

ATIK SUDA ELEMENTLER
UME CRM 1204

Raporu Hazırlayanlar

Betül ARI
Doç. Dr. Oktay CANKUR
Dr. F. Gonca COŞKUN
Dr. Süleyman CAN
Murat TUNÇ

Tarih
12/08/2016



Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İçindekiler	2
Kısaltmalar	3
Semboller	4
Özet.....	5
Giriş.....	6
Katılımcılar	6
Malzeme İşleme	7
Homojenlik.....	8
Kararlılık	12
Kısa Dönem Kararlılık Çalışması	12
Uzun Dönem Kararlılık Çalışması.....	14
Karakterizasyon.....	15
Özellik Değerlerinin Ve Belirsizliklerinin Atanması	17
Bilgilendirme Amaçlı Verilen Değerler.....	18
İzlenebilirlik.....	19
Kullanım Talimatı.....	20
Kaynaklar	20
Revizyon Tarihiçesi	20
Ek 1. Homojenlik Çalışmasına Ait Veriler.....	21
Ek 2 Homojenlik Çalışmaları İçin Grafikler	26
Ek 3. Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri.....	35
Ek 4. Uzun Dönem Kararlılık Grafikleri	41
Ek 5. Karakterizasyon Çalışmasına Ait Veriler	44

KISALTMALAR

ANOVA	Varyans analizi
ERM	European Reference Materials marka ismi
GF-AAS	Grafit Fırın Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
GUM	Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması Klavuzu
HR	Yüksek Çözünürlük
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
IDMS	İzotop Seyreltme Kütle Spektrometrisi
IRMM	Referans Malzemeler ve Ölçümler Enstitüsü (Belçika)
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
NIST	Teknoloji ve Standartlar Ulusal Enstitüsü (Amerika Birleşik Devletleri)
PTFE	Politetrafloretillen
PFA	Perfloroalkoksi
PVDF	Polivinilidenflorit
SGT	Tek Yönlü Grubbs Testi
SI	Uluslararası Birimler Sistemi
SRM	Sertifikalı Referans Malzeme

SEMBOLLER

k	Kapsam Faktörü
$MS_{between}$	Üniteler Arası Karelerin Ortalaması (ANOVA)
MS_{within}	Ünite İçi Karelerin Ortalaması (ANOVA)
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
S_{wb}	Ünite İçi Standart Sapma (ANOVA)
$S_{wb,rel}$	Ünite İçi Bağıl Standart Sapma
U_{bb}	Üniteler Arası Homojenliğe Bağlı Standart Belirsizlik
$U_{bb,rel}$	Üniteler Arası Homojenliğe Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
U^*_{bb}	Metot Tekrarlanabilirliğince Gizlenmiş Homojenliğe Bağlı Standart Belirsizlik
$U^*_{bb,rel}$	Metot Tekrarlanabilirliğince Gizlenmiş Homojenliğe Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
U_{char}	Karakterizasyona Bağlı Standart Belirsizlik
$U_{char,rel}$	Karakterizasyona Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
U_{CRM}	Sertifika Değeri Üzerindeki Genişletilmiş Belirsizlik
$U_{CRM,rel}$	Sertifika Değeri Üzerindeki Bağıl Genişletilmiş Belirsizlik
U_{Its}	Uzun Dönem Kararlılığa Bağlı Standart Belirsizlik
$U_{Its,rel}$	Uzun Dönem Kararlılığa Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
U_{sts}	Kısa Dönem Kararlılığa Bağlı Standart Belirsizlik
$U_{sts,rel}$	Kısa Dönem Kararlılığa Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
$V_{MS_{within}}$	MS_{within} serbestlik derecesi

Sayfa 5 / 49	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1204
--------------	---	-------------------------------

ÖZET

Bu rapor atık suda Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Tl, V ve Zn'nin toplam derişim değerleri açısından sertifikalandırılmasının hedeflendiği UME CRM 1204 sertifikalı referans malzemesinin üretim sürecini içermektedir. Bu malzeme ISO Guide 34:2009 [1] rehberinin gerekliliklerine göre üretilmiştir. Başlangıç hammaddesi Kocaeli Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'ndeki atık su arıtma tesisinin deşarj su havuzundan temin edilmiştir. Alınan su asitlendirilip filtrelendirildikten sonra eklenmesine ihtiyaç duyulan elementler eklenerek homojenleştirme işlemisınrasında 100 mL'lik HDPE şişelere doldurulmuştur. Tüm üniteler ⁶⁰Co kaynağı altında 25 kGy γ-radyasyonu ile steril hale getirilmiştir.

Üniteler arası homojenlik ve kararlılık testleri ISO Guide 35:2006 [2] rehberine göre gerçekleştirilmiş olup, karakterizasyon çalışması ise ISO Guide 34 rehberinde belirtilmiş olan bir veya daha fazla bağımsız referans metotların tek veya daha fazla laboratuvarca uygulanarak veya potansiyel birincil seviye metot olarak kabul görmüş olan ID-ICP-MS metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertifikalandırma sürecindeki tüm ölçümler TÜBİTAK UME laboratuvarlarında geliştirilen metotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sertifika değerleri ilgili rehberlerin gereklilikleri yerine getirilerek ve aynı zamanda ölçüm belirsizliği rehberine (GUM) göre hesaplanmıştır [3].

UME CRM 1204 atık su malzemesi, metot geliştirme, geçerli kılma ve kalite kontrol ölçümlerinde hem rutin analiz hem de araştırma laboratuvarlarınca kullanılabilir. Bunun yanı sıra laboratuvarlarca kalite kontrol grafiklerinin oluşturulmasında da kullanılabilir.

GİRİŞ

Yeraltı ve yüzey sularının korunmasının ve su kirliliğinin önlenmesini sürdürülebilir kılma hedeflerini gerçekleştirebilmek üzere ülkelerin uyguladıkları su kirliliği yönetmelikleri doğrultusunda, atık su deşarjlarının kontrol altında tutulması büyük önem taşımaktadır. Avrupa Birliğinin 91/271/EEC sayılı yönergesi [4] ve bu yönergeyle ilişkili olarak yürürlükte olan 2013/39/EU [5] yönergesi gereği kentsel atık suların deşarjında bazı limitler getirilmiştir. Ülkemizde de, Çevre ve Orman Bakanlığı'nca 31.12.2004 tarihli ve 25687 numaralı Resmi Gazetede [6] yayınlanmış olan yöneltmelikle ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının kirlenmesinin önlenmesi ve sürdürülebilmesi amaçlı çeşitli endüstriyel sanayilere özgü deşarj öncesi atık su deşarjlarına sınırlamalar getirilmiştir.

Sertifikalı referans malzemelerde (SRM) de sertifikalandırılan kimyasal özellikler, üzerinde uzlaşmış doğru bilimsel yöntemler ile tespit edilir ve yayınlanır. Kimyasal ölçümlerde özellikle matriks etkisi beklenen örneklerin analizi sırasında cihaz kalibrasyonunda kullanılan saf referans malzemelerin yanı sıra metodun geçerli kılınması sırasında SRM kullanılması ölçüm güvenilirliğinin sağlanması için en önemli araçlardandır. Bu amaçla kullanıcının doğru SRM seçiminin yanı sıra seçilen SRM'nin doğru kullanımı da oldukça önemlidir.

UME CRM 1204 üretimi ve sertifikalandırması TÜBİTAK UME alt yapısı kullanılarak ISO Guide 34 ve ISO Guide 35 rehberlerinde belirtilen gerekliliklere uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm elementler için hedef derişim seviyeleri laboratuvarların gereksinimleri ve piyasada benzer özelliklerde sertifikalı referans malzemelerin bulunmaması göz önüne alınarak belirlenmiştir. Bu SRM, özellikle kanunlar/yönetmelikler çerçevesinde zorunlu izleme yapan laboratuvarlar ve araştırma laboratuvarları tarafından metod geliştirme, metod geçerli kılma ve kalite kontrol aracı olarak kullanılması amaçlı üretilmiştir.

KATILIMCILAR

Numune alma, işleme (sterilizasyon işlemi hariç), homojenlik, kararlılık ve karakterizasyon ölçümleri ve diğer ölçümlerin tamamı TÜBİTAK UME uzmanları tarafından mevcut kurum altyapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Projede yer alan kurumlar ve iş tanımları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Projede yer alan kurumlar ve iş tanımları

Katılımcı	İş Tanımı
TÜBİTAK UME TÜBİTAK Gebze Yerleşkesi, Barış Mahallesi Dr. Zeki Acar Cad. No.1, 41470, Gebze, Kocaeli, Türkiye	Proje Yönetimi, Malzeme İşleme ve Sertifikalandırma
GAMMA PAK Sterilizasyon Sanayi ve Ticaret A.Ş. Organize Sanayi Bölgesi Gazi Osman Paşa Mahallesi 2. Cad. No. 6, 59500, Çerkezköy, Tekirdağ, Türkiye	Malzeme İşleme (Sterilizasyon)

Sayfa 7 / 49	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1204
--------------	---	-------------------------------

MALZEME İŞLEME

Aday referans malzeme olarak seçilen numunenin kaynağı Kocaeli Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan evsel ve endüstriyel atık su arıtma tesisidir. Bu atık su arıtma tesisi konumu itibarıyla evsel atıklara ek olarak endüstriyel kaynaklı atık suların toplandığı ve arıtıldığı bir tesis olarak çalışmaktadır. Toplanan suyun endüstriyel atık su oranının yaklaşık %45 olduğu bildirilmiştir. Numune alma işlemi TÜBİTAK UME araştırmacıları ve arıtma tesisi personeli tarafından birlikte yapılmıştır.

Kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulmuş ve bekleme havuzuna alınmış olan su, dalgıç pompa aracılığı ile ön temizleme işleminden geçirilmiş 3 adet 25 litrelik polipropilen (PP) bidona doğrudan alınmıştır. Bidonlara alınan su örnekleri %65'lik nitrik asitle (Merck EMSURE®) asit derişimi %2'ye (v/v) karşılık gelecek şekilde asitlendirilendirilerek bir sonraki işleme kadar +4 °C'de karanlıkta bekletilmiştir. Ön bekleme işleminden sonra su örnekleri 114 litrelik HDPE tank içerisinde birleştirilerek olası çökelmelerin tamamlanması ve askıda kalan katı maddelerin çökmesi için +4 °C'de karanlıkta beklemeye bırakılmıştır. Kısmen katı maddelerin çöktüğü gözlemlenen su öncelikle kaba filtre kağıdı kullanılarak süzölmüş ve çökme sürecinin tamamlanması için +4 °C'de karanlıkta 1 aylık daha bekletilme sürecine tabi tutulmuştur. Bu süreç sonrasında su sırasıyla 5 µm (PN 12121, Filling Machine Capsules, Pall Corporation), 3 µm (PN 12116, Plated capsules with Versapor, Pall Corporation) ve 0,8/0,45 µm (PN 12992, AcroPack™ 1000, Supor® Membrane, Pall Corporation) filtrelerden süzölerek çökme sürecinin tamamlandığından emin olmak için tekrar +4 °C'lik depoya konarak karanlıkta 10 gün daha beklemeye alınmıştır. Bu sürecin sonrasında hedef elementlerin eklenmesi işlemi gerçekleştirilerek homojenleştirme işlemine geçilmiştir. Homojenleştirme için kullanılan ve örnekle temas eden bütün yüzeyler (tanklar, PTFE/PVC borular ve hava asit pompası (PVDF)) daha önceden laboratuvarında hazırlanmış olan ~ %20 (v/v) derişik nitrik asitle (Merck EMSURE ISO) yıkanmış olup devamında deiyonize suyla (Milli-Q, 18,2 MΩ·cm⁻¹) çalkalanmıştır.

Ekleme ve homojenleştirme işlemi gerçekleştirildikten sonra hedef elementlerin eklenmesi sonucu oluşabilecek çökme olasılıkları göz önüne alınarak atık su +4 °C'de karanlıkta 2 gün bekletilmiştir. Gözle görülür bir çökmenin olmadığından görülmesinden sonra, tüm malzeme bakteriyel tutunmayı da sağlayan 0,8/0,2 µm (Pall Corp, Supor® Membrane, AcroPack™ 1000, PN 12992,) filtre ile 114 litrelik diğer tanka pompalanarak süzölmüştür.

Örneklerin şişelenmesi düşük parçacık içeriğine sahip (0,3 µm'dan büyük ortalama parçacık sayısı <30 parçacık/mL) 125 mL'lik Nalgene® (Thermo Scientific) HDPE şişelere yapılmıştır. Her bir 12 şişelik koliden rastgele 1 şişe örnek olarak alınmış ve toplamda 59 adet şişe hiçbir yıkama işlemi yapılmadan 20 hedef element kirliliği test etmek amaçlı analize tabi tutulmuştur. Şişe hacminin tamamı %2 (v/v) ultrasaf HNO₃ ile doldurularak 2 gün beklemeye bırakılmış, ardından çözeltilerin analizleri HR-ICP-MS (Thermo Finnigan, Element 2, Bremen, Almanya) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, şişelerden kaynaklanabilecek kirlenmenin çok düşük olduğunu ve aday referans malzemenin herhangi bir şekilde kirlenmesine neden olmayacağını göstermiştir. Bu işlem sonrasında kullanılacak tüm şişeler ISO 6 Sınıfı temiz odada sadece ultra saf (ELGA PureLab, 18,2 MΩ·cm⁻¹) su ile çalkalanıp doldurularak 2 gün süreyle bekletilmiş ve daha sonrasında boşaltılarak temizlenmiş ve dikey hava akışlı tezgahlarda (ISO 4 Sınıfı) kurutulmuştur.

Hedef seviyeler yürürlükte olan yönetmelikler ve Türk Standartları dikkate alınarak belirlenmiştir. Malzemedeki orjinal derişim değerlerinin ve dolayısı ile hedef derişimlere ulaşmak için ihtiyaç duyulan ekleme miktarlarının tespiti için malzeme içindeki elementlerin tayini yapılmıştır. Elde edilen

değerler, hedef değerler ile birlikte Tablo 2 'de verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere Al, Fe ve Mn dışındaki elementlerin tamamı için bulunan değerler hedef değerlerin çok altında kalmıştır. Bu elementlerin derişimlerini arttırmak için High Purity® ve NIST tek element kalibrasyon standartları kullanılarak eklemeler yapılmıştır. Ekleme işlemleri 0,8/0,45 µm filtreleme işleminden sonra yapılmış ve sonrasında 0,8/0,2 µm filtre kullanılarak filtrelenmiştir. Ardından PVDF hava/asit pompası ile 6 saat boyunca homojenleştirme yapılmıştır.

Tablo 2 . Atık sudaki elementlerin doğal ve hedef derişimleri

Analit	Doğal Seviye, µg/L	Hedef Değerler, µg/L
Al	370	DS*
As	< LOD	60
B	380	1500
Cd	4	100
Co	7	410
Cr	33	225
Cu	< LOD	325
Fe	2020	DS*
Hg	< LOD	45
Mn	380	DS*
Mo	0	85
Ni	24	175
P	480	815
Pb	6	150
Sb	7	125
Tl	< LOD	150
V	6	185
Zn	210	450

DS: Doğal Seviyeler

Homojenleştirme işleminden sonra örnek her bir şişede (100 ± 5) mL olacak şekilde 554 adet 125 mL'lik HDPE şişeye (Nalgene®) doldurulmuş ve dolun sırasına göre etiketlenmiştir.

Dolumu tamamlanan şişeler ⁶⁰Co γ-radyasyonu ile minimum 25 kGy doza maruz bırakılarak sterilize edilmiştir. Radyasyon şişelerde beklenen renk değişimine (beyaz renkten hafif sarı renge) sebep olmuştur. Bu aşamadan sonra şişeler +4 °C'de karanlıkta depolanmak üzere sıcaklık kontrollü soğuk odaya kaldırılmıştır.

HOMOJENLİK

Üniteler arası homojelik çalışması, sertifikalandırılacak element derişimlerinin belli bir güven aralığı içinde tüm ünitelerde belirlenen belirsizlik değerleri içerisinde geçerli olduğunu değerlendirmek amaçlı yapılır. Üretim tamamını temsil edilecek sayıda örnek ile üniteler arası homojenlik çalışması gerçekleştirilir. ISO Guide 34 rehberinde, üretilecek referans malzemenin tamamının temsil edilebileceği sayı olarak 10 üniteden az olmamak koşuluyla üretim sayısının yaklaşık olarak kök kökü kadar ünite ile sağlanabileceği belirtilmektedir. Bu projede üniteler arası homojenlik çalışması için yedekleriyle beraber 20 ünite (Asil Ünite No; 3, 81,125, 193, 234, 295, 338, 414, 462, 516) tabakalı rastgele numune seçimine göre ayrılmıştır. Homojenlik analizleri tüm elementler için her bir üniteden üç alt örneğin ölçümü ile tekrarlanabilirlik koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde geçerli kılınmış metotlar kullanılmış olup, analitik ölçüm sırasında ve dolun sırasındaki olası eğilimleri ortaya çıkarmak için karışık (rastgele) olarak cihaza sunulmuştur. Sertifikalı referans malzeme örnekleri ve kör örnekler de aynı dizin içinde analiz edilmiştir. Tüm ölçümler HR-ICP-MS cihazı ile yapılmıştır.

Tüm elementler için elde edilen veriler, ünitelerin analiz sırasına göre ve dolum sırasına göre herhangi bir eğilim olup olmadığının tespiti için istatistiksel olarak regresyon analiz yöntemi ile değerlendirilmiştir. Buna göre %95 güven aralığında yapılan değerlendirmeler sonucunda üniteler arasında Cr ve Mn için dolum sırasına göre birer eğilim tespit edilirken, Al, B, Ni, Sb ve Tl için ünitelerin analitik analiz diziliminde anlamlı bir eğilim olduğu tespit edilmiştir. Analitik ölçüm sıralamasıyla ünite numaraları arasında bir bağıntı olmadığından analitik ölçüm sırasından kaynaklanan eğilimin düzeltilmesi ile homojenlikten kaynaklı belirsizlik daha doğru tespit edilebilmektedir. Bu amaçla %95 güven aralığında analitik dizilim açısından eğilim gösteren sonuçlar düzeltmeye tabi tutulmuştur. Düzeltme için formül (1) kullanılmıştır.

$$C_{Düzeltilen} = C_{Ölçülen} - b \cdot i \quad (1)$$

Burada;

b : doğrusal çizginin eğimi,

i : ölçülen büyüklüğün analitik ölçüm sıralamasındaki yeridir.

Tüm verilere Grubbs testi uygulanarak %95 güven aralığında aykırı değer olup olmadığı incelenmiştir. Buna göre veriler element bazında tek tek incelendiğinde Al, B, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Tl için bazı üniteler için yapılan 3 alt ölçümünden birinin aykırı değer olduğu tespit edilmiştir (Tablo). Bunlardan Cu ve Ni için 193 no'lu ünitenin bir paraleli, Al için 81 ve 193 no'lu ünitelerin birer paraleli, Tl, Co, Fe, Mn ve B için ise 3 no'lu ünitenin bir paraleli aykırı değer olarak görülmektedir. Üniteler arası %95 güven aralığında Grubbs test uygulandığında ise B için aykırı bir ünite (Ünite No 3) tespit edilmektedir. Ünite ortalamasının aykırı değere sahip çıkması yukarıda da belirtilen bu üniteye ait paralellerden bir tanesinin aykırı değer olmasından kaynaklanmaktadır. Yine aynı ünitenin aynı paralelinde Mn için tespit edilen aykırı değer de dolum eğilimi tespit edilmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Homojenlik çalışmasında belirlenen aykırı değerler için teknik bir gerekçe tespit edilemediğinden bu değerler homojenlik verilerinin değerlendirilmesine dahil edilmiştir.

