

Borik Asit  
Sertifikalı Referans Malzemesi  
UME CRM 1207

Doç. Dr. Oktay CANKUR  
Dr. F. Gonca COŞKUN  
Dr. Süleyman Z. CAN  
Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞLU

Betül ARI  
Dr. Alper İŞLEYEN  
Gökhan AKTAŞ  
Merve CANER

Dr. Murat TUNÇ  
Dr. Şükran AKKUŞ  
Tülin ERDOĞAN

Tarih  
28.06.2021

  
Dr. Mustafa Çetintaş  
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	2
KISALTMALAR .....	3
ÖZET .....	4
GİRİŞ .....	5
KATILIMCILAR .....	6
MALZEME İŞLEME .....	6
HOMOJENLİK .....	8
KARARLILIK .....	10
KARAKTERİZASYON.....	14
ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI.....	15
İZLENEBİLİRLİK.....	17
KULLANIM TALİMATI.....	17
TEŞEKKÜR .....	19
KAYNAKLAR .....	19
REVİZYON TARİHÇESİ .....	19
EKLER.....	20
Ek 1. Homojenlik Çalışması Grafikleri.....	20
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri.....	23
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri .....	25

## KISALTMALAR

$\alpha$	Anlam derecesi
ANOVA	Varyans analizi
EMİGM	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü
GUM	Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması Kılavuzu
HR-ICP-MS	Yüksek Çözünürlüklü Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
ID-ICP-MS	İzotop Seyreltmeli Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
KDK	Kısa Dönem Kararlılık
$MS_{between}$	Gruplar arası kareler ortalaması
$MS_{within}$	Gruplar içi kareler ortalaması
$n$	Grup içi tekrar sayısı
RSD	Bağıl standart sapma
$s$	Standart sapma
$s_{bb}$	Üniteler arası standart sapma
SGT	Tek Yönlü Grubb's Testi
SI	Uluslararası Birimler Sistemi
SRM	Sertifikalı referans malzeme
$s_{wb}$	Ünite içi standart sapma
$u_{bb}$	Üniteler arası heterojenlikten kaynaklanan standart belirsizlik
$u_{bb}^*$	Metot tekrarlanabilirliği tarafından gizli kalabilen üniteler arası heterojenlikten kaynaklanan standart belirsizliği
$u_{char}$	Karakterizasyon standart belirsizliği
$u_{char,rel}$	Karakterizasyon bağıl standart belirsizliği
UDK	Uzun dönem kararlılık
$u_{its}$	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
$V_{MSwithin}$	$MS_{within}$ serbestlik derecesi

Sayfa 4 / 27	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1207</b>
--------------	---	-------------------------------

## ÖZET

Bu rapor, borik asitte bor (B), demir (Fe), silisyum (Si), klorür (Cl<sup>-</sup>), sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) kütle kesirlerinin sertifikalandırıldığı UME CRM 1207 sertifikalı referans malzemesinin (SRM) üretim sürecini içermektedir. Referans malzeme üretim süreci malzeme işleme, homojenlik, kısa dönem kararlılık, uzun dönem kararlılık ve karakterizasyon aşamalarından oluşmaktadır. Toplam bor miktarına karşılık gelen dibor trioksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) derişimi ve belirsizliği, IUPAC tarafından yayınlanan atomik ağırlıklar ve belirsizlikler kullanılarak hesaplanmış olup, bilgi amaçlı olarak sertifikada verilmiştir. Sertifikalandırılan parametrelerden Fe ve Cl<sup>-</sup> için doğal seviyeler düşük olduğundan, bu parametreler için malzemeye ekleme yapılmıştır. Sertifikalandırma çalışmaları ISO 17034:2016 standardı ve ISO Guide 35:2017 rehber dokümanının gerekliliklerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen kimyasal ölçümlerde TS EN ISO/IEC 17025:2017 gereklilikleri yerine getirilmiştir. Sertifikalandırılan değerler ve bu değerlere ait belirsizlikler, ilgili standart ve rehber dokümanların gereklilikleri yerine getirilerek ve aynı zamanda JCGM 100:2008 ölçüm belirsizliği rehberine (GUM) uygun olarak hesaplanmıştır.

Bu referans malzeme üretim projesinin tüm aşamalarının planlanması, gerçekleştirilen faaliyetlerin koordinasyonu, deneylerin gerçekleştirilmesi ve elde edilen tüm verilerin değerlendirmesi TÜBİTAK UME uzmanları tarafından aynı enstitü altyapısı kullanılarak yapılmıştır. Üretilen sertifikalı referans malzeme için hammadde Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından sağlanmıştır.

UME CRM 1207 sertifikalı referans malzemesi, metot geliştirme ve geçerli kılma çalışmaları amacı ile performans testleri gerçekleştiren rutin analiz laboratuvarları ve araştırma laboratuvarları tarafından kullanılabilir. Aynı zamanda laboratuvarların kalite kontrol grafiklerinin oluşturulmasında da kullanılabilir.

Sayfa 5 / 27	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1207</b>
--------------	---	-------------------------------

## GİRİŞ

Kimyasal analizlerde SRM kullanılması, ölçüm sonuçlarının kalitesinin sağlanması ve güvenilirliğinin gösterilmesinde önemli rol oynar. Sertifikalandırılan parametreler veya kimyasal/fiziksel özellikler, üzerinde uzlaşmış olan ve bilimsel yöntemler kullanarak belirli kriterler çerçevesinde doğruluğu kanıtlanmış ve yayınlanmış değerlerdir. Bor mineralleri açısından zengin kaynaklara sahip olan ülkemizde ve dünyada yapılan ölçüm çalışmaları için önemli bir eksiklik söz konusudur. Piyasada, element içeriğinin sertifikalandırıldığı bir borik asit sertifikalı referans malzemesi bulunmamaktadır. Bu eksiklikten dolayı ürünün ticareti sırasında gerçekleştirilen içerik analizlerinde kullanılan metotların geçerli kılma ve kalite kontrol çalışmalarında, numune matriksini tam olarak yansıtmayan farklı SRM'lerin kullanılması mümkün olabilmektedir. Bu durum zaman zaman ölçüm sonuçlarının güvenilirliğinin sorgulanmasına neden olabilmektedir. Kimyasal analizlerde örnek matriks yapısının ölçüm sonuçları üzerine etkisinin büyük olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, ölçüm sonucunun güvenilirliğinin gösterilmesi için matriks yapısı numune ile uyumlu SRM kullanımının oldukça önemli olduğu ve ulaşılabilir olduğu durumlarda öncelikle bu özelliğe sahip malzemelerin kullanılması gerekmektedir.

Ülkemiz için önemli bir doğal zenginlik bor madenlerinin çıkarılması, işlenmesi ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesi ulusal önceliklerimiz arasındadır. Doğadan çıkarılan bor cevherleri, farklı ticari ürünlere dönüştürülerek endüstriyel kullanım için piyasaya sürülmektedir. Bu ürünlerden önemli bir tanesi, bu projede sertifikalandırılması amaçlanan borik asittir.

Borik asit ( $H_3BO_3$ ), bir bor cevheri olan kolemanitin ( $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) sülfürik asit ile tepkimeye sokularak kalsiyum sülfatın ( $CaSO_4$ ) çöktürülmesi gibi birtakım işlemlerle elde edilen bir kimyasaldır. Endüstride, cam, seramik, deterjan, tarım, nükleer enerji, tıp ve birçok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Borik asit, alevlenme özelliğinin azaltılması için kullanılan borat bazlı alev geciktiricilerin temel formudur. Aynı zamanda ahşap malzemelerin korunmasında da koruyucu ajan olarak kullanılmaktadır. Borik asit petrokimya, metalürji ve yapı malzemelerinin üretimi gibi diğer alanlarda da kullanımı bulunan bir kimyasaldır.

Eti Maden İşletmeleri tarafından üretilmekte olan borik asidin piyasaya arzı belirli kalite standartları doğrultusunda gerçekleştirilmektedir. Gerek borik asit gerekse diğer yüksek bor içerikli malzemelerin kalite kontrol amaçlı ölçümlerinde kullanılan metotların geliştirilmesi ve rutin kullanımlarındaki kontrollerinde kullanılmak üzere sertifikalı referans malzeme ihtiyacı bulunmaktadır. Bu projeye ihtiyaçlara yönelik malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu referans malzemenin üretimi sırasında, ürünün kompozisyonunu oluşturan ve ürün için kalite göstergesi olma özelliği taşıyan parametrelerin sertifikalandırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda Borik asit malzemesinde B, Fe, Si, Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bileşenlerinin kütle kesri sertifikalandırılmıştır. Bu bileşenlerden B elementi oksit formuyla borik asit malzemesinin ana yapısını oluşturmaktadır ve ağırlıkça yüzde (%) derişim seviyelerinde sertifikalandırılmıştır. Daha düşük seviyelerde olan Cl<sup>-</sup>, Fe, Si ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ise kilogramda miligram (mg/kg) derişim seviyelerinde sertifikalandırılmıştır. Borik asit malzemesi, analiz öncesinde kurutma işlemine tabi tutulmamış olup, eş zamanlı alınan örneklerde nem tayini yapılmıştır. Ancak nem, sonuçları etkilemeyecek kadar düşük seviyelerde tespit edildiğinden kuru kütle düzeltmesi yapılmamıştır.

Sertifikalandırma işlemi ISO 17034:2016 [1] standardı ve ISO Guide 35:2017 [2] rehber dokümanı esas alınarak belirlenmiş olan gerekliliklere uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Sertifikalandırma sürecindeki

Sayfa 6 / 27	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1207</b>
--------------	---	-------------------------------

ölçümler TS EN ISO/IEC 17025:2017 [3] standardı gereklilikleri karşılanarak yapılmıştır. Sertifikalandırılan değerler ve bu değerlere ait belirsizlikler, ilgili standart ve rehber dokümanların gereklilikleri yerine getirilerek ve aynı zamanda JCGM 100:2008 ölçüm belirsizliği rehberine (GUM) uygun olarak hesaplanmıştır [4].

