

Kolemanit
Sertifikalı Referans Malzemesi
UME CRM 1205

Raporu Hazırlayanlar

Dr. Süleyman Z. CAN
Doç.Dr. Oktay CANKUR
Zehra ÇAKILBAHÇE
Murat TUNÇ

Betül ARI
Dr. F. Gonca COŞKUN
Dr. Alper İŞLEYEN

Tarih
27.02.2018



Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	2
KISALTMALAR VE SEMBOLLER	3
ÖZET	4
GİRİŞ	5
KATILIMCILAR	6
MALZEME İŞLEME	6
HOMOJENLİK	7
Minimum örnek alımı	10
KARARLILIK	10
KARAKTERİZASYON	13
ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI	15
İZLENEBİLİRLİK	16
KULLANIM TALİMATI	16
KAYNAKLAR	18
REVİZYON TARİHÇESİ	18
Ek 1. Homojenlik Verileri	19
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri	21
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Grafikleri	27

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
ANOVA	Varyans analizi
α	Önem derecesi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GUM	Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması Kılavuzu
HGAAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HR-ICP-MS	Yüksek Çözünürlüklü Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ID-ICP-MS	İzotop Seyreltmeli Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
KDK	Kısa Dönem Kararlılık
LOI	Kızdırma Kaybı
$MS_{between}$	Gruplar arası kareler ortalaması ANOVA
MS_{within}	Gruplar içi kareler ortalaması ANOVA
n	Grup içi tekrar sayısı
RSD	Bağıl standart sapma
s	Standart sapma
S_{bb}	Üniteler arası standart sapma
SGT	Tekli Grubb's Testi
SI	Uluslararası Birimler Sistemi
SRM	Sertifikalı referans malzeme
S_{wb}	Ünite içi standart sapma
$S_{wb,rel}$	Ünite içi bağıl standart sapma
U_{bb}	Üniteler arası heterojenlikten kaynaklanan standart belirsizlik
$U_{bb,rel}$	Üniteler arası heterojenlikten kaynaklanan bağıl standart belirsizlik
U^*_{bb}	Metot tekrarlanabilirliği tarafından gizli kalabilen heterojenliğin standart belirsizliği
$U^*_{bb,rel}$	Metot tekrarlanabilirliği tarafından gizli kalabilen heterojenliğin bağıl standart belirsizliği
U_{char}	Karakterizasyon standart belirsizliği
$U_{char,rel}$	Karakterizasyon bağıl standart belirsizliği
UDK	Uzun dönem kararlılık
U_{lts}	Uzun dönem kararlılığa bağlı standart belirsizlik
$U_{lts,rel}$	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
\bar{y}	Homojenlik çalışması için elde edilen verilerin ortalaması
EMİGM	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü

ÖZET

Bu rapor kolemanitte ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Dikalsiyum Hekzaborat Pentahidrat) alüminyum (Al), arsenik (As), bor (B), kalsiyum (Ca), demir (Fe), magnezyum (Mg), sodyum (Na), kükürt (S), silisyum (Si) ve stronsiyum (Sr) ile kızdırma kaybı (*Loss on Ignition*, LOI) toplam kütle kesirlerinin sertifikalandırıldığı UME CRM 1205 sertifikalı referans malzemesinin (SRM) üretim sürecini içermektedir. Süreç, malzeme işleme, homojenlik, kısa dönem kararlılık, karakterizasyon ve uzun dönem kararlılık aşamalarından oluşmaktadır. Çalışmalar ISO Guide 34:2009 [1] ve ISO Guide 35:2006 [2] rehber dokümanların gerekliliklerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Sertifika değerleri ve bu değerlere ait belirsizlikler, ilgili rehberlerin gereklilikleri yerine getirilerek ölçüm belirsizliği rehberine (GUM) göre hesaplanmıştır [3].

Projenin planlaması, faaliyetlerin koordinasyonu ve verilerin değerlendirilmesi TÜBİTAK UME tarafından yapılmıştır.

UME CRM 1205 sertifikalı referans malzemesi, metot geliştirme, geçerli kılma çalışmaları ile performans testleri gerçekleştiren rutin analiz ve araştırma laboratuvarları tarafından kullanılabilir. Malzeme ayrıca kalite kontrol grafiklerinin oluşturulmasında da kullanılabilir.

GİRİŞ

Kimyasal analizlerde SRM kullanımı, ölçüm sonuçlarının kalitesinin sağlanması ve güvenilirliğinin gösterilmesinde önemli rol oynar. Sertifikalandırılan kimyasal/fiziksel özellikler, üzerinde uzlaşmış olan ve bilimsel yöntemler kullanarak belirli kriterler çerçevesinde doğruluğu kanıtlanmış ve yayınlanmış değerlerdir. Kolemanit matriksinde element içeriğinin sertifikalandırıldığı bir SRM üretim tarihi itibarı ile piyasada bulunmamaktadır ve bu alanda ülkemizde ve dünyada yapılan ölçüm çalışmaları için bir eksiklik söz konusudur. Bu eksiklikten dolayı kolemanit örneklerinin içerik analizlerinde, matriksi tam olarak yansıtmayan diğer SRM'ler kullanılmaktadır. Ancak kimyasal analizlerde matriks etkisinin önemi düşünüldüğünde, matriks yapısı örneklerle eşleşen SRM kullanımının ölçüm sonucunun doğruluğunu göstermek için öncelikli olduğu bilinmektedir.

Ülkemizin doğal kaynaklarından olan bor madenlerinin çıkarılması, işlenmesi ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesi ulusal önceliklerimiz arasındadır. Bir bor cevheri olan kolemanitin öğütülmüş biçimi, Eti Maden İşletmeleri tarafından üretilmekte ve belirli kalite standartları doğrultusunda piyasaya arzı gerçekleştirilmektedir. Ürün için gerçekleştirilen kalite kontrol çalışmalarında ve bor içeriği yüksek diğer ürünlerin analizlerinde metot geliştirme çalışmalarında kullanılmak üzere sertifikalı referans malzeme ihtiyacı bulunmaktadır. Projeye bu ihtiyaçlara cevap verilecek bir malzemenin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Referans malzemenin üretimi sırasında, kolemanit kompozisyonunu oluşturan ve ürün için kalite göstergesi özelliği taşıyan parametrelerin sertifikalandırılması için çaba gösterilmiştir. Bu kapsamda kolemanitte Al, As, B, Ca, Fe, Mg, Na, S, Si ve Sr elementleri ile LOI'nin kütle kesri sertifikalandırılmıştır. Bu elementlerin çoğu oksit formlarıyla kolemanit cevherinin matriksini oluşturmaktadır ve ağırlıkça yüzde (%) seviyesinde sertifikalandırılmıştır. Daha düşük seviyede olan Al, As, Fe, Na ve S kilogramda miligram (mg/kg) derişim ölçeğinde sertifikalandırılmıştır. Su ve organik yapısal bileşenler gibi uçucu maddelerin toplamını içeren LOI parametresi de TS 3245 standardından [4] uyarlanmış ve geçerli kılınmış göre ölçümlerle % seviyesinde sertifikalandırılmıştır.

Sertifikalandırma işlemi ISO Guide 34 [1] ve ISO Guide 35 [2] rehber dokümanları esas alınarak belirlenmiş olan gereklilikler yerine getirilerek gerçekleştirilmiştir.

TÜBİTAK UME tarafından üretilen UME CRM 1205 Kolemanit SRM'nin, kalite güvence ve kalite kontrol aracı olarak kolemanit ve benzeri örneklerde ölçüm yapan laboratuvarlar tarafından kullanılması hedeflenmiştir.

KATILIMCILAR

Sertifikalı RM üretimi için ham madde temini, işleme, homojenlik, kararlılık ve karakterizasyon çalışmaları ile projenin diğer faaliyetlerinde yer alan kuruluşlar Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Üretim ve sertifikalandırma süreçlerine katılım sağlayan kuruluşlar

Eylem	Kuruluş
Proje Yönetimi ve Veri Değerlendirmesi	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), Gebze - Kocaeli, Türkiye
Malzeme Temini	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (EMİGM), Teknoloji Geliştirme Daire Başkanlığı, Etimesgut - Ankara, Türkiye
İşleme	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), Gebze - Kocaeli, Türkiye
Homojenlik Çalışması	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), Gebze - Kocaeli, Türkiye
Kararlılık Çalışmaları	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), Gebze - Kocaeli, Türkiye
Karakterizasyon Çalışması	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), Gebze - Kocaeli, Türkiye

MALZEME İŞLEME**Malzeme temini**

Aday referans malzeme olarak seçilen numune Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (EMİGM) tarafından temin edilmiştir. Herbiri 25 kg olan paketler halinde yaklaşık 250 kg öğütülmüş hammadde kurum ürünlerinden 75 µm altı parçacık boyutuna sahip üründen temin edilmiştir.

Hazırlık aşamaları, homojenleştirme ve şişeleme

Malzemenin homojenleştirilmesi ve şişelenmesi işlemlerine başlanmadan önce uygun şişe ve kapak seçimi çalışması yapılmıştır. Malzeme için 125 mL amber renkli cam şişeler tercih edilmiş ve bu şişeler için beyaz, contalı polietilen plastik sızdırmaz kapaklar kullanılmasına karar verilmiştir. Temiz ortamda üretimi ve paketlenmesi (Şişecam, ISO Class 8, Türkiye) sağlanan şişelerin temizliği incelenmiş, toz ve benzeri herhangi bir kirlilik içermedikleri görülmüştür. Sertifikalandırılması hedeflenen analitlerin seviyeleri göz önüne alındığında şişelerin malzeme için kirlenme riski oluşturulmadığına ve herhangi bir temizleme işlemine tabi tutulmadan kullanılmasına karar verilmiştir.

Toz hammadenin dolum öncesi homojenleştirme işlemi için yaklaşık 210 kg malzeme paslanmaz çelik 3 boyutlu karıştırıcı tankına yerleştirilmiştir. Bu işlem sırasında tanka saf azot gazı verilerek numunenin hava ve nem ile teması en aza indirilmeye çalışılmıştır. Tank, kapağı silikon conta ile sabitlendikten ve vida ile

sıkıştırıldıktan sonra 3 boyutlu karıştırıcıya (HKTM MegaMix, Türkiye) yüklenmiştir. Malzemenin 4 saat boyunca karışması sağlanarak homojenleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda tank kapağı hava çekiş sistemi altında açılmış ve tüm malzeme plastik kürek kullanılarak kilitli plastik poşetlere aktarılmıştır. Kapatılan poşetler ışık geçirmez polietilen bidonlara konulmuş ve bidon kapağı kapatılarak numunenin şişeleme işlemi gerçekleşene kadar hava, nem ve ışığa maruziyeti en aza indirilmiştir.

