataları bu amaçla kullanılabilir.

### 3.3. Analizi yapan kişinin deneyimine bağlı olarak vereceği kararları kullanarak belirsizlik hesabı

Bir ölçümün sonucuyla ilgili olarak alıntı yapılan belirsizliğin kalitesi ve kullanılabilirliği, anlayışa, kritik analizlere ve bu işle ilgili olan kişilerin dürüstlüğüne bağlıdır (Anonymous, 2000; Maestroni, 2005).

### 4. STANDART SAPMANIN BELİRSİZLİK DEĞERİNE DÖNÜŞÜM KURALLARI

Belirsizlik bileşenleri olan her bir faktör rakamsal olarak standart belirsizlikler olarak açıklanır. Bu terim istatistikteki standart sapmanın benzeri olup, bazen diğer dağılım ölçümlerinin dönüştürülmesinden elde edilir. Bu dönüştürmelerle ilgili 3 kural vardır (Maestroni, 2005);

- Belirsizlik bileşenleri deneysel olarak tekrarlı ölçümlerden değerlendiriliyor ise, kolaylıkla standart sapma olarak açıklanabilir. Belirsizlik bütçesine katkısını değerlendirmede, ortalama ölçümlerin standart sapması kullanılır.
- Güven aralıkları ( $\pm y$ ) belirli bir güvenlik seviyesi (%  $p$ ) ile verilmiş ise,  $y$  değeri Normal dağılımdaki karşılığı olan değere (% 95 olasılık 1.96  $\sigma$  içinde, % 99 olasılık 2.58  $\sigma$  içinde ve % 99.7 olasılık 2.97

$\sigma$  içindedir) bölünerek verilen güvenlik seviyesinde standart sapma hesaplanır. Örneğin, bir terazinin özelliklerinde tartım okumalarının % 95 güvenlik seviyesinde  $\pm 0.2$  mg güvenlik sınırları arasında verilmiş olsun. Normal dağılımdan, % 95 güven aralığı 1.96  $\sigma$  değeri kullanılarak hesaplanır. Standart belirsizlik  $u_y$ , aşağıdaki gibi bulunur.

$$u_y = \frac{0.2}{1.96} = 0.1 \text{ mg}$$

Eğer terazi okumaları % 99 güvenlik seviyesinde ise

$$u_y = \frac{0.2}{2.58} = 0.08 \text{ mg olur.}$$

- Güven aralıkları ( $\pm y$ ) belirli bir güvenlik seviyesi (%  $p$ ) olmaksızın verilmiş ise, limitlerin dikdörtgen dağılımı (bütün değerler eşit olasılıkta) veya üçgen dağılımı (uç değerler daha az olasılıklı veya küçük hatalar büyük hatalardan daha fazla olası) olduğuna karar verilir ve aşağıdaki eşitlikler uygulanır.

Dikdörtgen (rectangular) :  $u(x) = \frac{y}{\sqrt{3}} \quad (2)$

Üçgen (triangular) :  $u(x) = \frac{y}{\sqrt{6}} \quad (3)$

Örneğin, 10 ml'lik balon jopenin sertifikasında  $\pm 0.025$  ml verilmiş olsun. İç kontrollar bununla ilgili uç değerlerin çok nadir olduğunu gösterdiğinden, standart belirsizlik üçgen dağılımla ilgili olarak hesaplanır. Eşitlik (3)'den standart belirsizlik  $u(x)$ ,  $0.025/\sqrt{6} = \sim 0.01$  ml olarak bulunur.

Eğer herhangi bir şüpheli durum olursa üçgen dağılımla ilgili hesaplama yapılır, ancak bu durumda daha fazla belirsizlik sözkonusudur.

### 5. ÇALIŞMA SOLUSYONU HAZIRLAMADA BELİRSİZLİK HESABI

Çalışma solusyonu hazırlamadaki belirsizlik hesabı için izlenecek yol EUREACHEM/CITAC dokümanından (Anonymous, 2000) ve Shegunova ve ark., (2008)'den yararlanarak bir örnekle aşağıda açıklanmıştır.