TÜBİTAK UME tarafından üretilen UME CRM 1207 Borik Asit sertifikalı referans malzemesinin kalite güvence ve kalite kontrol aracı olarak benzer yapıya sahip örneklerin rutin analizini gerçekleştiren veya ilgili konularda araştırma 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
Malzeme Temini	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (EMİGM), Teknoloji Geliştirme Daire Başkanlığı, Etimesgut - Ankara, Türkiye
Proje Yönetimi, Veri Değerlendirme ve Değer Atama	
Malzemenin İşlenmesi	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), Gebze - Kocaeli, Türkiye
Homojenlik Çalışması	
Kararlılık Çalışmaları	
Karakterizasyon Çalışması	

## MALZEME İŞLEME

### **Malzeme temini**

Aday referans malzeme olarak seçilen borik asit malzemesi EMİGM tarafından sağlanmıştır. Her biri 25 kg olan paketler halinde yaklaşık 200 kg öğütülmüş hammadde TÜBİTAK UME'ye teslim edilmiştir. Bu malzeme, üretim süreci başlatılana kadar TÜBİTAK UME tesislerinde, sıcaklık ve nem kontrolü sağlanan ortamlarda depolanmıştır.

### **Doğal seviyeler**

Borik asit malzemesinde sertifikalandırılacak parametrelerin doğal seviyeleri gerçekleştirilen ön analizlerle belirlenmiştir. Bu analizler neticesinde, müşteri kuruluş olan EMİGM tarafından sertifikalandırılması talep edilen Fe ve Cl<sup>-</sup> seviyelerinin, istenen değerlerin altında olduğu tespit edilmiştir. Müşterinin, imzalanan protokolde de belirtilen talebi doğrultusunda bu iki bileşen için malzemedeki seviyeyi artırmaya yönelik ekleme yapılmıştır.

Sayfa 7 / 27	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1207</b>
--------------	---	-------------------------------

### ***Ekleme işlemleri***

Borik asit hammaddesinin içindeki Fe ve Cl<sup>-</sup> seviyelerinin hedeflenen seviyeden düşük olmasından dolayı örnek üzerine bu iki elementin demir (II) klorür (FeCl<sub>2</sub>) olarak eklenmesine karar verilmiştir. Sertifikalandırılan diğer bileşenler için herhangi bir ekleme yapılmamış olup, doğal seviyeler sertifikalandırılmıştır. Malzeme ekleme sırasında homojenliğin sağlanması için hazırlanan aşamalı ekleme planı aşağıda açıklanmıştır.

Son üründeki Fe ve Cl<sup>-</sup> derişimlerinin istenen seviyede olmasını sağlayacak, zenginleştirilmiş karışım hazırlanmıştır. Karışımın hazırlama sürecinde malzemeye FeCl<sub>2</sub> (Merck, Almanya) çözültisi eklenerek bir spatula ile karıştırılmış, karışım tepsiye dökülerek HEPA filtreden süzölmüş hava verilen etüvde (BINDER ED 720, Almanya) 40 °C'de kurutulmuştur. Nemini kaybeden malzeme el ile ufalanarak toz haline getirilmiştir. Bu aşamada, elde edilen Fe ve Cl<sup>-</sup> açısından zenginleştirilmiş malzemenin parçacık boyutu dağılımının ekleme yapılacak hammaddenin parçacık boyutu dağılımı ile farklılık göstermemesine dikkat edilmiştir. Daha homojen bir karışım elde etmek için aşamalı ekleme işlemi yapılmıştır. Önce zenginleştirilmiş ürün miktarına eşit miktarda hammadde eklenerek miktar iki katına, sonrasında ise bir o kadar miktar eklenerek dört katına çıkarılmıştır. Bu şekilde aşamalı olarak devam eden eklemelere, her aşamada yeterince homojenlik sağlandıktan sonra hedeflenen toplam madde miktarı elde edilene kadar devam edilmiştir.

Son ürünün homojenleştirme işleminden sonra kontrol edilen parçacık boyutu dağılımının orijinal ürün parçacık boyutu dağılımına oldukça yakın olduğu görölmüştür. Ancak bu aşamada yapılan Fe ve Cl<sup>-</sup> ölçümlerinde hedeflenen homojenliğin sağlanamadığı tespit edilmiş ve malzeme parçalayıcı (Braun, Multiquick 5, Almanya) kullanılarak kısa süreli (15-20 saniye) parçalama işlemine tabi tutulduktan sonra 300 µm elekten geçirilmiştir. Bu işlem sonrasında yapılan ölçümlerde (Malvern, Mastersizer 2000, İngiltere) bu malzemenin %90'ının parçacık boyutunun 300 µm altında olduğu tespit edilmiştir.

### ***Homojenleştirme ve şişeleme***

Malzemelerin homojenleştirilmesi ve şişelenmesi işlemlerinden önce uygun şişe ve kapak seçimi çalışması yapılmıştır. Malzemelerin yoğunluğu ve dolum miktarları göz önünde bulundurulduğunda 200 mililitrelik amber renkli geniş ağızlı cam şişenin (Şişecam, Türkiye) uygun olduğuna karar verilmiştir. Bu şişeler için beyaz, contalı polietilen plastik sızdırmaz kapaklar kullanılmasına karar verilmiştir. Temiz ortamda üretimi ve paketlenmesi (ISO Class 8) sağlanan şişelerin temizliği incelenmiş, toz ve benzeri herhangi bir kirlilik içermedikleri görölmüştür. Sertifikalandırılması hedeflenen analitlerin seviyeleri göz önüne alındığında şişelerin malzeme için kirlilik riski oluşturulmadığına ve dolayısıyla herhangi bir temizleme işlemine tabi tutulmadan kullanılmasına karar verilmiştir.

Dolum işlemine geçmeden önce, elde edilen malzemenin hedeflenen derişim seviyesine ve sertifikalandırmaya uygun olduğu yapılan ön analizlerle görölmüştür. Uygun olarak değerlendirilen ekleme işleminden elde edilen yaklaşık 160 kg ekleme yapılmış borik asit malzemesi, paslanmaz çelik tank içine konarak 3 boyutlu karıştırıcıda (HKTM, MegaMix, Türkiye) 4 saat homojenleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem öncesinde tanka saf azot gazı verilerek numunenin hava ve nem ile teması en aza indirilmeye çalışılmıştır. Bu süre sonunda tank kapağı hava çekiş sistemi altında açılmış ve tüm malzeme plastik kürek kullanılarak vakumlu plastik kutulara aktarılmıştır. Kapatılan vakumlu kutular, şişelere dolum işlemine kadar hava, nem ve ışık ile teması en aza indirilerek saklanmıştır.

Homojenleştirilen malzemenin dolumu yarı otomatik dolum cihazı (Augapac, Belçika) ile gerçekleştirilmiştir. Vakumlu plastik kutularda muhafaza edilen malzeme azot gazı altında dolum haznesine aktarılarak dolum işlemine başlanmıştır. Her şişeye yaklaşık 120 g malzemenin doldurulması ile devam eden süreç sürekli olarak dolum haznesinin beslenmesiyle tüm malzemenin dolumu bitene

Sayfa 8 / 27	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1207</b>
--------------	---	-------------------------------

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 1300 şişe (bundan sonra "ünite" olarak adlandırılacaktır) belirlenen saklama koşulları altındaki depolama alanına aktarılmıştır.

### **Sterilizasyon**

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

## **HOMOJENLİK**

Homojenlik testleri için dolum sırasına göre numaralandırılmış malzeme içinden tabakalı rastgele numune seçimi prensibine göre 13 ünite seçilmiştir. Rastgele numune seçimi, TÜBİTAK UME Ar-Ge Destek ve Bilgi Sistemleri Laboratuvarı uzmanlarınca hazırlanan "TRaNS" yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Böylelikle, seçilen örneklerin toplam numune sayısını temsil etmesi garanti altına alınmıştır. Homojenlik testleri, her üniteden 3 alt örnek için tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Homojenlik testi için yapılan ölçümlerde, TÜBİTAK UME laboratuvarlarında geliştirilmiş metotlar kullanılmış olup, dolum ve analiz sırasında ortaya çıkması olası eğilimlerin bağımsız olarak görülebilmesi için ölçümler rastgele sıralamayla yapılmıştır. Boş (blank) numune analizleri ölçüm serisinin içine eklenerek olası kirlenmeler izlenmiştir. Sertifikalandırılacak olan B, Fe ve Si için homojenlik ölçümleri Spectro Arcos ICP-OES, Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için Dionex 3100 IC cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Analizler sonucunda her bir parametre için elde edilen kütle kesri değerlerinin istatistiksel değerlendirmesi tek-etken varyans analizi (ANOVA) kullanılarak yapılmıştır. ANOVA ile istatistiksel değerlendirmenin yapılabilmesi öncelikle veri dağılımları incelenmiştir. Bu amaçla, ünite içi ve üniteler arası elde edilen sonuçlar histogramlar kullanarak tek tepeli dağılım için kontrol edilmiştir. Buna ek olarak, elde edilen verilerin Shapiro-Wilk testi uygulanarak da genelde normal dağılım gösterdiği görülmüştür. Bu istatistiksel testler, TÜBİTAK UME Kimya Grubu tarafından Microsoft Excel tabanında oluşturulan ve geçerli kılınmış şablonlar kullanılarak yapılmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda her bir ünite ortalamalarından ortaya çıkarılan 13 ünitenin (üniteler arası) dağılımının B, Fe ve Cl<sup>-</sup> için normal dağılım olarak kabul edilebileceği tespit edilmiştir. Ancak Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> parametreleri için histogramlar tek tepeli olmasına rağmen Shapiro-Wilk testi değerlerin normal dağılım olmadığını göstermiştir. Si için bu durumun sebebi analiz sonucunda elde edilen aykırı değerden kaynaklandığı görülmüştür. Bu elementler için normal dağılımdan sapma, üniteler arası standart sapma tahminini anlamlı derecede etkilememektedir. Bu parametreler için karakterizasyon ve kararlılık çalışmaları kapsamında elde edilen veriler daha dikkatli incelenmiş ve sertifikalandırma sürecine olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Ölçüm sonuçları, aykırı değer olup olmadığı ve analitik ölçüm ve/veya dolum sıralamasına bağlı olarak herhangi bir eğilim olup olmaması açısından istatistiksel olarak değerlendirilmiştir ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Hiçbir parametre için dolum sıralamasına bağlı bir eğilim tespit edilmemiştir. Demir, Si ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için analiz sıralamasına bağlı bir eğilim görülmemiştir. Ancak B ve Cl<sup>-</sup> için analiz sıralamasına göre bir eğilim olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiş olup, homojenlik değerlendirilmesinde bu eğilim için veri setine düzeltme uygulanmıştır. Bununla birlikte bu düzeltmenin sertifikada verilen belirsizlik değerleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Tek yönlü ve çift yönlü Grubb's testleri uygulandığında (maksimum ve minimum,  $\alpha = 0,05$ ) B, Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için aykırı değere rastlanmamıştır. Demir ve Si için birer ünitenin tek bir paralel ölçümünde ünite içi ve bundan kaynaklı üniteler arsında aykırı değer tespit edilmiştir. Sertifikalandırma süreci boyunca gerçekleştirilen karakterizasyon ve kararlılık testlerinden elde edilen veriler de incelendiğinde Fe için benzer bir durumla karşılaşılmadığı, bu derecede bir aykırı değer muhtemel bir kirlilik gibi teknik bir ölçüm hatasından kaynaklandığı düşünülerek homojenlik veri değerlendirmesinde bu aykırı değer hariç tutulmuştur. Silisyum için görülen aykırı değer, derişimin çok düşük olması nedeni ile boş (blank) seviyelerinin düzensizliğinden kaynaklandığı, düşünülmektedir. Ancak süreç içinde yapılan diğer analizlerde benzer değerlerle karşılaşıldığından, Si için aykırı değer veri setinde tutulmasına ve değerlendirmeye dâhil edilmesine karar verilmiştir.

