

Kaynak Suyunda Elementler  
UME CRM 1201

Raporu Hazırlayan(lar)

T. Erinç ENGİN  
Oktay CANKUR  
Süleyman Z. CAN  
Betül ARI

Tarih

30/07/2013

Enstitü Müdürü (V.)



Dr. Fatih ÜSTÜNER

**İÇİNDEKİLER**

İÇİNDEKİLER .....	2
KISALTMALAR .....	3
ÖZET .....	4
GİRİŞ .....	5
KATILIMCILAR .....	5
MALZEME İŞLEME .....	6
HOMOJENLİK .....	8
KARARLILIK .....	11
KARAKTERİZASYON .....	15
ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI .....	17
İZLENEBİLİRLİK .....	21
KULLANIM TALİMATI .....	21
TEŞEKKÜR .....	21
KAYNAKLAR .....	22
REVİZYON TARİHÇESİ .....	22
Ek 1. Homojenlik Çalışmaları için Grafikler .....	23
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler .....	34
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler .....	55
Ek 4. Karakterizasyon Çalışmaları için Grafikler .....	66

### KISALTMALAR

ANOVA	Varyans analizi
$\alpha$	Anlamlılık seviyesi
SRM	Sertifikalı referans malzeme
ICP-SFMS	Endüktif eşleşmiş plazma sektör alan kütle spektrometrisi
ISO	Uluslararası standardizasyon organizasyonu
$MS_{between}$	ANOVA'dan şişeler arası karelerinin ortalaması
$MS_{within}$	ANOVA'dan şişe içi karelerinin ortalaması
$n$	Şişe başına tekrar sayısı
PTFE	Politetrafloroetilen
KK	Kalite kontrol
$RSD$	Bağıl standart sapma
$s$	Standart sapma
$s_{bb}$	Şişeler arası standart sapma
SI	Uluslararası birimler sistemi
SGT	Tek Grubbs testi
$s_{wb}$	Şişe içi standart sapma
$u_{bb}$	Olası şişeler arası heterojenliğe bağlı standart belirsizlik
$u_{bb}^*$	Metot tekrarlanabilirliği tarafından gizlenmiş olabilecek heterojenliğin standart belirsizliği
$u_{rect}$	Dikdörtgen dağılım olarak modellenmiş olası şişeler arası heterojenliğe bağlı standart belirsizlik
$u_{char}$	Karakterizasyona bağlı belirsizlik
$u_{its}$	Uzun dönem kararlılığa bağlı belirsizlik
$rel$	Bağıl
$\bar{y}$	Homojenlik çalışması sonuçlarının ortalaması

Eğer bir değişken bağıl terimlerle (ör. yüzde) ifade etmek istenirse "rel" alt eki almıştır.

Sayfa 4 / 76	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1201</b>
--------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------

## ÖZET

Ülkemizde kaynak suyu ile ilgili 98/83/EC Direktifi<sup>1</sup> ve “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 1985, Guidelines for Drinking Water Quality Who World Health Organization Geneva 1993<sup>2</sup>” gereklilikleri dikkate alınarak, 17 Şubat 2005 tarihli Resmi Gazetede yayınlanmış olan İnsani tüketim amaçlı sular yönetmeliği<sup>3</sup> ve bunu takiben TS266/2005<sup>4</sup> standardında bir takım maksimum değerler belirlenmiştir. Bu kriterler arasında zehirli metaller olduğu kadar besleyici minerallere de yer verilmektedir. Su analizlerinin kalitesini kontrol ve ölçümlerin güvenilirliğini daha iyileştirmek amaçlı Türkiye’de çıkan ve işlemden geçen kaynak sularının kendine has özellikleri ve yerli karakteri sertifikalı referans malzeme üretimini zaruri kılmaktadır. Bu projede kaynak suyunda element analizi için ISO Guide 34 ve ISO Guide 35 numaralı kılavuzlara uygun sertifikalı referans malzeme (SRM) üretimi süreci belirlenmiş ve ön araştırmaları yapılmıştır. Bu referans malzeme kaynak suyunda 21 elementin analizi için metot geliştirme ve geçerli kılmayı olanaklı hale getirecek ortak bir referans noktası sağlamayı hedeflemektedir.

Sayfa 5 / 76	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1201</b>
--------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------

## GİRİŞ

Kaynak suyu yaşamın en önemli kaynaklarından. İçme suyunun ana sağlayıcısı konumundadır ve bu suyu insanlara güvenli bir şekilde getirmek kaçınılmazdır.

Suyun kalitesinin etkili korunumu için çıkarılmış olan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik Resmi Gazete'nin 17 Şubat 2005<sup>3</sup> tarihli sayısında yayınlanmış olup TS266/2005<sup>4</sup> olarak standart haline getirilmiştir.

Piyasadaki matris sertifikalı referans malzemeler analitik metotların geçerli kılınmasında başlangıç noktasını oluşturmakta, aynı zamanda doğruluk ve ölçüm sonuçlarının izlenebilirliğini sağlamaktadırlar.

Üretimi TÜBİTAK UME tarafından yapılan ve bu raporda ayrıntılarıyla anlatılan UME CRM 1201'in, özellikle bakanlıklar tarafından zorunlu izleme görevi olan laboratuvarlar tarafından kalite güvence ve kontrol amaçlı kullanılması amaçlanmıştır.

UMECRM1201'de sertifikalandırılması amaçlanmış olan parametreler şu şekildedir: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sb, Sn, Sr, Pb ve Zn kütle kesirleri. Değerler kütle derişimi olarak kilogramda mikrogram veya miligram ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  veya  $\text{mg}/\text{kg}$ ) olarak verilmiştir. Tüm elementler için hedef derişim seviyeleri laboratuvarların gereksinimlerini karşılamaya ve piyasada mevcut olmayan sertifikalı referans malzemelere alternatif olmayı amaçlanmıştır.

## KATILIMCILAR

Faaliyet	Laboratuvar
<b>Numune alma ve işleme</b>	TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, TR (ISO Guide 34 akreditasyon başvurusu devam etmektedir)
<b>Homojenlik çalışması</b>	TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, TR (ISO Guide 34 akreditasyon başvurusu devam etmektedir)
<b>Kararlılık çalışması</b>	TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, TR (ISO Guide 34 akreditasyon başvurusu devam etmektedir)
<b>Proje yönetimi ve veri değerlendirmesi</b>	TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, TR (ISO Guide 34 akreditasyon başvurusu devam etmektedir)
<b>Karakterizasyon çalışması (alfabetik sırayla)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ AEM Çevre Laboratuvar Analiz A.Ş. Bağlarbaşı Mah. Feyzullah Cad. No:111 Maltepe / İstanbul, TR (Kaynak ve içme sularında metaller kapsamında TS EN ISO/IEC 17025 akreditasyonu TÜRKAK Akreditasyonu No. AB-0183-T).</li><li>➤ ALS Environmental, Na Harfě 336/9, 190 00, Praha 9, Czech Republic, CZ (Suyun kimyasal analizi kapsamında ISO/IEC 17025 akreditasyonu, CAI Accreditation No. 1163).</li><li>➤ ALS Scandinavia AB, Aurorum 10, SE-977 75 Luleå, Sweden, SE (Tatlı suda metal analizleri kapsamında ISO/IEC 17025 akreditasyonu, SWEDAC Accreditation No. 10-3822-51.2030).</li></ul>

Sayfa 6 / 76	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1201</b>
--------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------

Faaliyet	Laboratuvar
<b>Karakterizasyon çalışması (devam)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ AST Çevre Ölçüm ve Laboratuvar Hizmetleri, Yeniyo Sok. Etap İş Merkezi B Blok D:7-8 K:2 Acıbadem/Kadıköy/İstanbul TR (Su, yüzey suları ve atıksularda metal analizleri kapsamında TS EN ISO/IEC 17025 akreditasyonu, TÜRKAK Akreditasyon No. AB-0551-T).</li><li>➤ Çevre Endüstriyel Analiz Laboratuvar Hizmetleri Tic. A.Ş., Merkez Mah. Tatlıpınar Sok. Mart Plaza No:13 K:1-2 Kağıthane/ İstanbul TR (Su, atıksu ve atıklarda (eluat analizleri) metal analizleri TS EN ISO/IEC 17025 akreditasyonu, TÜRKAK Akreditasyon No. AB-0363-T).</li><li>➤ TÜBİTAK BUTAL, Gaziakdemir Mah. Merinos Cad. No:11 Osmangazi 16190 Bursa TR (Su ve atıksularda metal analizleri kapsamında TS EN ISO/IEC 17025 akreditasyonu, TÜRKAK Akreditasyon No. AB-0494-T).</li><li>➤ TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, TR (ISO Guide 34 akreditasyon başvurusu devam etmektedir)</li><li>➤ UBA Wien, Spittelauer Lände 5 1090 Vienna/Austria AT (Kimyasal madde için suyun incelenmesi kapsamında EN ISO/IEC 17025 akreditasyonu, BMWA Accreditation No. BMWA-92.714/0518-I/12/2007).</li><li>➤ VASYD, Bulltofta vattenverk, Vattenlaboratoriet, Rännemästaregatan 3 Malmö, SE-21223 SE (Tatlısuyun kimyasal analizi kapsamında ISO/IEC 17025 akreditasyonu, SWEDAC Accreditation No. 10-3084-51.2011).</li></ul>

## MALZEME İŞLEME

Aday referans malzeme olarak seçilen numunenin kaynağı Derince, Kocaeli’de şişeleme yapılmış kaynak suyu tesisleridir. İçeriği, suyun kalitesi, TÜBİTAK UME’ye yakınlığı ve kaynağının bilinen bir kaynak olması seçimi kolaylaştıran etkenler olmuştur.

Numune alma işlemi TÜBİTAK UME personeli tarafından şişeleme şirketinin temsilcileri refakatinde yapılmıştır.

Sular kaynaktan direk gelen bir musluk yardımıyla ön filtreleme sonrası 8 adet önceden temizlenmiş 25 litrelik polietilen bidonlara alınmıştır. Alındıktan hemen sonra asit derişimini % 2’ye (w/v) getirmek için %65’lik nitrik asitle (Merck EMSURE® ISO 1.00456.2500 Lot No:K42525956 128) asitlendirilmiştir. Sonrasında bidonlar TÜBİTAK UME laboratuvarlarına taşınmış olup 4 °C’de karanlık bir ortamda bir sonraki işleme kadar 1 ay süresiyle bekletilmiştir.

Su 25 litrelik bidonlardan bir iç filtre (AcroPack™ 1000, Supor® Membrane 0,8/0,2 µm PN 12992, Pall Corp, Port Washington, NY, US, bakteri tutma sağlayarak) yardımıyla 114 litrelik önceden temizlenmiş başka bir bidona aktarılmıştır. Bidon, PTFE/PVC hortumlar ve homojenliği sağlamak için kullanılan asit pompası (PVDF) kullanımdan önce ~%20 (v/v) derişik nitrik asitle (Merck EMSURE ISO) bunu takiben bol miktarda deiyonize su (Milli-Q, 18,2 MΩ·cm<sup>-1</sup>) ile yıkanmıştır.

Hortumlar ve filtre ekleme ve homojenleştirme işlemleri için su ikinci bidona aktarılmadan önce birkaç dakika süreyle kaynak suyuyla şartlandırılmıştır.

125 mL'lik Nalgene® HDPE şişelerin sertifikalandırılacak 21 element için kör seviyelerine bakılmıştır. Şişeler ~% 15 (v/v) derişik HNO<sub>3</sub> (Merck EMSURE® ISO) içerisinde 72 saat boyunca bekletilmiştir. Bu çözeltilerin HR-ICP-MS (Thermo Finnigan, Element 2, Bremen Almanya) ile analizleri yapılmıştır. Sonuçlar eser elementlerin seviyelerinin SRM hedef seviyelerinde herhangi bir kirlenmeye sebep olabilecek miktarda çıkmadığını göstermektedir. Şişeler ultrasaf suyla (Milli-Q, 18,2 MΩ·cm<sup>-1</sup>) birden fazla defa çalkalanıp laminar akış kabinlerinde bir gece boyunca kurumaya bırakılmış ve aynı kabinde çift torbalanmış halde malzeme dolumuna hazır hale getirilmişlerdir.

Ekleme yapıp yapılmayacağına karar verebilmek için sertifikalandırılacak parametreler bakımından suyun ön karakterizasyonu yapılmış olup doğal ve hedef değerler Tablo 1'de verilmiştir.

Ön analizleri takiben High Purity® ve NIST tek element kalibrasyon standartları (çözeltiler HNO<sub>3</sub> içerisinde) ile bazı elementlerin derişimlerini arttırmak için ekleme yapılmıştır (Bkz. Tablo 1).

**Tablo 1.** Kaynak suyundaki doğal ve hedef derişim seviyeleri

Element	Doğal Seviyeler (µg/kg)	Hedef Derişim (µg/kg)
Al	8,4	100
As	0,2	7
B	3,5	500
Ba	327	DS*
Ca	3262	DS*
Cd	0,05	4
Co	0,1	10
Cr	0,09	35
Cu	9	80
Fe	1,9	40
K	398	DS*
Mg	905	DS*
Mn	3,1	15
Na	3301	DS*
Ni	1,1	18
P	6,1	100
Pb	0,4	15
Sb	0,008	5
Sn	0,02	1,5
Sr	20	DS*
Zn	13	80

\*DS: Doğal Seviye

Sayfa 8 / 76	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1201</b>
--------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------

Diğerlerine ekleme yapılmamış olup doğal seviyelerinde bırakılmıştır. Hedef seviyeler Türk Standartları ve yönetmelikler dikkate alınarak belirlenmiştir. Eklemeler 0,8/0,2 µm filtreleme işleminden sonra yapılmış olup bunu takiben PVDF hava/asit pompasıyla 8 saat boyunca homojenleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

125 mL'lik HDPE şişelerine (Nalgene®) en azından 100 mL olmak üzere dolum yapılmış ve 967 ünite geçici olarak etiketlenmiştir.

Kapalı şişelerde bulunan aday sertifikalı referans malzeme UME CRM 1201 <sup>60</sup>Co γ-radyasyonu ile minimum 25 kGy doz olacak şekilde ışınlanarak sterilize edilmiştir. Işınlama işlemi beklenildiği üzere orta şeffaflıkta olan HDPE şişelerinin çok açık sarıya dönüşmesine yol açmıştır. Bu aşamadan sonra şişeler karanlıkta ve 4 °C'de depolanmak üzere kaldırılmıştır.

## HOMOJENLİK

Malzemede sertifikalandırılması planlanan değişkenlerin homojenliğinin kontrolü amacıyla rastgele tabakalı örnekleme yöntemiyle tüm örnekleri kapsayacak şekilde, yedekleriyle birlikte, 10 ünite seçilmiştir. Seçilen ünite sayısına toplam şişe sayısına bağlı olarak karar verilmiş olup bu sayı yaklaşık olarak toplam şişe sayısının küp kökü olarak belirlenmiştir. Toplam şişe sayısı eşit olarak gruplara bölünmüş ve her gruptan bir ünite rastgele seçilmiştir. Seçilen ünitelerde tüm elementler için 3 paralel ölçüm yapılmıştır. Ölçümler tekrarlanabilir koşullar altında gerçekleştirilerek; tek bir ölçüm çalışmasında, geçerli kılınmış bir yöntemle, analiz ve doldurma sıralamasındaki olası eğilimleri ortaya çıkaracak bir yolla yapılmıştır. Kalite kontrol (KK) örnekleri ve kör örnekleri de ölçümdeki sıralamaya dahil edilmiştir. Tüm ölçümler HR-ICP-MS (Element 2, Thermo Finnigan, Bremen, Almanya) cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Her bir parametre için örneklerin analizi ile elde edilen toplam 30 derişim değeri tek-yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Verilerin tektepeli dağılımı ANOVA ile istatistiksel değerlendirme için önemli bir ön koşuldur; bu nedenle örnek ortalamalarının yanı sıra bireysel sonuçların dağılımları doğal dağılım grafikleri kullanarak normallik için ve histogramlar kullanarak tektepelilik için kontrol edilmiştir. B, Ba, P, Mn ve Fe hariç tüm elementler, bireysel sonuçlar ve ortalamalar açısından yaklaşık normal bir dağılım göstermiştir ve tektepeli bir dağılımı vardır. B, Ba, P, Mn ve Fe elementlerinin bireysel dağılımlarında ise iki tepeli dağılım gözlemlenmiştir. Tek tepelilikten bu küçük sapma şişeler arası standart sapma tahmini önemli ölçüde etkilemez.

Veriler herhangi bir eğilimin ve/veya aykırı değer varlığını kontrol etmek için istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Doldurma ve ölçüm sıralamasına bağlı herhangi bir eğilim gözlemlenmemiştir. Çinko, potasyum, demir ve kobalt elementlerinin her biri için bir aykırı değer varlığı tespit edilmiştir (tek Grubbs testi,  $\alpha = 0,05$ ). Aykırı değerler için herhangi teknik bir sebep saptanamadığından tüm değerler istatistiksel değerlendirmeye dahil edilmiştir.

Sadece bor için, iki adet örnek ortalama değeri (77 ve 259 numaralı şişeler) aykırı değer olarak tespit edilmiştir (bkz Ek 1, tek Grubbs testi,  $\alpha = 0,05$ ). Bu aykırı değerlerin birer adet tek ölçüm değerindeki olası bir ölçüm hatasından kaynaklandığı görülmüştür.



Sayfa 9 / 76	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1201</b>
--------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------

Eğilimlerin ve aykırı değerlerin bulunması durumunda ANOVA değerlendirmesi uygun bir yöntem olmayabileceği için heterojenlik durumu tahmini için alternatif bir yaklaşım takip edilmiştir.

ANOVA yöntemiyle şişe içi ( $s_{wb}$ ) ve şişeler arası ( $s_{bb}$ ) homojenlik standart sapma değerleri aşağıdaki denklemler yoluyla hesaplanmıştır:

$$s_{wb} = \sqrt{MS_{within}} \quad (1)$$

$MS_{within}$ : şişe içi karelerinin ortalaması

$s_{wb}$ , alt örneklerin tüm şişeyi temsil etmesi koşuluyla yöntemin  $s$  değerine eşittir.

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{between} - MS_{within}}{n}} \quad (2)$$

$MS_{between}$  : Şişeler arası karelerinin ortalaması

$n$  : Her şişe için ölçüm sayısı

$MS_{between}$ ,  $MS_{within}$  değerinden daha küçük olduğunda  $s_{bb}$  hesaplanamaz. Bu durumda,  $u_{bb}^*$ , metot tekrarlanabilirliği tarafından gizlenmiş olabilecek heterojenliğin standart belirsizliği, aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır<sup>5</sup>:

$$u_{bb}^* = \frac{s_{wb}}{\sqrt{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{v_{MS_{within}}}} \quad (3)$$

$v_{MS_{within}}$  :  $MS_{within}$  serbestlik derecesi

Bir şişede aykırı değer tespit edilen bor için, heterojenlik farklı bir yolla hesaplanmıştır. Şişeler arası heterojenlik, sınırı aykırı değerle belirlenmiş bir dikdörtgensel dağılım olarak kabul edilmiştir. Bu aykırı değer kullanarak standart belirsizlik ( $u_{rect}$ ) aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır:

$$u_{rect} = \frac{|largest\ outlier - \bar{y}|}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

$\bar{y}$  : Tüm sonuçların ortalaması

ANOVA uygulanan değişkenler için,  $s_{bb}$  veya  $u_{bb}^*$  değerlerinden büyük olanı homojenlikten kaynaklanan belirsizlik bileşeni ( $u_{bb}$ ) olarak alınmıştır. Bor için  $u_{rect}$  değeri  $u_{bb}$  olarak alınmıştır (Tablo 2).

**Tablo 2.** Homojenlik çalışması sonuçları

Analit	Ortalama değer	$S_{wb,rel}$ [%]	$S_{bb,rel}$ [%]	$u_{bb,rel}^*$ [%]	$u_{rect,rel}$ [%]	$u_{bb,rel}$ [%]
<b>Al</b>	103,2 µg/kg	2,13	$MS_{between} < MS_{within}$	0,69	-	0,69
<b>As</b>	6,5 µg/kg	1,12	0,50	0,36	-	0,50
<b>B</b>	0,48 mg/kg	0,83	-	-	0,88	0,88
<b>Ba</b>	0,32 mg/kg	0,98	0,67	0,32	-	0,67
<b>Ca</b>	3,9 mg/kg	1,63	0,89	0,53	-	0,89
<b>Cd</b>	4,0 µg/kg	1,87	$MS_{between} < MS_{within}$	0,61	-	0,61
<b>Co</b>	9,2 µg/kg	2,40	$MS_{between} < MS_{within}$	0,78	-	0,78
<b>Cr</b>	32,9 µg/kg	2,21	$MS_{between} < MS_{within}$	0,72	-	0,72
<b>Cu</b>	83,5 µg/kg	1,71	0,62	0,56	-	0,62
<b>Fe</b>	43,8 µg/kg	1,83	$MS_{between} < MS_{within}$	0,59	-	0,59
<b>K</b>	0,43 mg/kg	1,31	$MS_{between} < MS_{within}$	0,42	-	0,42
<b>Mg</b>	0,86 mg/kg	1,17	1,11	0,38	-	1,11
<b>Mn</b>	14,5 µg/kg	2,56	$MS_{between} < MS_{within}$	0,83	-	0,83
<b>Na</b>	3,1 mg/kg	0,81	0,15	0,26	-	0,26
<b>Ni</b>	16,0 µg/kg	2,27	$MS_{between} < MS_{within}$	0,74	-	0,74
<b>P</b>	93,4 µg/kg	2,33	$MS_{between} < MS_{within}$	0,76	-	0,76
<b>Pb</b>	14,7 µg/kg	2,25	$MS_{between} < MS_{within}$	0,73	-	0,73
<b>Sb</b>	4,7 µg/kg	1,12	$MS_{between} < MS_{within}$	0,36	-	0,36
<b>Sn</b>	1,5 µg/kg	1,24	$MS_{between} < MS_{within}$	0,40	-	0,40
<b>Sr</b>	20,7 µg/kg	2,32	$MS_{between} < MS_{within}$	0,75	-	0,75
<b>Zn</b>	100,3 µg/kg	3,06	$MS_{between} < MS_{within}$	0,99	-	0,99

13 element için  $MS_{between} < MS_{within}$  durumunun gözlemlenmesi malzeme heterojenliğinin seçilen analitik yöntemle gözlenebilirlik seviyesinden daha küçük olduğunu ifade eder. Aykırı değerlerin atılmadan dahil edilmesi durumunda bile, şişeler arası değişim tüm değişkenler için genellikle küçük kalmıştır (en fazla % 1,11). Proje başında hedeflenen en fazla belirsizlik (% 2) değerine ulaşıldı. Homojenlik değerlendirmesinde kullanılan veriler grafikler halinde Ek 1’de verilmiştir.

Sayfa 11 / 76	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1201</b>
---------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------

## KARARLILIK

Kararlılık çalışmaları, sertifikalı referans malzemenin kullanıcıya gönderilmesi sırasında meydana gelebilecek çevresel şartların (kısa dönem kararlılık) ve depolama koşullarının (uzun dönem kararlılık) laboratuvarında benzer koşullar yaratılması ile gerçekleştirilmiştir.

Kısa dönem kararlılık testi için seçilen 14 şişe ve uzun dönem kararlılık testi için seçilen 8 şişe, rastgele tabakalı örnek seçimi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar +18 °C ve +60 °C, süreler ise 1, 2 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Her iki sıcaklıkta da test edilecek her bir zaman aralığı için 2 şişe o sıcaklıktaki test kabineye konmuştur; toplam 6 şişe +18 °C'ye ve 6 şişe +60 °C'ye konmuştur. Kararlılık testinde referans nokta için ise 2 şişe örnek ayrılmış olup bu şişeler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda her iki sıcaklık ortamından 2 şişe referans sıcaklığa transfer edilmiştir. Dört haftalık test edilecek sürenin tamamlandığında referans sıcaklığa transfer edilen bütün şişeler, referans olarak kullanılacak şişelerle birlikte aynı zamanda analiz edilmiştir.

Uzun dönem kararlılık çalışmaları için, toplam 8 şişe ayrılarak oda sıcaklığında, (21 ± 4) °C, 0, 16, 31, 35 hafta süre ile bekletilmiştir. 35. hafta referans malzeme için hazırlanan raporda kullanılacak en uzun süredir ve bu raporun hazırlandığı haftadır. Kısa dönem kararlılık çalışmalarında olduğu gibi her bir sürenin sonunda oda sıcaklığından 2 şişe referans sıcaklığa transfer edilmiş olup, bütün şişelerin analizi en sonda hep birlikte yapılmıştır.

### **Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları:**

Aynı anda gerçekleştirilen ölçüm sonuçları öncelikle aynı zaman noktalarına göre gruplandırıldı ve her bir zaman noktası için değerlendirme yapıldı. Bu değerlendirmeler her iki sıcaklık için ayrı ayrı gerçekleştirildi.

Her bir noktadaki değerler, Grubbs testi uygulanarak hem %95 hem de %99 güvenilirlik seviyesinde aykırı değerler açısından incelendi. Her bir zaman noktası için hesaplanan değerlerin zamana karşı grafiği çizildi ve zamana karşı derişim değerlerinde herhangi anlamlı bir değişim olup olmadığının belirlenmesi için değişkenler arasındaki ilişki analiz edildi (regression analysis). Hesaplanan eğimler, anlamlılık açısından *t*-test kullanılarak test edildi. Burada  $\alpha = 0,05$  (% 95 güvenilirlik seviyesi) anlamlılık derecesi için çift kuyruklu kritik *t* değeri olarak  $t_{\alpha,df}$  kullanılmıştır. İlgili grafikler Ek 2'de verilmiştir.

Verilerin istatistiksel değerlendirmelerinde (Grubbs test) Ca, Cd, Na ve Zn için bazı aykırı değerler tespit edilmiştir. Bununla beraber değerlerin atılması için geçerli teknik bir gerekçe olmadığından dolayı bu değerler atılmadan veriler arasında tutulmuştur. Depolama zamanına karşı çizilen derişim verilerinden aralarındaki uyumun varlığına ilişkin değerlendirme için uyum çizgisi çizilmiştir. Bütün elementler için çizilen eğim çizgileri için uygulanan *t*-test sonucunda, hiçbir eğimin sıfırdan farklı olmadığı tespit edilmiştir. +18 °C ve +60 °C'de gerçekleştirilen kısa dönem kararlılık çalışmalarının veri değerlendirme sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** Kısa dönem kararlılık testleri sonuçları

Analit	18 °C için çizilen grafiğin eğimi %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	Aykırı Değer*	60 °C için çizilen grafiğin eğimi %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	Aykırı Değer*
Al	Hayır	-	Hayır	-
As	Hayır	-	Hayır	-
B	Hayır	-	Hayır	-
Ba	Hayır	-	Hayır	-
Ca	Hayır	Bir (SGT, %95)	Hayır	-
Cd	Hayır	-	Hayır	Bir (SGT, %95)
Co	Hayır	-	Hayır	-
Cr	Hayır	-	Hayır	-
Cu	Hayır	-	Hayır	-
Fe	Hayır	-	Hayır	-
K	Hayır	-	Hayır	-
Mg	Hayır	-	Hayır	-
Mn	Hayır	-	Hayır	-
Na	Hayır	Bir (SGT, %95)	Hayır	-
Ni	Hayır	-	Hayır	-
P	Hayır	-	Hayır	-
Pb	Hayır	-	Hayır	-
Sb	Hayır	-	Hayır	-
Sn	Hayır	-	Hayır	-
Sr	Hayır	-	Hayır	-
Zn	Hayır	-	Hayır	Bir (SGT, %95 ve %99)

\*SGT: Tek Grubbs Testi

Yapılan değerlendirme sonucunda, üretilen sertifikalı referans malzemenin 4 hafta süre ile hem +18 °C hem de +60 °C'de kararlı olduğu görülmüştür. Netice olarak, örnekler sıcaklığın +60 °C'yi ve sürenin 4 haftayı geçmemesi koşulu ile son kullanıcıya herhangi bir soğuk uygulama yapmadan sağlıklı bir şekilde ulaştırılabilir.

Sayfa 13 / 76	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1201</b>
---------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------

### **Uzun Dönem Kararlılık Sonuçları:**

Üretilen SRM'nin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenir. Bu ölçümler için, 0, 16, 31 ve 35. haftalar için 2'şer adet şişe (toplamda 8 şişe) +21 °C'de tutuldu ve en sonunda toplu bir şekilde analiz edilmek üzere belirlenen süreler sonunda referans sıcaklığa alındı. 0. hafta için belirlen 2 adet referans şişe ise doğrudan +4 °C'ye kondu.

Her bir zaman noktası için, her bir şişe 3 paralel şekilde analiz edilmiş olup o noktadaki değerler belirlenmiştir. Her bir noktada bulunan toplam 6 adet değerlerin ortalaması Ek 3'te verilmiştir. Her bir noktaya ait hata çizgileri, bulunan 6 değerlerin standart sapması olarak verilmiştir.

Grubbs test uygulandığında, As, Cd, K, Na, Pb, Sb ve Zn için aykırı değerler tespit edilmiştir. Fakat Zn dışında kalan elementler için, gözlemlenen herhangi bir neden olmadığından dolayı herhangi bir değer atılması yapılmamıştır. Zn için bulunan değerlerden bir tanesinin, 31. hafta, 197 numaralı şişeden elde edilen, açık bir şekilde kirlilik kaynaklı olduğu aynı şişeye ait diğer iki ölçüm sonucundan çok farklı bir noktada bulunduğundan anlaşılmaktadır. Bu nedenden dolayı Zn için bulunan bu değer veri setinden atılmıştır.

Bulunan değerler zamana karşı çizilmiş aralarındaki uyum belirlenmiştir. Üretilen malzemenin raf ömrünün de belirlenmesine de dahil edilecek olan uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik değeri,  $u_{lts}^6$ , şu şekilde hesaplanır:

$$u_{lts} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum(t_i - \bar{t})^2}} \times t$$

Burada

$RSD$  : Kararlılık çalışmasında elde edilen bütün sonuçların bağıl standart sapması

$t_i$  : Her bir paralel için zaman noktası

$\bar{t}$  : Bütün zaman noktalarının ortalaması

$t$  : 21 °C'de önerilen raf ömrü

Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan ve atanmış değerlerin belirsizliğine katkısı,  $u_{lts}$  21 °C'de 60 ay için hesaplandı. Bu, sertifika değerinin belirsizlik bütçesine katkı yapan 3 parametreden biridir. Sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Grafikler Ek 3'te verilmiştir.

**Tablo 4.** 60 ay raf ömrü için uzun dönem kararlılık testi sonuçları

Analit	21°C'de zamana karşı hesaplanan derişim değerleri ile çizilen grafiğın eğimi anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	21°C'de 60 aylık raf ömrü için $u_{ts}$ [%]
Al	Hayır	0,7
As	Hayır	2,3
B	Hayır	0,7
Ba	Hayır	0,5
Ca	Hayır	0,7
Cd	Hayır	0,7
Co	Hayır	0,7
Cr	Hayır	0,7
Cu	Hayır	0,6
Fe	Hayır	0,7
K	Hayır	1,6
Mg	Hayır	0,6
Mn	Hayır	0,6
Na	Hayır	0,9
Ni	Hayır	0,8
P	Hayır	0,8
Pb	Hayır	0,7
Sb	Hayır	1,0
Sn	Hayır	2,5
Sr	Hayır	0,5
Zn	Hayır	0,7

\* Veriler %95 güvenilirlik seviyesinde değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre malzemenin depolama sıcaklığı 21 °C olarak belirlenmiştir. Buna ek olarak belirlenen raf ömrünün sonrasındaki kararlılığı güvence altına almak için düzenli sertifikasyon sonrası izleme sonuçlarına dayanarak belli dönemlerde tekrar değerlendirmeler yapılacaktır.

**KARAKTERİZASYON**

ISO Guide 34 rehberine göre karakterizasyon ve değer atama çeşitli yollardan yapılabilir. Bu projede malzemenin karakterizasyonu laboratuvarlararası karşılaştırma yöntemi ile yapılmıştır. Katılımcı laboratuvarların seçim kriterleri; su analizlerindeki uzmanlıklarını, aynı ya da benzer numunelerin analizleri için akredite olmalarını, ilgili alanlarda yeterlik testlerine katılımları ile başarılı sonuçlar elde etmelerini ve laboratuvar kalite yönetim sistemi uygulamalarını içermektedir. Bu çalışma için ulusal ve uluslararası laboratuvarlarla bağlantı kurulmuştur. Tüm katılımcı laboratuvarların su analizleri kapsamında ISO/IEC 17025 akreditasyonları mevcuttur. Laboratuvarlar ve ilgili akreditasyon bilgileri katılımcı kısmında detaylarıyla verilmiştir. Laboratuvarlardan geçerli kılınmış metotlar kullanmaları istenmiştir. Tüm katılımcı laboratuvarlar analizi yapılacak element derişim seviyelerini onaylayıp seçtikleri metotları tarafımıza numuneler gönderilmeden önce bildirmişlerdir.

Her laboratuvara 2 şişe numune gönderilmiş olup bu şişelerin seçimi tüm üretilen partiyi temsil edecek şekilde yapılmıştır. Numunelerin seçimi TÜBİTAK UME Bilgi İşlem Birimi tarafından karakterizasyon çalışması için geliştirilen tabakalı rastgele numune seçimi TRaNS programı aracılığı ile yapılmıştır. Laboratuvarlardan her şişeyi ayrı numune olarak muamele etmeleri ve her numune içinde 2 ayrı günde elde edilmiş 3 bağımsız ölçüm sonucu raporlamaları istenmiştir. Böylelikle her laboratuvar 2 numune şişesi için ölçüm belirsizlikleri ve bunun için benimsedikleri yaklaşımla beraber 6 adet bağımsız sonuç raporlamıştır. Raporlarda laboratuvarlardan izlenebilirliklerini garanti altına almak için kalibrasyon için kullandıkları referans malzemelerin detayları da istenmiştir.

Laboratuvarlardan sonuçlarının değerlendirilebilmesi için 1 adet kalite kontrol (KK) numunesinin de analiz edilmesi istenmiştir. KK numunesi üretilen numunelerle benzer matris ve derişimlerde TÜBİTAK UME tarafından hazırlanıp karakterizasyonu yapılmıştır. Numunelere ek olarak laboratuvarlardan KK numunesi için numunelerle aynı metodu kullanarak 2 bağımsız analiz sonucu raporlamaları istenmiştir.

Ölçüm sonuçlarındaki biası önlemek için aynı metodolojiyi kullanan minimum 2 laboratuvar seçimi uygulanmıştır. Bazı laboratuvarlar birden fazla metot kullanarak sonuçlarını raporlamışlardır. Bu durumda her sonuç sertifikalandırma için ayrı ayrı kullanılmıştır. Laboratuvarların listesi lab kodları ve kullandıkları metotlarla beraber Tablo 5'de özetlenmiştir.

Karakterizasyon çalışmasından kaynaklanan belirsizlik,  $u_{char}$  sertifika değerini hesaplariken dikkate alınmıştır. Karakterizasyon belirsizliği,  $u_{char}$ , tek tek laboratuvarların sonuçlarının ortalamalarının standart sapmasına eşit olup aşağıdaki denkleme göre hesaplanır:

$$u_{char} = \frac{SS}{\sqrt{n}}$$

$u_{char}$  : Karakterizasyondan kaynaklanan belirsizlik

$SS$  : Katılımcı laboratuvarın sonuçlarının ortalamasının standart sapması

$n$  : Laboratuvarlararası çalışmaya katılmış olan laboratuvar sayısı

**Tablo 5:** Laboratuvarlar tarafından kullanılan teknikler

	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	LAB 5	LAB 6	LAB 7	LAB 8	LAB 9	LAB 10	LAB 11	LAB 12	LAB 13	LAB 14	LAB 15	LAB 16
<b>Al</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-MS	ICP-OES	-	-	-	-	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
<b>As</b>	ICP-MS	-	-	ICP-MS	-	ICP-MS	ICP-MS	-	GFAAS	-	GFAAS	-	-	ICP-MS	-	ICP-MS
<b>B</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	-	ICP-OES	-	-	ICP-OES	-	ICP-OES	-	-	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS
<b>Ba</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-OES	GFAAS	-	ICP-MS	-	-	ICP-MS
<b>Ca</b>	ICP-MS	-	ICP-OES	-	ICP-OES	-	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-OES	-	-	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS
<b>Cd</b>	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS	-	ICP-MS	ICP-MS	-	GFAAS	ICP-OES	-	-	ICP-MS	ICP-MS	-	ICP-MS
<b>Co</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	ICP-MS	-	-	ICP-MS	-	-	ICP-OES	-	-	ICP-MS	ICP-MS	-	ICP-MS
<b>Cr</b>	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS	-	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-OES	GFAAS	-	ICP-MS	ICP-MS	-	ICP-MS
<b>Cu</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-MS	ICP-OES	GFAAS	ICP-OES	-	-	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
<b>Fe</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	-	-	-	ICP-MS	ICP-OES	-	-	-	-	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
<b>K</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	-	ICP-OES	-	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-OES	-	-	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS
<b>Mg</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-OES	-	FAAS	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS
<b>Mn</b>	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS	-	ICP-MS	ICP-MS	-	-	ICP-OES	-	-	ICP-MS	ICP-MS	-	ICP-MS
<b>Na</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	-	ICP-OES	-	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-OES	-	FAAS	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS
<b>Ni</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	ICP-MS	-	ICP-MS	ICP-MS	-	GFAAS	ICP-OES	-	-	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
<b>P</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	-	-	-	-	ICP-OES	-	ICP-OES	-	-	ICP-MS	-	-	ICP-MS
<b>Pb</b>	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS	-	ICP-MS	ICP-MS	-	GFAAS	-	-	-	ICP-MS	ICP-MS	-	ICP-MS
<b>Sb</b>	ICP-MS	-	-	ICP-MS	-	ICP-MS	ICP-MS	-	-	-	-	-	ICP-MS	ICP-MS	-	ICP-MS
<b>Sn</b>	ICP-MS	-	-	ICP-MS	-	-	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	ICP-MS	-	ICP-MS
<b>Sr</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	ICP-MS	-	-	ICP-MS	-	-	ICP-OES	-	-	ICP-MS	-	ICP-OES	ICP-MS
<b>Zn</b>	ICP-MS	AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	-	ICP-MS	ICP-OES	-	-	-	FAAS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS

ICP-MS : Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi

AES : Atomik Emisyon Spektrometrisi

ICP-OES : Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi

GFAAS : Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

FAAS : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi



**ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI**

Laboratuvarlardan veri seti kabul edilip teknik olarak değerlendirilmiştir. Kalite kontrol (KK) örnek sonuçları bu anlamlı düzeyde hata olup olmadığını değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu örneklerin sonuçları ERM Uygulama Notu 1<sup>7</sup>'e göre değerlendirilmiştir. Laboratuvarın ölçümleri hakkında teknik problem raporlaması durumunda veri seti değerlendirmeye alınmamıştır. Veriler aşağıda belirtilmiş parametrelerden herhangi ikisini sağlayamadığı durumda da değerlendirmeye alınmamıştır:

- ERM Uygulama Notu 1<sup>7</sup>'e göre KK ile uyumlu olmaması
- Grubbs test (%99) sonucunda aykırı olması
- Laboratuvarın sağlamış olduğu 6 bağımsız sonuç üzerindeki bağıl standart sapmanın, tüm laboratuvar sonuçlarının üzerindeki bağıl standart sapmadan büyük olması

Tüm elementlerin bağıl standart sapması % 10'un altında iken Sb için bağıl standart sapma % 14 olarak belirlenmiştir. Ancak sonuçlar üzerinde herhangi bir teknik gerekçe olmadığından dolayı tüm veriler değerlendirmeye dâhil edilmiştir. Lab 10'un As sonucu yapmış olduğu teknik açıklama gereğinden değerlendirmeye alınmamıştır. Tüm sonuçlar Tablo 6'da verilirken karakterizasyon verilerine ait grafikler de Ek 4' te verilmiştir.

Yukarıda anlatılmış olan karakterize etme çalışması sonrasındaki sertifika değerleri Tablo 7'de verilmiştir. Bütün raporlanan sertifika değerleri değerlendirmeye kabul edilen tüm laboratuvar sonuçlarının ortalaması şeklinde hesaplanmıştır.

Sertifika değerleri üzerindeki belirsizlik karakterizasyon çalışmasından gelen belirsizliği,  $u_{char}$ , homojenlikten gelen belirsizliği,  $u_{bb}$  ve uzun dönem kararlılıktan gelen belirsizliği,  $u_{lts}$  içermektedir.

Bu farklı parametrelerin CRM belirsizliğine yansıtılması aşağıda verilen formül kullanılarak yapılmıştır:

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2}$$

Sertifika değeri üzerindeki genişletilmiş belirsizlik değeri yaklaşık olarak % 95 güvenilirlik aralığını temsil eden kapsam faktörü,  $k=2$  temel alınarak hesaplanmıştır. Sertifika değerleri ve belirsizlikleri Tablo 7'de, her bir parametrenin sertifika değeri üzerindeki belirsizliğe yapmış olduğu yüzde katkısı ise Tablo 8'de verilmiştir.

**Tablo 6:** Teknik değerlendirme ve sonuçların dahil edilmemesinin özet tablosu

Lab. Kodu	Teknik	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
1	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	RSD, QC
6	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	GFAAS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	ICP-OES	QC, RSD	G (%99), QC, RSD, TR	-	-	-	-	-	-	-	RSD, QC
11	GFAAS	G (%99), QC	-	-	-	-	QC, RSD	G (%99), QC, RSD	-	G (%99), QC	-
12	FAAS	-	-	-	-	G (%99), QC	-	-	-	-	-
13	ICP-MS	-	RSD, QC	-	-	-	-	-	-	-	-
14	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Lab. Kodu	Teknik	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Sn	Sr	Zn
1	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	GFAAS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	G (%99), QC, RSD	QC, RSD	G (%99), QC, RSD	-	QC, RSD
11	GFAAS	-	-	G (%99), QC	-	G (%99), QC	-	QC, RSD	-	-	-	-
12	FAAS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	ICP-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

G : Grubbs test ( %99 güvenilirlik aralığında)

QC : Kalite Kontrol doğrulaması

RSD : Bağıl standart sapma; laboratuvarın sağlamış olduğu 6 bağımsız sonuç üzerindeki bağıl standart sapmanın, tüm laboratuvar sonuçlarının üzerindeki bağıl standart sapmadan büyük olma durumu

TR : Teknik gerekçe (yukarıda yapılmış olan açıklamaya bakınız)

**Tablo 7.** Sertifika değerleri ve belirsizlikleri

Element	Sertifika değeri Kütle Oranı	$U_{CRM}$ $k = 2$	$u_{Char,rel}$	$u_{bb,rel}$	$u_{LTS,rel}$	$n_{Char}$	$U_{CRM,rel}$ $k = 2$
<b>Al</b>	0,102 mg/kg	0,005 mg/kg	2,3 %	0,7 %	0,7 %	11	4,9 %
<b>As</b>	6,50 µg/kg	0,38 µg/kg	1,8 %	0,5 %	2,3 %	10	5,8 %
<b>B</b>	0,476 mg/kg	0,023 mg/kg	2,1 %	0,9 %	0,8 %	9	4,7 %
<b>Ba</b>	0,313 mg/kg	0,014 mg/kg	2,0 %	0,7 %	0,5 %	11	4,4 %
<b>Ca</b>	3,91 mg/kg	0,14 mg/kg	1,3 %	0,9 %	0,7 %	10	3,5 %
<b>Cd</b>	3,95 µg/kg	0,15 µg/kg	1,7 %	0,6 %	0,7 %	10	3,9 %
<b>Co</b>	9,60 µg/kg	0,30 µg/kg	1,1 %	0,8 %	0,7 %	9	3,1 %
<b>Cr</b>	34,6 µg/kg	1,2 µg/kg	1,4 %	0,7 %	0,7 %	12	3,4 %
<b>Cu</b>	83,1 µg/kg	2,6 µg/kg	1,3 %	0,6 %	0,6 %	13	3,1 %
<b>Fe</b>	45,6 µg/kg	2,7 µg/kg	2,8 %	0,6 %	0,7 %	9	5,9 %
<b>K</b>	0,410 mg/kg	0,028 mg/kg	3,1 %	0,4 %	1,6 %	10	6,9 %
<b>Mg</b>	0,867 mg/kg	0,033 mg/kg	1,5 %	1,1 %	0,6 %	12	3,8 %
<b>Mn</b>	14,5 µg/kg	0,5 µg/kg	1,4 %	0,8 %	0,6 %	10	3,5 %
<b>Na</b>	3,13 mg/kg	0,11 mg/kg	1,5 %	0,3 %	0,9 %	11	3,6 %
<b>Ni</b>	16,8 µg/kg	0,7 µg/kg	1,8 %	0,7 %	0,8 %	12	4,2 %
<b>P</b>	96,4 µg/kg	5,7 µg/kg	2,8 %	0,8 %	0,8 %	7	5,9 %
<b>Pb</b>	14,7 µg/kg	0,4 µg/kg	1,1 %	0,7 %	0,7 %	9	3,0 %
<b>Sb</b>	5,37 µg/kg	0,59 µg/kg	5,4 %	0,4 %	1,0 %	8	10,9 %
<b>Sn</b>	1,50 µg/kg	0,08 µg/kg	0,9 %	1,0 %	2,5 %	6	5,6 %
<b>Sr</b>	21,9 µg/kg	1,1 µg/kg	2,3 %	1,0 %	0,5 %	9	5,1 %
<b>Zn</b>	0,104 mg/kg	0,005 mg/kg	2,2 %	1,0 %	0,7 %	12	5,0 %

**Tablo 8.**  $U_{CRM}$  değerini oluşturan her bir parametrenin değere yüzde katkısı

Element	$u_{bb}$	$u_{LTS}$	$u_{Char}$
<b>Al</b>	7,8 %	7,1 %	85,1 %
<b>As</b>	3,0 %	60,2 %	36,8 %
<b>B</b>	13,8 %	10,0 %	76,2 %
<b>Ba</b>	9,1 %	5,9 %	85,0 %
<b>Ca</b>	25,6 %	17,7 %	56,7 %
<b>Cd</b>	10,0 %	12,8 %	77,2 %
<b>Co</b>	25,6 %	21,8 %	52,5 %
<b>Cr</b>	18,2 %	14,9 %	66,9 %
<b>Cu</b>	15,7 %	12,6 %	71,7 %
<b>Fe</b>	4,0 %	5,4 %	90,6 %
<b>K</b>	1,5 %	20,1 %	78,5 %
<b>Mg</b>	33,2 %	8,6 %	58,1 %
<b>Mn</b>	22,2 %	11,6 %	66,3 %
<b>Na</b>	2,1 %	24,8 %	73,1 %
<b>Ni</b>	12,4 %	14,5 %	73,1 %
<b>P</b>	6,5 %	6,4 %	87,1 %
<b>Pb</b>	24,1 %	19,7 %	56,2 %
<b>Sb</b>	0,4 %	3,0 %	96,5 %
<b>Sn</b>	12,7 %	76,0 %	11,4 %
<b>Sr</b>	15,6 %	4,5 %	79,9 %
<b>Zn</b>	15,8 %	7,3 %	76,9 %

**İZLENEBİLİRLİK**

Sertifikalı referans malzemenin metrolojik izlenebilirliği değerlendirmeye alınan tüm laboratuvarların SI birimine izlenebilir kalibrasyon standartları kullanmasıyla sağlanmıştır. Ölçümlerde kullanılan kalibrasyon çözeltileri hakkında tüm laboratuvarlardan detaylı bilgi talep edilmiştir. Çalışmaya katılan laboratuvarlar SI birimine izlenebilir kalibrasyon standartları kullandıklarını raporlamışlardır. TÜBİTAK UME tarafından gerçekleştirilen tüm ölçümlerde her element için NIST'ten satın alınmış olan tek element kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Ölçüm doğruluğunu kontrol etmek amaçlı NIST SRM 1643e "Trace Elements in Water", NRC Canada SLRS-5 "River Water Reference Material for Trace Metals" ve ERM-CA022a-2 "Soft Drinking Water UK – Metals" kullanılmıştır. Sadece Sn ve P için uygun sertifikalı referans malzeme bulunmadığı için ağırlıkça ekleme yöntemi kullanarak ölçüm doğruluğu test edilmiştir.

**KULLANIM TALİMATI****Saklama koşulları**

Malzeme (18 ± 4) °C sıcaklıkta ve temiz bir ortamda saklanmalıdır. Şişe açılmadan önce şişenin üst kısmında yoğunlaşma ile oluşabilecek etkileri kaldırmak adına çalkalanmalıdır. Söz konusu olabilecek herhangi bir kirliliği önlemek adına şişenin temiz ortam şartları altında açılması ve içerisine numune almak için doğrudan pipet sokulmaması önerilir.

**En az örnek alım miktarı**

Homojenlik, karakterize etme, uzun dönem ve kısa dönem ölçümlerinde başlıca elementler (B, Ba, Ca, K, Mg ve Na) için en düşük 250 µL kullanıldı ve homojenlikte herhangi bir problem olmadığı gözlemlendi. Bu sebeple, bu miktarın diğer elementler için de geçerli olabileceği varsayılabilir.