Tablo 3. İstatiksel Değerlendirme Sonuçları

Element	Eğilim		Aykırı Değer		Dağılım
	Analitik	Dolum	Tüm	Ünite	Tüm veriler
Al	Evet	-	2	-	Normal/Tek Tepeli
As	-	-	-	-	Normal/Tek Tepeli
B	Evet	-	1	1	Normal/Tek Tepeli
Cd	-	-	-	-	Normal/Tek Tepeli
Co	-	-	1	-	Normal/Tek Tepeli
Cr	-	Evet	-	-	Normal/Tek Tepeli
Cu	-	-	1	-	Normal/Tek Tepeli
Fe	-	-	1	-	Normal/Tek Tepeli
Hg	-	-	-	-	Normal/Tek Tepeli
Mn	-	Evet	1	-	Normal/Tek Tepeli
Mo	-	-	-	-	Normal/Tek Tepeli
Ni	Evet	-	1	-	Normal/Tek Tepeli
P	-	-	-	-	Normal/Tek Tepeli
Pb	-	-	-	-	Normal/Tek Tepeli*
Sb	Evet	-	-	-	Normal/Tek Tepeli
Tl	Evet	-	1	-	Normal/Tek Tepeli
V	-	-	-	-	Normal/Tek Tepeli
Zn	-	-	-	-	Normal/Tek Tepeli

* Kısa dönem kararlılık verisi incelenmiştir.

Sayfa 10 / 49	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1204
---------------	---	-------------------------------

Tüm veriler tek yönlü ANOVA uygulanmadan önce normal olasılık dağılım eğrileri, Shapiro-Wilk test ve histogram diyagramları kullanılarak tek tepeli (normal) dağılım bakımından incelenmiştir. Aykırı değer olarak tespit edilen değerler dışarıda bırakılarak yapılan değerlendirmelerde Pb hariç tüm elementlerin normal dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Normal dağılımdan ufak sapma gösteren Pb için ek olarak +18 °C'deki kısa dönem kararlılık testlerinin verileri incelenmiştir (Ek 2). Daha zorlu şartlara maruz bırakılmış olan kararlılık üniteleri verilerinin tüm testlere göre normal dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Ünite bazında Shapiro-Wilk testi ve Histogram diyagramları kullanılarak incelendiğinde tüm elementlerin normal dağılım gösterdiği görülmüştür.

Üniteler arası homojenliğe ait belirsizlikler tüm elementler için tek etken ANOVA ile yapılmıştır. Metot tekrarlanabilirliği (s_{wb}) ve üniteler arası (s_{bb}) standart sapmanın hesaplanmasına (2) ve (3) denklemleri kullanılmaktadır:

$$s_{wb} = \sqrt{MS_{within}} \quad (2)$$

MS_{within} : ünite içi varyans karelerinin ortalamasıdır.

s_{wb} altörnekler tüm üniteyi temsil ettiği sürece metodun s'sine eşdeğerdir.

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{between} - MS_{within}}{n}} \quad (3)$$

$MS_{between}$: üniteler arası varyans karelerinin ortalaması,

n : ünite başına tekrar sayısı.

Metot tekrarlanabilirliğinin malzemenin homojenliğini tespit edebilecek kadar iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olmadığı durumlar veya ölçüm esnasında rastgele meydana gelmiş olabilecek dalgalanmalardan dolayı $MS_{between}$ MS_{within} 'den küçük olarak bulunabilmektedir. Bu durumlarda s_{bb} hesaplanamayacağından, metot tekrarlanabilirliğini de kapsayan en yüksek heterojenlik belirsizliği olarak u_{bb}^* formül (4) kullanılarak hesaplanır.

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

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

Yukarıda da bahsedildiği üzere, Cr ve Mn için dolum sırasından kaynaklanan bir eğilim gözlemlendiğinden, bu elementler için heterojenlikten kaynaklanan belirsizliğin farklı şekilde hesaplanması gerekmiştir. Üniteler arası heterojenlik söz konusu olan elementler için formül (5) kullanılarak hesaplanmıştır [7].

$$u_{rect} = \frac{|en\ yüksek\ değer - en\ düşük\ değer|}{2\sqrt{3}} \quad (5)$$

Yapılan homojenlik çalışmasında B elementi için ünite bazında bir aykırı değer tespit edilmiş olup bu değer ilgili ünitenin tek bir paralelinden kaynaklandığı, diğer iki paralelin ise diğer tüm ünitelere ait

olan tekrar sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ancak herhangi teknik bir gerekçe tespit edilemediği ve aykırı değer gerçeği yansıtılabileceği düşünülerek homojenlik belirsizliğinin hesaplanmasında dikdörtgen dağılımı varsayılarak belirsizlik değeri formül (6) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$u_{rect} = \frac{|Aykırı\ değer - Ortalama\ değer|}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

Bütün elementler için hesaplanan ve Tablo 4'te verilen s_{bb} ve u^*_{bb} değerlerinden en büyük olanı homojenlik belirsizlik bileşeni u_{bb} olarak dikkate alınmıştır [7].

Tablo 4. Homojenlik çalışmasının sonuçları

Element	Ortalama değer, µg/kg	$s_{wb,rel}$ %	$s_{bb,rel}$ %	$u^*_{bb,rel}$ %	$u_{rec,rel}$ %	$u_{bb,rel}$ %
Al	330,8	1,81	0,32	0,59	-	0,59
As	66,5	1,39	0,68	0,45	-	0,68
B	1356	1,74	$MS_{between} < MS_{within}$	0,57	2,22	2,22
Cd	102,9	1,23	0,30	0,40	-	0,40
Co	428	1,47	$MS_{between} < MS_{within}$	0,48	-	0,48
Cr	232,4	1,54	$MS_{between} < MS_{within}$	0,50	0,46	0,50
Cu	327	1,25	$MS_{between} < MS_{within}$	0,41	-	0,41
Fe	1970	1,6	$MS_{between} < MS_{within}$	0,52	-	0,52
Hg	50,0	1,22	0,91	0,4	-	0,91
Mn	368	1,75	$MS_{between} < MS_{within}$	0,57	0,72	0,72
Mo	94,9	1,63	0,38	0,53	-	0,53
Ni	173,6	1,84	$MS_{between} < MS_{within}$	0,60	-	0,60
P	685	3,1	2,02	1,01	-	2,02
Pb	72,1	7,89	$MS_{between} < MS_{within}$	2,71	-	2,71
Sb	139,6	1,56	0,67	0,51	-	0,67
Tl	161,2	1,31	$MS_{between} < MS_{within}$	0,43	-	0,43
V	197,8	0,95	0,17	0,31	-	0,31
Zn	413,7	1,07	0,58	0,35	-	0,58

Homojenlik testi veri değerlendirme neticesinde 9 element için hesaplanan $MS_{between}$ değerleri MS_{within} değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Karşılaşılan bu durum malzeme heterojenliğinin, kullanılan analitik yöntem ile tespit edilebilecek heterojenlikten daha düşük olduğunu gösterir ve malzemenin bu şartlar altında heterojenlik göstermediği anlamını taşımaktadır. Aykırı değerlerin tutulması durumunda dahi tüm parametreler için üniteler arası değişimin çoğunlukla çok düşük seviyede (<%1) olduğu tespit edilmiştir. B, P ve Pb hariç olmak üzere, projede homojenlik için hedeflenen maksimum bağıl belirsizlik değeri olan %2 aşılmamıştır. Homojenlik değerlendirmesi için kullanılan tüm veri, Ek 1'de üniteler arası homojenliğe ait veri grafikleri ise Ek 2'de sunulmuştur.

Sayfa 12 / 49	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1204
---------------	---	-------------------------------

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.

Kararlılık çalışmaları eşzamanlı ölçüm tasarımı (isochronous design) ile gerçekleştirilmiştir [2]. Kısa dönem kararlılık testi için seçilen 14 ünite ve uzun dönem kararlılık testi için seçilen 8 ünite, 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 ünite o sıcaklıktaki test kabineye konmuştur; toplam 6 ünite +18 °C'ye ve 6 ünite +60 °C'ye konmuştur. Kararlılık testinde referans nokta için ise 2 ünite örnek ayrılmış olup bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Her bir test süresinin sonunda her iki test sıcaklık ortamından 2'şer ünite referans sıcaklığa transfer edilmiştir. Dört haftalık test süresi tamamlandığında referans sıcaklığa transfer edilen bütün üniteler, referans olarak kullanılacak ünitelerle birlikte analiz edilmiştir. Uzun dönem kararlılık çalışmaları için, toplam 6 ünite ayrılarak oda sıcaklığında, (22 ± 3) °C, 0, 13, ve 27 hafta süre ile bekletilmiştir. Kısa dönem kararlılık çalışmalarında olduğu gibi her bir sürenin sonunda oda sıcaklığından 2'şer ünite referans sıcaklığa aktarılmış olup, bütün ünitelerin analizi en sonda hep birlikte yapılmıştır.

Kısa Dönem Kararlılık Çalışması

Eş zamanlı gerçekleştirilen ölçüm sonuçları öncelikle aynı sıcaklık şartlarına göre gruplandırılmış her bir zaman noktası için değerlendirme yapılmıştır. Yukarıda bahsedildiği gibi her bir zaman için iki ünite kullanılmış olup her üniteden 3 bağımsız örnek hazırlanarak kısa dönem kararlılık analizi gerçekleştirilmiştir. Kısa dönem kararlılık çalışmasında 22 ve 365 no'lu üniteler referans noktası olarak, 59, 134, 161 204, 443 ve 531 no'lu üniteler, +18 °C test sıcaklığı için, 100, 232, 264, 279, 322 ve 501 no'lu üniteler, +60 °C test sıcaklığı için kullanılmış olup veri değerlendirmeleri, her iki sıcaklık için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Hg ölçümleri diğer elementlerden farklı bir zamanda gerçekleştirildiğinden 146 ve 425 no'lu üniteler referans noktası olarak kullanılmıştır.

Her bir sıcaklıktaki değerler, tek yönlü Grubbs testi uygulanarak hem %95 hem de %99 güven aralığında aykırı değerler açısından incelenmiş, +18 °C'ye ait veri setinde Mo için bir, P için 2 adet aykırı değer tespit edilirken B için aynı sıcaklıkta 4 aykırı değer tespit edilmiştir. Al ve B için +60 °C'ye ait veri setinde iki aykırı değer tespit edilmiştir. Buna göre Mo ve P için bir ünitenin bir paralelinde tespit edilen söz konusu aykırı değerler herhangi bir teknik gerekçe tespit edilemediğinden kısa dönem kararlılık değerlendirmesine dahil edilirken, Al için 501 no'lu ünitenin bir paraleline ait aykırı değer örnek hazırlama aşamasında meydana gelmiş sistematik bir hatadan kaynaklı olarak ortalama değer yaklaşık yarısı kadar tespit edilmiş ve değerlendirme dışında tutulmuştur.

Kısa dönem kararlılık verilerinin değerlendirilmesinde 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 incelenmiştir (*regression analysis*). Her bir element için çizilen eğim çizgileri için %95 güven aralığında uygulanan istatistik değerlendirme sonucu eğimin sıfırdan anlamlı derecede farklı olmadığı tespit edilmiştir. İlgili grafikler Ek-3'de verilmiştir.

Kısa dönem kararlılığa ilişkin olarak belirsizlik hesaplamaları bu eğime ait belirsizlik ve maruz bırakılabilecek en uzun süre göz önüne alınarak formül (7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$u_{sts,rel} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum(t_i - \bar{t})^2}} \times t \quad (7)$$

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 : Transfer için öngörülen maksimum süre: 4 hafta

Kısa dönem kararlılık çalışmasından elde edilen sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Kısa dönem kararlılık testleri sonuçları

Element	18 °C $u_{sts,rel}$ (%)	60 °C $u_{sts,rel}$ (%)	%95 Güven Aralığındaki Aykırı Değer Sayısı*		%95 güven aralığında eğim anlamlı şekilde sıfırdan farklı mı?	
			18 °C	60 °C	18 °C	60 °C
Al	0,53	0,58	-	2	Hayır	Hayır
As	1,08	1,01	-	-	Hayır	Hayır
B	0,78	0,87	4	2	Hayır	Hayır
Cd	0,14	0,61	-	-	Hayır	Hayır
Co	0,37	0,32	-	-	Hayır	Hayır
Cr	0,33	0,34	-	-	Hayır	Hayır
Cu	0,57	0,40	-	-	Hayır	Hayır
Fe	0,47	0,53	-	-	Hayır	Hayır
Hg	1,15	1,19	-	-	Hayır	Hayır
Mn	0,37	0,37	-	-	Hayır	Hayır
Mo	0,96	0,77	1	-	Hayır	Hayır
Ni	0,55	0,28	-	-	Hayır	Hayır
P	1,77	1,30	1	-	Hayır	Hayır
Pb	3,47	4,15	-	-	Hayır	Hayır
Sb	0,91	0,49	-	-	Hayır	Hayır
Tl	0,49	0,67	-	-	Hayır	Hayır
V	0,23	0,34	-	-	Hayır	Hayır
Zn	0,72	0,53	-	-	Hayır	Hayır

Yapılan değerlendirme sonucunda, üretilen sertifikalı referans malzemenin 4 hafta süre ile hem +18 °C hem de +60 °C'de kararlı olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda örneklerin sıcaklığın +60 °C'yi ve sürenin 4 haftayı geçmemesi koşulu ile son kullanıcıya herhangi bir soğutma yapılmadan ulaştırılabileceği sonucuna varılmıştır.

Sayfa 14 / 49	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1204
---------------	---	-------------------------------

Uzun Dönem Kararlılık Çalışması

Üretilen SRM'nin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenir. Yukarıda bahsedildiği gibi her bir zaman noktası için iki ünite kullanılmış olup her üniteden 3 bağımsız örnek hazırlanarak uzun dönem kararlılık analizi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma yukarıda belirtildiği şekilde 27 haftalık olarak tasarlanmış olup 85 ve 168 no'lu şişeler referans noktası için, 220, 297, 367 ve 486 no'lu üniteler ise ikişerli olarak sırasıyla 13. ve 27. haftalar için test edilmiştir.

Elde edilen veriler içerisinde, tek yönlü Grubbs test uygulanarak %95 ve %99 güven aralıklarında aykırı değer olup olmadığı incelenmiştir. Buna göre B için iki, Fe ve Mo için birer adet aykırı değer tespit edilmiştir. Bor dışında diğer elementlere ait aykırı değerlere ait geçerli teknik gerekçe bulunmadığından bu değerler uzun dönem kararlılık verilerinin değerlendirilmesi sırasında veri setine dahil edilmiştir. Bor için tespit edilen aykırı değerlerden birinin ise açık bir şekilde kirlilik kaynaklı olduğu aynı üniteye ait diğer iki ölçüm sonucundan ve aynı zamanda homojenlik, kararlılık (kısa dönem kararlılık ve uzun dönem kararlılık) ve karakterizasyon verilerinden de çok farklı bir noktada olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenden dolayı B için gözlemlenen bu aykırı değer veri setine dahil edilmemiştir.

Bulunan değerler, zamana karşı değişim grafiğinde uyum çizgisi (regresyon çizgisi) çizilerek incelenmiştir. Test edilen sıcaklıkta ($22 \pm 4^{\circ}\text{C}$), Hg hariç tüm elementlere ait çizilen eğim çizgileri için %95 güven aralığında uygulanan *t*-testi sonucunda eğimin sıfırdan anlamlı şekilde farklı olmadığı tespit edilmiştir. Hg için ise bu test sıcaklığında %99 güven aralığında eğimin sıfırdan anlamlı derecede farklı olduğu görülmüştür. Bu değerlendirmeye göre Hg için oda sıcaklığında kararlılık sağlanamadığı sonucuna varılmış olup, söz konusu element için analizleri farklı zamanlarda gerçekleştirilmiş olan homojenlik, kısa dönem kararlılık ve uzun dönem kararlılık çalışmalarına ait $+4^{\circ}\text{C}$ 'de saklanan ünitelerin analizlerinden elde edilen değerlerle kararlılık değerlendirilmesi yapılmıştır. Farklı zamanlarda bağımsız olarak gerçekleştirilmiş olan bu verilerden %95 güven aralığında anlamlı bir eğilim çıkmamış olup uzun dönem kararlılık belirsizliği %1,6 olarak tespit edilmiştir. Sertifikalandırılan diğer elementlerin de $+4^{\circ}\text{C}$ 'de herhangi bir kararsızlık eğilimi olup olmadığını tespiti için benzer yaklaşım ile inceleme yapılmış olup, %95 güven aralığında Co ve Sb hariç diğer elementler için bir eğilim olmadığı tespit edilmiştir. Ancak, klasik tasarım ile ortaya konan uzun dönem kararsızlık belirsizliği günler arası tekrarlanabilirlik belirsizliğini de içerdiğinden gerçek değerinin üzerinde bir belirsizlik tahminine sebep olmaktadır. Bu sebeple, diğer elementler için oda sıcaklığında elde edilen veriler kullanılmış olup Hg elementinin de kararlılığını güvence altına alabilmek amacıyla ürünün saklama sıcaklığı $+4^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Co ve Sb için ise $+4^{\circ}\text{C}$ 'deki kararlılıkları sertifikalandırma sonrası izlemede detaylı olarak incelenmeye devam edilecektir.

Üretilen malzemenin uzun dönem kararlılık çalışmasından ortaya çıkarılan raf ömrünün belirlenmesindeki belirsizlik değeri regresyon analizi ile formül (8) kullanılarak hesaplanmıştır. UME CRM 1204 sertifikalı referans malzemesinin raf ömrü satış sonrası 12 ay olarak öngörülmüş olup uzun dönem kararlılık belirsizliği buna göre hesaplanmıştır (Tablo 6). Buna ek olarak belirlenen raf ömrünün sonrasındaki kararlılığı güvence altına almak için sertifikalandırma sonrası düzenli izleme ölçümleri yapılarak belirlenen dönemlerde tekrar değerlendirmeler yapılacaktır.

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

(8)

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 : Raf ömrü için öngörülen süre: 12 ay

Tablo 6. Uzun dönem kararlılık testleri sonuçları

Element	$u_{ts,rel}$ (%)	%95 güven aralığında aralığında eğim anlamlı şekilde sıfırdan farklı mı?	%95 Güven Aralığındaki Aykırı Değer Sayısı*	%99 Güven Aralığındaki Aykırı Değer Sayısı*
Al	1,22	Hayır	-	-
As	1,55	Hayır	-	-
B	2,31	Hayır	2	1
Cd	1,42	Hayır	-	-
Co	1,03	Hayır	-	-
Cr	1,31	Hayır	-	-
Cu	1,24	Hayır	-	-
Fe	1,47	Hayır	1	1
Hg*	1,60	Hayır	-	-
Mn	1,09	Hayır	-	-
Mo	1,33	Hayır	1	1
Ni	1,04	Hayır	-	-
P	1,07	Hayır	-	-
Pb	5,51	Hayır	-	-
Sb	1,33	Hayır	-	-
Tl	1,23	Hayır	-	-
V	0,80	Hayır	-	-
Zn	1,42	Hayır	-	-

*+4 °C'de klasik deney tasarımı kullanılarak değerlendirme yapılmıştır.

Tablo 6'da verilen değerlere bakıldığında, Pb için bulunan uzun dönem kararlılık belirsizliğinin projede belirlenen hedef değeri aştığı görülmektedir. Uzun dönem kararlılık çalışmasına ait grafikler Ek 4'te verilmektedir.