**Tablo 2.** Homojenlik testi sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi

Parametre	Sıralamaya bağlı eğilim var mı?		Aykırı değer var mı?		Dağılım? <sup>[1]</sup>
	Ölçüm kaynaklı	Dolum kaynaklı	Bireysel değerler arası	Üniteler arası	Normal / Tek Tepeli
B	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Evet / Evet
Fe	Hayır	Hayır	Evet	Hayır	Evet / Evet
Si	Hayır	Hayır	Evet	Evet	Hayır / Evet
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır / Evet
Cl <sup>-</sup>	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Evet / Evet

[1] Si için homojenlik verisine uygulanan Saphiro-Wilk testinde görülen normaliteden sapmanın nedeni aykırı değerlerdir. Bu değer atıldığında normal dağılım gözlemlenmiştir. Her iki parametre için uzun dönem kararlılık veri setine Saphiro-Wilk testi uygulandığında dağılımın normal dağılım olduğu tespit edilmiştir.

ANOVA kullanarak ünite içi ( $s_{wb}$ ) ve üniteler arası ( $s_{bb}$ ) standart sapmanın hesaplanmasında sırasıyla aşağıdaki verilen Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 uygulanmaktadır [5]:

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

$MS_{within}$  : ünite içi varyansın karelerinin ortalaması,

$s_{wb}$  : alt örnekler 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 sayısıdır.

Metot tekrarlanabilirliğinin malzemenin homojenliğini tespit edebilecek derecede iyi olamadığı 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  $u_{bb}^*$  Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanır.

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

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

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

**Tablo 3.** Homojenlik çalışmasının sonuçları

Parametre	Ortalama değer	Birim	$s_{wb,rel}$ [%]	$s_{bb,rel}$ [%]	$u_{bb,rel}^*$ [%]	$u_{bb,rel}$ [%]
B	17,57	g/100 g	0,24	$MS_{between} < MS_{within}$	0,07	0,07
Fe	98,3	mg/kg	6,67	$MS_{between} < MS_{within}$	2,05	2,05
Si	2,98	mg/kg	12,7	$MS_{between} < MS_{within}$	3,85	3,85
Cl <sup>-</sup>	90,7	mg/kg	2,81	$MS_{between} < MS_{within}$	0,86	0,86
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	134,7	mg/kg	2,45	3,8	0,75	3,80

Aday SRM'de sertifikalandırılacak parametreler için heterojenlikten kaynaklanan en yüksek belirsizlik değerleri SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ve Si parametreleri için sırasıyla %3,80 ve %3,85 olarak tespit edilmiştir. Silisyum için bu seviyelerdeki belirsizliğin derişimin düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sülfat için IC kolonuna enjekte edilen yüksek borik asit derişiminin kolondaki dengeleri bozduğu ve buna bağlı olarak tekrarlanabilirliği etkilediği düşünülmektedir. Diğer parametreler için elde edilen heterojenlik kaynaklı belirsizlik değerleri hedeflenen maksimum belirsizlik değeri olan %3'ün altında kalmıştır. Homojenlik testlerinde elde verilere ait grafikler Ek 1'de sunulmuştur.

### **Minimum Örnek Alımı**

Bazı parametrelerin derişimini artırmak için ekleme yapılmasından kaynaklanabilecek heterojenlik riski düşünüldüğünde ve ön çalışmalardan elde edilen veriler göz önünde bulundurulduğunda, 1,0 g örnek miktarının testler için uygun olduğuna karar verilmiştir. Bunun ötesinde minimum örnek miktarının belirlenmesine ihtiyaç duyulmamıştır ve özel bir çalışma yapılmamıştır. Sertifikalandırma aşamasındaki tüm testler 1,0 g örnek kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **KARARLILIK**

Kararlılık çalışmaları, sertifikalı referans malzemenin kullanıcıya gönderilmesi sırasında meydana gelebilecek çevresel şartlar (kısa dönem kararlılık, KDK) ve malzemenin kullanıma başladıktan sonra depolama şartlarının (uzun dönem kararlılık, UDK) üretim sürecinde belirlenen şartların oluşturulduğu kontrollü ortamlarda test edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Borik asit kararlı bir kimyasaldır ve zamanla yapısal bir değişiklik beklenmemektedir. Bununla birlikte tüm bileşenlerin inorganik yapıda olması ve

Sayfa 11 / 27	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1207</b>
---------------	---	-------------------------------

nem gibi faktörlere karşı da oldukça düşük hassasiyet göstermesi nedeniyle zaman içerisinde bozunmaya uğraması ya da kimyasal tepkime yoluyla kompozisyonu değiştirecek şekilde farklı yapılara dönüşmesi beklenmemektedir. Ancak SRM üretim standardı olan ISO 17034 standardının gerekliliği olarak kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir ve olası etkiler sertifika belirsizliklerine yansıtılmıştır. Özellikle üretim sürecinde eklenen Fe ve Cl<sup>-</sup> derişiminin zamanla ve/veya çevresel şartlardaki değişime bağlı olarak nasıl etkilendiği kararlılık testleriyle gösterilmiştir. Kısa dönem kararlılık testi için seçilen 14 ünite ve uzun dönem kararlılık testi için seçilen 12 ünite, TRANS yazılımı kullanılarak, rastgele tabakalı örnek seçimi prensibiyle belirlenmiştir. Sertifikalandırılacak olan B, Fe ve Si için homojenlik ölçümleri Spectro Arcos ICP-OES, Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için Dionex 3100 IC cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar +18 °C ve +45 °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/etüve konmuştur. Kararlılık testinde referans nokta için 2 ünite örnek ayrılmış olup, bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda her iki sıcaklık ortamından ikişer 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 testinin sadece tek bir sıcaklık için +18 °C'de gerçekleştirilmiştir. Seçilen test örneklerinden 2 tanesi doğrudan referans sıcaklığa, diğerleri de her bir zaman aralığı için 2 ünite olacak şekilde, 9, 19, 29, 38 ve 47 hafta süre ile test sıcaklığında tutulmuş ve belirtilen süre sonunda referans sıcaklık olan +4 °C'ye transfer edilmiştir. Tüm test örnekleri referans sıcaklığa transfer edildikten sonra, referans olarak seçilen örneklerle birlikte eş zamanlı olarak (*isochronous*) analiz edilmiştir.

Her iki kararlılık testi için ölçümler sırasında, dolum veya test süresine bağlı olası eğilimlerle analitik sıralamaya bağlı eğilimlerin ayırt edilebilmesi için, test süresi ve dolum sırası rastgele sıralanacak şekilde oluşturulan analitik ölçüm dizisi ile analiz edilmiştir. Elde edilen verilerin istatistiksel hesaplamaları TÜBİTAK UME Kimya Grubu uzmanlarınca hazırlanan Excel tabanlı yazılım kullanılarak yapılmıştır.

### ***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. Yukarıda bahsedildiği gibi her bir zaman için belirlenen 2 ünitenin her birinden 3 bağımsız örnek hazırlanarak kısa dönem kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir.

Her bir süre için elde edilen ölçüm değerleri, o sıcaklık grubundaki diğer değerlerle uyumluluklarının belirlenmesi için Grubb's testi uygulanarak %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde aykırı değerler açısından incelenmiştir. Demir için +18 °C testlerinde bir paralelde aykırı değer, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için +18 °C testinde bir (t=0, referans nokta) ve +45 °C'de birer aykırı değere rastlanmıştır. Elde edilen veriler ışığında bu aykırı değerler için herhangi bir teknik gerekçe tespit edilemediğinden, bu değerler kısa dönem kararlılık değerlendirmesine veri setine dâhil edilmiştir. Diğer parametreler için her iki test sıcaklığında da aykırı değere rastlanmamıştır.

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 doğrusal grafikler çizilmiş ve bu eğimlerin %95 güvenilirlik seviyesinde ( $\alpha = 0,05$ ) sıfırdan

anamlı derecede farklı olmadığı t-test (çift kuyruklu  $t_{crit}$  değeri) ile test edilmiştir. Kısa dönem kararlılık test sonuçları Tablo 4'te ve grafikler Ek 2'de verilmiştir.

Kısa dönem kararlılığa ilişkin olarak belirsizlik hesaplamaları bu eğime ait belirsizlik ve maruz bırakılabilecek en uzun süre göz önüne alınarak Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanmıştır [6].

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

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: 2 hafta

**Tablo 4.** Kısa dönem kararlılık testleri sonuçları ve 2 hafta süre için belirsizlik değerleri

Parametre	%95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer Sayısı <sup>[1]</sup>		%95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?		+18 °C 2 hafta $u_{sts,rel}$ (%)	+45 °C 2 hafta $u_{sts,rel}$ (%)
	+18 °C	+45 °C	+18 °C	+45 °C		
B	-	-	Hayır	Hayır	0,04	0,06
Fe	1	-	Hayır	Hayır	0,55	0,55
Si	-	-	Hayır	Hayır	1,74	1,36
Cl <sup>-</sup>	-	-	Hayır	Hayır	2,04	1,60
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1	1	Evet	Hayır	0,60	0,61

[1] SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> için +18 °C'deki aykırı değer referans noktaya ( $t = 0$ ) karşılık gelmektedir ve hariç tutulması durumunda +18 °C'deki eğimin sıfırdan farklı olması durumu ortadan kalkmaktadır.