**Güvenlik önlemleri**

Malzeme % 2 (w/v) nitrik asit ve içerisine eklenmiş zehirli metalleri içermektedir. Bu sebepten, benzer çözeltiler için genel bir laboratuvarın güvenlik önlemleri bu malzeme içinde uygulanmalıdır.

**TEŞEKKÜR**

Bu raporun gözden geçirilmesi ve değerli yorumları için Heidi Goenaga-Infante (LGC, UK) ve Detlef Schiel'e (PTB, DE) teşekkürlerimizi sunarız.

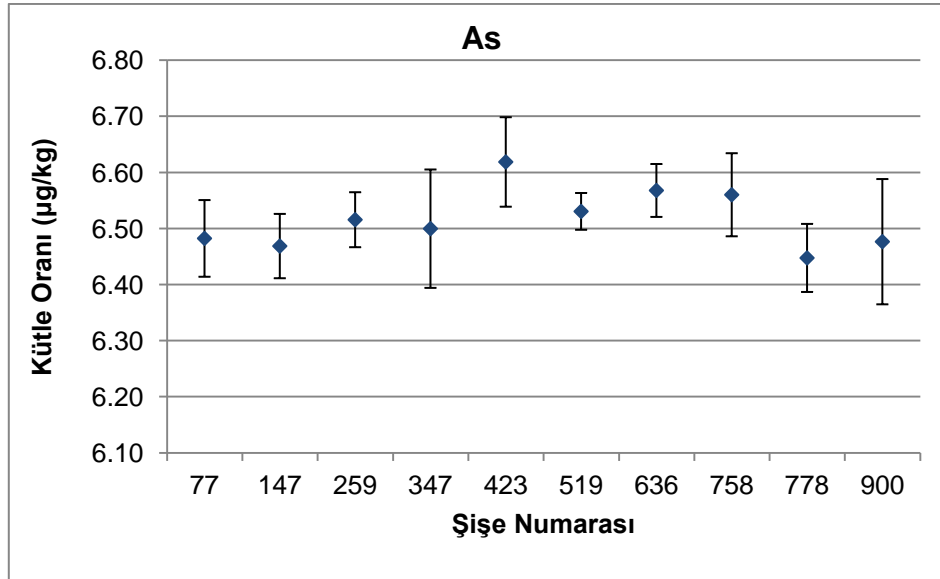
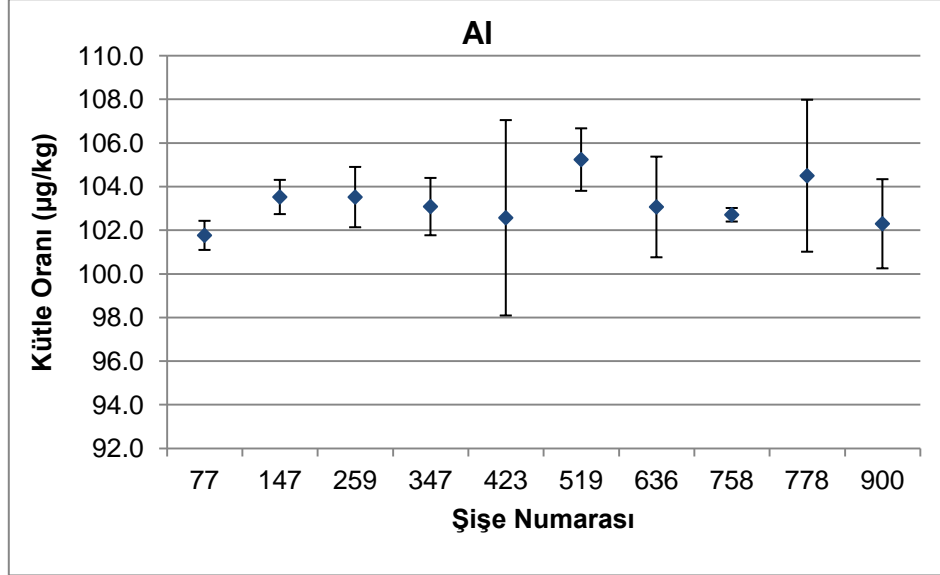
Sayfa 22 / 76	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1201</b>
---------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------

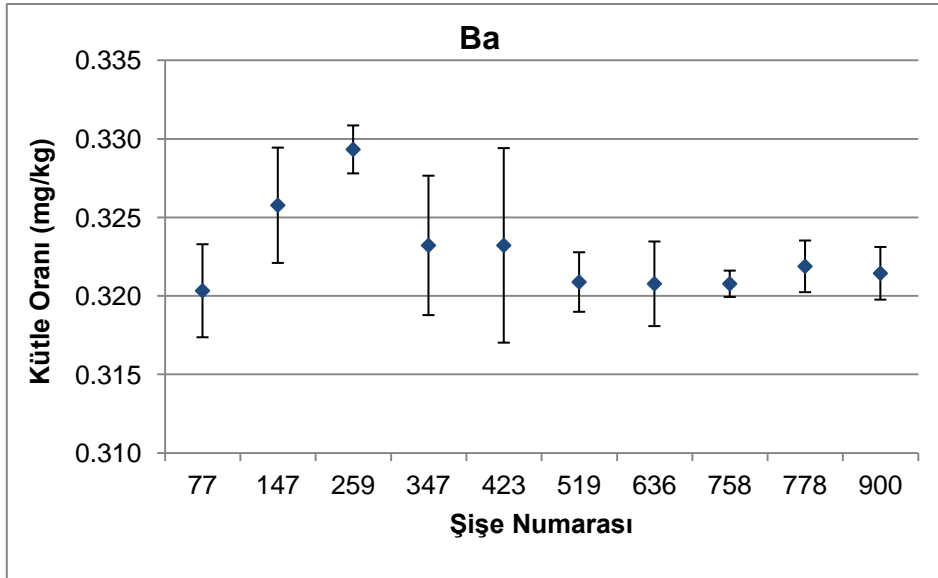
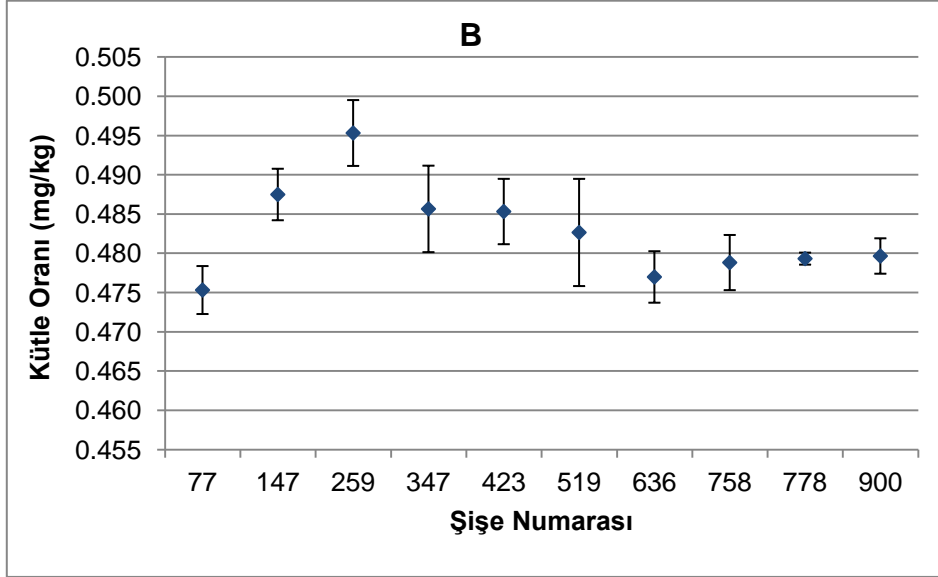
#### KAYNAKLAR

- [1] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- [2] Guidelines for Drinking Water Quality, WHO World Health Organization, Geneva, 1993.
- [3] İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17 Şubat 2005 tarih, 25730 sayılı Resmi Gazete.
- [4] TS 266/Nisan 2005, İnsani Tüketim Amaçlı Sular.
- [5] T. P. J. Linsinger, J. Pauwels, A. M. H. Van der Veen, H. Schimmel, A. Lamberty, Homogeneity and stability of reference materials, Accred. Qual. Assur. 6 (2001) 20 - 25.
- [6] T. P. J. Linsinger, J. Pauwels, A. Lamberty, H. Schimmel, A. M. H. van der Veen, L. Siekmann, Estimating the uncertainty of stability for matrix CRMs, Fresenius J Anal. Chem. 370 (2001) 183 - 188.
- [7] ERM Application Note 1, Comparison of a measurement results with the certified value, Thomas Linsinger, 2010.

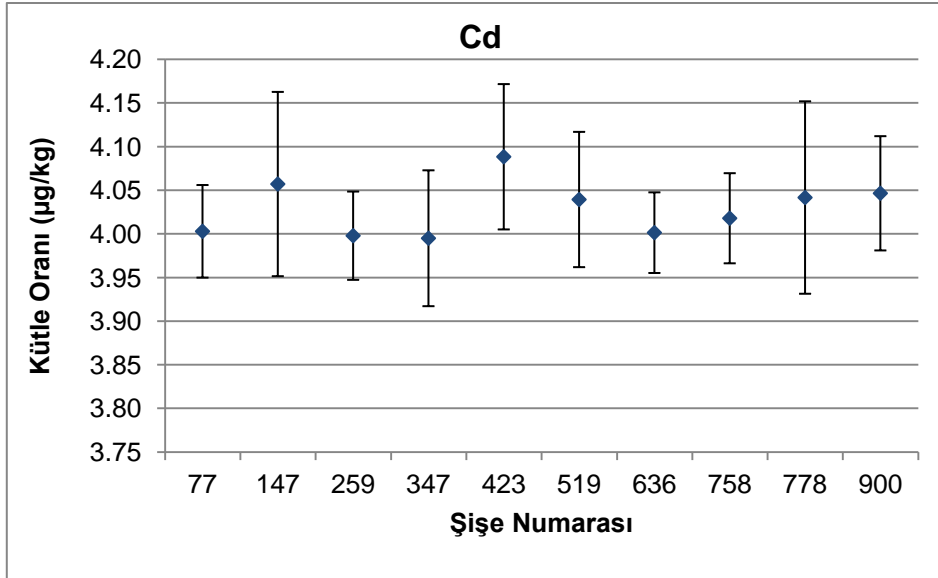
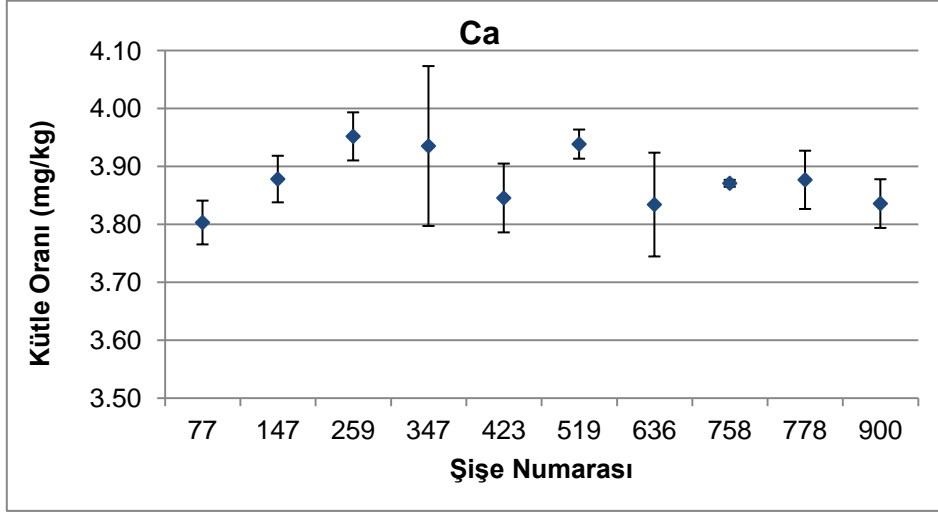
#### REVİZYON TARİHÇESİ

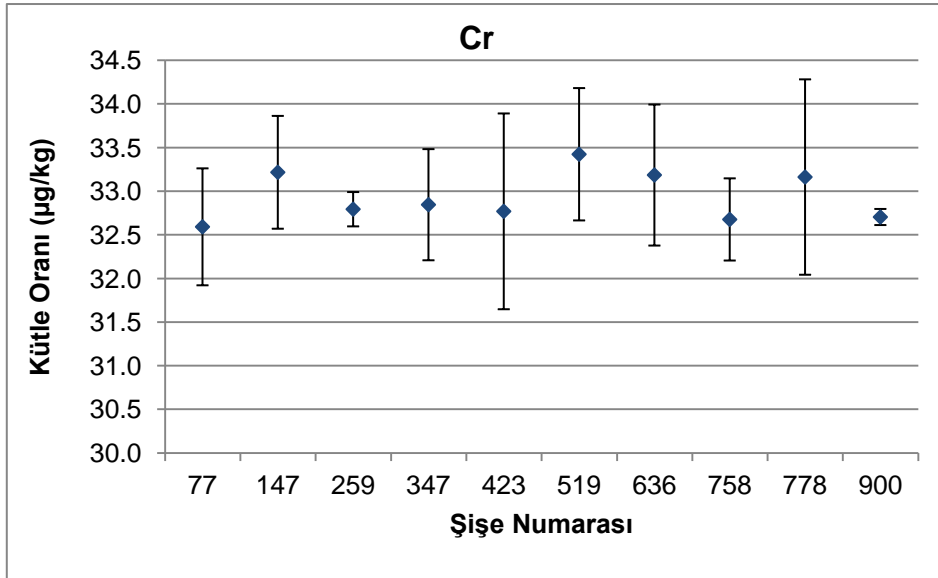
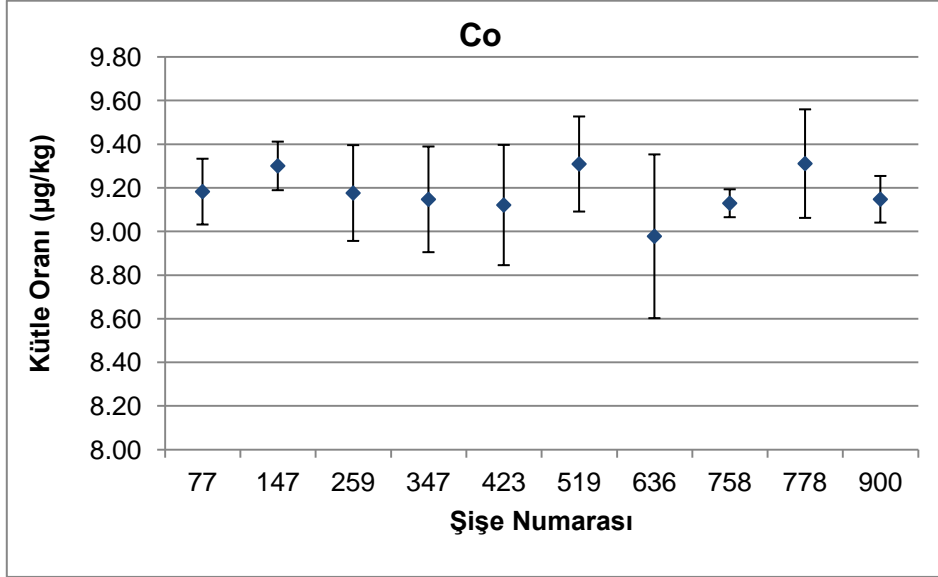
Tarih	Açıklama
30.07.2013	İlk yayın.

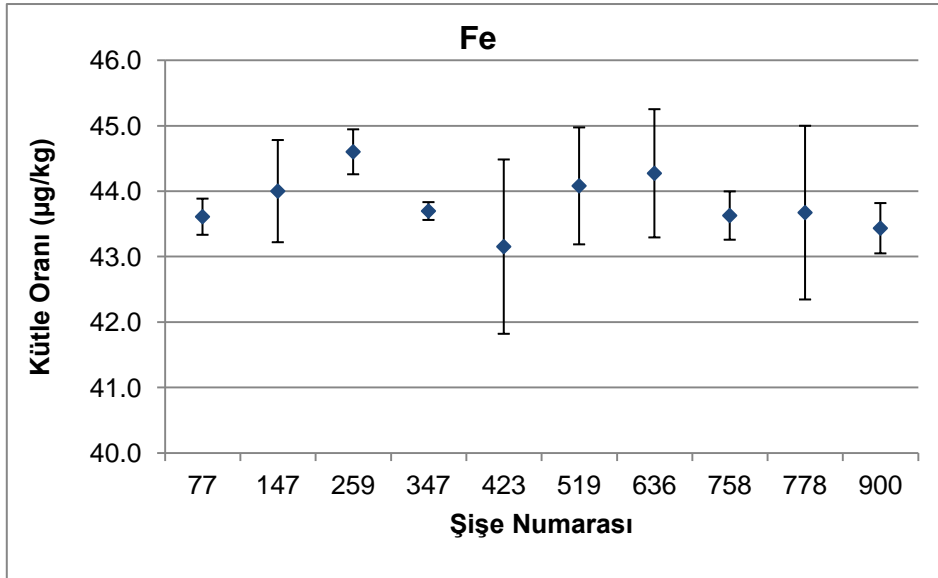
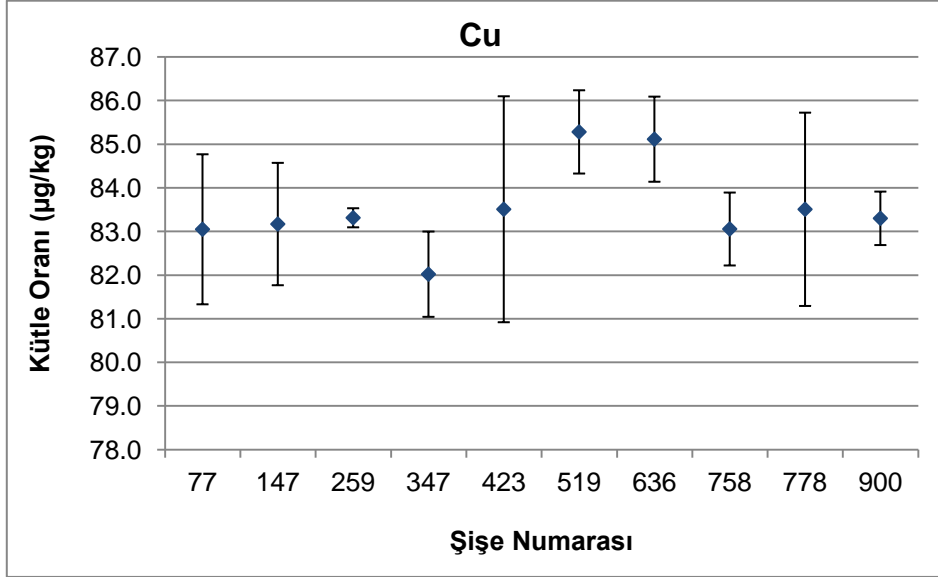
**Ek 1. Homojenlik Çalışmaları için Grafikler**

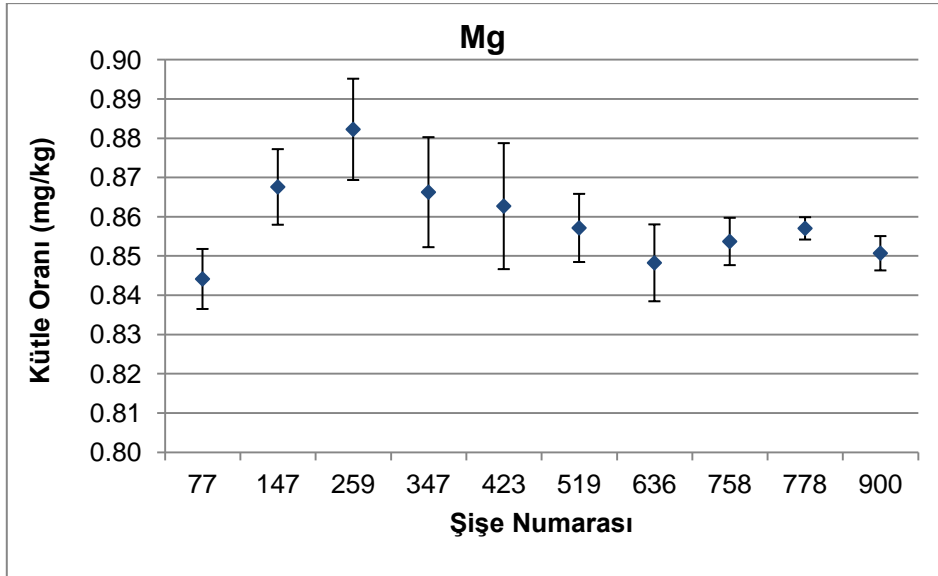
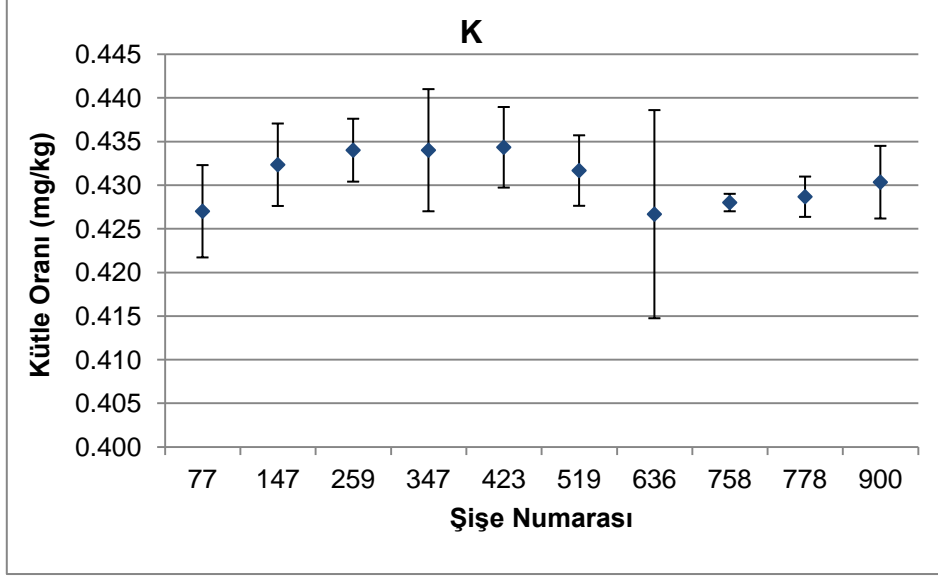


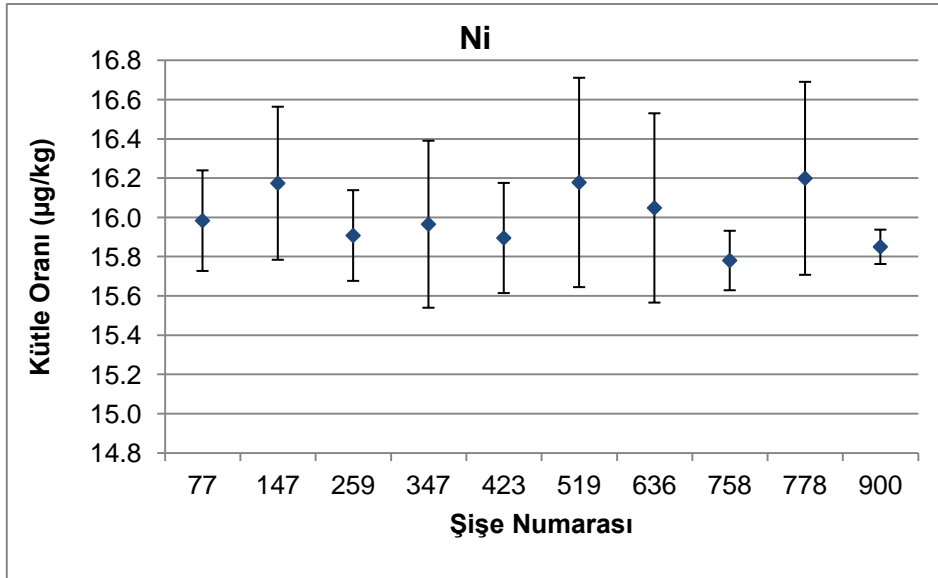
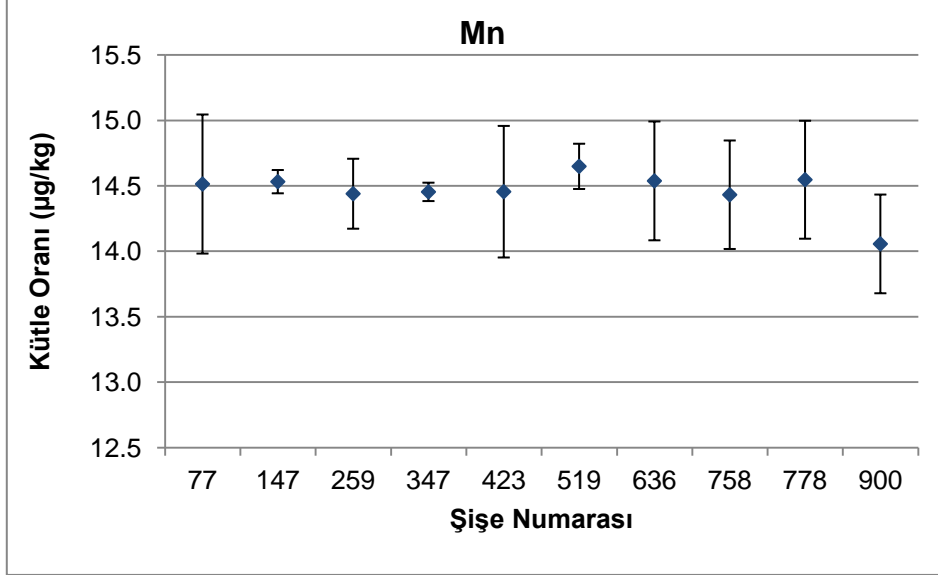