Homojenleştirilen malzemenin dolumu yarı otomatik dolum cihazı (Augapac, Belçika) ile gerçekleştirilmiştir. Kilitli plastik poşetlerde muhafaza edilen malzeme azot gazı altında dolum haznesine aktarılarak dolum işlemine başlanmıştır. Her şişeye yaklaşık 80 g malzemenin doldurulması ile devam eden süreç sürekli olarak dolum haznesinin beslenmesiyle tüm malzemenin dolumu bitene kadar devam etmiştir. Şişeler doldurulduktan sonra kapağı kapatılarak dolum sırasını belirten geçici etiket yapıştırılmış, dış yüzeyi silinerek oda sıcaklığında beklemeye alınmıştır. Daha sonra otomatik etiketleme makinasıyla (Farmatek, Türkiye) dolum sırasına göre son etiketlerinin yapıştırılmasını müteakip toplam 2010 şişe (bundan sonra "ünite" olarak adlandırılacaktır) depolama alanına aktarılmıştır.

Doğal seviyeler

Kolemanit örneği üreticinin temin ettiği haliyle kullanılmış olup, sertifikalandırılan parametreler açısından herhangi bir ekleme işlemi gerçekleştirilmemiştir. Malzemede bulunan doğal seviyeler sertifikalandırılmıştır.

Sterilizasyon

Üründe mikrobiyolojik üreme ile bozulma riski görülmediğinden herhangi bir sterilizasyon işlemi uygulanmamıştır.

HOMOJENLİK

Homojenlik çalışması için 15 ünite, tabakalı rastgele numune seçimi prensibine göre ayrılmıştır. Böylelikle, seçilen örneklerin toplam ünite sayısını temsil etmesi garanti altına alınmıştır. Homojenlik çalışması her üniteden S elementi için 2, diğer tüm parametreler için 3 tekrarlı olacak şekilde çalışılmıştır. Homojenlik ölçümleri geçerli kılınmış analitik metotlar kullanılarak tekrarlanabilirlik koşullarında, dolum ve analiz sıralamasından oluşabilecek olası eğilimleri ortadan kaldırmak için rastgele sırayla yapılmıştır. Sertifikalı Referans Malzeme numuneleri (NIST SRM 1835) ve kör numune analizleri, ölçüm serisinin içine eklenerek olası bulaşmalar ve analizlerin doğruluğu izlenmiştir. Element ölçümleri Thermo Element 2 HR-ICP-MS (Bremen, Almanya), Agilent 8800 QQQ ICP-MS (Hachioji, Japonya) ve Analitik Jena ZEE nit 700P (Jena, Almanya) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. LOI ölçümleri için kül fırını (Protherm, Türkiye) kullanılmıştır.

Analizler sonucunda her bir parametre için elde edilen kütle kesri değerleri tek-etken varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. ANOVA ile istatistiksel değerlendirmenin yapılabilmesi için verilerin tektepeli bir dağılıma sahip olması beklenir. Bu amaçla, ünite içi ve üniteler arası elde edilen sonuçlar histogramlar kullanarak tektepeli dağılım için kontrol edilmiştir. Buna ek olarak, elde edilen verilerin Shapiro-Wilk testi uygulanarak da genel olarak normal dağılım gösterdiği görülmüştür. Yapılan değerlendirmeler sonucunda 15 ünitenin ünite başına 2 veya 3 tekrarlı analiz ortalamalarından elde edilen sonuçların (üniteler arası) dağılımının Al, Mg, S, Si ve LOI için normal ve tektepeli dağılım olarak kabul edilebileceği tespit edilmiştir. Ancak As, B, Ca, Fe, Na ve Sr elementleri için ikitepeli dağılım gözlenmiştir. Bu elementler için tektepeli dağılımdan sapma, üniteler arası standart sapma tahminini büyük ölçüde etkilememektedir. Bazı elementlerde bazı üniteler için çift tepeli dağılımlar gözlenmekle beraber bu ünitelerdeki tespit edilen elementler karakterizasyon çalışmaları kapsamında daha detaylı incelenmiş ve olumsuz bir etki gözlemlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Veriler kontrol edilip istatistiksel olarak analitik ölçüm dizilimi veya ünitelerin dolum sırasına dair herhangi bir eğilim ve/veya aykırı değer olup olmaması bakımından değerlendirilmiştir. Genel olarak çoğu parametre için dolumdan ve analiz sırasında uygulanan dizinden kaynaklanan herhangi bir eğilim bulunmamıştır. Sadece B için analiz sıralamasına göre bir eğilim olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiş, ancak verilerin incelenmesi sonucunda bu tespit analiz boyunca doğrusal bir şekilde gerçekleşmediği görüldüğünden bu durum için herhangi bir düzeltme uygulanmamıştır. Grubbs testi uygulandığında (maksimum ve minimum için ayrı ayrı tek yönlü, $\alpha = 0,05$) As, B, Ca, Fe, Mg, Na ve Sr için birer aykırı sonuç bulunmuş olup, teknik bir sebep bulunmadığı için bu aykırı değerler diğer değerlerle birlikte istatistiksel analizlerde kullanılmıştır.

Tablo 2. Ünite içi ve üniteler arası normal dağılım için Shapiro-Wilk testi sonuçları*

Parametre	Ünite içi															Üniteler arası
	34	253	323	471	585	773	858	1060	1110	1322	1438	1505	1692	1764	1882	
Al	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
As	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
B	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-
Fe	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Mg	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
Na	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-
S	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Si	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sr	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
LOI	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

*Artı işareti normal dağılım olduğunu, eksi işareti dağılımın normalden saptığını gösterir.

ANOVA kullanarak ünite içi (s_{wb}) ve üniteler arası (s_{bb}) standart sapmanın hesaplanmasında aşağıdaki denklem kullanılmaktadır [5]:

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

MS_{within} : ünite içi varyansın karelerinin ortalaması

s_{wb} : altörnekler tüm üniteyi temsil ettiği sürece metodun standart sapmasına eşdeğerdir.

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

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

n : ünite başına tekrar sayısı

$MS_{between}$ MS_{within} 'den küçük olduğu zaman s_{bb} hesaplanamamaktadır. Bunun yerine u_{bb}^* metot tekrarlanabilirliği tarafından gizlenebilen heterojenlik aşağıdaki denkleme göre verilir:

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

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

ANOVA uygulanarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, s_{bb} veya u_{bb}^* için bulunan değerlerden büyük olan değer homojenlik belirsizlik bileşeni u_{bb} olarak alınmıştır. Homojenlik çalışmasının sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Homojenlik çalışmasının sonuçları

Parametre	Ortalama Değer	Birim	$s_{wb,rel}$ [%]	$s_{bb,rel}$ [%]	$u_{bb,rel}^*$ [%]	$u_{bb,rel}$ [%]
Al	464	mg/kg	1,98		0,58	0,58
As	14,8	mg/kg	4,57	3,45	1,18	3,45
B	12,3	%	3,61	0,94	1,07	1,07
Ca	20,4	%	1,43		0,42	0,42
Fe	208	mg/kg	3,53	2,01	1,05	2,01
Mg	1,18	%	2,02		0,60	0,60
Na	297	mg/kg	2,16		0,63	0,63
S	795	mg/kg	1,24	0,23	0,53	0,53
Si	1,90	%	4,65		1,37	1,37
Sr	0,60	%	1,93		0,57	0,57
LOI	24,9	%	0,14		0,12	0,12

Aykırı değerlerin atılmaması ve istatistiksel hesaplama dahil edilmesi durumunda bile, çoğu element için üniteler arası değişim genel olarak hedeflenen maksimum değerden daha düşüktür. Aday SRM için homojenlik belirsizlik değerleri, As elementi hariç projede hedeflenen en yüksek belirsizlik değerinin ($\leq 3\%$) altında kalmıştır.

Bor, Ca, Mg ve Sr ölçümlerinde bir ünitenin (#253) tekrarlı ölçümlerinden birinin cihaz hatası sonucu diğerleriyle birlikte gerçekleşmediği görülmüştür. Bu örneğin ölçümü tekrarlanmış ve homojenliğe ait belirsizlik değerini değiştirecek bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu ünitenin verisi hesaplamalara dahil edilmemiştir.

Homojenlik değerlendirmesi için kullanılan tüm veriler Ek 1'de verilmiştir.

Minimum örnek alımı

Karakterizasyon için kabul edilmiş teknik olarak geçerli bir set sonuç yoluyla homojenlik sağlandığından, en küçük miktar olarak tanımlanan minimum örnek alımı için özel bir çalışma yapılmasına gerek duyulmamıştır. Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan 0,10 g örnek miktarının elementler için, 1,0 g örnek miktarının ise LOI parametresi için tüm üniteyi temsilen minimum örnek alım miktarı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

KARARLILIK

Kararlılık çalışmaları, SRM'nin kullanıcıya ulaştırılması sırasında meydana gelebilecek çevresel şartlar (kısa dönem kararlılık, KDK) ve depolama şartlarının (uzun dönem kararlılık, UDK) laboratuvarında yaratılması yoluyla gerçekleştirilir. Bir jeolojik malzeme olan kolemanit için kısa ve uzun dönemde dış müdahale olmadığı ve önerilen nakliye ve saklama koşulları sağlandığı sürece herhangi bir kararsızlık riskinin bulunmadığı düşünülmektedir. Ana bileşenleri olan element oksit yapıların kararlı formlar olmaları dolayısıyla zaman içerisinde herhangi bir bozunmaya uğramaları ya da kimyasal tepkime yoluyla kompozisyonu değiştirecek şekilde farklı moleküler yapılara dönüşmeleri beklenmemektedir. Ancak SRM üretim sürecinin bir gerekliliği olarak kararlılığın ispat edilmesi adına testler gerçekleştirilmiştir.

Kısa dönem kararlılık testi için seçilen 14 ünite ve UDK testi için seçilen 8 ünite, rastgele tabakalı örnek seçimi prensibiyle belirlenmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 kabine konmuştur. Kararlılık testinde referans nokta için 2 ünite örnek ayrılmış olup, bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan $+18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda her iki 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 eşzamanlı (*isochronous*) analiz edilmiştir.