Yapılan değerlendirme sonucunda, yukarıda bahsedilen aykırı değerlerin veri setinde tutulması durumunda üretilen sertifikalı referans malzemede sertifikalandırılacak olan parametrelerin 4 hafta süre ile hem +18 °C hem de +45 °C'de kararlı olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda örneklerin sıcaklığın +45 °C'yi ve sürenin 2 haftayı geçmemesi koşulu ile son kullanıcıya herhangi bir soğutma yapılmadan ulaştırılabileceği sonucuna varılmıştır. Sertifikada verilen belirsizlikler 2 hafta transfer süresi dikkate alınarak hesaplanmış belirsizliklerdir.

#### **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 2 ünite kullanılmış ve her üniteden 3 bağımsız paralel örnek hazırlanarak uzun dönem kararlılık testi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada test süresi olarak 11 aylık bir zaman dilimini kapsayacak şekilde ve yaklaşık eşit aralıklarla toplam 5 zaman noktası olacak şekilde tasarlanmıştır. Belirlenen test süreleri sonunda test sıcaklığı olan +18°C'den alınan örnekler +4 °C'ye transfer edilmiştir. Referans noktası için belirlenen 2 ünite,  $t = 0$  hafta anında doğrudan +4 °C'ye konmuştur. Ölçümler tüm örnek transferleri tamamlandıktan sonra eş zamanlı olarak (*isochronous*) gerçekleştirilmiştir. Her bir zaman noktasında 3 tekrarlı ölçüm sonuçlarına ait 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 ve çift yönlü Grubb's testi uygulanarak %95 ve %99 güvenilirlik seviyelerinde aykırı değerler olup olmadığına dair inceleme sonucunda B (%95) ve Fe (%95 ve %99) için aykırı değerler tespit edilmiştir. Her iki parametre için görülen aykırı değerler referans noktasındaki 875 numaralı ünitenin birer paralelinde tespit edildiğinden uzun dönem kararlılık değerlendirilmesinde herhangi bir anlam taşımadığı düşünülmüştür. Ancak teknik sebep tespit edilemediğinden, aykırı değerler veri setine dâhil edilerek değerlendirme yapılmıştır.

Bulunan değerler, zamana karşı derişim grafiğinde uyum çizgisi (regresyon çizgisi) çizilerek incelenmiştir. Test edilen sıcaklıkta, (+18 ± 4) °C, çizilen eğim çizgileri için %95 güvenilirlik seviyesinde uygulanan t-testi sonucunda, tüm parametreler için eğimin sıfırdan anlamlı şekilde farklı olmadığı tespit edilmiştir.

Uzun dönem kararlılık, toplam belirsizlik bütçesine katkı sağlayan dört parametreden biridir. Sertifikalı referans malzemenin uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik değeri Eşitlik 5 kullanılarak hesaplanmıştır [6].

$$U_{lts,rel} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum(t_i - \bar{t})^2}} \times t \quad (5)$$

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,

$t$  : +18 °C sıcaklıkta muhafaza için belirlenen raf ömrüdür.

Bu şekilde hesaplanan sonuçlar Tablo 5'te, grafikler ise Ek 3'te verilmiştir. Bazı parametrelere ait belirsizlik katkılarının hedeflenenden yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin örnek heterojenliğinden ve/veya derişim seviyesinin düşük olması nedeniyle ölçüm yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizliğin toplam belirsizliğe katkısı için raf ömrü 12 ay olarak belirlenmiştir. 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 ve 12 ay süre için belirsizlik değerleri

Parametre	%95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı <sup>[1]</sup>	%95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?	+18 °C, 12 ay $U_{lts,rel}$ (%)
B	1	Hayır	0,19
Fe	1	Hayır	3,42
Si	-	Hayır	4,19
Cl <sup>-</sup>	-	Hayır	1,06
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	Hayır	1,38

[1] Aykırı değerler değerlendirmeye dâhil edilmiştir.

## KARAKTERİZASYON

ISO 17034:2016 standardına göre karakterizasyon çalışması farklı şekillerde yapılabilmektedir. Bu tasarımlardan biri tek bir laboratuvarda referans metot kullanarak yapılan karakterizasyon çalışmasıdır. Diğer bir tasarım ise birden farklı metodun sonuçlarının ağırlıklı veya ağırlıksız ortalamasına dayanmaktadır. Bu üretim sürecinde mümkün olan durumlarda birden farklı metodun, mümkün olmayan durumda ise referans kabul edilen metodun kullanılmasıyla karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Bor ve Fe karakterizasyonu için birincil seviye ölçüm tekniği olarak kabul edilen ID-ICP-MS ile birlikte ICP-OES teknikleri kullanılarak geliştirilen metotlar kullanılmıştır. Silisyum için ICP-OES ve ICP-MS teknikleri karakterizasyon çalışması için uygun yöntemler olarak belirlenmiştir. Klorür ve  $SO_4^{2-}$  için ise kromatografi (IC) tekniği karakterizasyon çalışması için seçilmiştir. Tüm sertifikalandırılan parametreler ve bu parametreler için karakterizasyon çalışmalarında kullanılan teknikler Tablo 6'da verilmiştir. Tek metotla sertifikalandırılan  $Cl^-$  için ICP-OES ve  $SO_4^{2-}$  için ise ICP-OES ve ICP-MS metotları (toplam S tayininden), karakterizasyon verisini desteklemek amacıyla kullanılmış, ancak elde edilen veriler hesaplamaya dâhil edilmemiştir [7]. Her iki parametre için de destekleyici metotlardan alınan değerlerin, karakterizasyon değerleriyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Toplam elementel tayin sonuçları ile kromatografik sonuçlar arasındaki uyum, ortamda toplam değeri etkileyebilecek seviyede başka  $Cl^-$  ve  $SO_4^{2-}$  türlerinin olmadığını gösterse de, karakterizasyon çalışması olarak sadece IC metodu kullanılmıştır. Numunenin rutubet miktarının belirlenmesi için gravimetrik yöntem kullanılmıştır.

Karakterizasyon çalışması, TRaNS programı kullanılarak üniteler arasından rastgele seçilen 3 karakterizasyon ünitesinde her bir üniteden 3 paralel ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir metot, kalite yönetim sisteminde tanımlandığı üzere metot geçerli kılma çalışmaları yapılarak kullanılmıştır. Karakterizasyonda kullanılan veriler, tüm sürecin en az 2 farklı günde tekrarlanması ve bu günlerde hazırlanan bağımsız kalibrasyon grafikleri kullanılarak elde edilmiştir. Kalibrasyon tekniği olarak matriks eşleştirmeli kalibrasyon kullanılmıştır. Matriks kaynaklı düşük geri kazanım değerlerine rastlanan bazı parametreler için geri kazanım düzeltilmesi uygulanması ihtiyacı doğmuştur. ID-ICP-MS ölçümlerinde ise metot özelliği gereği, her bir ölçüm kendi içinde kalibrasyona sahip olduğundan bu kural uygulanmamış olup, en az 9 bağımsız sonuç üretilerek ortalaması alınmıştır.

**Tablo 6.** Karakterizasyon çalışmasında kullanılan teknikler

Parametre	Teknik			
	ID-ICP-MS	ICP-MS	ICP OES	IC
B	+		+	
Fe	+		+	
Si		+	+	
$Cl^-$ [1]				+
$SO_4^{2-}$ [1]				+

[1]  $SO_4^{2-}$  için destekleyici metot olarak ICP-MS ve ICP-OES,  $Cl^-$  için ICP-OES kullanılmıştır.

Karakterizasyon çalışmasının tamamlayıcı olarak, numunede rutubet tayini TS 2481 Borik Asit [8] standardında tanımlanan metoda göre yapılmıştır. Rutubet tayininde, karakterizasyon için belirlenen 3 farklı ünitenin her birinden en az iki paralel alınacak şekilde farklı zamanlarda yapılmıştır. Numunedeki rutubet miktarı %0,01'den daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Bu seviyelerdeki rutubet miktarı için

Sayfa 15 / 27	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1207</b>
---------------	---	-------------------------------

yapılacak kuru kütle düzeltmesi, tüm parametreler için sertifika değerinde herhangi bir değişikliğe neden olmamaktadır. Sonuç olarak sertifikada verilen değerler malzemenin kuru hali için geçerlidir. Malzemenin rutubete karşı duyarsız olduğu, yüksek bağıl neme sahip ortamlarda dahi çok düşük seviyelerde nem tutma eğiliminde olduğu literatür tarafından da desteklenmektedir [9]. Ancak yine de son kullanıcı sertifika değerlerinin kuru kütle üzerinden verilen değerler olduğuna dikkat etmeli ve farklı çevresel koşullar altında nem kapma olasılığına karşı dikkatli olmalıdır.

## ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

Sertifikalandırılan özellik değerlerinin ve bunlara ait belirsizliklerinin atanması, her parametre için karakterizasyonda uygulanan yaklaşımlar dikkate alınarak elde edilen veriler ve beraberindeki belirsizlik değerlerine ek olarak homojenlik ve kararlılık testlerinden elde edilen verilerden hesaplanan belirsizliklerin katkıları değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir.

Sertifikada verilecek özellik değerinin hesaplanması sırasında, tek metodun kullanıldığı  $SO_4^{2-}$  ve  $Cl^-$  parametreleri için özellik değeri iyon kromatografi ile yapılan karakterizasyon çalışması verilerinden hesaplanmıştır. İki metodun kullanıldığı B, Fe ve Si için ise, karakterizasyonda kullanılan metotlardan elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır (Eşitlik 6).

$$C_{CRM} = (C_{m1} + C_{m2}) / 2 \quad (6)$$

Burada  $C_{CRM}$  sertifika değerini ifade etmektedir.

Özellik değerine ait belirsizlik hesaplanmasında karakterizasyon, homojenlik, kısa dönem kararlılık ve uzun dönem kararlılık belirsizliklerinin katkılarının birleştirilmesi için TÜBİTAK UME Kimya Grubu Laboratuvarında geliştirilen Microsoft Excel tabanlı yazılım kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yazılımda bileşenlere ait belirsizlikler Eşitlik 7'de verildiği şekilde hesaplanmaktadır. İki metodun kullanıldığı B, Fe ve Si için karakterizasyon belirsizliği,  $u_{char}$ , aynı yazılım içinde, Levenson ve ark. [10] tarafından önerilen yaklaşım kullanılarak hesaplanmıştır.

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{fts}^2} \quad (7)$$

Burada  $u_{CRM}$  özellik değerine ait bileşik standart belirsizliği ifade etmektedir. Bu değer Eşitlik 8'de gösterildiği şekilde  $k$  kapsam faktörü ile çarpılarak sertifika değerine ait genişletilmiş belirsizliğe dönüştürülür.