#### 5.1. Ölçülen bileşenlerin ve belirsizlik kaynaklarının tanımlanması

Analitik terazi ile 0.1 g standart tartılır ( $W$ ). Standart madde 25 ml isoctane ile çözülerek stok solusyon hazırlanır ( $dil$ ). Ara solusyon hazırlamak için, stok solusyondan pipet ile 1 ml alınarak ( $pip$ ) 25 ml lik balon jopeneye aktarılır ( $dil$ ) seviye çizgisine kadar solvent ile tamamlanır. Son olarak da ara solusyondan enjektör ile 100  $\mu$ l alınıp ( $syr$ ) 25 ml lik balona aktarılır ve seviye çizgisine kadar tamamlanarak çalışma solusyonu hazırlanır. Bu solusyonunun konsantrasyonu Eşitlik (4)'deki bileşenlerle hesaplanır ve bu prosedure ilgili toplam belirsizlik saptanır (Eşitlik 5).

$$\text{konsant} = \frac{\text{std\_tartıa} * \text{saf} * \text{pipetleme } 1 \text{ ml} * \text{enjektör } 0.1 \text{ ml}}{\text{seyreltme } 25 \text{ ml} * \text{seyreltme } 25 \text{ ml} * \text{seyreltme } 25 \text{ ml}} \quad (4)$$

$$u_c(y) = y * \sqrt{\left(\frac{u(\text{pur})}{\text{pur}}\right)^2 + \left(\frac{u(W)}{W}\right)^2 + 3 \cdot \left(\frac{u(\text{dil})}{\text{dil}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{syr})}{\text{syr}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{pip})}{\text{pip}}\right)^2} \quad (5)$$

Ayrıca Şekil 1’de görülen kılçık diyagramı, çalışma solusyonu hazırlanması ile toplam belirsizlik bütçesine katkısı olan belirsizlik kaynaklarını tanımlayan yararlı bir araçtır (Meyer, 2007; Shegunova ve ark., 2008).

## 5.2. Belirsizlik bileşenlerinin hesaplanması

### 5.2.1. 0.1 g standartın saflığı

Üretici firma tarafından analitik standartın saflığı 99.9±% 0.1 (= 0.999±0.001) olarak verilmiş ve katalogunda belirsizlik ile ilgili başka bir bilgi verilmemiş ise, dikdörtgen dağılıma uygun değerlendirme yapılarak standart belirsizlik  $u(P)$ ; Eşitlik (2)’den  $0.001/\sqrt{3} = 0.00057735$  olur ve standartın gerçek saflığı 0.999 olarak verildiğinden;  $RSD=0.00057735/0.999=0.000577928$  olarak bulunur.

### 5.2.2. 0.1 g standardın tartımı

İkinci bir belirsizlik bileşeni de analitik standartın tartımıyla ilgilidir.

İlgili tartımlar;  
dara ve standart: 3.1891 g  
dara: 3.0879 g  
fark: 0.1012 g standart

Tartım işleminin 2 belirsizlik kaynağı vardır;

- Tartımdan tartıma değişkenlik  $u(r)$ : Tartımların değişkenliği üretici firmanın sertifikalarından (yeniden üretilebilirlik değerlerinden) veya laboratuvarda yapılan tekrar edilebilirlik (repeatability) denemelerinden elde edilebilir. İkincisi gerçek laboratuvar koşulları olduğundan daha iyi bir yaklaşımdır. Örnek olarak laboratuvarda analitik terazide ( $\pm 0.0001$  g) 10 seri dara ve dara+standart ölçümü yapılır ve her bir 10 çift ölçümün farkı alınır, farkların standart sapması hesaplanır. Standart belirsizlik olarak 0.0003 bulunmuş olsun.
- Terazinin kalibrasyonu/doğrusallığı ile ilgili belirsizlik  $u(c)$ : Kalibrasyonla ilişkili belirsizlik, hassasiyet ve doğrusallık olmak üzere olası 2 kaynaktan gelir. Tartım farklılığı, aynı terazide aynı koşullarda ve çok kısa sürede olduğundan hassasiyet ihmal edilebilir. Analitik terazinin kalibrasyon sertifikasında doğrusallık için  $\pm 0.00012$  g belirtilmekte ise, dikdörtgen dağılım ile değerlendirilerek standart belirsizlik,  $u_c$ , Eşitlik

(2)’den  $0.00012/\sqrt{3} = 0.0000693$  olur. Bu bileşen, tartım fark alınarak (dara ve dara+analitik standart) yapıldığından 2 defa işleme sokulmalıdır ( $k$  faktörü).

Sonuç olarak tartım işleminin toplam belirsizliği Eşitlik (6) ile hesaplanarak;

$$u(W) = \sqrt{2 \cdot u_c^2 + u_r^2} \quad (6)$$

$$= \sqrt{2 \cdot (0.0000693)^2 + (0.00003)^2} = 0.0001024695 \text{ g olur.}$$

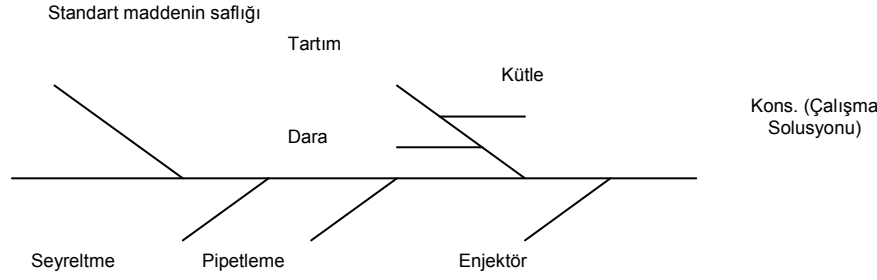
Standartın gerçek ağırlığı 0.1012 olduğundan;  $RSD=0.0001024695/0.1012 = 0.0010125445$  olarak bulunur.

### 5.2.3. 25 ml standart stok solusyonun hazırlanması (seyreltilmesi)

Balon jodede hazırlanan solusyon hacmi ile ilgili 3 ana faktörün belirsizliği sözkonusudur:

- Sözkonusu balon jopenin iç hacmi belirsizliği üretici firma tarafından  $\pm$  rakam olarak verilir. 25 ml’lik balon için bu değer  $\pm 0.04$  ml dir. İç kontroller bununla ilgili uç değerlerin çok nadir olduğunu gösterdiğinden, üçgen dağılım olarak kabul edilir ve ilgili standart sapma Eşitlik (3)’den  $u(x) = 0.04/\sqrt{6} = 0.01633$  ml olur.
- Balonu işaretine kadar doldurmadaki varyasyon: Belirsizlik, tekrar edilebilirlik denemesinden bulunabilir. 10 tekrarlı olarak balonu doldurup-tartma denemesi 0.01 ml standart sapma veriyse, bu rakam direk belirsizlik değeri olarak alınabilir.

Balon kalibrasyon sıcaklığı farklılığının etkisi: Sıcaklık limitlerinin ve bunun hacmi artırma katsayısının değerlendirilmesi ile belirsizlik hesaplanır. Sıcaklık ile sıvının hacim artması balonun genişlemesinden daha büyük olduğundan, sıvı hacminin sıcaklığa göre değişimi ele alınacaktır. Üretici firmaya göre balon jodeler 20°C de kalibre edilir, oysa ortalama laboratuvar sıcaklığı günlük  $\pm 7^\circ\text{C}$  varyasyon ile 27°C’dir. Suyun hacim genişleme katsayısı (Anonymous, 1986)  $2.43 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  dir. Bu da hacim varyasyonunu olarak toplam  $25 \text{ ml} \times \pm 7^\circ\text{C} \times 2.43 \times 10^{-4}/^\circ\text{C} = 0.0425 \text{ ml}$  değerini verir. Sıcaklık varyasyonu için standart belirsizlik dikdörtgen dağılıma göre hesaplanır. Bu dağılımda Eşitlik (2)’ye göre standart sapma  $0.0425/\sqrt{3} = \sim 0.02455 \text{ ml}$  olur.



