

İÇME SUYUNDA METAL TAYİNİ YETERLİLİK TESTİ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Fatma AKÇADAĞ
Emrah UYSAL

ÖZET

TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) Kimya Grubu Laboratuvarları yeterlilik testlerinin önemini göz önüne alarak laboratuvarlarda yapılan analitik ölçümlerin performansını belirlemek amacıyla gıda ve çevre konularında yeterlilik testi çalışmaları organize etmektedir. İçme suyunda metal tayini ile ilgili yeterlilik testlerinin düzenlenmesine 2001 yılında başlanmıştır. Ulusal Metroloji Enstitüsü olarak, ülke çapında yapılan içme suyu analizlerin güvence altına alınabilmesi için, bu konuda yeterlilik testlerinin düzenlenmesi ve çevre analiz laboratuvarlarının eğitilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada bugüne kadar içme suyunda metal tayini konusunda düzenlenen yeterlilik testi çalışmalarının sonuçları değerlendirilmiştir.

GİRİŞ

Son yıllarda çevre korumaya yönelik çalışmalar önemli oranda artış göstermiştir. Özellikle doğal yaşamın sürdürülmesinde suyun önemi tartışılmaz bir gerçektir. Diğer yandan sanayileşmenin hızla artması ile doğal su kaynaklarının hızla kirlenmesi bu kaynakların korunmasının önemini arttırmıştır. Doğal su kaynaklarının kirliliğinin kontrol altında tutulması ve atık su kaynaklarının sıkı bir şekilde denetlenmesi amacıyla ulusal ve uluslararası yasal düzenlemeler yapılmıştır.

Doğal su kaynaklarının ve atık suların kontrolü ve izlenmesi çevre analiz laboratuvarlarına büyük sorumluluklar getirmektedir. Çevre analiz laboratuvarının da analiz sonuçlarının güvenilirliğini sağlaması ve kanıtlanması gerekmektedir.

İçme sularının sağlık açısından zararlı metaller içermemesi gerekmektedir. Literatürde içme suyunda toksik metaller için analizlenmesi ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) Standartlarına göre değerlendirilmesine yönelik çeşitli teknikler ile çalışmalar mevcuttur [1]. İçme suyu analizi yapan laboratuvarların yaptıkları analizlerin güvenilirliği ve kalitesi yaptıkları analiz sonuçlarının güvenilirliği ile orantılıdır. Laboratuvarların belli bir analiz konusunda yeterli olduklarını kanıtlamak için uluslararası tanınmış bir kalite sistemi uygulamaları yani akredite olmaları gerekmektedir [2]. Diğer taraftan akredite olmuş laboratuvarların analizlerinin güvenilirliği için analiz sonuçlarının ulusal ve uluslararası referanslara göre izlenebilir olması ve laboratuvarın performansının yeterlilik testleri ile periyodik olarak kontrol edilmesi gerekmektedir. Kimyasal analizlerde izlenebilirliğin sağlanması izlenebilir kalibrasyon standartları ve sertifikalı referans maddeler yardımı ile sağlanmaktadır. Laboratuvar yeterlilik testleri, test ve ölçüm yapan laboratuvarların performansının belirlenmesinde önemli bir araçtır ayrıca laboratuvarın kendi performansını diğer laboratuvarlarla karşılaştırma olanağı sağlar [3–8].

TÜBİTAK UME Kimya Grubu Laboratuvarları yeterlilik testlerinin önemini göz önüne alarak içme suyunda metal analizi ile ilgili yeterlilik testlerini 2001 yılından beri düzenlemektedir. Tablo 1’de yıllara göre katılımcı sayıları verilmiştir.

Bu çalışmada içme suyunda metal (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb ve Zn) tayini yapan laboratuvarların analiz performanslarının belirlenmesi ve laboratuvarların kendi performanslarını geliştirmeye yönelik katkı sağlaması amaçlanmıştır.

Tablo 1. Yıllara göre içme suyunda metal tayini yeterlilik testleri katılımcı bilgileri

Yıl	Parametre	Katılımcı Sayısı	
		I. Tur	II. Tur
2001	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb ve Zn	22	25
2002	Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, ve Zn	10	15
2003	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, ve Zn	10	15
2004	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, ve Zn	13	16
2005	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, ve Zn	21	25
2006	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, ve Zn	17	18
2007	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, ve Zn	16	
2008	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni,Pb,Sb,Zn	21	

ÇALIŞMA PROGRAMI

Çalışma yılda iki kez düzenlenmektedir. Test örneği olarak, sertifikalı referans maddeler kullanılarak hazırlanmış olan sentetik su numunesi kullanılmaktadır. Hazırlanan su numunesi nitrik asit ile kararlı hale getirilir ($pH < 1,2$). Yaklaşık 250 ml test örneği daha önceden temizlenmiş polietilen şişelerde paketlenerek katılımcı laboratuvarlara gönderilir. Çalışma sonuçlarının takibi için her bir laboratuvara ayrı bir numara verilir. Yapılan bu çalışmalarda laboratuvar ait bilgilerin ve sonuçların gizliliği esastır. Laboratuvarların test örneğini analiz ederek sonuçları belirtilen tarihte <http://chem.ume.tubitak.gov.tr> web sayfasında göndermeleri istenir.

Laboratuvarların test metodu olarak, rutin analizlerde uyguladıkları metot kullanarak test örneğini analiz etmeleri istenmektedir. Analizlerin rutin olarak bu analizleri yapan kişi (ler) tarafından yapılması ve özel bir işlem uygulanmaması önerilmektedir

Katılımcı laboratuvarların sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilir ve her laboratuvarın z-skoru hesaplanır. Değerlendirme işlemi sonucunda yeterlilik testi çalışması sonuç raporu hazırlanır. Rapor web sayfasında yayınlanır. Katılımcı laboratuvarlara ayrıca Katılım Belgesi gönderilir [9-13].

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmalarda, numune hazırlanması, referans değer ve hedef standart sapma değerlerinin belirlenmesi işlemleri TÜBİTAK UME Kimya Grubu Laboratuvarları tarafından gerçekleştirilmiştir.

Katılımcı laboratuvarların sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilir ve her laboratuvarın z-skoru hesaplanır [3, 5, 6, 7, 8]. z-skoru ölçüm sonucundan ve birimden bağımsız bir dereceleme metodudur. Bu nedenle, farklı metot ve analizlerin sonuçlarını karşılaştırmakta kullanılabilir. Anlaşılması ve yorumlanması kolaydır. Katılımcı laboratuvarların z-skoru değerleri (1) eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$$z = \frac{x - X}{s} \quad (1)$$

X : Referans değer

x : Katılımcı laboratuvar sonucu

s : Hedef standart sapma

$|z| \leq 2$ ise analiz uygundur.

$2 < |z| < 3$ ise arası kabul edilebilir, ancak problemin irdelenmesi gerekir.

$|z| \geq 3$ ise analiz kabul edilemez, düzeltici faaliyet uygulanmalıdır.

Tablo 2 ve Tablo 3'te görüldüğü gibi 2001 yılında yapılan ilk çalışmada raporlanan sonuçlar arasında çok büyük farklar olup, referans değerden sapmanın da oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir [13]. İlk çalışmada As için referans değer 50 µg/l iken laboratuvarlardan bir tanesi sonucu 463,14 µg/l bulurken, diğer bir laboratuvar da aynı örnek için sonucu 2,00 µg/l bulmuştur. Aynı çalışmada Zn için referans değer 80 µg/l iken laboratuvarlardan bir tanesi sonucu 9466,67 µg/l bulmuştur. İkinci çalışmaya da aynı laboratuvarlar katılmıştır. Her iki çalışmanın sonuçları kıyaslandığında laboratuvar performanslarında belirgin bir iyileşme olduğu görülmektedir.

Tablo 2. İçme suyunda metal tayini sonuçlarının dağılımı (I. Tur 2001)

Hesaplanan Parametre	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Zn
Laboratuvar sayısı, n	10	15	14	15	13	11	13	7	16
Referans değer, µg/l	50	10	60	60	75	50	20	10	80
Hedef standart sapma, µg/l	5	2	6	6	7,5	5	2	2	8
Maksimum değer, µg/l	463,14	104	239,6	99,2	274,4	65,8	211,2	147,54	9466,67
Minimum değer, µg/l	2,00	7,47	53,01	13	19,56	19,6	10	10,3	11,74
Dağılım aralığı (Maks-Min)	461,14	97	186,6	86	254,8	46,2	201	137,2	9454,93

Tablo 4'te 2008 yılında düzenlenen ilk çalışmanın sonuçlarının dağılımı verilmiştir. Çalışmalara katılan laboratuvarlar arasında akredite olan veya akredite olacak olan laboratuvarlar bulunmasına rağmen tabloda da görüldüğü gibi referans değerden sapmalar mevcuttur. Bugüne kadar yapılan çalışma sonuçları ilk çalışma ile kıyaslandığında ise katılımcı performanslarında iyileşme olduğu görülmektedir.

Tablo 3. İçme suyunda metal tayini z-skoru dağılımları (I. ve II. Tur 2001)

Lab No	As		Cd		Fe		Cr		Cu	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
01			-0,10	-17,64	-6,19	-5,34	-6,70	-1,83	2,80	-4,94
02										
03			0,00	-1,54			-3,41	1,42		-0,82
04	-0,17	-1,61	0,39	0,43	0,12	-1,20	1,16	-1,06	0,08	0,70
05	3,00	0,13	0,00	0,08	0,77	-0,02	0,87	0,85	-0,07	-0,04
06	9,60	4,19	0,11	1,32		1,67			7,83	1,74
07										
08										
09	-0,10	9,03	-6,00	0,00	-9,07	-1,30	-0,94	1,08	-0,61	0,90
10			-3,90	0,60	-4,77	2,04	-4,87	0,45	0,73	1,68
11										
12	1,90	0,35	0,55	-0,10		0,46	0,41	1,83	0,08	-0,34
13		-1,01	-0,39	-1,38	-8,64	8,84	-29,93	4,59	1,22	0,74
14		3,19		3,82		-2,88		6,59		-1,57
15	4,96	4,93		1,93	-6,80	-4,73			-0,68	-3,56
16		0,00	-0,06	0,00		-5,00	-3,34	1,25	-3,32	-5,00
17	2,25	2,52	-0,84	1,07	-0,19	1,30	-0,09	1,83	-0,38	1,89
18	-1,02	-4,07	1,27	-1,80	-26,59	1,79	-20,63	-0,88	-6,53	-6,02
19	-82,63		-47,00	-0,74	0,80	-0,60	0,17	0,33	-0,83	0,17
20	1,06		-8,22		7,39		-0,30		1,83	
21			-0,80	0,20	-3,07	-6,00	-0,40	2,42	-0,07	0,00
22										
23		0,55		-1,04				3,28		
24		1,77		4,34		7,86		8,90		9,58
25		8,00		-0,52		-73,00		2,92		-7,30

Tablo 3. İçme suyunda metal tayini z-skoru dağılımları (I. ve II. Tur 2001) devamı

Lab No	Hg		Mn		Ni		Pb		Sb	Zn	
	I	II	I	II	I	II	I	II		I	II
01			-10,28	-2,18	6,08	-2,08	-95,60	-18,64		3,65	-0,30
02											
03			-0,14	-0,06			-2,42	-0,04	-0,15	-2,63	-2,60
04	-16,75	-12,68	0,87	-0,82	0,13	-1,97		-2,72		-0,50	-0,19
05		-1,53	0,24	0,04	-0,04	-0,02	-0,10	0,00	-0,30	-1,60	-0,18
06	0,24	3,81	1,84	4,22		-4,05	5,00	-8,99		-1,00	-2,57
07											
08											
09	0,26	3,27	-0,07	0,00	-3,00	-0,83	-36,67	-14,00		-2,35	-0,67
10			-0,28	0,64	-3,16	1,48				-0,15	1,72
11											
12	1,06	1,33		0,63	0,16	1,13	-5,95	-10,30	-0,60	-1,26	1,09
13		4,90	0,18	-1,70	0,28	-0,47	0,09	6,96	-0,49	-1173,33	0,27
14		-1,90		-0,81		1,25					-2,03
15	-12,50	-0,10		-5,35			-13,33	4,07		-0,56	-0,17
16		0,67	0,00	0,00	-1,99	0,83	-0,04	0,00		-2,63	-2,08
17	0,99	1,09	-0,45	2,03	0,12	1,64	-0,45	1,93	-0,64	-2,40	2,44
18	2,77	2,20	-1,80	-0,40	0,73	1,88	-0,94	1,56	-1,38	8,53	0,45
19	-98,43		-1,60	0,30	-1,53	-0,58	-74,24	2,60	-68,77	-0,75	0,40
20	-14,40		-2,27				2,12			-2,64	
21			-0,48	0,00		1,67		0,00		0,48	-0,83
22											
23		3,33				4,64		2,04			0,67
24				8,82		8,25		9,00			4,58
25								-7,00			-7,50

Tablo 4. İçme suyunda metal tayini sonuçlarının dağılımı (I. Tur 2008)

Hesaplanan Parametre	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn
Laboratuvar sayısı, n	17	19	19	19	17	15	19	18	16	19
Referans değer, µg/l	22,0	15,9	19,5	31,6	43,0	21,9	31,2	20,7	10,3	50,4
Hedef standart sapma, µg/l	4,0	1,1	1,5	1,5	4,8	3,6	1,7	2,5	1,5	4,2
Maksimum değer, µg/l	52,83	34,4	36,4	48,60	63,3	55	46,3	55,9	38,3	79,96
Minimum değer, µg/l	0,02	7,9	16,95	22,70	9,25	0,047	26,8	12,83	0,039	32
Dağılım aralığı (Maks-Min)	52,81	26,5	19,5	25,90	54,1	55	19,5	43,1	38,3	48

4. KAYNAKLAR

- [1]. AOAC Method 993,14, Trace Element in Water and Waste Waters
- [2]. ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, 2005
- [3]. ISO GUIDE 43-1 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison Part 1-Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996
- [4]. ISO GUIDE 43-2 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison Part-2 Selection and Use of Proficiency Testing Schemes by Laboratory Accreditation Bodies, 1996
- [5]. ILAC-G13 Guidelines for the Requirements for the Competence of the Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000
- [6]. Lawn R.E. Thompson M, and Walker F, R., Proficiency Testing in Analytical Chemistry, RSC, 1997
- [7]. Thompson, M. and Wood, R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Chemical Analytical Laboratories, Pure&Appl. Chem., Vol. 65, No. 9, pp. 2123-2144, 1993
- [8]. Thompson, M., Ellison, S.R., and Wood, R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, pp. 145-196, 2006
- [9]. Farrant, T. Practical Statistics for the Analytical Scientist, RSC, 1997
- [10]. ISO 13528 Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons, 2005
- [11]. Boyer, K.W. Horwitz, W. and Albert, R., Analytical Chemistry, 57, 454-459, 1985
- [12]. İçme Suyunda Metal Tayini Yeterlik Testi Çalışması Protokolü, 2001-2008, TÜBİTAK UME
- [13]. İçme Suyunda Metal Tayini Yeterlik Testi Raporları, 2001-2008, TÜBİTAK UME

ÖZGEÇMİŞLER

Emrah UYSAL

1979 yılında Eskişehir'de doğdu. Lise eğitimini Eskişehir Anadolu Teknik Lisesinde görmüş ve Uçak Motorları Teknisyeni olarak mezun olmuştur. 2005 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansa devam etmektedir. 2006 yılından beri TÜBİTAK UME'de Araştırmacı olarak çalışmaktadır.

Fatma AKÇADAĞ

1967 yılında İslâhiye'de doğdu. 1984 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde 1988 yılında Kimya Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Aynı üniversitede 1992 yılında yüksek lisans, 1998 yılında da doktora çalışmasını tamamladı. 1989-1997 yılları arasında Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak, 1997-1998 yılları arasında da Süper Film San ve Tic. A.Ş.'de AR-GE mühendisi olarak çalıştı. 1998 yılından beri TÜBİTAK UME' de Uzman Araştırmacı olarak çalışmaktadır.