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM} \quad (8)$$

Sertifika değerleri ile birlikte verilen belirsizlik değerleri %95 güvenilirlik seviyesine karşılık gelen kapsam faktörü  $k = 2$  ile çarpılarak genişletilmiş belirsizliklerdir. Her bir parametre için sertifika değerleri ve üzerindeki belirsizlikler Tablo 7'de verilmiştir. Belirsizlik bileşenlerinin toplam belirsizlik üzerindeki katkı oranları ise Tablo 8'de verilmiştir.

Sayfa 16 / 27	<b>TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM 1207</b>
---------------	---	-------------------------

**Tablo 7.** Sertifika değerleri ve bunlara ait belirsizlikler

Parametre	Birim	Sertifika değeri	$U_{CRM}$ ( $k = 2$ )	$U_{CRM}$ Bağıl, % ( $k = 2$ )
B	g/100 g	17,58	0,62	3,5
Fe	mg/kg	97,5	8,8	9,0
Si	mg/kg	2,98	0,51	17
Cl <sup>-</sup>	mg/kg	95,2	5,8	6,1
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	mg/kg	156	13	8,0

**Tablo 8.** Belirsizlik bileşenlerinin toplam belirsizliğe katkısı

Parametre	$u_{char}$ (%)	$u_{bb}$ (%)	$u_{lts}$ (%)	$u_{sts}$ (%)
B	98,4	0,3	1,2	0,1
Fe	19,2	20,9	58,4	1,5
Si	72,6	< 0,01	24,8	2,6
Cl <sup>-</sup>	51,6	8,0	12,3	28,1
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	85,5	< 0,01	12,1	2,4

Rutin laboratuvarlarda yapılan testlere ait sonuçlar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak raporlandığından, kullanıcıya kolaylık sağlamak amacıyla, toplam B miktarının tamamının bu formda olduğu varsayılarak B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derişimi bilgi amaçlı olarak raporlanmıştır. Hesaplama sırasında IUPAC tarafından yayınlanan atomik ağırlıklar kullanılmış olup, bu forma özel herhangi bir ölçüm yapılmamıştır [11]. Dibor trioksite ait belirsizlik, sertifikalandırılan değerin belirsizliği ve atom ağırlıklarındaki belirsizlik bileşenlerinden hesaplanan standart belirsizliğin %95 güven aralığına karşılık gelen kapsam faktörü  $k = 2$  ile çarpılarak genişletilmiş belirsizliktir. Bilgi amaçlı değer Tablo 9'da verilmiştir.

**Tablo 9.** Bilgi amaçlı verilen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri ve bu değere ait belirsizlik

Parametre	Birim	Değeri	$U_{CRM}$ ( $k = 2$ )	$U_{CRM}$ Bağıl, % ( $k = 2$ )
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g/100 g	56,6	2,0	3,5



## İZLENEBİLİRLİK

Sertifikalı referans malzemenin karakterizasyon değerleri için metrolojik izlenebilirliğin sağlanması, SI birimlerine izlenebilir kalibrasyon standartları kullanılarak mümkün kılınmıştır. Matriks eşleştirmeli standart ekleme kalibrasyon metodu ile yapılan tüm ölçümler, NIST SRM 3100 serisi tek elementli standart kalibrasyon çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bor ve Fe analitleri için IDMS metodu ile yapılan ölçümlerde analit derişimleri çok yüksek olduğundan izotopça zenginleştirilmiş standartlar kullanılarak üçlü-IDMS metodu uygulanmış olup, izlenebilirlik kaynakları NIST SRM 3100 serisine dayandırılmıştır. Sertifikalandırma çalışmalarında izlenebilirlik amacıyla kullanılan standart malzemeler Tablo 10'da verilmiştir.

Karakterizasyon çalışmasında kullanılan metotların geçerli kılma çalışmaları yapılmıştır. Analizlerin gerçekliğinin kontrolüne yönelik geri kazanım çalışmalarında uygun bir sertifikalı referans malzeme bulunmaması nedeni ile çözünürleştirme öncesinde örneğe standart ekleme (*spiking*) yapılmıştır. Bulunan değerler ve eklenen değerler karşılaştırılarak geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

**Tablo 10.** Sertifikalandırma çalışmalarında izlenebilirlik kaynağı olarak kullanılan standart malzemeler

Parametre	Adı	Numarası	İzlenebilirlik Kaynağı
B	B Standart Çözeltisi	NIST SRM 3107	NIST
Fe	Fe Standart Çözeltisi	NIST SRM 3126a	NIST
Si	Si Standart Çözeltisi	NIST SRM 3150	NIST
Cl <sup>-</sup>	NaCl Tuz Standardı	NIST 919b	NIST
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sülfat Anyon (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) Standart Çözeltisi	NIST SRM 3181	NIST

## KULLANIM TALİMATI

### Saklama Koşulları

Malzeme kullanım öncesi ve sonrasında laboratuvar ortam sıcaklığında (+18 ± 4) °C'de ve ışısız ortamda saklanmalıdır. TÜBİTAK UME, malzeme ile ilgili bildirdiği saklama koşulları ve kullanım talimatına uyulmaması nedeniyle malzemede meydana gelebilecek değişikliklerden sorumlu tutulamaz.

### Koruyucu Önlemler/Güvenlik Bilgileri

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 borik asit içerisindeki bileşenlerin tayinine yönelik analitik metotların geçerli kılınmasında veya bu alandaki faaliyetlerde kalite kontrolün sağlanmasına yönelik çalışmalarda kullanılması amaçlanmıştır.

**Malzemenin Kullanılması**

Kullanımdan önce olası topaklanmanın giderilmesi ve homojenliğin sağlanması için şişe açılmadan önce küçük darbeler uygulayarak üç ekseninde yavaş şekilde döndürülmelidir. Malzemenin hava ile teması sırasında nemlenmesine ve muhtemel bulaşmalara karşı tüm önlemler alınmalıdır.

Malzeme sertifikalandırma sürecinde herhangi bir kurutma işlemine tabi tutulmamıştır. Eş zamanlı olarak TS 2481 Borik Asit standardına göre rutubet tayini yapılmış olup, tüm parametreler için sertifika ve belirsizlik değerlerini değiştirecek seviyede nem içermediği görülmüştür. Sertifika değerinin kuru kütle üzerinden verildiği dikkate alınmalıdır. Malzemenin rutubet kapma ihtimaline karşı ölçüm sırasında eş zamanlı rutubet tayini yapılması veya analiz öncesinde ilgili standarda göre kurutma işlemine tabi tutulması önerilir.

**Minimum Örnek Alım Miktarı**

Sertifikalandırma sürecinde tüm testler 1 g örnek alınarak yapılmıştır, bu sebeple çalışılması gereken minimum örnek miktarı 1 g'dır.

**Sertifika Değerlerinin Kullanılması**

Metot performansının değerlendirilmesi için, SRM'nin ölçülen değerleri sertifika değerleri ile karşılaştırılır [12]. Karşılaştırma işlemi aşağıda belirtilmiş şekilde özetlenebilir:

- Ortalama bulunan değer ile sertifika değeri arasındaki mutlak fark bulunur ( $\Delta_m$ )
- Ölçüm belirsizliği ( $u_{meas}$ ) ile sertifika değerindeki standart belirsizliği ( $u_{CRM}$ ) Eşitlik 9 kullanılarak birleştirilir.

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2} \quad (9)$$

Bileşik belirsizliği kapsam faktörü ( $k = 2$ ) ile çarpılarak genişletilmiş belirsizlik hesaplanır (Eşitlik 10), bu %95 güvenilirlik seviyesine karşılık gelmektedir.

$$U_{\Delta} = 2 \times u_{\Delta} \quad (10)$$

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

Ölçüm sonuçlarının değerlendirilebileceği ve kalite kontrol kartlarının kullanıcılarca oluşturulabileceği bir çevrimiçi sonuç değerlendirme uygulaması: SRM SD için link:

[https://rm.ume.tubitak.gov.tr/srm\\_sd](https://rm.ume.tubitak.gov.tr/srm_sd)

## TEŞEKKÜR

Malzeme işleme sürecine katkı sunan Besim İNAN, Coşkun KARABİBER, Elif BAŞARAN, Şahin NAR, Zeynep GÜMÜŞ ve stajyerler Harun ATEŞ, Mehmet KOCAGÖZ ve Nesibe PAZARLI'ya teşekkür ederiz.

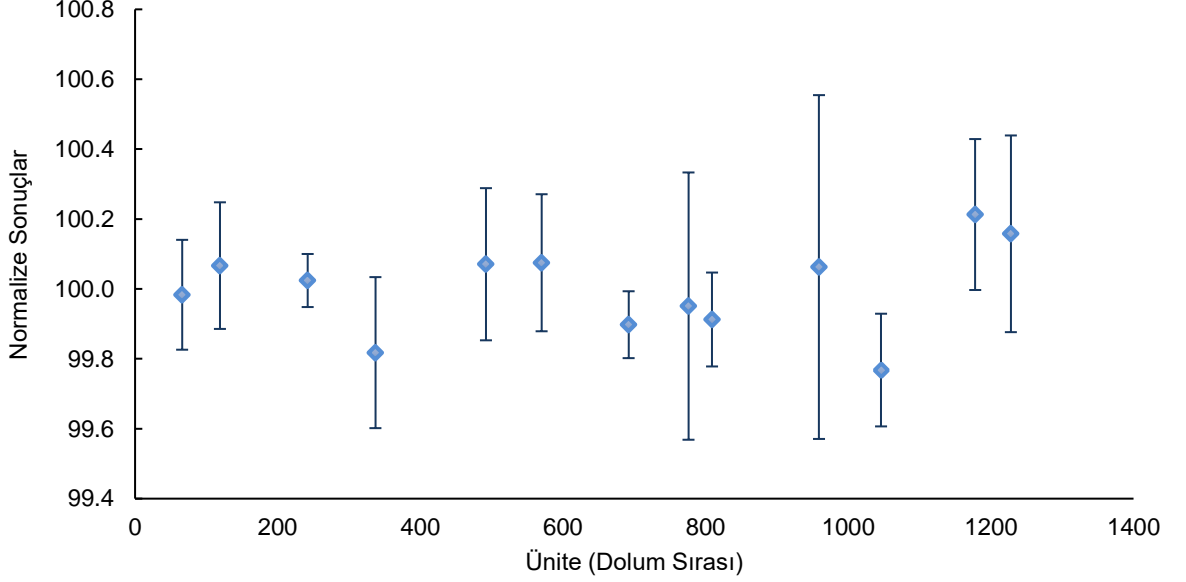
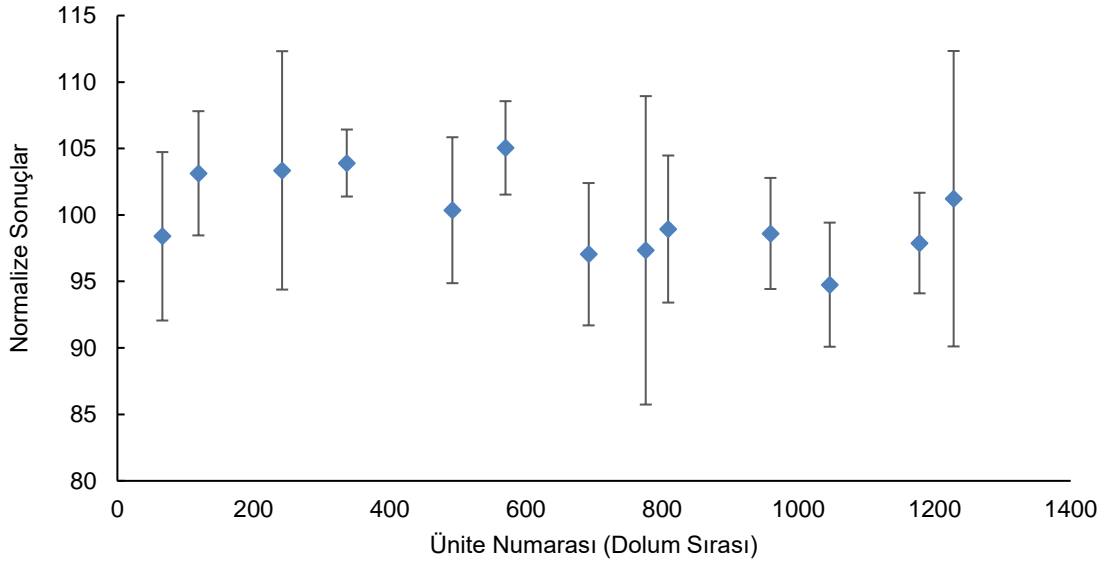
Bu SRM üretim projesini dikkatimize sunan ve maddi destekle projenin gerçekleşmesini sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Daire Başkanlığı yetkililerine teşekkür ederiz.