Şekil 1. Bazı laboratuvar işlemlerinin belirsizlik ölçümünde sebep-etki diyagramı (Kılçık Diyagramı)

Hacim ( $V_p$ ) belirsizliği  $u(dil)$  3 ayrı bileşenin kombinasyonu ile bulunur. Değerlerin Eşitlik (1)'e uygulanmasıyla;

$$u(dil) = \sqrt{(0.02455)^2 + (0.01)^2 + (0.01633)^2} \\ = 0.031136 \text{ ml olur.}$$

Balon jojenin gerçek hacmi 25 ml olduğundan;  $RSD = 0.031136/25 = 0.00124544$  olur.

#### 5.2.4. Stok solusyondan pipet ile 1 ml alma

Yukarıdaki gibi pipetleme basamağında da 3 esas belirsizlik kaynağı vardır:

- Sözkonusu pipetin iç hacim belirsizliği üretici firma tarafından  $\pm$  rakam olarak verilir. 1 ml'lik dereceli bir pipet için bu rakam  $\pm 0.007$  ml dir. Yukarıdaki mantıkla (5.2.3), üçgen dağılım geçerlidir ve standart sapma bu değer  $\sqrt{6}$  ya bölünmesiyle yaklaşık olarak  $\sim 0.002858$  ml bulunur (Eşitlik 3).
- Pipeti işaretine kadar doldurmadaki varyasyon: Belirsizlik tekrar edilebilirlik denemesi ile bulunabilir. 10 tekrarlı olarak pipeti doldurup tartım denemesi 0.01 ml standart sapma verdiyse, bu rakam direk belirsizlik değeri olarak kullanılabilir.
- Pipet kalibrasyon sıcaklığından gelen sıcaklık farklılığının etkisi: Laboratuvarda sıcaklık  $27^\circ\text{C}$  olsun. Olası sıcaklık varyasyonu  $\pm 7^\circ\text{C}$ , suyun hacim genişleme katsayısı  $2.43 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  alınarak, 1 ml için toplam hacim varyasyonu;  $1 \text{ ml} \times \pm 7 \times 2.43 \times 10^{-4}/^\circ\text{C} = 0.001701$  ml olarak bulunur. Bu değer  $\sqrt{3}$  bölünmesiyle (dikdörtgen dağılım) sıcaklık kontrolünden gelen standart sapma;  $0.001701/\sqrt{3} = 0.0009821$  olarak bulunur (Eşitlik 2).

Hacimsel bir işlemde pipetlemenin ( $V_p$ ) belirsizliğini  $[u(pip)]$  hesaplamak için bu 3 belirsizlik kaynağının katkısı kombine edilir. Değerlerin Eşitlik (1)'e uyarlanmasıyla;

$$u(pip) = \sqrt{(0.0009821)^2 + (0.01)^2 + (0.002858)^2} = 0.010446585 \text{ ml olur.}$$

1 ml'lik pipet sözkonusu olduğundan  $RSD = 0.010446585/1 = 0.010446585$  olur.

#### 5.2.5. Ara solusyondan enjektör ile 0.1 ml çekilmesi

Bu basamakta da 3 esas belirsizlik kaynağı vardır:

- Sözkonusu enjektörün iç hacim belirsizliği üretici firma tarafından  $\pm$  rakam olarak verilir. 100  $\mu\text{l}$ 'lik bir enjektör için bu rakam  $\pm 1\mu\text{l}$  dir. Bu değer herhangi bir olasılık (güven) ile verilmediğinden dikdörtgen dağılım kabul edilir ve Eşitlik (2)'den ilgili standart sapma  $1/\sqrt{3} \approx 0.57735 \mu\text{l}$  ( $=0.00057735$  ml) olur.
- Enjektörü işaretine kadar doldurmadaki varyasyon: Belirsizlik enjektör ile yapılan tekrar edilebilirlik denemesi ile bulunabilir. 10 tekrarlı olarak enjektörü doldurup tartım denemesi 0.3  $\mu\text{l}$  ( $=0.0003$  ml) standart sapma verdiyse, bu rakam direk kullanılabilir.
- Enjektör kalibrasyon sıcaklığından gelen sıcaklık farklılığının etkisi: Laboratuvarda sıcaklık  $27^\circ\text{C}$  olsun. Olası sıcaklık varyasyonu  $\pm 7^\circ\text{C}$ , suyun hacim genişleme katsayısı  $2.43 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  alınarak, 0.1 ml için toplam hacim varyasyonu;  $0.1 \text{ ml} \times \pm 7 \times 2.43 \times 10^{-4}/^\circ\text{C} = 0.0001701$  ml olarak bulunur. Dikdörtgen dağılımdan Eşitlik (2) uygulanarak sıcaklık kontrolünden gelen standart sapma;  $0.0001701/\sqrt{3} = 0.00009821$  olur.

Enjektör ile bir hacim alma ( $V_{syr}$ ) belirsizliğini  $u(syr)$  hesaplamak için bu 3 belirsizlik kaynağının katkısı kombine edilir. Eşitlik (1)'in uyarlanmasıyla;

$$u(syr) = \sqrt{(0.00009821)^2 + (0.0003)^2 + (0.00057735)^2} = 0.000658010641 \text{ ml bulunur.}$$

0.1 ml'lik enjektör sözkonusu olduğundan  $RSD = 0.000658010641/0.1 = 0.0065801064$  olur.

#### 5.3. Birleştirilmiş Belirsizlik Hesaplanması

Bileşenlerin tek tek belirsizlik hesabı kolaydır, fakat bütün bileşenlerin etki büyüklüğü konusunda çok fazla bilgi vermezler. Alternatif olarak bütün bileşenlerin açıklamaları ve belirsizliklerini içeren bir çizelge yapılarak, farklı basamakların oransal olarak belirsizlik katkıları karşılaştırılabilir.

Çalışma solusyonun konsantrasyonu Eşitlik (4)'ün uygulanmasıyla hesaplanabilir.

$$\text{konsant} = \frac{0.1012 \text{ gx} 0.999 \times 1 \text{ ml} \times 0.1 \text{ ml}}{25 \text{ ml} \times 25 \text{ ml} \times 25 \text{ ml}} \\ = 6.47 \times 10^{-7} \text{ g/ml olur.}$$

Çizelge 2: Çalışma solusyonu hazırlama ile ilgili belirsizlik bileşenleri ve toplam ölçüm belirsizlikleri hesaplamasının özeti (Anonymous, 2000) ve Shegunova ve ark. (2008).

Tanımlama	Nominal değer, $x$	Standart belirsizlik, $u(x)$	Rel. standart belirsizlik, $u(x)/x$	$[u(x)/x]^2$
Safılık (pur)	0.999	0.00057735	0.00057793	$3.340 \cdot 10^{-7}$
Tartım (W)	0.1012 g	0.0001025g	0.00101254	$1.0253 \cdot 10^{-6}$
Seyreltme(dil)	25 ml	0.031136 ml	0.00124544	$1.55113 \cdot 10^{-6}$
Pipet (pip)	1 ml	0.010447 ml	0.01044658	$1.09131 \cdot 10^{-4}$
Enjektör (syr)	0.100 ml	0.0006588ml	0.00658011	$4.32978 \cdot 10^{-5}$
Toplam relatif belirsizlik, $u_{(conc)}/conc$ , Eşitlik(6)'dan				0.012587
Standart birleştirilmiş belirsizlik, g/ml, $u_{(conc)}$ , Eşitlik(7)'den				$8.1444 \times 10^{-9}$
Genişletilmiş belirsizlik, g/ml, $U$ , Eşitlik(9)'den				$0.16 \times 10^{-7}$
Konsantrasyon, ml				$6.5 \times 10^{-7} \pm 0.16 \times 10^{-7}$

Bütün çeşitli basamakların relatif katkısı Çizelge 2'de özetlenmiştir.