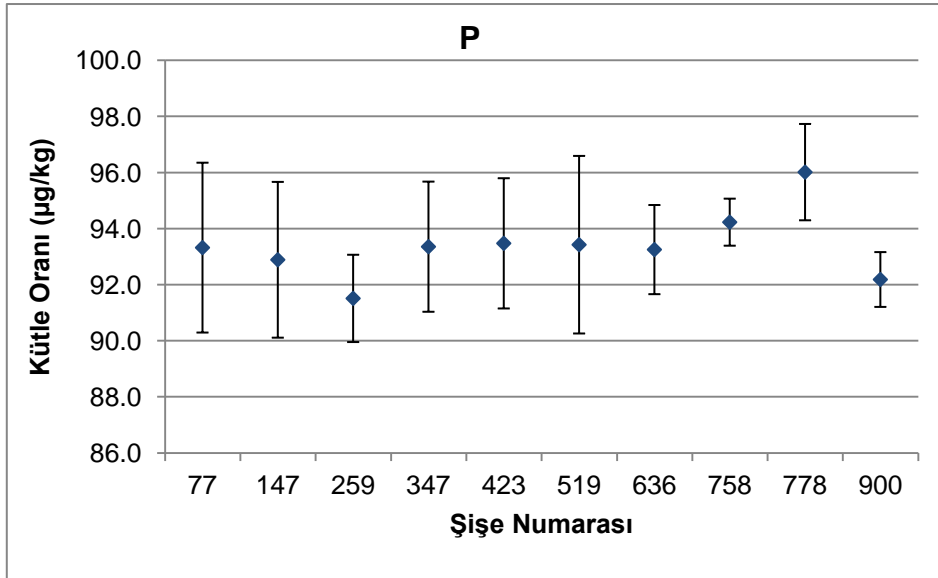
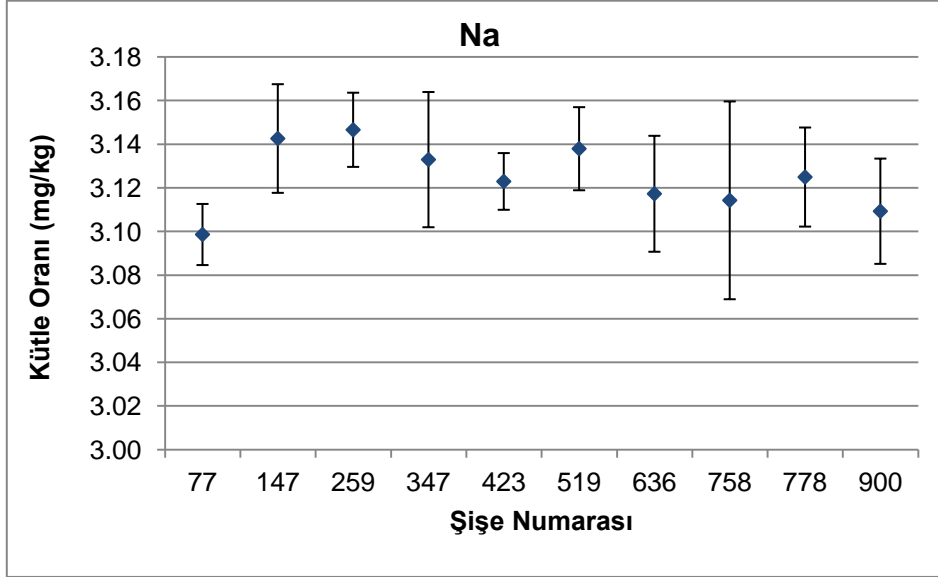


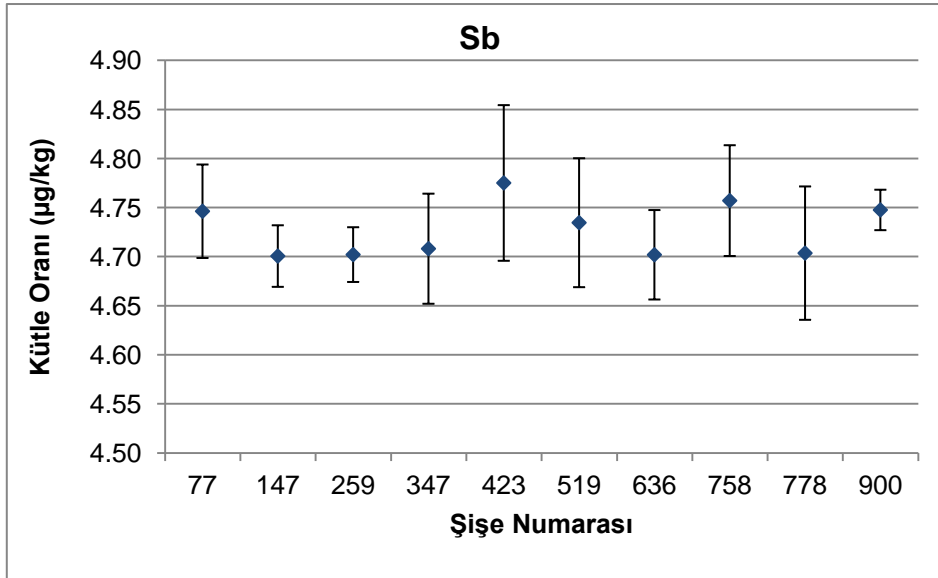
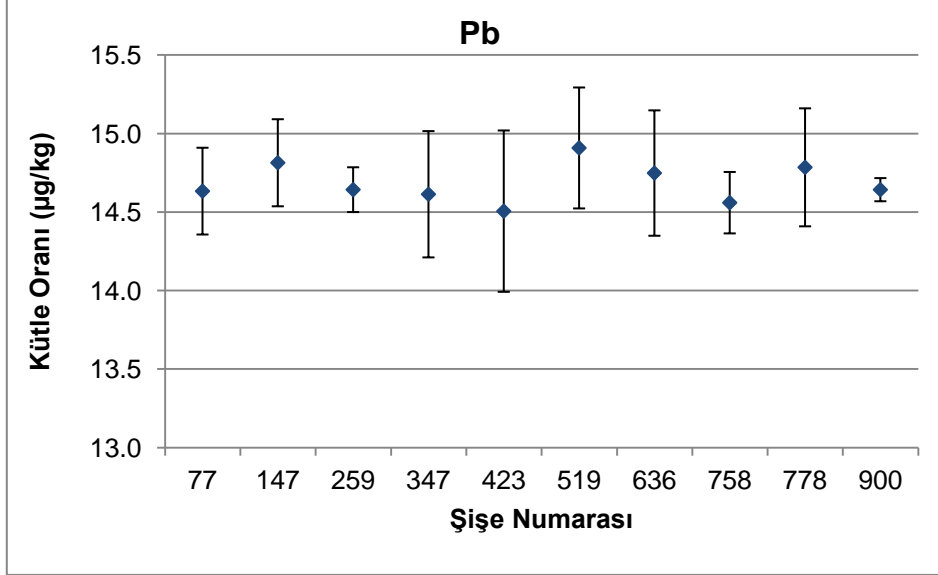


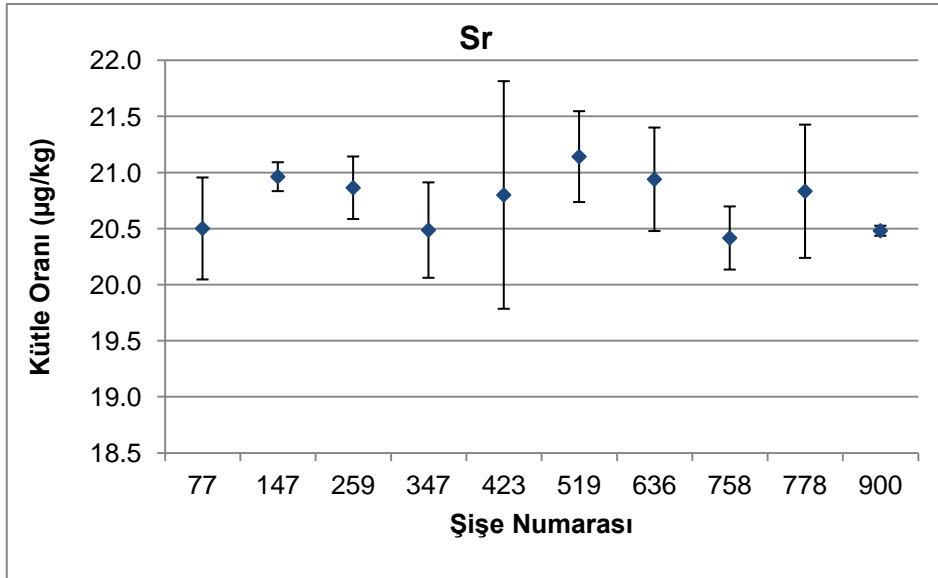
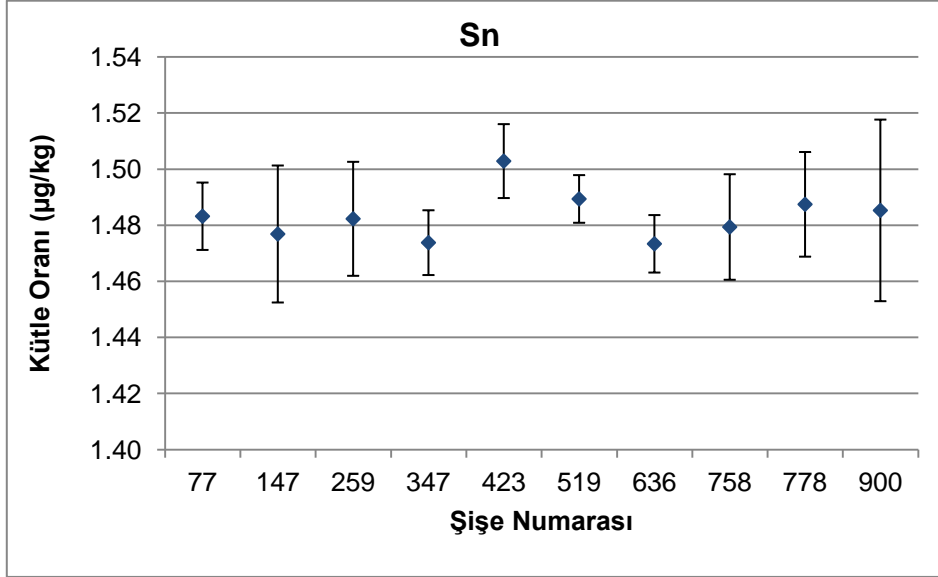




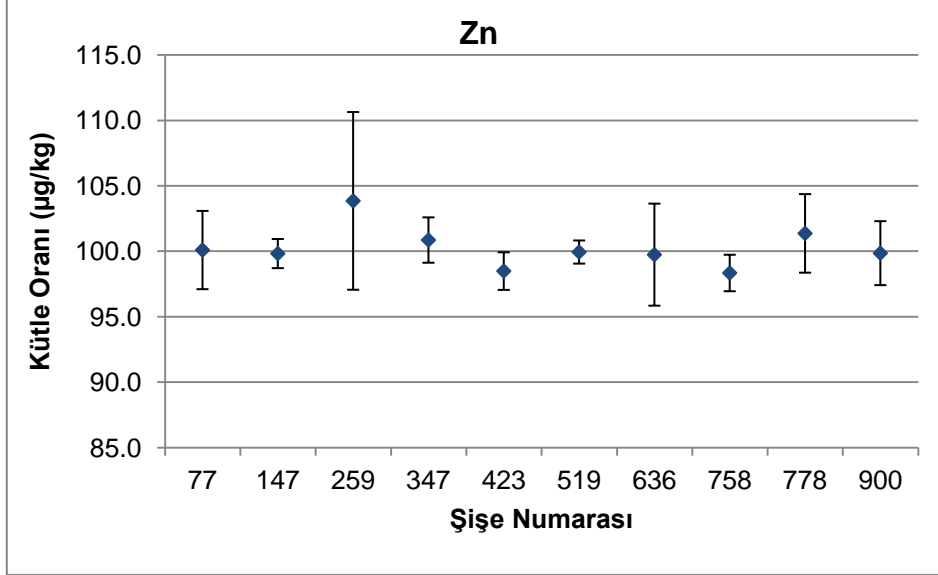






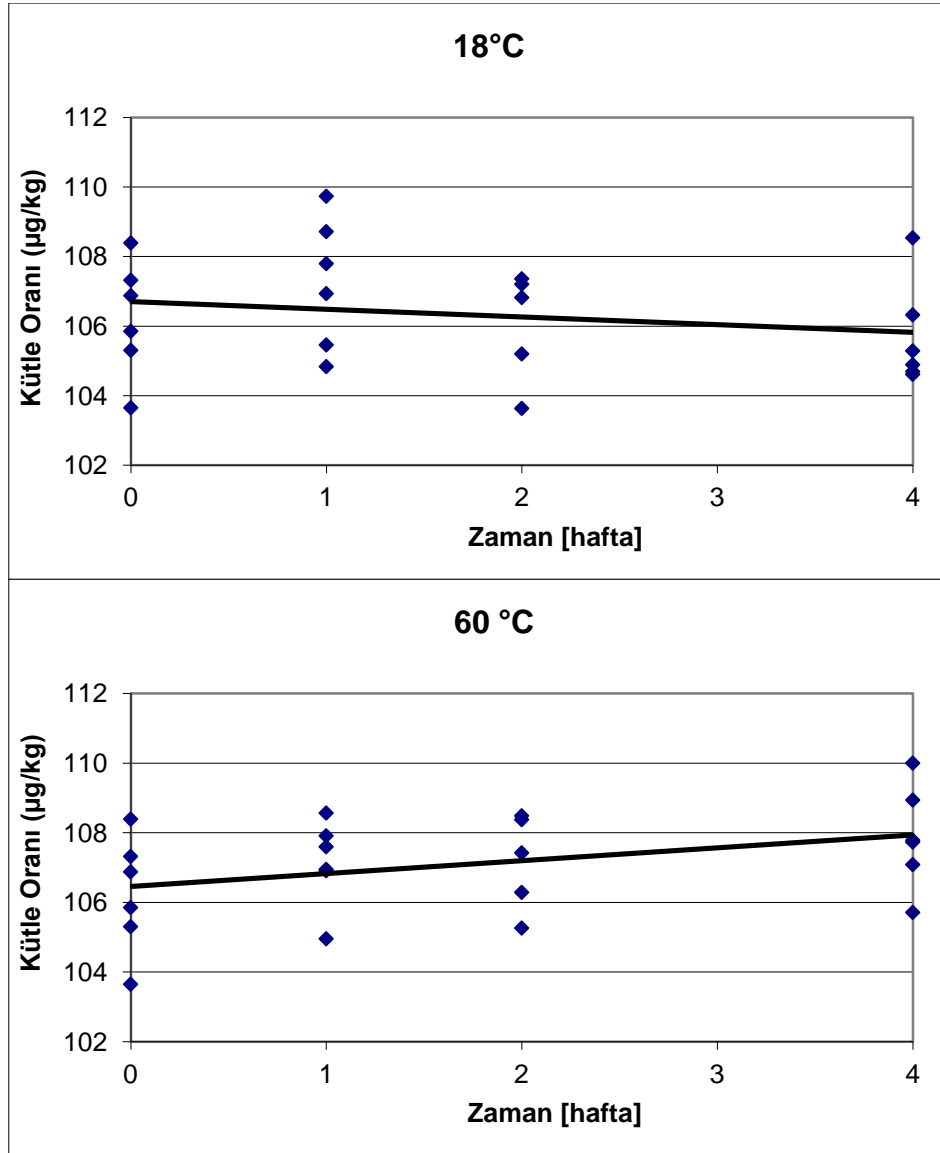




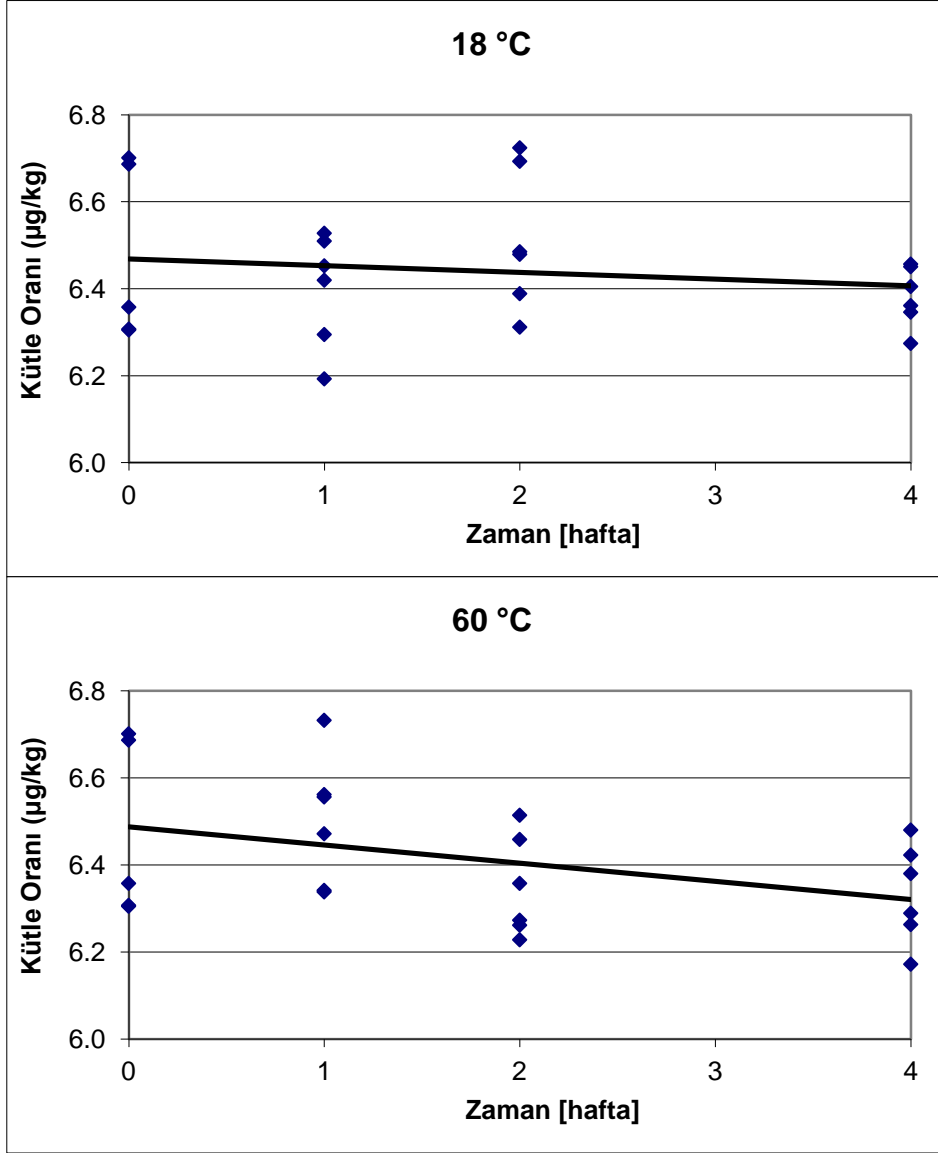


**Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler**

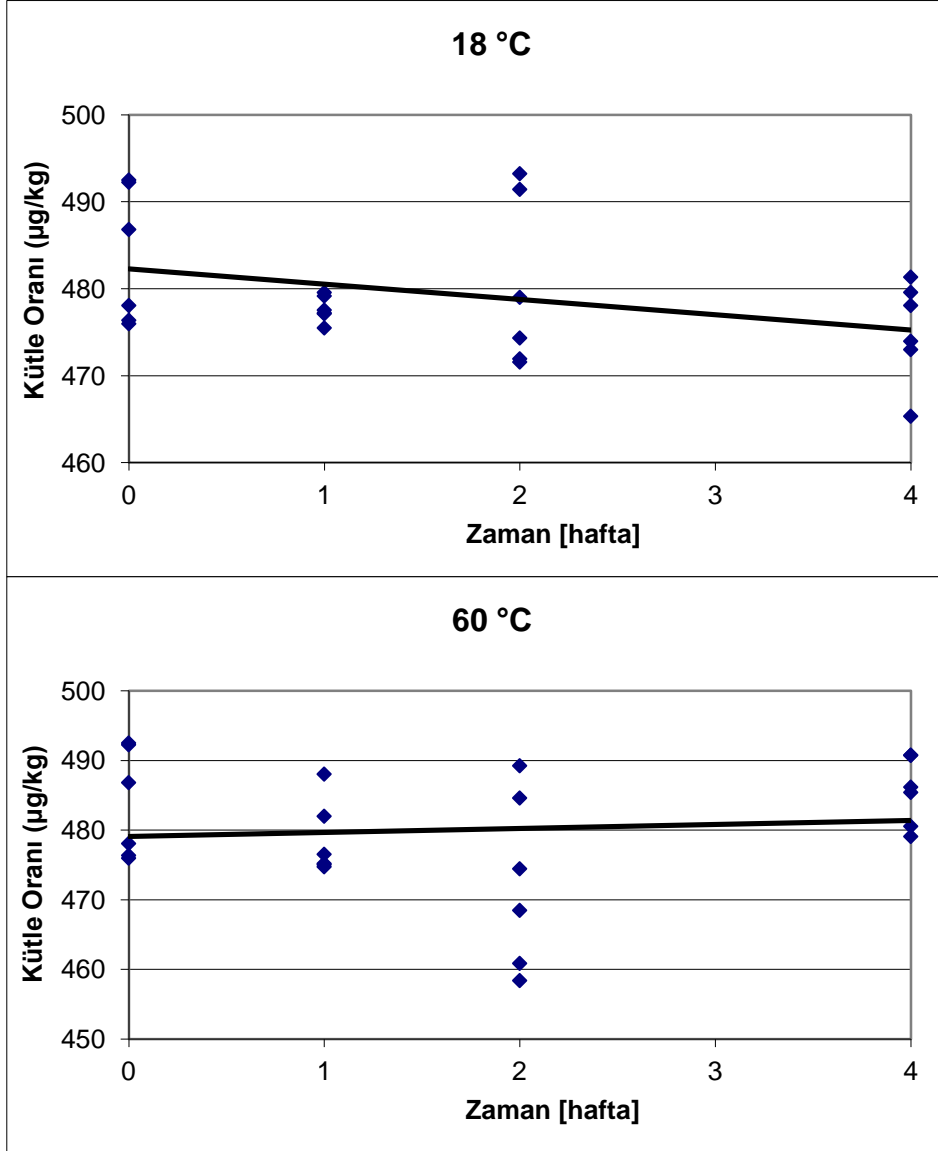
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Al