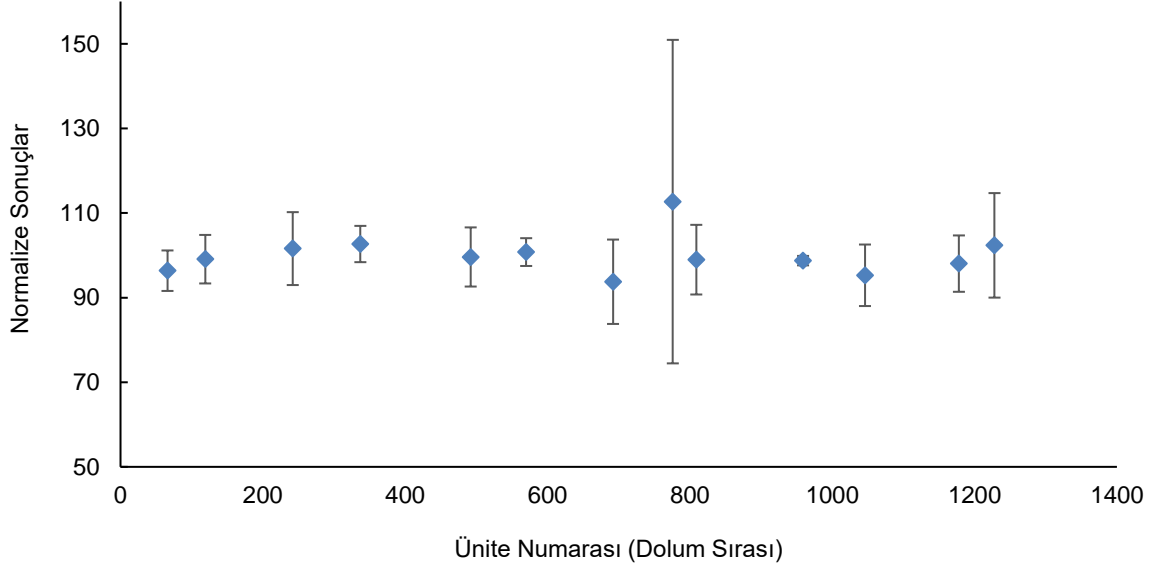
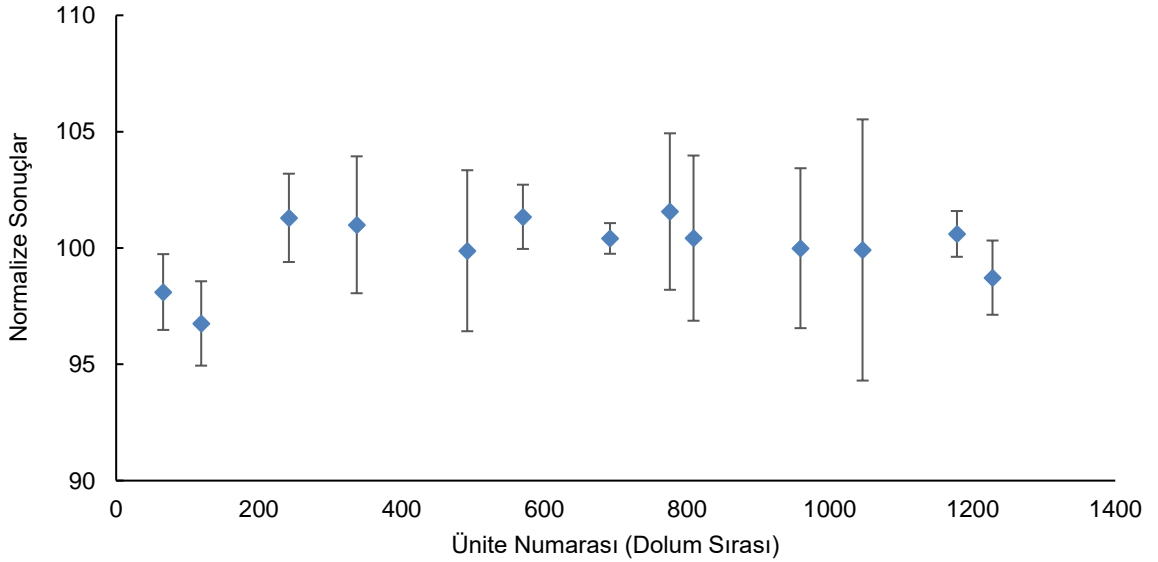
## KAYNAKLAR

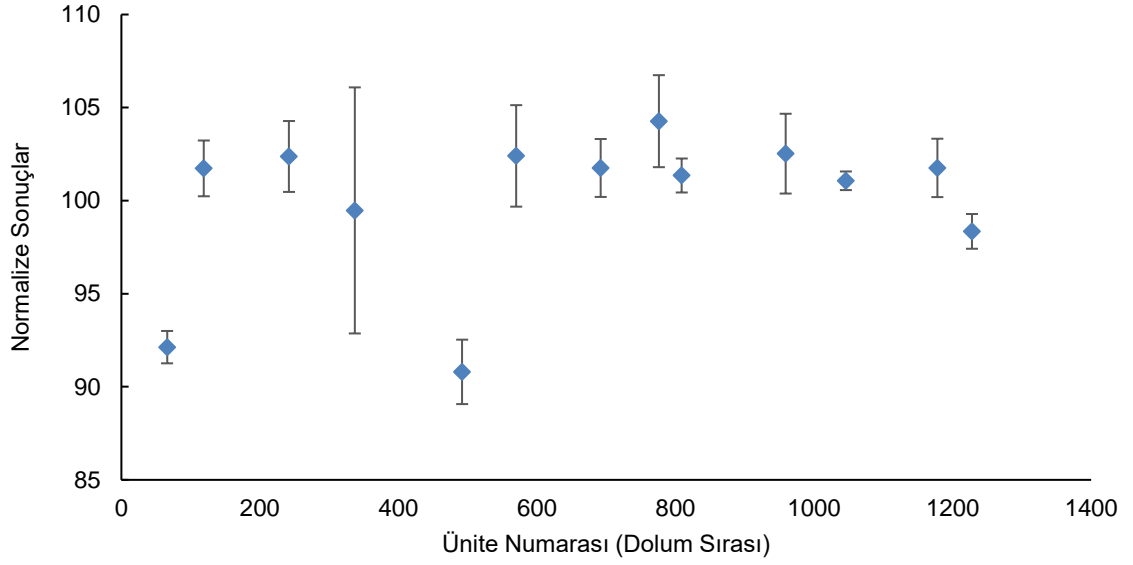
- [1] ISO 17034:2016, General requirements for the competence of reference material producers.
- [2] ISO Guide 35:2017, Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [3] TS EN ISO/IEC 17025:2017 Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yetkinliği için genel gereklilikler.
- [4] JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- [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] T. P. J. Linsinger, Botha, "Principles for the characterisation and the value assignment of the candidate reference material in the new ISO Guide 35:2017", Accred. Qual. Assur. 24 (2019) 157-161.
- [8] TS 2481:1976 / T2 Borik Asit, Haziran 2010.
- [9] NIST SRM 951a Boric Acid Isotopic Reference Standard Material Certificate, Certificate Revision History: 29 August 2011 (Original certificate date: 19 February 2008).
- [10] M. S. Levenson, D. L. Banks, K. R. Eberhardt, L. M. Gill, W. F. Guthrie, H. K. Liu, M. G. Vangel, J. H. Yen, and N. F. Zhang, "An Approach to Combining Results From Multiple Methods Motivated by the ISO GUM", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volume 105, Number 4, July–August 2000 Method in page 577: Between-Method Uncertainty.
- [11] IUPAC tarafından yayınlanan atomik ağırlıklar: <https://www.ciaaw.org/atomic-weights.htm>
- [12] ERM Application Note 1: Comparison of a measurement result with the certified value, (2010) <https://crm.jrc.ec.europa.eu/e/132/User-support-Application-Notes>

