

Motorinde Kükürt
UME CRM 1203-1
UME CRM 1203-2

Raporu Hazırlayanlar

Murat TUNÇ
Süleyman Z. CAN
Alper İŞLEYEN

Tarih
24/08/2015


Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü (V.)

İÇİNDEKİLER

İçindekiler	2
Kısaltmalar	3
Özet	5
Giriş	6
Katılımcılar	6
Malzeme İşleme.....	7
Homojenlik	8
Kararlılık	9
Karakterizasyon	11
Özellik Değerlerinin ve Belirsizliklerinin Atanması	12
Değiştirilebilirlik (Commutability)	13
Yoğunluk.....	14
İzlenebilirlik	14
Kullanım Talimatı	14
Kaynaklar.....	14
Revizyon Tarihçesi	15
Ek 1. Homojenlik Çalışmaları için Grafikler	16
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler	17
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler.....	20

KISALTMALAR

ANOVA	Varyans Analizi
α	Anlamlılık Seviyesi
ERM	Avrupa Referans Malzemeleri
HR	Yüksek Çözünürlük
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ID	İzotop Seyreltme
ISO	Uluslar Arası Standardizasyon Organizasyonu
k	Kapsam Faktörü
KDK	Kısa Dönem Kararlılık
$MS_{between}$	Üniteler Arası Karelerin Ortalaması (ANOVA)
MS_{within}	Ünite İçi Karelerin Ortalaması (ANOVA)
NIST	Teknoloji ve Standartlar Ulusal Enstitüsü
n	Tekrar Sayısı
RSD	Bağıl Standart Sapma
s	Standart Sapma
S_{bb}	Üniteler Arası Standart Sapma (ANOVA)
$S_{bb,rel}$	Üniteler Arası Bağıl Standart Sapma
SGT	Tek Grubbs Testi
SI	Uluslararası Birimler Sistemi
SRM	Sertifikalı Referans Malzeme
s_w	Ünite İçi Standart Sapma (ANOVA)
s_{wb}	Alt Örneklerin Tüm Üniteyi Temsil Etmesi Koşuluyla Yöntemin Ünite İçi Standart Sapması
$s_{wb,rel}$	Alt Örneklerin Tüm Üniteyi Temsil Etmesi Koşuluyla Yöntemin Ünite İçi Bağıl Standart Sapması
\bar{t}	Bütün zaman noktalarının ortalaması
t_α	Çift Kuyruklu Kritik t değeri (t testi)
t_i	Her bir paralel için zaman noktası
u_{bb}	Üniteler Arası Homojenliğe Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{bb,rel}$	Üniteler Arası Homojenliğe Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
u_{bb}^*	Metot Tekrarlanabilirliği Gizlenmiş Homojenliğe Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{bb,rel}^*$	Metot Tekrarlanabilirliği Gizlenmiş Homojenliğe Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
u_{char}	Karakterizasyona Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{char,rel}$	Karakterizasyona Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik

Sayfa 4 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1203-1 1203-2
--------------	---	--

UDK	Uzun Dönem Kararlılık
u_{ts}	Uzun Dönem Kararlılığa Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{ts,rel}$	Uzun Dönem Kararlılığa Bağlı Bağlı Standart Belirsizlik
u_{sts}	Kısa Dönem Kararlılığa Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{sts,rel}$	Kısa Dönem Kararlılığa Bağlı Bağlı Standart Belirsizlik
UV	Mor Ötesi
$v_{MSwithin}$	MS_{within} serbestlik derecesi
WD-XRF	Dalgaboyu Dağılımlı X Işını Floresan Spektrometrisi

Sayfa 5 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1203-1 1203-2
--------------	---	--

ÖZET

Bu projede, motorinde kükürt tayini kalite kontrolü ve metodun geçerli kılınması çalışmalarında kullanılan sertifikalı referans malzemelerin (SRM) üretimi planlanmıştır. Bilindiği üzere havadaki SO₂ gazı asit yağmurlarına sebep olmaktadır. Bu gazın salınımındaki önemli kaynaklardan biri yakıtlardaki kükürttür. Fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan kükürt emisyonları konusundaki çevresel kaygılar kükürt içeriği ile ilgili mevzuatın oluşmasına neden olmuştur. 1993 yılında Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanan mevzuatta benzinde ve motorinde kükürt içeriği üst sınırı sırasıyla 500 mg/kg ve 2000 mg/kg olarak belirlenmiştir. 2009 yılından itibaren üst sınır değeri hem benzin hem de motorin için 10 mg/kg olarak sınırlandırılmıştır. Yakıtlardaki kükürt miktarındaki bu sınırlamalar yapılan ölçümlerin güvenilirliğinin ve kalite kontrolünün önemini arttırmıştır. Diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de bu amaca yönelik gerçekleştirilen analizlerin güvenilirliğinin sağlanması için ihtiyaç duyulan motorinde kükürt sertifikalı referans malzemesi, dünyada oldukça az sayıda metroloji enstitüsü veya benzer kuruluşlar tarafından üretilmektedir. Ulusal ve uluslararası piyasadaki bu eksikliğin giderilmesi bu projenin amacı olmuştur.