KARAKTERİZASYON

ISO Guide 34 rehberine göre karakterizasyon ve değer atama dört farklı yaklaşım ile yapılabilmektedir [1]. Bu projede, tanımlanmış olan dört yaklaşımdan iki tanesi olan i) *birincil seviye metot* kullanarak ve ii) *tek bir laboratuvar tarafından iki veya daha fazla bağımsız referans metot* ile karakterizasyon yaklaşımı uygulanmıştır. Cd, Cr, Cu, Hg ve Fe elementlerinin karakterizasyonu birincil seviye metot olarak kabul edilen ID-ICP-MS ile yapılmış olup doğrulama için matris eşleştirmeli kalibrasyon tekniği kullanılarak geliştirilen HR-ICP-MS metodunun sonuçları kullanılmıştır. Al, As, Co, Mn, Ni, Sb, Pb, V ve Zn elementleri için ise bir laboratuvarın birden fazla bağımsız referans metot kullanılarak karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Bu yaklaşımda Al, As, Co, Mn, Ni, Sb ve V karakterizasyonu için HR-ICP-MS ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon

Spektrometrisi (GF-AAS), Pb ve Zn karakterizasyonu için ID-ICP-MS ve HR-ICP-MS (matris eşleştirmeli dış kalibrasyon tekniği) teknikleri kullanılmıştır (Tablo 7).

Karakterizasyon çalışmalarında uygulanan her bir metot için 3 ünite kullanılmıştır. Deney tasarımı HR-ICP-MS ve GF-AAS tekniklerinde iki farklı günde (farklı kalibrasyon eğrileri ve örnek hazırlama içeren) her üniteden üç alt örnek hazırlanarak toplamda 6 bağımsız sonuç üretilmiştir. ID-ICP-MS metodu ile yapılan karakterizasyon çalışmasında Cd, Cu, Hg, Fe ve Pb için üç farklı gün örnek hazırlama ve iki farklı gün ölçüm olacak şekilde 3 üniteden 3 bağımsız paralel hazırlanıp 9 bağımsız sonuç üretilerek yapılırken, Cr ve Zn ölçümleri için aynı sayıda bağımsız sonuç tek gün içerisinde ölçülerek gerçekleştirilmiştir. ID-ICP-MS ile ölçülen elementler için sonuçları doğrulamak amaçlı yine iki farklı günde 3 üniteden 3 alt paralel ile HR-ICP-MS ile de ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7. Karakterizasyon Çalışmasında kullanılan Teknikler

Element	Teknik		
	HR-ICP-MS	GF-AAS	ID-ICP-MS
Al	+	+	
As	+	+	
B	+		+
Cd			+
Co	+	+	
Cr			+
Cu			+
Fe			+
Hg			+
Mn	+	+	
Mo	+		
Ni	+	+	
P	+		
Pb	+		+
Sb	+	+	
Tl	+		
V	+	+	
Zn	+		+

Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen verilerin normal dağılım gösterdiği görülmüş ve ölçümlerin belirsizlikleri GUM Workbench yazılımı ile GUM dokümanlarına uygun olarak aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Karakterizasyon çalışmalarının belirsizliği (U_{char}), birincil seviye metot ile belirlenen elementlerde ilgili metodun belirsizliği olarak belirlenirken birden fazla metot ile karakterizasyonu gerçekleştirilen elementler için ise metotların belirsizlikleri ISO Guide 35 rehberine ve GUM dokümanlarına uygun olarak birleştirilerek raporlanmıştır. Tüm elementler için en az iki farklı teknik ile ölçüm yapılan karakterizasyon çalışmasında ERM Application Note 1[8] yaklaşımı kullanılarak ölçülen büyüklükler ve belirsizlikleri arasındaki uyum incelenmiştir. Bu değerlendirmeye göre Pb ve Zn hariç farklı metotlardan elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Pb ve Zn için ID-ICP-MS ve HR-ICP-MS sonuçlarının ortalaması bilgilendirme amaçlı değer ve sertifika değeri olarak belirlenmiş olup, metodlar arası uyumsuzluk diktörtgen dağılımlı B tipi bileşen olarak karakterizasyon belirsizlik bütçelerine yansıtılmıştır. Karakterizasyona ait veriler Ek 5'te verilmiştir.

ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

CRM değerlerinin ve belirsizliklerinin atanması elementlere özgü olarak karakterizasyonda uygulanan yaklaşımlar sonucu elde edilen veriler ve bununla beraber değer belirsizliğine katkısı olan homojenlik ve kararlılık çalışmalarının verileri değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir.

Birincil seviye metot olarak ID-ICP-MS ile karakterizasyonu gerçekleştirilen elementler (Cd, Cr, Cu, Hg ve Fe) için özellik değeri bu ölçümlerden elde edilen 9 bağımsız sonucun ortalaması ve aşağıdan yukarı yaklaşımla hesaplanmış olan belirsizlik değeri de u_{char} olarak belirlenmiştir.

Tek bir laboratuvar tarafından iki veya daha fazla bağımsız referans metot yaklaşımıyla karakterizasyonu gerçekleştirilen elementler için (B, Al, As, Co, Mn, Ni, Pb, Sb, V ve Zn) elde edilen ölçüm değerlerinin ortalama (ağırlıksız) değeri özellik değeri olarak atanmış olup metotlara ait aşağıdan yukarı yaklaşımla hesaplanmış olan belirsizlik bütçeleri de birleştirilerek u_{char} olarak verilmiştir.

Sertifika değerleri üzerindeki belirsizlik karakterizasyon çalışmasından gelen belirsizliği (u_{char}), homojenlikten gelen belirsizliği (u_{bb}), kısa dönem kararlılıktan gelen belirsizliği (u_{sts}) ve uzun dönem kararlılıktan gelen belirsizliği (u_{lts}) içerir. CRM belirsizliğine etki eden faktörlerin birleştirilmesi ve belirlenen sonuç üzerine yansıtılması formül (9) kullanılarak yapılmıştır:

$$U_{CRM} = k \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2} \quad (9)$$

Kısa dönem kararsızlığa ait belirsizliğinin hesaba dahil edilmesi gereken durumlar incelenmiş olup iki farklı sıcaklıktaki belirsizlikler kıyaslanarak $u_{sts,rel} (18 \text{ }^\circ\text{C}) < u_{sts,rel} (60 \text{ }^\circ\text{C})$ olduğu durumların tamamı hesaplamaya dahil edilmiştir. Aksi durumun dahil edilmemesi ise uzun dönem kararlılık çalışmasının $18 \text{ }^\circ\text{C}$ 'yi kapsayan bir sıcaklık olan oda sıcaklığında yapılmış olması ve bu çalışmanın kısa dönem kararlılık belirsizliğini de içeriyor olması nedeniyledir. Bu değerlendirmeye göre Al, Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Tl ve V hariç diğer elementler için bu parametre belirsizlik bütçesine dahil edilmemiştir.

Sertifika değeri üzerindeki genişletilmiş belirsizlik değeri yaklaşık %95 güvenilirlik seviyesini temsil eden kapsam faktörü, $k=2$ temel alınarak hesaplanmıştır. Sertifika değerleri ve belirsizlikleri Tablo 8'de, her bir parametrenin sertifika değeri üzerindeki toplam belirsizliğe yapmış olduğu yüzde katkısı ise Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 8. Sertifika değerleri ve belirsizlik bileşenleri

Element	Sertifika Değeri ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	$U_{CRM}, (k=2)$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	$U_{CRM,rel} (k=2)$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)
As	63,2	2,8	4,4	1,34	0,68	-	1,55
B	1388	120	8,6	2,88	2,22	-	2,31
Cd	104,5	4,0	3,8	0,99	0,40	0,61	1,42
Co	419	12	2,7	0,75	0,48	-	1,03
Cr	243	8	3,1	0,62	0,50	0,34	1,31
Cu	334	9	2,7	0,33	0,41	-	1,24
Fe	1943	67	3,4	0,51	0,52	0,53	1,47
Hg	49,9	2,6	5,1	1,32	0,91	1,19	1,60
Mn	372	13	3,5	1,16	0,72	-	1,09
Ni	173	5	2,9	0,83	0,60	-	1,04
V	197	6	2,8	1,04	0,31	0,34	0,80
Zn	403	18	4,4	1,55	0,58	-	1,42

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

Element	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)
As	9,8	-	51,6	38,6
B	26,5	-	28,7	44,8
Cd	4,5	10,4	57,1	28,0
Co	12,4	-	56,8	30,8
Cr	10,2	4,6	69,8	15,4
Cu	9,1	-	84,9	6,0
Fe	9,1	9,5	72,5	8,9
Hg	12,6	21,6	39,0	26,8
Mn	16,9	-	38,8	44,3
Ni	16,8	-	51,1	32,1
V	4,9	5,8	33,3	56,0
Zn	7,13	-	42,44	50,43

BİLGİLENDİRME AMAÇLI VERİLEN DEĞERLER

Homojenlik ve kararlılık çalışmaları yapılan ancak karakterizasyon aşamasında farklı teknik gerekçelerden dolayı sertifikalandırılmayan elementlere ait değerler bilgilendirme amaçlı olarak kullanıcılara sunulmuştur. Sertifikalandırma sonrası izleme süreçlerinde yapılacak olan çalışmalarla eksik olan teknik gerekçeler giderilebildiği takdirde bu elementler için karakterizasyon çalışmalarına devam edilecek ve uygun sonuçlar elde edilmesi durumunda sertifikalandırma yapılabilecektir. Bilgilendirme amaçlı verilen değerler ve belirsizlik bileşenleri Tablo 10'da verilmektedir.

Tablo 10. Bilgilendirme amaçlı verilen değerler ve belirsizlik bileşenleri

Element	Atanmış Değer $\mu\text{g}/\text{kg}$	U ($k=2$)
Al	349	14
Mo	95	4
P	698	34
Pb	81	15
Sb	132	6
Tl	157	7

UME CRM 1204'e ilişkin yoğunluk ve pH ölçümleri 3 farklı üniteden 3 paralel okuma ile TÜBİTAK UME'nin ilgili laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu veriler bilgilendirme amaçlı olarak Tablo 11'de verilmektedir.

Tablo 11. Bilgilendirme amaçlı verilen pH ve yoğunluk verileri

Parametre	Değer
Yoğunluk (20 °C)	1,0006 g/cm ³
pH (20 °C)	1,8

İZLENEBİLİRLİK

Bu çalışmada homojenlik ve kararlılık deneyleri dahil tüm karakterizasyon deneylerinde geçerli kılınmış metotlar kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde örnek hazırlamalar, TÜBİTAK UME üzerinden SI birimler sistemine izlenebilir teraziler ve kütle setleri kullanılarak ağırlıkça yapılmış olup, ölçümlerde SI birimlerine izlenebilir NIST 3100 serisi kalibrasyon standartları kullanılmıştır. ID-ICP-MS metodu ile karakterizasyonu gerçekleştirilen Cd, Cr, Cu, Hg, Fe ve Zn için yine SI birimine izlenebilir izotopça Sertifikalandırılmış Referans Malzemeler (ERM veya NIST) kullanılmıştır. Ölçümlerde kullanılan izlenebilirlik kaynakları Tablo 12'de verilmiştir. ID-ICP-MS metodunda kullanılan izotop oranı değerleri kullanılan referans malzemelerin sertifikalarından ve/veya ihtiyaç olması durumunda IUPAC tablolarından alınmıştır.

Tablo 12. Ölçümlerin izlenebilirliğinin sağlanmasında kullanılan standartlar

Sıra No	Standartın Adı	Standard No	İzlenebilirlik
1	Al Standart Çözeltisi	SRM 3101a	NIST
2	As Standart Çözeltisi	SRM 3103a	NIST
3	B Standart Çözeltisi	SRM 3107	NIST
4	Cd Standart Çözeltisi	SRM 3108	NIST
5	Co Standart Çözeltisi	SRM 3113	NIST
6	Cr Standart Çözeltisi	SRM 3112a	NIST
7	Cu Standart Çözeltisi	SRM 3114	NIST
8	Fe Standart Çözeltisi	SRM 3126a	NIST
9	Hg Standart Çözeltisi	SRM 3133	NIST
10	Mn Standart Çözeltisi	SRM 3132	NIST
11	Mo Standart Çözeltisi	SRM 3134	NIST
12	P Standart Çözeltisi	SRM 3139a	NIST
13	Pb Standart Çözeltisi	SRM 3128	NIST
14	Sb Standart Çözeltisi	SRM 3102a	NIST
15	Tl Standart Çözeltisi	SRM 3158	NIST
16	V Standart Çözeltisi	SRM 3165	NIST
17	Zn Standart Çözeltisi	SRM 3168a	NIST
18	Cd İzotopik Referans Malzemesi	IRMM 621	IRMM
19	Cr İzotopik Referans Malzemesi	IRMM 624	IRMM
20	Cr İzotopik Referans Malzemesi	IRMM 625	IRMM
21	Cu İzotopik Referans Malzemesi	IRMM 632	IRMM
22	Fe izotopik Referans Malzemesi	IRMM 620	IRMM
23	Hg İzotopik Referans Malzemesi	ERM-AE640	IRMM
24	Hg İzotopik Referans Malzemesi	ERM-AE639	IRMM
24	Pb İzotop Referans Standardı	SRM 981	NIST
26	Pb İzotop Referans Standardı	SRM 982	NIST
27	Pb İzotop Referans Standardı	SRM 991	NIST
28	Zn İzotopik Referans Malzemesi	IRMM 654	IRMM

Sayfa 20 / 49	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1204
---------------	---	-------------------------------

KULLANIM TALİMATI

Saklama koşulları

Malzeme (4 ± 2) °C'de ve ışıksız ortamda saklanmalıdır.

TÜBİTAK UME, müşteriye ait tesislerde depolanmaları sırasında, özellikle kapakları açılmış olan referans malzemelerde meydana gelen değişikliklerden sorumlu tutulamaz.

En az örnek alım miktarı

Homojenlikten emin olmak için şişe açılmadan önce 1 dakika süresince çalkalanmalıdır.

Şişenin açılması ve daha sonraki kullanım sırasında malzemenin kirlenmesini ve buharlaşmasını önlemeye yönelik tüm önlemler alınmalıdır. Tavsiye edilen minimum örnek alım miktarı homojenlik çalışmaları sırasında kullanılan miktarlar olarak belirlenmiştir. Homojenlik çalışması sonucuna göre, minimum örnek miktarları Al, As, Cu, Ni, P, Pb, Sb ve Zn için 0,5 mL, B, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Tl ve V için 0,1 mL olarak önerilmektedir. Bu miktarlar için örneğin homojen olduğu gösterilmiştir.

Güvenlik uyarıları

Normal laboratuvar güvenlik önlemleri uygulanır. Malzemelerin mevcut olan güvenlik kurallarına göre kullanımı ve imhası önemle tavsiye edilir. Lütfen kullanımdan önce Güvenlik Bilgi Formunu inceleyiniz.

KAYNAKLAR

- [1] ISO Guide 34:2009. General requirements for the competence of reference materials producers.
- [2] ISO Guide 35:2006, Reference materials – General and statistical principles for certification.
- [3] Evaluation of uncertainty in measurement- Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100:2008.
- [4] European Commission 91/271/EEC sayılı "Urban Waste Water" direktifi.
- [5] European Parliament and of the Council 2013/39/EU sayılı "Priority Substances" direktifi.
- [6] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004 tarih, 25687 sayılı Resmi Gazete.
- [7] 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.
- [8] ERM Application Note 1: Comparison of a measurement result with certified value, January 2010.

REVİZYON TARİHÇESİ

Tarih	Açıklama
12.08.2016	İlk yayın.

Ek 1. Homojenlik Çalışmasına Ait Veriler**Tablo E 1. Al ve As için homojenlik verileri**

Ünite numarası	Al (µg/kg)			As(µg/kg)		
	Tekrar1	Tekrar2	Tekrar3	Tekrar1	Tekrar2	Tekrar3
3	325,8	329,9	332,2	67,3	66,3	66,8
516	335,8	332,0	331,4	65,7	67,0	67,8
81	329,2	349,7	330,3	67,5	66,7	66,3
462	329,5	320,7	321,0	66,5	65,7	64,8
125	329,9	330,9	326,2	65,2	66,4	66,4
414	325,2	330,8	330,8	67,8	66,8	67,2
193	330,1	347,5	327,7	66,3	64,8	64,8
338	327,3	332,6	335,1	67,8	68,3	67,3
234	327,9	330,5	336,6	67,0	65,6	67,9
295	332,1	324,4	330,5	67,2	67,3	64,2

Tablo E 2. B ve Cd için homojenlik verileri

Ünite numarası	B (µg/kg)			Cd(µg/kg)		
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
3	1549	1347	1337	105,5	103,7	103,2
516	1407	1351	1343	104,7	101,2	100,6
81	1338	1367	1380	102,8	101,6	103,4
462	1373	1357	1356	102,2	101,4	102,1
125	1385	1373	1326	102,3	102,0	103,4
414	1376	1372	1325	101,0	103,0	102,8
193	1341	1371	1332	103,7	103,5	105,5
338	1327	1361	1376	105,3	101,5	101,8
234	1364	1383	1355	104,3	103,8	102,2
295	1342	1354	1313	102,5	103,2	102,9

Tablo E 3. Co ve Cr için homojenlik verileri

Ünite No	Co (µg/kg)			Cr (µg/kg)		
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
3	447	427	429	237,4	229,3	232,7
516	428	436	425	233,6	236,7	230,6
81	415	428	431	227,0	236,6	237,1
462	415	427	428	227,2	231,9	233,7
125	425	420	432	230,3	231,8	238,7
414	432	427	432	235,8	234,6	232,5
193	424	428	426	229,7	231,4	234,4
338	425	426	429	226,8	233,3	234,8
234	429	426	429	233,2	229,4	230,2
295	424	436	424	234,0	228,0	229,8

Tablo E 4. Cu ve Fe için homojenlik verileri

Ünite No	Cu (µg/kg)			Fe (µg/kg)		
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
3	325	320	328	2068	1972	1973
516	330	326	326	1982	1997	1936
81	326	334	329	1940	1958	1988
462	334	328	322	1920	1954	1975
125	325	323	323	1930	1950	2031
414	325	327	327	2015	1957	1969
193	325	349	326	1954	1961	1969
338	330	326	334	1979	1961	1952
234	318	334	328	1984	1952	1965
295	331	324	329	1982	1957	1976

Tablo E 5. Hg ve Mn için homojenlik verileri

Ünite No	Hg (µg/kg)			Mn (µg/kg)		
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
3	50,5	49,3	50,3	388	362	366
516	50,3	50,7	49,8	376	373	361
81	50,6	50,5	49,8	359	368	375
462	50,7	50,4	51,0	366	370	371
125	49,9	50,2	49,3	364	368	369
414	49,2	49,2	50,1	379	371	364
193	49,3	50,4	48,5	369	365	368
338	49,6	49,8	50,3	363	365	370
234	50,6	52,0	50,3	367	363	369
295	50,0	48,6	49,0	365	360	363

Tablo E 6. Mo ve Ni için homojenlik verileri

Ünite No	Mo (µg/kg)			Ni (µg/kg)		
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
3	97,9	93,1	95,9	173,9	170,7	174,2
516	93,1	95,9	95,1	175,5	171,3	172,9
81	94,6	96,0	97,2	171,8	177,1	175,4
462	96,4	94,5	94,9	176,5	174,1	171,3
125	94,5	96,0	95,0	171,4	171,3	170,9
414	95,2	93,0	93,6	174,4	173,0	173,2
193	97,3	94,6	94,2	171,8	185,5	173,3
338	93,5	92,0	96,2	174,4	170,2	175,9
234	96,9	95,6	95,1	169,6	176,5	172,6
295	93,8	94,3	91,0	174,8	171,6	172,8