## REVİZYON TARİHÇESİ

Tarih	Açıklama
28.06.2021	İlk Yayın

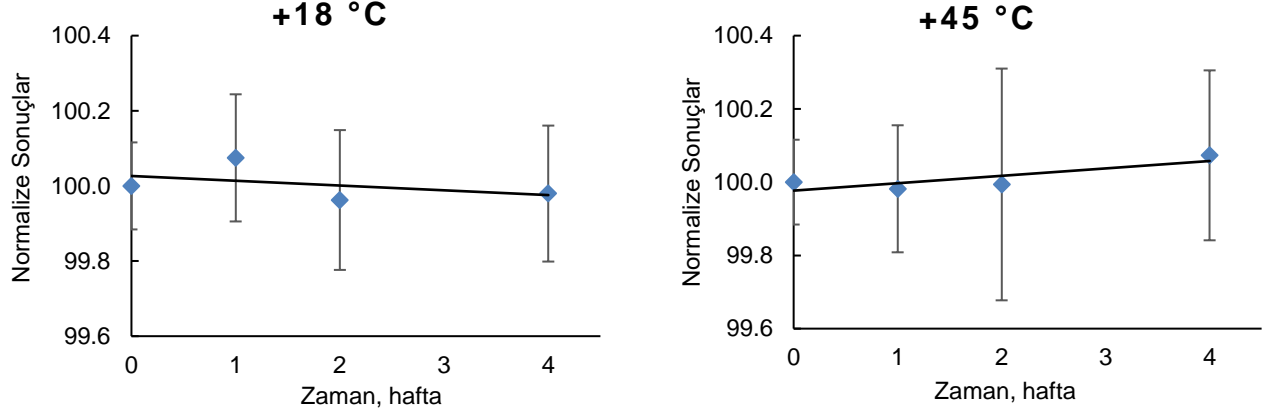
**EKLER****Ek 1. Homojenlik Çalışması Grafikleri****Şekil A1.1. B için homojenlik çalışması sonuçları grafiği****Şekil A1.2. Fe için homojenlik çalışması sonuçları grafiği**

**Şekil A1.3.** Si için homojenlik çalışması sonuçları grafiği**Şekil A1.4.** Cl için homojenlik çalışması sonuçları grafiği (Analitik eğilim düzeltilmiş)

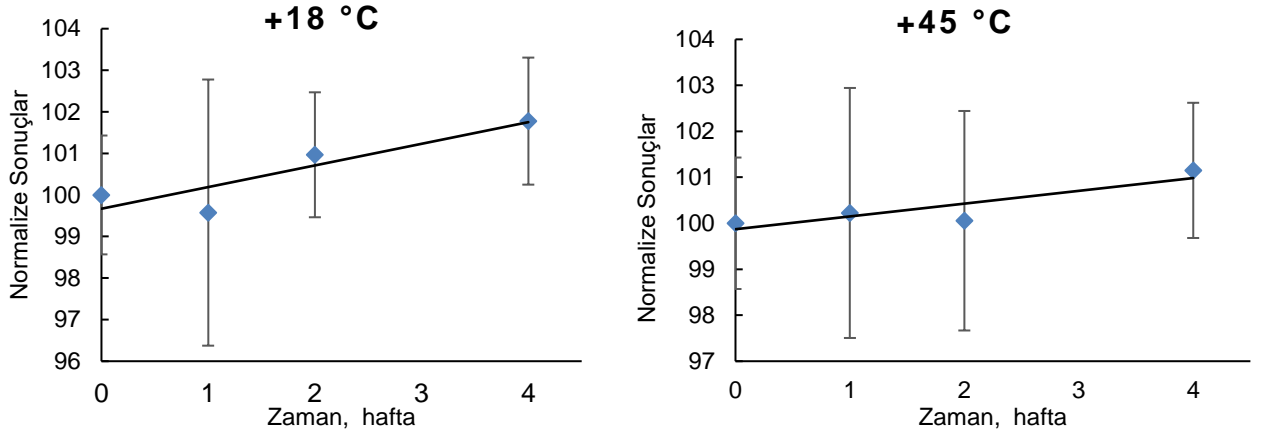


**Şekil A1.5.**  $\text{SO}_4^{2-}$  için homojenlik çalışması sonuçları grafiği

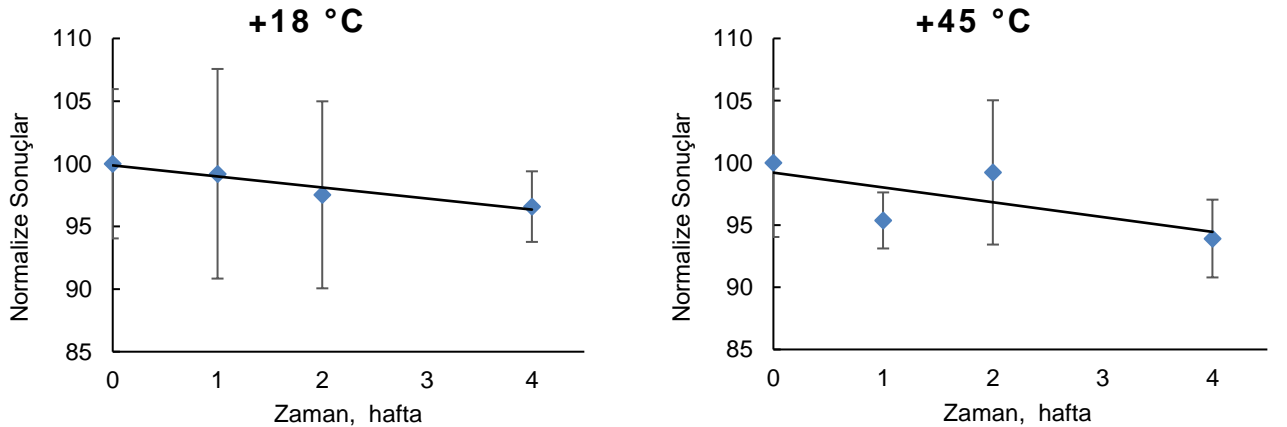
**Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri**



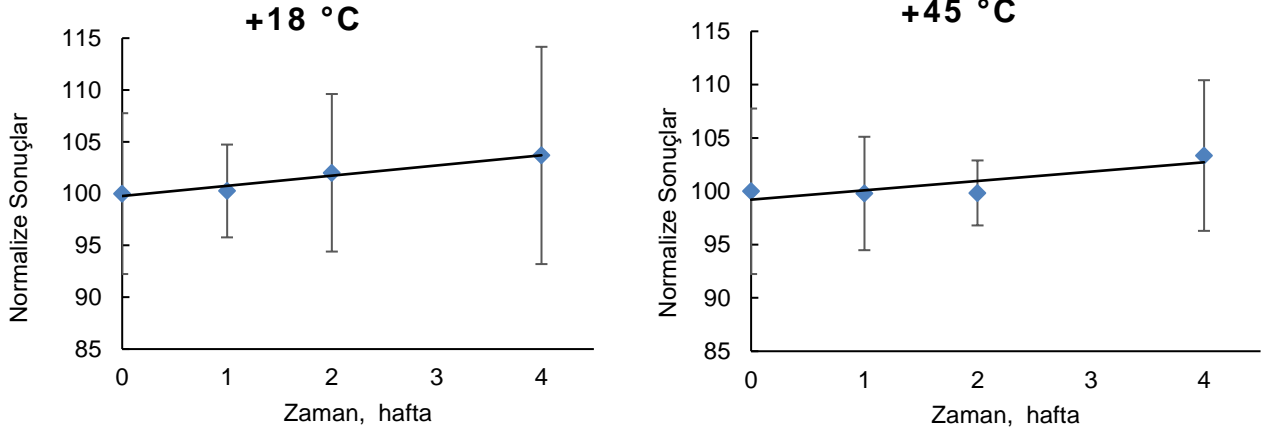
**Şekil A2.1. B için +18 °C ve +45 °C sıcaklıklarda KDK çalışması sonuçları grafikleri**



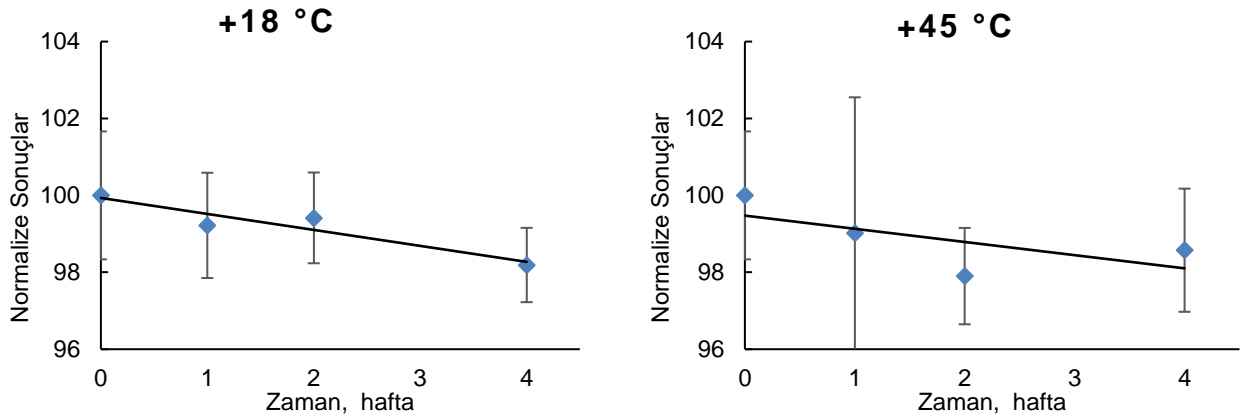
**Şekil A2.2. Fe için +18 °C ve +45 °C sıcaklıklarda KDK çalışması sonuçları grafikleri**