Çalışma solusyonu hazırlamada, toplam relatif belirsizlik Eşitlik (7)'ye göre hesaplanır:

$$\frac{u_{(conc)}}{conc} = \sqrt{RSD_{(pur)}^2 + RSD_{(W)}^2 + 3 \cdot (RSD_{(dil)})^2 + RSD_{(pip)}^2 + RSD_{(syr)}^2} \quad (7)$$

$$= \sqrt{0.000577928^2 + 0.001012544^2 + 3(0.001245445)^2 + 0.010446585^2 + 0.006580106^2}$$

$$= 0.012587$$

Standart sapma olarak açıklanan belirsizlik; bulunan relatif belirsizliğin konsantrasyon değeri ile çarpılmasıyla elde edilir (Eşitlik 8).

$$u_{(conc)} = \frac{u_{(conc)}}{conc} \times Conc \quad (8)$$

$$u_{(conc)} = 0.012587 \times 6.470 \times 10^{-7} \text{ g/ml} = 8.1444 \times 10^{-9} \text{ g/ml}$$

Bu örnekte pipetleme basamağı, belirsizlik değerlendirmesine en fazla katkısı olan bileşendir. Dolayısıyla pipetleme işlemi yapılırken gerçeğe yakın bir değer elde etmek çok önemlidir. En az katkısı olan standart safılık belirsizliği ise belirsizlik bütçesi değerlendirilmesinde ihmal edilebilir.

### 5.5. Genişletilmiş Belirsizlik Hesaplanması

Genişletilmiş belirsizlik ( $U$ ), standart kombine edilmiş belirsizlik değerinin kapsama faktörü ( $k$ ) olan 2 rakamı ile çarpılması ile bulunur (Eşitlik 9).

$$U = u_{(conc)} \times k \quad (9)$$

$$U = 8.1444 \cdot 10^{-9} \times 2 = 1.6289 \times 10^{-8} \text{ g/ml} = 1.6 \times 10^{-8} \text{ g/ml}$$

### 5.6. Sonucun Rapor Edilmesi

Çalışma solusyonunun konsantrasyonu aşağıdaki gibi açıklanır:

$$\text{Konsantrasyon} = 6.5 \times 10^{-7} \pm 0.16 \times 10^{-7} \text{ g/ml}$$

### 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uluslararası değişik kalite sistemlerinde laboratuvarda yapılan işlemlerinin belirsizlik değerlendirmelerinin yapılması gerekliliği vurgulanmıştır. Hatta belirsizliği açıklanmayan bir sonuç eksik olarak yorumlanmıştır. Bu makalede işin başlangıcında basit, fakat etkisi önemli olan tartım ve hacim ölçme gibi temel laboratuvar işlemlerinin belirsizliğinin saptanması için geniş bir şekilde hesaplamalara ve açıklamalara yer verilmiştir. EUREACHEM/CITAC tarafından önerilen "Bireyselden-tüme (bottom-up) yaklaşımı ile çalışma solusyonu hazırlanması işleminin belirsizliği için, prosedür tek tek basamaklara bölünmüş ve her bir basamağın belirsizlik bileşeni hesaplanmış ve bu bileşenler kombine edilerek analitik prosedurun toplam belirsizliği ( $u$ ) bulunmuştur. Sonuçta pipetleme işleminin diğer kaynaklardan daha fazla belirsizlik verdiği ortaya çıkmış ve bu işlemden özel bir dikkat gerektiği vurgulanmıştır. Ayrıca laboratuvarda yapılan tekrar edilebilirlik (repeatability) denemelerinden yararlanarak yapılan belirsizlik hesabı, gerçek laboratuvar koşullarını yansıttığından, diğer üretici firmaların verdiği değerleri kullanmaya göre daha iyi bir yaklaşımdır.

### 7. KAYNAKLAR

Anonymous, 1986. CRC Handbook of chemistry and physics 67th Edition F-4, F-5 CRC Press.