Uzun dönem kararlılık testi için 8 ünite (18 ± 2) °C sıcaklıkta 0, 2, 4 ve 6 ay süre ile muhafaza edilmiştir. Test süresi sonunda üniteler 18°C'den -20 °C'ye taşınmış ve referans sıcaklığa aktarılan bütün şişeler, referans olarak -20 °C'de tutulan şişelerle birlikte aynı zamanda (*isochronous*) analiz edilmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışması sonuçları:

Eşzamanlı gerçekleştirilen ölçüm sonuçları öncelikle aynı zaman noktalarına göre gruplandırılmış ve her bir zaman noktası için değerlendirme yapılmıştır. Bu değerlendirmeler her iki sıcaklık için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Her bir noktadaki değerler, Grubbs testi uygulanarak %95 ve %99 güven seviyesinde aykırı değerler açısından incelenmiştir. Her bir zaman noktası için hesaplanan değerlerin zamana karşı grafiği çizilmiştir. Zamana karşı derişim ve kızdırma kaybı değerlerinde anlamlı herhangi 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 güven seviyesi) anlamlılık derecesi için çift kuyruklu kritik *t* değeri olarak $t_{\alpha,df}$ kullanılmıştır. İlgili grafikler Ek 2'de verilmiştir.

Elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirmelerinde (Grubbs test) Al (40 °C), As (40 °C), Na (40 °C) ve S (40 °C) için aykırı değerlerin varlığı tespit edilmiştir. Aykırı değerlerin tespit edilen tüm parametreler için aynı üniteden yapılan ölçümden değerleştiğinin gözlemlenmesi ölçüme bağlı bir hata olduğu ihtimalini güçlendirmektedir. Ayrıca bu parametreler için 60 °C'de gerçekleştirilen test sonuçlarının herhangi bir aykırı değerin varlığına işaret etmemesi gözlemlenen aykırılığın ölçümsel bir nedeni olduğu varsayımını güçlendirmektedir. Ancak bu değerler atılmadan veriler arasında tutulmuştur. İstatistiksel değerlendirmelerle aykırı değerler atılarak yapılsa dahi herhangi bir sapma ile karşılaşılmadığı gösterilmiştir. Test zamanına karşı çizilen derişim verilerinden aralarındaki uyumun varlığına ilişkin değerlendirme için uyum çizgisi çizilmiştir. Çizilen grafiklerin eğimlerinin, uygulanan *t*-test sonucunda, neredeyse parametrelerin tamamı için sıfırdan anlamlı derecede farklı olmadığı tespit edilmiştir. 40 °C ve 60 °C'de gerçekleştirilen kısa dönem kararlılık çalışmalarının veri değerlendirme sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

Yapılan değerlendirme sonucunda, kimi aykırı değerlerin varlığına rağmen üretilen sertifikalı referans malzemede sertifikalandırılacak olan parametrelerin en az 4 hafta süre ile tüm sıcaklıklarda (+40 °C ve +60 °C) kararlı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, örnekler sıcaklığın +60 °C'yi ve sürenin 1 haftayı geçmemesi koşulu ile son kullanıcıya herhangi bir soğuk uygulama yapmadan ulaştırılabilecektir.

Tablo 4. Kısa dönem kararlılık testleri sonuçları

Parametre	40 °C için çizilen grafiğin eğimi %95 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	%95 güvenilirlik seviyesinde Aykırı Değer Sayısı*	60 °C için çizilen grafiğin eğimi %95 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	%95 güvenilirlik seviyesinde Aykırı Değer Sayısı*
Al	Hayır	1	Hayır	-
As	Hayır	1	Hayır	-
B	Hayır	-	Hayır	-
Ca	Hayır	-	Evet	-
Fe	Evet	-	Hayır	-
Mg	Hayır	-	Hayır	-
Na	Hayır	1	Hayır	-
S	Hayır	1	Hayır	-
Si	Hayır	-	Hayır	-
Sr	Hayır	-	Hayır	-
LOI	Hayır	-	Hayır	-

*SGT: Tek Grubbs Testi sonucu

Uzun dönem kararlılık çalışması sonuçları

Üretilen SRM'lerin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi her bir zaman noktası için iki ünite kullanılmış ve her üniteden üç bağımsız örnek hazırlanarak uzun dönem kararlılık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma 6 aylık bir zaman dilimini kapsayacak şekilde tasarlanmıştır. Belirlenen test süresi sonunda test sıcaklığından (18 ± 2) °C alınan örnekler -20 °C'ye transfer edilmiş ve 6 ay sonunda analizler eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Referans olarak belirlenen 2 ünite -20 °C'de muhafaza edilmiştir.

Her bir zaman noktası için seçilen her bir üniteden üç tekrar sonuç elde edilmiştir. Her bir noktada elde edilen sonuçlar ve grafikler Ek 3'te verilmiştir. Her bir zaman noktasındaki hata çizgileri her iki ünite için elde edilen üçer sonucun standart sapması olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler içerisinde, tek yönlü Grubbs testi uygulanarak %95 ve %99 güven aralıklarında aykırı değer olup olmadığı incelenmiş ve As, Ca, Fe ve Mg elementleri için %95 güven aralığında aykırı değerler tespit edilmiştir. Herhangi bir teknik sebep olmadığından tespit edilen aykırı değerler atılmadan değerlendirilmeye dahil edilmiştir.

Bulunan değerler, zamana karşı derişim grafiğinde uyum çizgisi (regresyon çizgisi) çizilerek incelenmiştir. Sertifikalı referans malzemenin uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik değeri denklem (4) kullanılarak hesaplanmıştır [6].

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

Burada,

RSD : elde edilen tüm sonuçların bağıl standart sapması,

t_i : her bir tekrar için zaman noktası,

\bar{t} : bütün zaman noktalarının ortalaması,

t : 18 °C için önerilen raf ömrü

Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizliğin toplam belirsizliğe katkısı için raf ömrü 12 ay olarak belirlenmiştir. Saklama sıcaklığı olarak ise her ne kadar testler 18 °C'de yapılmış ise de pratik sebeplerle laboratuvar ortam sıcaklığı önerilmektedir. Uzun dönem kararlılık, toplam belirsizlik bütçesine katkı sağlayan dört parametreden biridir. Bu şekilde hesaplanan sonuçlar

Tablo 5'te grafikler ise Ek 3'te verilmiştir.

Buna ek olarak belirlenen raf ömrünün sonrasındaki kararlılığı güvence altına almak için sertifikalandırma sonrası düzenli izleme sonuçlarına dayanarak belli dönemlerde tekrar değerlendirmeler yapılacaktır.

Tablo 5. Uzun dönem kararlılık testi sonuçları

Parametre	$u_{its,rel}$ % (12 ay)
Al	1,66
As	0,92
B	1,17
Ca	0,87
Fe	2,18
Mg	1,58
Na	1,64
S	4,05
Si	3,28
Sr	1,47
LOI	1,25

KARAKTERİZASYON

ISO Guide 34:2009 rehberine göre karakterizasyon ve değer atama dört farklı tasarım 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 karakterizasyonu* yaklaşımları uygulanmıştır. Bor, S ve Sr elementlerinin karakterizasyonu birincil seviye

metot olarak kabul edilen ID-ICP-MS ile yapılmıştır. Bu ölçümler, matriks eşleştirmeli kalibrasyon tekniği kullanılarak geliştirilen ICP-MS metodunun sonuçları ile doğrulanmıştır. Demir için ID-ICP-MS metodu öncelikli olarak uygulansa da 2. bir teknikle (ICP-MS) doğrulama yapılmış ve sonuçlar her iki tekniğin ortalaması olarak verilmiştir. Alüminyum, As, Ca, Mg, Na ve Si karakterizasyonu için *tek bir laboratuvar tarafından iki veya daha fazla bağımsız referans metod ile karakterizasyonu* yöntemi benimsenmiş ve uygulanmıştır. Bu kapsamda Al, As, Ca, Mg, Na ve Si karakterizasyonu için ICP-MS ve AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi) teknikleri kullanılmıştır. AAS ölçümlerine yönelik Al için Grafit Fırınlı AAS (GFAAS), As için Hidrür Oluşturmalı AAS (HGAAS) ve Ca, Mg, Na ve Si için ise Alevli AAS (FAAS) metodları geliştirmiş ve uygulanmıştır.

LOI değeri için tüm karakterizasyon çalışmaları birincil seviye bir metod olarak uygulanan gravimetri metodu kullanılarak elde edilmiştir. Ölçüm değeri, örneklerin TS 3245 standardında belirtilen tavsiyeler doğrultusunda 950 °C sıcaklıkta kaybettikleri kütle olarak ifade edilmiştir. Ölçümler 1 g malzeme kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tüm sertifikalandırılan parametreler ve bu parametreler için karakterizasyon çalışmalarında kullanılan teknikler Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Karakterizasyon çalışmasında kullanılan teknikler

Parametre	Teknik					
	ID-ICP-MS	ICP-MS	FAAS	GFAAS	HGAAS	Gravimetri
Al		+		+		
As		+			+	
B	+					
Ca		+	+			
Fe	+	+				
Mg		+	+			
Na		+	+			
S	+					
Si		+	+			
Sr	+					
LOI						+

Karakterizasyon çalışmalarında uygulanan her bir metod için daha önceden bu işlem için ayrılmış 2 ünite kullanılmıştır. ICP-MS, FAAS, GFAAS ve HGAAS ölçümleri ile iki farklı günde (farklı kalibrasyon eğrileri ve örnek çözme-hazırlama içeren) her üniteden en az üç alt örnek hazırlanarak toplamda 6 bağımsız sonuç üretilmiştir. ID-ICP-MS metodu ile yapılan karakterizasyon çalışmasında ölçümler aynı günde tamamlanmıştır. Toplamda, ID-ICP-MS çalışmalarında her bir element için iki üniteden en az 6 bağımsız

sonuç üretilmiştir. LOI ölçümleri 4 farklı günde her iki üniteden 4 bağımsız sonuç üretilerek gerçekleştirilmiştir.

ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

Özellik değerlerinin ve bunlara ait belirsizliklerinin atanması, her parametre için karakterizasyonda uygulanan yaklaşımlar sonucu elde edilen veriler ve belirsizlik değerleri ile homojenlik ve kararlılık çalışmalarının belirsizliğe katkıları değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir.