**Şekil A2.3. Si için +18 °C ve +45 °C sıcaklıklarda KDK çalışması sonuçları grafikleri**

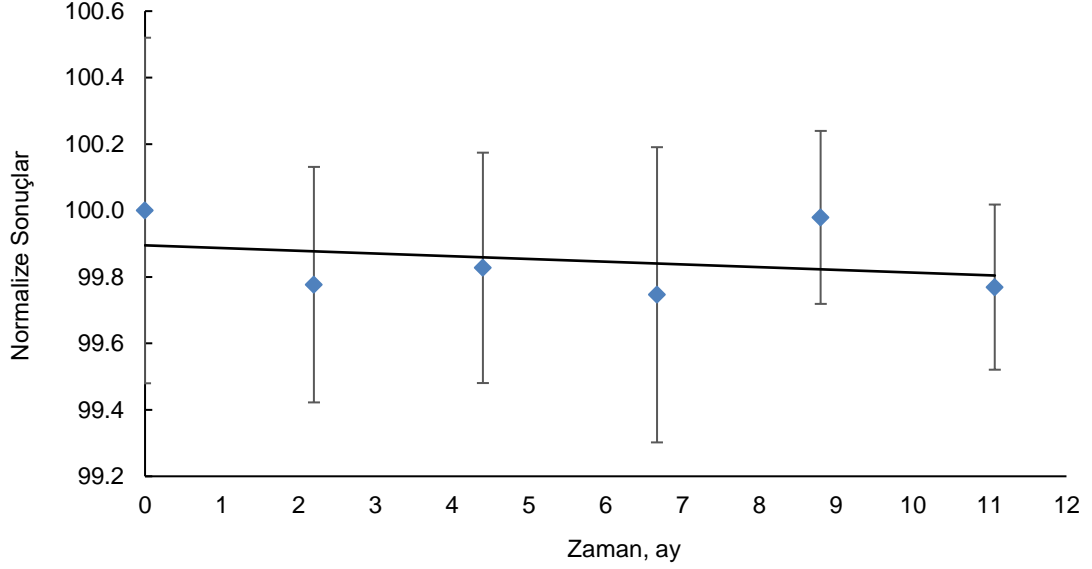
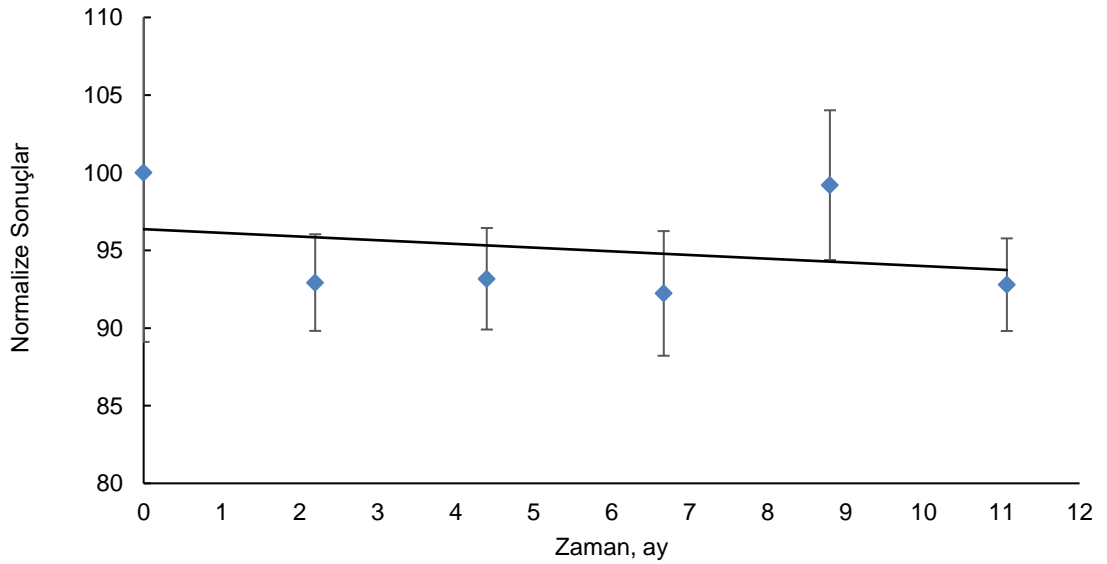


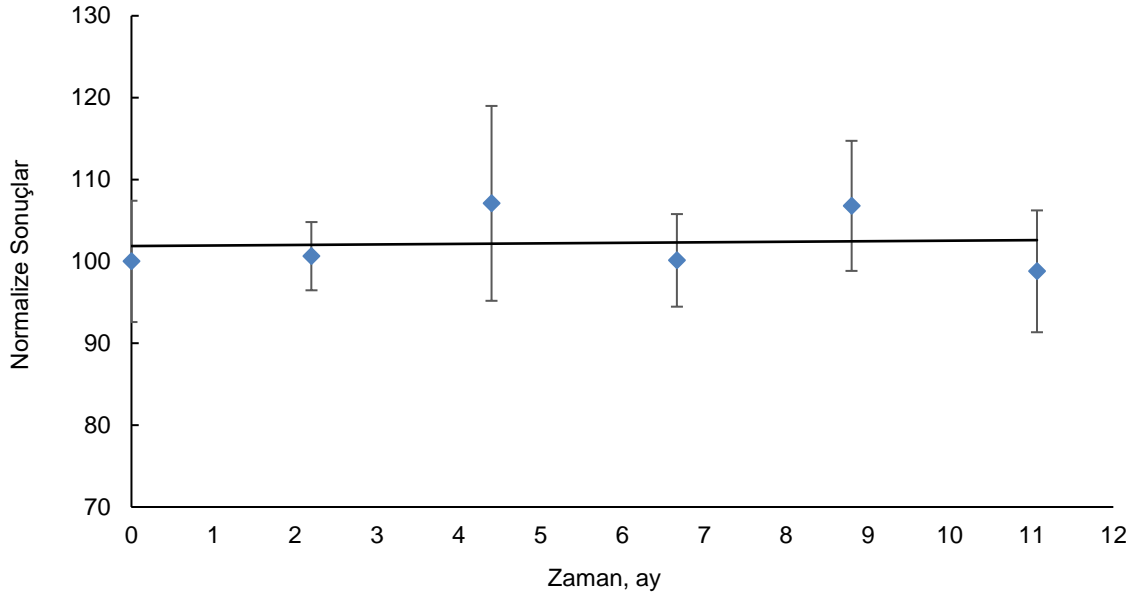
**Şekil A2.4.** Cl<sup>-</sup> için +18 °C ve +45 °C sıcaklıklarda KDK çalışması sonuçları grafikleri



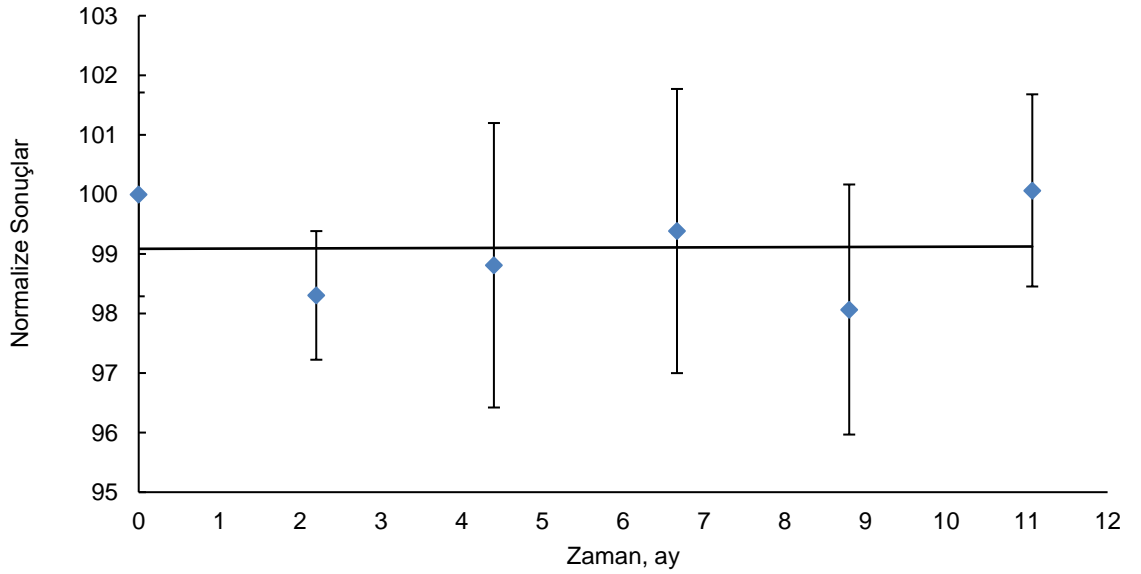
**Şekil A2.5.** SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için +18 °C ve +45 °C sıcaklıklarda KDK çalışması sonuçları grafikleri



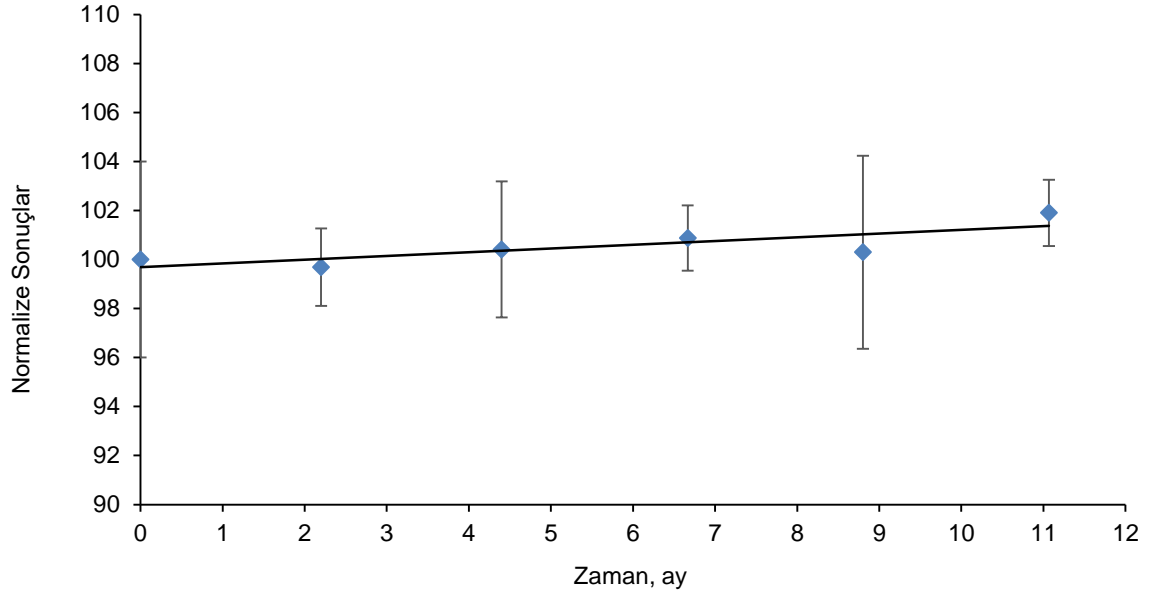
**Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri****Şekil A3.1.** B için +18 °C sıcaklıkta UDK çalışması sonuçları grafiği**Şekil A3.2.** Fe için +18 °C sıcaklıkta UDK çalışması sonuçları grafiği



**Şekil A3.3.** Si için +18 °C sıcaklıkta UDK çalışması sonuçları grafiği



**Şekil A3.4.** Cl için +18 °C sıcaklıkta UDK çalışması sonuçları grafiği



**Şekil A3.5.**  $\text{SO}_4^{2-}$  için +18 °C sıcaklıkta UDK çalışması sonuçları grafiği