Sayfa 6 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1203-1 1203-2
--------------	---	--

GİRİŞ

Bu proje Avrupa Parlamentosu'nun 2003/17/EC numaralı yönetteliğini [1] göz önüne alarak motorinde kükürt (S) sertifikalı referans malzemelerinin üretilmesini kapsamaktadır. Üretim TÜBİTAK UME alt yapısı kullanılarak ISO Guide 34 [2] ve ISO Guide 35 [3] kılavuzlarındaki gereklilikler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Üretim için aşağıdaki çalışmaların yapılması bu projenin kapsamındadır:

- Çalışmada kullanılacak metotların belirlenmesi ve geçerli kılınması
- Malzeme işleme, homojenlik, kararlılık, değiştirilebilirlik, karakterizasyon çalışmalarının yapılması
- Sertifika ve sertifika raporunun hazırlanması

TÜBİTAK UME'nin başlıca görevleri arasında Türkiye'de yapılan ölçümleri güvence altına almak ve ülke çapında izlenebilir ölçümlerin yapılmasını sağlamak yer almaktadır. TÜBİTAK UME, ölçüm büyüklüklerini uluslararası standartlarda ve yüksek doğrulukta ölçmekte ve ülke ekonomisine yüksek oranda katkı sağlamaktadır.

Piyasada, yakıtlarda kükürt tayini için sertifikalı referans malzemeler (NIST SRM 1624d, SRM 2723b, SRM 2770, SRM 2771, ERM EF211, EF212, EF213, EF673a ve EF674a) mevcuttur. Bu tür sertifikalı referans malzemelerin kullanımıyla yakıtlardaki kükürt oranlarının tayinine yönelik ölçümler güvenilir bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Ülkemiz kullanıcı potansiyeli ve bu malzemelerin yurtdışından teminindeki güçlükler göz önüne alındığında talebin yerli kaynaklarla karşılanmasında önemli bir avantaj söz konusudur. Sertifikalı referans malzemenin Türkiye'de üretimi, bu açığın kapanması ve TÜBİTAK UME'nin altyapısının ve bilgi birikiminin kullanılması açısından önemlidir.

KATILIMCILAR

SRM'nin üretim sürecinde görev alan katılımcı laboratuvarlar ile katkıda buldukları faaliyetler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Faaliyetlerde yer alan katılımcılar

Faaliyet	Katılımcı
Numune alma ve işleme	<ul style="list-style-type: none">• TÜBİTAK UME• TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Deney Laboratuvarı
Homojenlik çalışması	<ul style="list-style-type: none">• TÜBİTAK UME• OMV POAŞ Haramidere Terminali Laboratuvarı
Kararlılık çalışması	<ul style="list-style-type: none">• TÜBİTAK UME• OMV POAŞ Haramidere Terminali Laboratuvarı
Proje yönetimi ve veri değerlendirme	<ul style="list-style-type: none">• TÜBİTAK UME

Sayfa 7 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1203-1 1203-2
--------------	---	--

Faaliyet	Katılımcı
Karakterizasyon çalışması	<ul style="list-style-type: none">TÜBİTAK UME
Değiştirilebilirlik Çalışması (Commutability)	<ul style="list-style-type: none">TÜBİTAK UMEOMV POAŞ Antalya Terminali LaboratuvarıOMV POAŞ Haramidere Terminali LaboratuvarıOMV POAŞ Trabzon Terminali LaboratuvarıOPET Petrolcülük A.Ş. Akaryakıt Laboratuvarları Marmara LaboratuvarıTÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Deney Laboratuvarı
Yoğunluk Ölçümleri	<ul style="list-style-type: none">TÜBİTAK UME

MALZEME İŞLEME

Aday referans malzeme olarak seçilen hammadde TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nden temin edilmiştir. Yaklaşık 30 mg/kg kükürt içeren 72 L ve yaklaşık 3 mg/kg kükürt içeren 180 L motorin hammaddesi 18 L'lik teneke ambalajlarda teslim alınmıştır. Her bir teneke ambalajın içerisindeki kükürt içeriği ICP-MS tekniği ile tayin edilmiş ve elde edilen değerler Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Hammaddenin kükürt içeriği

Ambalaj no	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Kükürt Kütle Kesri (mg/kg)	2,3	2,5	31,7	32,7	32,6	3,2	2,8	3,8	3,1	2,6	32,0	3,0	3,8	2,7

Kükürt içeriği belirlenen motorin, hedeflenen derişimlerde referans malzeme hazırlamak üzere 11 µm gözenekli filtre (Whatman 1001) kullanılarak vakumlu süzme aracı ile olası partiküllerden arındırılmıştır. Filtre edilen motorin hedeflenen derişimlerde (UME CRM 1203-1 için yaklaşık 8 mg/kg ve UME CRM 1203-2 için yaklaşık 14 mg/kg) olacak şekilde karıştırılmak üzere iki farklı seviyedeki motorin kaynağından gerekli miktarlarda alınarak 100 L hacminde polietilen tanka aktarılmıştır. Aktarılan motorin, homojenliğin sağlanması amacıyla en az 4 saat boyunca karıştırılmıştır.

Referans malzemenin doldurulacağı 125 mL hacimli alüminyum üniteler, dolum öncesi yıkanarak laminar hava akışlı kabin içerisinde kurutulmuştur. Yıkanan ve kurutulan alüminyum şişeler, kükürt içeriği açısından ICP-MS tekniği ile tayin edilmiştir. Motorin tankından alınan örnekler ile alüminyum şişelere doldurulan örneklerin kükürt içeriği karşılaştırılmış ve anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlara t-testi uygulanmış ve analiz sonucunda yıkanan şişelerde herhangi bir kükürt kirliliğine rastlanmamıştır.

125 mL'lik alüminyum şişeler en az 100 mL motorin içerecek şekilde UME CRM 1203-1 ve UME CRM 1203-2 için 700'er ünite olarak dolumu yapılmış ve dolum sırasına göre etiketlenmiştir. Dolumu yapılan aday referans malzemeler 4 °C sıcaklığında soğuk depoda muhafaza edilmiştir.