- Anonymous, 1995. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, Geneva, 1995, ISBN92-67-10188-9. (Reprinted 1995).
- Anonymous 2000. EURACHEM/CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements, 2<sup>nd</sup> Edtn. (QUAM:2000.P1) <http://www.measurementuncertainty.org/mu/QUAM2000-1.pdf> (Ulaşım: 07.04.2008).
- Anonymous, 2004. ISO/TS 21748, Guidance for the Use of Repeatability, Reproducibility and Trueness Estimates in Measurement, 2004.
- Anonymous, 2005. EN ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, CEN Management Centre, Brussels.
- Anonymous, 2006. Quality control procedures for pesticide residue analysis, Document N° SANCO/10232/ 2006, 24/March/2006.
- Anonymous, 2007a. Joint Committee for Guides in Metrology, International vocabulary of basic and general terms in metrology (ISO), VIM3, Geneva, third ed.
- Anonymous 2007b. European Commission DG SANCO, Method validation and quality control procedures for pesticide residue analysis in food and feed, N° SANCO/2007/3131/31 October 2007.
- Barwick, V.J., 1998. VAM Project 3.2.2 Evaluating Confidence in Analytical Measurement. Part (a): Literature review of uncertainty in laboratory operations. Review of sources of uncertainty in gas chromatography and high performance liquid chromatography. LGC/VAM/1998/053. Setting standards in analytical science.
- Benyhe, J., 1998. Testing the uncertainty of laboratory operations. In Pesticide residue analysis/Laboratory exercises "FAO/IAEA/SIDA Training Workshop on the "Quality Assurance and Quality Control Measures in Residue Analysis Laboratories" 2 March - 27 March Training and Reference Center for Food and Pesticide Control, Miskolc, Hungary.
- De Bièvre, P., 2007. The beginning of the end of the confusion in concepts and terms? The new international vocabulary of basic and general concepts in metrology (VIM). Accred. Qual. Assur., 12: 279-281.
- Hibbert, D.B., 2007. Systematic errors in analytical measurement results. J. Chromatogr A., 1158: 25-32.
- Maestroni, M.B., 2005. Uncertainty of laboratory operations. In Lectures Database/Uncertainty of analytical results/Principles of estimation of uncertainty. FAO/IAEA Training Workshop on Introduction to QC/QA in Pesticide Analytical Laboratories, Training and Reference Center for Food and Pesticide Control, Seibersdorf, Vienna, Austria, 12 Sept- 7 Oct 2005.
- Meyer, V.R., 2007. Measurement uncertainty. J. Chromatography A., 1158: 15-24.
- Shegunova, P., Bercaru, O., Olsen, B.S., 2008. Estimation of measurement uncertainty in organic analysis: two practical approaches. Accred. Qual. Assur., 13(1):11-18.
- Stepan, R., Hajšlová, J., Kocourek, V., Tichá, J., 2004. Uncertainties of gas chromatographic measurement of troublesome pesticide residues in apples employing conventional and mass spectrometric detectors. Analytica Chimica Acta, 520: 245-255.
- Tiryaki, O., Baysoy, D., 2007. The Use of Radiotracer Techniques for QA/QC Principles in Pesticide Residue Analysis. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi, 13 (2):108-113.
- Tiryaki, O., Baysoy, D., 2008. Estimation of efficiencies and uncertainties of the extraction and cleanup steps of the pesticide residue determination in cucumber using <sup>14</sup>C-carbaryl. Accred. Qual. Assur., 13(2):91-99.
- Vanatta, L.E., Coleman, D.E., 2007. Calibration, uncertainty, and recovery in the chromatographic sciences. J. Chromatogr A, 1158: 47-60.
- Visi, E., 2002. Quality Assurance/Quality Control in pesticide residue laboratories. Possibilities of controlling the various analytical steps. FAO/IAEA Training and Reference Centre for Food and Pesticide Control Training workshop on Introduction to QC/QA measures in Pesticide Residue Analytical Lab. 17 June - 26 July IAEA's Laboratories Seibersdorf, Austria.