Birincil seviye metot olarak ID-ICP-MS ile karakterizasyonu gerçekleştirilen elementler (B, S ve Sr) için özellik değeri, bu ölçümlerden elde edilen bağımsız sonuçların ortalaması olarak alınmıştır. Fe için özellik değeri ID-ICP-MS çalışmasından elde edilen değer ile ICP-MS ölçümünden elde edilen değer aritmetik ortalaması olarak alınmıştır. Aşağıdan yukarı yaklaşımıyla hesaplanmış olan belirsizlik değerleri u_{char} olarak değerlendirmeye alınmıştır.

İki bağımsız referans metot yaklaşımıyla karakterizasyonu gerçekleştirilen elementler için (Al, As, Ca, Fe, Mg, Na ve Si) özellik değerleri her iki metot ile elde edilen ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olarak atanmıştır. Belirsizlik değeri, u_{char} , her bir metot için hesaplanmış olan belirsizlik bileşen değerleri birleştirilerek belirlenmiştir.

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. Sertifikalı RM belirsizliğine etki eden faktörlerin birleştirilmesi ve belirlenen sonuç üzerine yansıtılması aşağıdaki denklem (5) kullanılarak yapılmıştır.

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

Sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Sertifika değerleri ve bunlara ait belirsizlikler

Parametre	Sertifikalandırılan Değer, %	Belirsizlik, %	Parametre	Sertifikalandırılan Değer, mg/kg	Belirsizlik, mg/kg
B	12,2	0,6	Al	448	43
Ca	20,2	0,7	As	14,8	1,8
Mg	1,10	0,06	Fe	215	29
Si	2,01	0,13	Na	290	24
Sr	0,59	0,02	S	780	40
LOI	24,7	0,7			

İZLENEBİLİRLİK

Sertifikalı referans malzemenin karakterizasyon değerleri için metrolojik izlenebilirliğin sağlanması, SI birimlerine izlenebilir kalibrasyon standartları kullanılarak mümkün kılınmıştır. Dış kalibrasyon metodu ile yapılan tüm ölçümler NIST SRM 3100 serisi tek element kalibrasyon çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. IDMS metodu ile yapılan ölçümler için izlenebilir izotopça zenginleştirilmiş sertifikalı referans malzemeler kullanılmıştır. Bunların bulunamaması durumunda Üçlü-IDMS metodu ile izlenebilirlik kaynakları NIST SRM 3100 serisine dayandırılmıştır.

Analizlerde kullanılan metotların geçerli kılma çalışmaları yapılmıştır. Analizlerin doğruluğunun kontrolüne yönelik olarak, NIST SRM 1835 "Borate Ore" matriks sertifikalı referans malzemesi kullanılmıştır. Bulunan değerler ve sertifika değerleri arasındaki karşılaştırma neticesinde önemli bir sapma olmadığı görülmüştür. Arsenik elementi için örneklere standart ekleme yapılarak geri kazanım oranları incelenmiş ve NIST SRM 2711a "Montana Soil" sertifikalı referans malzemesi analiz edilmiştir.

Kızdırma kaybı ölçümleri belirtilen örnek alım miktarı için TS 3245 standardı gereksinimleri doğrultusunda gravimetri metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tartımlarda kullanılan terazilerin kalibrasyonu TÜBİTAK UME tarafından yapılmış ve SI birimlerine izlenebilirliği sağlanmıştır. Metodun doğruluğu, NIST SRM 1835 kullanılarak kontrol edilmiş ve geçerli kılınması sağlanmıştır.

KULLANIM TALİMATI

Depolama Koşulları

Malzeme kullanım öncesi ve sonrasında laboratuvar ortam sıcaklığında saklanmalıdır. TÜBİTAK UME, malzeme ile ilgili bildirdiği saklama koşulları ve kullanım talimatına uyulmaması nedeniyle malzemede meydana gelebilecek değişikliklerden sorumlu tutulamaz.

Koruyucu Önlemler

Malzeme yalnızca laboratuvar kullanımı için üretilmiştir. Malzemenin saklanması ve kullanımı sırasında genel laboratuvar önlemleri uygulanmalıdır. Malzemenin mevcut olan güvenlik kurallarına göre kullanımı ve imhası tavsiye edilir. Toz biçimindeki malzemenin solunmasından kaçınılması ve uygun havalandırma koşullarında çalışılması önerilir. Malzeme kullanılmadan önce Güvenlik Bilgi Formu (GBF) incelenmelidir.

Kullanım Amacı

Bu malzemenin kolemanitte element ve kızdırma kaybı tayinlerine yönelik analitik metotların geçerli kılınması veya kalite kontrolün sağlanması çalışmalarında kullanılması amaçlanmıştır.

Malzemenin Kullanılması

Homojenlikten emin olmak için şişe açılmadan önce çalkalanmalıdır. Malzemenin hava ile teması sırasında nemlenmesine ve muhtemel bulaşmalara karşı tüm önlemler alınmalıdır.

Minimum Örnek Alım Miktarı

Element ölçümlerinde en az 0,10 g malzeme ile çalışılmalıdır, kızdırma kaybı ölçümleri için bu miktar 1,0 g olmalıdır.

Sertifika Değerlerinin Kullanılması

Metot performansının değerlendirilmesi için, SRM'nin ölçülen değerleri sertifika değerleri ile karşılaştırılır [7]. Karşılaştırma işlemi aşağıda belirtilmiş şekilde özetlenebilir:

- Ortalama bulunan değer ile sertifika değeri arasındaki mutlak fark bulunur (Δ_m)
- Standart ölçüm belirsizliği (u_{meas}) ile sertifika değerindeki standart belirsizlik (u_{CRM}) birleştirilir,

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2}$$

- Bileşik belirsizlik kapsam faktörü ($k = 2$) ile çarpılarak genişletilmiş belirsizlik hesaplanır, bu %95 güvenilirlik seviyesine karşılık gelmektedir.

$$U_{\Delta} = 2 \times u_{\Delta}$$

Eğer $\Delta_m \leq U_{\Delta}$ ise, ölçüm sonucu ile sertifika değeri arasında %95 güvenilirlik seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı kabul edilir.

TEŞEKKÜRLER

Katkılarından dolayı Teknik Değerlendirme Kurulu üyeleri Mine Bilsel, Dr. T. Erinç Engin ve Dr. Kevser Topal'a, ve malzeme işlemede görev alan Gökhan Aktaş, Hatice Altuntaş ve Elif Turan'a teşekkür ederiz. Malzemenin fiziksel karakterizasyonu çalışmalarına katkı sunan Hasibe Yılmaz'a ve LOI ölçümlerine katkı sunan stajyerlerimiz Mirlan Alimbekov ve Ceren Köseoğlu'na teşekkürlerimizi iletiriz.

Bu SRM üretim projesini dikkatimize sunan ve maddi destekle gerçekleşmesini sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Daire Başkanlığı'na ve yetkililerine teşekkür ederiz.

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] TS 3245, Beyaz seramik yapımında kullanılan killerde rutubet ve kızdırma kaybı miktarları tayini için kimyasal analiz metotları, 1978
- [5] T. P. J. Linsinger, J. Pauwels, A. M. H. Van der Veen, H. Schimmel, A. Lamberty, Homogeneity and stability of reference materials, Accred. Qual. Assur. 6 (2001) 20 - 25.
- [6] T. P. J. Linsinger, J. Pauwels, A. Lamberty, H. Schimmel, A. M. H. van der Veen, L. Siekmann, Estimating the uncertainty of stability for matrix CRMs, Fresenius J Anal Chem 370 (2001) 183 - 188.
- [7] http://www.ermcrm.org/html/ERM_products/application_notes/application_note_1/application_note_1_english_en.pdf (22/03/2010).

REVİZYON TARİHÇESİ

Tarih	Açıklama
26.12.2017	İlk yayın.
27.02.2018	LOI ölçümleri uyarlanmış TS 3245 standardına göre yenilenerek sertifika ve belirsizlik değerleri güncellendi. Kükürt (S) sertifikalandırılan değeri güncellendi. Yazım hataları düzeltildi, ifadeler değiştirildi.

Ek 1. Homojenlik Verileri

Tablo A1.1. Al, As, B ve Ca için UME CRM1205 homojenlik testi sonuçları

Ünite no	Al (mg/kg)			As (mg/kg)			B (%)			Ca (%)		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
34	467	467	457	15,6	15,0	14,6	12,1	11,9	11,9	20,2	20,3	20,3
253	450	468	449	15,4	14,7	14,7	11,8	-*	11,9	20,3	-*	20,2
323	446	463	452	14,6	15,3	14,9	11,9	11,9	12,1	20,4	20,5	20,4
471	456	447	461	13,0	13,0	13,3	12,4	11,7	11,9	20,3	20,1	20,3
585	454	457	458	15,7	13,1	14,4	11,2	11,8	10,1	20,4	20,4	20,7
773	455	447	467	13,4	12,5	15,6	11,8	11,5	12,2	20,2	20,4	20,7
858	465	456	463	15,1	14,9	15,4	11,9	11,5	11,7	20,4	20,3	20,4
1060	448	445	457	15,6	14,9	15,5	11,8	11,1	11,5	20,2	20,5	20,5
1110	442	462	479	14,8	15,2	15,5	12,3	12,2	11,7	20,4	20,7	20,5
1322	475	453	443	14,5	15,2	15,2	11,9	11,4	12,2	20,2	20,5	20,7
1438	465	468	454	14,8	14,8	14,8	11,8	12,1	12,0	20,9	20,3	20,2
1505	448	446	450	15,2	15,0	15,3	12,2	11,5	11,8	20,6	20,2	20,4
1692	457	460	461	15,1	15,1	14,8	12,0	11,0	11,9	20,4	20,7	20,4
1764	452	459	469	15,4	15,9	15,0	11,9	12,2	11,7	20,4	20,5	18,9
1882	459	450	442	15,0	14,8	14,9	12,2	11,8	11,7	20,3	20,4	20,2

* Tayin edilemedi.