Tablo E 7. P, Sb ve Tl için homojenlik verileri

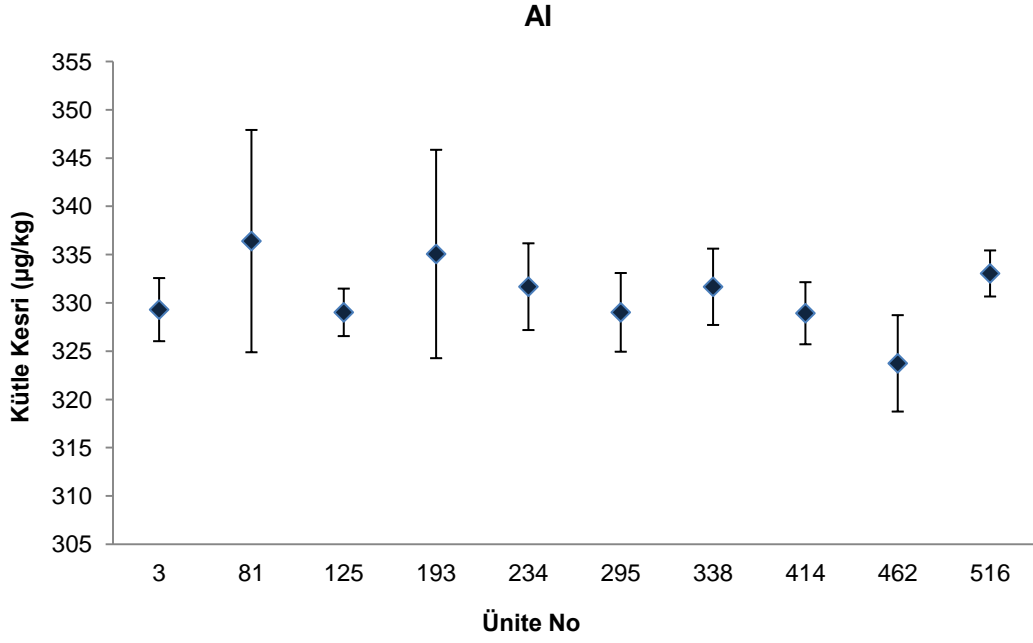
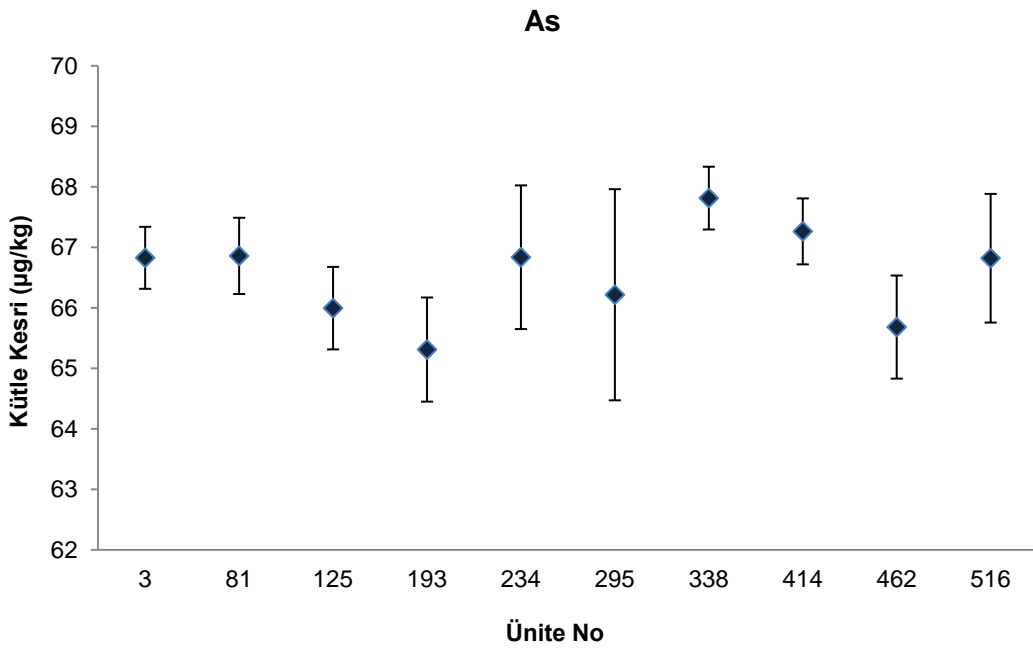
Ünite No	P (µg/kg)			Sb (µg/kg)			Tl (µg/kg)		
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
3	641	680	710	135,5	132,4	136,8	167,6	158,4	159,6
516	655	677	670	134,2	131,9	135,8	161,5	160,8	159,1
81	709	740	719	133,8	130,0	131,8	160,4	162,1	162,7
462	680	681	645	137,2	132,7	134,7	162,0	159,3	158,9
125	702	719	678	134,5	131,9	131,7	165,6	162,9	161,5
414	678	655	676	134,9	130,8	133,5	162,6	159,2	159,6
193	675	736	687	132,8	129,2	127,7	164,3	162,7	160,1
338	670	656	689	135,6	133,8	129,6	161,3	161,2	160,9
234	685	696	660	132,4	131,3	134,0	160,4	162,1	159,6
295	687	656	668	132,8	131,6	131,4	159,8	159,1	159,8

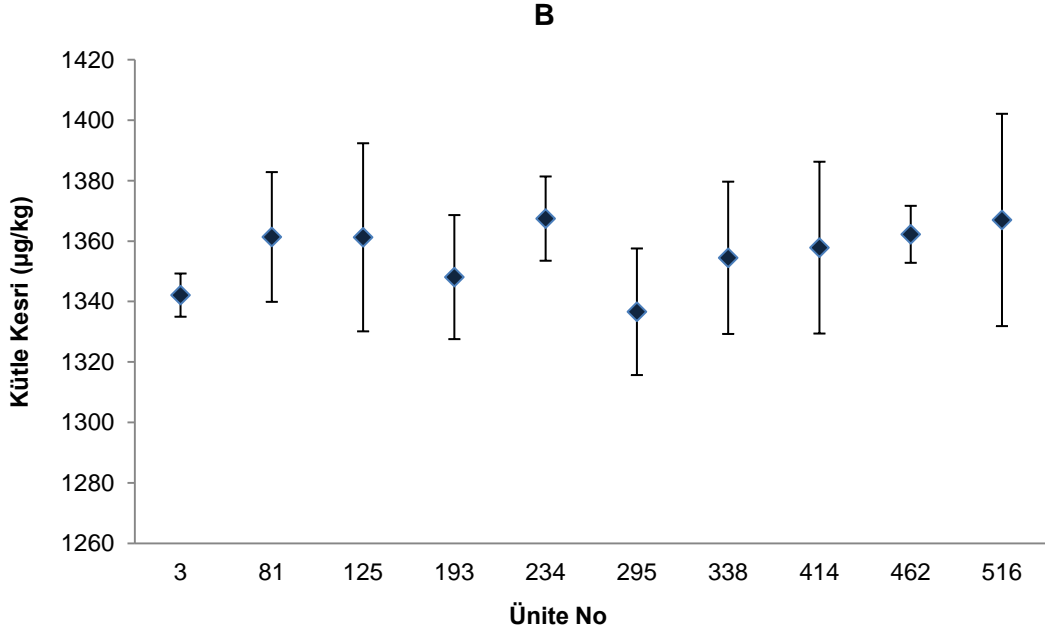
Tablo E 8. V ve Zn için homojenlik verileri

Ünite No	V (µg/kg)			Zn (µg/kg)		
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
3	200,7	197,1	199,7	408,0	408,4	411,3
516	199,3	199,4	197,3	415,5	426,8	414,0
81	196,3	200,8	200,8	413,9	419,8	410,9
462	196,1	197,2	197,6	419,1	419,5	412,5
125	196,1	192,8	199,0	411,6	415,3	407,7
414	200,3	198,2	196,3	410,6	412,3	417,7
193	197,2	198,6	199,1	408,0	423,0	416,0
338	193,6	197,1	198,7	415,2	412,8	421,8
234	197,8	198,0	197,3	410,5	413,6	410,6
295	198,4	197,0	196,0	410,3	407,7	405,6

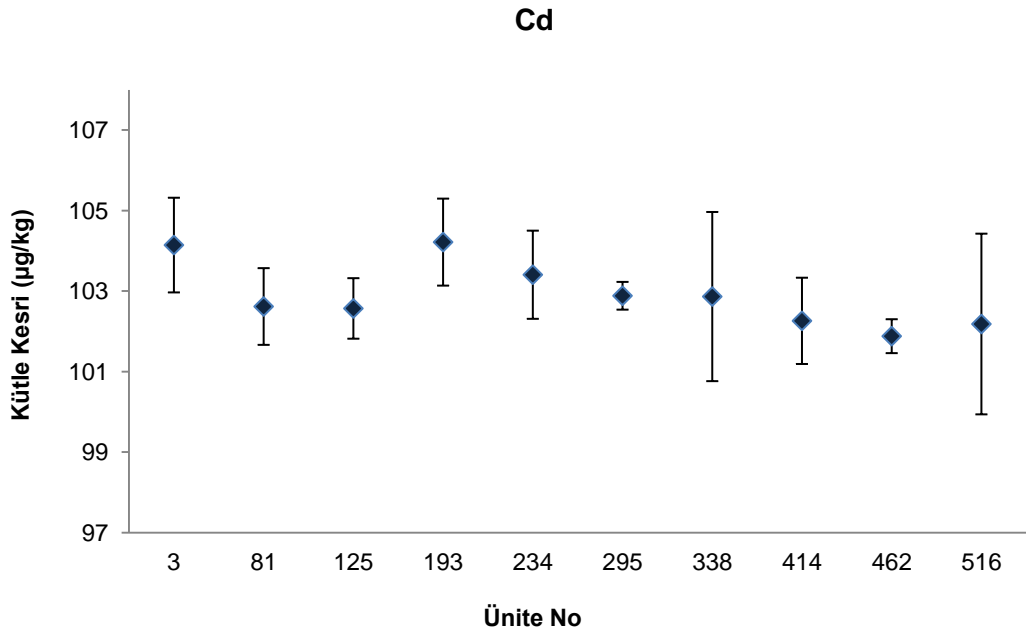
Tablo E 9. Pb için homojenlik verileri

Ünite numarası	Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
22	78,6	69,5	79,6
59	71,5	73,4	69,1
134	62,3	73,5	70,0
161	78,7	64,2	76,4
204	75,3	66,8	71,8
365	74,7	67,0	81,4
443	72,4	81,4	66,9
531	66,5	67,7	71,0

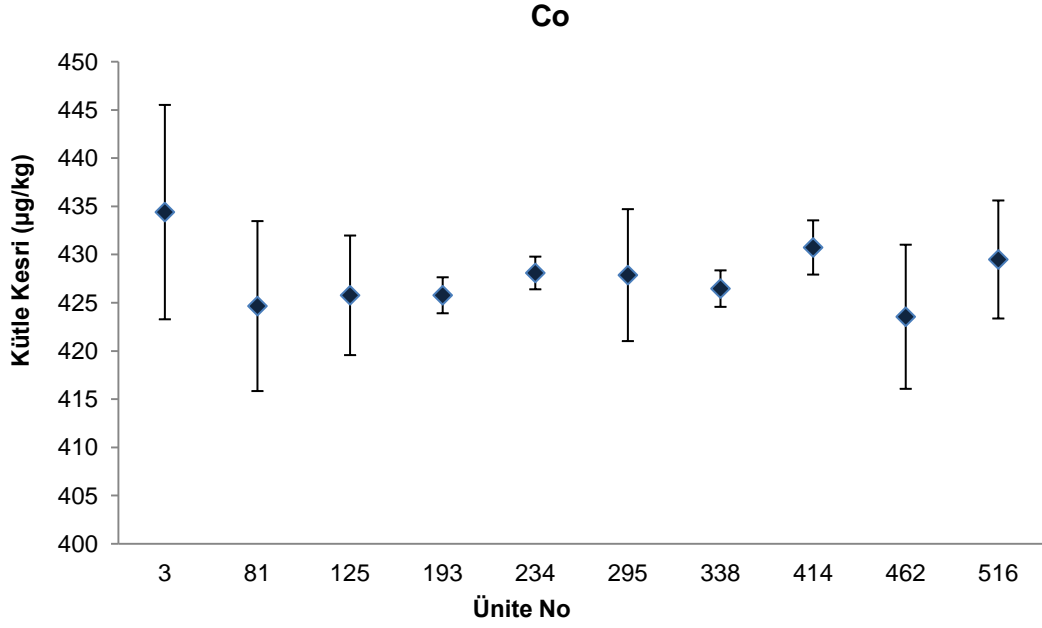
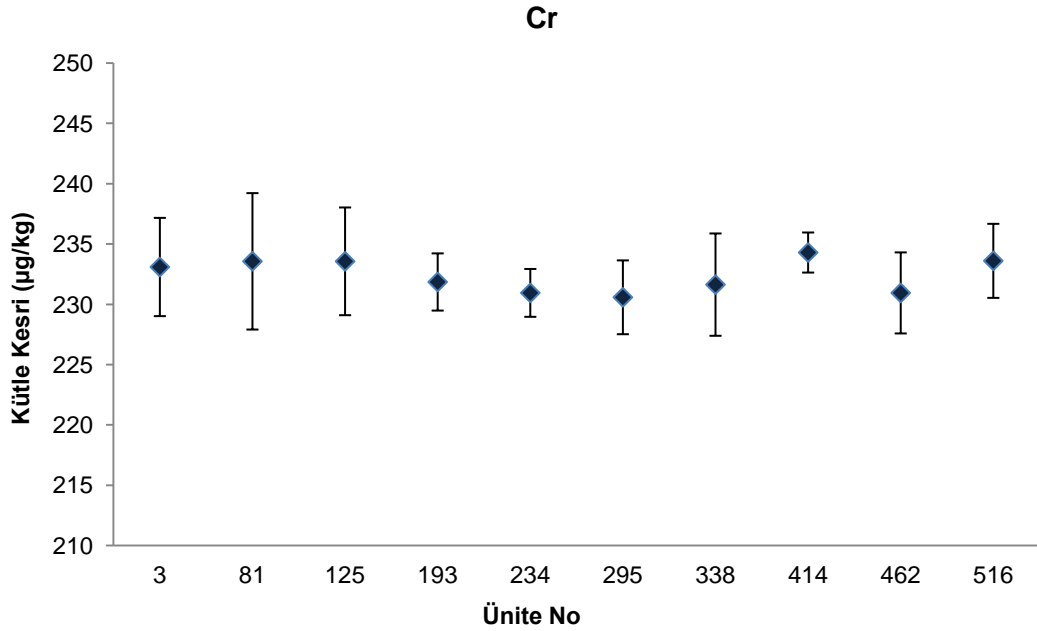
Ek 2 Homojenlik Çalışmaları için Grafikler**Şekil 1.** UME CRM 1204 Al, Homojenlik grafiği**Şekil 2.** UME CRM 1204 As, Homojenlik grafiği

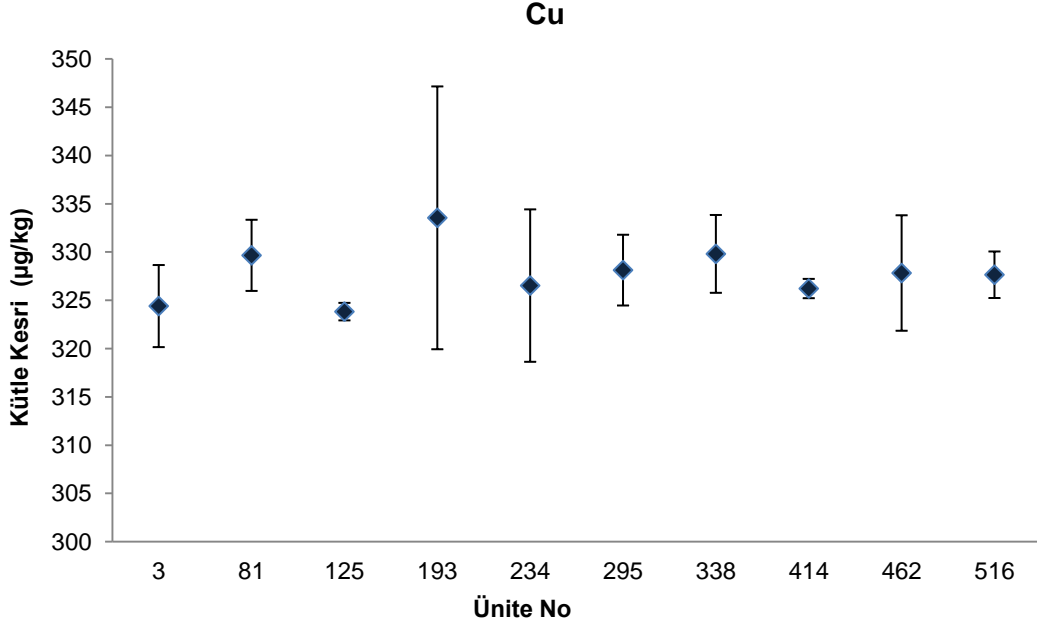
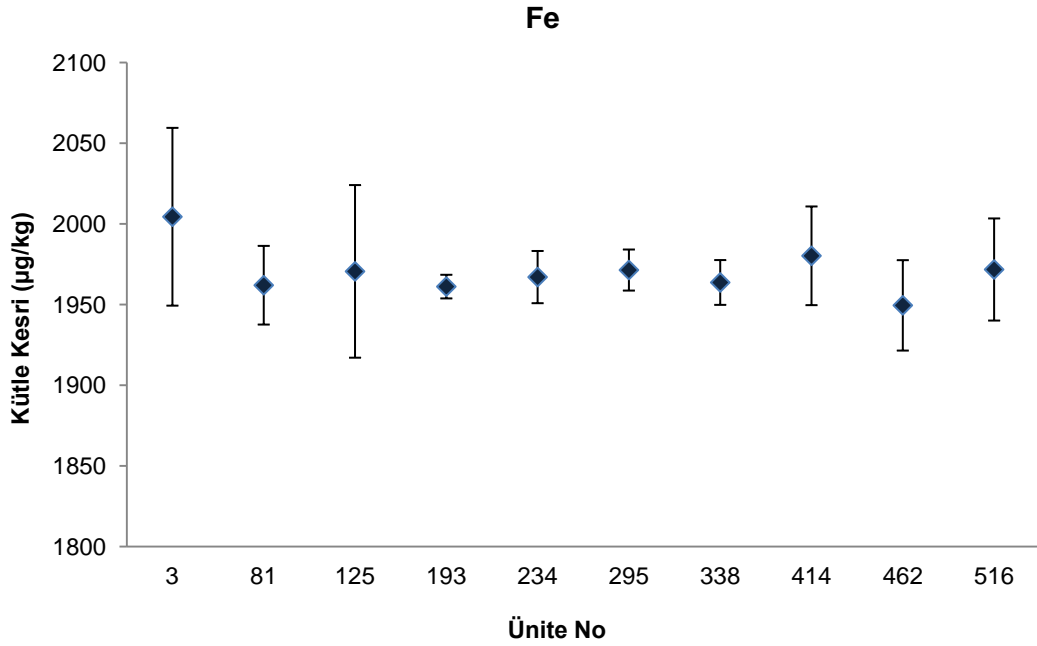


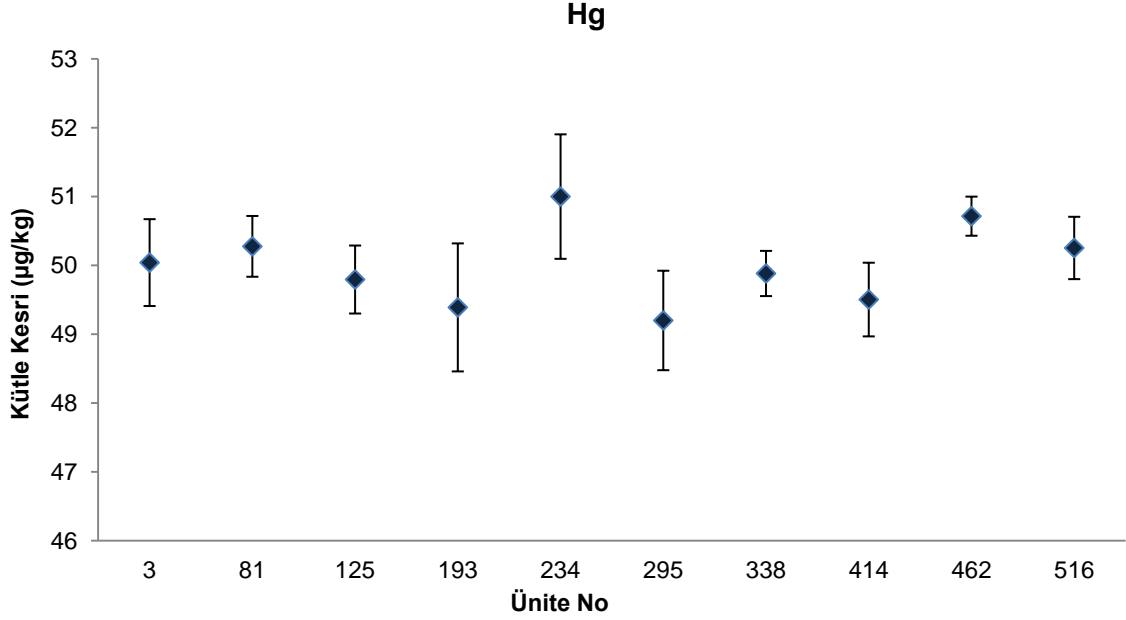
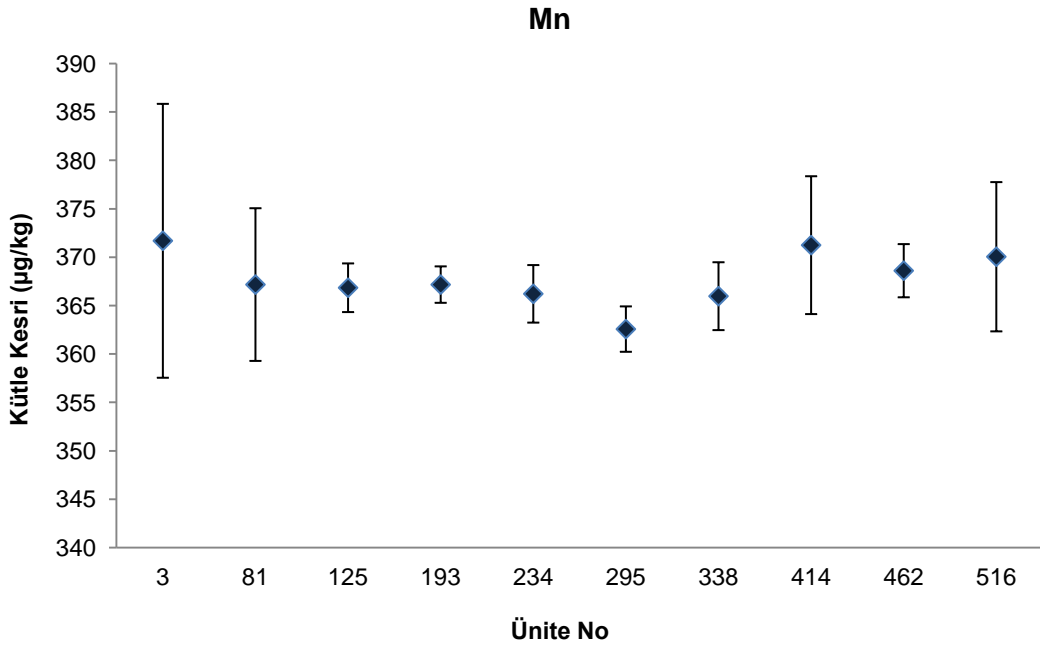
Şekil 3. UME CRM 1204 B, Homojenlik grafiği

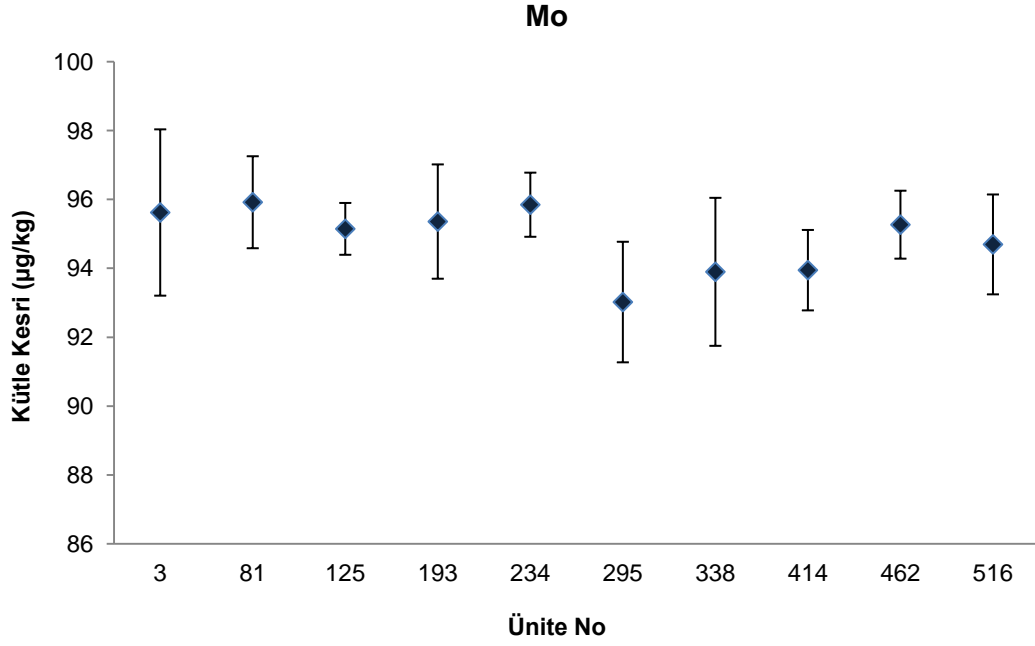
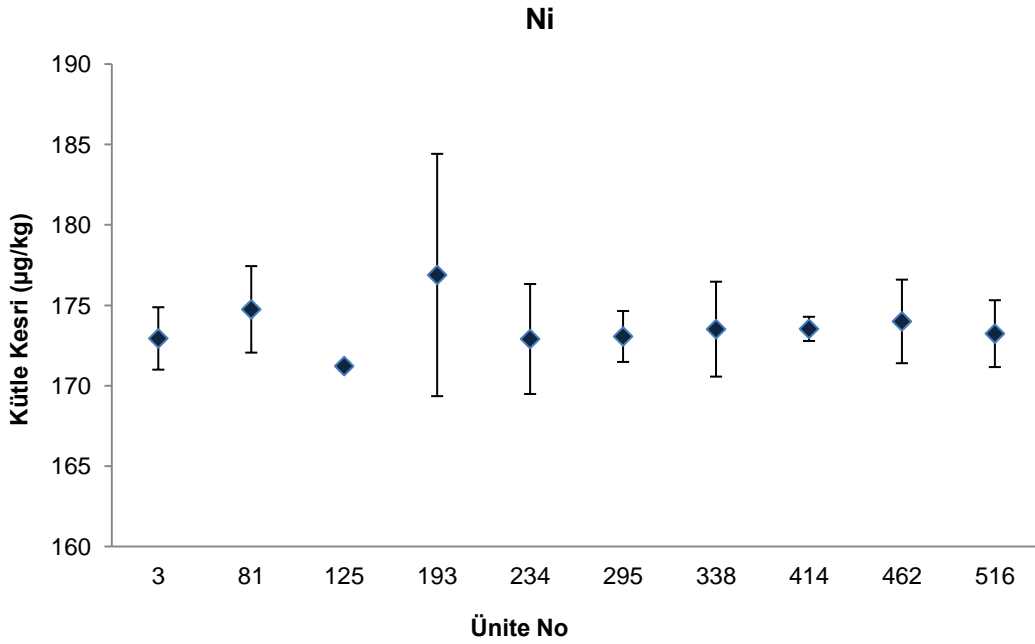


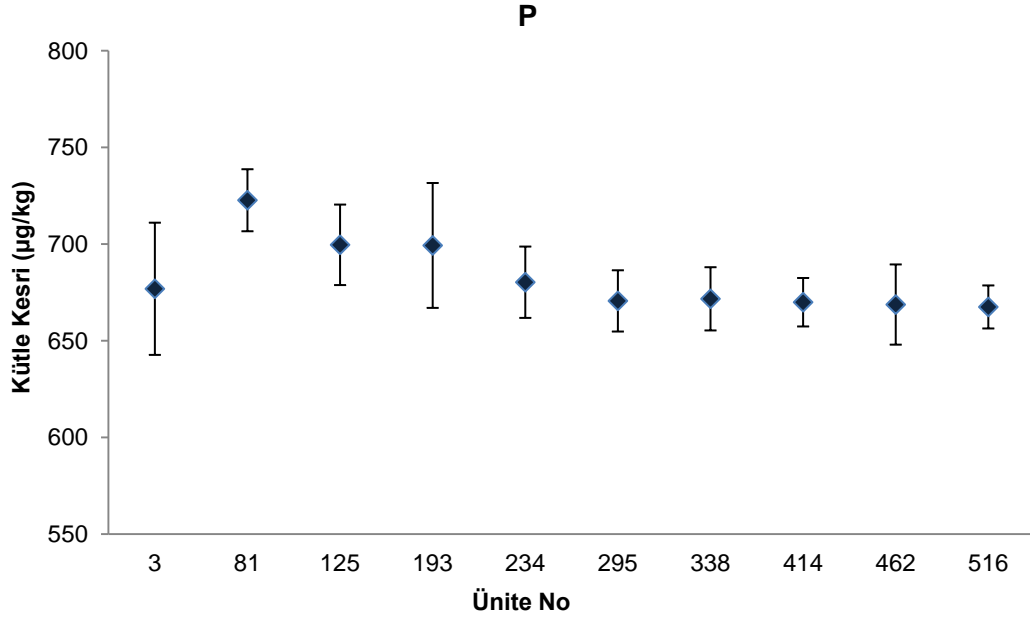
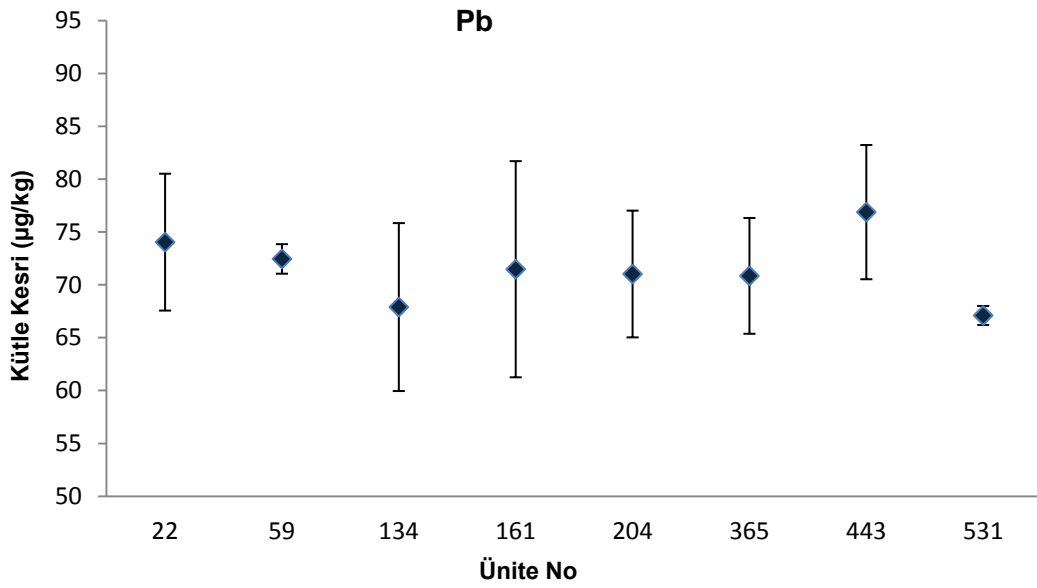
Şekil 4. UME CRM 1204 Cd, Homojenlik grafiği

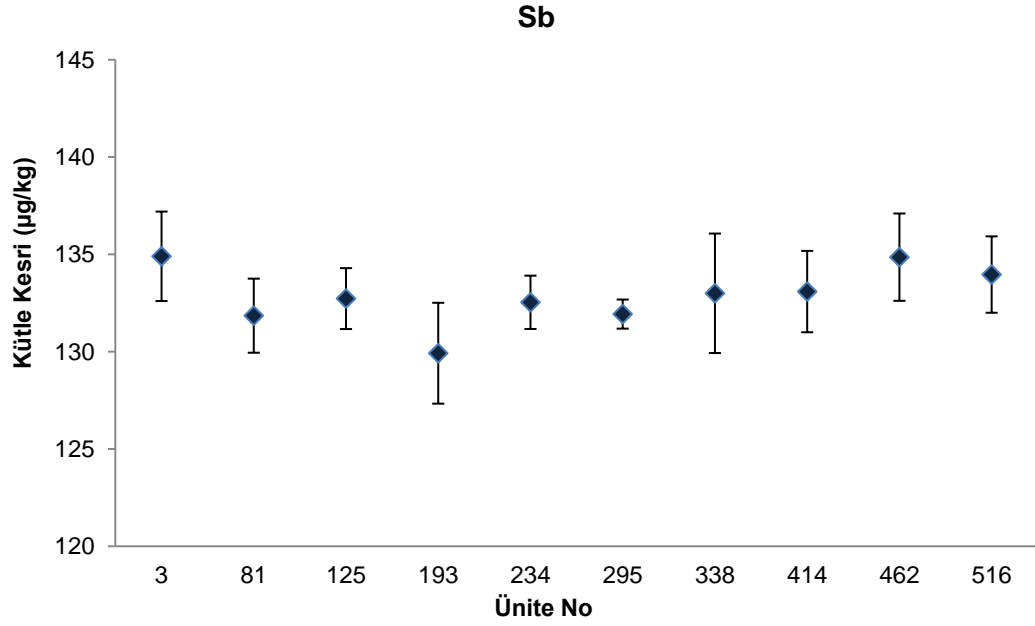
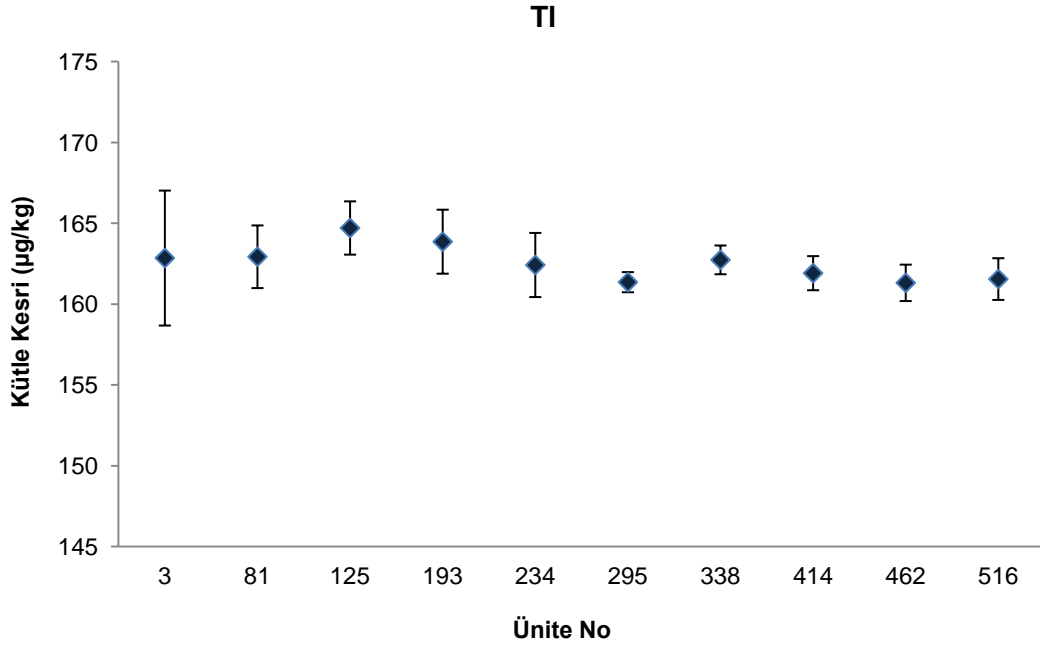
**Şekil 5.** UME CRM 1204 Co, Homojenlik grafiği**Şekil 6.** UME CRM 1204 Cr, Homojenlik grafiği

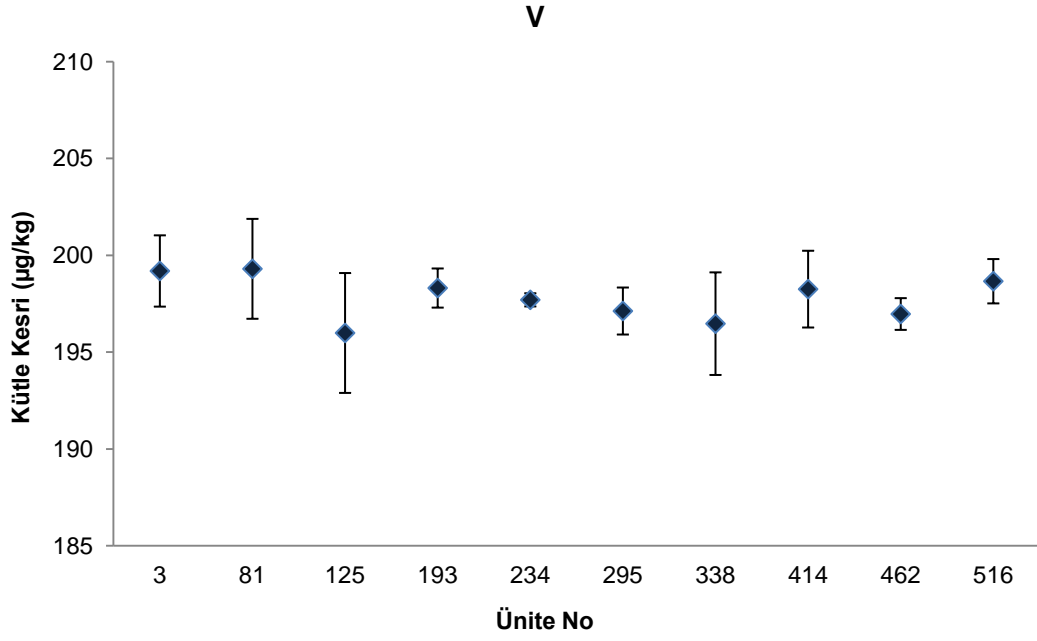
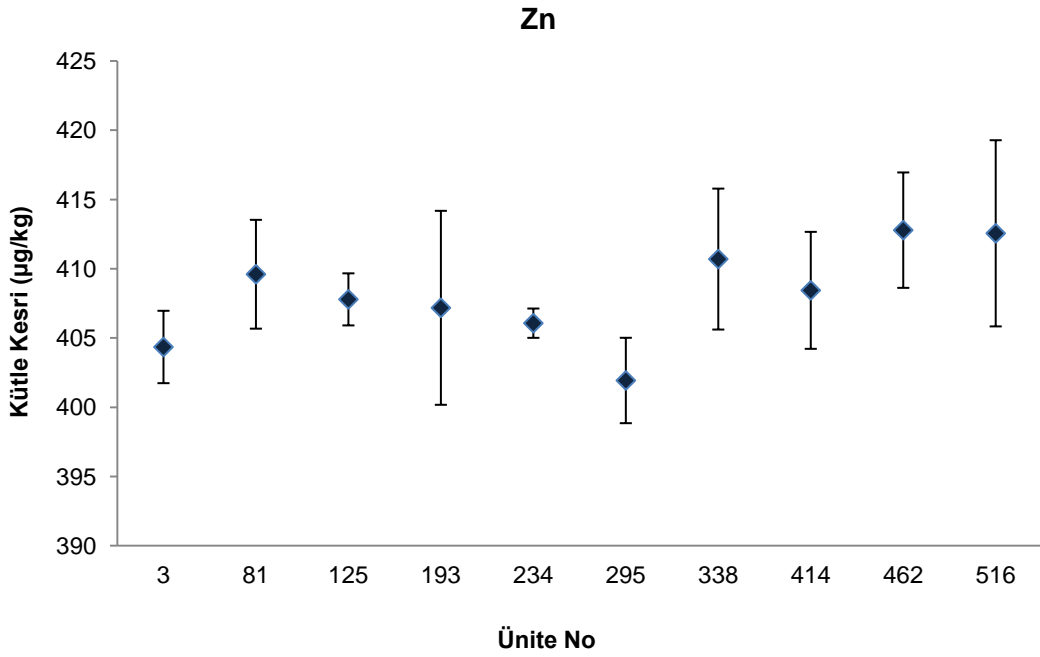
**Şekil 7.** UME CRM 1204 Cu, Homojenlik grafiği**Şekil 8.** UME CRM 1204 Fe, Homojenlik grafiği

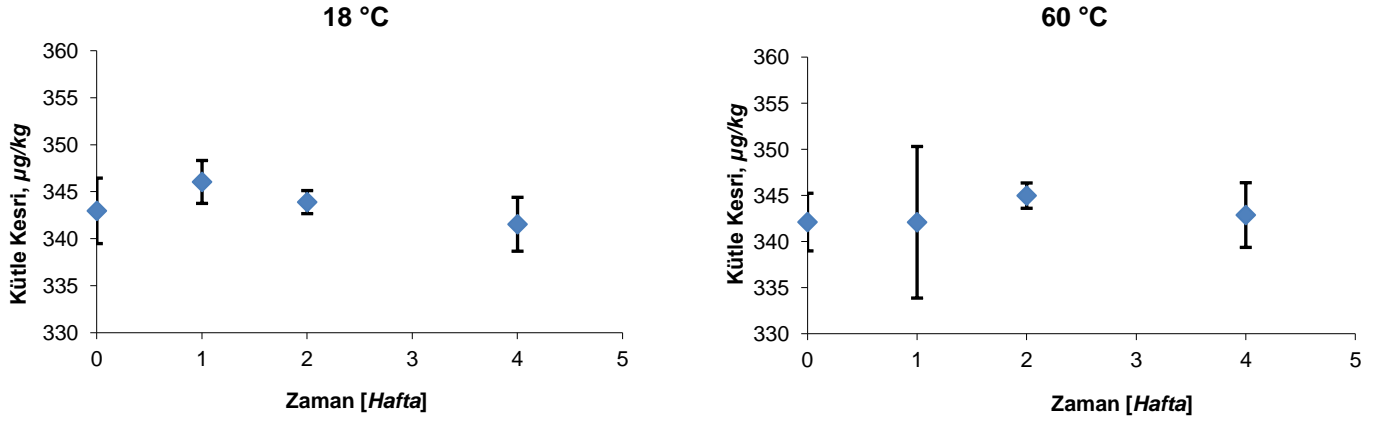
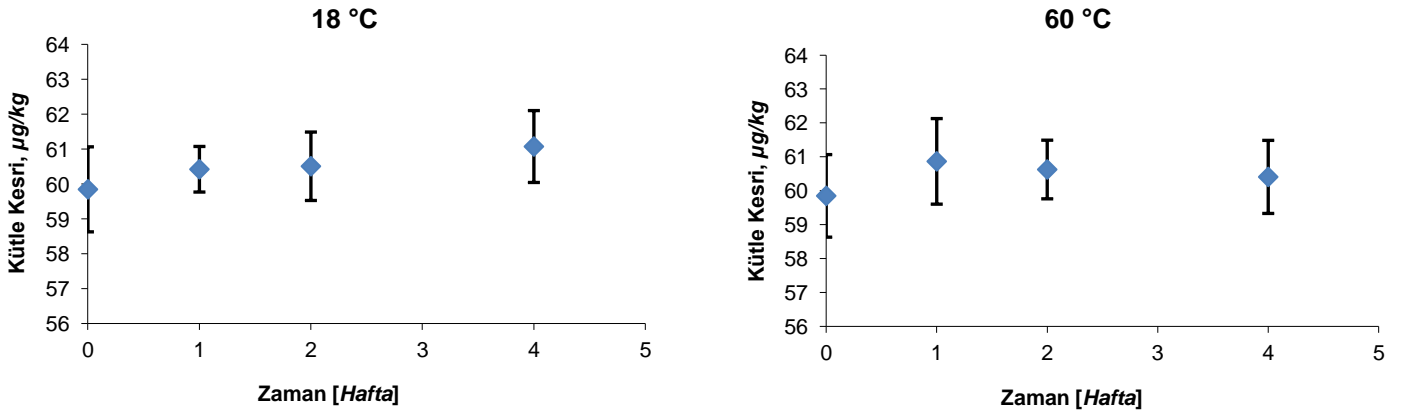
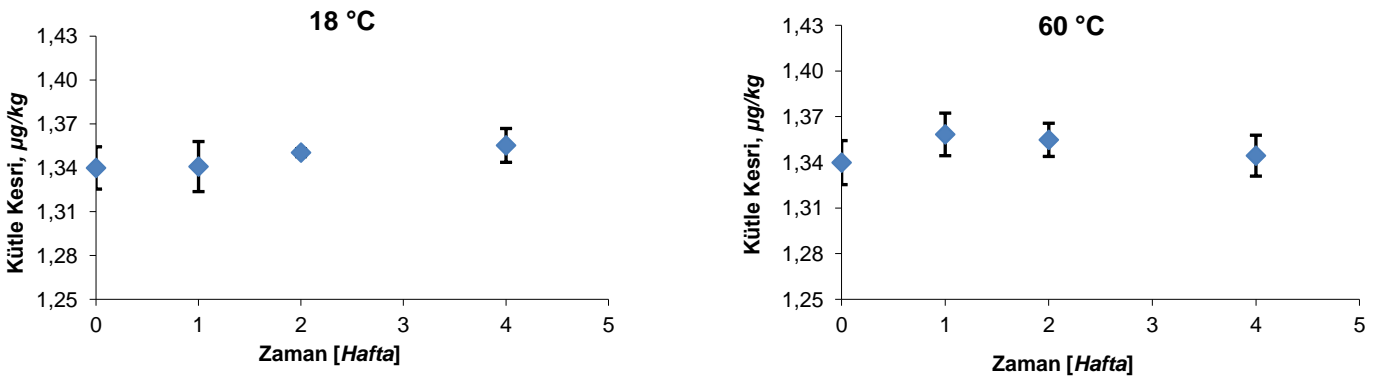
**Şekil 9.** UME CRM 1204 Hg, Homojenlik grafiği**Şekil 10.** UME CRM 1204 Mn, Homojenlik grafiği

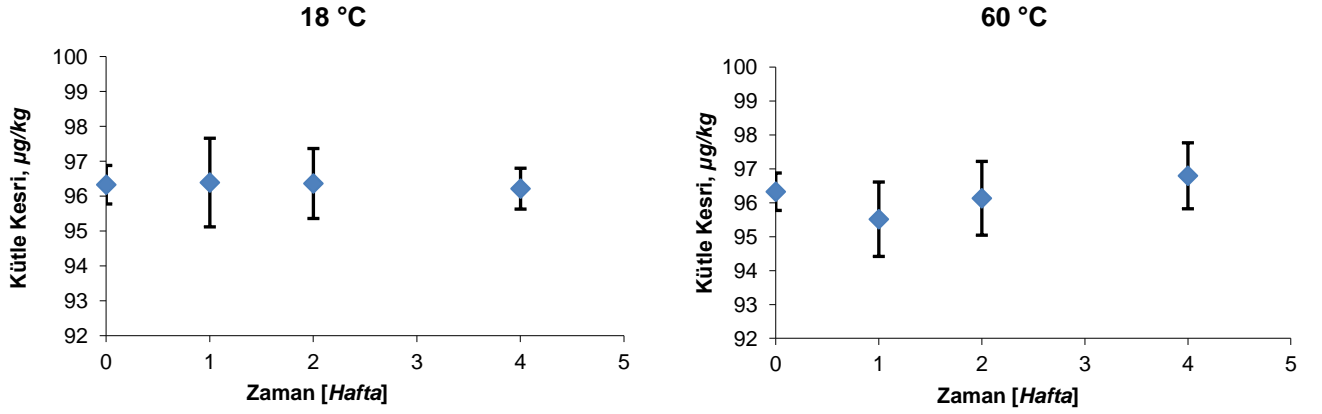
**Şekil 11.** UME CRM 1204 Mo, Homojenlik grafiği**Şekil 12.** UME CRM 1204 Ni, Homojenlik grafiği

**Şekil 13.** UME CRM 1204 P, Homojenlik grafiği**Şekil 14.** UME CRM 1204 Pb, Homojenlik grafiği

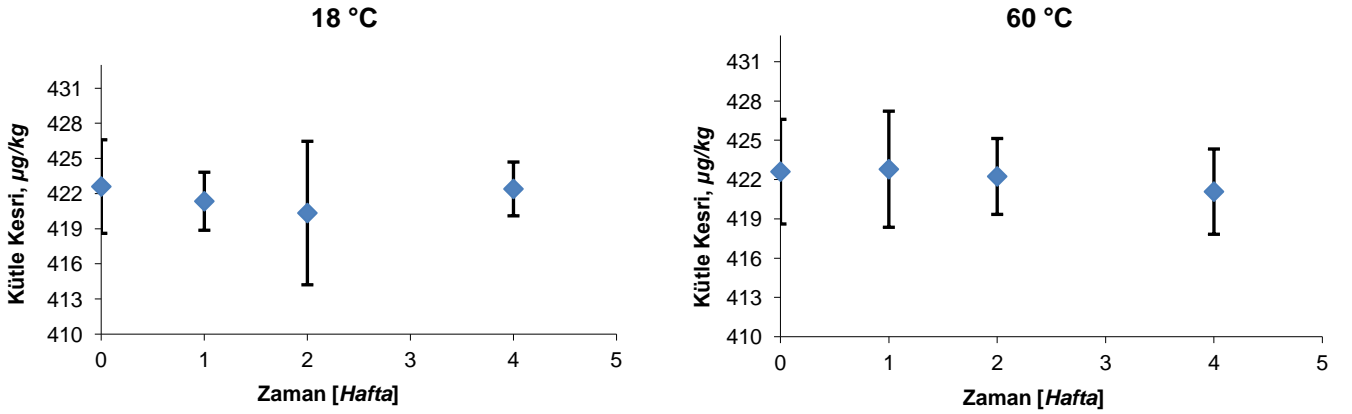
**Şekil 15.** UME CRM 1204 Sb, Homojenlik grafiği**Şekil 16.** UME CRM 1204 Tl, Homojenlik grafiği

**Şekil 17.** UME CRM 1204 V, Homojenlik grafiği**Şekil 18.** UME CRM 1204 Zn, Homojenlik grafiği

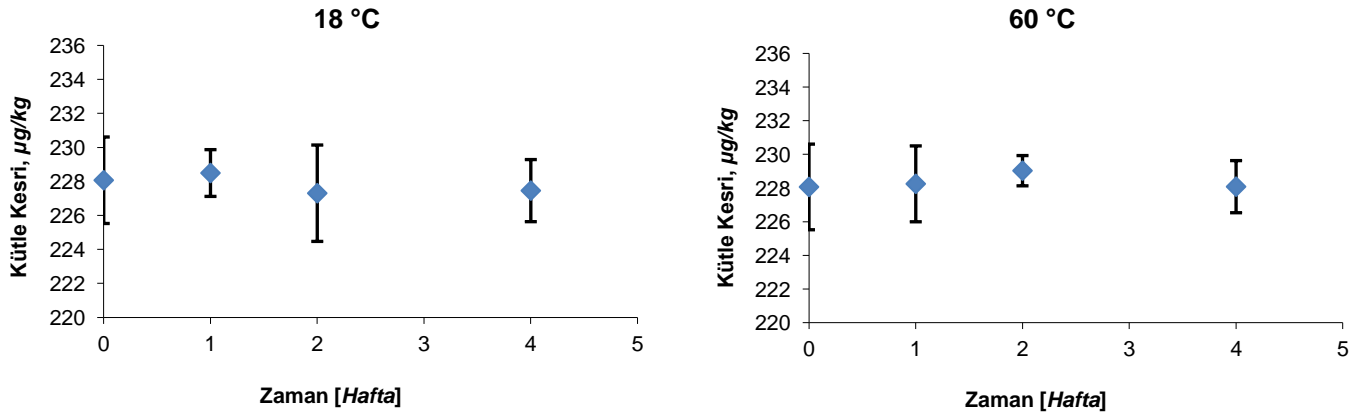
Ek 3. Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri**Şekil 19.** Kısa dönem kararlılık grafikleri, Al**Şekil 20.** Kısa dönem kararlılık grafikleri, As**Şekil 21.** Kısa dönem kararlılık grafikleri, B



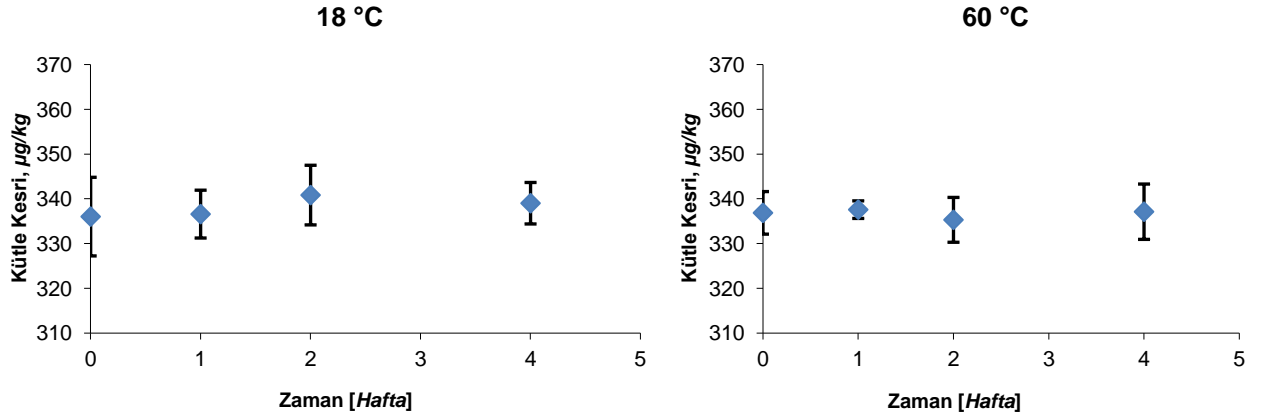
Şekil 22. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Cd



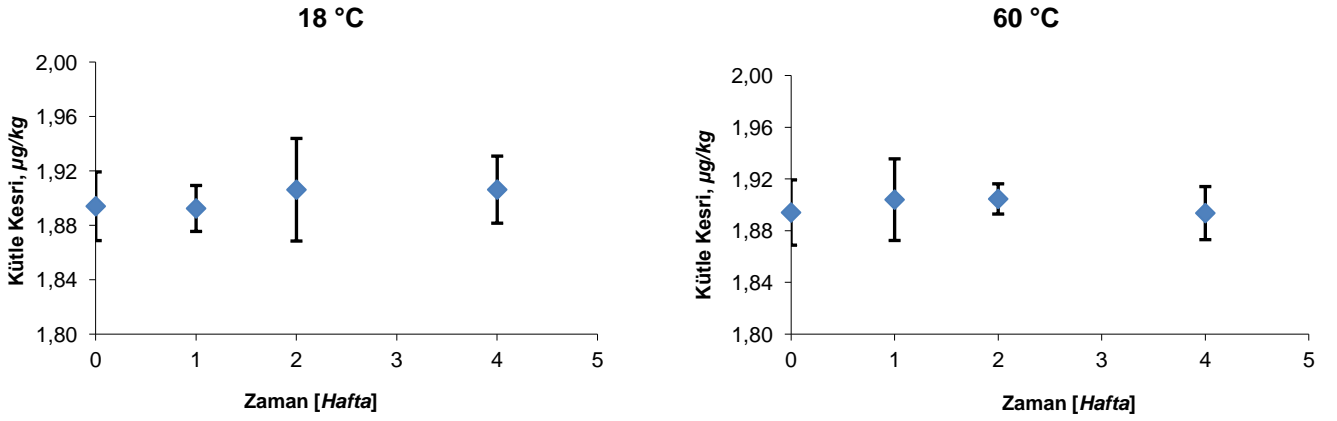
Şekil 23. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Co



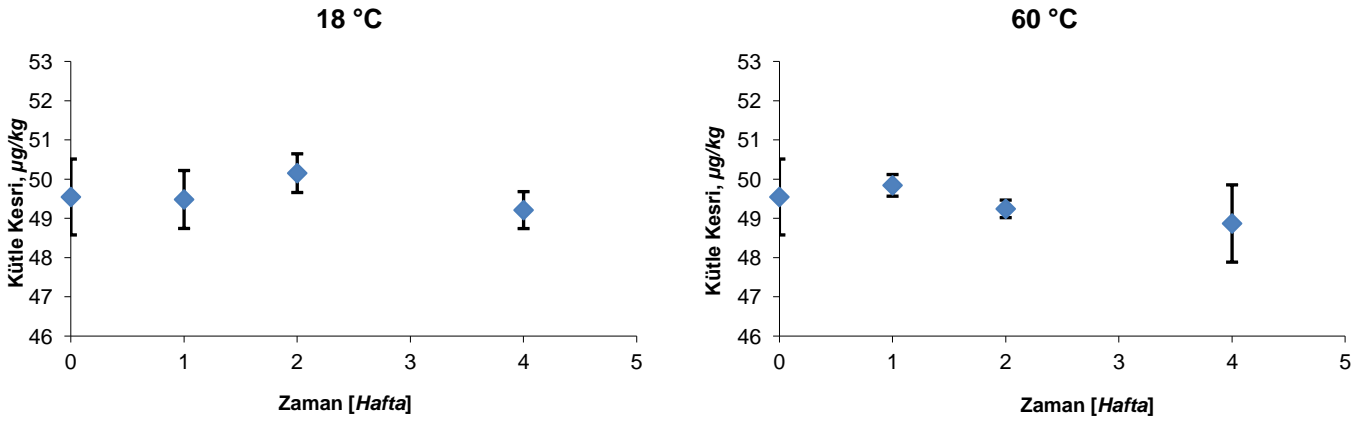
Şekil 24. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Cr



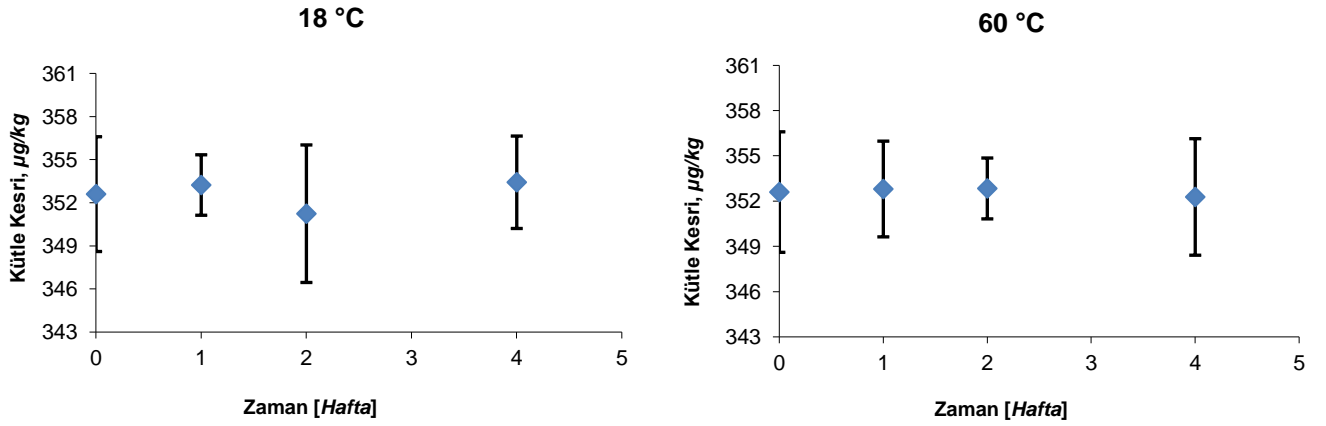
Şekil 25. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Cu



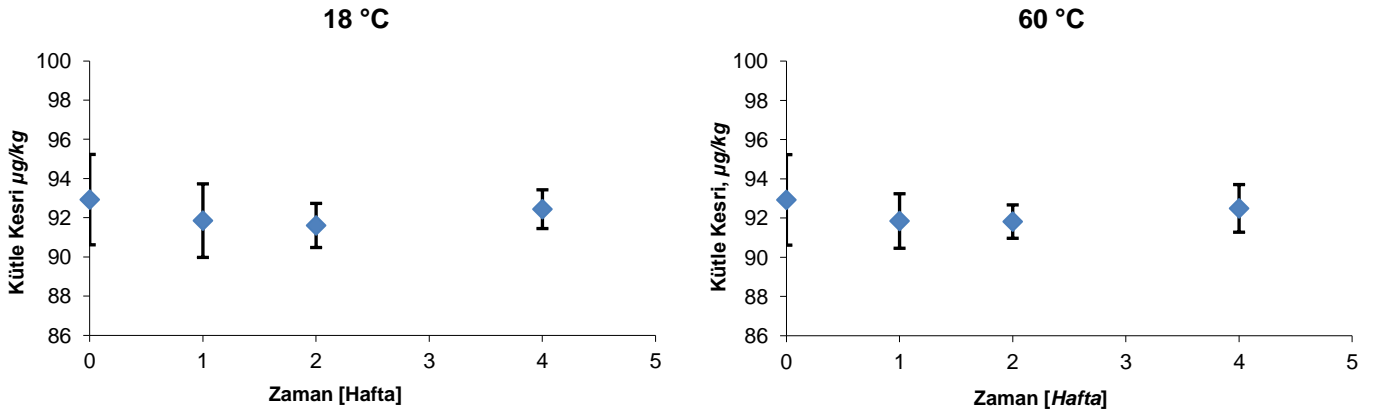
Şekil 26. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Fe



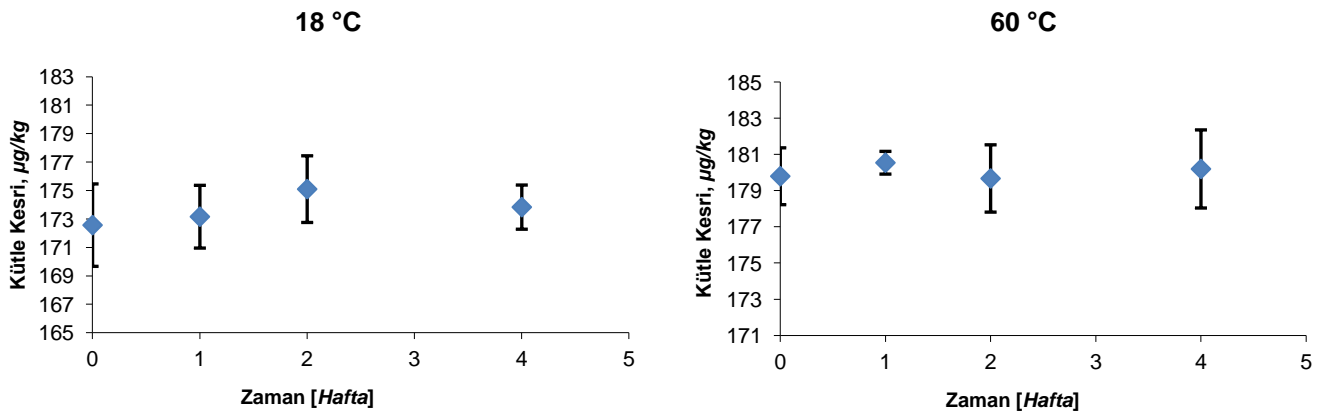
Şekil 27. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Hg



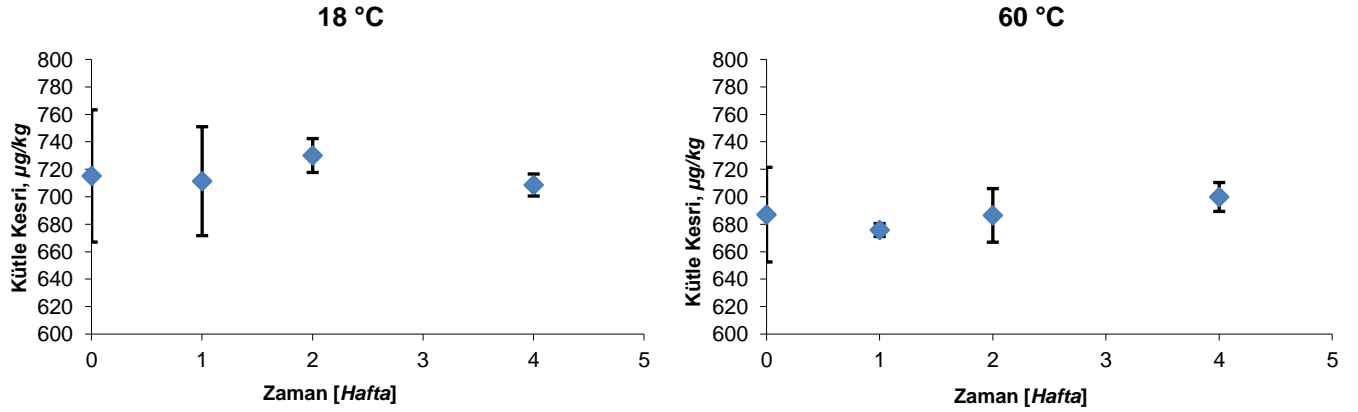
Şekil 28. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Mn



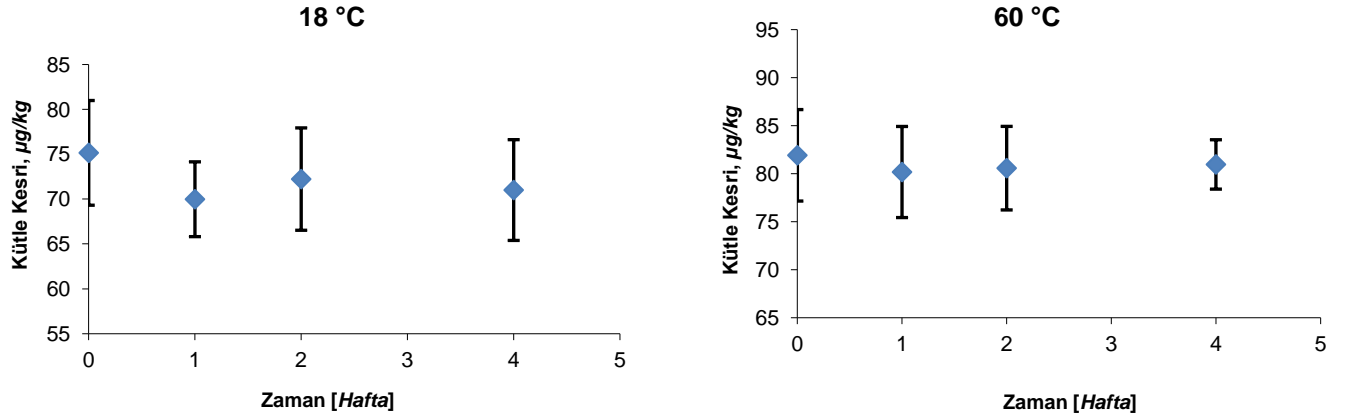
Şekil 29. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Mo



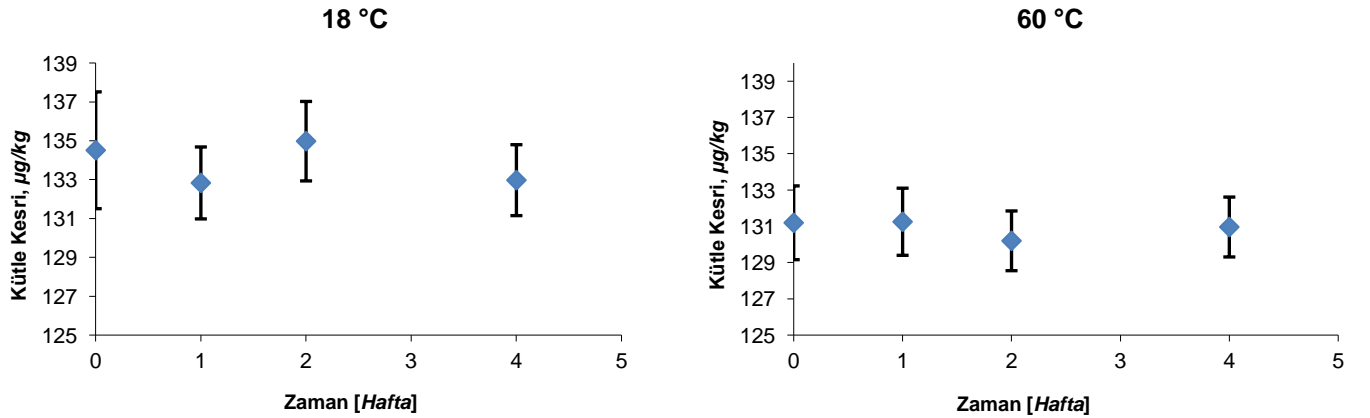
Şekil 30. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Ni



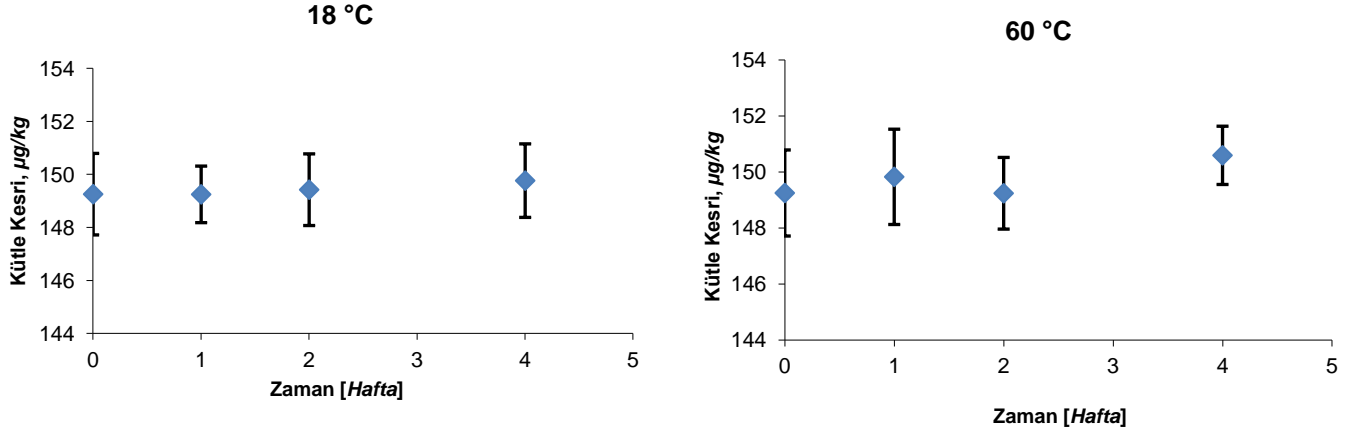
Şekil 31. Kısa dönem kararlılık grafikleri, P



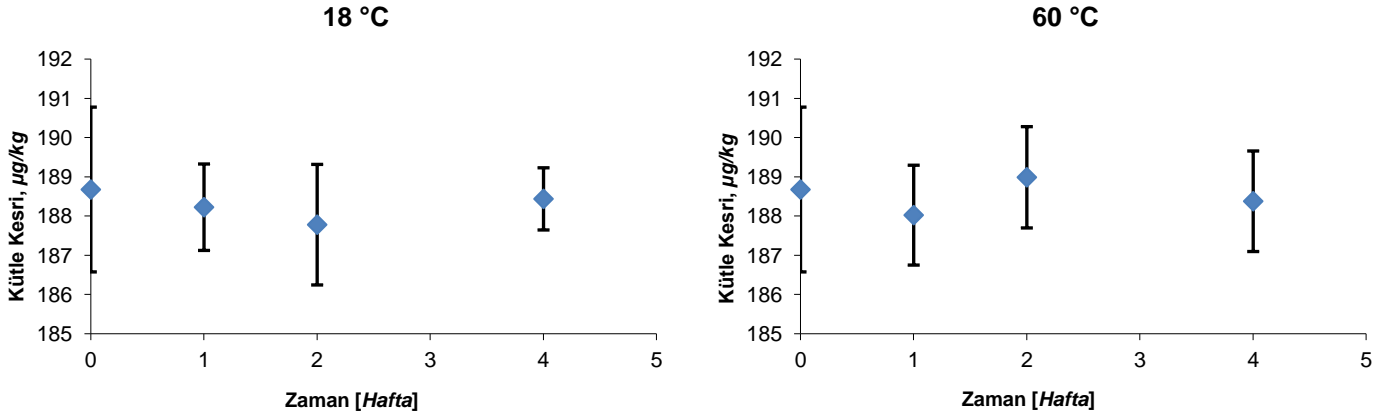
Şekil 32. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Pb



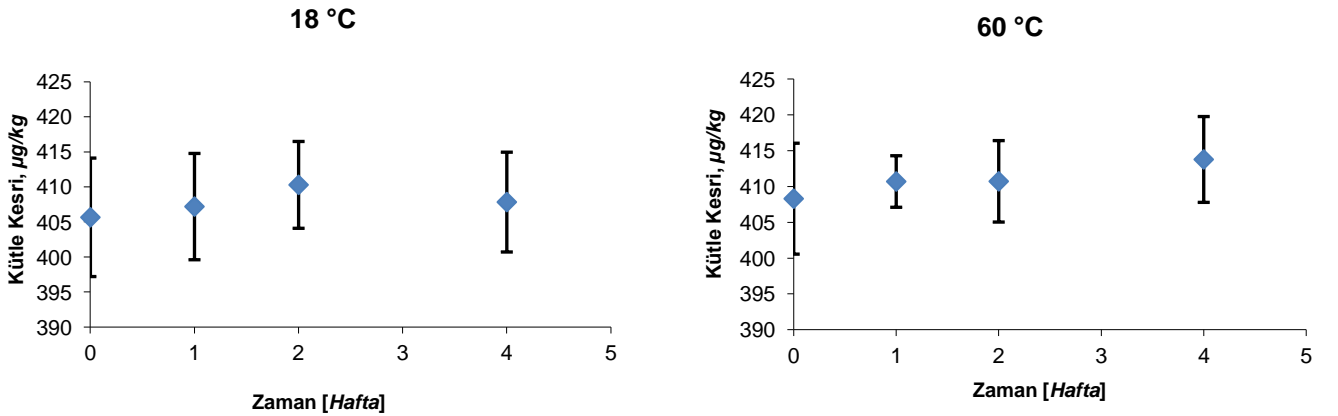
Şekil 33. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Sb



Şekil 34. Kısa dönem kararlılık grafikleri, TI

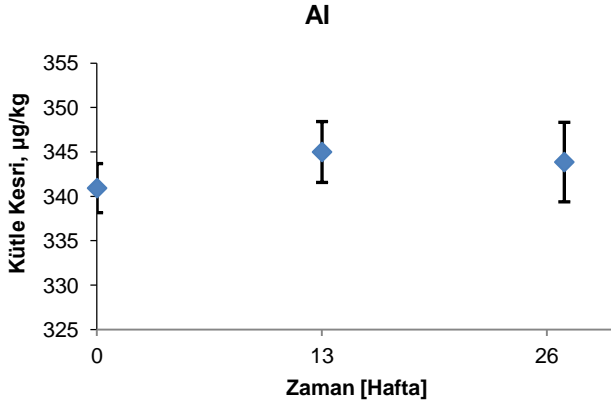


Şekil 35. Kısa dönem kararlılık grafikleri, V

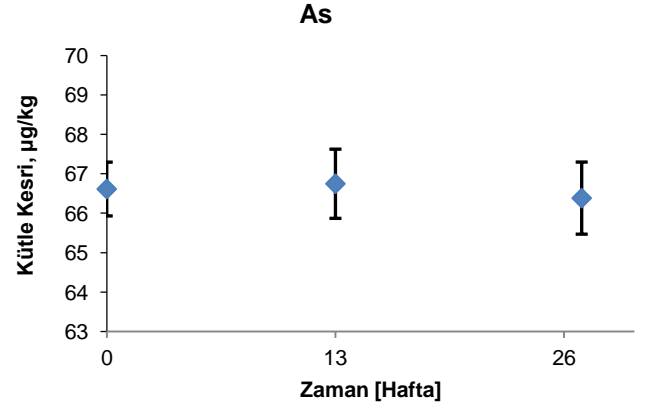


Şekil 36. Kısa dönem kararlılık grafikleri, Zn

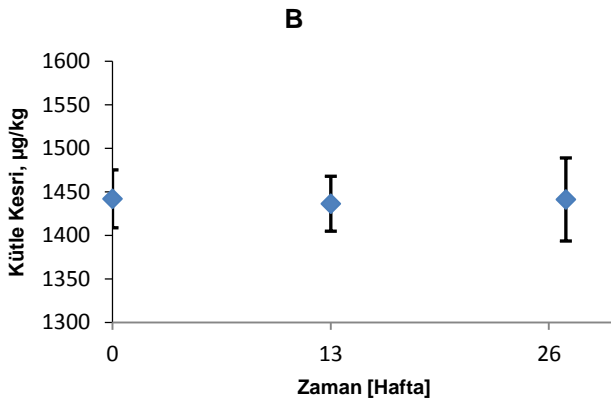
Ek 4. Uzun dönem kararlılık grafikleri



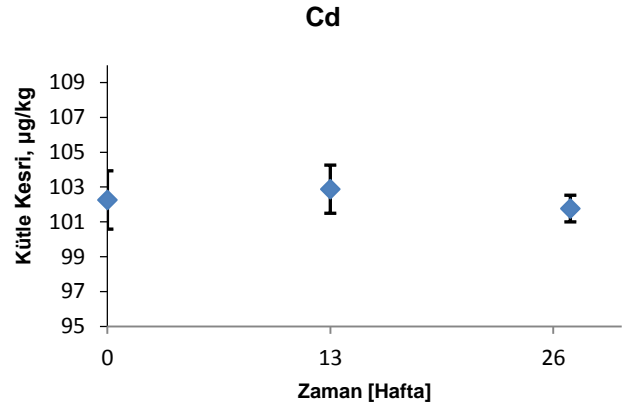
Şekil 37. Uzun dönem kararlılık grafiği, Al



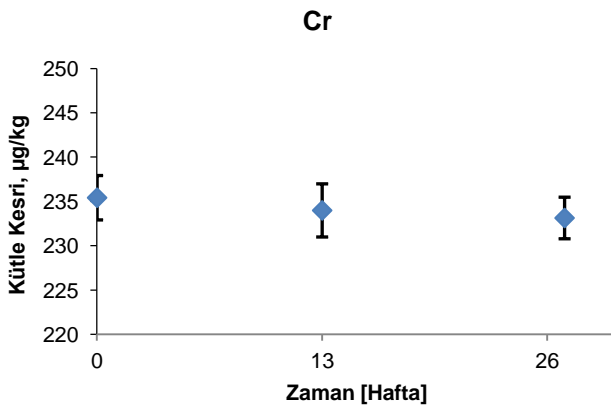
Şekil 38. Uzun dönem kararlılık grafiği, As



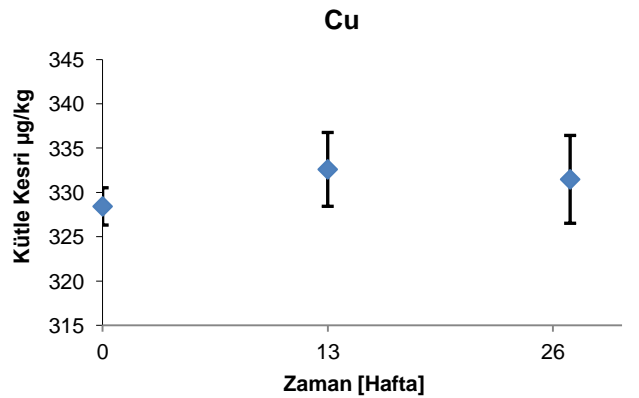
Şekil 39. Uzun dönem kararlılık grafiği, B



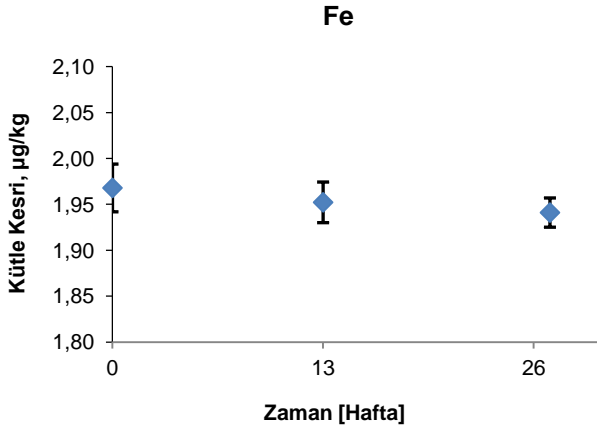
Şekil 40. Uzun dönem kararlılık grafiği, Cd



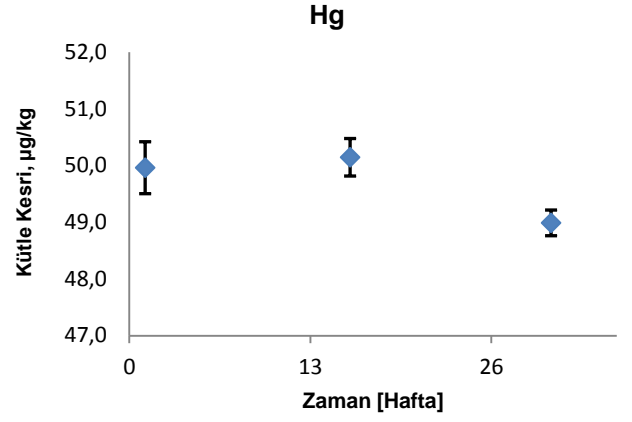
Şekil 41. Uzun dönem kararlılık grafiği, Cr



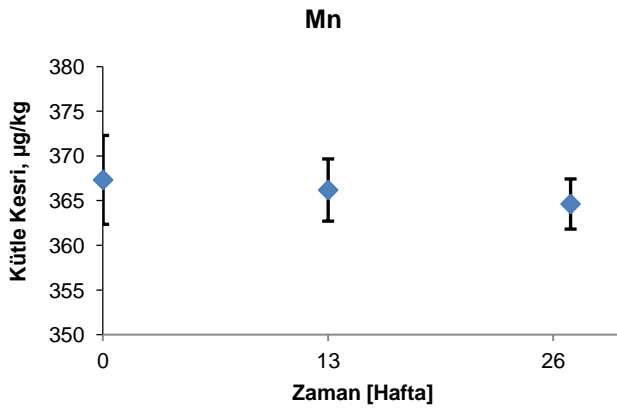
Şekil 42. Uzun dönem kararlılık grafiği, Cu



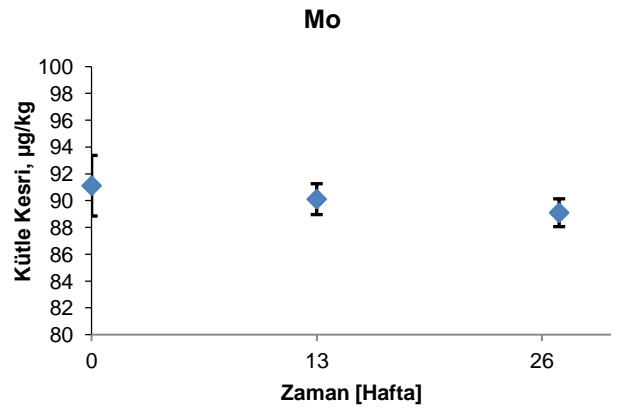
Şekil 43. Uzun dönem kararlılık grafiği, Fe



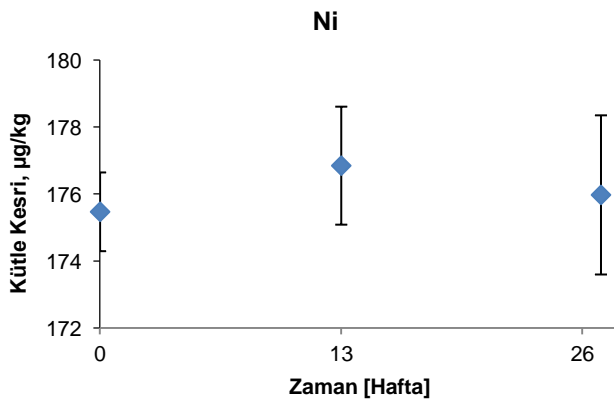
Şekil 44. Uzun dönem kararlılık grafiği, Hg



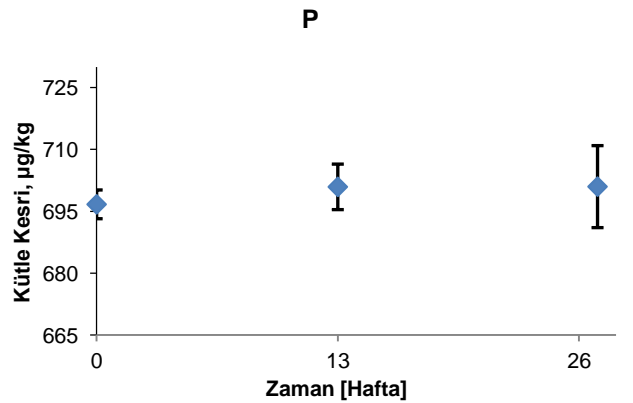
Şekil 45. Uzun dönem kararlılık grafiği, Mn



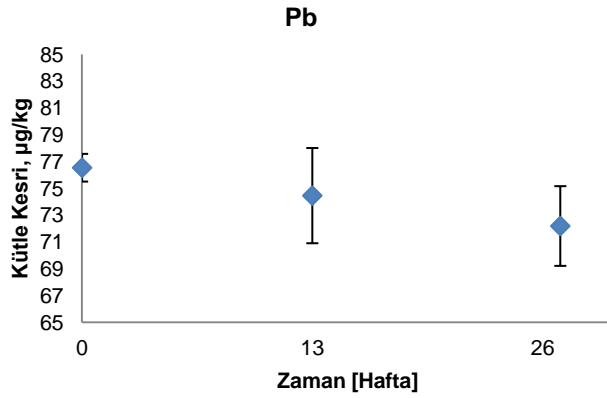
Şekil 46. Uzun dönem kararlılık grafiği, Mo



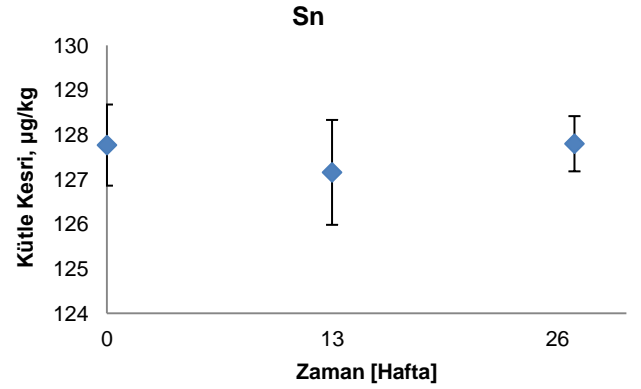
Şekil 47. Uzun dönem kararlılık grafiği, Ni



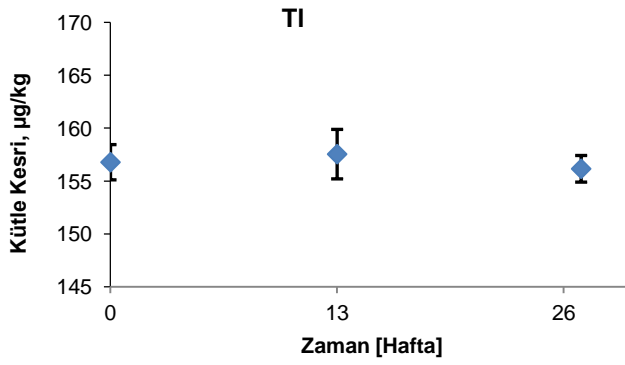
Şekil 48. Uzun dönem kararlılık grafiği, P



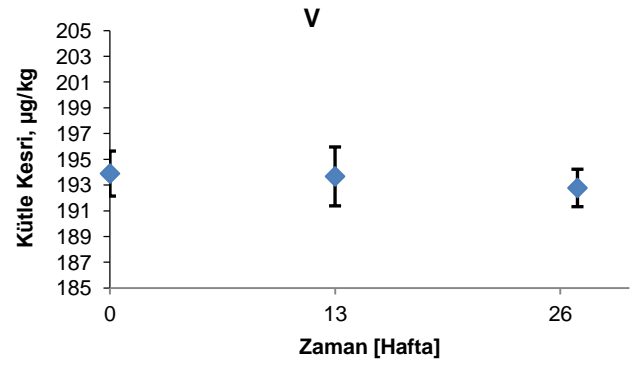
Şekil 49. Uzun dönem kararlılık grafiği, Pb



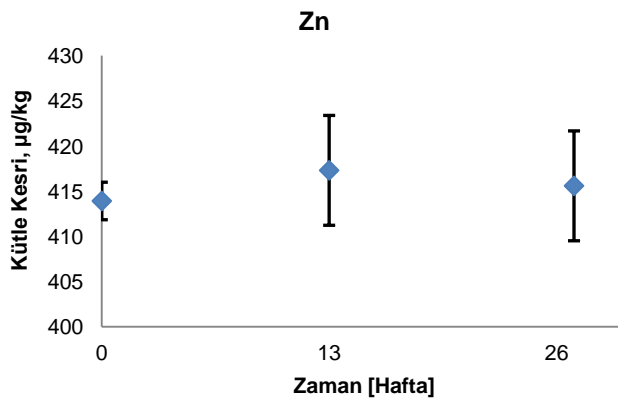
Şekil 50. Uzun dönem kararlılık grafiği, Sb



Şekil 51. Uzun dönem kararlılık grafiği, Tl



Şekil 52. Uzun dönem kararlılık grafiği, V



Şekil 53. Uzun dönem kararlılık grafiği, Zn

Ek 5. Karakterizasyon çalışmasına ait veriler**Tablo E 10.** UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Al

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54/1	340,4
	54/2	343,6
	334/1	343,5
	334/2	347,2
	407/1	341,4
	407/2	344,2
	Ortalama Kütle Kesri	343,4
	Standart Belirsizlik (k=1)	2,8

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
GF-AAS	68/1	366
	68/2	353
	278/1	353
	278/2	356
	407/1	340
	407/2	355
	Ortalama Kütle Kesri	354
	Standart Belirsizlik (k=1)	9

Tablo E 11. UME CRM 1204 Karakterizasyon Verileri, As

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54/1	64,7
	54/2	64,1
	334/1	64,7
	334/2	64,8
	407/1	64,0
	407/2	65,1
	Ortalama Kütle Kesri	64,6
	Standart Belirsizlik (k=1)	0,8

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
GF-AAS	68/1	60,5
	68/2	60,5
	278/1	62,6
	278/2	61,0
	407/1	65,5
	407/2	60,6
	Ortalama Kütle Kesri	61,8
	Standart Belirsizlik (k=1)	1,5

Tablo E 12. UME CRM 1204 Karakterizasyon Verileri, B

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	1394
	54-2	1373
	334-1	1342
	334-2	1342
	407-1	1338
	407-2	1334
	Ortalama Kütle Kesri	1354
	Standart Belirsizlik (k=1)	15

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
ID-ICP-MS	54/1	1445
	54/2	1421
	54/3	1416
	334/1	1422
	334/2	1425
	334/3	1417
	521/1	1420
	521/2	1420
	521/3	1413
	Ortalama Kütle Kesri	1422
	Standart Belirsizlik (k=1)	5

Tablo E 13. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Cd

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
ID-ICP-MS	54/1	103,5
	54/2	104,4
	54/3	104,3
	239/1	104,3
	239/2	105,2
	239/3	105,3
	464/1	103,0
	464/2	105,5
	464/3	105,1
	Ortalama Kütle Kesri	104,5
	Standart Belirsizlik (k=1)	1,0

Tablo E 14. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Co

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54/1	425
	54/2	424
	334/1	421
	334/2	421
	407/1	422
	407/2	417
	Ortalama Kütle Kesri	422
	Standart Belirsizlik (k=1)	4

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
GF-AAS	68/1	410
	68/2	408
	278/1	414
	278/2	428
	407/1	415
	407/2	423
	Ortalama Kütle Kesri	416
	Standart Belirsizlik (k=1)	5

Tablo E 15. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Cr

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
ID-ICP-MS	54-1	241,1
	54-2	242,9
	54-3	245,0
	239-1	240,9
	239-2	243,7
	239-3	244,2
	464-1	244,0
	464-2	244,4
	464-3	243,4
	Ortalama Kütle Kesri	243,3
	Standart Belirsizlik (k=1)	1,5

Tablo E 16. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Cu

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
ID-ICP-MS	54-1	331,4
	54-2	333,9
	54-3	333,7
	239-1	334,5
	239-2	332,5
	239-3	334,0
	464-1	333,6
	464-2	334,0
	464-3	334,8
	Ortalama Kütle Kesri	333,6
	Standart Belirsizlik (k=1)	1,1

Tablo E 17. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Fe

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
ID-ICP-MS	54-1	1962
	54-2	1938
	54-3	1932
	239-1	1960
	239-2	1933
	239-3	1937
	464-1	1957
	464-2	1949
	464-3	1921
	Ortalama Kütle Kesri	1943
	Standart Belirsizlik (k=1)	10

Tablo E 18. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Hg

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
Ters ID-ICP-MS	54-1	47,6
	54-2	51,4
	54-3	50,7
	239-1	48,7
	239-2	51,1
	239-3	50,6
	464-1	47,3
	464-2	50,7
	464-3	50,5
	Ortalama Kütle Kesri	49,9
	Standart Belirsizlik (k=1)	0,7

Tablo E 19. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Mn

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	376
	54-2	375
	334-1	374
	334-2	374
	407-1	374
	407-2	371
	Ortalama Kütle Kesri	374
	Standart Belirsizlik (k=1)	3

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
GF-AAS	68-1	369
	68-2	365
	278-1	370
	278-2	366
	407-1	383
	407-2	363
	Ortalama Kütle Kesri	369
	Standart Belirsizlik (k=1)	8

Tablo E 20. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Mo

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	98,0
	54-2	96,5
	334-1	95,0
	334-2	94,4
	407-1	94,6
	407-2	94,1
	Ortalama Kütle Kesri	95,5
	Standart Belirsizlik (k=1)	1,1

Tablo E 21. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Ni

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	173,5
	54-2	175,2
	334-1	174,5
	334-2	175,5
	407-1	173,9
	407-2	174,4
	Ortalama Kütle Kesri	174,5
	Standart Belirsizlik (k=1)	1,6

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
GF-AAS	68-1	170,3
	68-2	177,9
	278-1	171,8
	278-2	170,0
	407-1	173,9
	407-2	164,8
	Ortalama Kütle Kesri	171,4
	Standart Belirsizlik (k=1)	2,4

Tablo E 22. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, P

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	692
	54-2	697
	334-1	699
	334-2	702
	407-1	695
	407-2	701
	Ortalama Kütle Kesri	698
	Standart Belirsizlik (k=1)	6

Tablo E 23. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Pb

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	81,5
	54-2	94,1
	334-1	81,2
	334-2	88,7
	407-1	78,0
	407-2	80,9
	Ortalama Kütle Kesri	84,1
	Standart Belirsizlik (k=1)	1,0

Teknik	Şişe No/Bağımsız paralel	Kütle Kesri, µg/kg
Ters ID-ICP-MS	54-1	76,6
	54-2	61,0
	54-3	87,4
	239-1	83,4
	239-2	83,2
	239-3	71,8
	464-1	79,0
	464-2	78,4
	464-3	76,0
	Ortalama Kütle Kesri	77,4
	Standart Belirsizlik (k=1)	0,5

Tablo E 24. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Sb

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	129,6
	54-2	130,0
	334-1	129,5
	334-2	130,0
	407-1	129,4
	407-2	130,3
	Ortalama Kütle Kesri	129,8
	Standart Belirsizlik (k=1)	0,8

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
GF-AAS	68-1	134,2
	68-2	131,2
	278-1	139,5
	278-2	133,4
	407-1	137,4
	407-2	133,3
	Ortalama Kütle Kesri	134,8
	Standart Belirsizlik (k=1)	3,3

Tablo E 25. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Tl

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	155,4
	54-2	156,7
	334-1	157,7
	334-2	157,5
	407-1	156,9
	407-2	158,7
	Ortalama Kütle Kesri	157,2
	Standart Belirsizlik (k=1)	2,2

Tablo E 26. UMECRM 1204 Karakterizasyon verileri, V

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	198,6
	54-2	196,9
	334-1	197,0
	334-2	196,7
	407-1	198,2
	407-2	196,4
	Ortalama Kütle Kesri	197,3
	Standart Belirsizlik (k=1)	1,7

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
GF-AAS	68-1	195
	68-2	201
	278-1	196
	278-2	194
	407-1	193
	407-2	195
	Ortalama Kütle Kesri	196
	Standart Belirsizlik (k=1)	3,7

Tablo E 27. UME CRM 1204 Karakterizasyon verileri, Zn

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
HR-ICP-MS	54-1	412,1
	54-2	403,7
	334-1	409,4
	334-2	406,6
	407-1	409,6
	407-2	410,1
	Ortalama Kütle Kesri	408,6
	Standart Belirsizlik (k=1)	2,7

Kullanılan Teknik	Şişe No/Bağımsız Paralel	Kütle Kesri, µg/kg
ID-ICP-MS	54-1	401,5
	54-2	404,0
	54-3	393,9
	239-1	394,7
	239-2	391,0
	239-3	407,1
	464-1	392,0
	464-2	398,8
	464-3	396,8
	Ortalama Kütle Kesri	397,7
	Standart Belirsizlik (k=1)	3,2