Sayfa 8 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1203-1 1203-2
--------------	---	--

HOMOJENLİK

Malzemede sertifikalandırılması planlanan analitin tüm ünitelerdeki homojenliğinin kontrolü amacıyla tabakalı rastgele örnekleme yöntemiyle üretilen tüm üniteleri kapsayacak şekilde, UME CRM 1203-1 ve UME CRM 1203-2 için 9'ar ünite seçilmiştir. Seçilen ünite sayısına toplam ünite sayısına bağlı olarak karar verilmiş olup bu sayı her iki aday malzeme için yaklaşık olarak toplam ünite sayısının küp kökü olarak belirlenmiştir. Toplam ünite sayısı eşit olarak gruplara bölünmüş ve her gruptan bir ünite rastgele seçilmiştir. Seçilen ünitelerde 3 paralel ölçüm yapılmıştır. Homojenlik testi ölçümleri OMV POAŞ Haramidere Terminali Laboratuvarında TS EN ISO 20884 [4] standart yöntemine göre WD-XRF tekniği ile yapılmıştır.

Örneklerin analizi tek-yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Veriler herhangi bir eğilimin ve/veya aykırı değer varlığını kontrol etmek için istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Doldurma ve ölçüm sıralamasına bağlı herhangi bir eğilim gözlemlenmemiştir.

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

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

MS_{within} : ünite içi karelerinin ortalaması

s_{wb} : alt örneklerin tüm üniteyi temsil etmesi koşuluyla yöntemin standart sapma değeri

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

$MS_{between}$: Üniteler arası karelerinin ortalaması

n : Her ünite için ölçüm sayısı

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

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

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

Homojenlikten kaynaklanan belirsizlik verileri Tablo 3'te gösterilmiştir. Homojenlik değerlendirmesinde kullanılan veriler grafikler halinde Ek 1'de verilmiştir.

Tablo 3. Homojenlik çalışması sonuçları

SRM	$S_{wb,rel}$ (%)	$S_{bb,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}^*$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)
UME CRM 1203-1	2,64	1,91	0,88	1,91
UME CRM 1203-2	2,59	0,50	0,86	0,86

KARARLILIK

Kararlılık çalışmaları, sertifikalı referans malzemenin kullanıcıya gönderilmesi sırasında (kısa dönem kararlılık) meydana gelebilecek çevresel şartların ve depolama koşullarının (uzun dönem kararlılık) laboratuvarında benzer koşullar yaratılması ile gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testi ölçümleri OMV POAŞ Haramidere Terminali Laboratuvarında TS EN ISO 20884 standart yöntemine göre WD-XRF tekniği ile yapılmıştır.

Kısa dönem kararlılık ve uzun dönem kararlılık testleri için seçilen üniteler tabakalı rastgele örnek seçimi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar 18 °C, 35 °C ve 50 °C, süreler ise 1, 2 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Her 3 sıcaklıkta da test edilecek her bir zaman aralığı için UME CRM 1203-1 ve UME CRM 1203-2 için 2'şer ünite test kabinlerine konmuştur. Kararlılık testinde referans nokta için ise 2'şer ünite örnek ayrılmış olup bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda 3 test sıcaklığından 2'şer ünite referans sıcaklığa aktarılmıştır. Dört haftalık test süresi tamamlandığında referans sıcaklığa aktarılan bütün üniteler, referans olarak kullanılacak ünitelerle birlikte aynı zamanda analiz edilmiştir.

Uzun dönem kararlılık çalışmaları için test örnekleri, 4 °C de 0, 1, 2, 3 ay süre ile bekletilmiştir.

Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları:

Değerlendirmeler 18 °C, 35 °C ve 50 °C için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Her bir noktadaki değerler, Grubbs testi uygulanarak %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde aykırı değerler açısından incelenmiştir. Her bir zaman noktası için hesaplanan değerlerin zamana karşı grafiği çizilmiş ve zamana karşı derişim değerlerinde herhangi anlamlı bir değişim olup olmadığının belirlenmesi için değişkenler arasındaki ilişki analiz edilmiştir (regression analysis). Hesaplanan eğimler, anlamlılık açısından *t*-test kullanılarak test edilmiştir. 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.

Test zamanına karşı çizilen derişim verilerinden aralarındaki uyumun varlığına ilişkin değerlendirme için uyum çizgisi çizilmiştir. Çizilen eğim çizgileri için uygulanan *t*-test sonucunda, hiçbir eğimin sıfırdan farklı olmadığı tespit edilmiştir. 18 °C, 35 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen kısa dönem kararlılık çalışmalarının veri değerlendirme sonuçları Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Kısa dönem kararlılık testleri sonuçları

Parametre		UME CRM 1203-1	UME CRM 1203-2
Grafiğin eğimi %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	18 °C	Hayır	Hayır
	35 °C	Hayır	Hayır
	50 °C	Hayır	Hayır
Aykırı Değer*		-	-

*SGT: Tek Grubbs Testi

Yapılan değerlendirme sonucunda, üretilen sertifikalı referans malzemenin 4 hafta süre ile 18 °C, 35 °C ve 50 °C'de kararlı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, örneklerin sıcaklığın 50 °C'yi ve sürenin 4 haftayı geçmemesi koşulu ile son kullanıcıya herhangi bir soğutma uygulaması yapmadan ulaştırılabilir olduğu kararına varılmıştır. Kısa dönem kararlılık çalışmalarında elde edilen belirsizlik değerleri Tablo 5'de verilmiştir. Kısa dönem kararlılık testlerinden elde edilen belirsizlik değerleri, uzun dönem kararlılık testlerinden elde edilen belirsizlik değerleri ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek düzeydedir.

Tablo 5. UME CRM 1203 Kısa Dönem Kararlılık Belirsizlik Değerleri

Kısa Dönem Kararlılık Belirsizlik Değerleri	UME CRM 1203-1			UME CRM 1203-2		
	18 °C	35 °C	50°C	18 °C	35 °C	50°C
$u_{sts,rel}$ (%)	0,38	0,33	0,13	0,69	0,47	0,72

Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları:

Üretilen SRM'nin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenir. Bu ölçümler, 0, 1, 2 ve 3 ay süre ile UME CRM 1203-1 ve UME CRM 1203-2 için 2'şer adet (1 asil, 1 yedek toplamda 16 adet) ünite 4 °C'de tutulmuş ve belirlenen süre sonunda kükürt tayinleri yapılmıştır.

Her bir zaman noktasında bulunan değerlerin ortalaması Ek 3'te verilmiştir. Her bir noktaya ait hata çizgileri, bulunan değerlerin standart sapması olarak verilmiştir.

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_{Its} , şu şekilde hesaplanır:

$$u_{Its} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum(t_i - \bar{t})^2}} \times t \quad (4)$$

Burada

RSD : Kararlılık çalışmasında elde edilen bütün sonuçların bağıl standart sapması

Sayfa 11 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1203-1 1203-2
---------------	---	--

- t_i : Her bir paralel için zaman noktası
 \bar{t} : Bütün zaman noktalarının ortalaması
 t : 4 °C'de önerilen raf ömrü

Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan ve atanmış değer belirsizliğine katkısı, u_{its} 4 °C'de 12 ay için hesaplanmıştır. Bu, sertifika değerinin belirsizlik bütçesine katkı yapan 3 parametreden biridir. Sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir. Grafikler Ek 3'te verilmiştir.

Tablo 6. 12 ay raf ömrü için uzun dönem kararlılık testi sonuçları

SRM	UME CRM 1203-1	UME CRM 1203-2
4 °C'de zamana karşı hesaplanan derişim değerleri ile çizilen grafiğın eğimi anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	Hayır	Hayır
4 °C'de 12 aylık raf ömrü için $u_{its,rel}$ (%)	3,95	3,92

* Veriler %95 güvenilirlik seviyesinde değerlendirilmiştir.

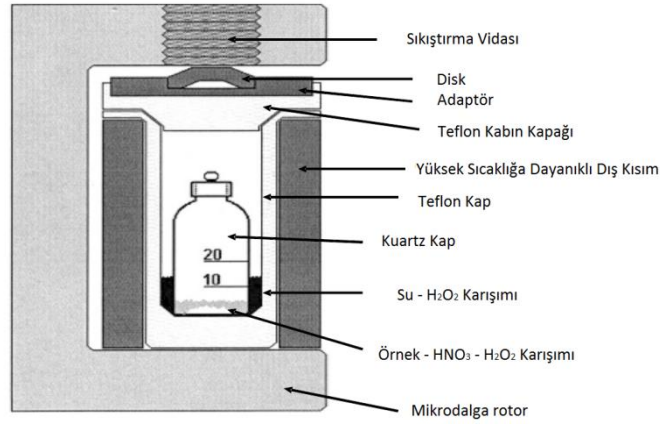
Elde edilen sonuçlara göre malzemenin depolama sıcaklığı 4 °C olarak belirlenmiştir. Buna ek olarak belirlenen raf ömrünün sonrasındaki kararlılığı güvence altına almak için düzenli sertifikasyon sonrası izleme ölçümleri yapılarak belli dönemlerde tekrar değerlendirmeler yapılacaktır.

KARAKTERİZASYON

ISO Guide 34 rehberine göre karakterizasyon ve değer atama çeşitli yollardan yapılabilir. Bu projede malzemenin karakterizasyonu potansiyel primer metot olan ID-ICP-MS ile yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmasından kaynaklanan belirsizlik, u_{char} sertifika değerini hesaplarken dikkate alınmıştır. Karakterizasyon belirsizliği, u_{char} , ID-ICP-MS yöntemi ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen verilerden GUM Workbench yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

ID-ICP-MS yönteminde kalibrasyon standardı olarak NIST SRM 3154 ve izotopça zenginleştirilmiş standart olarak IRMM 646 SRM'leri kullanılmıştır. Yaklaşık 0,2 g motorin örneği ile karıştırılan izotopça zenginleştirilmiş standart kapalı sistem mikrodalga yakma ünitesinde (Milestone Ethos Plus) Şekil 1'deki düzenek ile çözünürleştirilmiştir. Çözünürleştirme işleminden sonra saf su ile seyreltilen örneklerin izotop oranı ($^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$) ölçümleri HR-ICP-MS (Thermo Element 2) cihazında orta çözünürlük (medium resolution) modunda yapılmıştır.



Şekil 1. Motorin örneklerinin mikrodalga yakma ünitesinde çözünürleştirilmesi

Motorinde kükürt tayini metot geçerli kılma (validasyon) çalışmalarında NIST SRM 2723b ve ERM-EF674a matris SRM'leri kullanılmıştır ve elde edilen geri kazanım değerleri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Metodun geçerli kılınması (validasyon) çalışmasında elde edilen geri kazanım sonuçları

Matriks SRM	Sertifika Değeri ve Belirsizliği (mg/kg)	Tekrar 1 (mg/kg)	Tekrar 2 (mg/kg)	Tekrar 3 (mg/kg)	Tekrar 4 (mg/kg)	Tekrar 5 (mg/kg)	Tekrar 6 (mg/kg)	Tekrar 7 (mg/kg)	Ortalama (mg/kg)	Geri Kazanım (%)	RSD (%)
ERM-EF674a	11,0 ± 0,9	10,86	11,13	10,75	10,67	10,71	10,75	10,87	10,82	98,4	1,4
NIST 2723b	9,06 ± 0,25	8,92	8,81	8,75	8,59	8,87	8,79	8,87	8,8	97,1	1,2

ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

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:

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2} \quad (5)$$

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 8'de, her bir parametrenin sertifika değeri üzerindeki belirsizliğe yapmış olduğu yüzde katkısı ise Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 8. Sertifika değerleri ve belirsizlikleri

SRM	Kükürt Derişimi (mg/kg)	U_{CRM} (mg/kg) $k = 2$	$u_{char,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$U_{CRM,rel}$ (%) $k = 2$
UME CRM 1203-1	8,7	0,8	1,1	1,91	3,95	9,05
UME CRM 1203-2	14,5	1,2	0,97	0,86	3,92	8,26

Tablo 9. U_{CRM} değerini oluşturan her bir parametrenin değere yüzde katkısı

SRM	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)
UME CRM 1203-1	27,4	56,8	15,8
UME CRM 1203-2	15,0	68,2	16,9

DEĞİŞTİRİLEBİLİRLİK

Değıştirilebilirlik (commutability) çalışmasının amacı referans malzemelerin sertifikalandırılan özelliğinin metottan bağımsız olduğunun gösterilmesidir. Bu amaçla ID-ICP-MS yöntemiyle elde edilen değerler, Mayıs 2015’de TÜBİTAK UME tarafından düzenlenen motorin yeterlilik testinde laboratuvarlarda rutin olarak kullanılan UV-Floresans ve WD-XRF metotlarından elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Tablo 10’da gösterilen karşılaştırma sonucunda farklı metotlar ve laboratuvarlarca elde edilen değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 10. Değıştirilebilirlik (Commutability) çalışması sonuçları

Lab.	UME CRM 1203-1 Kükürt (mg/kg)	UME CRM 1203-2 Kükürt (mg/kg)	Kullanılan Metot
1	8,7	14,5	ID-ICP-MS
2	7,9	14,0	EN ISO 20846 (UV-Fluorescence)
3	8,0	13,9	EN ISO 20846 (WD-XRF)
4	7,9	13,4	EN ISO 20846 (WD-XRF)
5	9,1	14,6	EN ISO 20846 (UV-Fluorescence)
6	8,1	13,8	EN ISO 20846 (WD-XRF)

Sayfa 14 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1203-1 1203-2
---------------	---	--

YOĞUNLUK

Yoğunluk ölçümleri TÜBİTAK UME'de ISO 12185 [5] standardına göre (20 ± 1) °C'de yapılmıştır. Tablo 11'de gösterilen ürünün yoğunluğuna ait bilgiler referans malzemenin sertifikasında bilgilendirme amaçlı değer olarak verilmiştir.

Tablo 11. Yoğunluk ölçümü sonuçları

SRM	Yoğunluk (kg/m ³)	Belirsizlik (k=2) (kg/m ³)
UME CRM 1203-1	821,65	0,05
UME CRM 1203-2	822,81	0,05

İZLENEBİLİRLİK

Üretilen sertifikalı referans malzemelerin atanmış değerlerinin metrolojik izlenebilirliği NIST SRM 3154 kullanılarak sağlanmıştır. ID-ICP-MS yöntemiyle yapılan karakterizasyon çalışmalarında kullanılan tüm çözeltiler gravimetrik olarak hazırlanmıştır. Motorinde kükürt tayini metot geçerli kılma (validasyon) çalışmalarında NIST SRM 2723b ve ERM-EF674a matris SRM'leri kullanılmıştır. Tartım işlemlerinde kullanılan terazilerin kontrolü her kullanım öncesinde TÜBİTAK UME'ye izlenebilir uygun kütle seti ağırlıkları ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm belirsizliği hesaplamaları, ID-ICP-MS yöntemi ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen verilerden GUM Workbench yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

KULLANIM TALİMATI

Saklama koşulları

Malzeme +2 °C – +8 °C sıcaklık aralığında saklanmalıdır. Ünite açılmadan önce ünitenin üst kısmında yoğunlaşma ile oluşabilecek etkileri ortadan kaldırmak için çalkalanmalıdır.

En az örnek alım miktarı

Karakterizasyon çalışmasında 0,25 mL örnek ile çalışılmış, ünite içi ve üniteler arası ölçümlerde homojenlik ile ilgili bir sorun gözlenmemiştir.

Güvenlik uyarıları

Normal laboratuvar önlemleri uygulanır. Malzemelerin mevcut olan güvenlik kurallarına göre kullanımı ve atılması önemle tavsiye edilir. Malzemeler ile çalışırken çeker ocak ve/veya uygun maske kullanımı gibi koruyucu önlemlerin alınması gerekmektedir. Yanıcı parlayıcı malzemelere yönelik önlemler bu malzemeler için de geçerlidir. Lütfen kullanımdan önce Malzeme Güvenlik Belgesine bakınız.

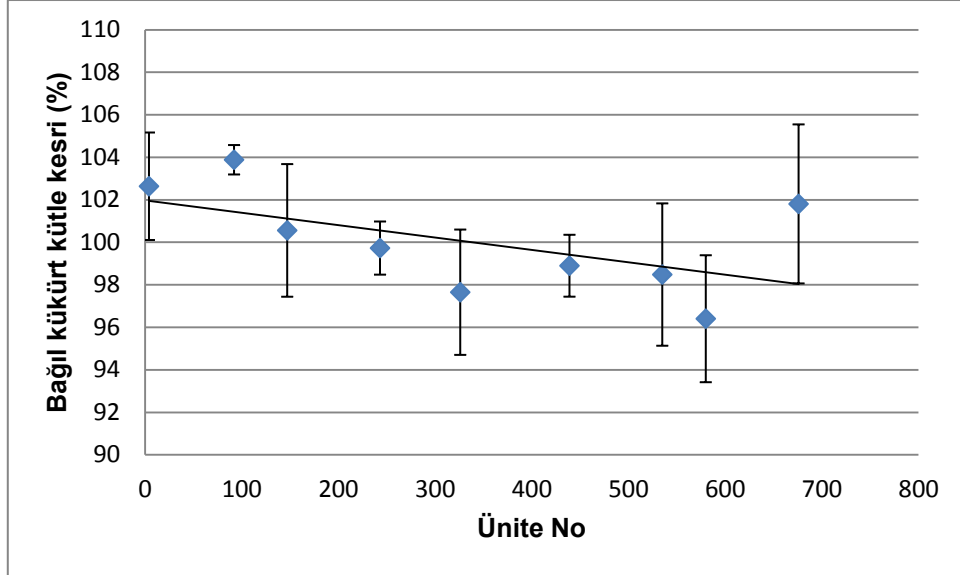
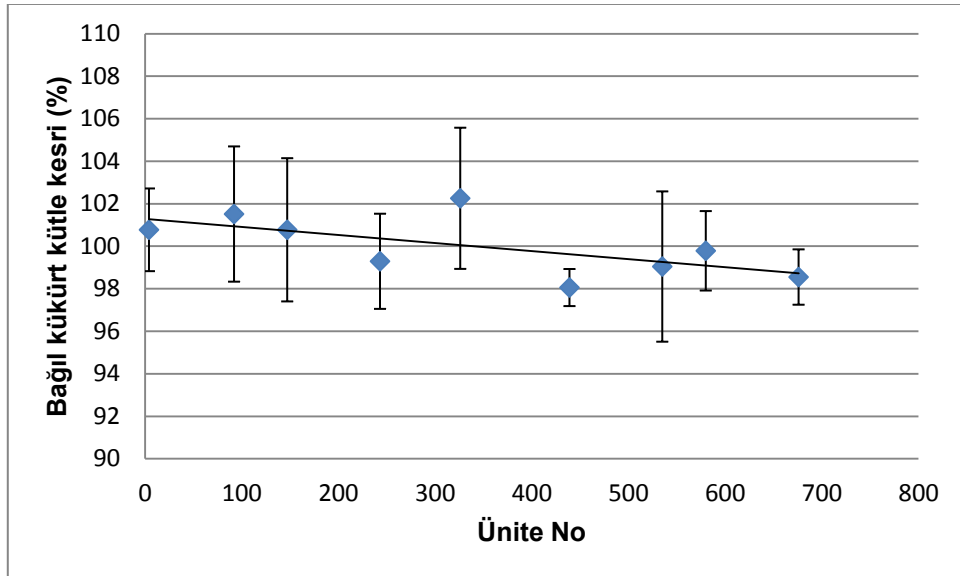
Sayfa 15 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1203-1 1203-2
---------------	---	--

KAYNAKLAR

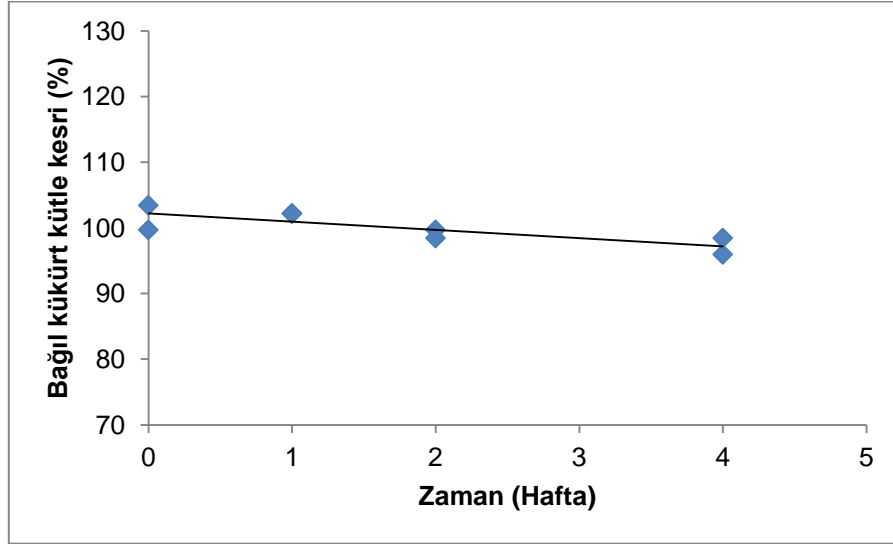
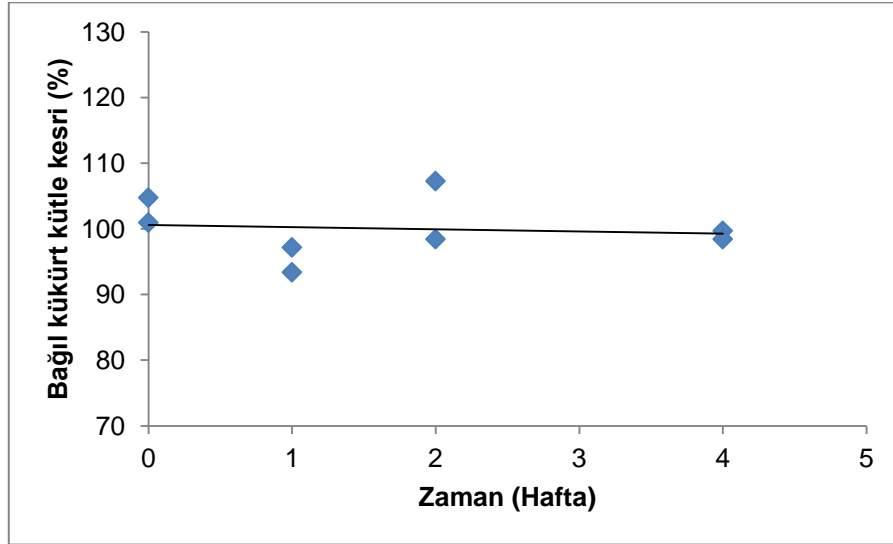
- [1] Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the European Council.
- [2] International Organization for Standardization, ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, ISO, Geneva (2009).
- [3] International Organization for Standardization, ISO Guide 35, Reference materials – General and statistical principles for certification, ISO, Geneva (2006).
- [4] TS EN ISO 20884 Petroleum products – Determination of sulphur content of automotive fuels – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.
- [5] TS EN ISO 12185 Crude petroleum and petroleum products – Determination of density – Oscillating U-tube method, (1996).

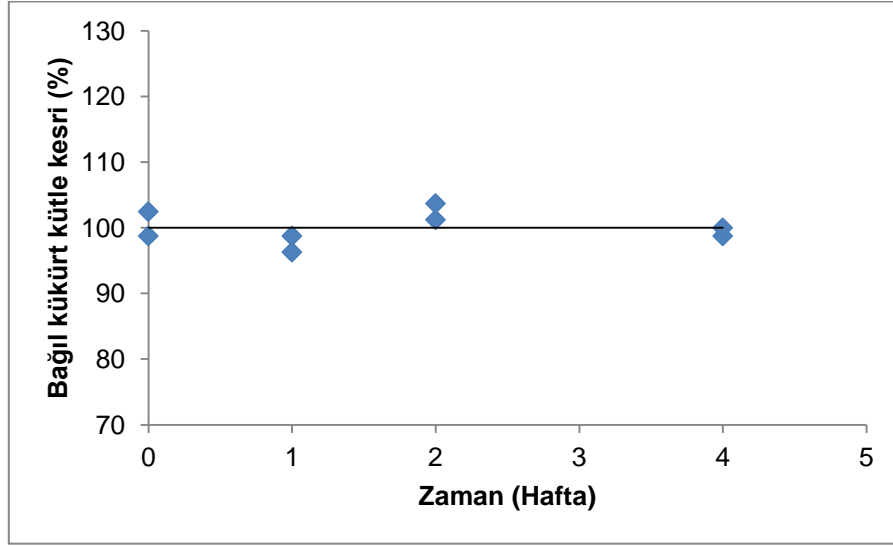
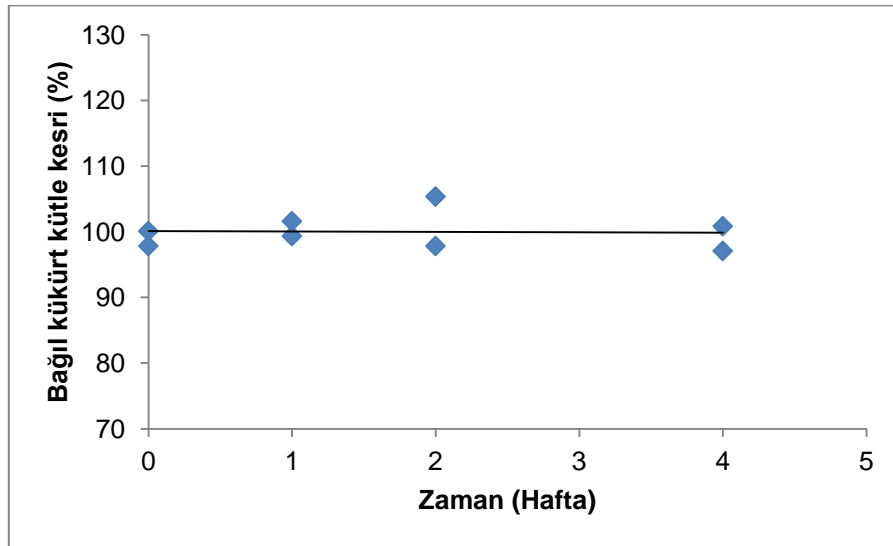
REVİZYON TARİHÇESİ

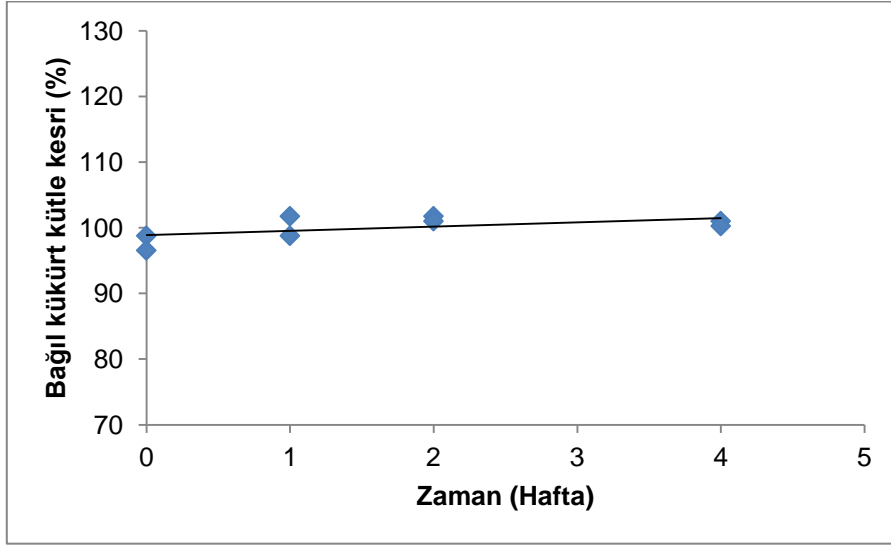
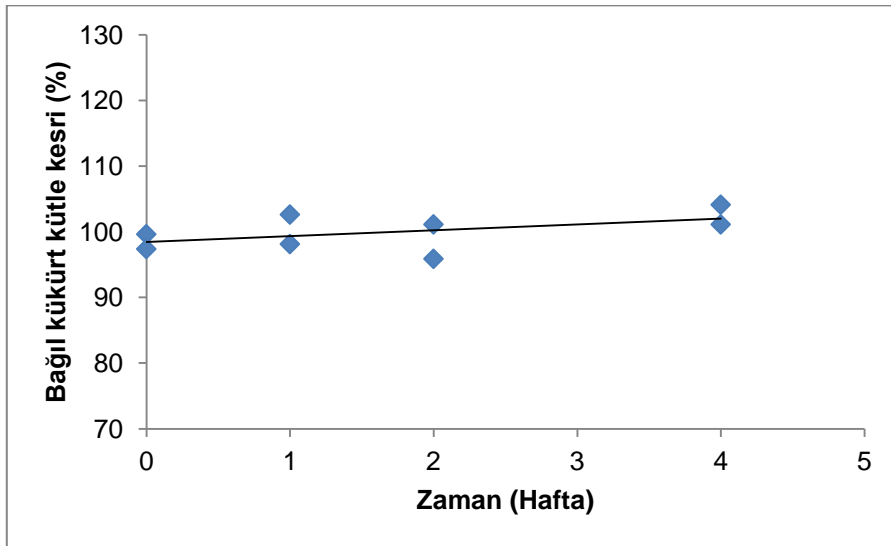
Tarih	Açıklama
24.08.2015	İlk yayın.

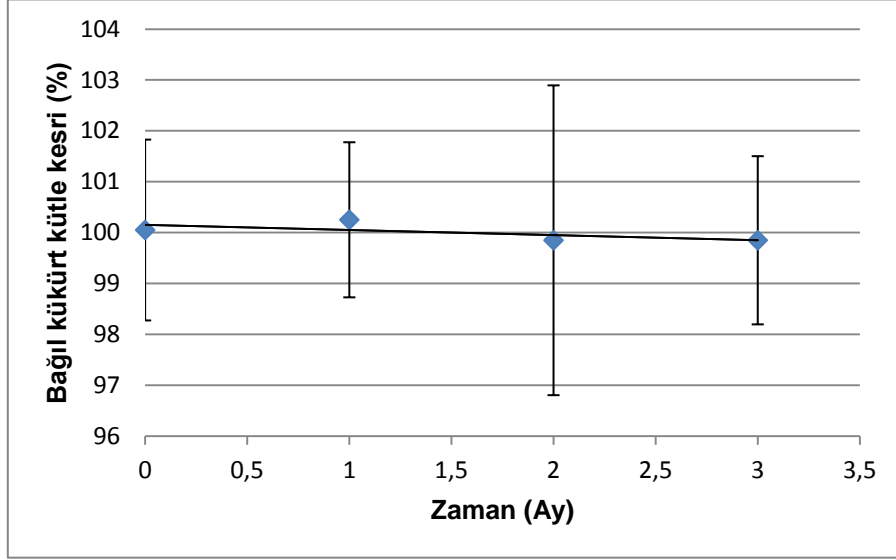
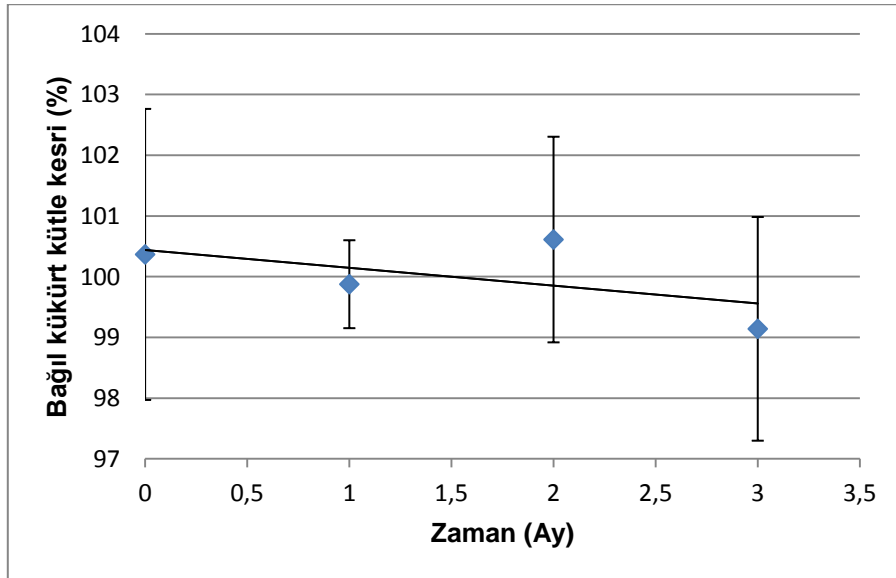
Ek 1. Homojenlik Çalışmaları için Grafikler**Şekil 2. UME CRM 1203-1 Homojenlik****Şekil 3. UME CRM 1203-2 Homojenlik**

Not: Şekil 2 ve 3'teki hata çubukları 3 tekrarlı yapılan ölçümlerin standart sapmasını göstermektedir.

Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler**Şekil 4. UME CRM 1203-1 KDK 18 °C****Şekil 5. UME CRM 1203-1 KDK 35 °C**

**Şekil 6.** UME CRM 1203-1 KDK 50 °C**Şekil 7.** UME CRM 1203-2 KDK 18 °C

**Şekil 8.** UME CRM 1203-2 KDK 35 °C**Şekil 9.** UME CRM 1203-2 KDK 50 °C

Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler**Şekil 10. UME CRM 1203-1 UDK 4 °C****Şekil 11. UME CRM 1203-2 UDK 4 °C**

Not: Şekil 10 ve 11'deki hata çubukları 6 tekrarlı yapılan ölçümlerin standart sapmasını göstermektedir.