Tablo A1.2. Fe, Mg, Na ve S için UME CRM1205 homojenlik testi sonuçları

Ünite no	Fe (mg/kg)			Mg (%)			Na (mg/kg)			S (mg/kg)		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
34	215	214	221	1,16	1,18	1,19	305	295	289	794	788	759
253	197	208	211	1,18	-*	1,16	289	297	291	705	715	698
323	199	196	203	1,19	1,20	1,20	288	301	296	692	775	789
471	213	191	213	1,17	1,17	1,21	294	286	295	710	637	655
585	198	198	197	1,19	1,19	1,18	293	303	296	643	618	625
773	202	199	206	1,16	1,20	1,20	298	292	295	698	717	825
858	205	297	198	1,20	1,17	1,18	294	293	305	786	709	697
1060	219	216	209	1,16	1,21	1,21	300	288	302	758	767	721
1110	202	217	210	1,18	1,20	1,18	289	304	316	743	828	855
1322	277	221	204	1,16	1,19	1,21	302	302	295	841	848	777
1438	205	217	217	1,22	1,15	1,17	297	306	297	714	726	782
1505	221	200	213	1,19	1,16	1,19	291	291	299	777	824	818
1692	207	208	205	1,19	1,22	1,19	308	298	304	809	797	750
1764	222	217	207	1,18	1,22	1,12	293	296	303	724	722	788
1882	209	224	204	1,17	1,19	1,16	302	302	292	852	848	811

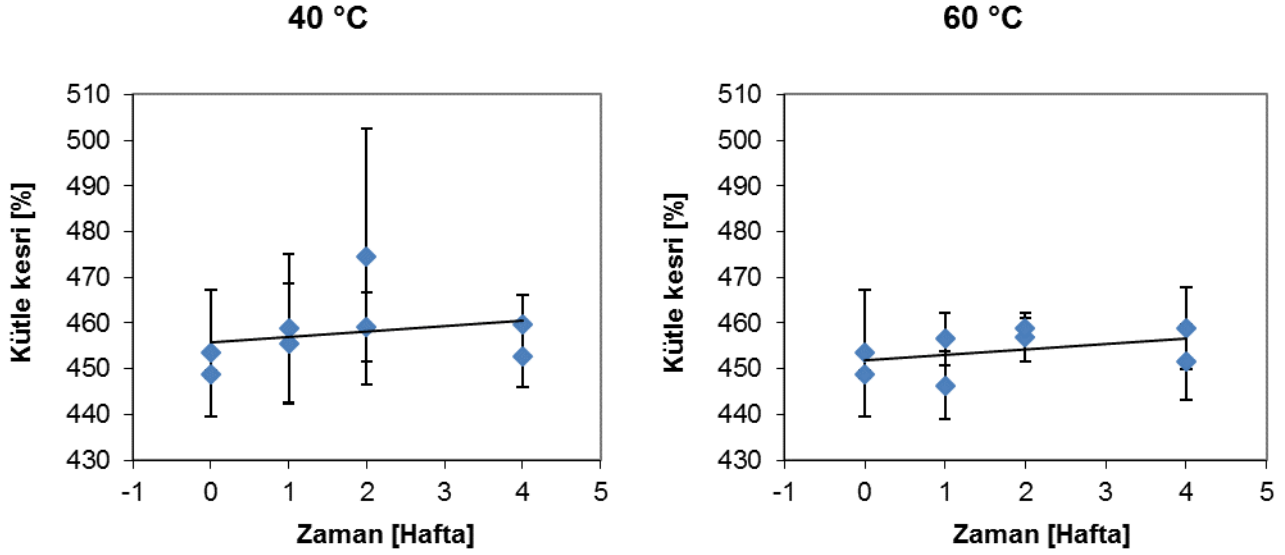
* Tayin edilemedi.

Tablo A1.3. Si, Sr ve LOI için UME CRM 1205 homojenlik testi sonuçları

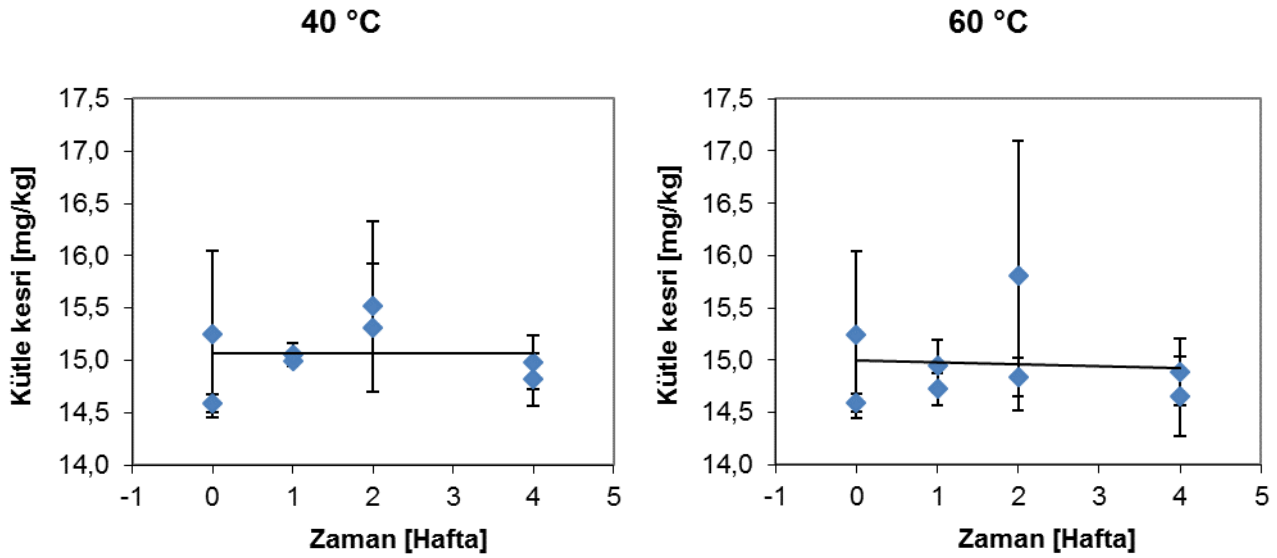
Ünite no	Si (%)			Sr (%)			LOI (%)		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
34	1,85	1,86	1,88	0,592	0,603	0,592	24,96	24,84	24,92
253	1,85	1,84	1,79	0,596	-*	0,586	25,01	24,76	25,05
323	2,12	1,75	1,88	0,594	0,595	0,598	25,00	24,95	25,11
471	2,01	1,81	1,95	0,593	0,592	0,597	25,01	24,89	24,91
585	1,91	1,78	2,02	0,584	0,597	0,597	24,89	25,00	24,94
773	1,85	2,06	2,10	0,595	0,589	0,602	24,77	24,96	24,94
858	1,79	1,98	1,92	0,590	0,594	0,595	24,98	24,83	24,90
1060	1,82	1,89	1,91	0,602	0,596	0,600	25,00	24,85	24,98
1110	1,91	1,91	1,87	0,590	0,602	0,594	24,97	24,88	25,21
1322	1,89	1,84	1,93	0,594	0,595	0,593	24,99	24,94	25,02
1438	1,95	1,77	1,97	0,619	0,594	0,601	25,19	24,83	24,86
1505	1,85	1,82	1,83	0,596	0,602	0,599	24,94	24,83	24,86
1692	1,94	1,88	1,90	0,589	0,601	0,598	25,00	24,88	25,11
1764	1,84	1,99	1,96	0,601	0,607	0,538	24,97	24,92	24,86
1882	1,97	1,90	1,87	0,593	0,595	0,594	24,97	24,84	24,96

* Tayin edilemedi.

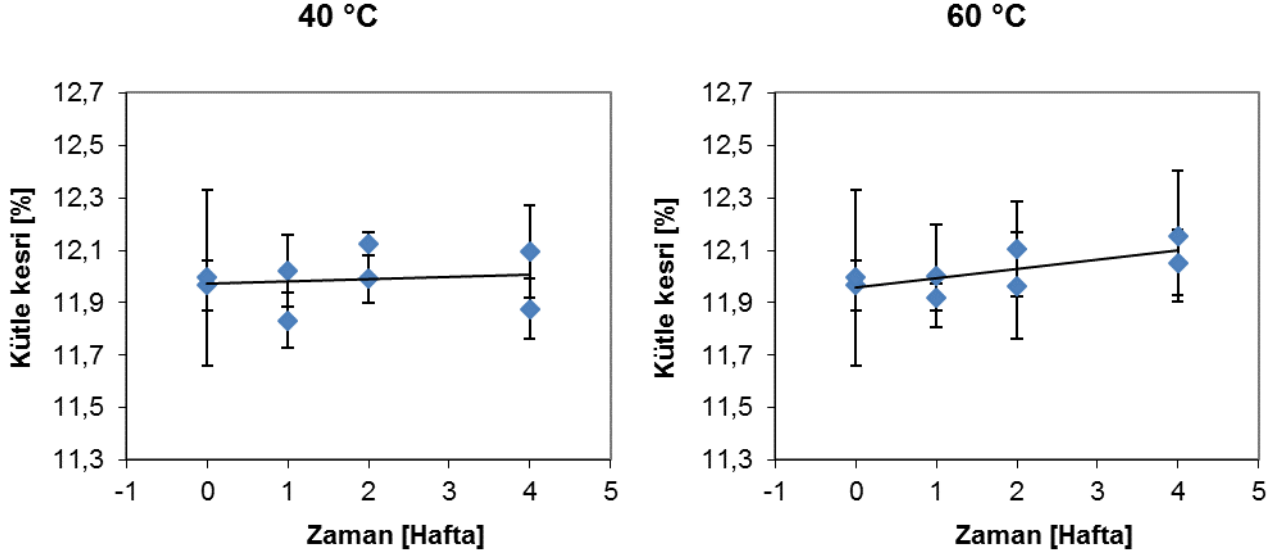
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri



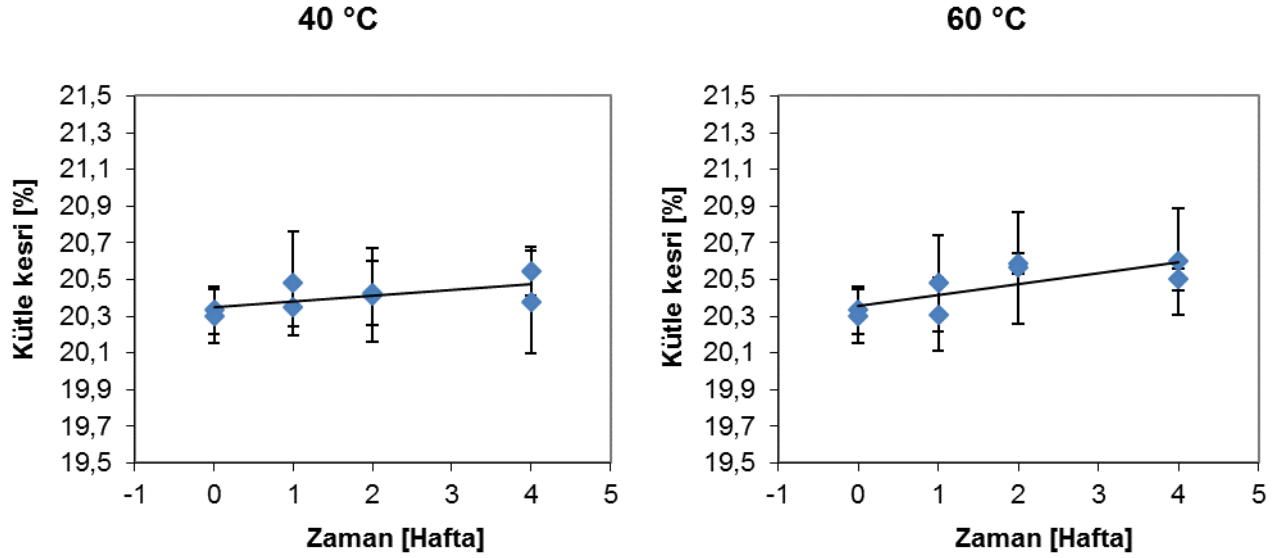
Şekil A2.1. Al için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri



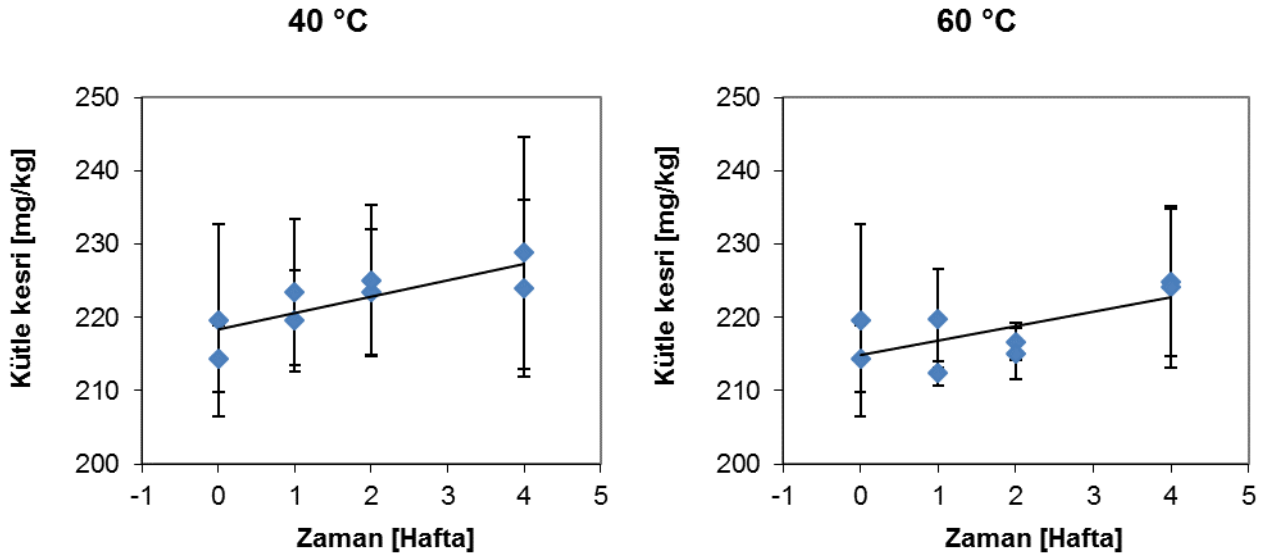
Şekil A2.2. As için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri



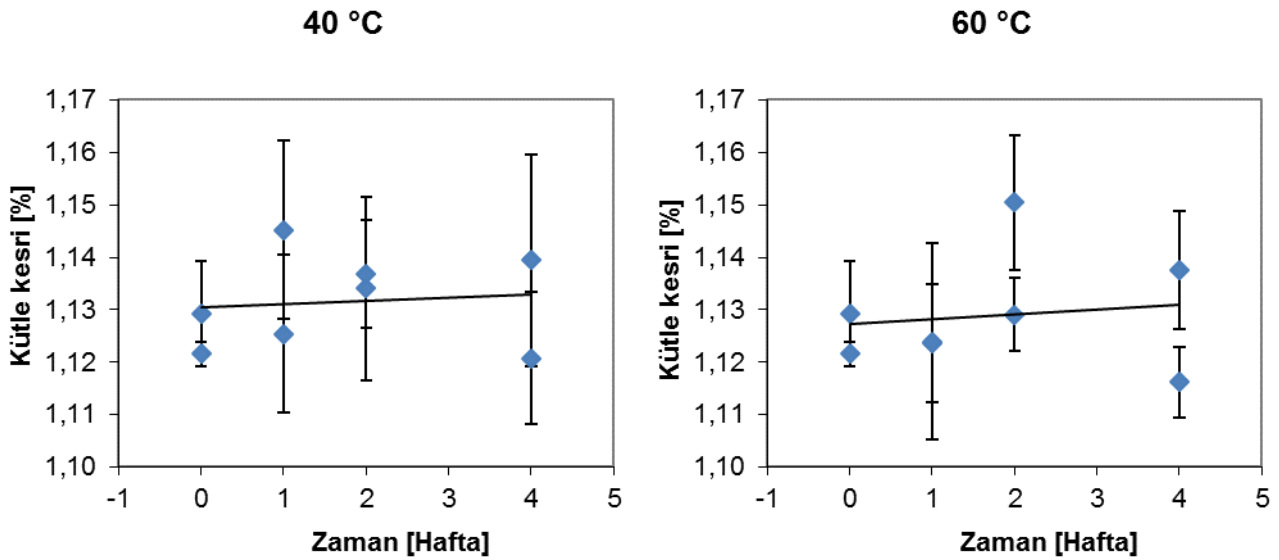
Şekil A2.3. B için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri



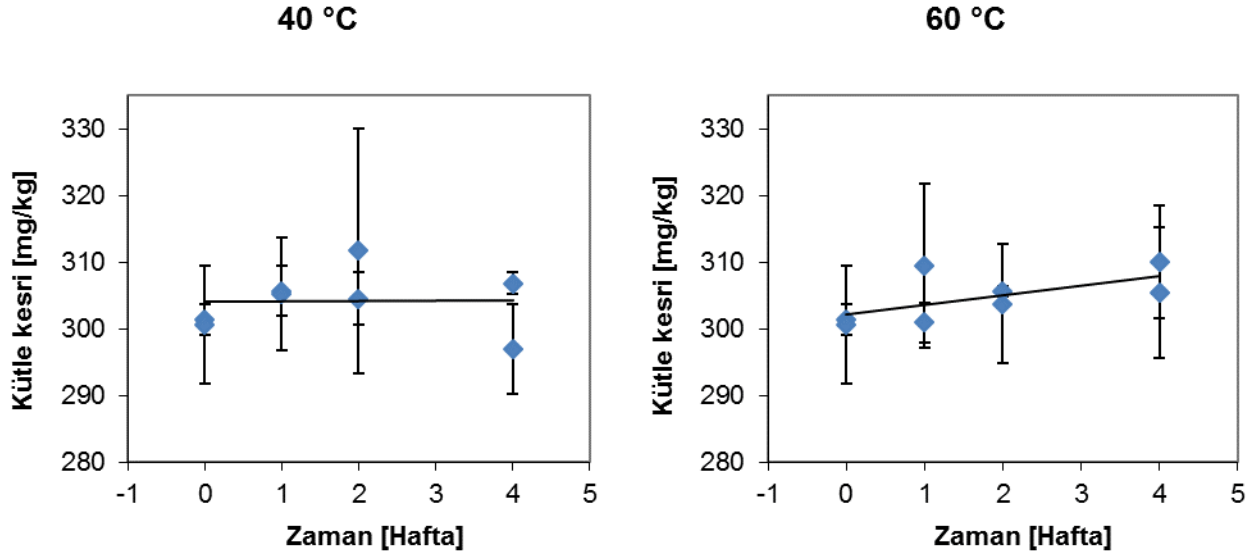
Şekil A2.4. Ca için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri



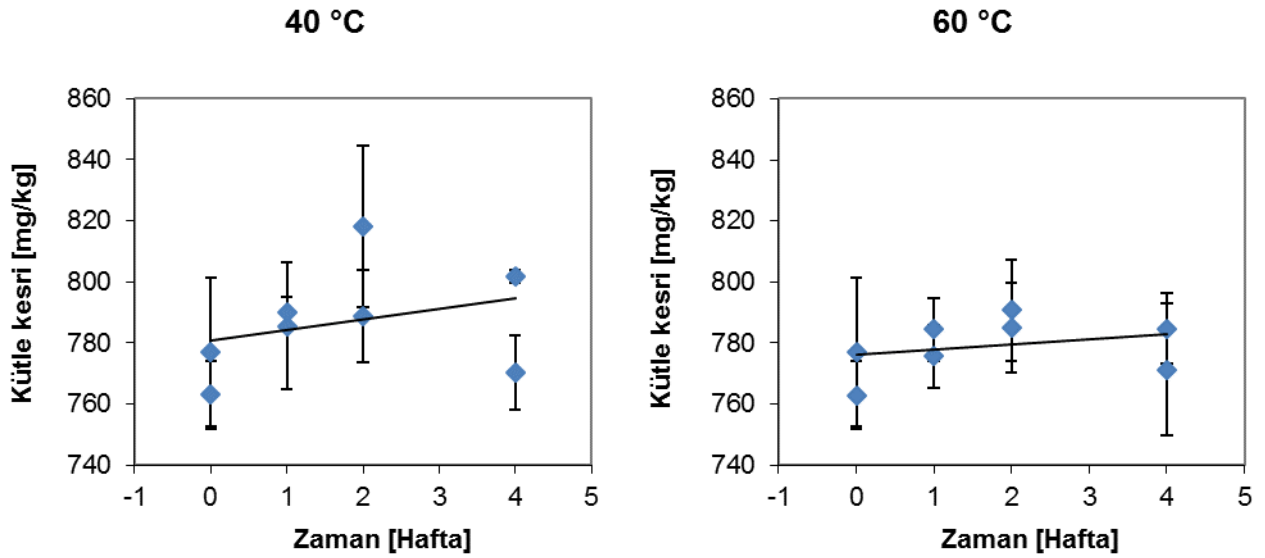
Şekil A2.5. Fe için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri



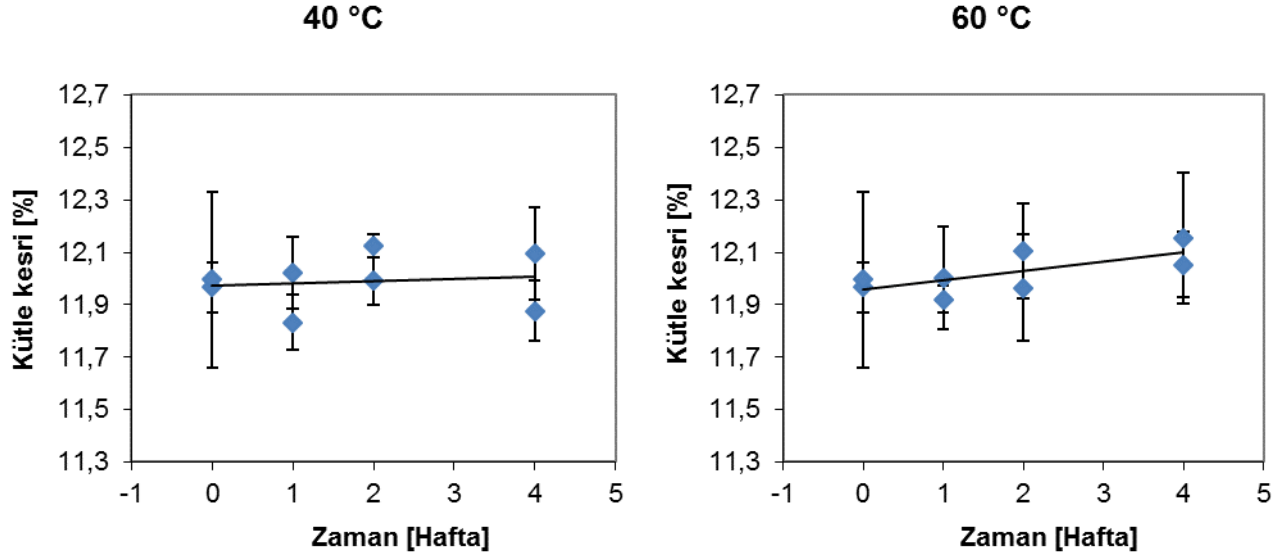
Şekil A2.6. Mg için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri



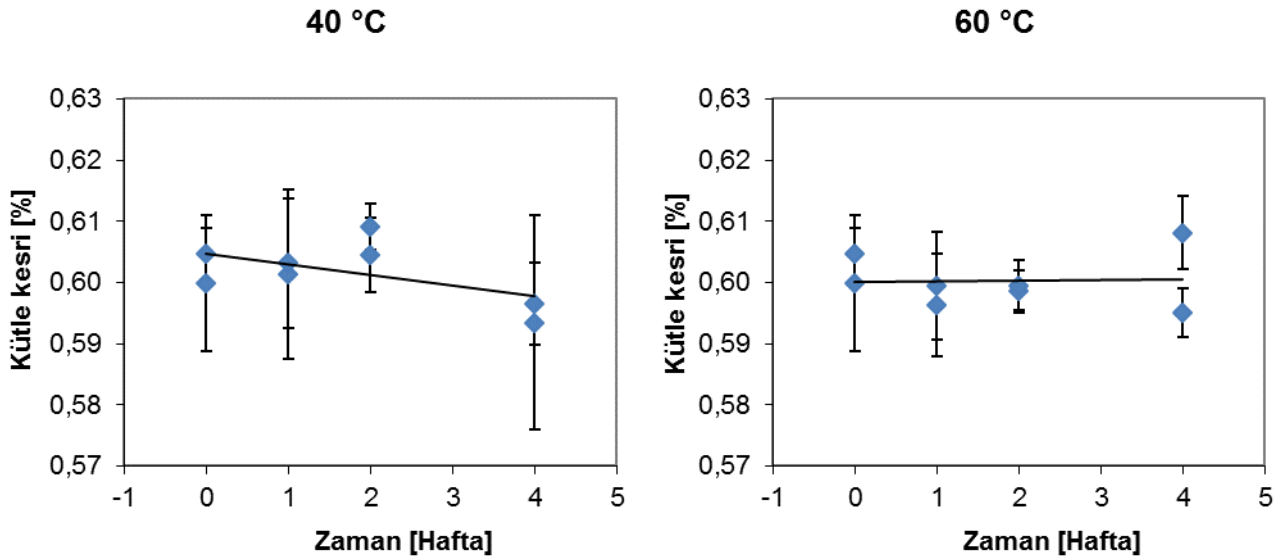
Şekil A2.7. Na için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri



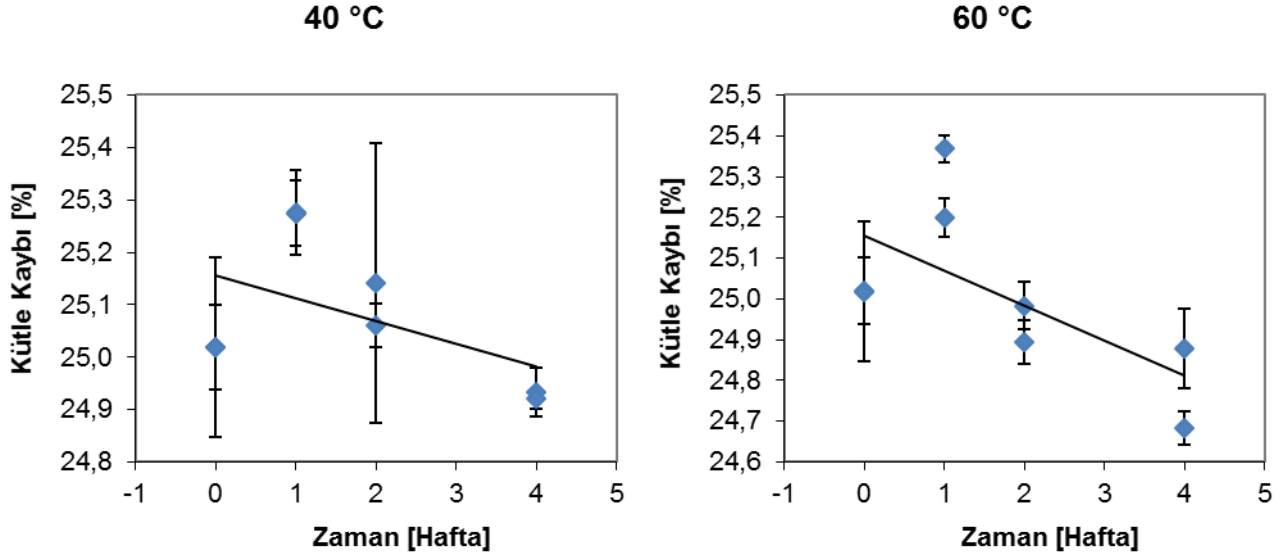
Şekil A2.8. S için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri



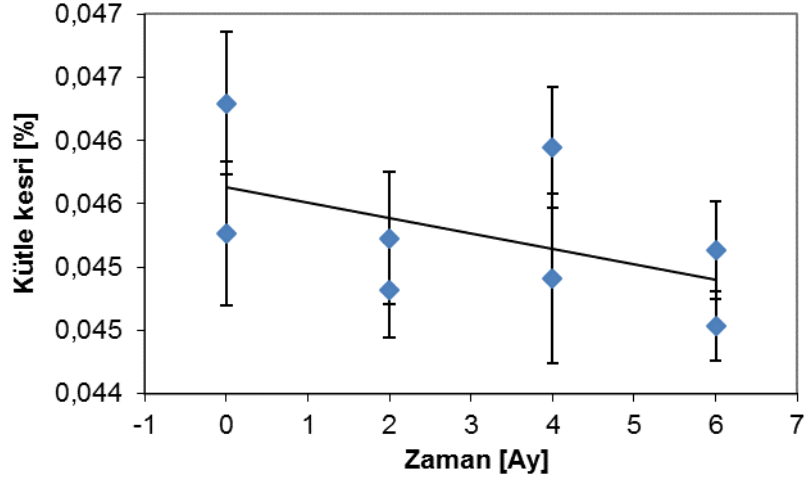
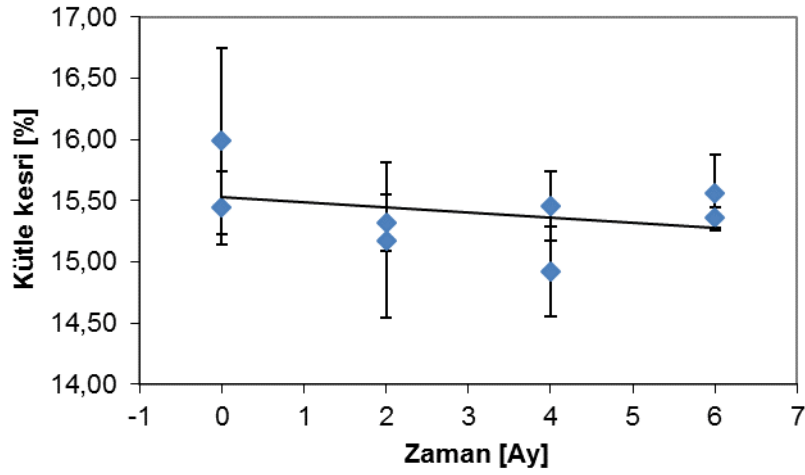
Şekil A2.9. Si için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri

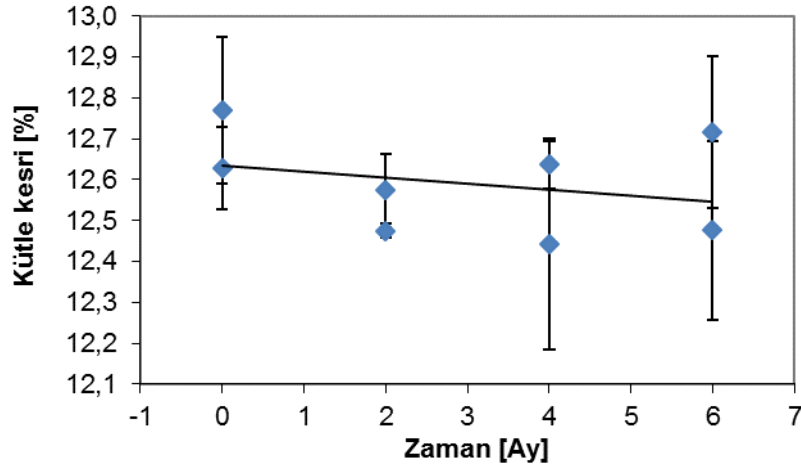


Şekil A2.10. Sr için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri

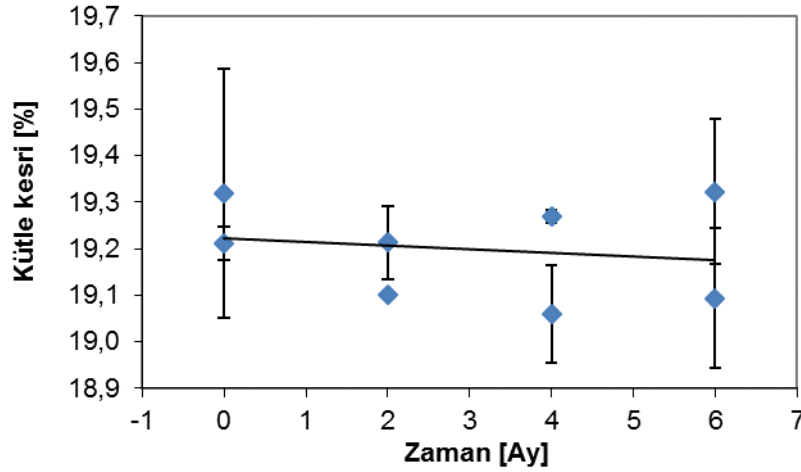


Şekil A2.11. LOI için UME CRM 1205 Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri

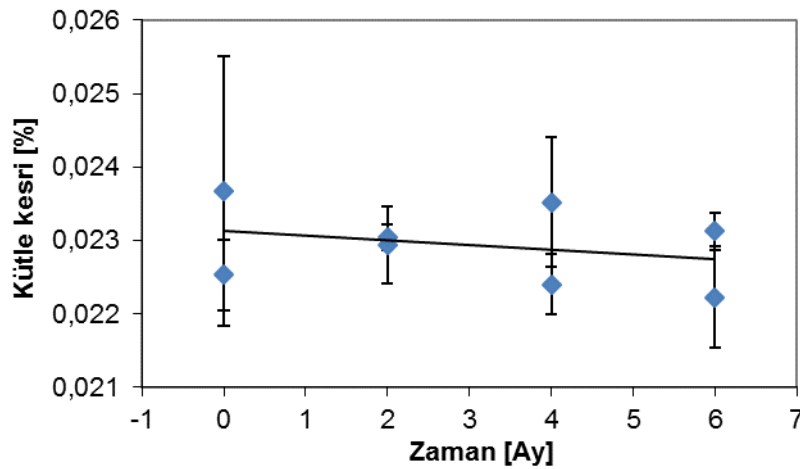
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Grafikleri**Şekil A3.1.** Al için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği**Şekil A3.2.** As için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği



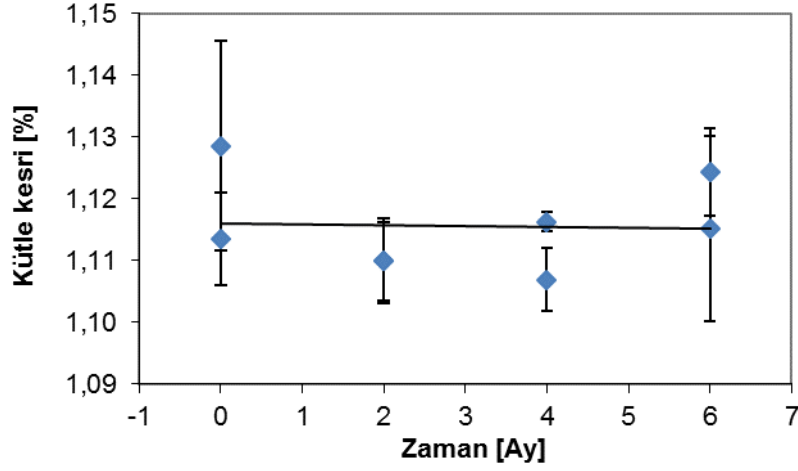
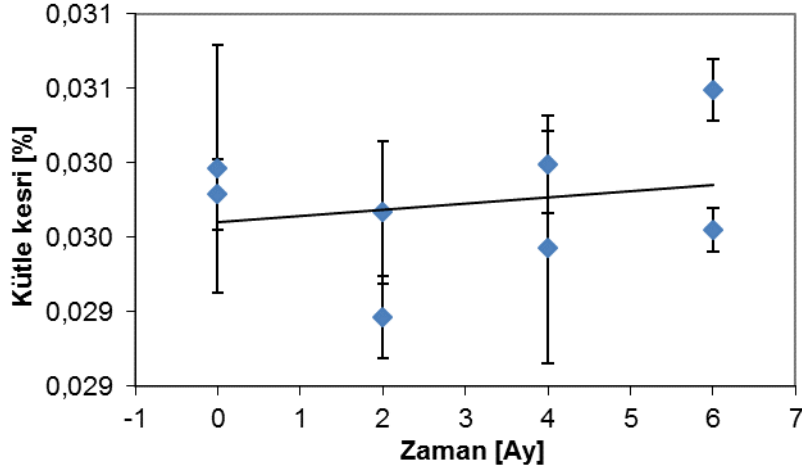
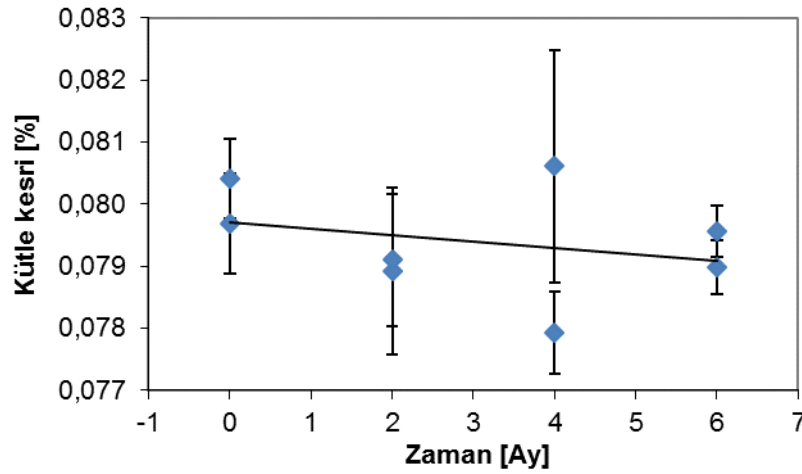
Şekil A3.3. B için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği

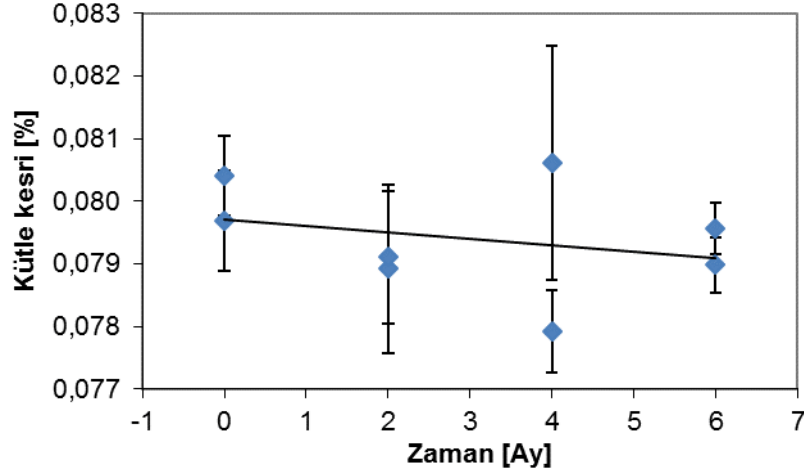
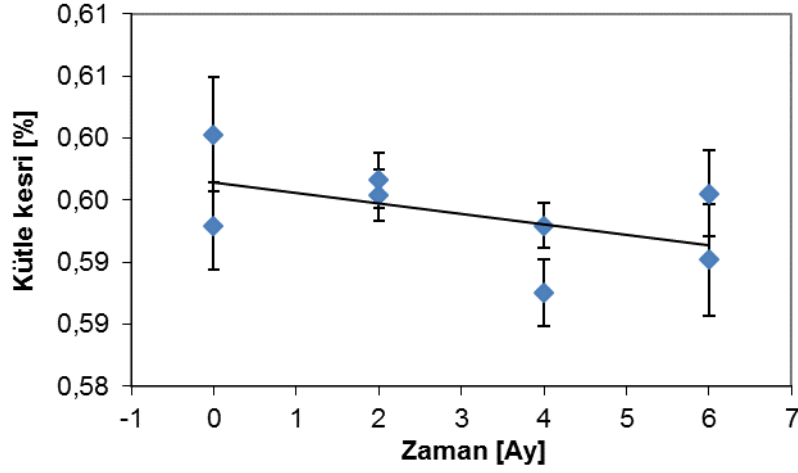
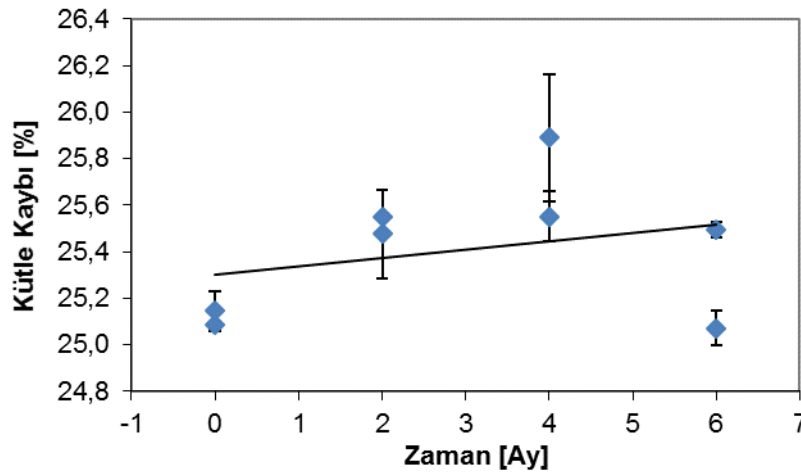


Şekil A3.4. Ca için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği



Şekil A3.5. Fe için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği

**Şekil A3.6.** Mg için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği**Şekil A3.7.** Na için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği**Şekil A3.8.** S için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği

**Şekil A3.9.** Si için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği**Şekil A3.10.** Sr için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği**Şekil A3.11.** LOI için UME CRM 1205 Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafiği