



LABKAR

**Türkiye Akaryakıt Laboratuvarları
Karşılaştırma Programı**

4 Nisan 2008

ODTÜ PAL-ANKARA



- ❖ Genel Bilgi
- ❖ İstatistik Değerlendirme
- ❖ Sorular/Sorunlar/Çözüm Önerileri
- ❖ Soru - Cevap



Laboratuvarlar arası karşılaştırma programlarının (LAK) faydaları

- ✓ LAK programları laboratuvarların kendilerini değerlendirme aracıdır.
- ✓ Tesbit edilen farklılıkların nedenini araştırmak ve düzeltmek için laboratuvarlara imkan sağlar
- ✓ Laboratuvarların kimliklerinin gizli tutulmasının amacı laboratuvarlar arası bir değerlendirme olmaması gerektiği içindir.



Laboratuvarlar arası karşılaştırma programları

- a) Belli testler veya ölçümler için laboratuvarların performanslarını değerlendirmesi ve performans devamlılığının takibi,
- b) Laboratuvarların problemlerini belirlemeleri ve düzeltici/önleyici faaliyet başlatmalarına imkan sağlaması,
 - sorunun test ve ölçüm metodundan kaynaklanan bir sorun olup olmadığı,
 - ölçüm yapanlardan kaynaklanan bir durumun mevcudiyeti veya
 - cihaz kalibrasyonundan kaynaklanan bir sorunun tesbiti



c) Test veya ölçüm metotlarının etkinliği ve mukayese edilebilirliği için imkan sağlaması

d) Müşterilerinize ek bir güven sağlayıcı araç olması

e) ISO 17025 akreditasyonun bir gereği olması



LABKAR
YILDA 2 çevirim

Motorin (35) }
Benzin (32) } Mayıs
LPG (12) } Kasım

Madeni yağ (8) }
Biyodizel (17) } Mart
Ekim

2008 üye sayısı: 47

2008 yılında her çevirimde 104 numune yılda 208 numune



- ❖ Numuneler alındıktan sonra 1 litrelik şişelere aktarılıyor,
- ❖ Alınış sırasına göre sıralanıyor ve numara veriliyor.
- ❖ Rassal olarak seçilen şişelere homojenite, stabilite testleri ve üyelere gönderilmek üzere seri numarası veriliyor.
- ❖ Homojenite deneyleri değerlendirildikten sonra numuneler üyelere postalanıyor.





- ❖ Üyelere ulaştığı dönemde 3 numunede stabilite için analizler yapılıyor (homojenite için yapılan testler)
- ❖ Laboratuvarlar test sonuçlarını girince değerlendirme yapılıyor.
- ❖ Sonuçlar rapor halinde üyelere gönderiliyor.



İSTATİSTİK DEĞERLENDİRME

ISO 13528



Tanımlar

- *Tanımlanmış Değer (X)*: Numunenin ilgili parametresine ait kabul edilen değer
- *Tanımlanmış Değer Belirsizliği (u_x)*: Tanımlanmış değer belirlenmesinde kullanılan metoda ait belirsizlik



Tanımlar

- LAK (YT) Programına Ait Standard Sapma (σ): Değerlendirmelerin uygunluğunu belirlemede kullanılan ve eldeki bilgilere dayanan sapma ölçümü
- Z-Skor: Laboratuvar hatasının standardize edilmiş değeri; tanımlanmış değer ve LAK standard sapması kullanılarak hesaplanır.



Tanımlanmış Değer ve Standart Sapma Belirlemesi

- ISO 13528'e göre tanımlanmış değer (X) ve standart sapma (σ) değerlerini belirlemenin 5 yolu vardır.
- Belirleme, koordinatörün sorumluluğundadır.



Tanımlanmış Değer Belirlemesi

Belirlemenin 5 Yolu:

1. Formülasyon (üretimden)
2. Sertifikalı Referans Değerler (CRM)
3. Referans Değerler (RM)
4. Uzman laboratuvarlardan elde edilen konsensüs değerler
5. Katılımcılardan elde edilen konsensüs değerler



Tanımlanmış Değer Belirlemesi

- LABKAR' da kullanılan: Katılımcılardan elde edilen konsensüs değerler
- Konsensus Değer: Çevrimde katılımcılardan elde edilen sonuçların sağlam ortalaması (robust mean)
- ISO 13528 Annex C'de verilen Algoritma A



Tanımlanmış Değer Belirsizliği

- Katılımcılardan elde edilen konsensus değer sağlam ortalama olarak hesaplandığı takdirde tanımlanmış değere ait belirsizlik:

$$u_X = 1.25s^* / p$$

burada

s^* : sonuçlara ait sağlam standart sapma
(Annex C Algoritma A),

p : katılımcı sayısı



Standart Sapma Belirlemesi

Belirlemenin 5 Yolu:

1. Sektöre göre yasal olarak verilen değer
2. İlgili şartlara göre kabul edilen değer
3. Belirsizlik hesaplamalarının genel modeli
4. Deneylerden çıkanlar
5. LAK sonuçlarından hesaplama



Standart Sapma Belirlemesi

- LABKAR'da kullanılan: Deneylerden Çıkan Sonuçlar
- Tek ölçüm : tekrarlanabilirlik (r, repeatability) değerleri elde edilememekte
- Her bir ölçülen niteliğe ait ilgili standardında belirtilmiş elde edilebilirlik (R, reproducibility) değerinin 2.8'e bölünmesi ile elde edilen elde edilebilirlik standard sapması kullanılmakta



Standart Sapma Belirlemesi

Madeni Yağ R Değerleri

Viskozite, 40 °C'de	mm ² /s	TS 1451 EN ISO 3104	Baz Yağlar: 0,0065*X Formüle Edilmiş Yağlar : 0,0076*X
Viskozite, 100 °C'de	mm ² /s	TS 1451 EN ISO 3104	Baz Yağlar: 0,0065*X Formüle Edilmiş Yağlar : 0,0076*X
Viskozite İndeksi	-	ASTM D2270	Viskoziteden (40 ve 100 C) hesaplanıyor.
Parlama Noktası	°C	ASTM D92	Flash Point: 18 Fire Point: 14
Yoğunluk, 15 °C'de	kg/m ³	TS EN 12185	Berrak Orta Damıtma Ürünleri : 0,5 Ham Petrol ve Diğer Petrol Ürünleri :1,5
Akma Noktası	°C	ASTM D97	Lubricating Oil: 9 Middle Distilate and Residual Fuel :9
Toplam Asit Sayısı	mg KOH/g	ASTM D664	Fresh Oil : 0,141(X+1) Used Oils Buffer end Point :0,44X
Toplam Baz Sayısı	mg KOH/g	ASTM D2896	X*0,07
Kalsiyum	mg/kg	ASTM D5185	40-9000 mg/kg için 0,015X ^{1,3}
Magnezyum	mg/kg	ASTM D5185	5-1700 mg/kg için 0,72X ^{0,77}
Baryum	mg/kg	ASTM D5185	0,5-4 mg/kg için 0,59X ^{0,92}
Çinko	mg/kg	ASTM D5185	60-1600 mg/kg için 0,083X ^{1,1}
Fosfor	mg/kg	ASTM D5185	10-1000 mg/kg için 4,3X ^{0,50}



Homojenlik ve Stabilite Testleri

- Katılımcılara gönderilen numuneler homojen olmalıdır.
- Test etmek için: Rasgele 10 numune seçilir ve rasgele analiz edilirler.
- Homojenlik sağlanmadığı takdirde yeterlilik testine ait standart sapma heterojenliği içerek şekilde düzeltilir.



Homojenlik ve Stabilite Testleri

- Katılımcılara gönderilen numuneler stabil olmalıdır.
- Test etmek için: Rasgele 3 numune seçilir ve katılımcıların analiz edeceği zamana kadar beklendikten sonra rasgele analiz edilirler.
- Stabilite sağlanmadığı durumlarda numune hazırlama yöntemleri ve saklama koşulları gözden geçirilerek iyileştirilmelidir



Homojenlik ve Stabilite Testleri

- Testlerde:
 - Biyodizel : Yoğunluk
 - Motorin : Yoğunluk
 - Benzin : Yoğunluk
 - LPG : i-bütan
 - Madeni yağ : Yoğunluk



Performans Değerlendirmesi

- Laboratuvarların raporladığı tüm sonuçları değerlendirmek,
- Laboratuvarlara hedeflenen standard sapmaya ya da diğer laboratuvarlara göre ne kadar iyi olduklarını söylemek
- 9 metod tanımlıdır



Performans Değerlendirmesi

- Laboratuvar Hatası
- % Farklar
- Sıralar
- % Sıralar
- Z-Skorlar
- E_n değerleri
- z' skorları
- Zeta-Skorları
- E_z Skoru



Performans Değerlendirmesi

- LABKAR'da raporlanan : Z-skorları
- En yaygın kullanılan yöntem
- Hesaplanması:

$$z = (x - X) / \sigma$$

Burada x : Katılımcının sonuç değeri

X : Tanımlanmış değeri (sağlam ortalama)

σ : LAK programına ait standart sapma



Performans Değerlendirmesi

- Z-Skorların Normal Dağılması beklenir.
- Buna gore:
 - Yaklaşık %95'i -2 ve +2 aralığına düşer. Kabul edilebilir veya yeterli sonuç.
 - (-2 , -3) ve (2 , 3) aralığında olmaları 20 defada bir kere beklenir. Şüpheli sonuç.
 - (-3 , 3) aralığı dışında olmaları olağandışı olarak düşünülür. Yetersiz veya kabul edilemez sonuç



Performans Değerlendirmesi

- Bu durumda:
 - $z\text{-skor} > 3$ ya da < -3 : Önlem (faaliyet) Sinyali
 - $2 < z\text{-skor} < 3$ ya da $-3 < z\text{-skor} < -2$: Uyarı Sinyali



Performans Değerlendirmesi

- Tanımlanmış değer belirsizliğinin yeterlilik testi standart sapmasına göreceli olarak büyük olduğu durumlarda, katılımcıların hatalı ölçüm yaptıkları için değil de analizlerde kullanılan tahmin yönteminden kaynaklanan gereksiz uyarı ya da önlem sinyali alma riski mevcuttur.
- $u_X \leq 0.3\sigma$
- Yanıltmamak için uyarı yapılmakta ve z-skor hesaplamaları raporlanmamaktadır.



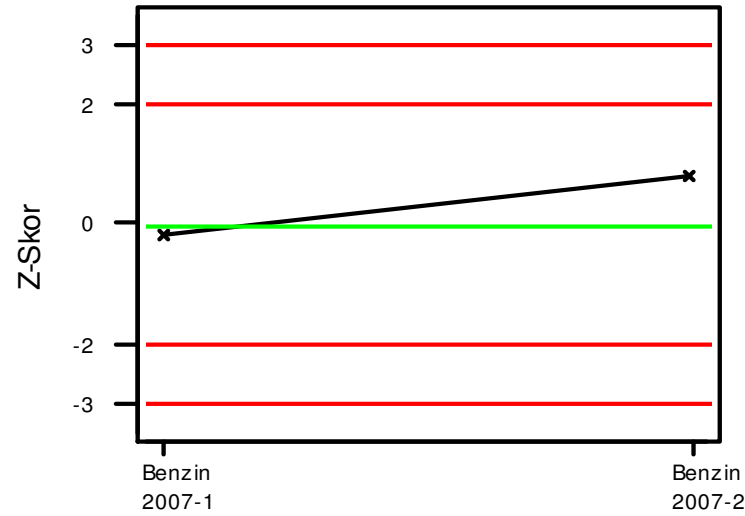
Uzun Dönem Performans Değerlendirmesi

- 4 Yöntem tanımlanmakta:
 - Shewart Kontrol Kartları
 - CUSUM Kontrol Kartları
 - Laboratuvar hatalarının laboratuvar ortalamalarına karşı grafiği
 - Nokta Grafikler



Uzun Dönem Performans Değerlendirmesi

- Raporlanan: Shewart Kontrol Kartları





Uzun Dönem Performans Değerlendirmesi

- Harekete geçilmesi gereken zamanlarla ilgili rehberlik:
 - Herhangi bir önlem sinyali
 - 2 ardışık uyarı sinyali
 - Yükselme/alçalma eğiliminde 7 ardışık değer
 - Merkezi çizgiye göre aynı yönde hata ile 9 ardışık sonuç
 - 11 değerden 10'u merkezi çizginin bir tarafında



Bu süreçte yaptığımız bazı gözlemler, çözüm önerileri ve yapılacaklar



SORU/SORUN	ÇÖZÜM/ÖNERİ
Veri girişinde yaşanan ". " ve ", " hataları	“.” girilmesi lazım
Program Başvuru Formunun Pdf formatına dönüşümü ile ilgili problem	Bilgisayarınızdaki Adobe Acrobat'ın sürümü ile ilgili bir problem.
“Gönder” tuşuna bastıktan sonra tekrar veri girişi yapılamaması, bu yüzden verilerin kontrolü yapıldıktan sonra “Gönder” tuşuna basılması gerekliliği	Yanlışlıkla yapıldığı durumlarda LABKAR ile iletişim kurarsanız yardımcı oluyoruz.
Cihaz ölçüm sınırı altında olan değerlerin web'e girilirken “Açıklama” kutusuna cihaz ölçüm sınırının belirtilmesi ve sonuç kısmına rakamsal değer girilmemesi gerekliliği	Veri kutucuğuna “0” girerseniz istatistik değerlendirmeye “0” olarak giriyor. Analiz yapılmamışsa “yok” yazılmalı. Boş bırakılırsa “0” olarak değerlendiriliyor. < 0.2 gibi bir ifade değerlendirilemiyor. Bu durumda açıklama kutusunda belirtilmeli.



SORU/SORUN	ÇÖZÜM/ÖNERİ
Ölçüm belirsizliği değerlerinin girilmesi gerekliliği	Akreditasyon gereği
Sorumlu personelin değişmesi durumunda e-posta adresi değişmesi nedeni ile info adreslerinin kullanılmasının gerekliliği	Üye laboratuvarlarda sorumlu kişi değişikliği ile sorun yaşanmaması için LABKAR' a bilgi verilmesi Veya "info.@.... " Şeklinde bir kullanıcının belirlenmesi
CFPP analizinde negatif ölçülen değerlerin pozitif girilmesi Analiz sonuçlarında yazım hataları	"UYARI SİNYALİ" olarak sonuçlara aksediyor. Veri girişinde dikkat edilmeli
Aynı raporun aynı laboratuvarda birden fazla katılımcıya gönderilememesi	Raporlar otomatik olarak şifre verilen ve her türlü mesaj gönderme için e-posta adresi belirlenen laboratuvar sorumlularına iletilmekte. info@... türünde bir uygulama sorunu çözebilir.



SORU/SORUN	ÇÖZÜM/ÖNERİ
Katılımcı sonuçları alındığında (son veri giriş tarihinden sonra) verilerin kontrol edilip katılımcılara hatalı veri girişlerini düzeltmeleri için geri dönülmesi	2008 yılında verilerin girildiği tarihlerde kontrol yapıp yazım hatası olabilecek verilerde düzeltme için sizlere yazı yazacağız. Son olarak madeni yağ ve biyodizel verileri girildi, inceleyip sizlere gerekirse iletilecek.
LPG çevriminde kompozisyon sonuçları girilirken % hacim veya % kütlece <u>veri girişinin değerlendirme üzerindeki etkisi</u>	Farklı birimlerde girildiğini tahmin ediyoruz. Bundan böyle % kütlece girilmesi istenecek.
Kullanılan yöntem ve cihaz tipinin raporlarda görülmesinin sağlanması	Katılımcı sayısı çok olmamasına rağmen istatistik değerlendirmelerde farklı metot veya manuel/ otomatik cihaz olmasının farklılık göstereceğini düşünüyoruz. Bunu test etmek için bundan sonra bir değerlendirme yapacağız.