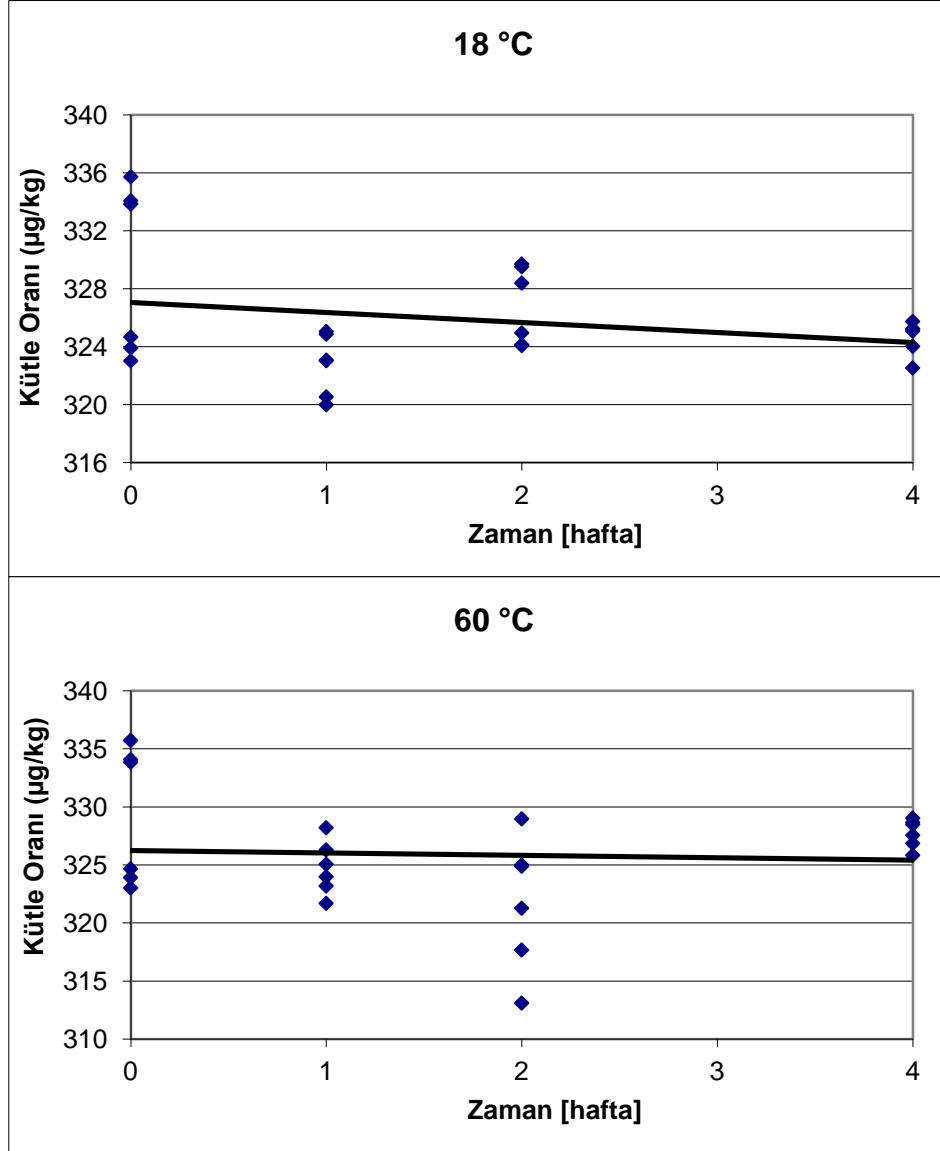
Kısa dönem kararlılık grafikleri, As



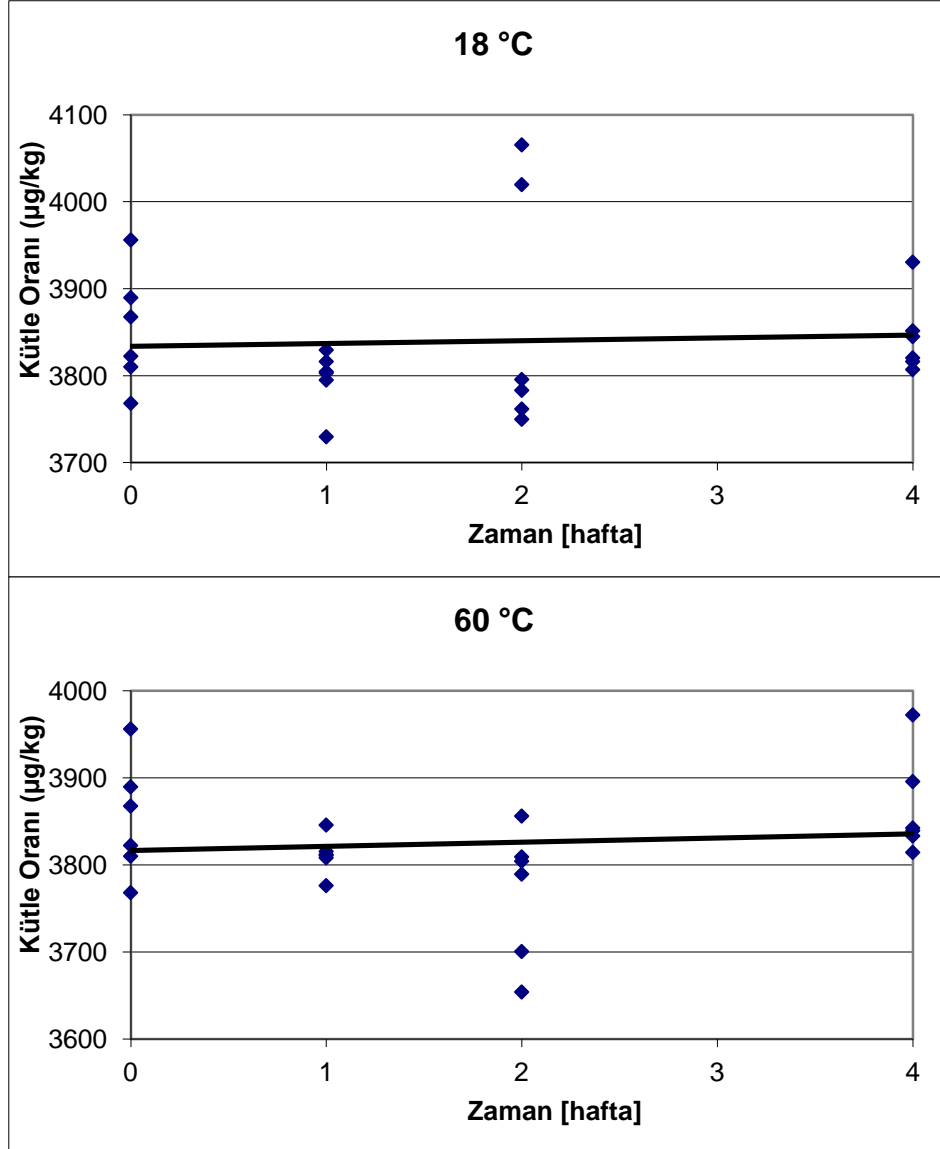
Kısa dönem kararlılık grafikleri, B



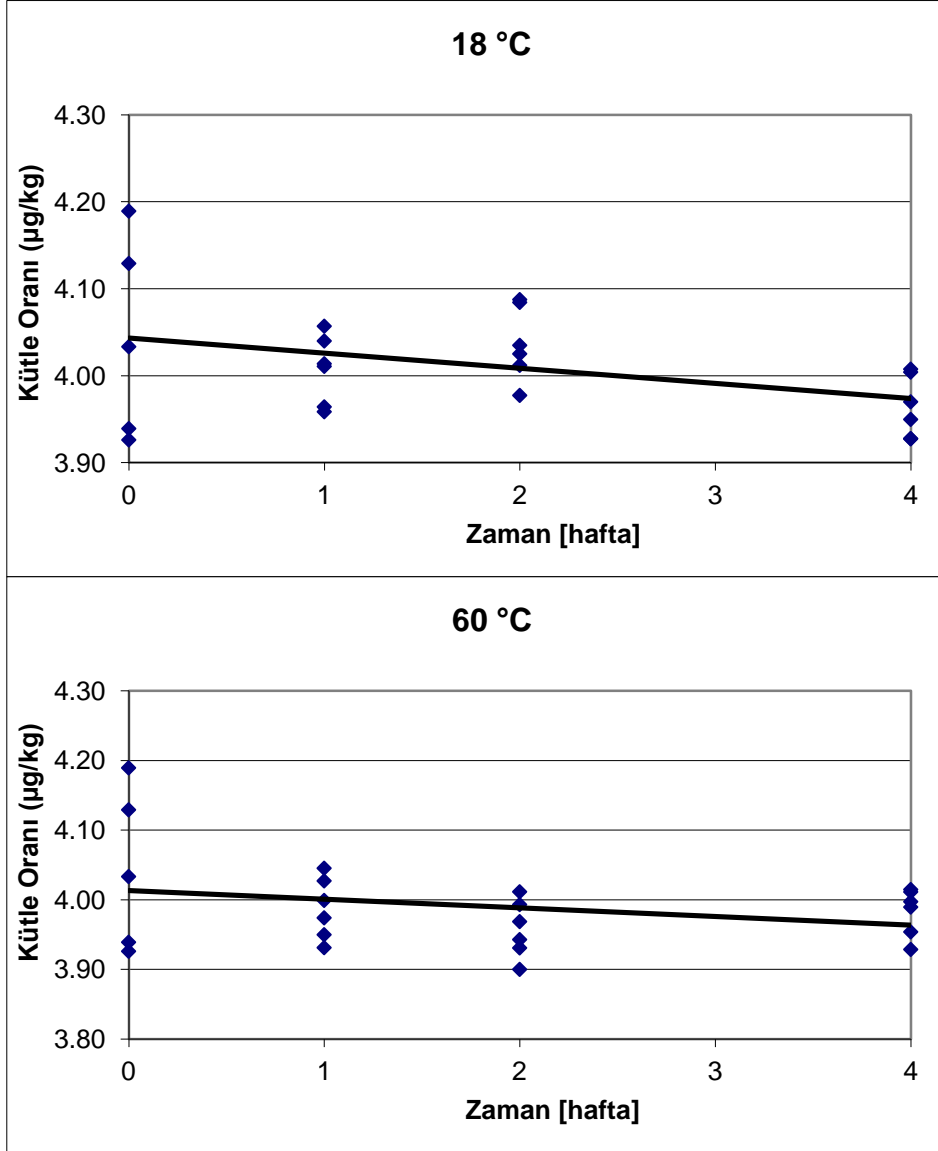
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Ba



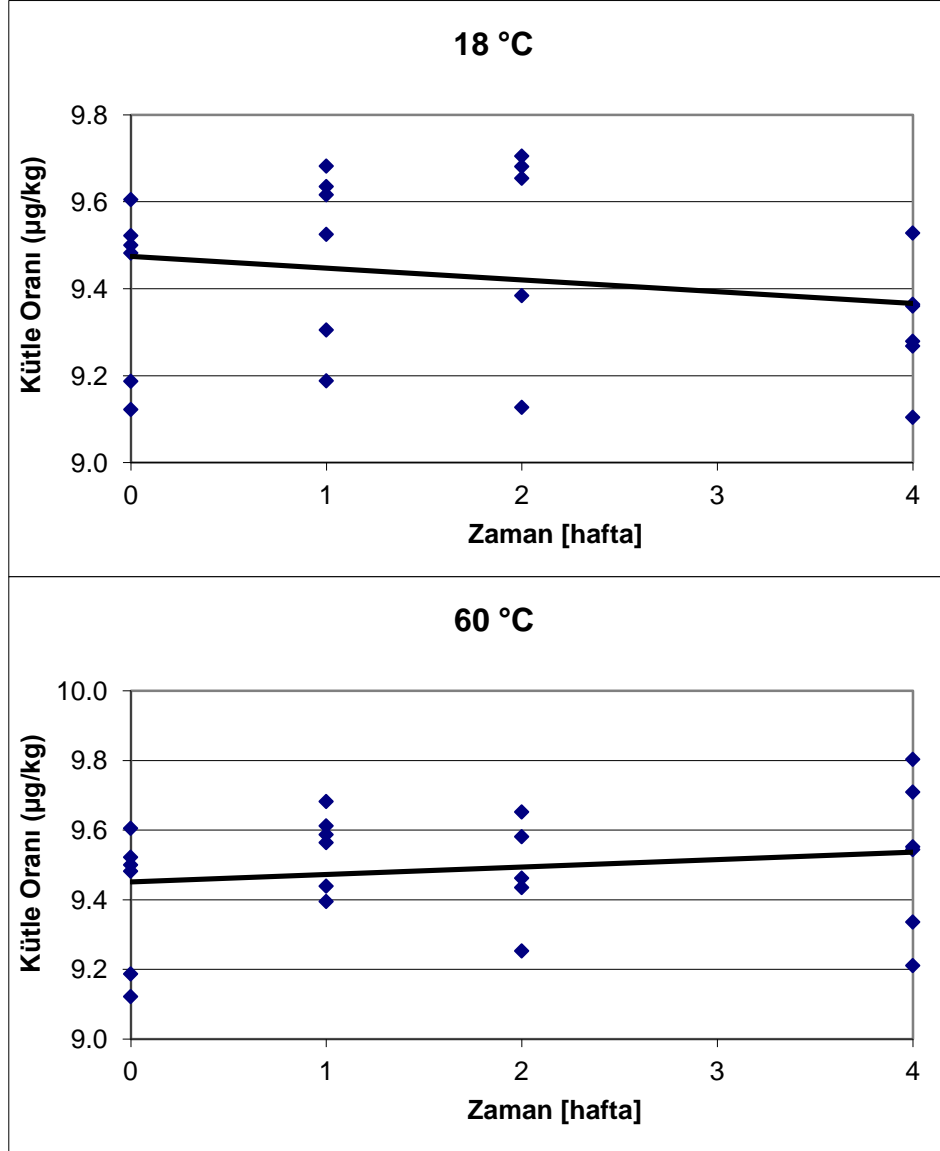
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Ca



Kısa dönem kararlılık grafikleri, Cd

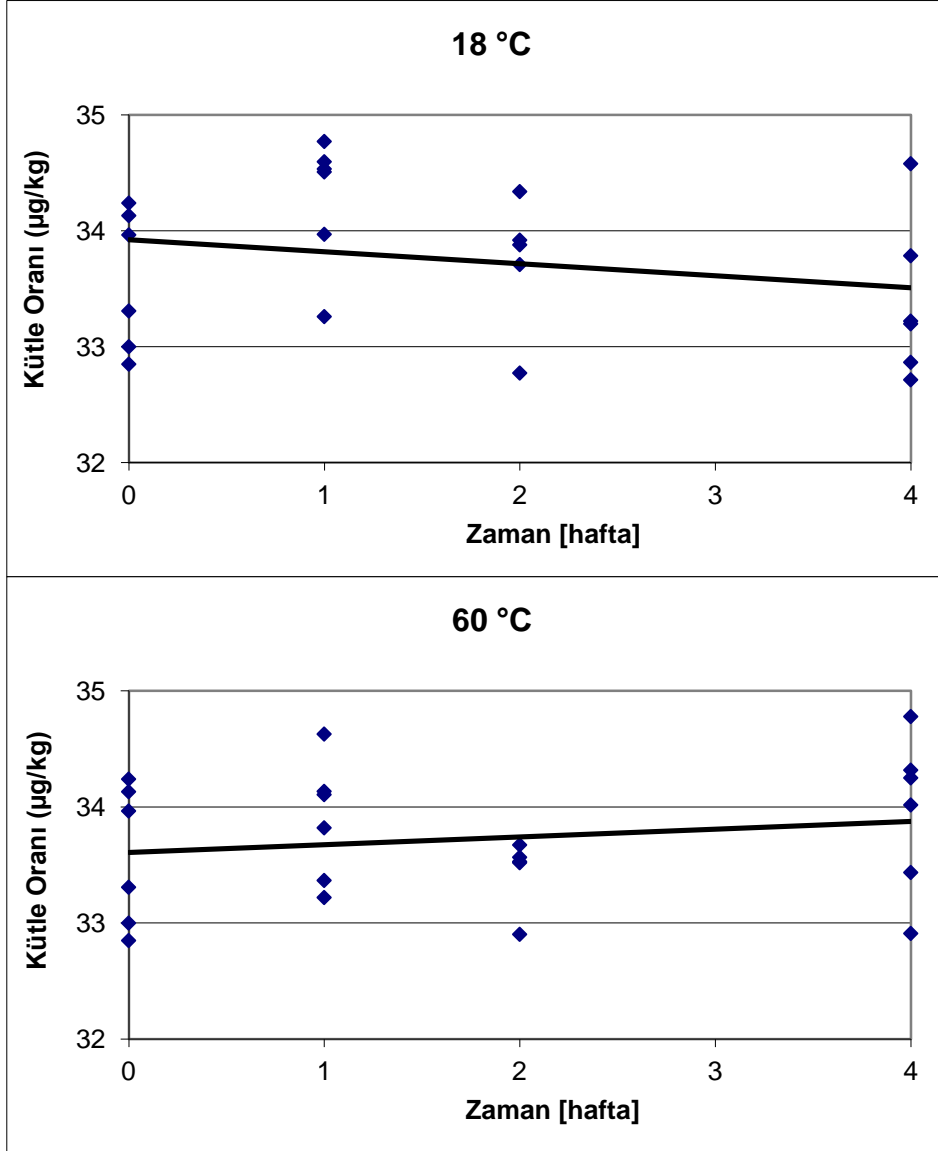


Kısa dönem kararlılık grafikleri, Co

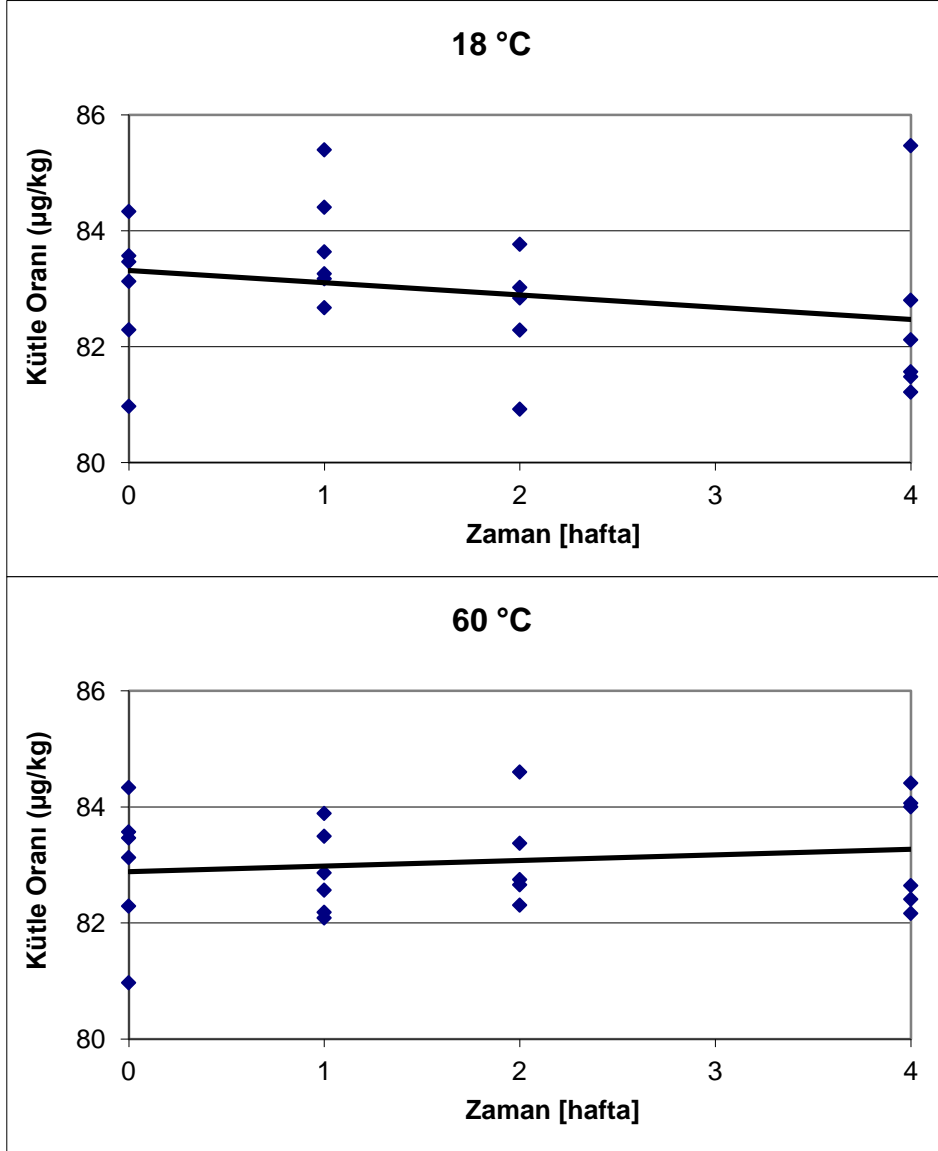




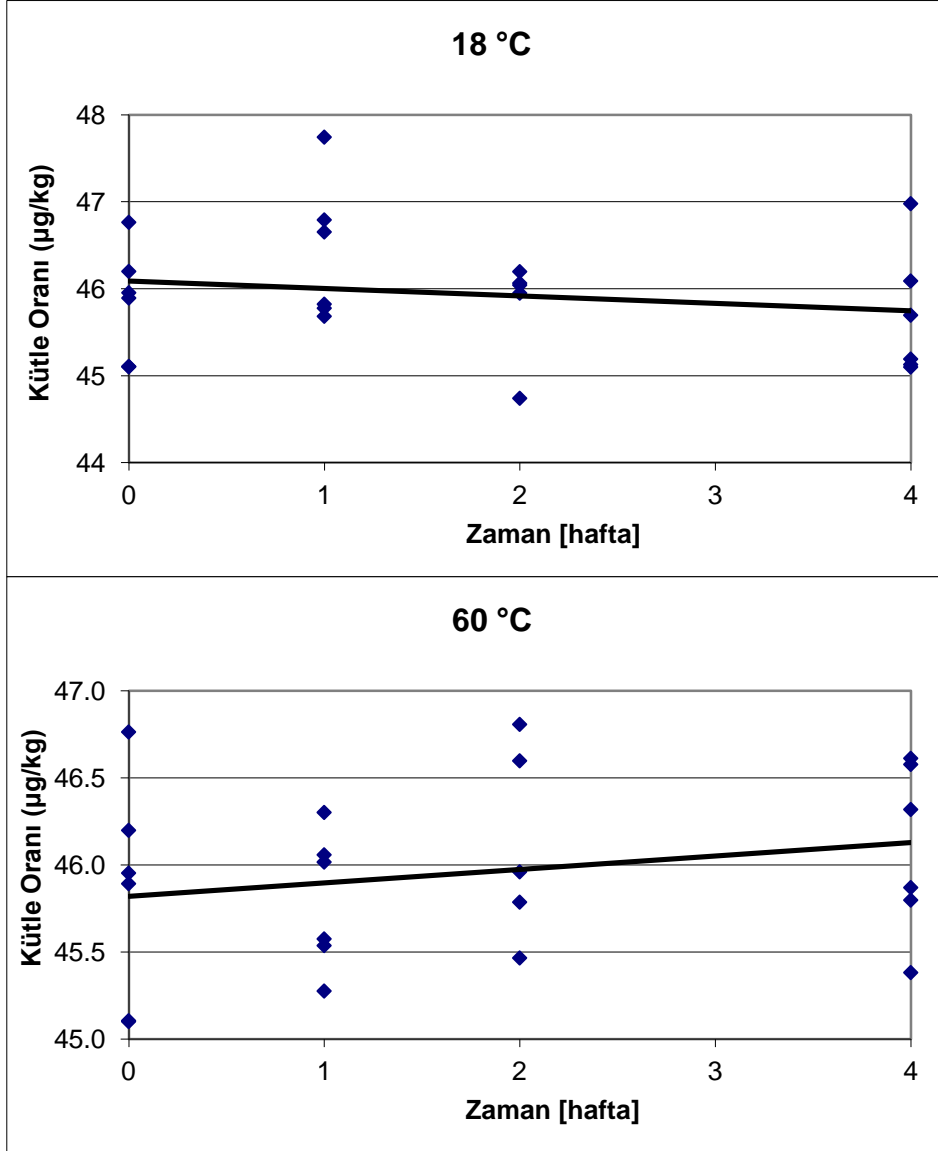
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Cr



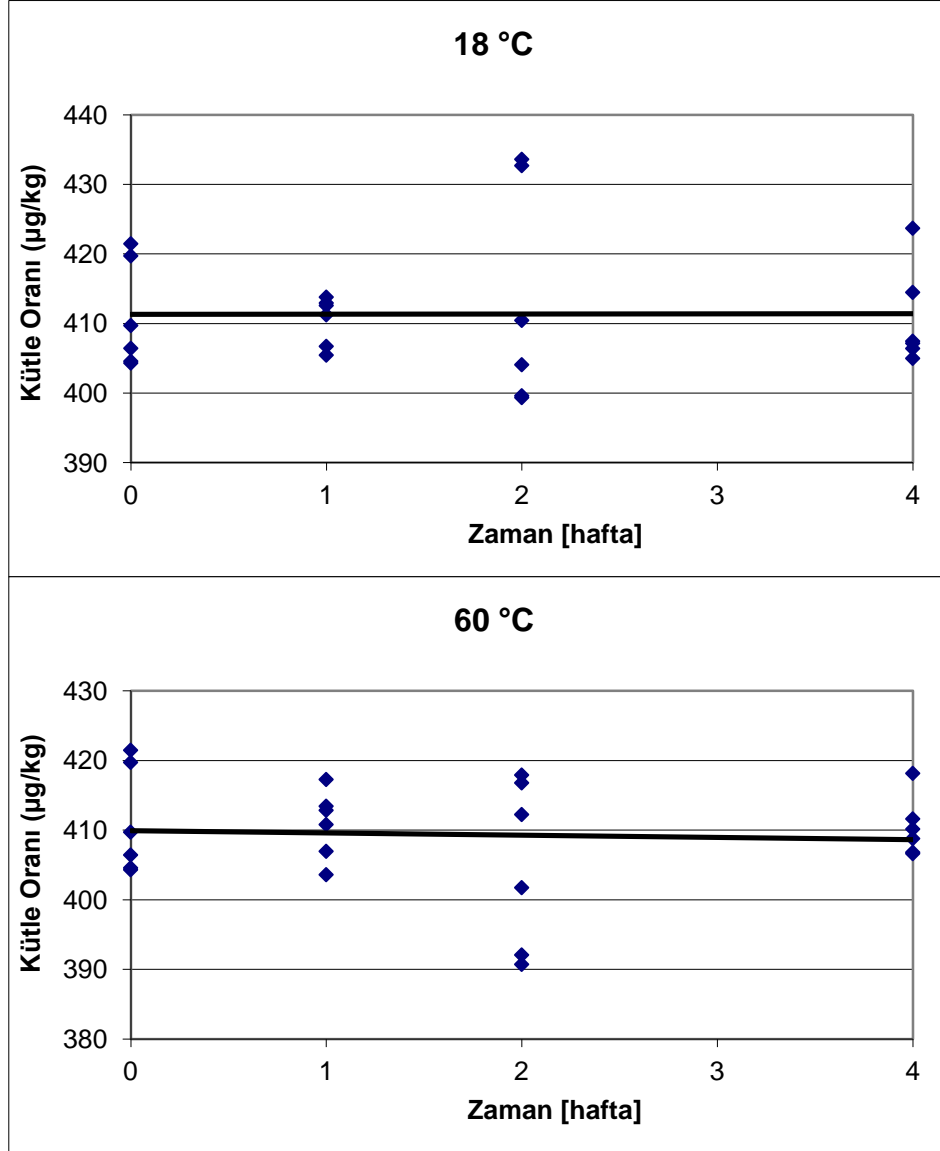
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Cu



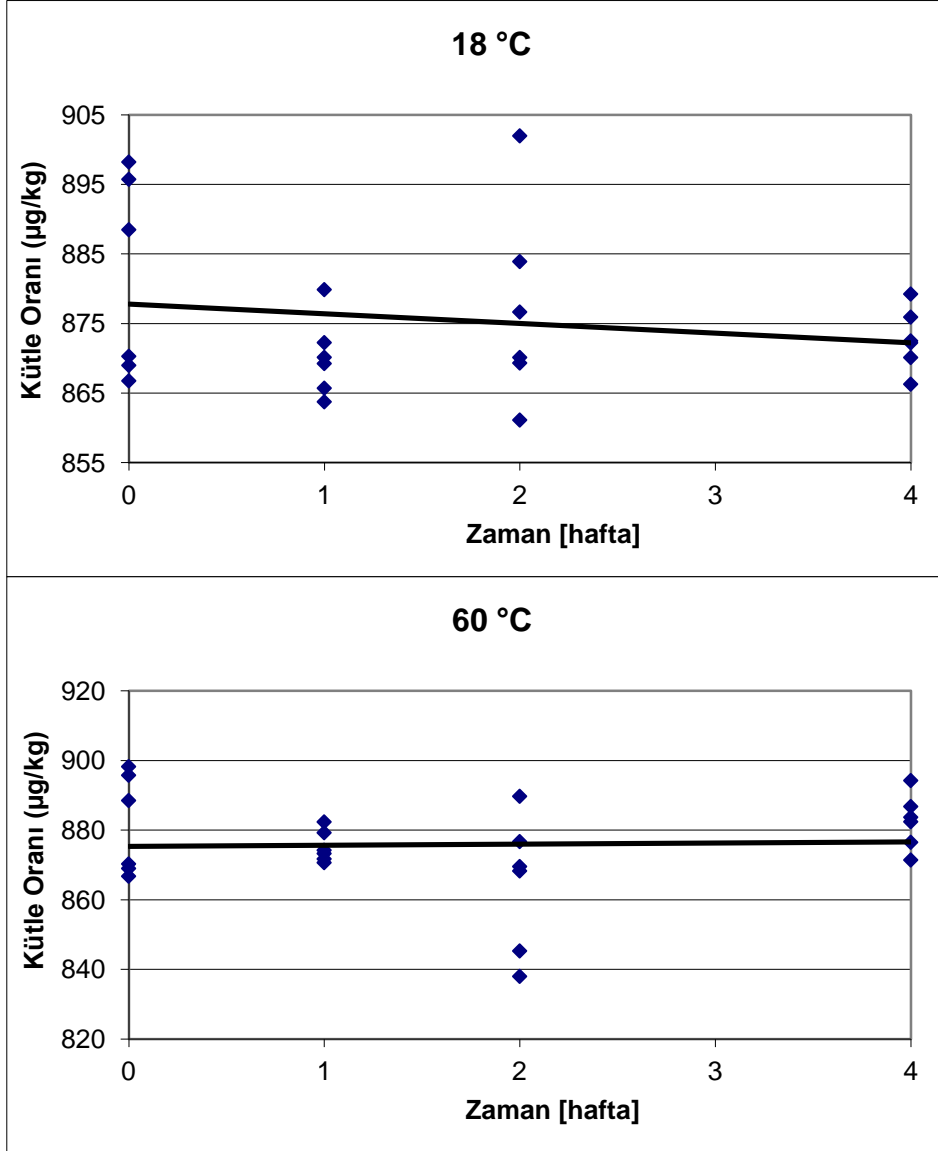
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Fe



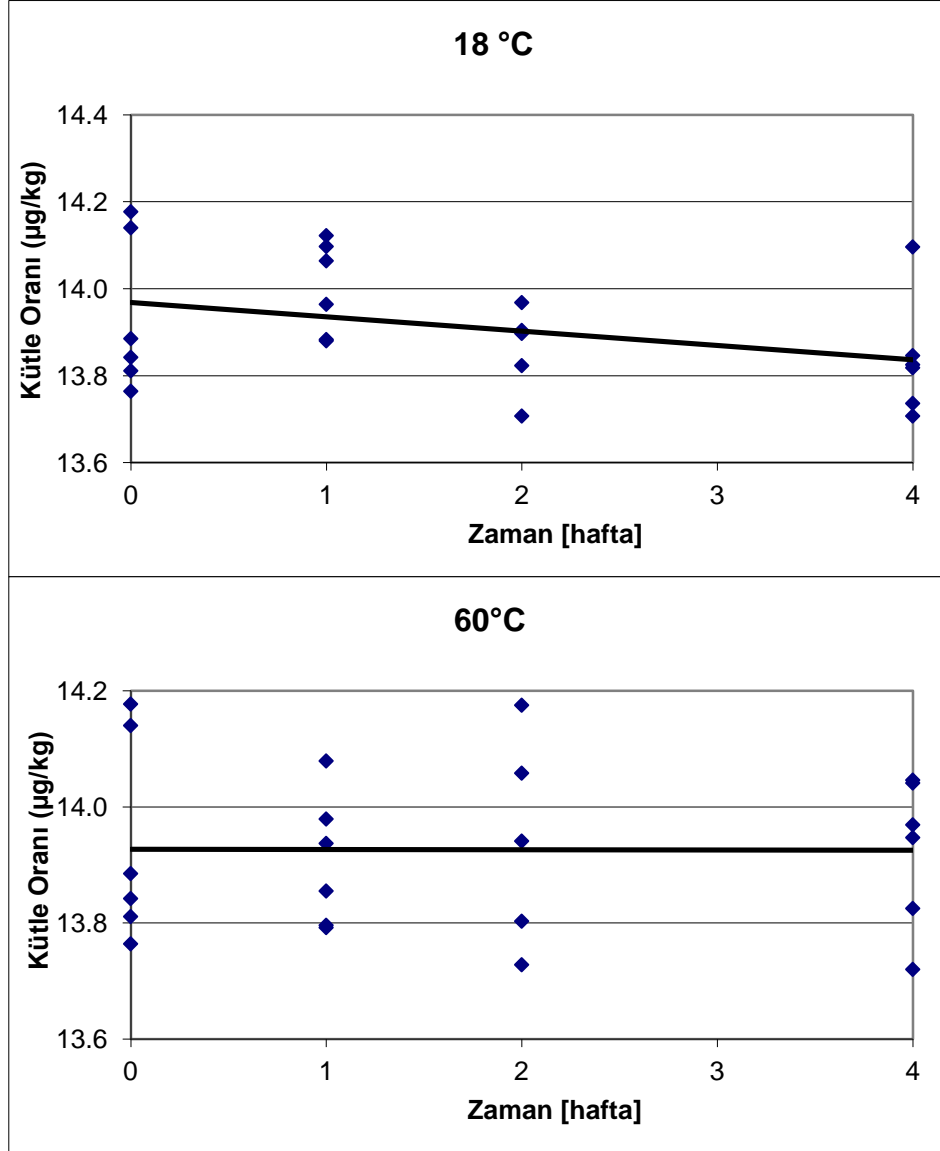
Kısa dönem kararlılık grafikleri, K



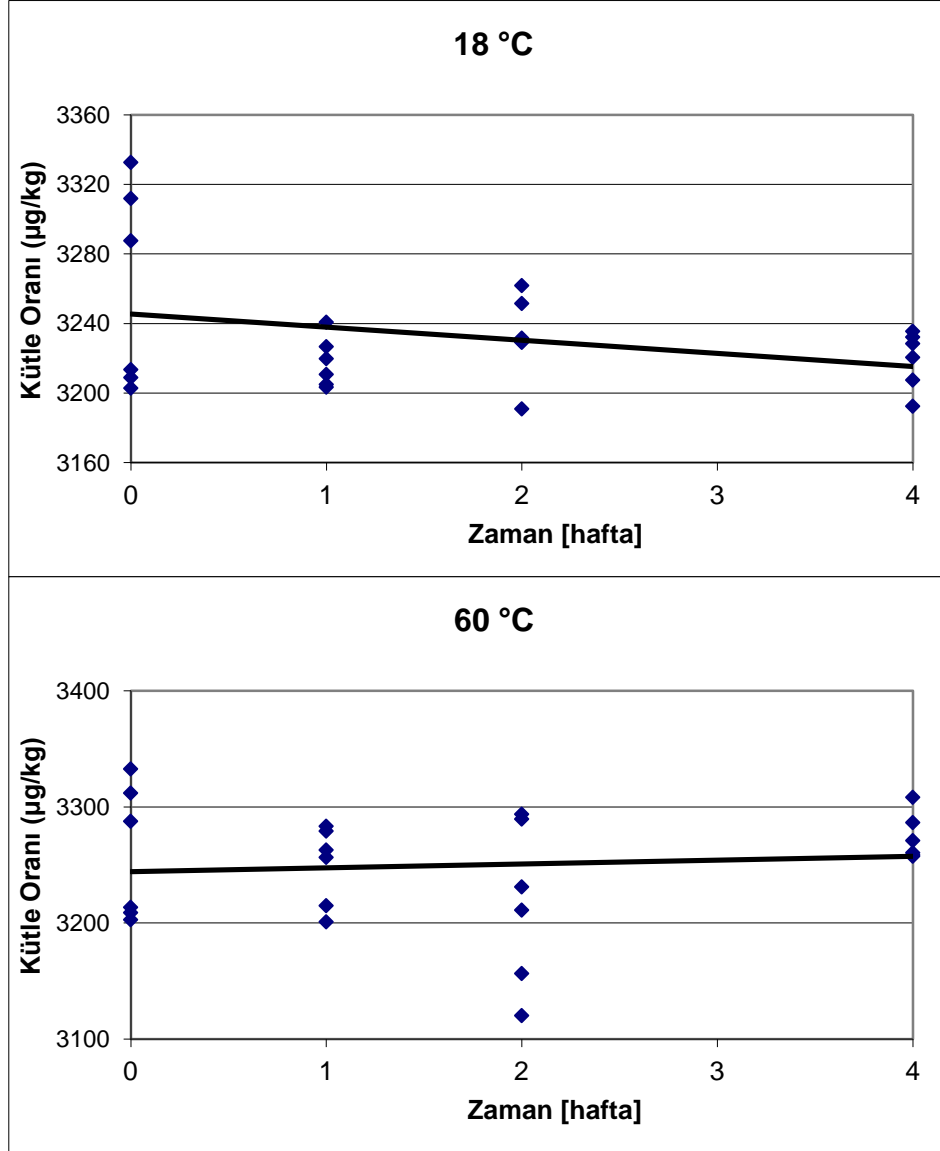
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Mg



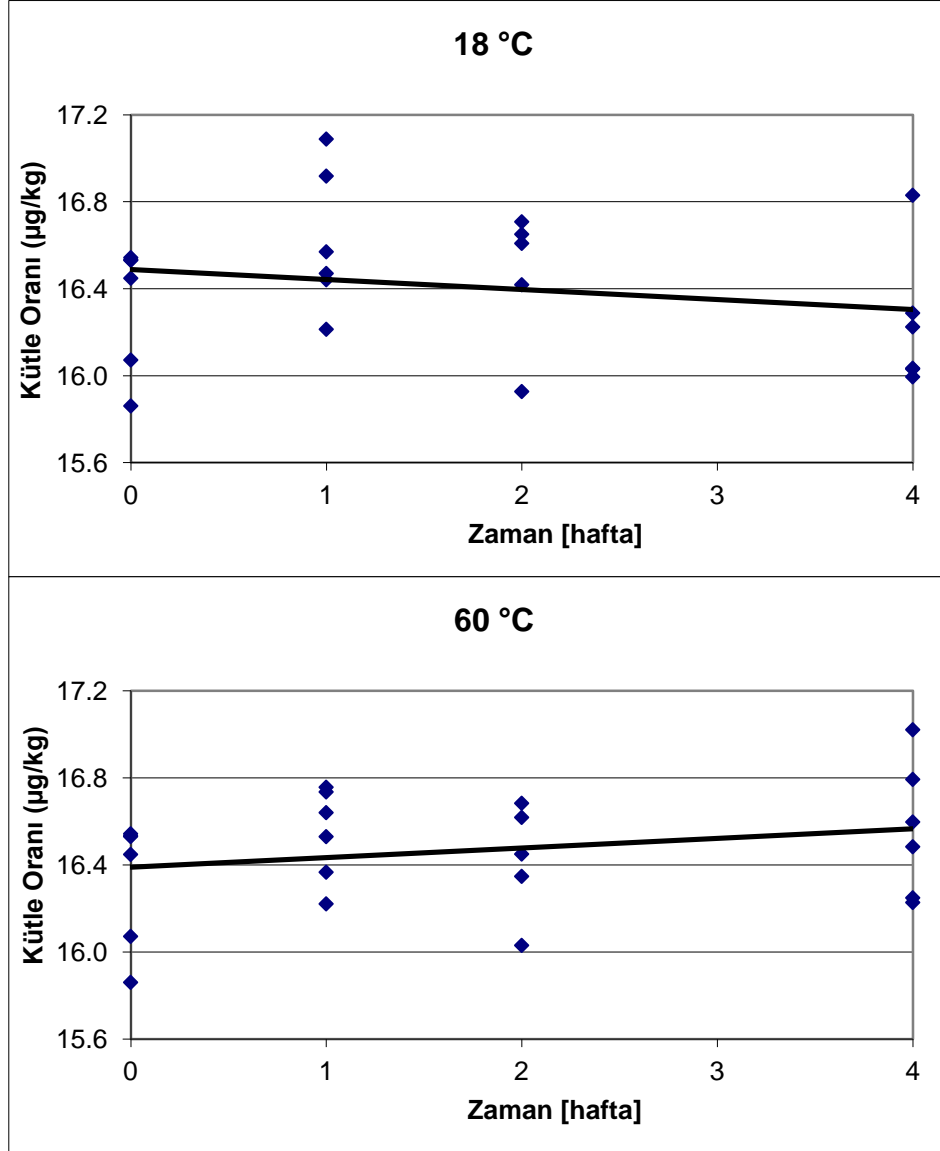
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Mn



Kısa dönem kararlılık grafikleri, Na

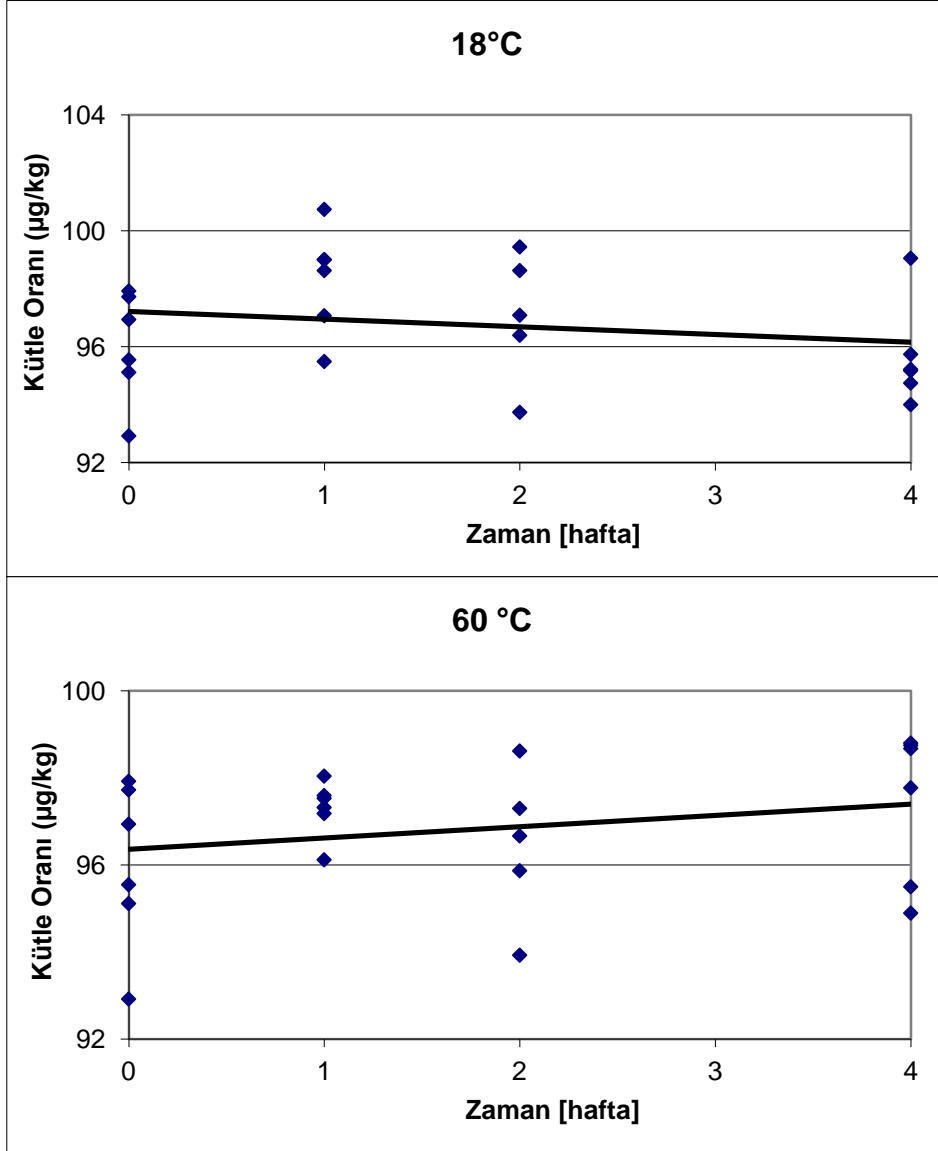


Kısa dönem kararlılık grafikleri, Ni

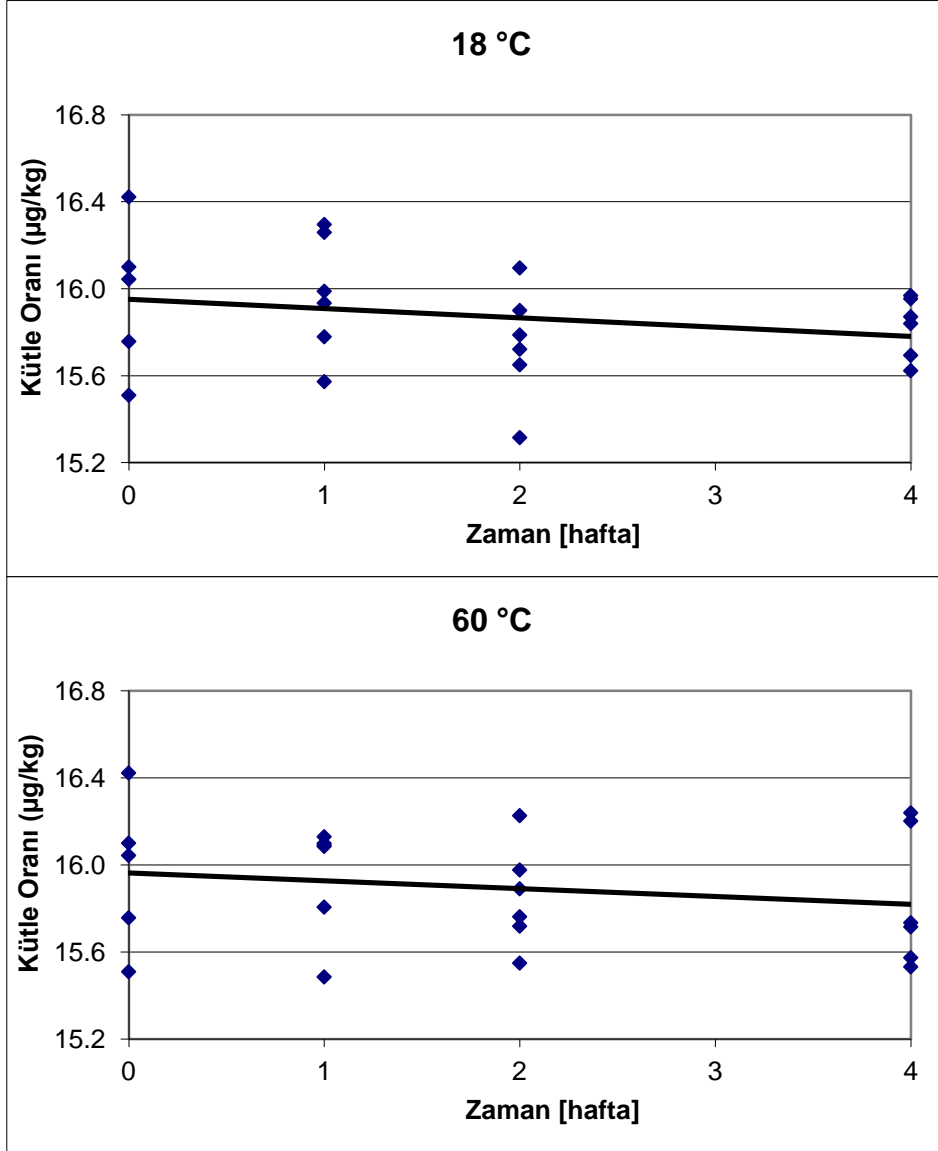




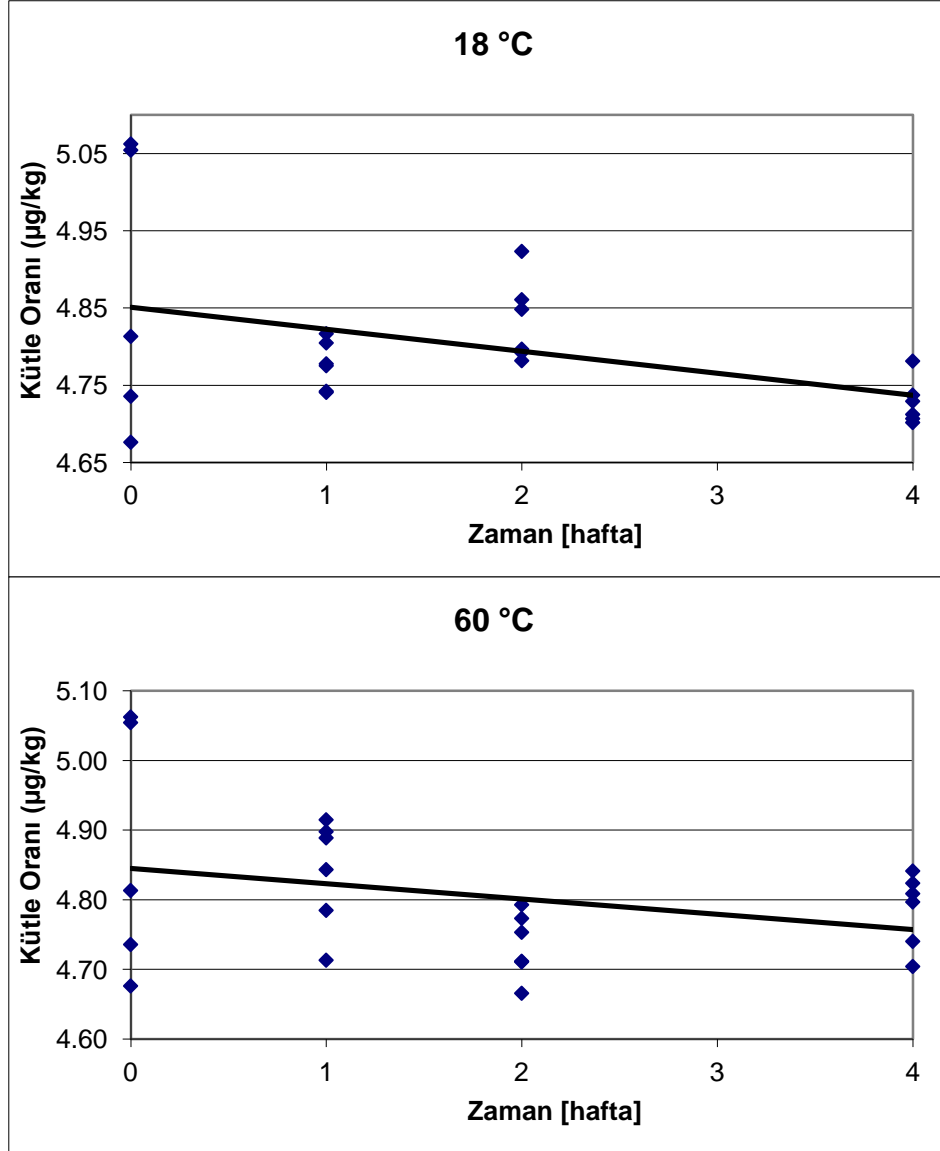
Kısa dönem kararlılık grafikleri, P



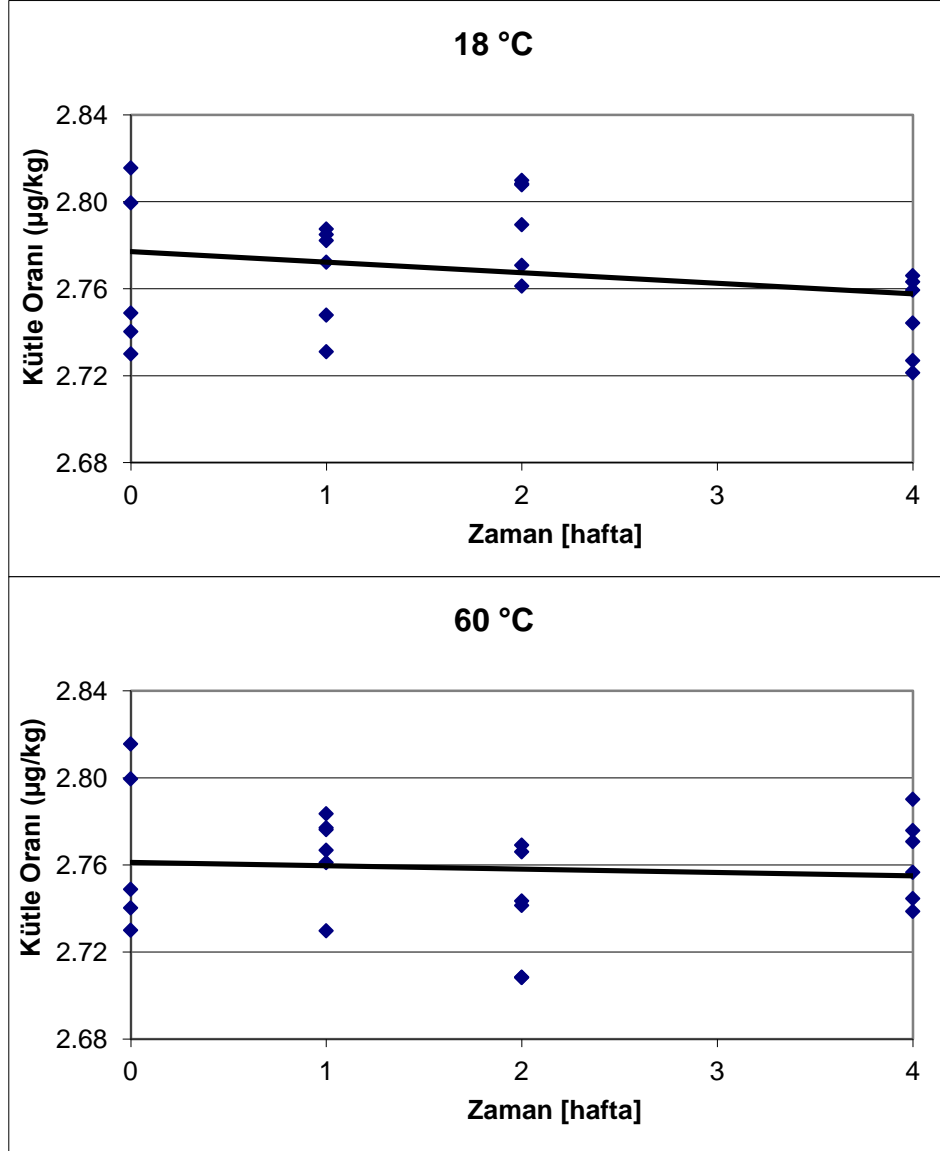
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Pb



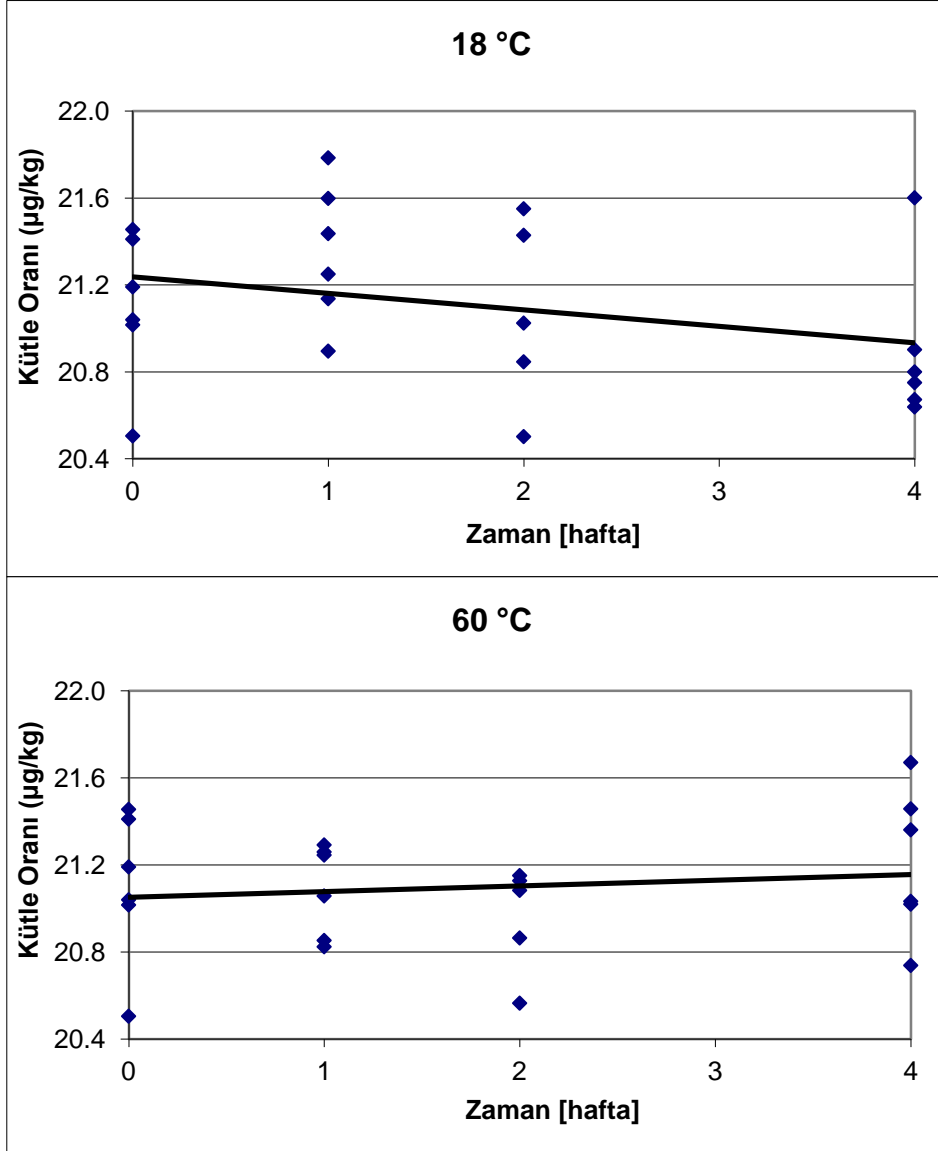
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Sb



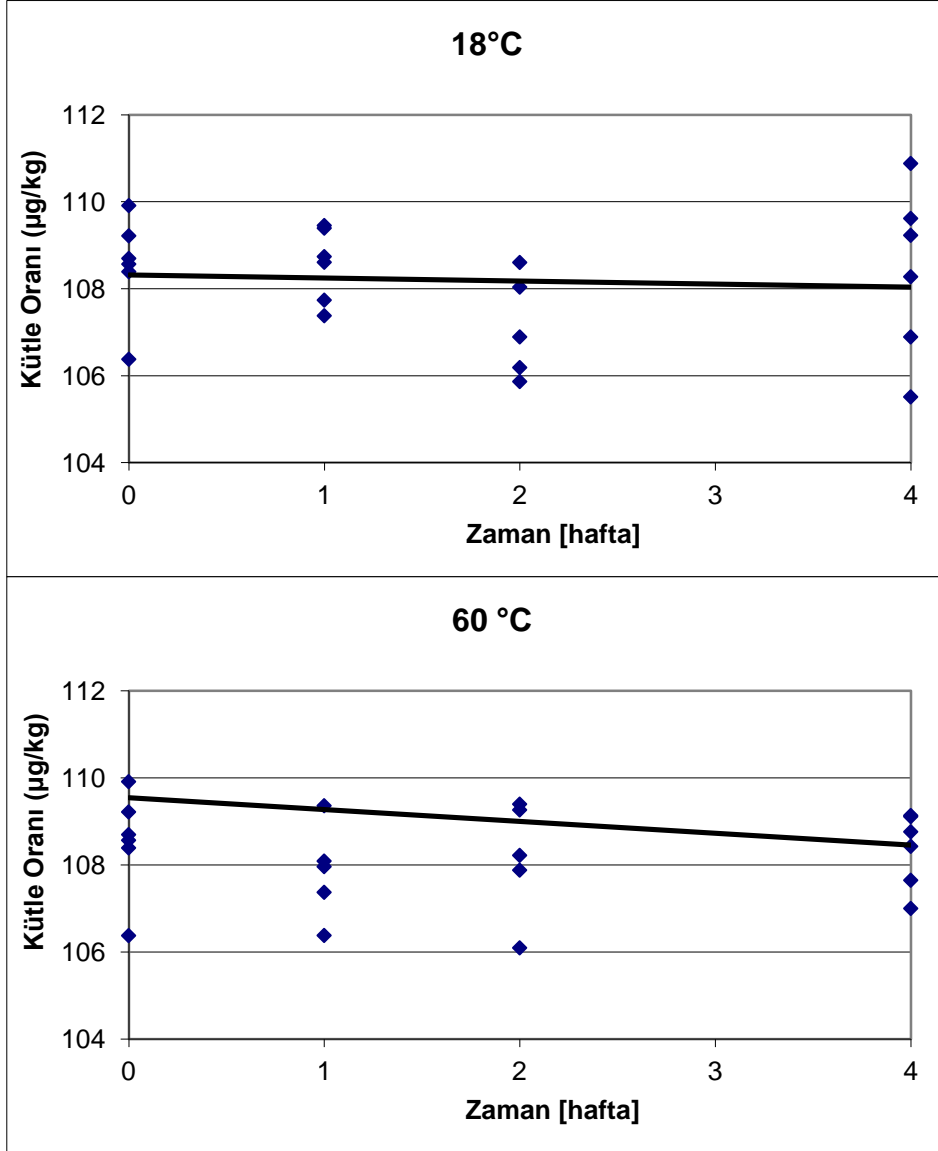
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Sn

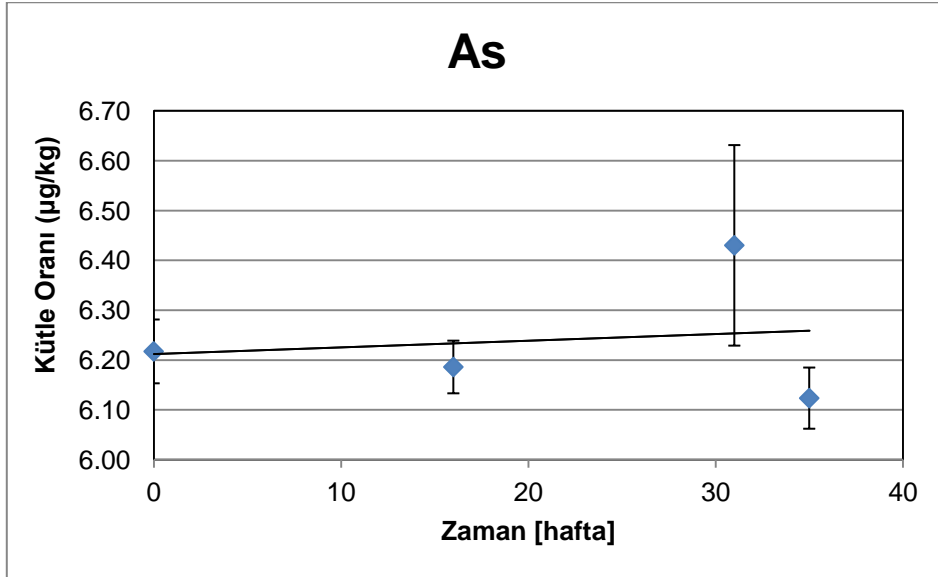
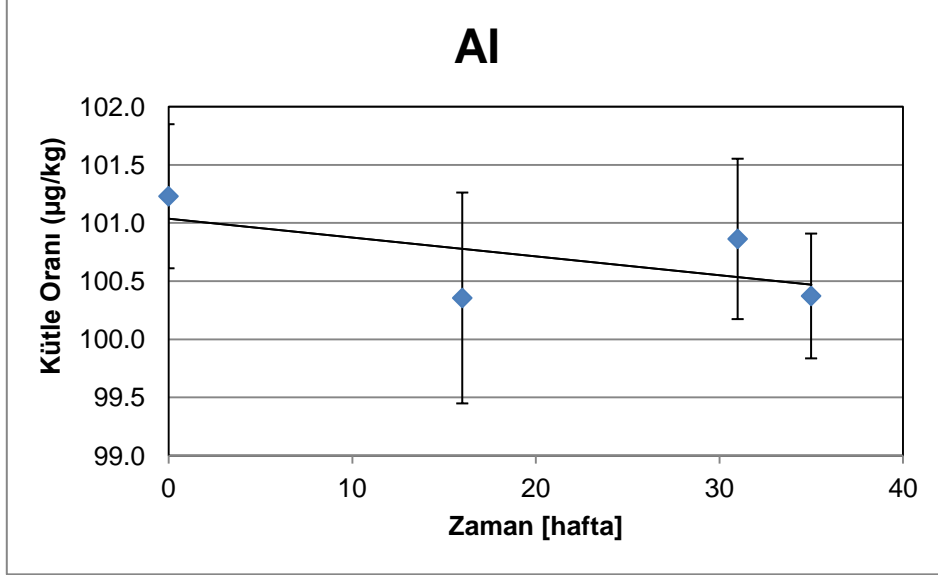


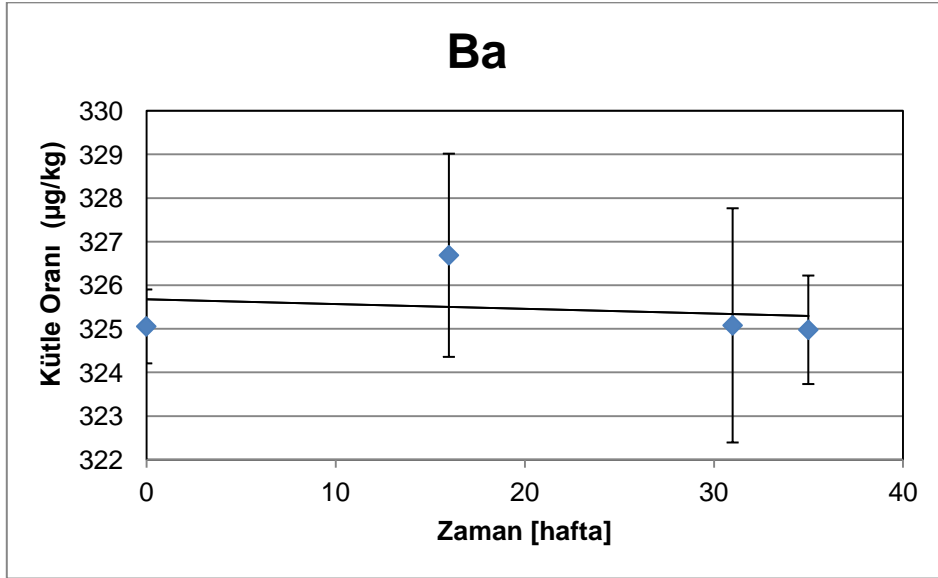
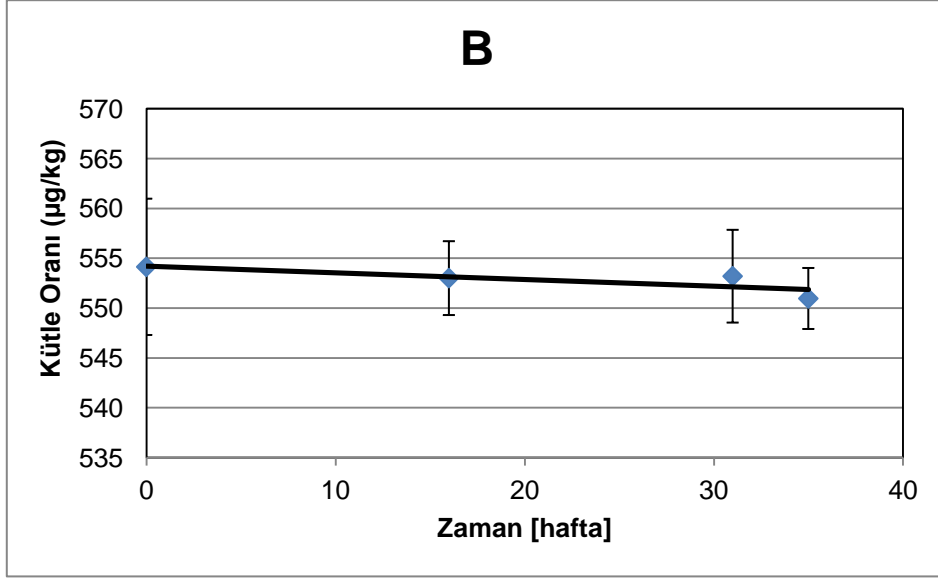
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Sr



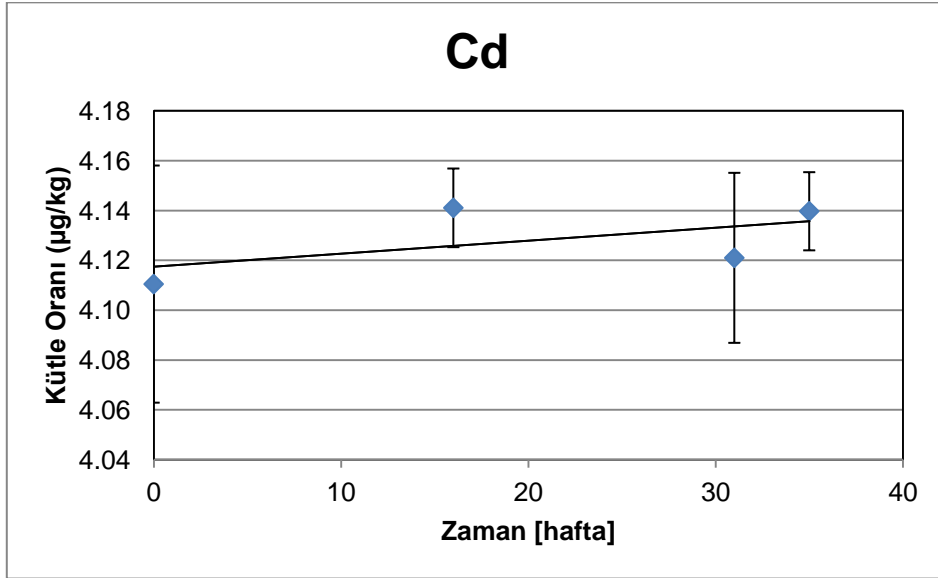
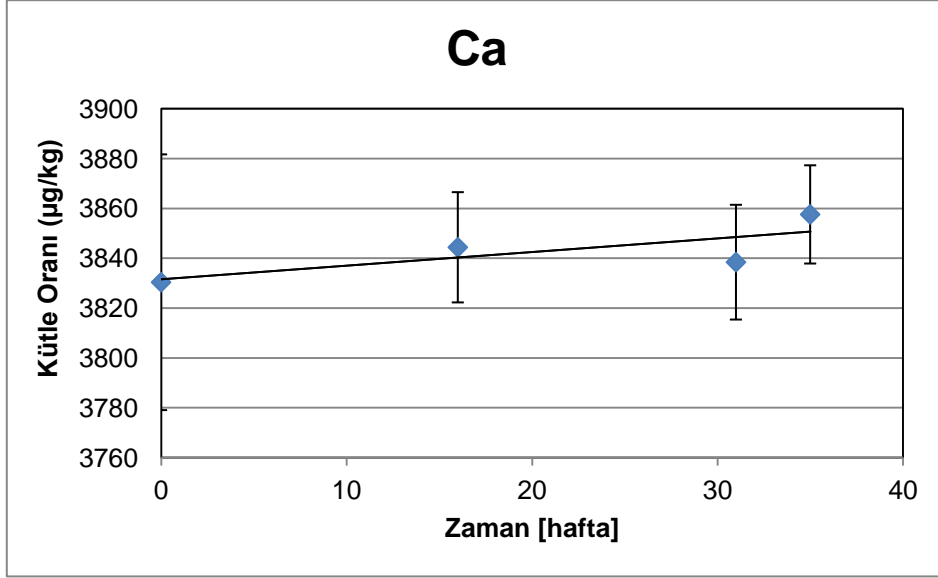
Kısa dönem kararlılık grafikleri, Zn

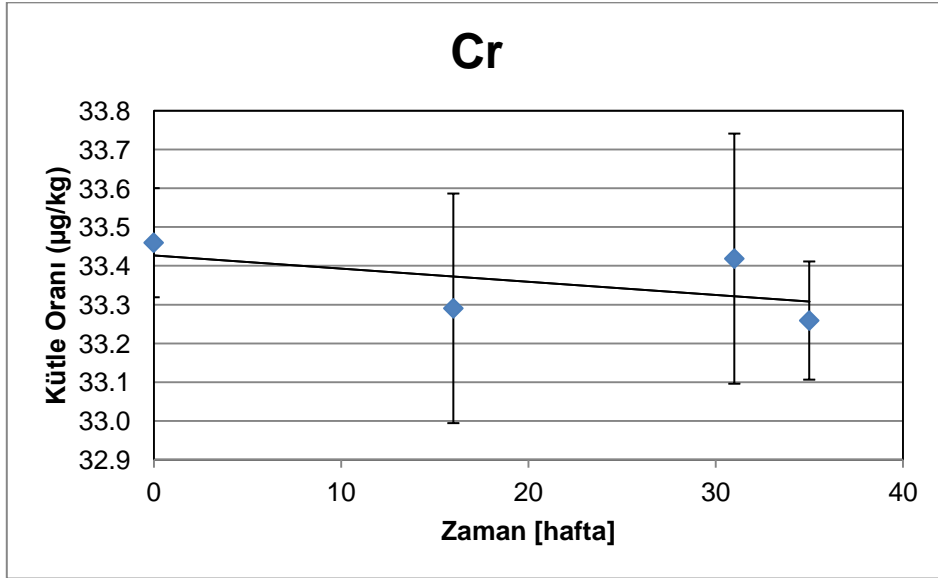
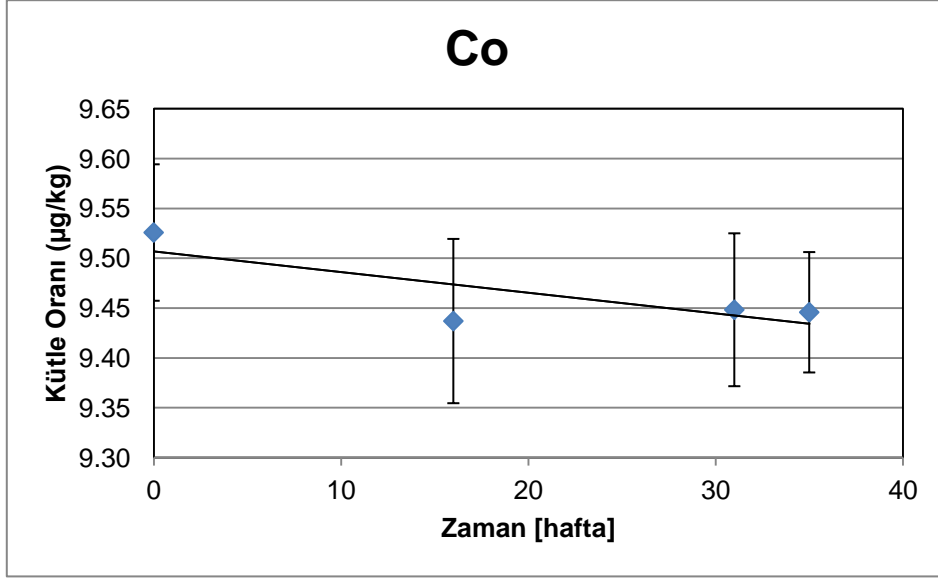


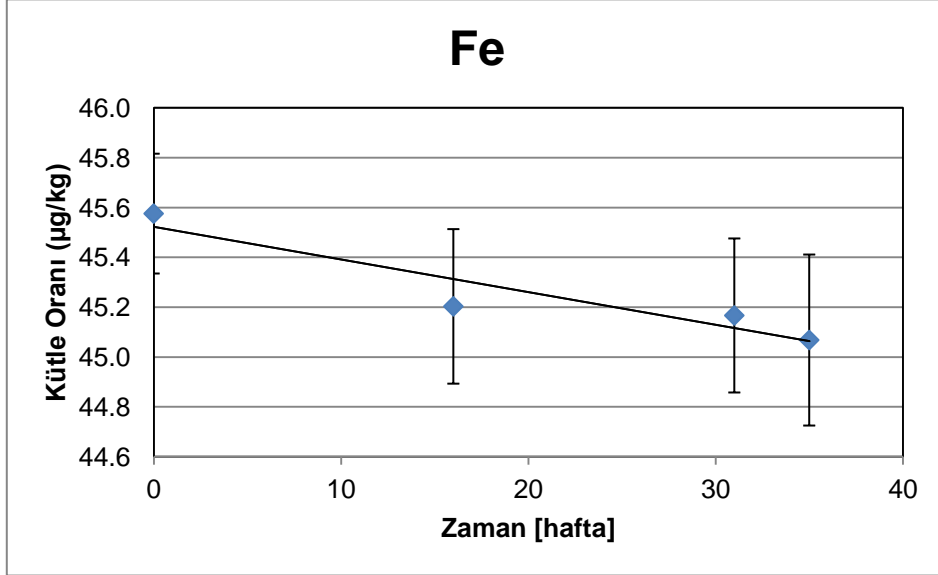
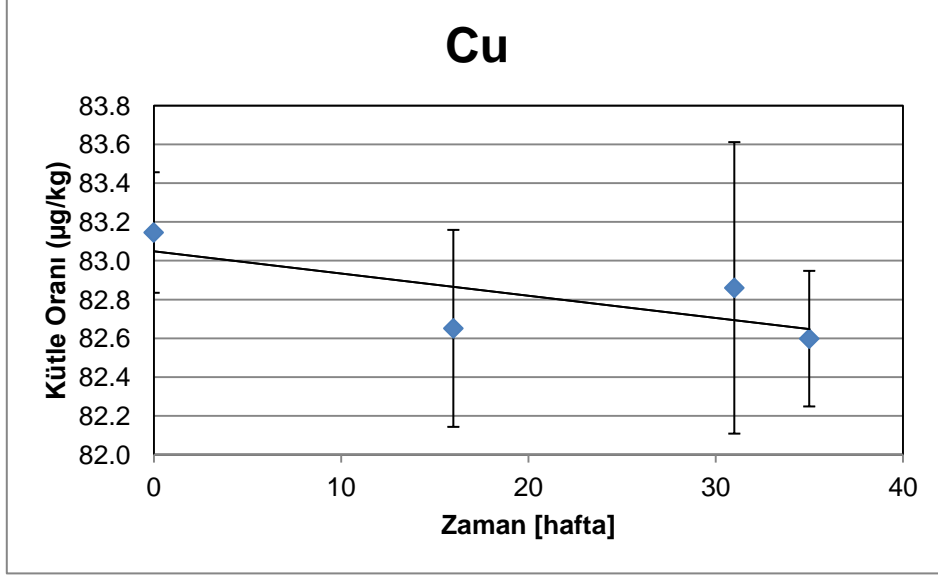
**Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler**

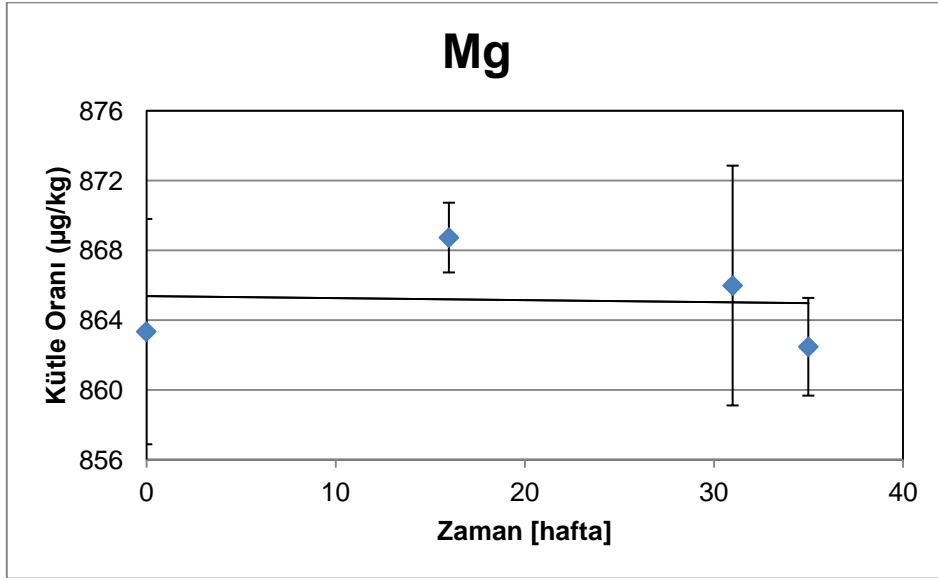
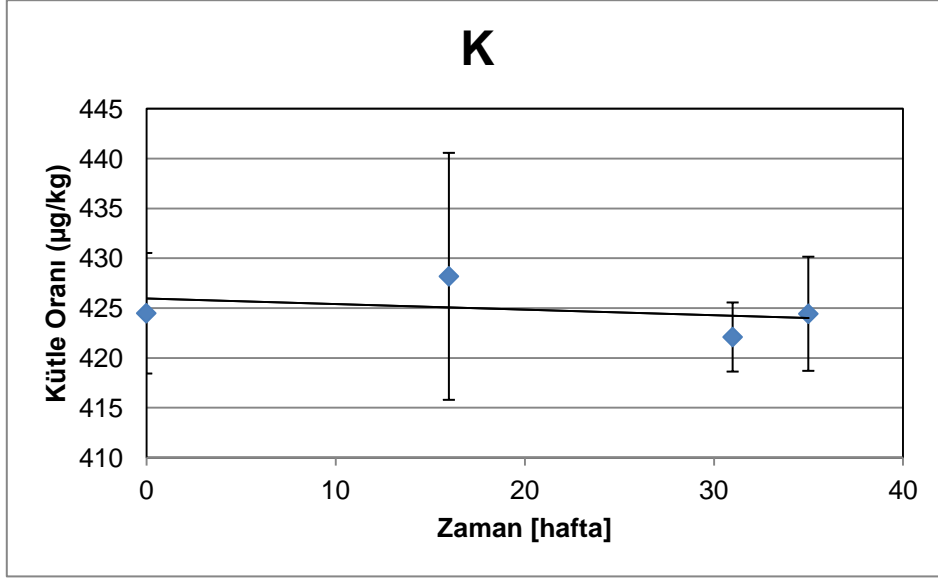


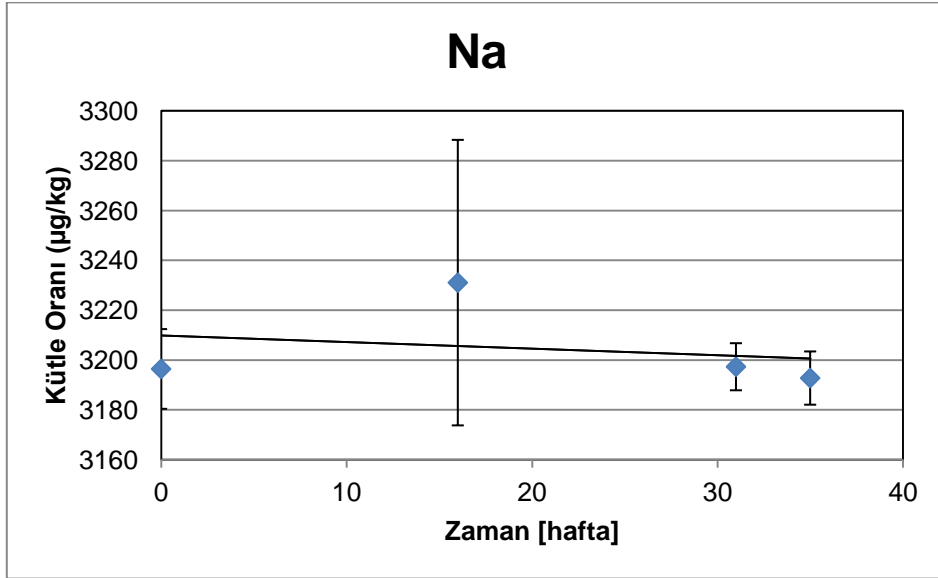
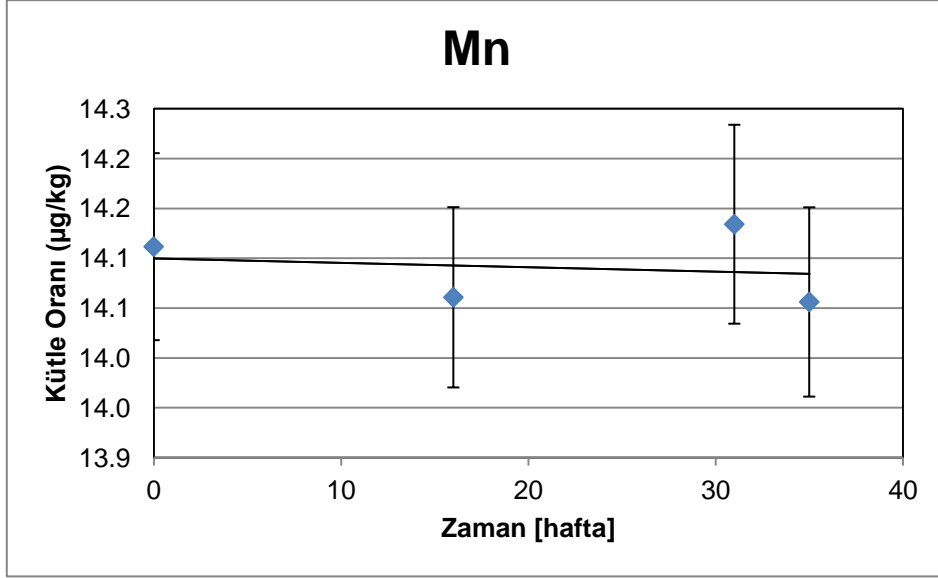


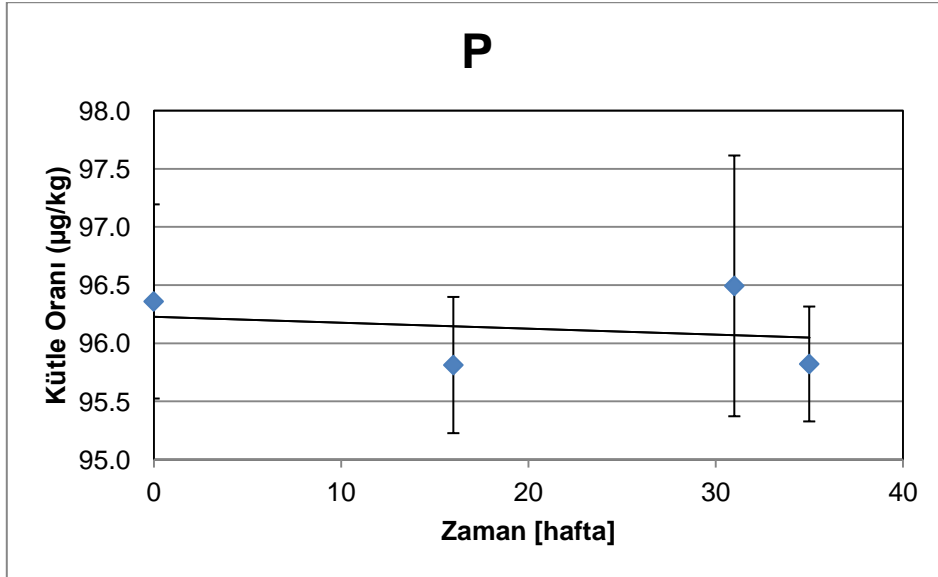
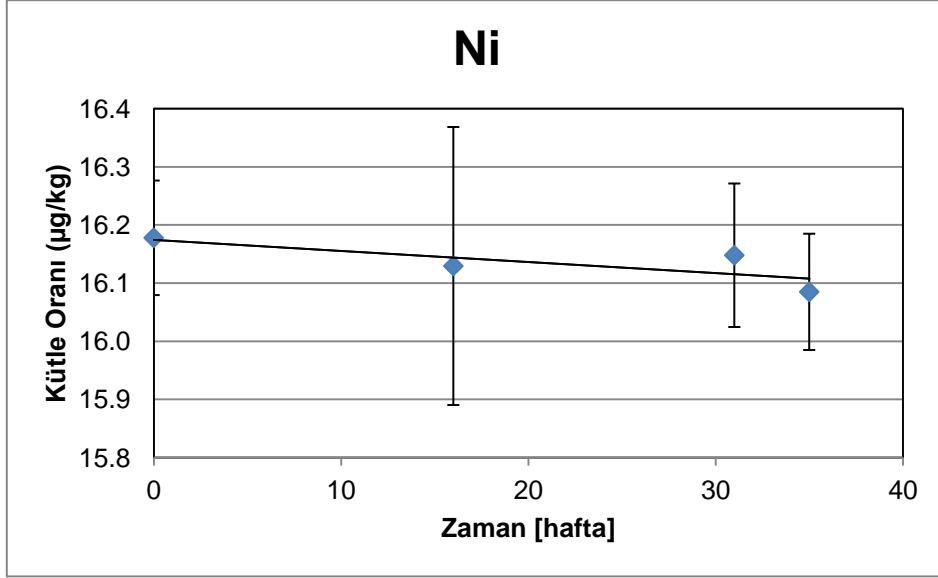


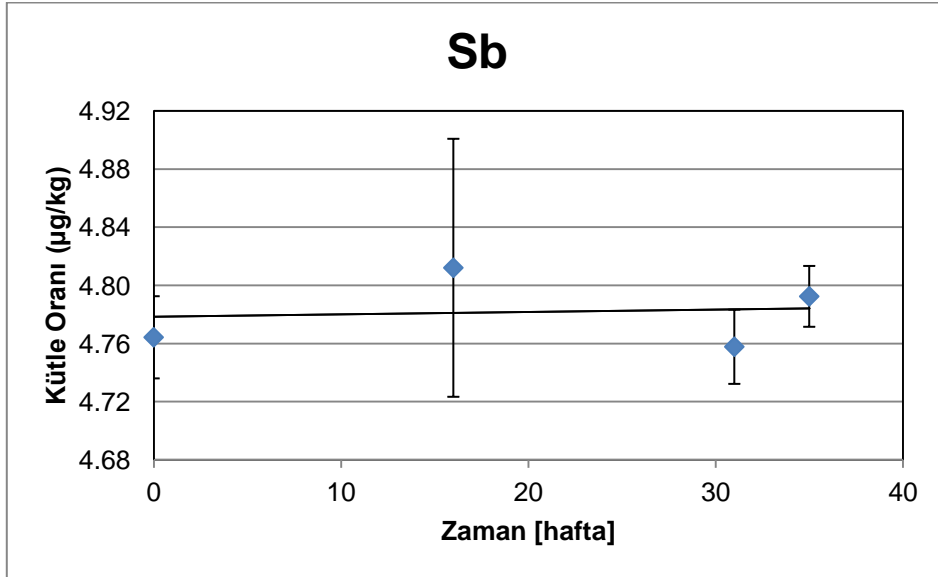
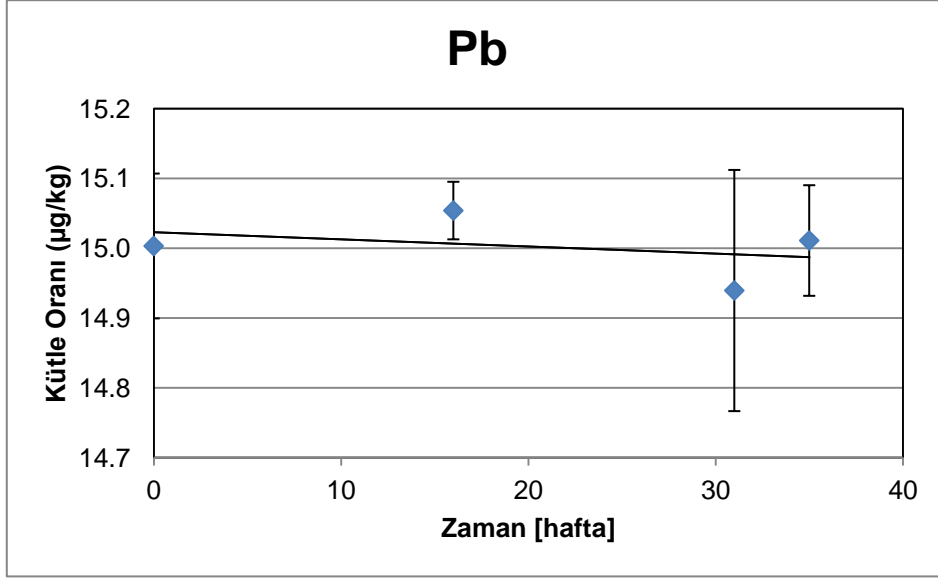


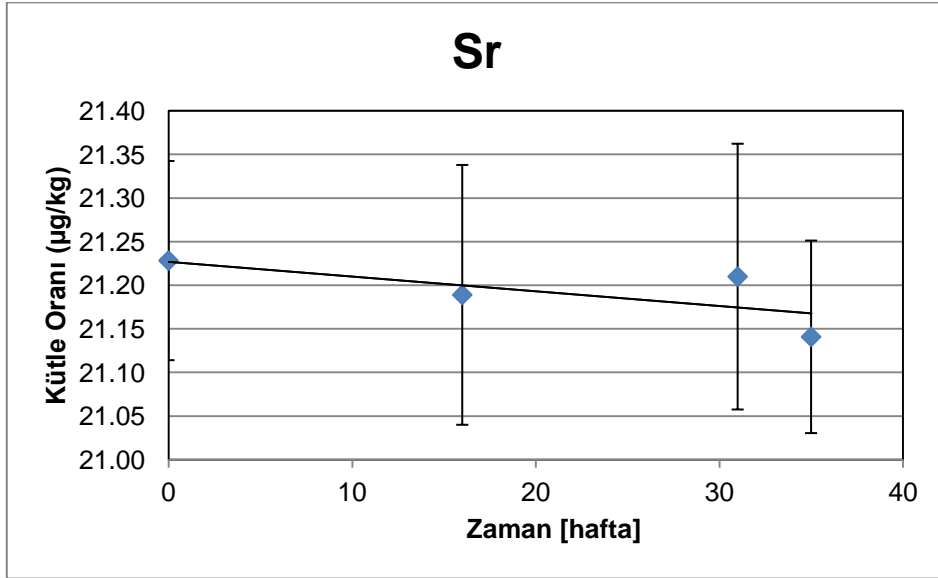
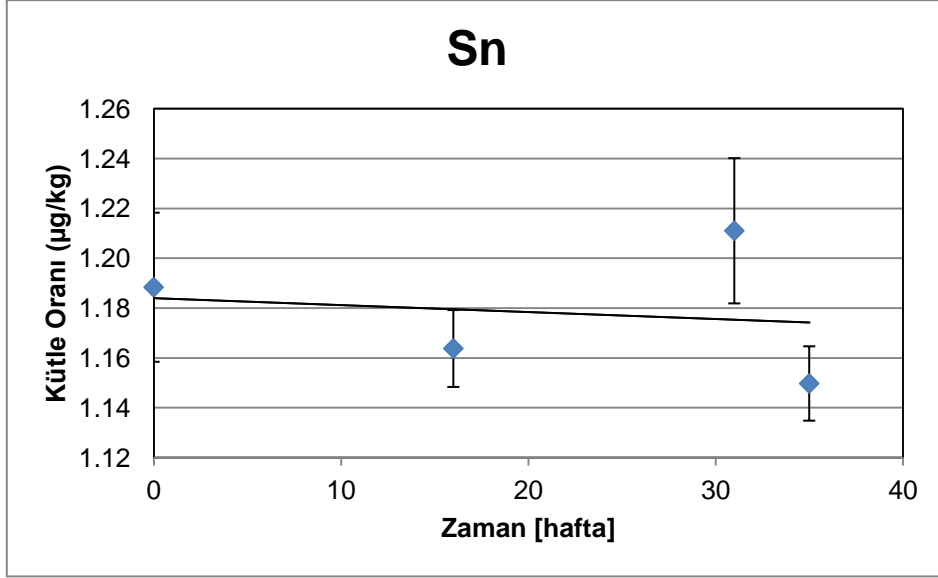




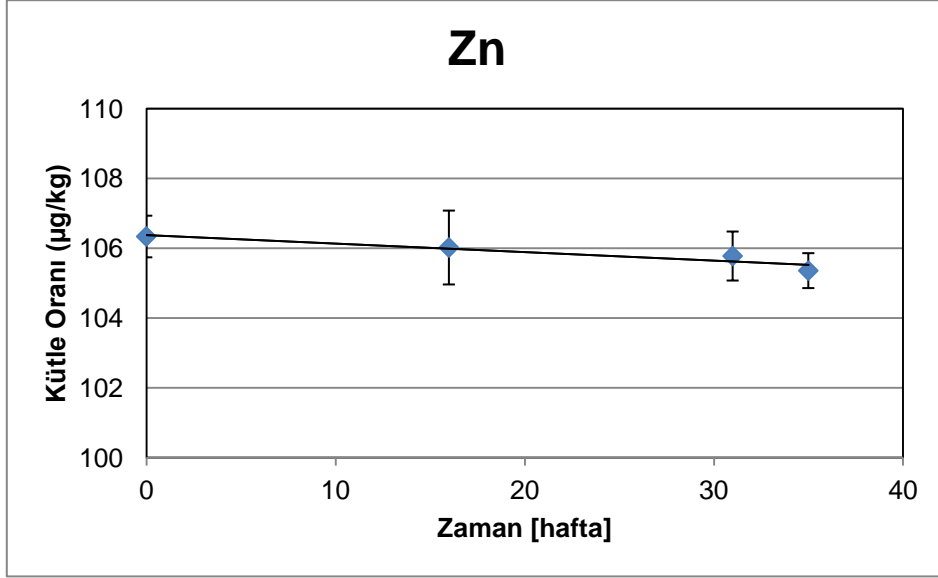












**Ek 4. Karakterizasyon Çalışmaları için Grafikler**