

Aritma Çamuru
UME CRM 1210

Alper İşleyen^a
Gökhan Aktaş^a
Hatice Altuntaş^a

Nail Erdoğan^b
Çoşkun Duman^b
Turgay Akyol^b
Sinan Binici^b
Deniz Çalışkan^b
Barış Güzel^b

Yusuf Ziya Yılmaz^c
Aysun Kılınçarslan Kaygun^c
Nurdan Güngör^c
Erhan Karabayır^c
Zümrüt Diker^d
Halil İbrahim Şengün^d
Gülsüm Turgut^d

^aTÜBİTAK UME

^bTÜBİTAK MAM

^cTENMAK-NÜKEN, ^dMTA

Tarih
26.11.2025



Doç. Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	2
KISALTMALAR	3
ÖZET	4
GİRİŞ	5
KATILIMCILAR	7
MALZEME İŞLEME	8
HOMOJENLİK	8
KARARLILIK	12
KARAKTERİZASYON	16
ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI	19
BİLGİLENDİRME AMAÇLI DEĞERLER	20
UYUMLULUK (COMMUTABILITY)*	22
İZLENEBİLİRLİK	22
KULLANIM TALİMATI	22
TEŞEKKÜR	24
KAYNAKLAR	24
REVİZYON TARİHÇESİ	24
EK 1. Arıtma Çamuru Homojenlik Grafikleri	25
EK 2. Arıtma Çamuru Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri	35
EK 3. Arıtma Çamuru Uzun Dönem Kararlılık Grafikleri	45
EK 4. Arıtma Çamuru Karakterizasyon Çalışmasında Kullanılan Metotlar İle İlgili Bilgiler ...	55
EK 5. Arıtma Çamuru Karakterizasyon Çalışması Verileri	56
EK 6. Arıtma Çamuru Karakterizasyon Çalışması Grafikleri	58

KISALTMALAR

ANOVA	Varyans analizi
α	Önem derecesi
DMA	Direct Mercury Analyzer (Doğrudan Civa Analizörü)
GUM	Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması Klavuzu
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
MAM	TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) İklim ve Yaşam Bilimleri Bşk.Yrd. İklim Araştırmaları ve Su Yönetimi Araştırma Grubu
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü - Jeokimya Laboratuvarı
$MS_{between}$	Üniteler arası kareler ortalaması
MS_{within}	Ünite içi kareler ortalaması
n	Ünite içi tekrar sayısı
RSD	Bağıl standart sapma
s	Standart sapma
s_{bb}	Üniteler arası standart sapma
SI	Uluslararası Birimler Sistemi
SRM	Sertifikalı Referans Malzeme
TENMAK	Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu - Nükleer Enerji Araştırma Enstitüsü Başkanlığı (NÜKEN) Teknoloji Geliştirme ve Nükleer Araştırma Koordinatörlüğü İstanbul Laboratuvarı
u_{bb}	Olası üniteler arası heterojenliğe bağlı standart belirsizlik
u^*_{bb}	Metot tekrarlanabilirliğince gizlenmiş heterojenliğin standart belirsizliği
u_{char}	Karakterizasyona bağlı standart belirsizlik
$u_{char,rel}$	Karakterizasyona bağlı bağıl standart belirsizlik
UDK	Uzun dönem kararlılık
u_{Its}	Uzun dönem kararlılığa bağlı standart belirsizlik
$u_{Its,rel}$	Uzun dönem kararlılığa bağlı bağıl standart belirsizlik
u_{rect}	Üniteler arası heterojenliğin dikdörtgen dağılım ile modellenmiş standart belirsizliği
$u_{rect,rel}$	Üniteler arası heterojenliğin dikdörtgen dağılım ile modellenmiş bağıl standart belirsizliği
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
WD-XRF	Dalga Boyu Dağıtıcı X-Işını Floresansı Spektrometrisi

Sayfa 4 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
--------------	---	-------------------------------

ÖZET

Bu rapor UME CRM1210 arıtma çamuru matriksinde Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn kütle kesirleri ile pH ve Kızdırma Kaybı değerlerinin sertifikalandırıldığı UME CRM 1210 sertifikalı referans malzemesinin üretim sürecini içermektedir. Bu süreç malzeme işleme, homojenlik, kısa ve uzun dönem kararlılık, karakterizasyon ve değer atanması aşamalarından oluşmaktadır. Çalışmalar ISO 17034 [1] ve ISO 33405 [2] dokümanlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

TÜBİTAK UME bu projenin veri değerlendirmesi dahil tüm aşamalarını koordine etmiştir. Referans Malzeme aday ham maddesinin temini, ön ölçümleri, homojenlik, kararlılık testi ve değer ataması ölçümleri TÜBİTAK MAM İklim ve Yaşam Bilimleri Başkan Yardımcılığı İklim Araştırmaları ve Su Yönetimi Araştırma Grubunca gerçekleştirilmiştir. Referans malzemenin karakterizasyon ölçümlerinde TENMAK-NÜKEN Teknoloji Geliştirme ve Nükleer Araştırma Koordinatörlüğü İstanbul Laboratuvarı ile MTA Genel Müdürlüğü Jeokimya Laboratuvarı da görev almıştır.

UME CRM 1210 referans malzemesi arıtma çamuru matriksinde element ölçümleri, pH, iletkenlik ve Kızdırma kaybı için metot geliştirme, geçerli kılma ve performans testlerinde hem rutin analiz yapan, hem de araştırma yapan laboratuvarlarca kullanılabilir. Bunun yanı sıra UME CRM 1210 kalite kontrol grafiklerinin oluşturulmasında da kullanılabilir.

Sayfa 5 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
--------------	---	-------------------------------

GİRİŞ

Arıtma çamuru, atık su arıtma tesislerinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler sonucu oluşan bir malzemedir. Bu çamur, organik maddeler, besin elementleri (azot, fosfor), ağır metaller (kadmiyum, kurşun, civa, çinko vb.) ve patojen mikroorganizmalar içerebilir. Doğru şekilde bertaraf edilmediğinde veya tarımda kontrolsüz kullanıldığında, toprak ve su kirliliğine yol açarak çevre ve insan sağlığı için ciddi riskler oluşturabilir. Arıtma çamurlarının yönetimi, sürdürülebilir çevre politikalarının önemli bir parçasıdır. Özellikle Avrupa Birliği (AB), bu konuda katı düzenlemeler getirerek çamurun tarımda kullanımı, yakılması veya depolanması sırasında uyulması gereken limit değerleri belirlemiştir.

Arıtma çamuru, atık su arıtma süreçlerinin farklı aşamalarında ortaya çıkar. Birincil çamur, fiziksel arıtma (ızgara, kum tutucu, çöktürme) sonucu oluşurken, ikincil çamur biyolojik arıtma (aktif çamur, biyofilm reaktörleri) süreçlerinde ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, ileri arıtma tesislerinde kimyasal çöktürme ile üçüncül çamur da oluşabilmektedir. Çamurun bileşimi, kaynağına (evsel/endüstriyel atık su) ve arıtma sürecine göre değişiklik gösterir. Genel olarak şu bileşenleri içermektedir: organik madde (% 40 - % 70), inorganik bileşenler (kum, kil, ağır metaller), makro besinler (azot, fosfor, potasyum), mikro kirleticiler (ağır metaller, kalıcı organik kirleticiler, farmasötik kalıntılar), patojenler (E. coli, Salmonella, helmint yumurtaları). Bu bileşenler, çamurun bertaraf yöntemlerini ve çevresel etkilerini doğrudan etkiler. Özellikle ağır metaller ve toksik organik bileşikler, uzun vadede ekosistemde birikerek biyolojik zararlara yol açabilir. Arıtma çamuru, yüksek organik madde ve besin içeriği nedeniyle tarımda gübre olarak kullanılabilir. Ancak, içerdği kirleticiler nedeniyle kontrolsüz kullanımı toprak ve su kaynaklarında kirliliğe neden olabilir. Bu nedenle, çamurun düzenli olarak analiz edilmesi ve belirlenen limit değerlerin aşılmadığından emin olunması gerekmektedir. Ağır metaller (Cd, Pb, Hg, Zn, Cu, Ni, Cr) toprakta uzun süre kalıcıdır ve bitkiler tarafından alınarak gıda zincirine geçebilir. Örneğin, kadmiyum (Cd) böbrek hasarına, kurşun (Pb) nörolojik bozukluklara yol açabilir. Bu nedenle, AB mevzuatında tarımsal kullanım için sıkı sınırlamalar getirilmiştir. Çamurun uygunsuz depolanması veya aşırı uygulanması, yağışlarla birlikte kirleticilerin yeraltı sularına sızmasına neden olabilir. Nitrat ve fosfat birikimi deniz ve göllerde aşırı yosun ve alg oluşumu ile canlıların oksijensiz kalmasına sebep olan ötrofikasyona, ağır metaller ise içme suyu kaynaklarının kirlenmesine yol açabilir. Çamurun çürütülmesi sırasında metan (CH₄) ve karbondioksit (CO₂) gibi sera gazları açığa çıkar. Ayrıca, yakma işlemi sırasında dioksin ve furan gibi toksik emisyonlar oluşabilir. Bu nedenle, AB'nin Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (2010/75/EU) [3] çamur yakma tesislerinde emisyon kontrolünü zorunlu kılmaktadır. Avrupa Komisyonu, arıtma çamurlarının güvenli kullanımını sağlamak için çeşitli direktifler yayınlamıştır. 86/278/EEC Direktifi [4] (Sewage Sludge Directive) çamurun tarımda kullanımına ilişkin kuralları belirlemektedir. Bu ağır metal limitleri (mg/kg kuru madde) Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Arıtma çamurunun tarımda kullanımına yönelik ağır metallerin limit değerleri

Parametre	Limit Değer Aralığı (mg/kg, kuru kütlede)
Kadmiyum	20-40
Bakır	1000-1750
Nikel	300-400
Kurşun	750-1200
Çinko	2500-4000
Civa	16-25

Türkiye’de arıtma çamuru yönetimi, Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik [5] ile düzenlenmektedir. Bu yönetmeliğin EK I-B’sinde toprakta kullanılabilecek stabilize arıtma çamurunda müsaade edilen maksimum ağır metal içeriği Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Toprakta kullanılabilecek stabilize arıtma çamurunda müsaade edilen maksimum ağır metal içeriği

Parametre	Sınır Değer (mg/kg, kuru madde)
Kurşun	750
Kadmiyum	10
Krom	1000
Bakır	1000
Nikel	300
Çinko	2500
Civa	10

Analizlerde SRM’lerin kullanılması ölçüm sonuçlarının kalitesinin ve güvenilirliğinin gösterilmesinde önemli rol oynamaktadır. Analizlerde matriks etkisinin önemi düşünüldüğünde, matriks yapısı örneklerle eşleşen SRM’lerin kullanımlarının laboratuvarlar için önemi yadsınamaz. Bu referans malzemenin üretiminde organize sanayi bölgesinden alınmış arıtma çamurunda laboratuvarlar için önemli olabilecek bütün elementler ve parametrelerin sertifikalandırılması için çaba gösterilmiştir. Gerek analitik metotların geçerli kılınması gerekse doğruluğun ve ölçüm sonuçlarının izlenebilirliğinin sağlanmasında

Sayfa 7 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
--------------	---	-------------------------------

uygun sertifikalı referans malzemelerin bulunabilirliği zaruridir. Tüm elementler ve diğer parametreler için hedef değerler arıtma çamur örneğinde Cd, Hg ve Se haricinde aday hammadde örneğinde bulunduğu haliyle olacak şekilde belirlenmiş olup Cd, Hg ve Se için ekleme işlemi yapılmıştır.

Sertifikalandırma işlemi ISO 17034 [1] ve ISO 33405 [2] dokümanları gereklilikleri yerine getirilerek gerçekleştirilmiştir.

TÜBİTAK UME tarafından üretilmiş olan UME CRM 1210 Arıtma Çamuru Sertifikalı Referans Malzemesi'nin, kalite güvence ve kalite kontrol aracı olarak özellikle kanunlar/yönetmelikler çerçevesinde zorunlu izleme yapan ilgili çevre analiz laboratuvarları tarafından kullanılması hedeflenmiştir.

KATILIMCILAR

Sertifikalı referans malzeme üretimi için malzeme işleme, homojenlik, kararlılık ve karakterizasyon çalışmaları ile proje yönetimi ve veri değerlendirme faaliyetlerinde yer alan kuruluşlara ait bilgiler Tablo 3'te verilmektedir.

Tablo 3. Üretim ve Sertifikalandırma Süreçlerine Katılım Sağlayan Kuruluşlar

İş Tanımı	Laboratuvar/Kurum
Proje Yönetimi ve Veri Değerlendirme	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) Gebze, Kocaeli, Türkiye
Malzeme İşleme	Gamma Pak Sterilizasyon San. ve Tic. A.Ş. Organize Sanayi Bölgesi Gazi Osman Paşa Mah. 2. Cad. No:6 59500 Çerkezköy-Tekirdağ, Türkiye
Sterilizasyon	TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) İklim ve Yaşam Bilimleri Bşk.Yrd. İklim Araştırmaları ve Su Yönetimi Araştırma Grubu Gebze, Kocaeli, Türkiye
Homojenlik Çalışması	TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) İklim ve Yaşam Bilimleri Bşk.Yrd. İklim Araştırmaları ve Su Yönetimi Araştırma Grubu Gebze, Kocaeli, Türkiye
Kararlılık Çalışmaları	TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) İklim ve Yaşam Bilimleri Bşk.Yrd. İklim Araştırmaları ve Su Yönetimi Araştırma Grubu Gebze, Kocaeli, Türkiye
Karakterizasyon Çalışması	TENMAK-NÜKEN Teknoloji Geliştirme ve Nükleer Araştırma Koordinatörlüğü/RAÖGBB-ANL Laboratuvarları, Küçükçekmece, İstanbul, Türkiye MTA Genel Müdürlüğü Jeokimya Laboratuvarı Çankaya, Ankara, Türkiye

Sayfa 8 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
--------------	---	-------------------------------

MALZEME İŞLEME

Referans malzeme adayı olarak İstanbul Deri Organize Sanayi (Tuzla, İstanbul, Türkiye) arıtma tesisinden temin edilmiş sanayi kaynaklı arıtma çamuru, güneş altında havalandırılmış, kurutulmuş, öğütülmüş ve elenmiştir ($<180\ \mu\text{m}$, 26,3 kg). Laboratuvar ortamında hedeflenen derişim seviyesinin altındaki elementler (Cd, Hg ve Se) için öğütülmüş ve elenmiş arıtma çamuruna ekleme işlemi yapılarak tekrar kurutulmuş, öğütülmüş ve elenmiştir. Ekleme işlemi yapılan arıtma çamuru ($<180\ \mu\text{m}$, 0,85 kg) ve kalan ekleme yapılmamış arıtma çamuru ($<180\ \mu\text{m}$, 25,4 kg) birleştirilmiş ve 3-D karıştırıcıda (HKTM, Megamix, Türkiye) 16 saat süresince karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Homojenleştirme sonrasında malzemenin dolumu her bir şişede 25 gramdan az olmayacak şekilde amber renkli cam şişelere dolum makinesi (Augapack, Vectofill, Belçika) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadan sonra şişeler ^{60}Co γ -radyasyonu ile minimum 25 kGy dozla sterilize edilmiştir. Daha sonra şişeler $+4\ ^\circ\text{C}$ 'de karanlıkta muhafaza edilmiştir.

HOMOJENLİK

Malzeme işleme süreci tamamlanan aday referans malzemenin sertifikalandırılması planlanan tüm parametrelerin üretilen tüm ünitelerde eşitliğinin ortaya konulması için homojenlik çalışması gerçekleştirilmektedir. Homojenlik çalışması için TRaNS yazılımı kullanılarak, 10 ünite tabakalı rastgele numune seçimine göre ayrılmıştır. Böylece, seçilen örneklerin toplam numune sayısını temsil etmesi garanti altına alınmıştır. Bu sayı teorik olarak toplam ünite sayısının küpkökü alınarak bulunsa da istatistiksel olarak bir anlam ifade etmesi için en az 10 ünite olması gerekmektedir [2]. Numuneler her şişeden 3 paralel olacak şekilde analiz edilmiştir. Ölçümler tekrarlanabilirlik koşulları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Analiz edilecek numuneler, analitik ve/veya doldurma dizilerinden kaynaklanan herhangi bir eğilimi bulmak için cihazlara rastgele sırayla verilmiştir.

Analizler sonucunda her bir parametre için elde edilen değerler tek-etken varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. ANOVA istatistik değerlendirmesi için tektepeli dağılım ön şarttır. Shapiro-Wilk testi uygulanarak normal dağılım için sonuçlar değerlendirilmiştir. Böylelikle ünite içi ve üniteler arası elde edilen sonuçların dağılımları histogramlar ile birlikte tektepeli dağılım için kontrol edilmiştir. Parametrelerin çoğunluğu için elde edilen 30 sonucun ve şişe ortalamalarından ortaya çıkarılan 10 ünitenin (üniteler arası) dağılımının normal ve tektepeli dağılım olarak kabul edilebileceği tespit edilmiştir. Buna aykırı olarak Al, Fe, Hg, Mn, Na ve Ni, elementlerinin sonuçlarının normal dağılım göstermediği tespit edilmiştir. Bu elementler için tespit edilen normal dağılımdan sapma, şişeler arası standart sapma tahminini büyük ölçüde etkilememektedir. İstatistiksel değerlendirme sonuçları toplu olarak Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Homojenlik verilerinin istatistiksel değerlendirilmesi

Parametre	Eğilim var mı?		Aykırı Değer Sayısı		Dağılım?
	Analiz Sırası	Dolum Sırası	Tüm Veri	Ünite Ortalamaları	Normal / Tek Tepeli
Al	Evet	Hayır	2	-	Hayır / Evet
As	Hayır	Evet	-	-	Evet / Evet
B	Hayır	Hayır	1	-	Evet / Evet
Ba	Evet	Hayır	2	-	Evet / Evet
Ca	Evet	Hayır	1	-	Evet / Evet
Cd	Evet	Hayır	-	-	Evet / Evet
Co	Evet	Hayır	2	-	Evet / Evet
Cr	Evet	Hayır	1	-	Evet / Evet
Cu	Evet	Hayır	2	-	Evet / Evet
Fe	Evet	Hayır	1	-	Hayır / Evet
Hg	Hayır	Hayır	-	1	Hayır / Evet
K	Evet	Hayır	-	-	Evet / Evet
Li	Evet	Hayır	-	-	Evet / Evet
Mg	Evet	Hayır	1	-	Evet / Evet
Mn	Evet	Hayır	1	-	Hayır / Evet
Mo	Hayır	Hayır	2	1	Evet / Evet
Na	Hayır	Hayır	-	1	Hayır / Evet
Ni	Evet	Hayır	-	-	Hayır / Evet
Sb	Evet	Hayır	-	-	Evet / Evet
Se	Hayır	Hayır	-	1	Evet / Evet
Sn	Hayır	Hayır	1	-	Evet / Evet
V	Evet	Hayır	-	-	Evet / Evet
Zn	Evet	Hayır	-	-	Evet / Evet
İletkenlik	Hayır	Hayır	-	-	Evet / Evet
LOI	Hayır	Hayır	-	-	Evet / Evet
pH	Hayır	Hayır	-	-	Evet / Evet
TKN	Hayır	Hayır	2	1	Evet / Evet
TOC	Hayır	Hayır	-	-	Evet / Evet
TP	Hayır	Hayır	-	1	Evet / Evet

Veriler kontrol edilip istatistiksel olarak herhangi bir eğilim ve/veya aykırı değer olup olmadığı açısından değerlendirilmiştir. Analiz sırasında uygulanan dizinden kaynaklanan eğilim Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Sb, V ve Zn için tespit edilmiştir. Analiz sırası ve dolum sırasına göre verilen ünite numaraları birbirinden bağımsız olacak şekilde belirlendiğinden analiz dizisinden kaynaklı eğilim

belirlenen veri setleri denklem (1) kullanılarak düzeltilmiştir. Sadece As için dolum sırasına göre eğilim olduğu görülmüştür. Bu durumda şişeler arası homojenlikten kaynaklanan belirsizliğin hesaplanmasında en yüksek ve en düşük şişe değerlerinin diktörtgen dağılım yarı bandı alternatif yaklaşımı olarak Denklem (5) kullanılmıştır. Grubbs testi uygulandığında (maksimum ve minimum için ayrı ayrı tek yönlü, $\alpha = 0,05$) Al, Ba, Co, Cu, Mo, ve TKN için ikişer, B, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn ve Sn için birer aykırı sonuç bulunmuş olup herbir ünite için gerçekleştirilen üç bağımsız paralel ölçümün yalnızca birinde tespit edilen bu aykırı değerler değerlendirme dışı bırakılmıştır. Ünite ortalamalarında birer aykırı değer tespit edilen Hg, Mo, Na, Se, TKN ve TP parametreleri için homojenlikten kaynaklanan belirsizliğin hesaplanmasında aykırı ünite ortalama değeri ve tüm ünitelerin ortalama değerinin farkı alınarak diktörtgen dağılım alternatif yaklaşımı olarak Denklem (6) kullanılmıştır.

ANOVA kullanarak şişe içi (S_{wb}) ve şişeler arası (S_{bb}) standart sapmanın hesaplanmasında denklemler (2) ve (3) uygulanmaktadır [6]:

$$C_{Corrected} = C_{Measured} - b \cdot i \quad (1)$$

b : doğrusal regresyon eğrisinin eğimi,
 i : sonucun analitik dizideki konumu.

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

MS_{within} : ünite içi varyansın karelerinin ortalaması,

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

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

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

n : ünite başına tekrar sayısıdır.

$MS_{between}$ MS_{within} 'den küçük olduğu zaman S_{bb} hesaplanamamaktadır. Bunun yerine u_{bb}^* , metot tekrarlanabilirliği tarafından gizlenebilen heterojenlik denklem (4)'e göre hesaplanır:

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

$v_{MS_{within}}$: MS_{within} 'in serbestlik derecesidir.

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

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

ANOVA uygulanarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, S_{bb} veya u^*_{bb} için bulunan değerlerden büyük olan değer (u_{rect} hesaplanmadığı durumda) homojenlik belirsizlik bileşeni u_{bb} olarak alınmıştır. Homojenlik çalışmasının sonuçları Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Homojenlik çalışmasının sonuçları

Parametre	$S_{wb,rel}, \%$	$S_{bb,rel}, \%$	$u^*_{bb,rel}, \%$	$u_{rect,rel}, \%$	$u_{bb,rel}, \%$
Al	1,88	1,18	0,63	-	1,18
As	11,37	$MS_{between} < MS_{within}$	3,69	4,81	4,81
B	4,91	1,42	1,61	-	1,61
Ba	2,69	$MS_{between} < MS_{within}$	0,90	-	0,90
Ca	2,80	1,12	0,92	-	1,12
Cd	3,48	$MS_{between} < MS_{within}$	1,13	-	1,13
Co	4,09	2,75	1,36	-	2,75
Cr	2,17	1,57	0,71	-	1,57
Cu	2,00	0,88	0,67	-	0,88
Fe	2,17	1,37	0,71	-	1,37
Hg	2,00	$MS_{between} < MS_{within}$	0,65	1,17	1,17
K	2,29	1,58	0,76	-	1,58
Li	4,26	$MS_{between} < MS_{within}$	1,38	-	1,38
Mg	2,25	1,07	0,74	-	1,07
Mn	2,29	1,43	0,75	-	1,43
Mo	2,77	1,27	0,92	3,05	3,05
Na	50,69	$MS_{between} < MS_{within}$	16,46	-	16,46
Ni	2,80	1,28	0,91	-	1,28
Pb	4,07	2,01	1,32	-	2,01
Sb	6,35	$MS_{between} < MS_{within}$	2,06	-	2,06
Se	7,20	2,03	2,34	6,82	6,82
Sn	5,91	$MS_{between} < MS_{within}$	1,94	-	1,94
V	3,76	2,80	1,22	-	2,80
Zn	2,82	$MS_{between} < MS_{within}$	0,92	-	0,92
İletkenlik	0,75	0,79	0,36	-	0,79
LOI	0,58	$MS_{between} < MS_{within}$	0,19	-	0,19
pH	0,16	0,29	0,05	-	0,29
TKN	1,79	0,81	0,59	1,89	1,89
TOC	3,99	$MS_{between} < MS_{within}$	1,29	-	1,29
TP	2,78	$MS_{between} < MS_{within}$	0,90	1,89	1,89

Homojenlik grafikleri Ek 1'de verilmiştir.

Minimum numune alımı

Minimum numune alımı, malzeme heterojenliğinin ölçüm yönteminin tekrarlanabilirliğini etkilemediği en küçük miktar olarak tanımlanır. Sertifikalandırma sürecinde elementlerin homojenlik çalışmalarında

Sayfa 12 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
---------------	---	-------------------------------

0,25 g örnek ile çalışılmıştır. Elementler için örnek miktarı olarak 0,25 g'nin altı test edilmediğinden minimum 0,25 g örnek ile çalışılmalıdır. Diğer parametreler için ilgili standart metotlarda belirtilen örnek miktarı ile çalışma yapılmalıdır.

KARARLILIK

Kararlılık çalışmaları, sertifikalı referans malzemenin kullanıcıya gönderilmesi sırasında meydana gelebilecek çevresel şartlar (kısa dönem kararlılık, KDK) ve depolama şartlarının (uzun dönem kararlılık, UDK) laboratuvar ortamında benzer koşullar oluşturulması ile gerçekleştirmiştir. Kısa dönem kararlılık testi için seçilen 10 ünite ve uzun dönem kararlılık testi için seçilen 12 ünite, TRaNS yazılımı kullanılarak, rastgele tabakalı örnek seçimi prensibiyle belirlenmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklık ve +45 °C, süreler ise 1, 2, 3 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Test edilecek her bir zaman için 2 ünite etüve konmuştur. Kararlılık testinde referans nokta için 2 ünite ayrılmış olup, bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda etüvden ikişer ünite referans sıcaklığa transfer edilmiştir. Dört haftalık test süresi tamamlandığında referans sıcaklığa transfer edilen bütün üniteler, referans olarak kullanılacak ünitelerle birlikte eşzamanlı (isochronous) olarak analiz edilmiştir.

Uzun dönem kararlılık testi için test edilecek sıcaklık +24 °C, süreler ise 1, 3, 6, 9 ve 12 ay olarak belirlenmiştir. Referans sıcaklığa (+4 °C) iki ünite yerleştirilmiştir. Belirtilen test sürelerinin sonunda her bir zaman noktası için ayrılan 2'şer ünite referans sıcaklığa aktarılmıştır. 12 aylık test süresi tamamlandığında referans sıcaklığa transfer edilen bütün üniteler, referans olarak kullanılacak ünitelerle birlikte eşzamanlı (isochronous) olarak analiz edilmiştir.

Her iki kararlılık testi için ölçümler, 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 Microsoft Excel® ile oluşturulan ve geçerli kılınmış şablonlar kullanılarak yapılmıştır.

Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları

Kısa dönem kararlılık çalışmasındaki eşzamanlı gerçekleştirilen ölçüm sonuçları öncelikle aynı zaman noktalarına göre gruplandırılmış ve her bir zaman noktası için değerlendirme yapılmıştır. Her bir zaman noktasında 3 tekrarlı (2 tekrarlı çalışılan İletkenlik hariç) ölçüm sonuçlarına ait grafikler Ek 2'de verilmiştir. Her bir zaman noktasındaki hata çizgileri her iki ünite için elde edilen üçer sonucun (iletkenlik parametresi için ikişer sonucun) standart sapması olarak hesaplanmıştır.

Her bir süre için elde edilen ölçüm değerleri, diğer değerlerle uyumluluklarının belirlenmesi için Grubb's testi uygulanarak % 95 ve % 99 güvenilirlik seviyesinde aykırı değerler açısından incelenmiştir. Tespit

edilen aykırı değerler bir ünitenin yalnızca birer paralel ölçümünde görüldüğü için değerlendirmeye dâhil edilmemiştir.

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 parametre için doğrusal grafikler çizilmiş ve bu eğimlerin % 95 güvenilirlik seviyesinde ($\alpha = 0,05$) ve % 99 güvenilirlik seviyesinde ($\alpha = 0,01$) sıfırdan anlamlı derecede farklı olup olmadığı *t*-test (çift kuyruklu t_{crit} değeri) ile test edilmiştir. Kısa dönem kararlılık test sonuçları Tablo 6'da 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 7 kullanılarak hesaplanmıştır [6].

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

Burada,

RSD : Regresyon eğrisi üzerindeki noktaların bağıl standart sapması B.3.2'de tanımlanan [2],

t_i : Her bir paralel için zaman noktası,

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

t : Transfer için öngörülen maksimum süre: 2 hafta

Tablo 6. Kısa Dönem Kararlılık Testi Sonuçları

Parametre	45 °C $u_{sts,rel}$ 2 hafta (%)	% 95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı ^[1]	% 99 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı ^[1]	% 95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?	% 99 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?
Al	0,64	1	1	Hayır	Hayır
As	1,31	1	0	Hayır	Hayır
B	1,21	1	1	Hayır	Hayır
Ba	0,57	1	1	Hayır	Hayır
Ca	0,63	1	1	Hayır	Hayır
Cd	0,70	1	0	Hayır	Hayır
Co	1,25	1	0	Hayır	Hayır
Cr	0,75	1	0	Hayır	Hayır
Cu	0,62	1	1	Hayır	Hayır
Fe	0,53	1	1	Hayır	Hayır
Hg	0,57	0	0	Hayır	Hayır
K	1,03 ²	1	1	Evet	Hayır
Li	0,53	1	1	Hayır	Hayır

[1] Tek Grubbs' Testi

[2] u_{sts} tespit edilen bozunmayı içerecek şekilde (hesaplanan belirsizlik ile u_{rec} = regresyon eğrisinin eğimi/ $\sqrt{3}$ birleştirilerek) hesaplanmıştır.

Tablo 6. Kısa Dönem Kararlılık Testi Sonuçları (Devamı)

Parametre	45 °C $u_{sts,rel}$ 2 hafta (%)	% 95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı [1]	% 99 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı [1]	% 95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?	% 99 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?
Mg	0,71	1	1	Hayır	Hayır
Mn	0,56	1	1	Hayır	Hayır
Mo	0,72	5	4	Hayır	Hayır
Na	3,22	4	2	Hayır	Hayır
Ni	0,58	1	1	Hayır	Hayır
Pb	1,04	0	0	Hayır	Hayır
Sb	1,51	0	0	Hayır	Hayır
Se	1,41	0	0	Hayır	Hayır
Sn	1,04	2	1	Hayır	Hayır
V	0,98	1	0	Hayır	Hayır
Zn	0,54	1	1	Hayır	Hayır
İletkenlik	0,57	0	0	Hayır	Hayır
LOI	0,10	0	0	Hayır	Hayır
pH	0,13	0	0	Hayır	Hayır
TKN	0,27	0	0	Hayır	Hayır
TOC	1,12	0	0	Hayır	Hayır
TP	0,88	0	0	Hayır	Hayır

[1] Tek Grubbs' Testi

Yapılan değerlendirme sonucunda, üretilen sertifikalı referans malzemede sertifikalandırılacak olan parametrelerin 2 hafta süre ile +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 en fazla +45 °C transfer sıcaklığı ve 2 hafta transfer süresi dikkate alınarak hesaplanmış belirsizlikleri içermektedir.

Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları

Üretilen SRM'lerin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenmektedir. Bu çalışmada test süresi 12 aylık bir zaman dilimini kapsayacak ve toplam 6 zaman noktası olacak şekilde tasarlanmıştır. Her bir zaman noktasında 3 tekrarlı (2 tekrarlı çalışılan İletkenlik hariç) ölçüm sonuçlarına ait grafikler Ek 3'te verilmiştir. Her bir zaman noktasındaki hata çizgileri her iki ünite için elde edilen üçer sonucun (iletkenlik parametresi için ikişer sonucun) standart sapması olarak hesaplanmıştır.

Her bir süre için elde edilen ölçüm değerleri, diğer değerlerle uyumluluklarının belirlenmesi için Grubb's testi uygulanarak % 95 ve % 99 güvenilirlik seviyesinde aykırı değerler açısından incelenmiştir. Tespit edilen aykırı değerler bir ünitenin yalnızca birer paralel ölçümünde görüldüğü için değerlendirmeye dâhil edilmemiştir.

Bulunan değerler, zamana karşı değişim grafiğinde uyum çizgisi (regresyon çizgisi) çizilerek incelenmiştir. Test edilen sıcaklıkta (+24 °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 8 kullanılarak hesaplanmıştır [6].

$$u_{lts,rel} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum(t_i - \bar{t})^2}} \times t \quad (8)$$

Burada,

RSD : Regresyon eğrisi üzerindeki noktaların bağıl standart sapması B.3.2'de tanımlanan [2],

t_i : Her bir paralel için zaman noktası,

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

t : +24 °C sıcaklıkta muhafaza için belirlenen raf ömrü: 12 ay

Bu şekilde hesaplanan sonuçlar Tablo 7'de, grafikler ise Ek 3'te verilmiştir. 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 izleme (SSI) sonuçlarına dayanarak belli dönemlerde tekrar değerlendirmeler yapılacaktır.

Tablo 7. Uzun Dönem Kararlılık Testi Sonuçları

Parametre	24 °C $u_{lts,rel}$ 12 ay (%)	% 95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı ^[1]	% 99 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı ^[1]	% 95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?	% 99 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?
Al	1,26	0	0	Hayır	Hayır
As	2,95	0	0	Hayır	Hayır
B	2,56	2	2	Hayır	Hayır
Ba	1,47	0	0	Hayır	Hayır
Ca	1,44	0	0	Hayır	Hayır
Cd	1,44	0	0	Hayır	Hayır

[1] Tek Grubbs' Testi

[2] u_{lts} tespit edilen bozunmayı içerecek şekilde (hesaplanan belirsizlik ile u_{rec} = regresyon eğrisinin eğimi/ $\sqrt{3}$ birleştirilerek) hesaplanmıştır.

Tablo 7. Uzun Dönem Kararlılık Testi Sonuçları (Devamı)

Parametre	24 °C $u_{\text{ITS,rel}}$ 12 ay (%)	% 95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı [1]	% 99 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı [1]	% 95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?	% 99 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?
Co	2,74	0	0	Hayır	Hayır
Cr	1,25	0	0	Hayır	Hayır
Cu	1,56	0	0	Hayır	Hayır
Fe	0,98	1	0	Hayır	Hayır
Hg	1,77 ²	1	1	Evet	Hayır
K	1,61	0	0	Hayır	Hayır
Li	1,55	0	0	Hayır	Hayır
Mg	1,24	0	0	Hayır	Hayır
Mn	1,01	1	0	Hayır	Hayır
Mo	1,95	1	1	Hayır	Hayır
Ni	1,18	0	0	Hayır	Hayır
Pb	2,38	2	2	Hayır	Hayır
Sb	4,39	0	0	Hayır	Hayır
Se	5,20	0	0	Hayır	Hayır
Sn	2,66	0	0	Hayır	Hayır
V	1,60	0	0	Hayır	Hayır
Zn	1,05	0	0	Hayır	Hayır
İletkenlik	0,91	0	0	Hayır	Hayır
LOI	0,37	0	0	Hayır	Hayır
pH	0,21	0	0	Hayır	Hayır
TKN	2,47	1	0	Hayır	Hayır
TOC	0,29	1	1	Hayır	Hayır
TP	3,58	0	0	Hayır	Hayır

[1] Tek Grubbs' Testi

[2] u_{ITS} tespit edilen bozunmayı içerecek şekilde (hesaplanan belirsizlik ile u_{rec} = regresyon eğrisinin eğimi/ $\sqrt{3}$ birleştirilerek) hesaplanmıştır.

KARAKTERİZASYON

ISO 17034 standardına göre, karakterizasyon farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Bu projede seçilen yaklaşım; iki veya daha fazla yetkin laboratuvar, doğruluğu kanıtlanabilir iki veya daha fazla yöntem kullanılarak, metotdan bağımsız veya metoda bağlı olarak tanımlanmış büyüklüklerin karakterizasyonudur.

Karakterizasyon çalışmasına katılan laboratuvarlar hakkında ayrıntılı bilgi katılımcılar bölümünde verilmiştir. Katılımcı laboratuvarlar, karakterizasyon için doğrulanmış yöntemler kullanmıştır.

Her laboratuvar, üretilen tüm partiyi temsil edecek şekilde tüm numune setinden seçilen iki ünite numune almıştır. Numuneler, rastgele tabakalı örnekleme tekniği kullanılarak rastgele seçilmiştir. Her

Sayfa 17 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
---------------	---	-------------------------------

laboratuvarıdan, her ünite için en az üç bağımsız ölçüm sonucunu, ilgili ölçüm belirsizliği değerleri ve ölçüm belirsizliğinin tahmini için kullanılan yaklaşımla birlikte bildirmesi istenmiştir. Bildirilen sonuçların izlenebilirliğini sağlamak amacıyla kalibrasyonda kullanılan referans malzemelerin ayrıntıları ve kalite kontrol amacıyla kullanılan referans malzemelerin bilgileri de talep edilmiştir.

Ölçüm belirsizlikleri “Ölçümlerde Belirsizliğin İfade Edilmesi İçin Kılavuz (GUM)” ve “EURACHEM/CITAC Analitik Ölçümde Belirsizliğin Hesaplanmasına İlişkin Kılavuz” belgelerine göre ve/veya ISO 17034 ve ISO 33405 standartlarına uygun olarak hesaplanmıştır. İki yöntem/laboratuvar sonucunun mevcut olduğu durumlar için M. S. Lenson [7] tarafından belirtilen denklemler (9, 10, 11), karakterizasyon standart belirsizliğini (u_{char}) hesaplamak için kullanılmıştır. İki den fazla yöntem/laboratuvar sonucunun mevcut olduğu durumlarda, karakterizasyon standart belirsizliği (u_{char}), katılımcı laboratuvarlar tarafından bildirilen ortalamaların belirsizlikleri ve standart sapması dikkate alınarak Denklem (12) kullanılarak hesaplanmıştır. Malzemenin değer ataması, iki veya daha fazla yöntem sonucunun aritmetik ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir.

$$u(B) = \frac{|X_{m1} - X_{m2}|}{2\sqrt{3}} \quad (9)$$

$$u(X) = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{1}{2}\right)^2 u^2(m_2)} \quad (10)$$

$$u_{char} = \sqrt{u^2(X) + u^2(B)} \quad (11)$$

burada,

- $u(B)$: İki metodun sonuçlarının farkından kaynaklanan standart belirsizlik,
- $u(X)$: İki metodun belirsizliğinin birleştirilmesinden elde edilen standart belirsizlik,
- u_{char} : Karakterizasyon standart belirsizliğini ifade etmektedir.

$$u_{char} = \sqrt{\bar{u}_{labs}^2 + \left(\frac{SD}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (12)$$

burada;

- u_{char} : Karakterizasyon standart belirsizliğini,
- $\bar{u}_{labs}$: Laboratuvarlarca raporlanan standart belirsizliğin aritmetik ortalamasını,
- SD : Değerlendirmeye dahil edilen laboratuvar sonuçlarının standart sapmasını,
- n : Değerlendirmeye dahil edilen laboratuvar/yöntem sayısını ifade etmektedir.

Karakterizasyon ölçümlerinde görev alan laboratuvarlar ve kullandıkları yöntemler Tablo 8’de özetlenmiştir. Ölçüm yöntemleri hakkında daha fazla bilgi Ek 4’te verilmiştir. Karakterizasyon çalışması ölçüm verileri Ek 5’te sunulmuştur. Üç veya daha fazla laboratuvar ve/veya metod kullanılarak değeri atanan parametreler için karakterizasyon çalışması grafikleri Ek 6’da verilmiştir.

Tablo 8. Arıtma Çamuru Karakterizasyon Çalışmasında Laboratuvarlar ve Kullandıkları Teknikler

Parametre	MAM	MTA	TENMAK
Ag	-	-	ICP-OES
Al	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES
As	ICP-MS	-	HG ICP-OES
B	ICP-MS	-	ICP-OES
Ba	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Be	-	ICP-MS	ICP-MS
Ca	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES
Cd	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES
Co	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES & WD-XRF
Cr	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Cu	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Fe	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES
Hg	DMA	-	HG ICP-OES
K	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES
Li	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES
Mg	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Mn	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Mo	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Na	-	ICP-OES	ICP-OES
Ni	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Pb	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Sb	ICP-MS	-	HG ICP-OES
Se	ICP-MS	-	HG ICP-OES
Sn	ICP-MS	-	ICP-OES
Sr	-	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Ti	-	ICP-OES	ICP-OES
V	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES & WD-XRF
Zn	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES & WD-XRF
Nem	Kütle Kaybı	-	Kütle Kaybı
İletkenlik	İletkenlik Ölçer	-	İletkenlik Ölçer
LOI	Kütle Kaybı	Kütle Kaybı	Kütle Kaybı
pH	pH Metre	-	pH Metre
TKN	Kjeldahl Sistemi	-	-
TOC	TOC Analizörü	-	-
TP	VACM	-	-

DMA : Doğrudan Civa Analizörü
 ICP-MS : Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
 ICP-OES : Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
 HG ICP-OES : Hidrür Oluşturmalı Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
 WD-XRF : Dalgaboyu Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi
 VACM : Vanadomolibdofosforik Asit Kolorimetrik Yöntemi

ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

Sertifikalandırılan özellik değerlerinin ve bunlara ait belirsizliklerinin atanması, her parametre için karakterizasyon çalışmasında elde edilen veriler ve beraberindeki belirsizlik değerlerine ek olarak homojenlik ve kararlılık testlerinden elde edilen verilerden hesaplanan belirsizliklerin katkıları da değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarının ortalama değeri referans malzemenin özellik değeri olarak atanmıştır. Özellik değerine ait belirsizlik değerinin hesaplanmasında karakterizasyon, homojenlik, kısa dönem ve uzun dönem kararlılık belirsizliklerinin katkıları Eşitlik 13'te verildiği şekilde birleştirilmiştir.

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2} \quad (13)$$

Burada u_{CRM} özellik değerine ait bileşik standart belirsizliği ifade etmektedir. Bu değer, Eşitlik 14'te gösterildiği şekilde k kapsam faktörü ile çarpılarak sertifika değerine ait genişletilmiş belirsizliğe dönüştürülür.

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM} \quad (14)$$

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 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Sertifika Değerleri ve Belirsizlikleri

Parametre (birim)	Sertifika Değeri ^[1]	$U_{CRM}^{[1,2]}$ ($k=2$)	$U_{CRM,rel}$ (% , $k=2$)	$u_{char,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)
Al ^[3] (g/kg)	30,5	5,7	19	9,1	1,2	0,64	1,3
As* ^[4] (mg/kg)	3,08	0,55	18	6,6	4,8	1,3	2,9
B ^[4] (mg/kg)	27,4	5,1	19	8,7	1,6	1,2	2,6
Ba ^[5] (mg/kg)	363	56	15	7,7	0,90	0,57	1,5
Ca ^[3] (g/kg)	28,2	3,2	11	5,6	1,1	0,63	1,4
Cd ^[6] (mg/kg)	9,3	1,4	15	6,8	1,1	0,70	1,4

[1] Sertifikalandırılan değer ve belirsizlik değeri Uluslararası Birimler Sistemi'ne (SI) izlenebilir. Değerler kuru kütle göre düzeltilmiştir. Kuru kütle düzeltmesi için nem tayini (105 ± 5) °C'de sabit tartıma kadar yapılmıştır.

[2] Sertifikalandırılan değerlere ait belirsizlik, karakterizasyon, homojenlik, kararlılık bileşenlerini içermektedir ve standart ölçüm belirsizliğinin normal dağılım için yaklaşık % 95 güvenilirlik seviyesini sağlayan $k = 2$ kapsam faktörü ile çarpımının sonucudur. Standart ölçüm belirsizliği GUM "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" dokümanına uygun olarak belirlenmiştir.

[3] Üç laboratuvar tarafından bildirilen ICP-MS ve iki ICP-OES yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.

[4] İki laboratuvar tarafından bildirilen ICP-MS ve *HG ICP-OES veya ICP-OES yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.

[5] Üç laboratuvar tarafından bildirilen ICP-MS, iki ICP-OES ve WD-XRF yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.

[6] Üç laboratuvar tarafından bildirilen iki ICP-MS ve ICP-OES yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.

Tablo 9. Sertifika Değerleri ve Belirsizlikleri (Devamı)

Parametre (birim)	Sertifika Değeri ^[1]	$U_{CRM}^{[1,2]}$ ($k=2$)	$U_{CRM,rel}$ (%, $k=2$)	$u_{char,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)
Co ^[7] (mg/kg)	5,2	1,3	25	11	2,8	1,3	2,7
Cr ^[5] (mg/kg)	195	27	14	6,6	1,6	0,75	1,3
Cu ^[5] (mg/kg)	221	42	19	9,3	0,88	0,62	1,6
Fe ^[3] (g/kg)	18,1	3,0	17	7,9	1,4	0,53	0,98
Hg* ^[8] (mg/kg)	7,2	1,7	24	12	1,2	0,57	1,8
Mg ^[5] (g/kg)	1,94	0,27	14	6,8	1,1	0,71	1,2
Mn ^[5] (g/kg)	0,94	0,14	15	6,9	1,4	0,56	1,0
Mo ^[5] (mg/kg)	21,2	4,1	19	9,7	3,0	0,72	2,0
Ni ^[5] (mg/kg)	413	58	14	7,0	1,3	0,58	1,2
Pb ^[5] (mg/kg)	43,4	9,1	21	10	2,0	1,0	2,4
Sb* ^[4] (mg/kg)	2,53	0,59	23	11	2,1	1,5	4,4
Se* ^[4] (mg/kg)	5,6	1,7	30	12	6,8	1,4	5,2
Sn ^[4] (mg/kg)	48,9	6,0	12	5,0	1,9	1,3	2,7
V ^[7] (mg/kg)	9,4	2,4	25	12	2,8	0,98	1,6
Zn ^[5] (g/kg)	4,78	0,84	18	8,6	0,92	0,54	1,1
pH ^[9]	6,50	0,15	2,3	1,1	0,29	0,14	0,21
Kızdırma Kaybı ^[10] (%)	74,6	2,0	2,7	1,3	0,19	0,10	0,37

- [1] Sertifikalandırılan değer ve belirsizlik değeri Uluslararası Birimler Sistemi'ne (SI) izlenebilirdir. Değerler (pH hariç) kuru kütleye göre düzeltilmiştir. Kuru kütle düzeltilmesi için nem tayini (105 ± 5) °C'de sabit tartıma kadar yapılmıştır.
- [2] Sertifikalandırılan değere ait belirsizlik, karakterizasyon, homojenlik, kararlılık bileşenlerini içermektedir ve standart ölçüm belirsizliğinin normal dağılım için yaklaşık % 95 güvenilirlik seviyesini sağlayan $k = 2$ kapsam faktörü ile çarpımının sonucudur. Standart ölçüm belirsizliği GUM "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" dokümanına uygun olarak belirlenmiştir.
- [3] Üç laboratuvar tarafından bildirilen ICP-MS ve iki ICP-OES yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [4] İki laboratuvar tarafından bildirilen ICP-MS ve *HG ICP-OES veya ICP-OES yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [5] Üç laboratuvar tarafından bildirilen ICP-MS, iki ICP-OES ve WD-XRF yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [6] Üç laboratuvar tarafından bildirilen iki ICP-MS ve ICP-OES yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [7] Üç laboratuvar tarafından bildirilen iki ICP-MS, ICP-OES ve WD-XRF yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [8] İki laboratuvar tarafından bildirilen DMA ve *HG ICP-OES yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [9] İki laboratuvar tarafından bildirilen ISO 10390 yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [10] İki laboratuvar tarafından bildirilen EN 12879 yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.

BİLGİLENDİRME AMAÇLI DEĞERLER

Tek laboratuvar tarafından tek metot ile ölçümü gerçekleştirilmiş ve/veya homojenlik ve kararlılığının tespiti için çalışma yapılmamış parametreler ile laboratuvarların ölçüm sonuçları arasında farkın yüksek

olduğu durumlarda veya gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda > % 30 bağıl genişletilmiş belirsizliği tespit edilen parametreler için bilgilendirme amacıyla atanan değerler ve belirsizlikleri Tablo 10'da sunulmuştur.

Tablo 10. Bilgilendirme Amaçlı Değerler ve Belirsizlikler

Parametre (birim)	Atanmış Değer ^[1]	U_{AD} ($k=2$)	$U_{AD,rel}$ (% , $k=2$)	$U_{char,rel}$ (%)	$U_{bb,rel}$ (%)	$U_{sts,rel}$ (%)	$U_{lts,rel}$ (%)
Ag ^[2] (mg/kg)	0,59	0,24 ^[3]	40	20	-	-	-
Be ^[4] (mg/kg)	0,36	0,23 ^[3]	62	31	-	-	-
K ^[5] (g/kg)	2,8	1,3 ^[6]	47	23	1,6	1,0	1,6
Li ^[7] (mg/kg)	4,1	2,4 ^[6]	59	28	1,4	0,79	1,6
Na ^[8] (g/kg)	1,96	0,86 ^[6]	44	14	17	3,2	-
Sr ^[9] (mg/kg)	83	15 ^[3]	18	8,8	-	-	-
Ti ^[8] (mg/kg)	528	58 ^[3]	11	5,5	-	-	-
Nem ^[10] (g/100g)	4,97	0,33 ^[3]	6,6	3,3	-	-	-
Toplam Kjeldahl Azotu [TKN] ^[11] (g/kg)	41,6	3,0 ^[6]	7,2	1,6	1,9	0,27	2,5
Toplam Organik Karbon [TOC] ^[12] (%)	41,1	2,5 ^[6]	6,1	3,0	1,3	1,1	0,29
Toplam Fosfor [TP] ^[13] (g/kg)	21,8	3,6 ^[6]	17	7,0	1,9	0,88	3,6
İletkenlik ^[14] (mS/m)	318	65 ^[6]	20	10	0,79	0,57	0,91

- [1] Atanmış değer (Nem ve İletkenlik hariç) kuru kütleye göre düzeltilmiştir. Kuru kütle düzeltmesi için nem tayini (105 ± 5)°C'de sabit tartıma kadar yapılmıştır.
- [2] Tek laboratuvar tarafından bildirilen ICP-OES yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [3] Atanmış değere ait belirsizlik, karakterizasyon bileşenini içermektedir ve standart ölçüm belirsizliğinin normal dağılım için yaklaşık % 95 güvenilirlik seviyesini sağlayan $k = 2$ kapsam faktörü ile çarpımının sonucudur. Standart ölçüm belirsizliği GUM "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" dokümanına uygun olarak belirlenmiştir.
- [4] İki laboratuvar tarafından bildirilen ICP-MS yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [5] Üç laboratuvar tarafından bildirilen iki ICP-OES ve bir ICP MS yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [6] Atanmış değere ait belirsizlik, karakterizasyon, homojenlik, kararlılık bileşenlerini içermektedir ve standart ölçüm belirsizliğinin normal dağılım için yaklaşık % 95 güvenilirlik seviyesini sağlayan $k = 2$ kapsam faktörü ile çarpımının sonucudur. Standart ölçüm belirsizliği GUM "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" dokümanına uygun olarak belirlenmiştir.
- [7] Üç laboratuvar tarafından bildirilen iki ICP-MS ve ICP-OES yöntemleri ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [8] İki laboratuvar tarafından bildirilen ICP-OES yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [9] İki laboratuvar tarafından bildirilen iki ICP-OES ve WDXRF yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [10] İki laboratuvar tarafından bildirilen EN 15934 yöntemine göre (105 ± 5) °C'de kurutma yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [11] Tek laboratuvar tarafından bildirilen SM 4500 Norg. B yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [12] Tek laboratuvar tarafından bildirilen EN 15936 yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [13] Tek laboratuvar tarafından bildirilen SM 4500-P C yöntemi ve ICP-OES ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.
- [14] İki laboratuvar tarafından bildirilen ISO 11265 yöntemi ile elde edilmiş sonuçların aritmetik ortalamasından hesaplanmıştır.

Sayfa 22 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
---------------	---	-------------------------------

UYUMLULUK (COMMUTABILITY)*

Uyumluluk referans malzeme ile temsil ettiği rutin örnekleri ölçmek için kullanılabilen farklı ölçüm yöntemleri arasındaki matematiksel ilişki olarak tanımlanabilmektedir [8]. UME CRM 1201 Arıtma çamuru, İstanbul Deri Organize Sanayi (Tuzla, İstanbul, Türkiye) arıtma tesisinden temin edilmiş sanayi kaynaklı bir rutin arıtma çamuru örneğidir ve hedeflenen derişim seviyesinin altında olduğu tespit edilen Cd, Hg ve Se elementleri için ekleme işlemi yapılarak üretilmiştir. Bu SRM'nin benzer içeriğe sahip rutin arıtma çamuru örnekleri ile benzer analitik davranışa sahip olması beklenmektedir. İlave edilen elementlerin (Cd, Hg ve Se) rutin diğer örneklerde bu elementlerin farklı kimyasal formlarda bulunabilme olasılığı sebebiyle özütleme geri kazanımlarının farklı olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

İZLENEBİLİRLİK

Katılımcı laboratuvarlar, SRM'nin metrolojik izlenebilirliğini, SI izlenebilir kalibrasyon standartları ve standart metotlar kullanarak sağlamıştır. Laboratuvarlardan, ölçümlerde kullanılan kalibrasyon standartları ve ölçüm yöntemleri hakkında ayrıntılı bilgi vermeleri istenmiştir. Katılımcı laboratuvarlar tarafından kullanılan ölçüm yöntemleri, kalibrasyon standartları ve kalite kontrol malzemeleri hakkında ayrıntılı bilgi, Ek 4'te verilmiştir.

KULLANIM TALİMATI

Malzemenin Tanımlaması

Malzeme amber cam şişe içerisinde 25 g sanayi kaynaklı arıtma çamurudur. Malzeme kurutulmuş, öğütülmüş ve elenmiş (<180 µm) toz formundadır. Şişe ve içeriği, minimum 25 kGy dozda γ-ışınlanması ile sterilize edilmiştir.

Kullanım Amacı

Bu malzemenin arıtma çamurunda Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn kütle kesirleri ile pH ve Kızdırma Kaybı tayinlerine yönelik metotların geçerli kılınmasında, doğrulanmasında ve bu alandaki faaliyetlerin kalite kontrolünün sağlanmasında kullanılması amaçlanmıştır.

Sevkiyat Koşulları

Bu malzeme, sıcaklığın 45°C'yi aşmadığı koşullarda, herhangi bir soğutma önlemi uygulanmadan, iki haftaya kadar ortam sıcaklığında sevk edilebilir.

Saklama Koşulları

Malzeme karanlık ve temiz bir ortamda (24 ± 3) °C'de saklanmalıdır. Şişe açılmadan önce çalkalanmalıdır. Kontaminasyonu önlemek için şişenin temiz bir ortamda açılması önerilir. Malzeme

Sayfa 23 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
---------------	---	-------------------------------

nem kapabilir, şişe açıldıktan sonra nem almaması için dikkat edilmeli ve şişe kapağı uzun süre açık bırakılmamalıdır.

TÜBİTAK UME, kullanım talimatlarına ve belirtilen saklama koşullarına uyulmaması nedeniyle müşteri tesislerinde meydana gelebilecek değişikliklerden sorumlu tutulamaz.

Güvenlik Uyarıları

Sadece laboratuvar kullanımı içindir. Benzer tozlar için geçerli olan olağan laboratuvar güvenlik önlemleri geçerlidir. Malzemenin, geçerli olduğu durumlarda güvenlik yönergelerine uygun olarak taşınması ve bertaraf edilmesi tavsiye edilir. Toz malzemenin solunmasından kaçınılması ve uygun havalandırma koşulları altında çalışılması önerilir.

Minimum Örnek Alım Miktarı

Sertifikalandırma sürecinde elementlerin homojenlik çalışmalarında 0,25 g örnek ile çalışılmıştır. Elementler için örnek miktarı olarak 0,25 g'nin altı test edilmediğinden minimum 0,25 g örnek ile çalışılmalıdır. Diğer parametreler için ilgili standart metotlarda belirtilen örnek miktarı ile çalışma yapılmalıdır.

Sertifika Değerlerinin Kullanılması

Metot performansının değerlendirilmesi için, SRM'nin ölçülen değerleri sertifika değerleri ile karşılaştırılır [9]. 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 12 kullanılarak birleştirilir,

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2} \quad (12)$$

Bileşik belirsizliği kapsam faktörü ($k = 2$) ile çarpılarak genişletilmiş belirsizlik hesaplanır (Eşitlik 13), bu % 95 güven seviyesine karşılık gelmektedir.

$$U_{\Delta} = 2 \times u_{\Delta} \quad (13)$$

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 uygulamasına aşağıdaki adresten ulaşılabilir:

https://rm.ume.tubitak.gov.tr/srm_sd

Sayfa 24 / 67	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1210
---------------	---	-------------------------------

TEŞEKKÜR

Referans malzemenin işlenmesi sürecine katkısı sebebiyle STAR bursiyeri Feyzanur Şentürk'e teşekkür ederiz. TÜBİTAK BİDEB 2247-C Stajyer Araştırmacı Burs Programına (STAR) bursiyerimize sağladığı finansal destek için teşekkür ederiz.

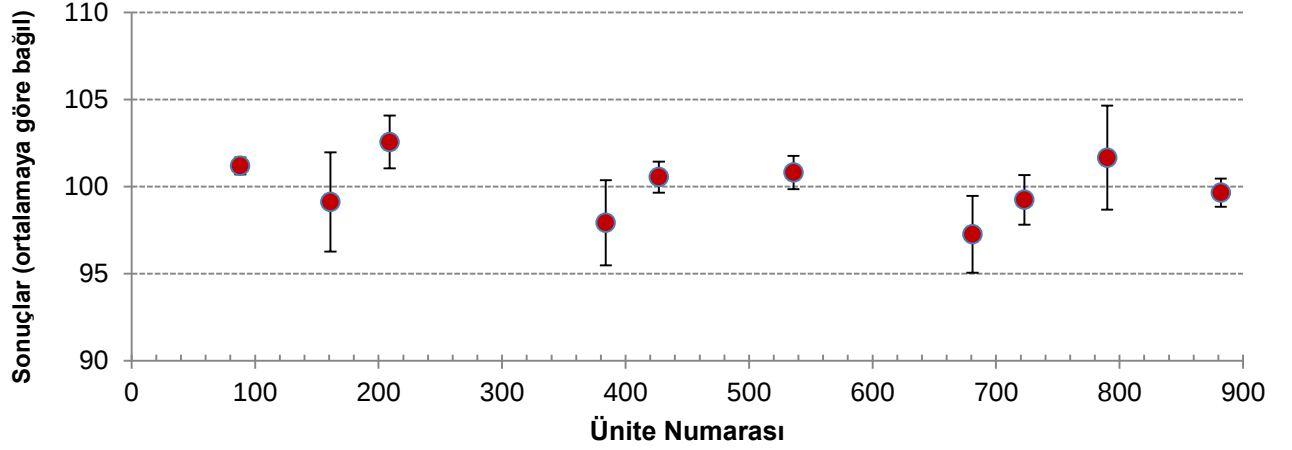
KAYNAKLAR

- [1] ISO 17034:2016, General requirements for the competence of reference material producers
- [2] ISO 33405:2024, Reference materials — Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability
- [3] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control)
- [4] Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture
- [5] Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik, R.G. 27661, 03.08.2010
- [6] 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. 6:20-25 (2001)
- [7] Lenson, M.S. An Approach to Combining Results From Multiple Methods Motivated by the ISO GUM, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 105, 57 (2000)
- [8] H. Vesper, H. Emons, M. Gnezda, C. P. Jain, W. G. Miller, R. Rej, G. Schumann, J. Tate, L. Thienpont, J. E. Vaks, Characterization and Qualification of Commutable Reference Materials for Laboratory Medicine; Approved Guideline, CLSI document C53-A, Clinical and Laboratory Standards Institute, Wayne, PA, USA (2010)
- [9] 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>

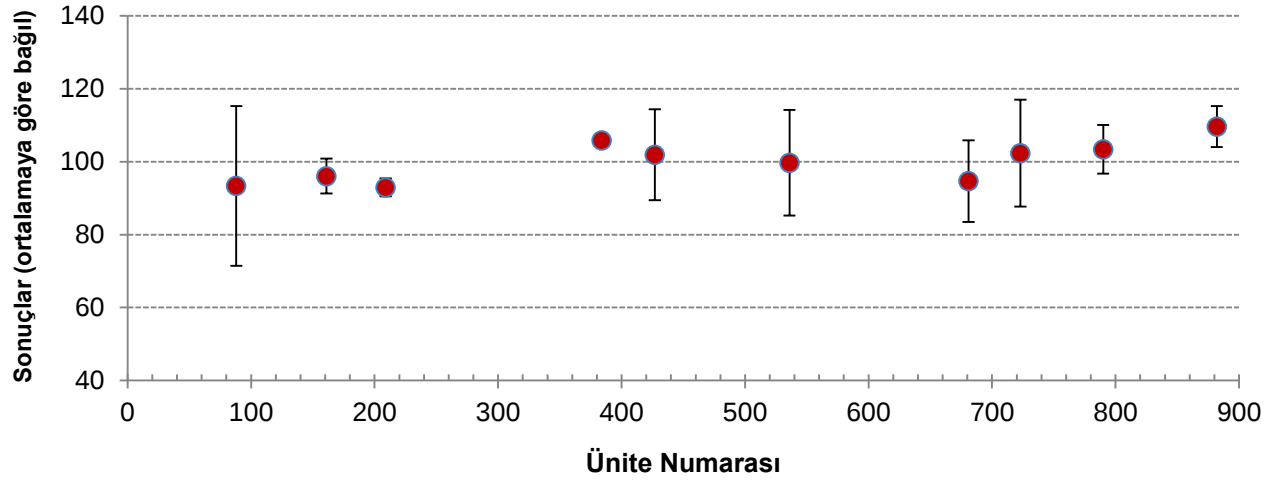
REVİZYON TARİHÇESİ

Tarih	Açıklama
26.11.2025	İlk yayın.

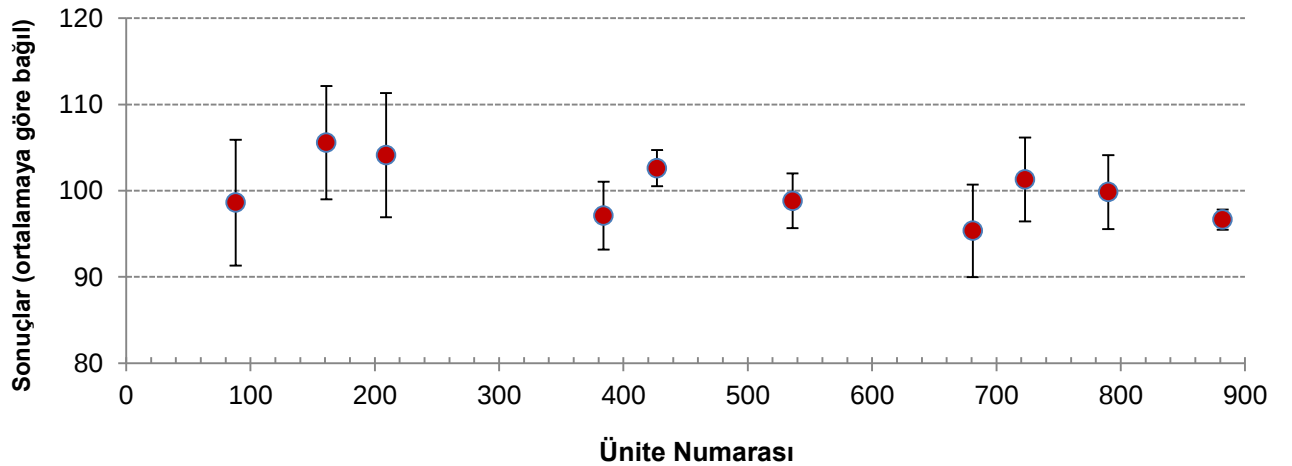
EK 1. Arıtma Çamuru Homojenlik Grafikleri



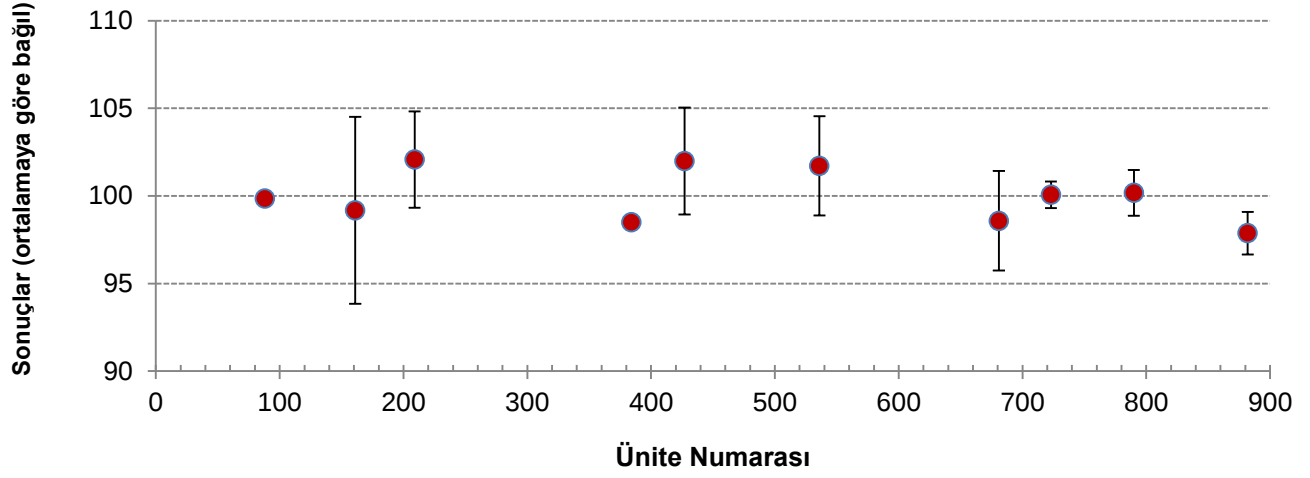
Şekil E1.1. Üniteler arası homojenlik Alüminyum (Al)



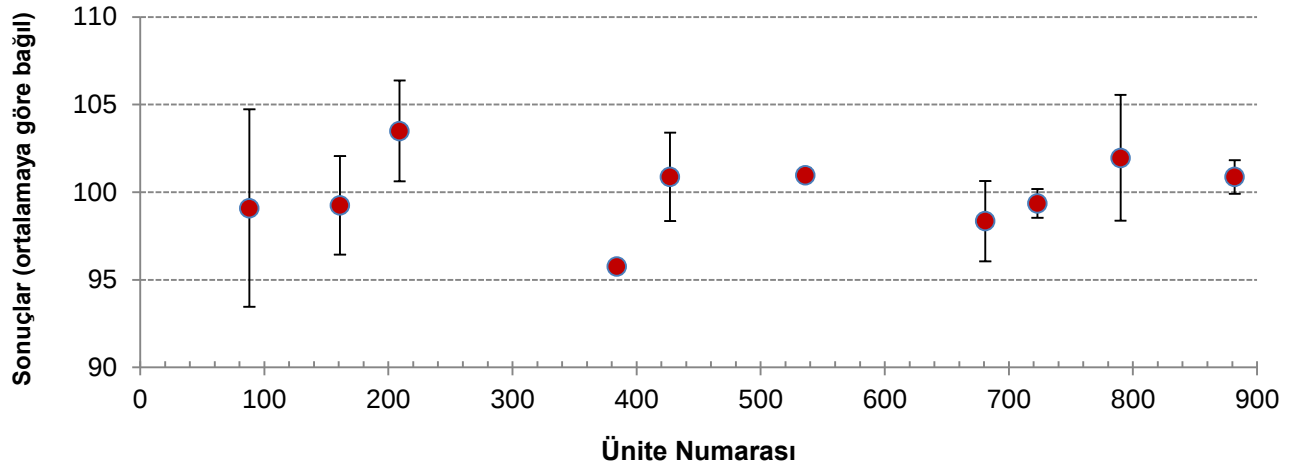
Şekil E1.2. Üniteler arası homojenlik Arsenik (As)



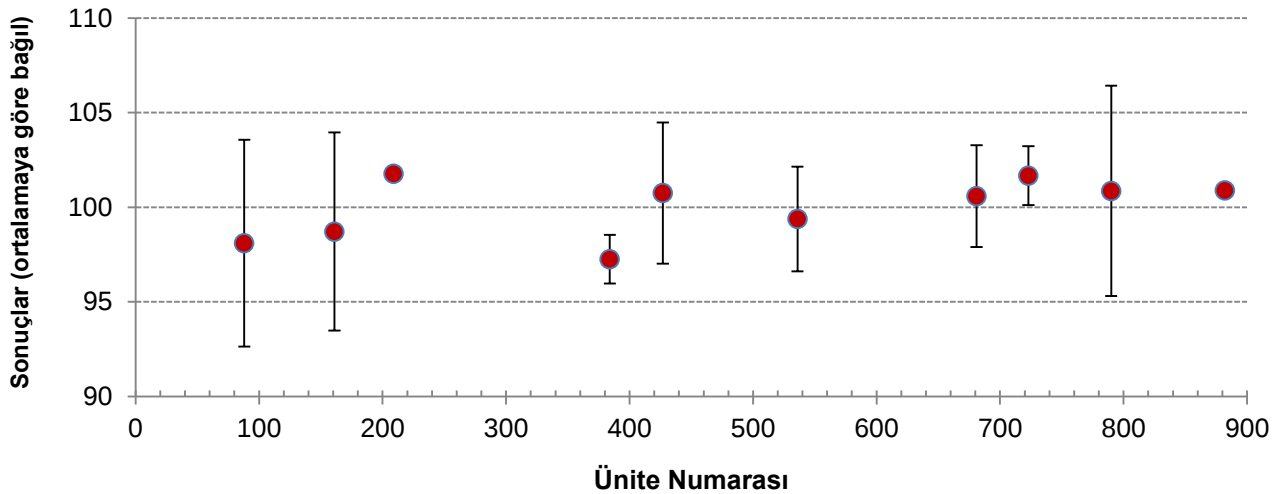
Şekil E1.3. Üniteler arası homojenlik Bor (B)



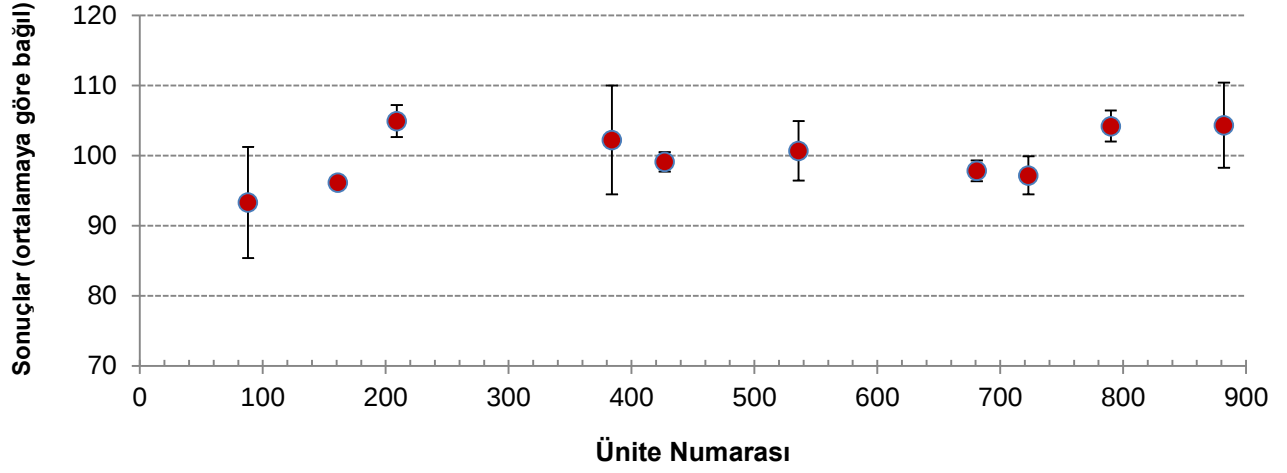
Şekil E1.4. Üniteler arası homojenlik Baryum (Ba)



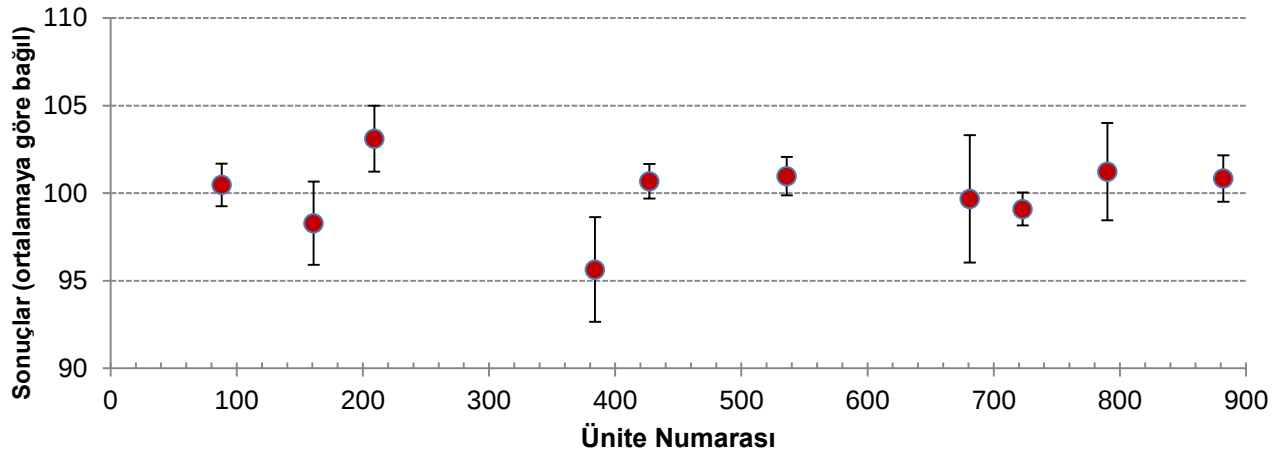
Şekil E1.5. Üniteler arası homojenlik Kalsiyum (Ca)



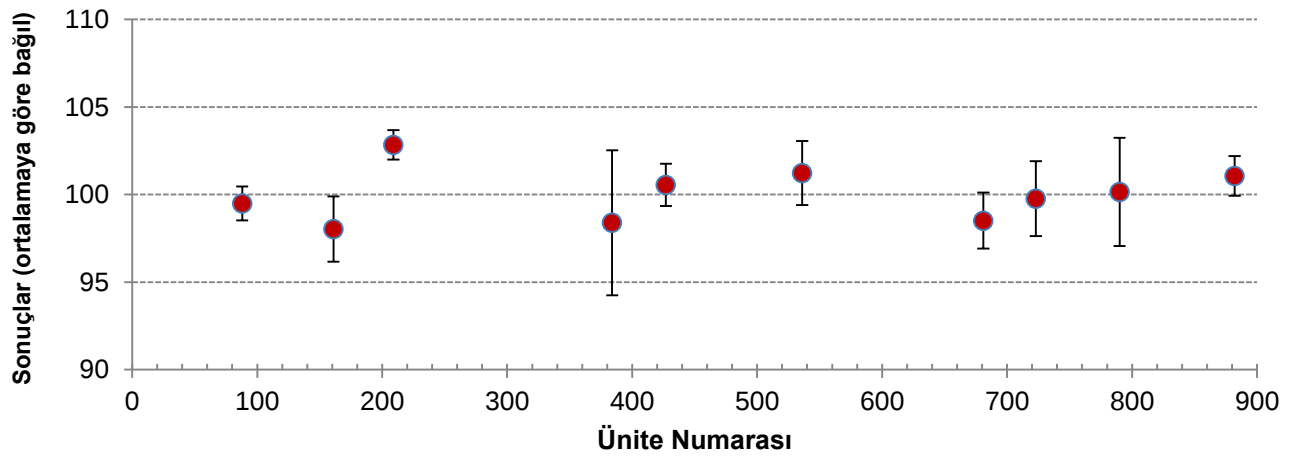
Şekil E1.6. Üniteler arası homojenlik Kadmiyum (Cd)



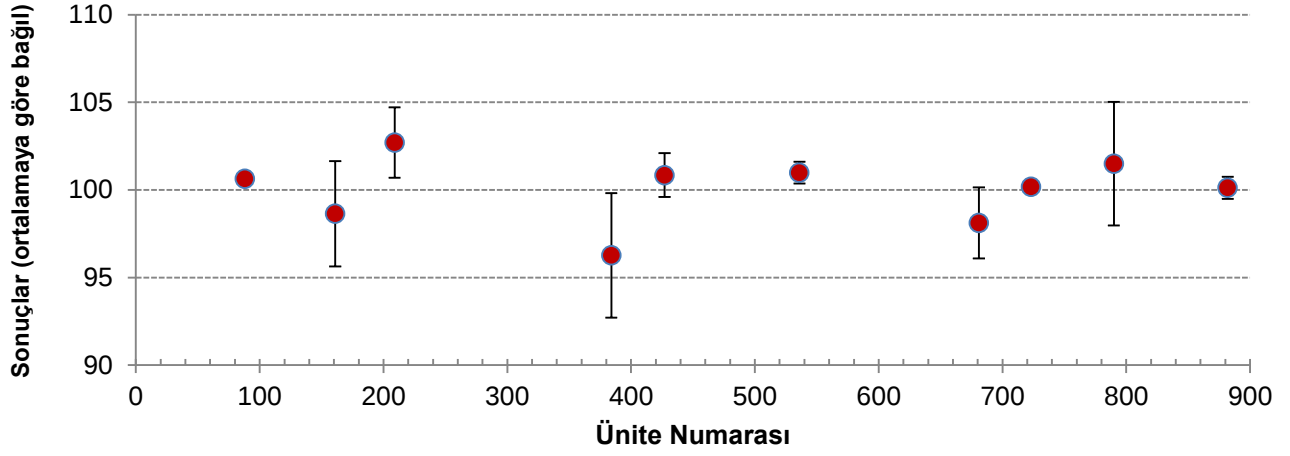
Şekil E1.7. Üniteler arası homojenlik Kobalt (Co)



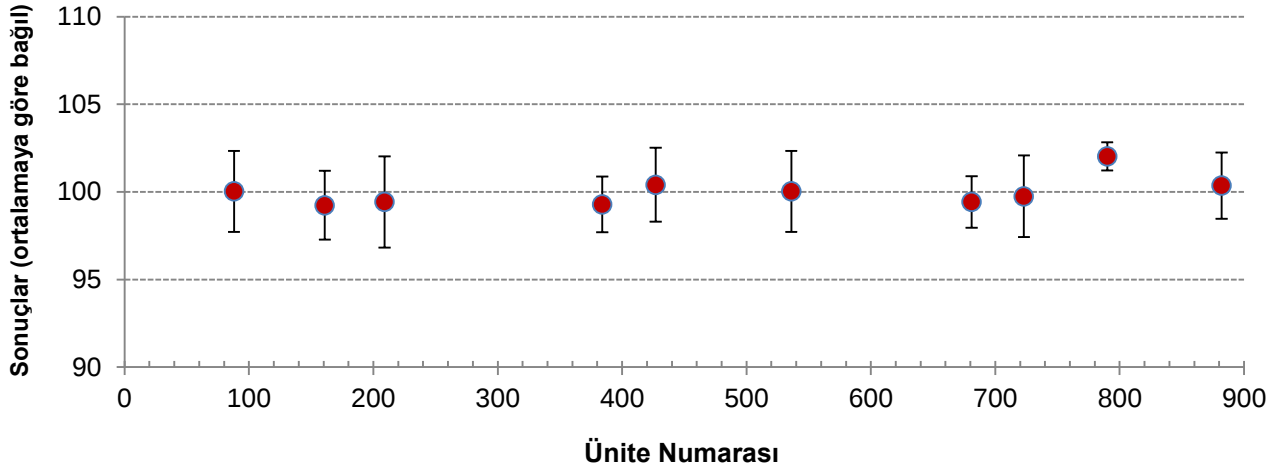
Şekil E1.8. Üniteler arası homojenlik Krom (Cr)



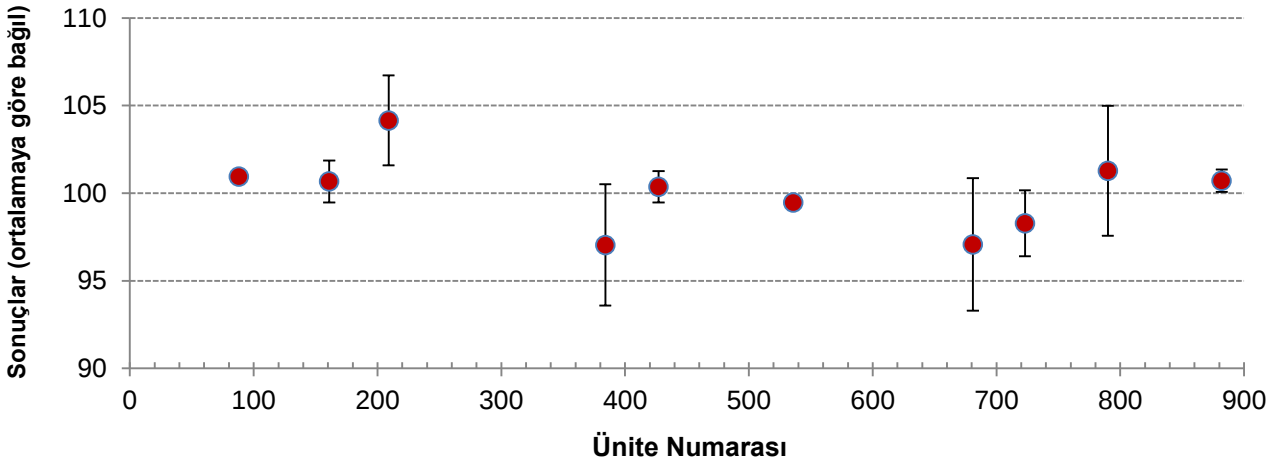
Şekil E1.9. Üniteler arası homojenlik Bakır (Cu)



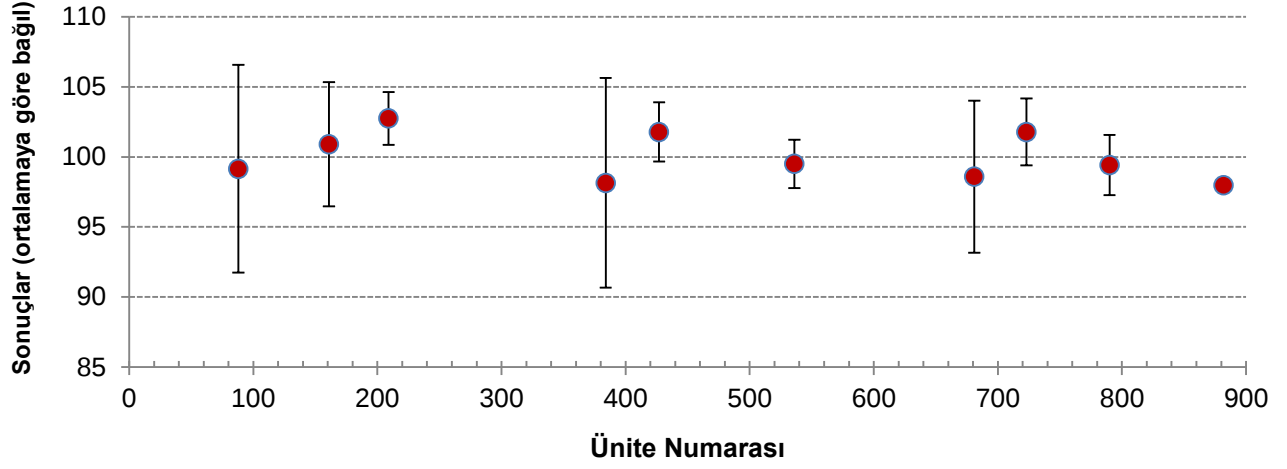
Şekil E1.10. Üniteler arası homojenlik Demir (Fe)



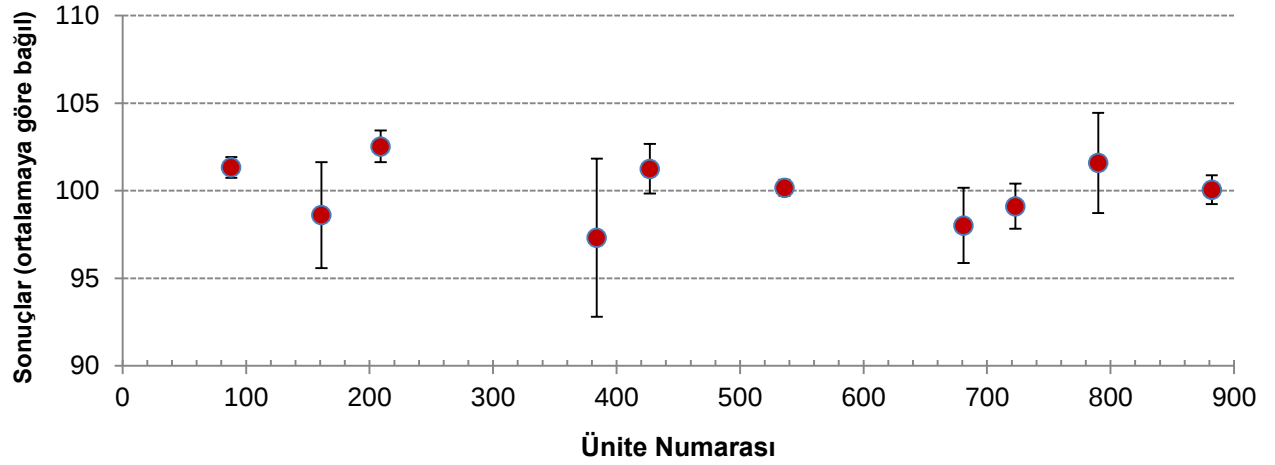
Şekil E1.11. Üniteler arası homojenlik Civa (Hg)



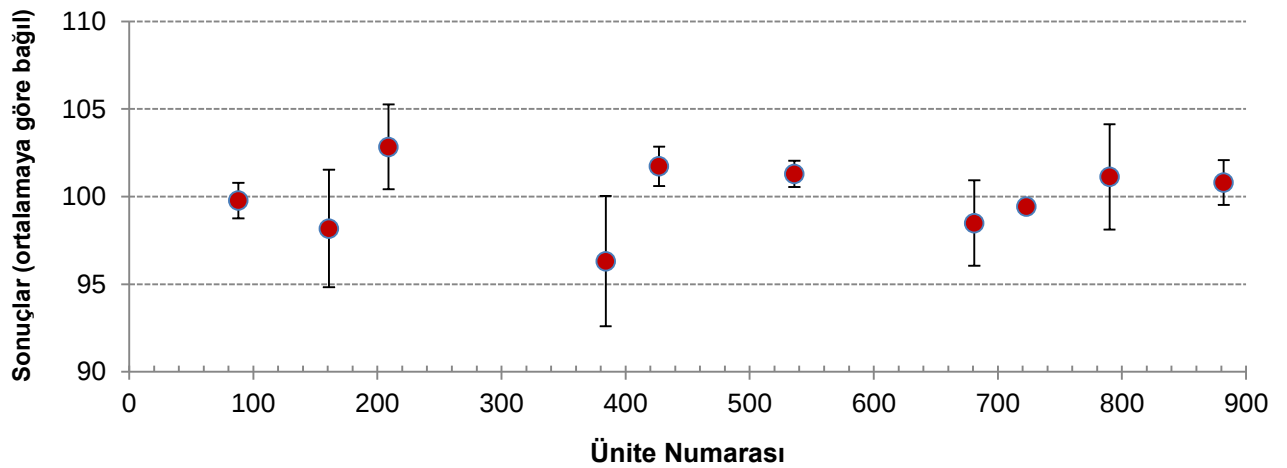
Şekil E1.12. Üniteler arası homojenlik Potasyum (K)



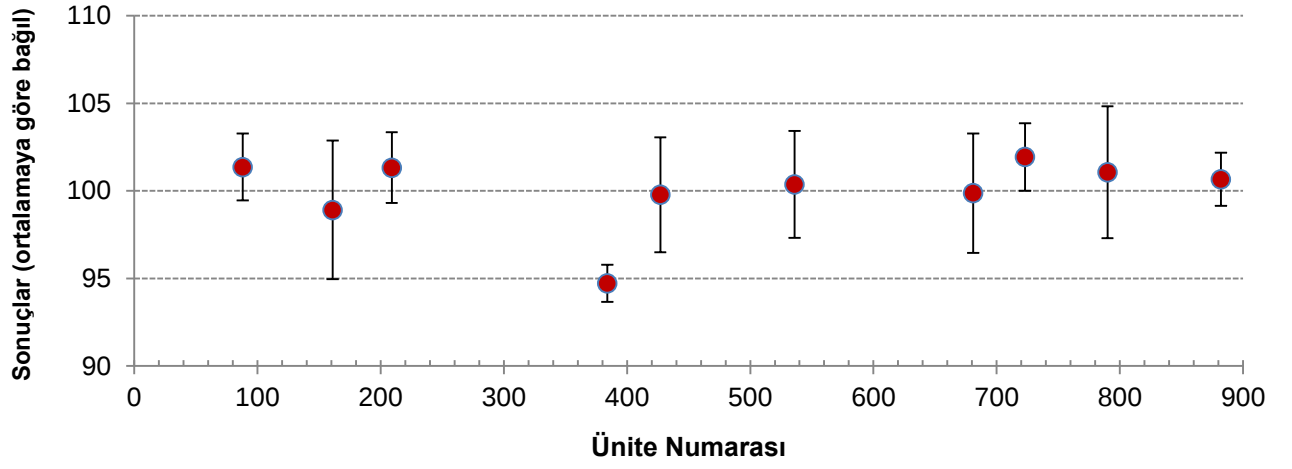
Şekil E1.13. Üniteler arası homojenlik Lityum (Li)



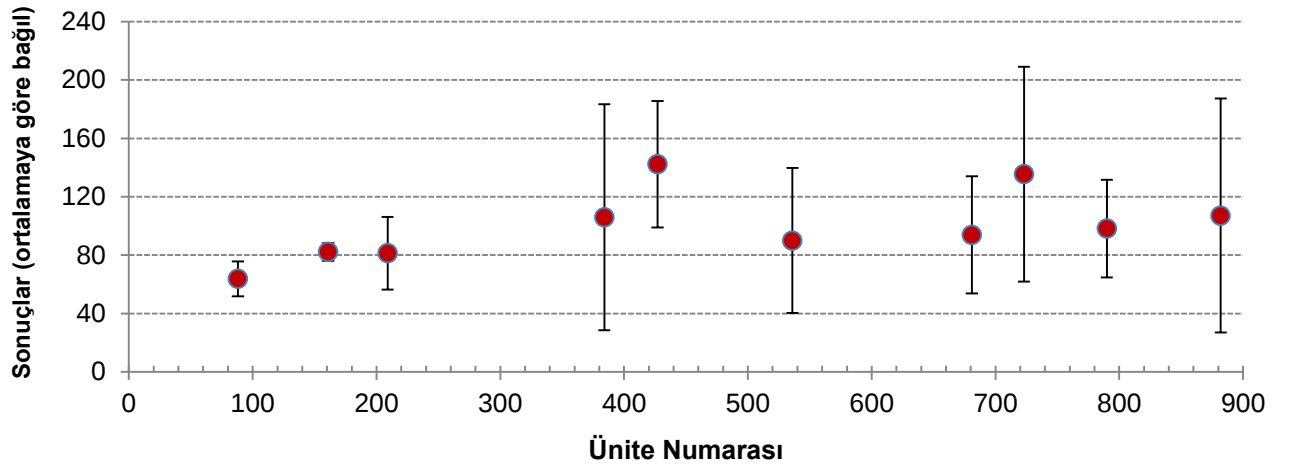
Şekil E1.14. Üniteler arası homojenlik Magnezyum (Mg)



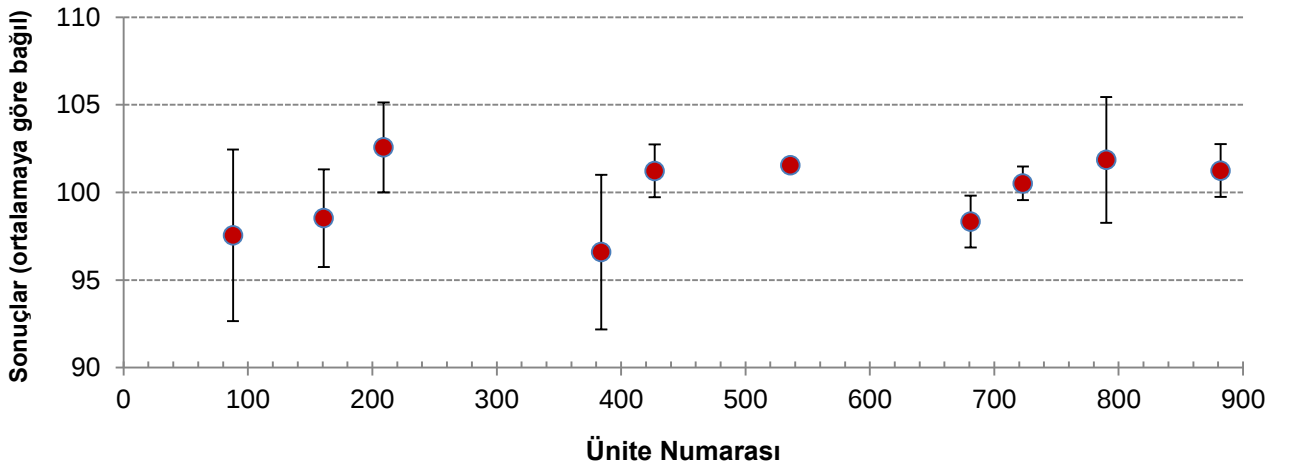
Şekil E1.15. Üniteler arası homojenlik Mangan (Mn)



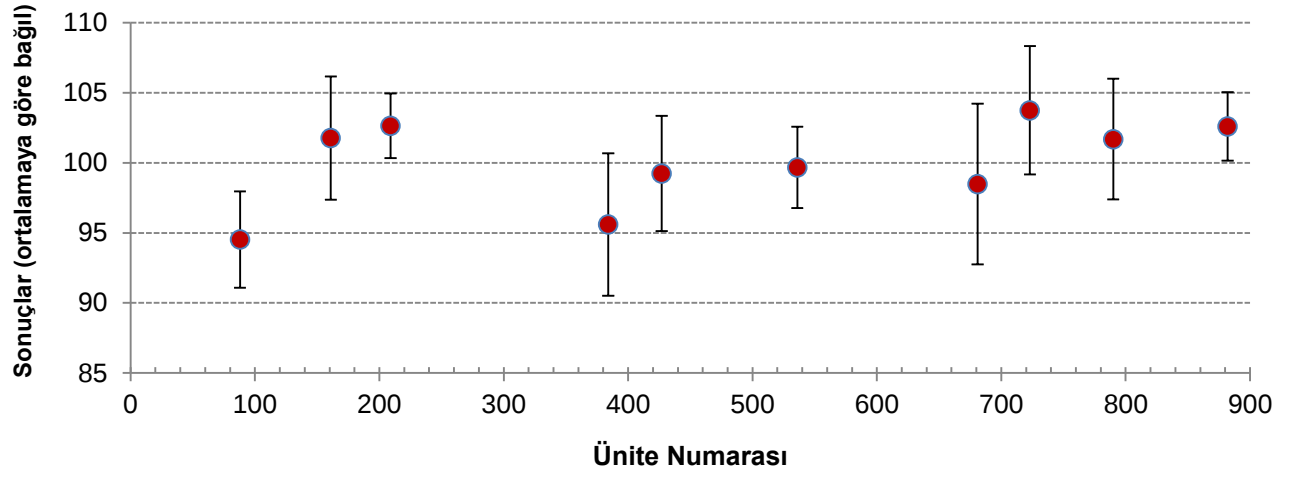
Şekil E1.16. Üniteler arası homojenlik Molibden (Mo)



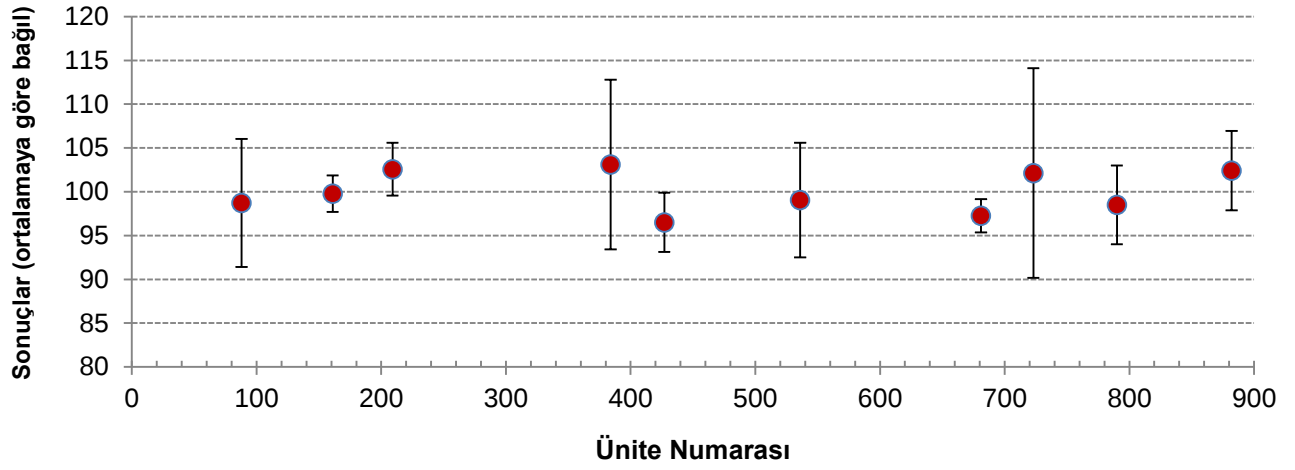
Şekil E1.17. Üniteler arası homojenlik Sodyum (Na)



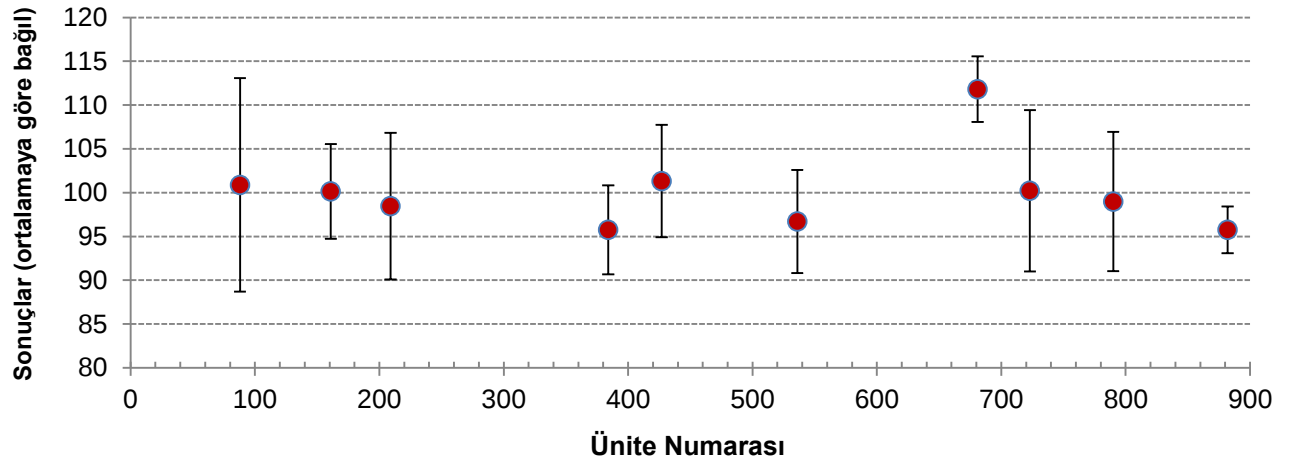
Şekil E1.18. Üniteler arası homojenlik Nikel (Ni)



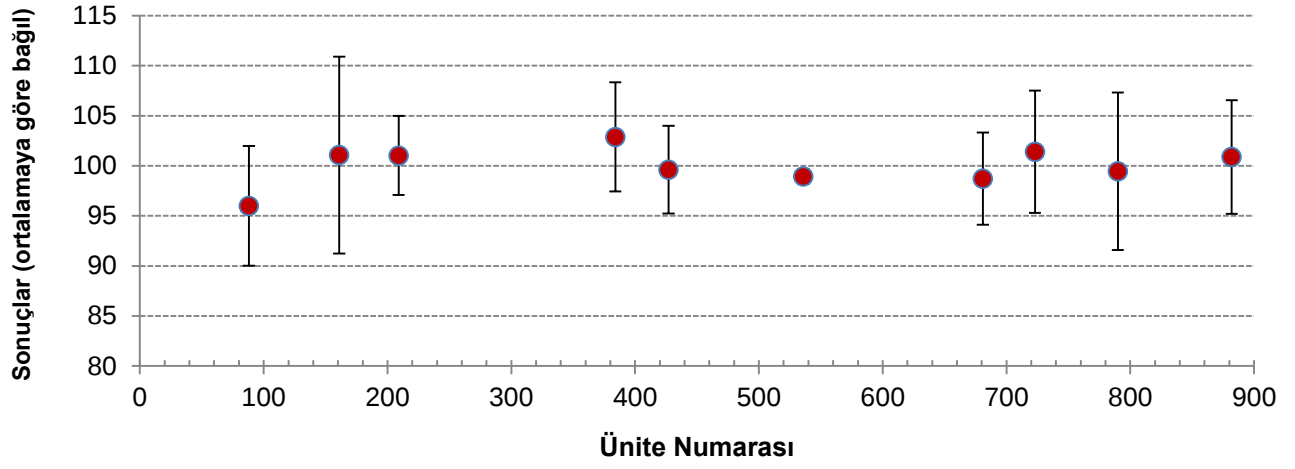
Şekil E1.19. Üniteler arası homojenlik Kurşun (Pb)



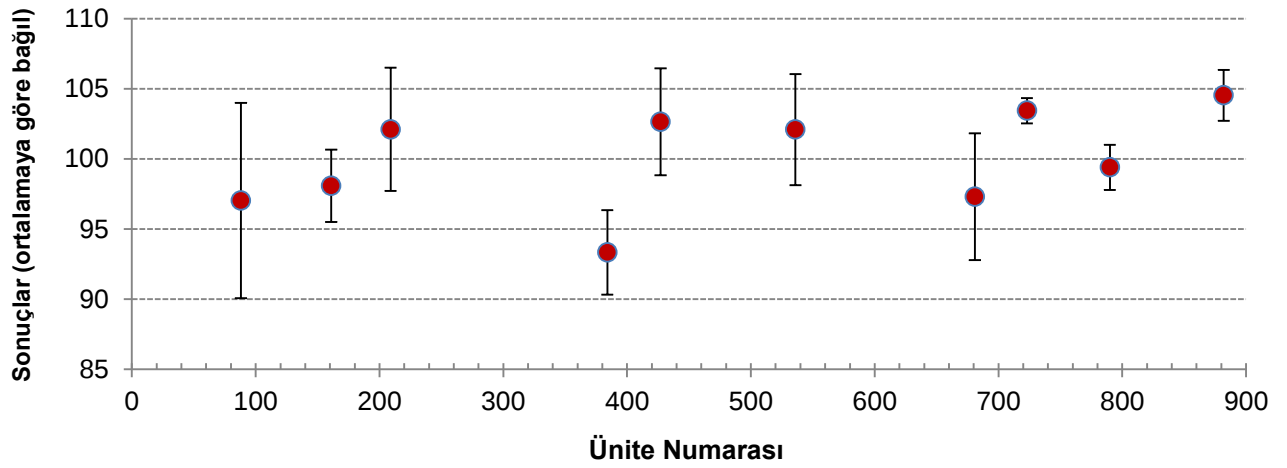
Şekil E1.20. Üniteler arası homojenlik Antimon (Sb)



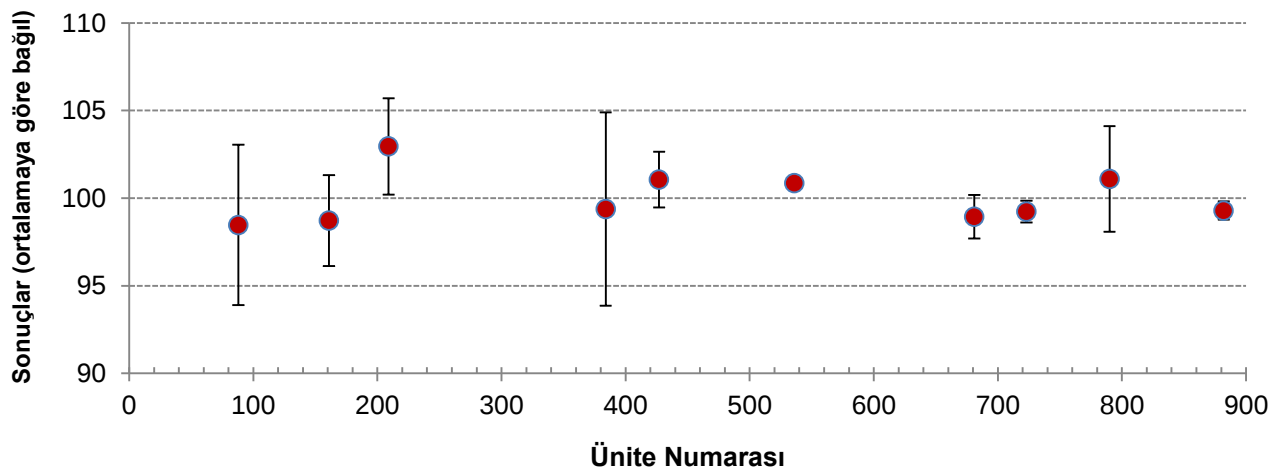
Şekil E1.21. Üniteler arası homojenlik Selenyum (Se)



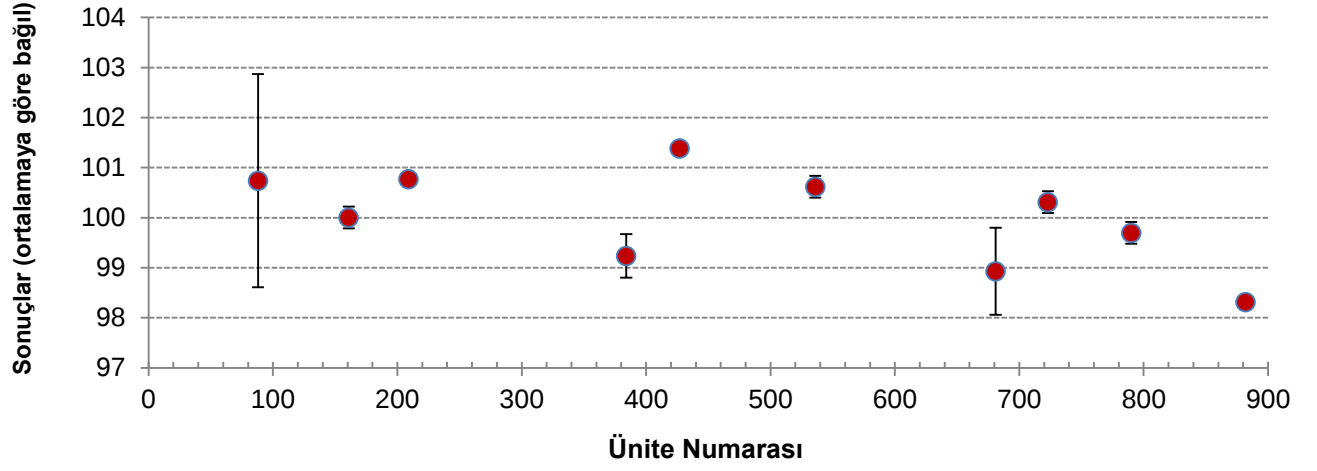
Şekil E1.22. Üniteler arası homojenlik Kalay (Sn)



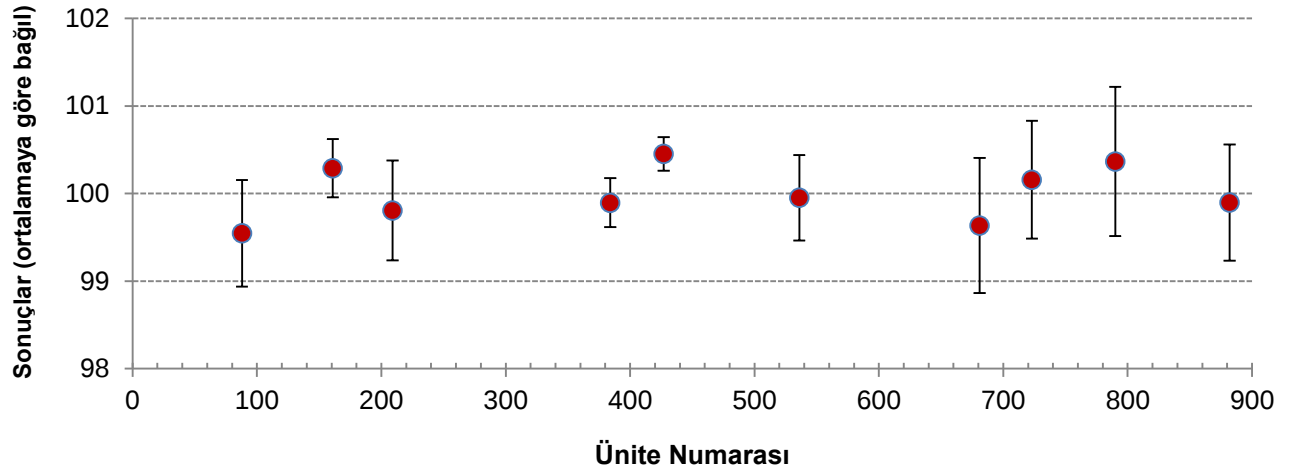
Şekil E1.23. Üniteler arası homojenlik Vanadyum (V)



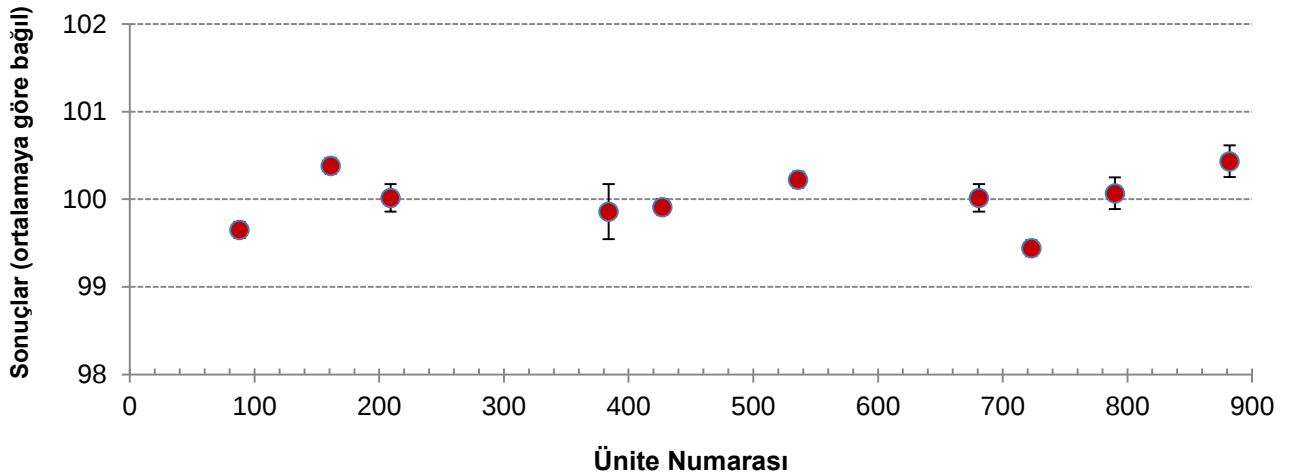
Şekil E1.24. Üniteler arası homojenlik Çinko (Zn)



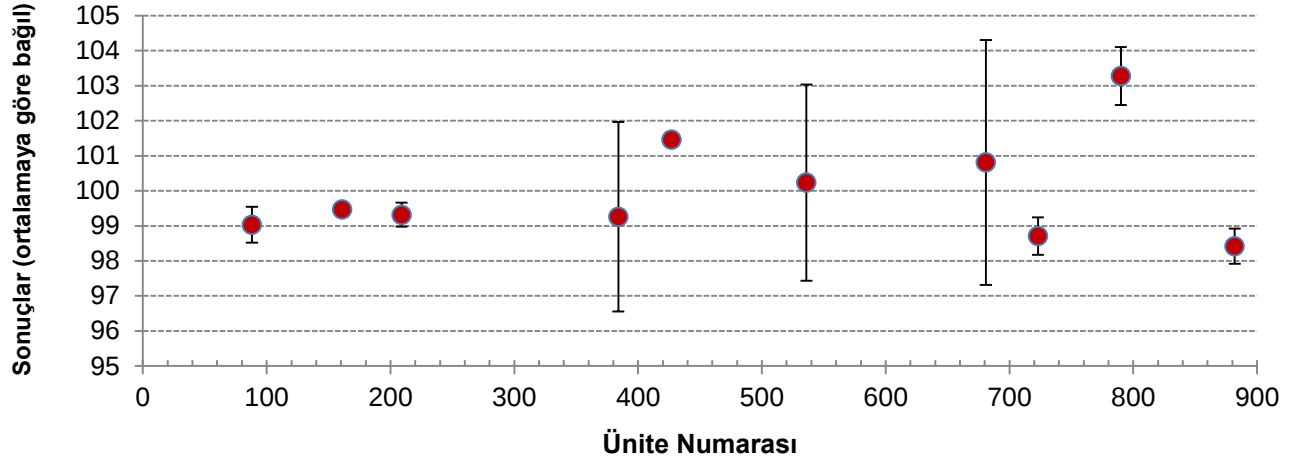
Şekil E1.25. Üniteler arası homojenlik İletkenlik



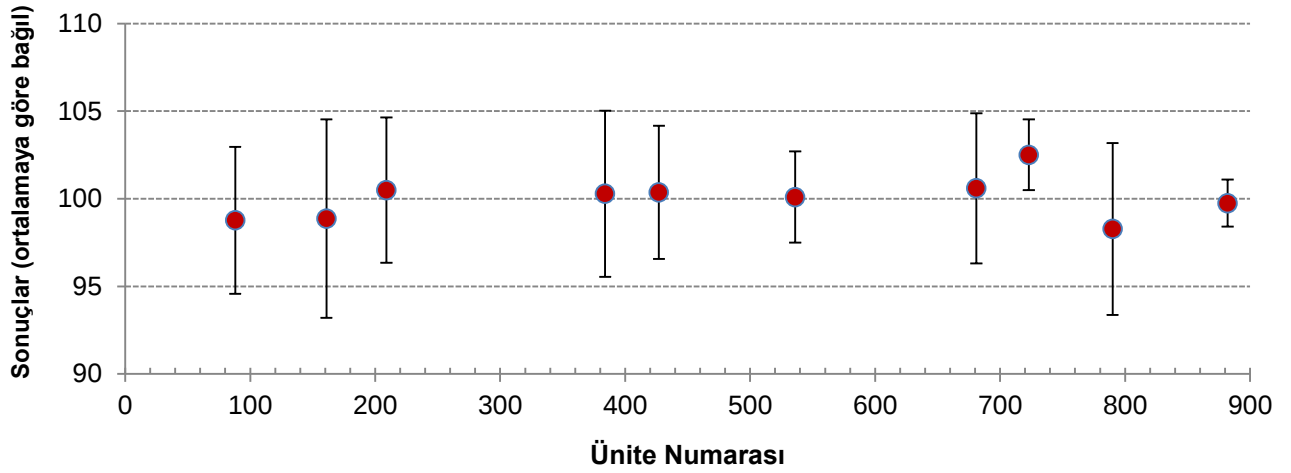
Şekil E1.26. Üniteler arası homojenlik Kızdırma Kaybı (LOI)



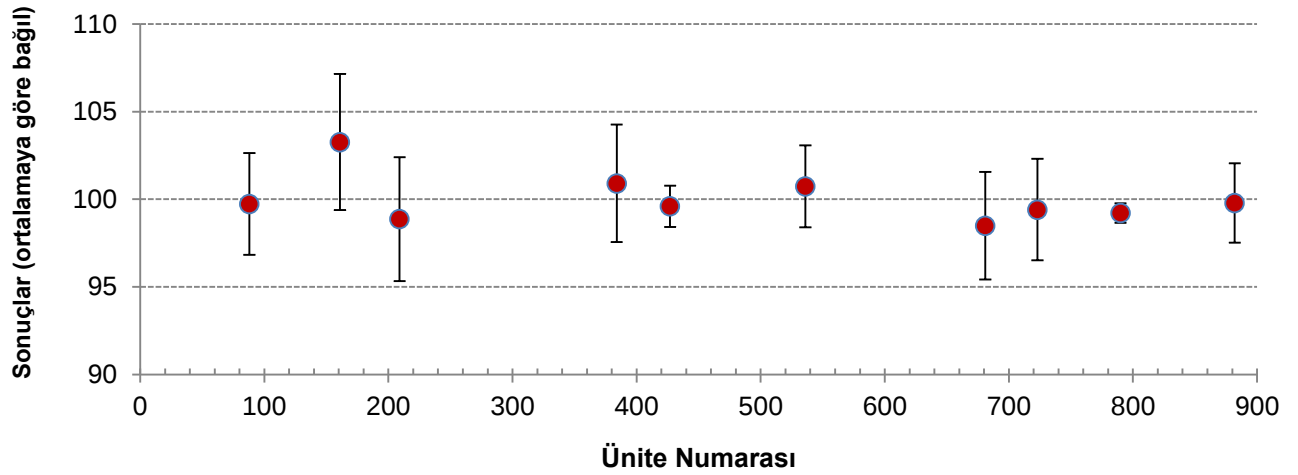
Şekil E1.27. Üniteler arası homojenlik pH



Şekil E1.28. Üniteler arası homojenlik Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)

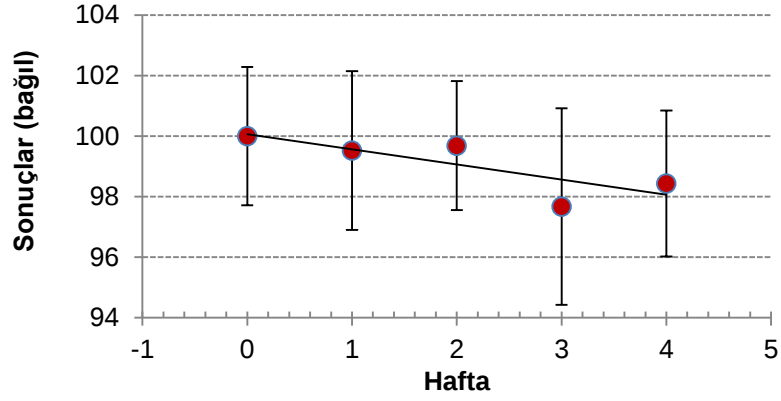


Şekil E1.29. Üniteler arası homojenlik Toplam Organik Karbon (TOC)

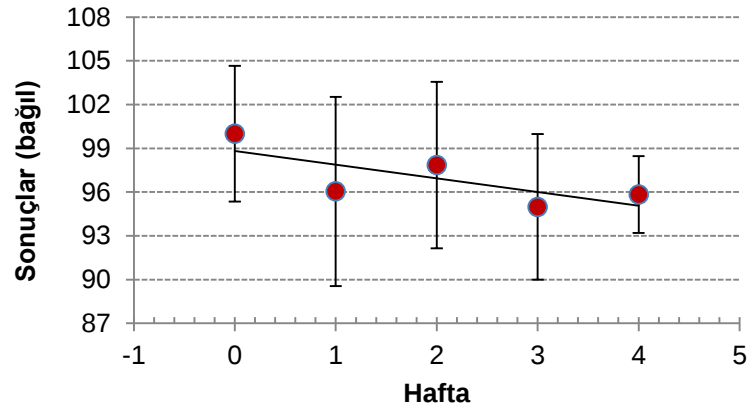


Şekil E1.30. Üniteler arası homojenlik Toplam Fosfor (TP)

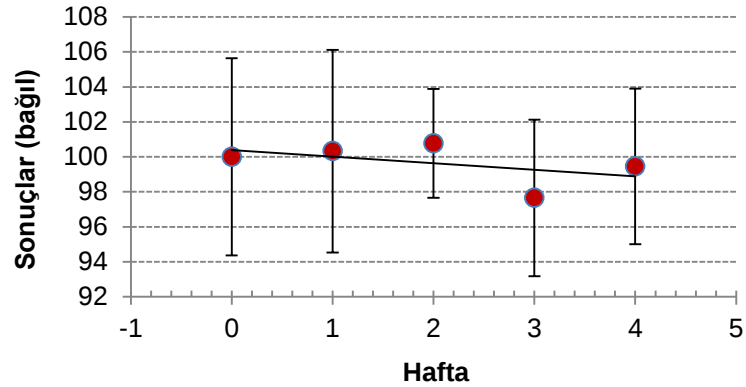
EK 2. Arıtma Çamuru Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri



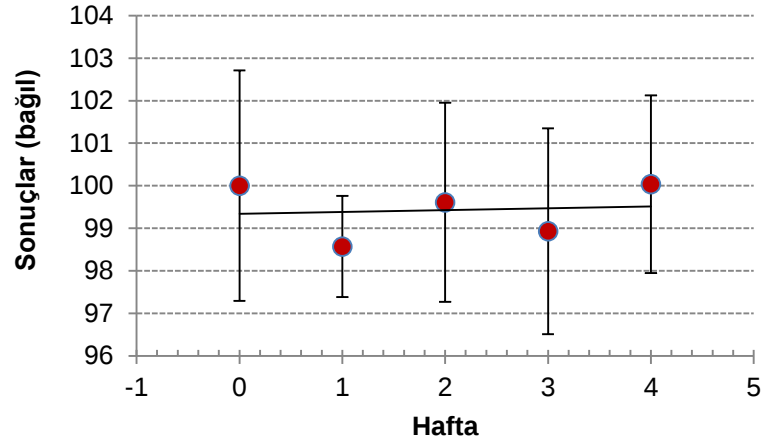
Şekil E2.1. 45 °C Kısa dönem kararlılık Alüminyum (Al)



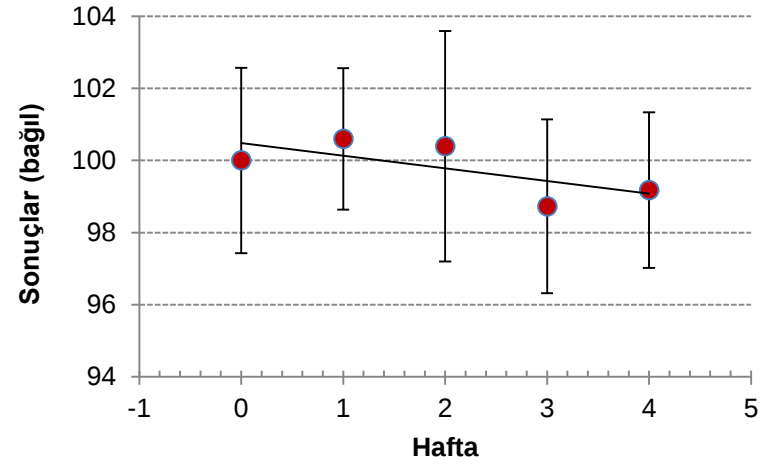
Şekil E2.2. 45 °C Kısa dönem kararlılık Arsenik (As)



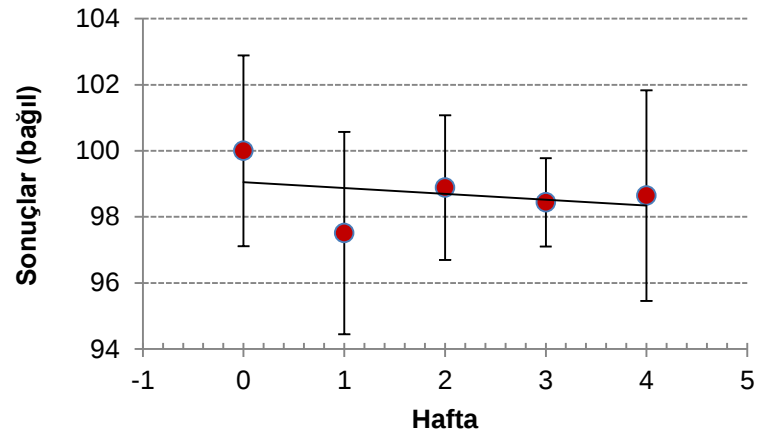
Şekil E2.3. 45 °C Kısa dönem kararlılık Bor (B)



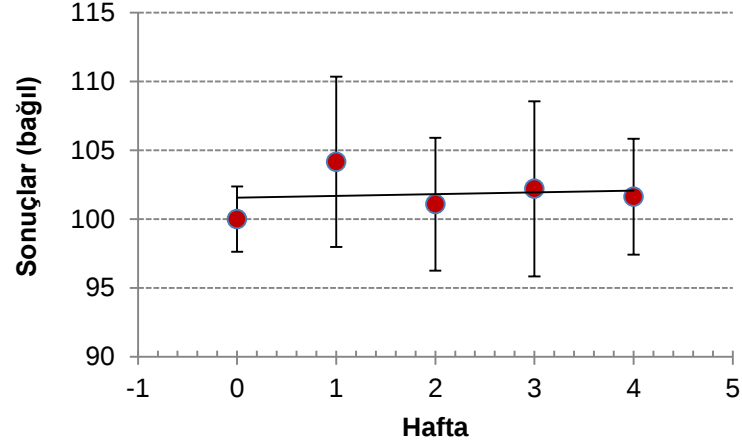
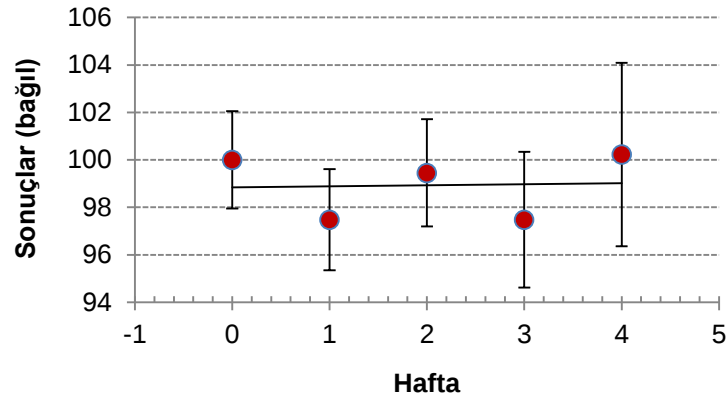
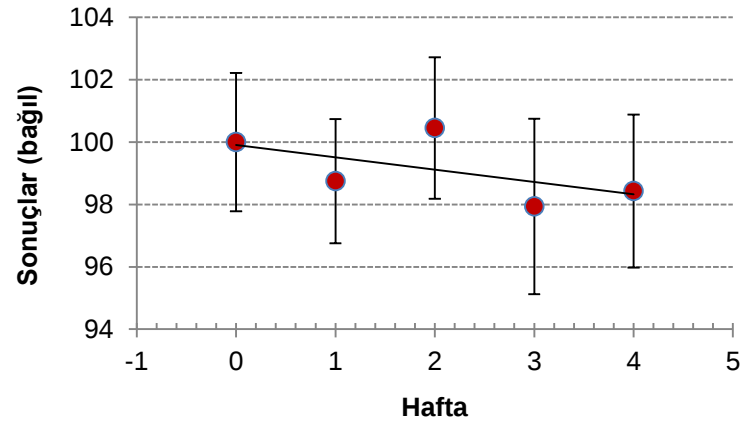
Şekil E2.4. 45 °C Kısa dönem kararlılık Baryum (Ba)

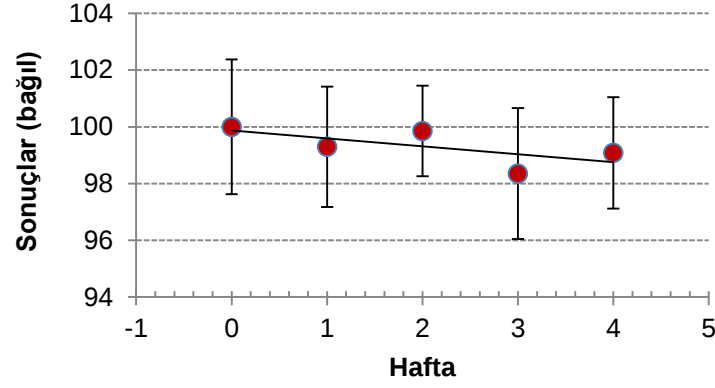


Şekil E2.5. 45 °C Kısa dönem kararlılık Kalsiyum (Ca)

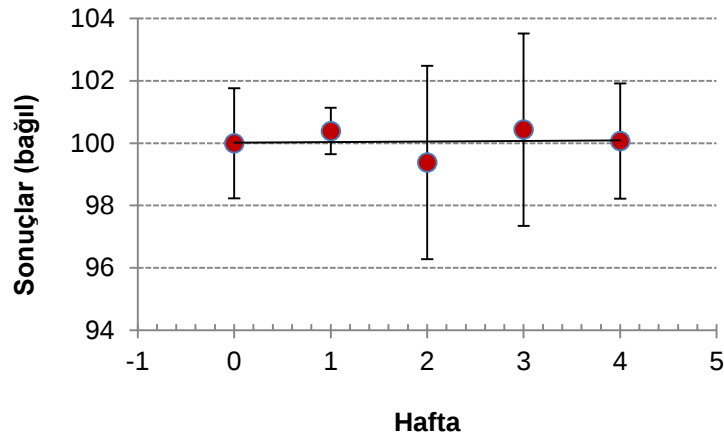


Şekil E2.6. 45 °C Kısa dönem kararlılık Kadmiyum (Cd)

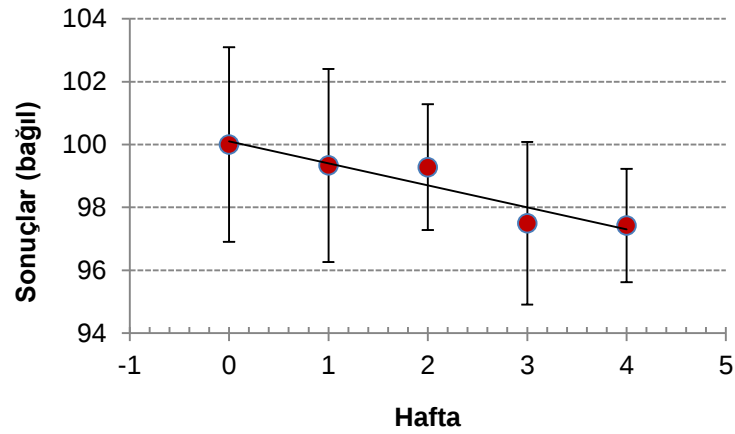
**Şekil E2.7.** 45 °C Kısa dönem kararlılık Kobalt (Co)**Şekil E2.8.** 45 °C Kısa dönem kararlılık Krom (Cr)**Şekil E2.9.** 45 °C Kısa dönem kararlılık Bakır (Cu)



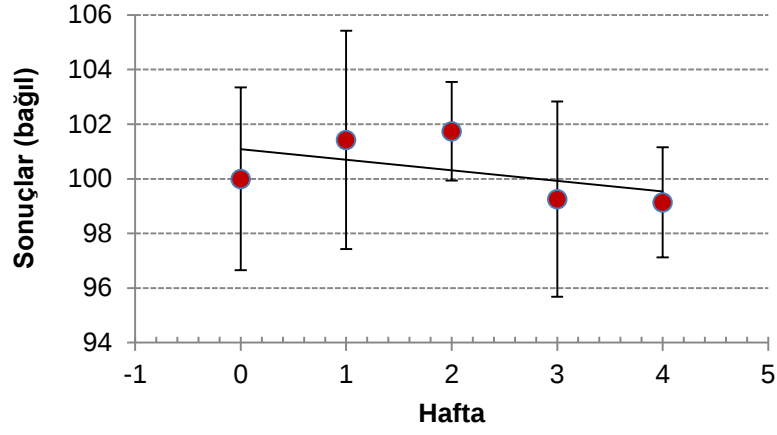
Şekil E2.10. 45 °C Kısa dönem kararlılık Demir (Fe)



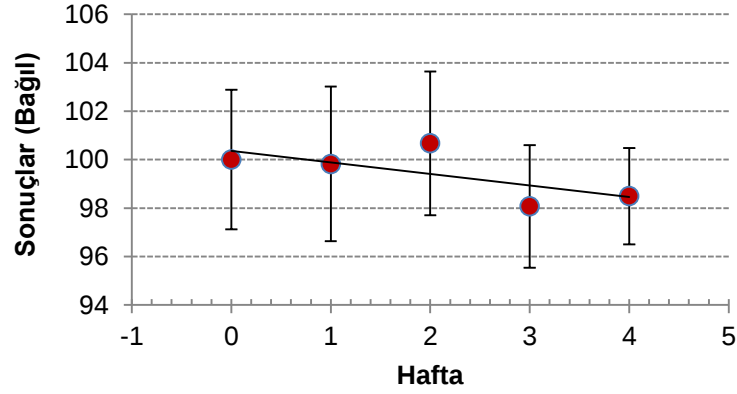
Şekil E2.11. 45 °C Kısa dönem kararlılık Civa (Hg)



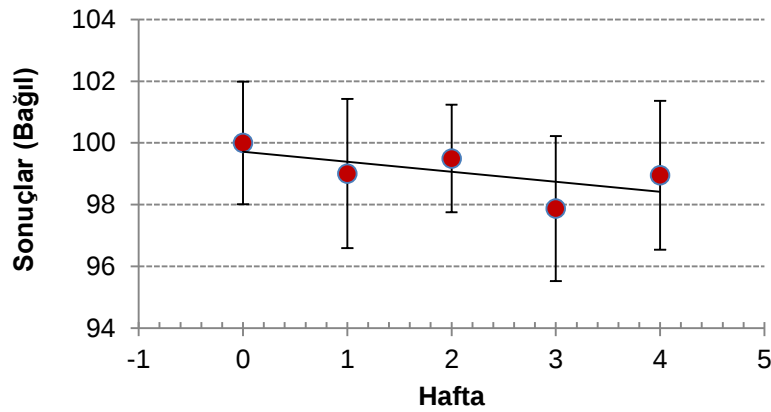
Şekil E2.12. 45 °C Kısa dönem kararlılık Potasyum (K)



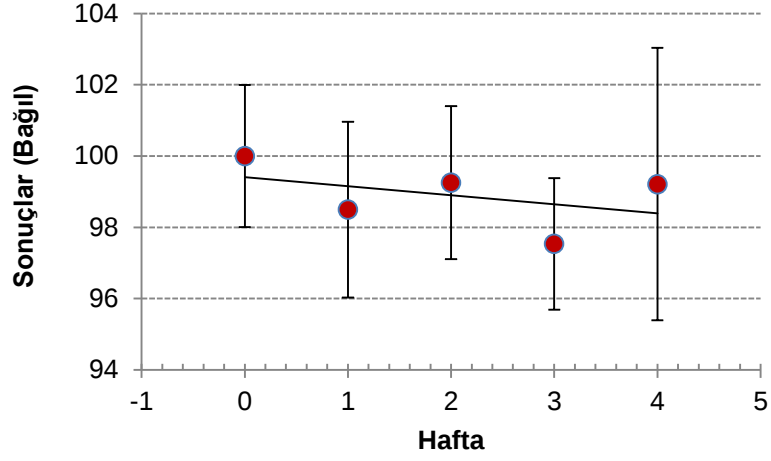
Şekil E2.13. 45 °C Kısa dönem kararlılık Lityum (Li)



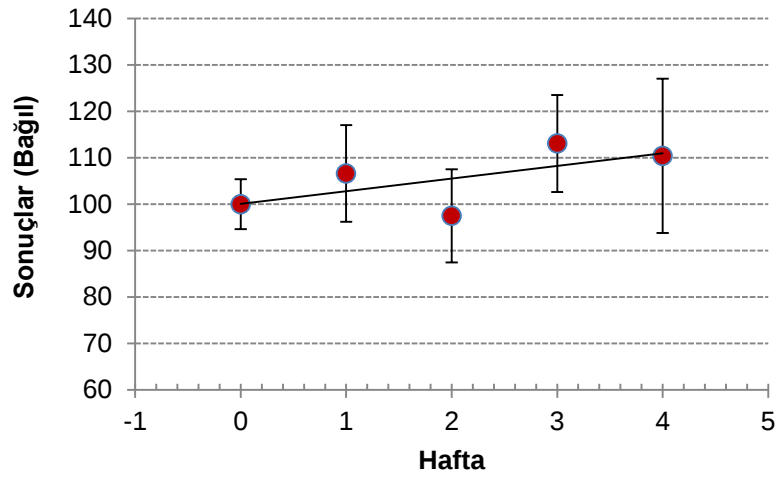
Şekil E2.14. 45 °C Kısa dönem kararlılık Magnezyum (Mg)



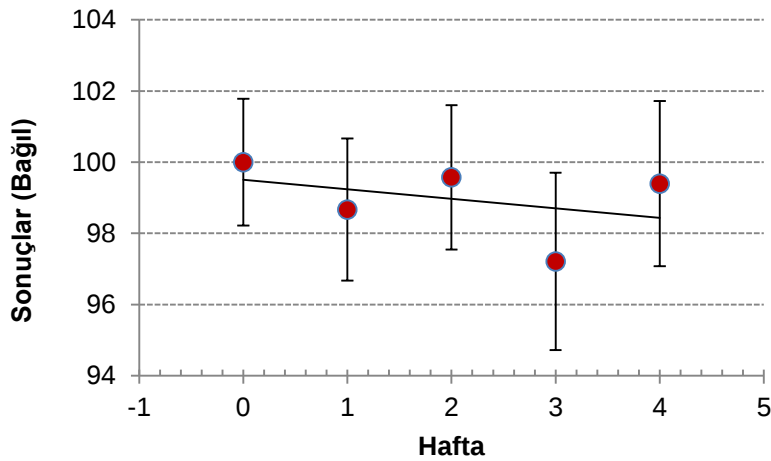
Şekil E2.15. 45 °C Kısa dönem kararlılık Manganez (Mn)



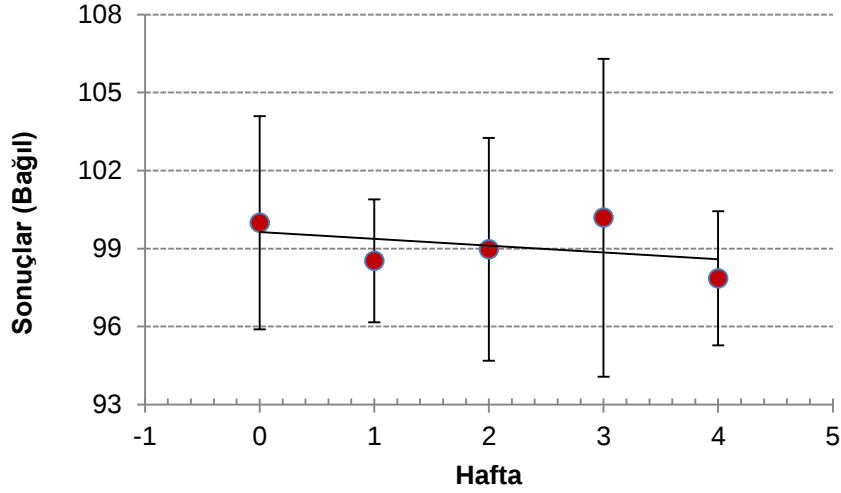
Şekil E2.16. 45 °C Kısa dönem kararlılık Molibden (Mo)



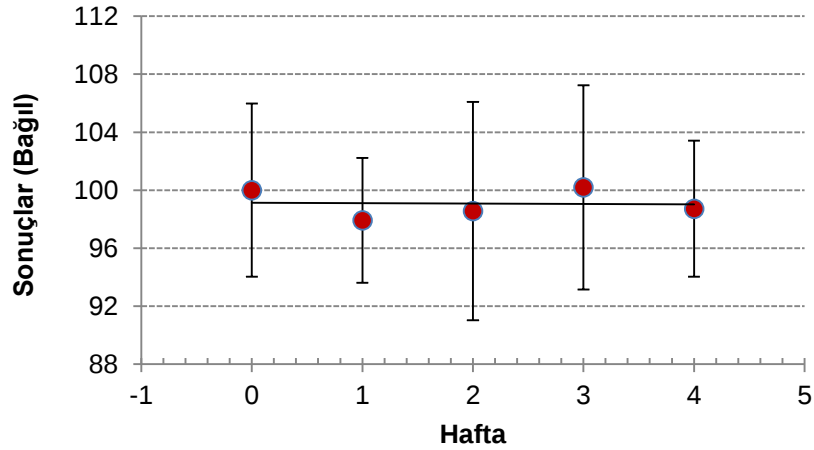
Şekil E2.17. 45 °C Kısa dönem kararlılık Sodyum (Na)



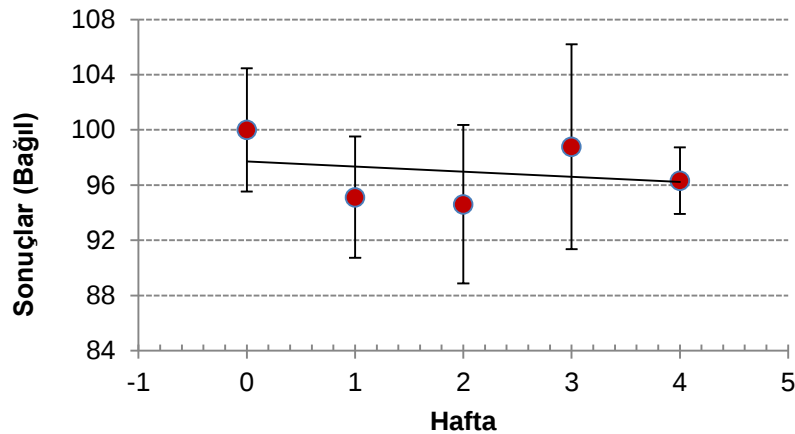
Şekil E2.18. 45 °C Kısa dönem kararlılık Nikel (Ni)



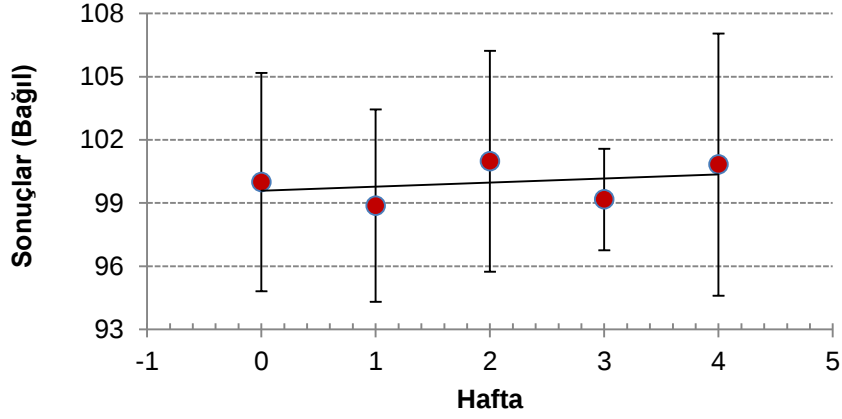
Şekil E2.19. 45 °C Kısa dönem kararlılık Kurşun (Pb)



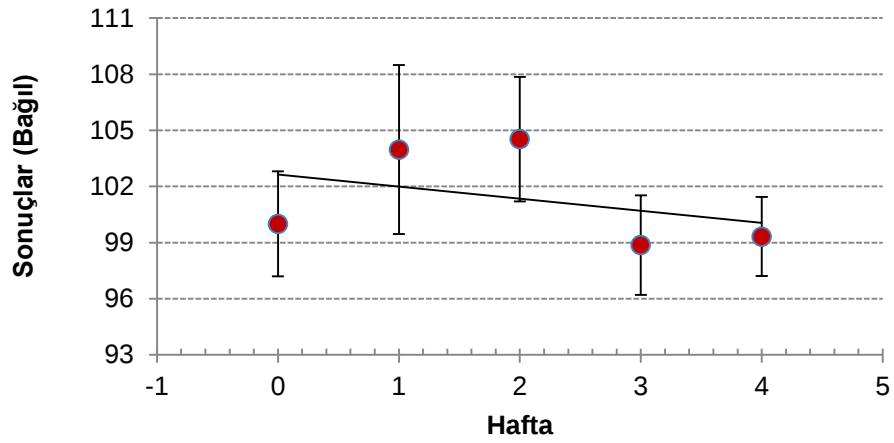
Şekil E2.20. 45 °C Kısa dönem kararlılık Antimon (Sb)



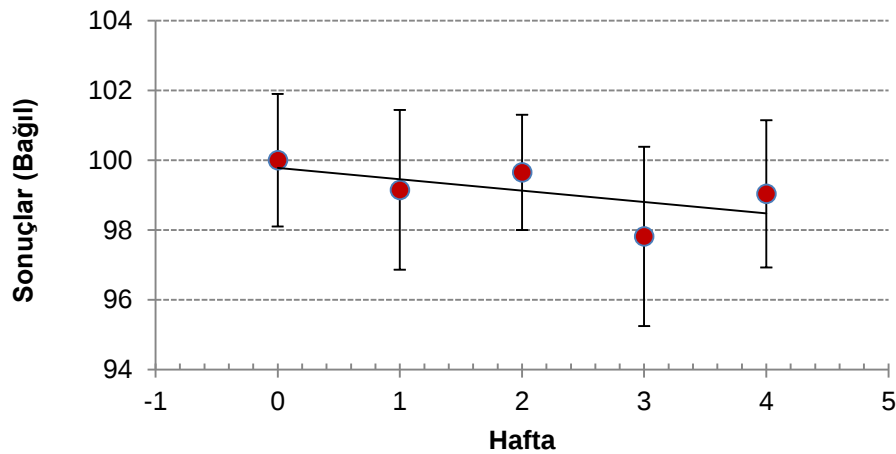
Şekil E2.21. 45 °C Kısa dönem kararlılık Selenyum (Se)



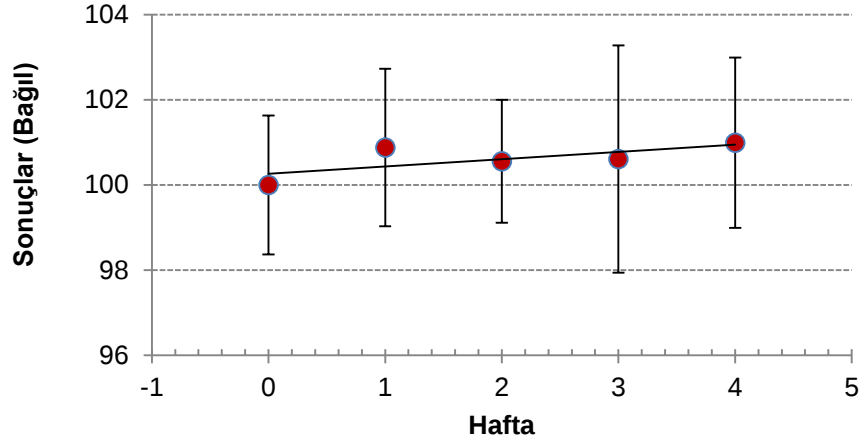
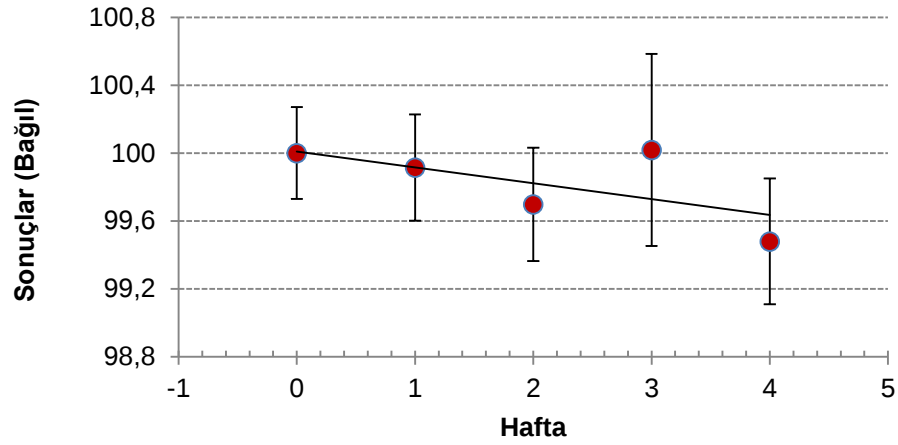
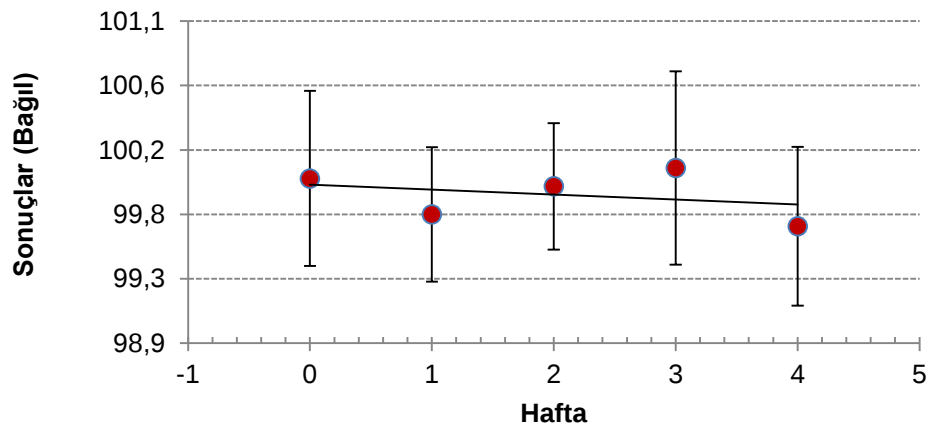
Şekil E2.22. 45 °C Kısa dönem kararlılık Kalay (Sn)

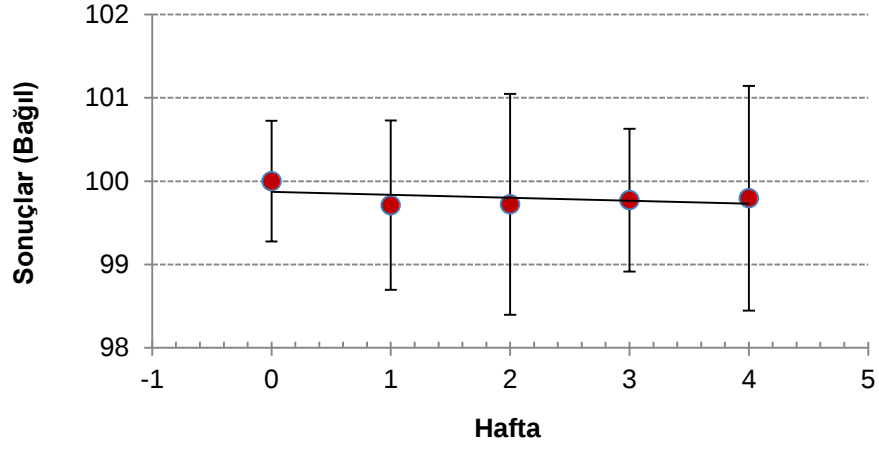


Şekil E2.23. 45 °C Kısa dönem kararlılık Vanadyum (V)

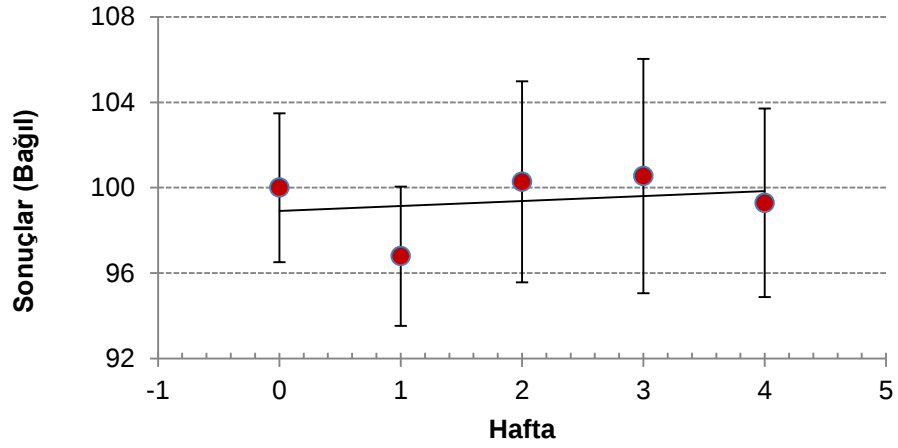


Şekil E2.24. 45 °C Kısa dönem kararlılık Çinko (Zn)

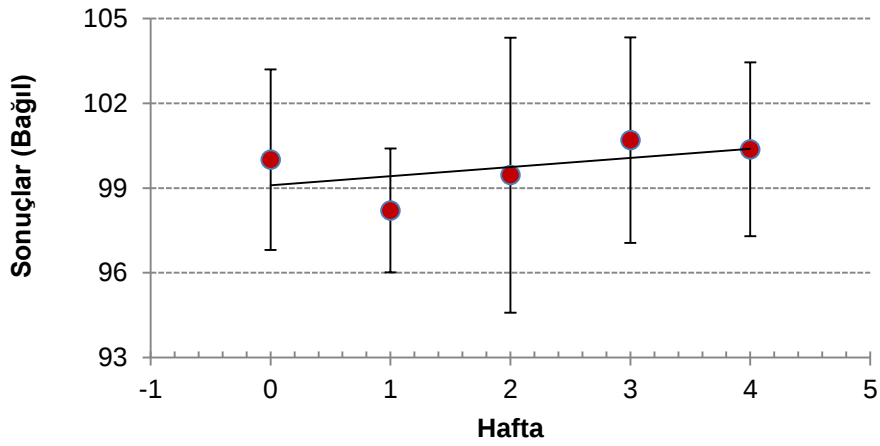
**Şekil E2.25. 45 °C Kısa dönem kararlılık İletkenlik****Şekil E2.26. 45 °C Kısa dönem kararlılık Kızdırma Kaybı (LOI)****Şekil E2.27. 45 °C Kısa dönem kararlılık pH**



Şekil E2.28. 45 °C Kısa dönem kararlılık Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)

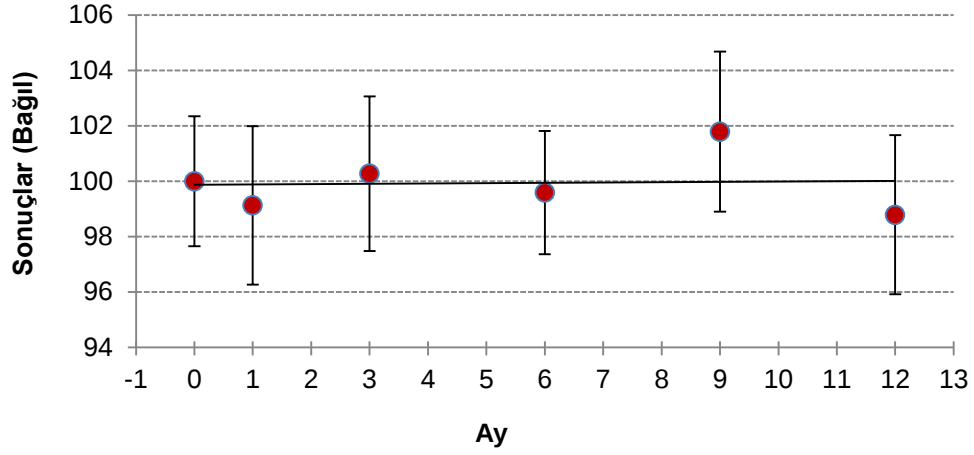


Şekil E2.29. 45 °C Kısa dönem kararlılık Toplam Organik Karbon (TOC)

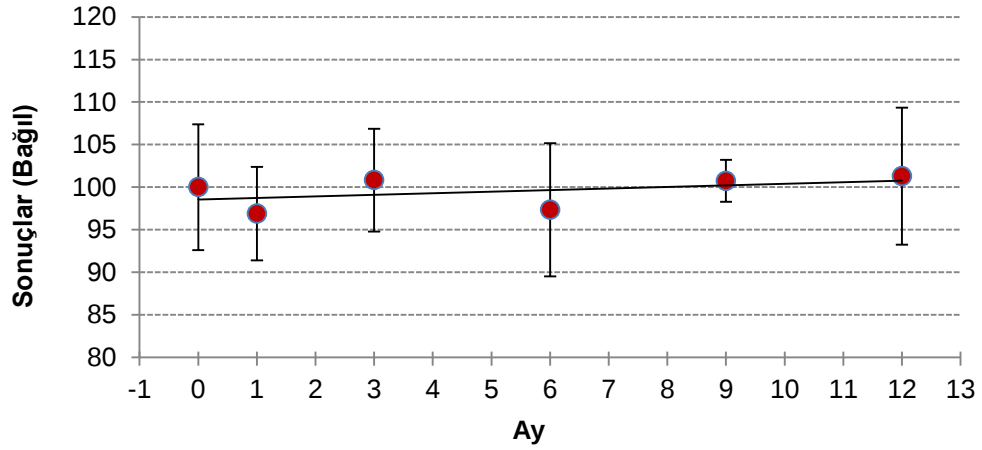


Şekil E2.30. 45 °C Kısa dönem kararlılık Toplam Fosfor (TP)

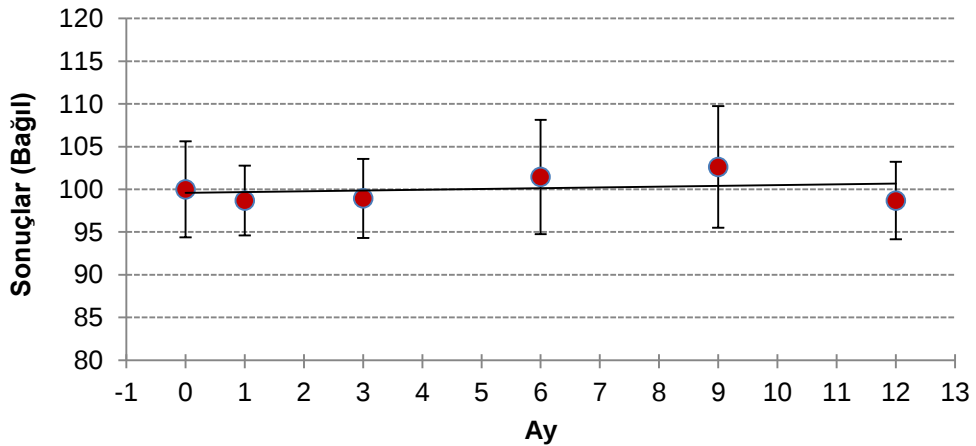
EK 3. Arıtma Çamuru Uzun Dönem Kararlılık Grafikleri



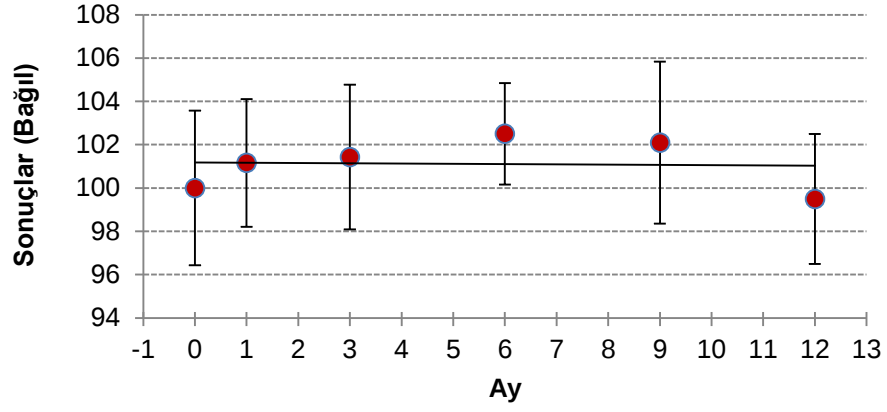
Şekil E3.1. 24 °C Uzun dönem kararlılık Alüminyum (Al)



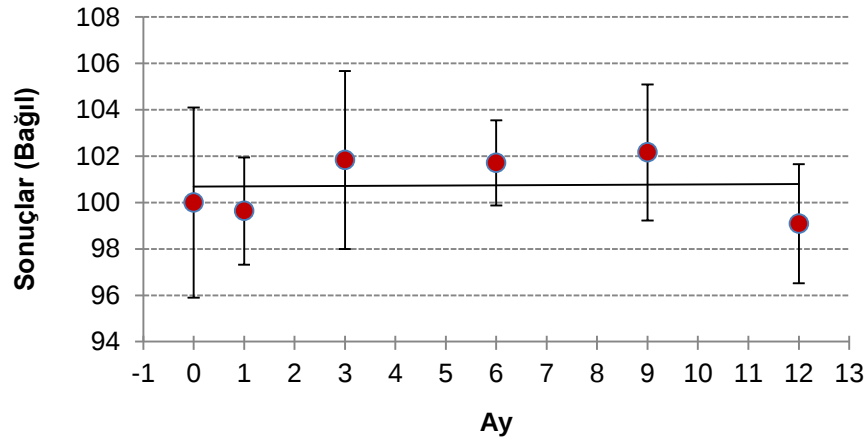
Şekil E3.2. 24 °C Uzun dönem kararlılık Arsenik (As)



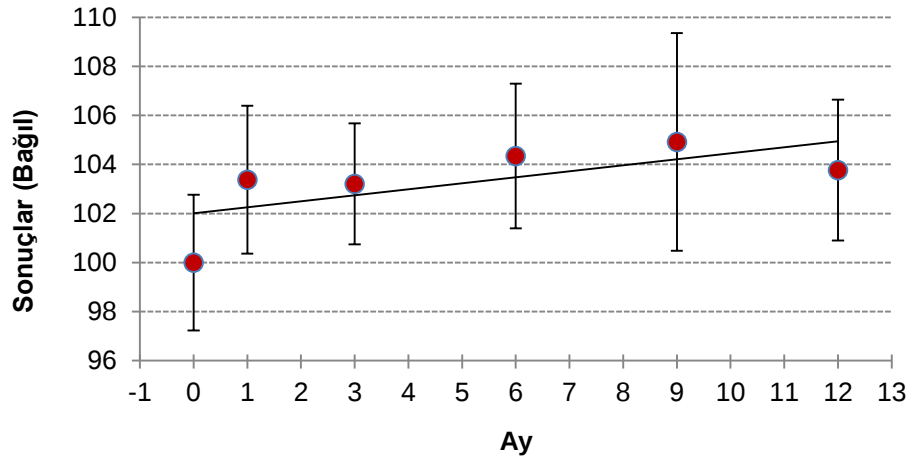
Şekil E3.3. 24 °C Uzun dönem kararlılık Bor (B)



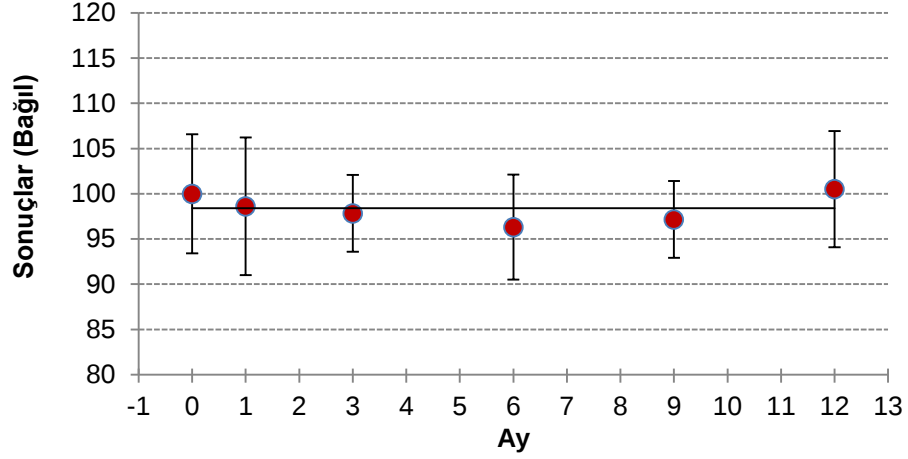
Şekil E3.4. 24 °C Uzun dönem kararlılık Baryum (Ba)



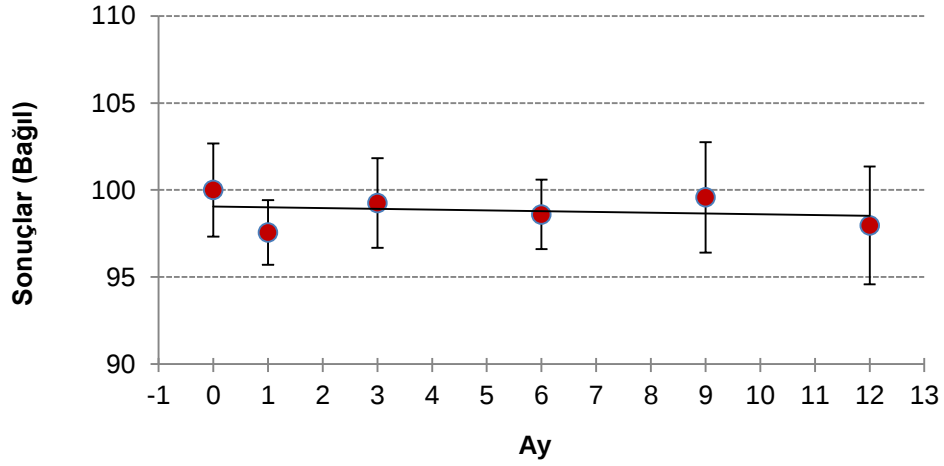
Şekil E3.5. 24 °C Uzun dönem kararlılık Kalsiyum (Ca)



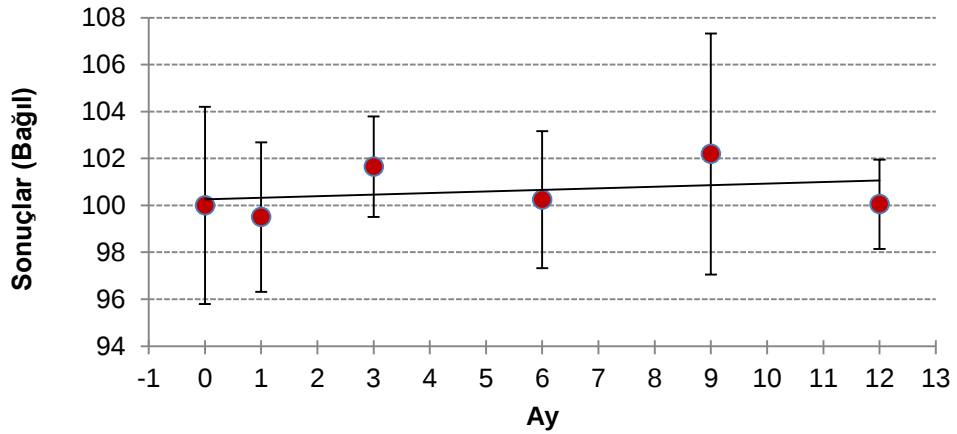
Şekil E3.6. 24 °C Uzun dönem kararlılık Kadmiyum (Cd)



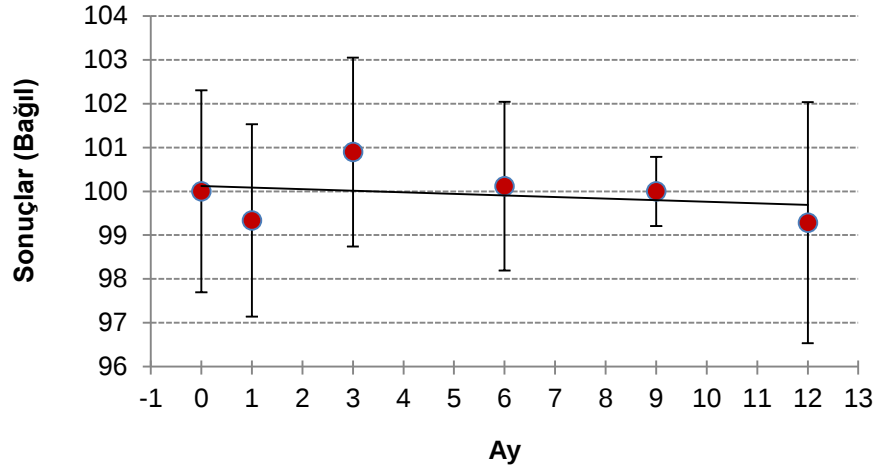
Şekil E3.7. 24 °C Uzun dönem kararlılık Kobalt (Co)



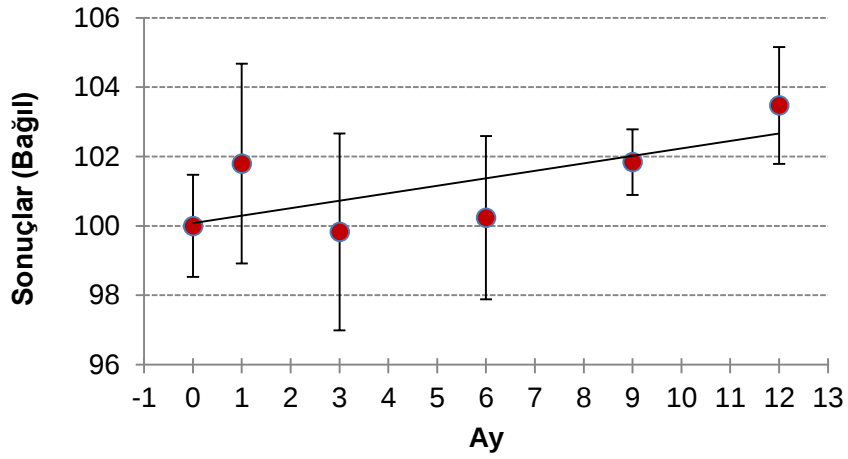
Şekil E3.8. 24 °C Uzun dönem kararlılık Krom (Cr)



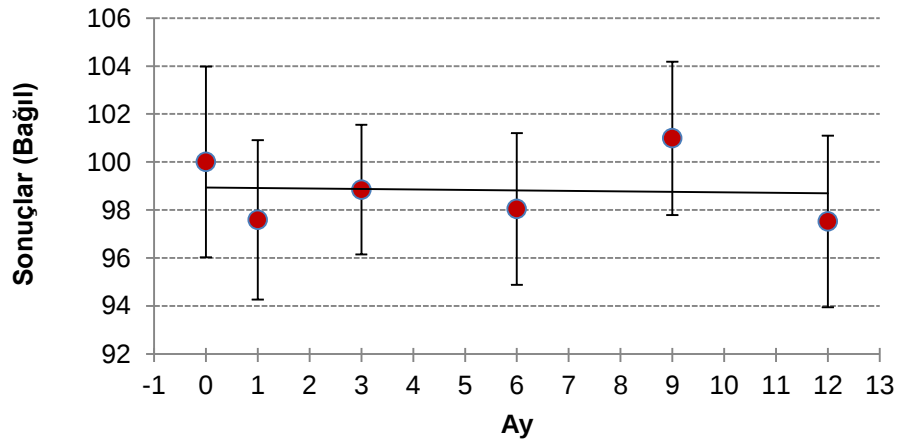
Şekil E3.9. 24 °C Uzun dönem kararlılık Bakır (Cu)



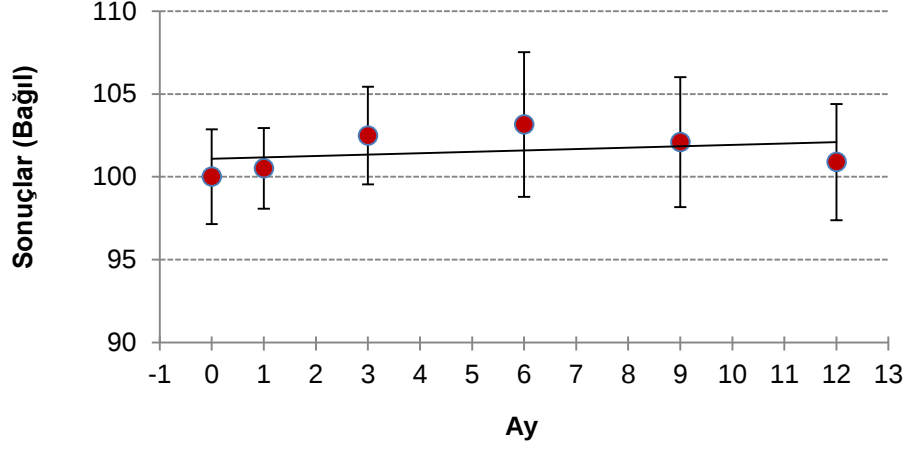
Şekil E3.10. 24 °C Uzun dönem kararlılık Demir (Fe)



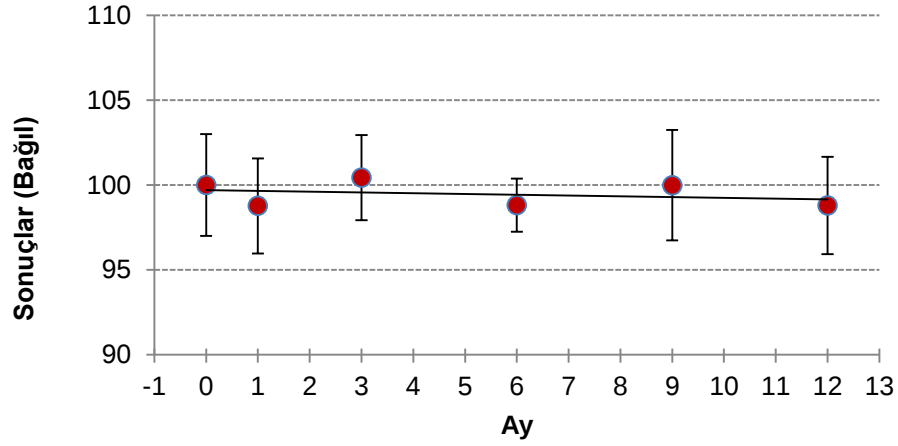
Şekil E3.11. 24 °C Uzun dönem kararlılık Civa (Hg)



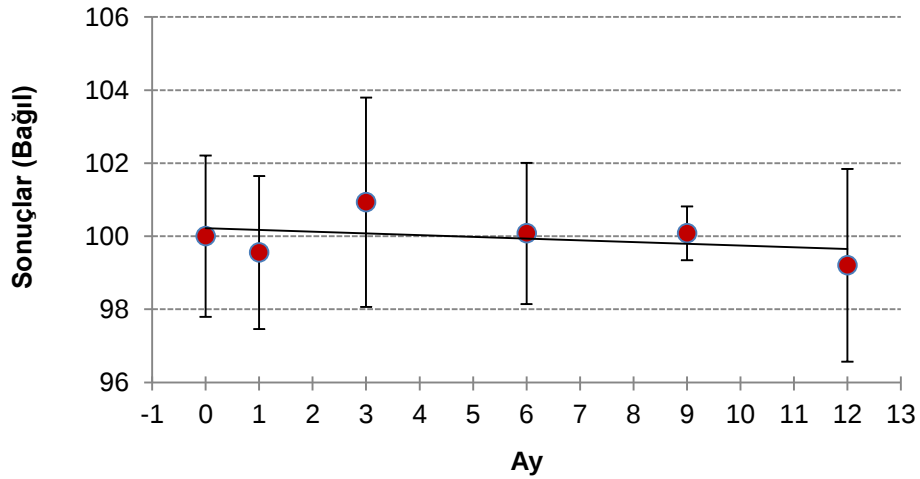
Şekil E3.12. 24 °C Uzun dönem kararlılık Potasyum (K)



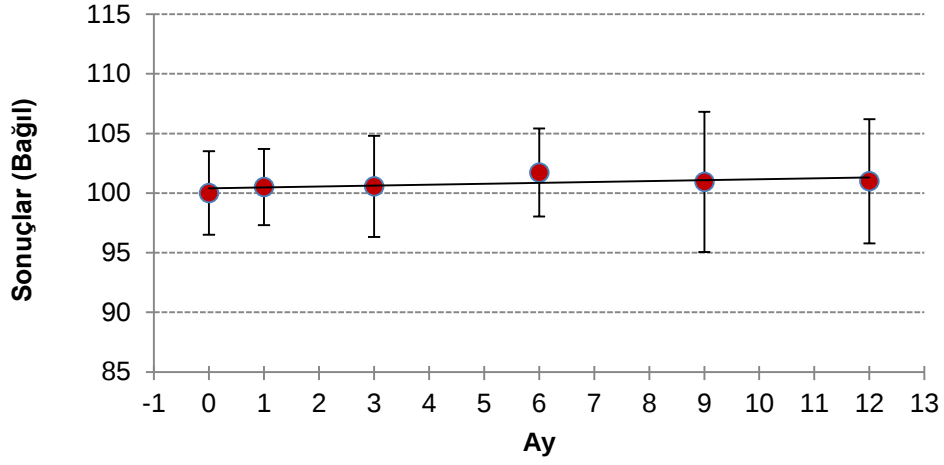
Şekil E3.13. 24 °C Uzun dönem kararlılık Lityum (Li)



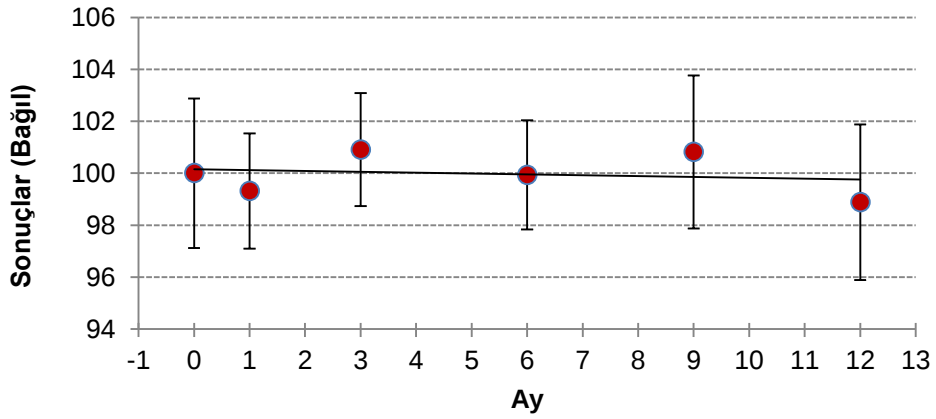
Şekil E3.14. 24 °C Uzun dönem kararlılık Magnezyum (Mg)



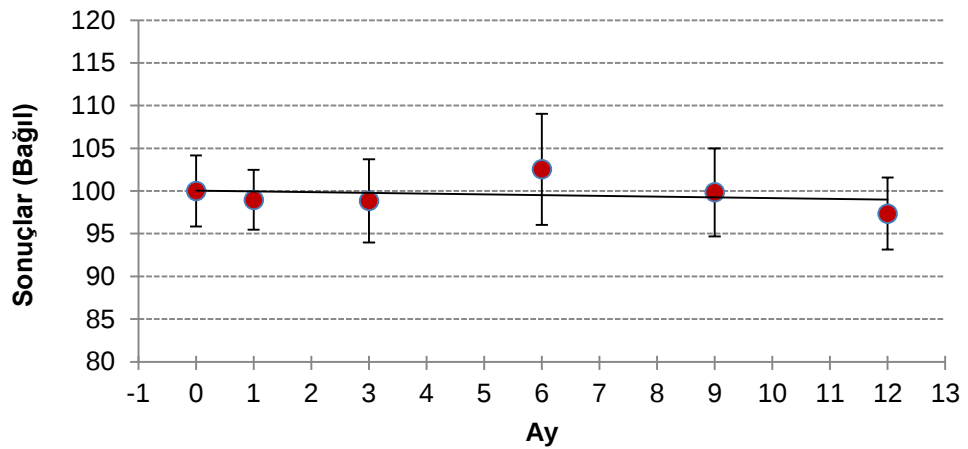
Şekil E3.15. 24 °C Uzun dönem kararlılık Mangan (Mn)



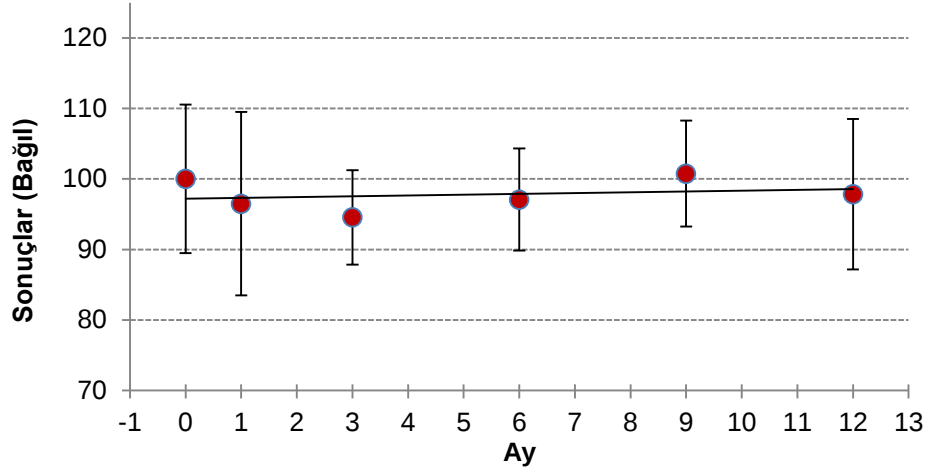
Şekil E3.16. 24 °C Uzun dönem kararlılık Molibden (Mo)



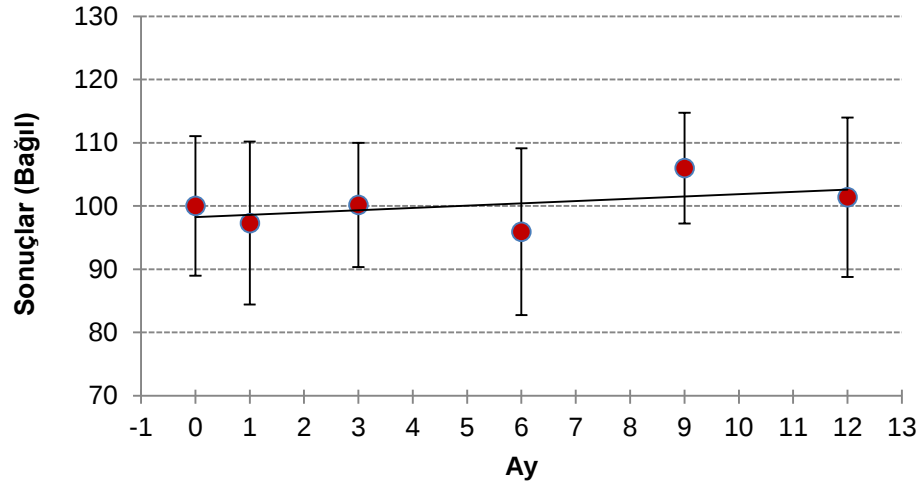
Şekil E3.17. 24 °C Uzun dönem kararlılık Nikel (Ni)



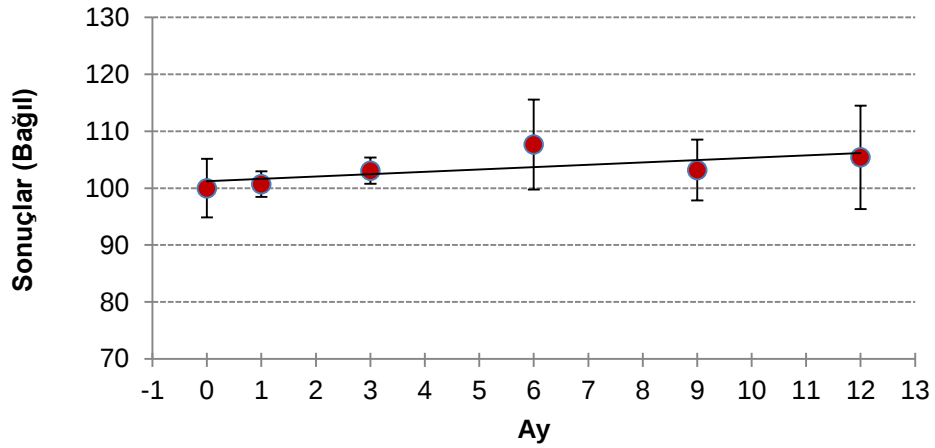
Şekil E3.18. 24 °C Uzun dönem kararlılık Lead (Pb)



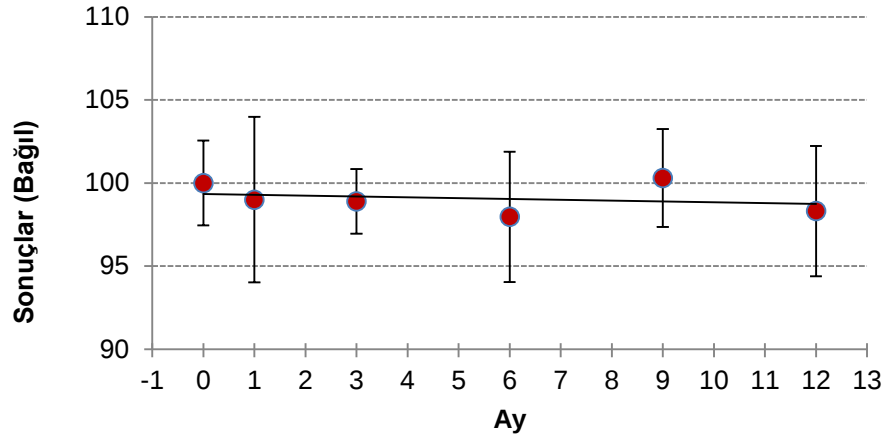
Şekil E3.19. 24 °C Uzun dönem kararlılık Antimon (Sb)



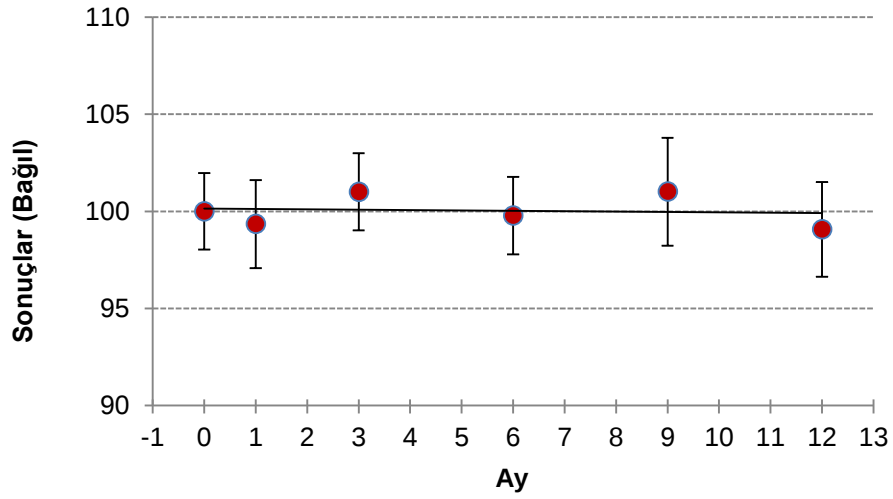
Şekil E3.20. 24 °C Uzun dönem kararlılık Selenyum (Se)



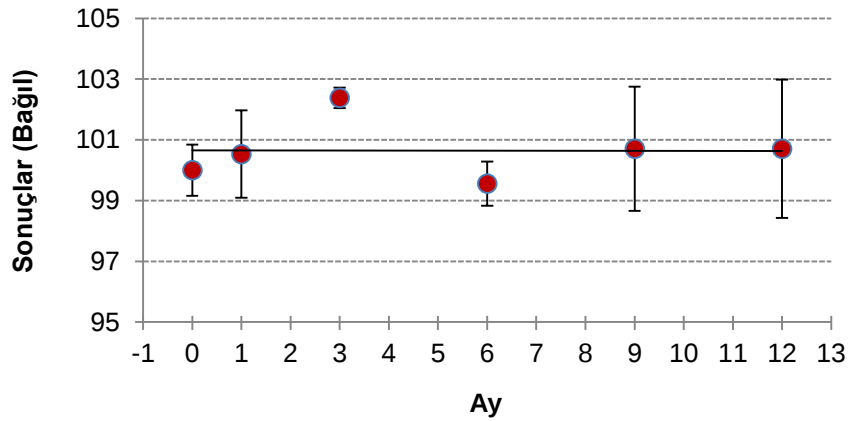
Şekil E3.21. 24 °C Uzun dönem kararlılık Kalay (Sn)



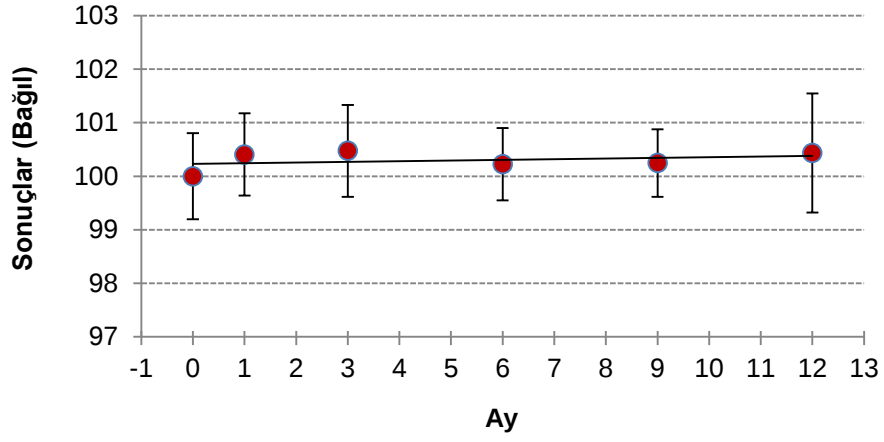
Şekil E3.22. 24 °C Uzun dönem kararlılık Vanadyum (V)



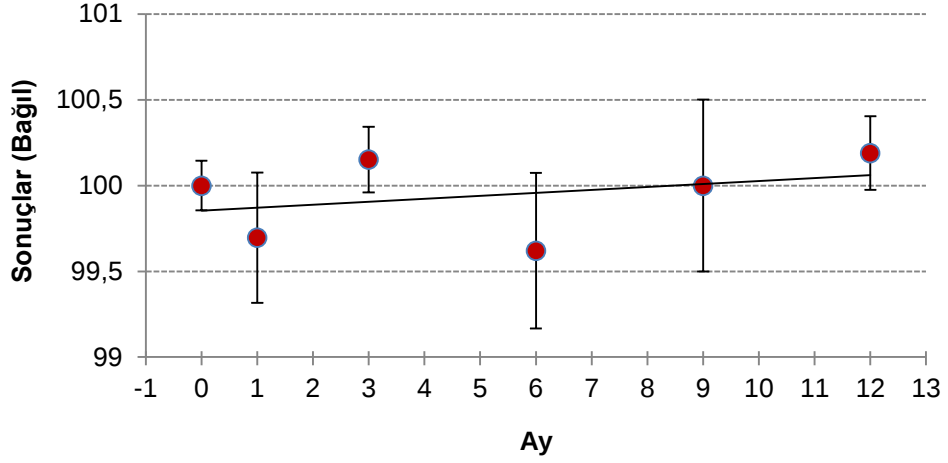
Şekil E3.23. 24 °C Uzun dönem kararlılık Çinko (Zn)



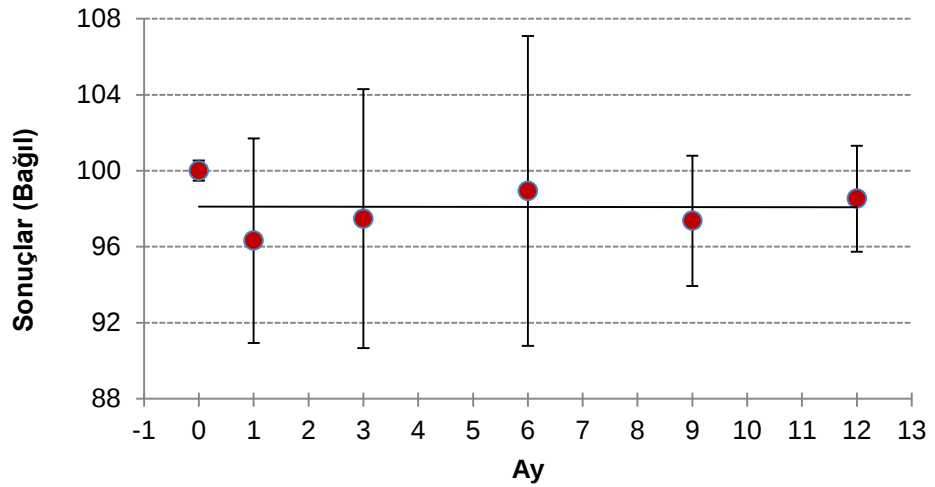
Şekil E3.24. 24 °C Uzun dönem kararlılık İletkenlik



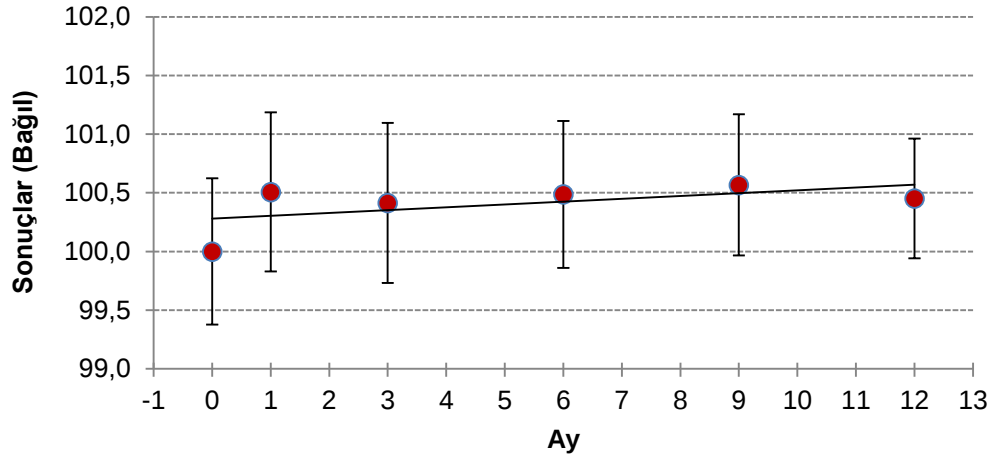
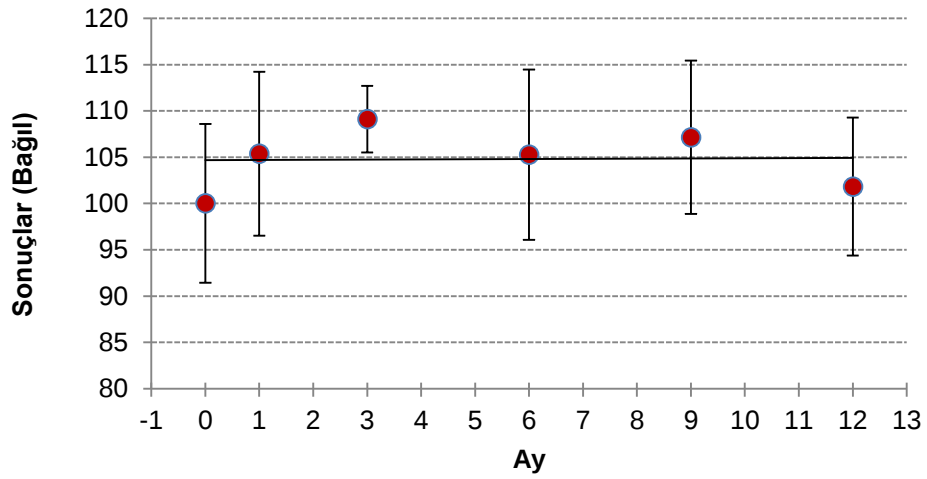
Şekil E3.25. 24 °C Uzun dönem kararlılık Kızdırma Kaybı (LOI)



Şekil E3.26. 24 °C Uzun dönem kararlılık pH



Şekil E3.27. 24 °C Uzun dönem kararlılık Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)

**Şekil E3.28.** 24 °C Uzun dönem kararlılık Toplam Organik Karbon (TOC)**Şekil E3.29.** 24 °C Uzun dönem kararlılık Toplam Fosfor (TP)

EK 4. Arıtma Çamuru Karakterizasyon Çalışmasında Kullanılan Metotlar İle İlgili Bilgiler

Laboratuvar	Parametre	Örnek Hazırlama	Kalibrasyon Stratejisi	Metot/ Teknik	Kalibrasyon ve Kalite Kontrol Amacıyla Kullanılan (S)RM'ler
MAM	Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn	EPA 3051A	EPA 6020B	ICP-MS	High Purity 68 Components Kalibrasyon Standardı NIST SRM 2782 Sigma CRM 031
	Hg	-	EPA 7473	DMA	NIST SRM 2782
	Nem	EN 15934	Kalibreli Terazı	Kütle Kaybı	-
	İletkenlik	ISO 11265	Kalibreli İletkenlik Ölçer	İletkenlik Ölçer	Absolute Standards 54131
	LOI	EN 15935	Kalibreli Terazı	Kütle Kaybı	-
	pH	ISO 10390	Kalibreli pH Metre	pH Metre	Ph 4 -Merck 109435 Ph 7 -Merck 109439 Ph 9 -Merck 109461
	TKN	SM 4500-Norg B.	SM 4500-Norg B.	Kjeldahl Sistemi	Absolute Standards 54132
	TOC	EN 15936	EN 15936	TOC Analizörü	Merck 108337
	TP	EPA 3051A	EPA 6010D	ICP-OES	NIST SRM 2782
MTA	Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Zn	ISO 14869-1(Hot Plate-Yaş yakma cihazı) HCl-HNO ₃ -HClO ₄ -HF Kral suyu (Mikrodalga fırını)	Metrolojik izlenebilir çoklu standartlar ile çok noktalı kalibrasyon eğrisi	ICP-OES	QCSTD-27 IV-STOCK-21-28-29 NCS DC71020 NIST SRM 2710a
	Be, Cd, Co, Li, V	ISO 14869-1(Hot Plate-Yaş yakma cihazı) HCl-HNO ₃ -HClO ₄ -HF Kral suyu (Mikrodalga fırını)	Metrolojik izlenebilir çoklu standartlar ile çok noktalı kalibrasyon eğrisi	ICP-MS	IV-STOCK-21-28-29 NCS DC71020
	LOI	EN 15935	Kalibreli Terazı	Kütle Kaybı	-

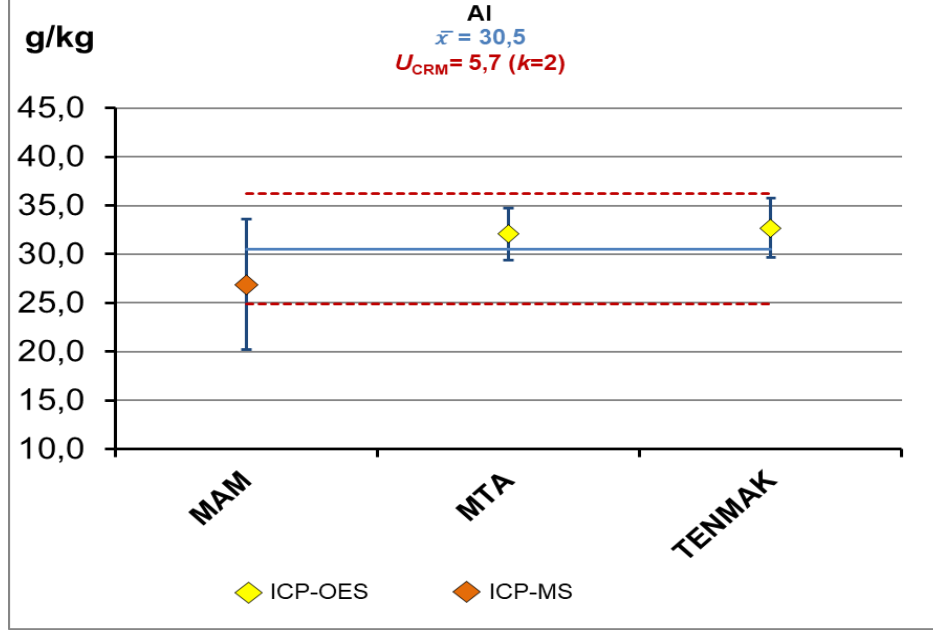
Laboratuvar	Parametre	Örnek Hazırlama	Kalibrasyon Stratejisi	Metot/ Teknik	Kalibrasyon ve Kalite Kontrol Amacıyla Kullanılan (S)RM'ler
TENMAK	Ag, Al, As*, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg*, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb*, Se*, Sn, Sr, Ti, V, Zn	Ag, B, Be, Cd, Co, Mo, Pb, Sb, Ti, V: MW-EPA 3052 + 80-90 °C'de Buharlaştırma Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Se, Sn, Sr, Zn: MW-EPA 3052 + MW-H ₃ BO ₃ MW Sistemi: CEM MARS 5	Analizlerde kullanılan çözeltiler ve kalibrasyon standart çözeltilerinin asit matrixleri; As, Sb, Se için % 10 (v/v) HCl+ilgili reaktif çözeltisi; Hg için % 3 (v/v) HCl + ilgili reaktif çözeltisi ve diğer tüm elementler için % 2 (v/v) HNO ₃ çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan dalga boyları(nm): Ag 328,068; Al 396,153; As 193,696; B 208,889; Ba 233,527; Be 313,042; Ca 317,933; Cd 228,802; Co 228,616; Cr 267,716; Cu 327,393; Fe 238,204; Hg 253,652; K 766,490; Li 670,784; Mg 285,213; Mn 257,610; Mo 202,031; Na 589,592; Ni 231,604; Pb 220,353; Sb 206,836; Se 196,026; Sn 189,927; Ti 334,940; V 292,464; Zn 206,200; Sr 407,771	ICP-OES * Hidrür Oluşturmalı ICP-OES	As: SCP AQ0-070-841 B: Merck 1.70307 Ba, Ca, Mg, Na, Sr, Li: SCP AQ0-087-301 Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn: SCP AQ0-093-201 Hg: SCP 140-051-801 Mo: SCP AQ-079-871 K: SCP AQ0-007-051 Sb: SCP AQ0-087-731 Se: SCP AQ0-028-851 Sn, Ti: SCP AQ0-079-651 NIST SRM 2702 UME ENVCRM 03
	Ba, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn	İşletme İçi Metot. 12 g örnek ve 3 g selüloz karıştırılarak 30 ton basınç altında pellet haline getirildi. Ba, Sr, Cr, Cu, Mn, Zn, Ni, Mo ve V elementleri ProTrace aplikasyonunda, Mg elementi ise 6,5 g örnek ve 2 g selüloz ile karıştırılarak 30 ton basınç altında pellet hazırlanarak Omnium aplikasyonunda analiz edildi.	Pananalytical WDXRF ProTrace Kalibrasyon Standartları ile cihazın kalibrasyonu İşletme İçi metoda göre yapılmıştır.	WD-XRF	Pananalytical WDXRF ProTrace Kalibrasyon Standartları Nist 2702 Orea 13b
	Nem	EN 15934	Kalibreli Terazı	Kütle Kaybı	-
	İletkenlik	ISO 11265	Kalibreli İletkenlik Ölçer	İletkenlik Ölçer	Hach KS 920 (0,001 M KCl) İletkenlik Standart Çözeltisi
	LOI	EN 15935	Kalibreli Terazı	Kütle Kaybı	-
	pH	ISO 10390	Kalibreli pH Metre	pH Metre	Hach Ph Tampon Çözeltileri (pH 4.01, pH 7.00, pH 10.01)

EK 5. Arıtma Çamuru Karakterizasyon Çalışması Verileri

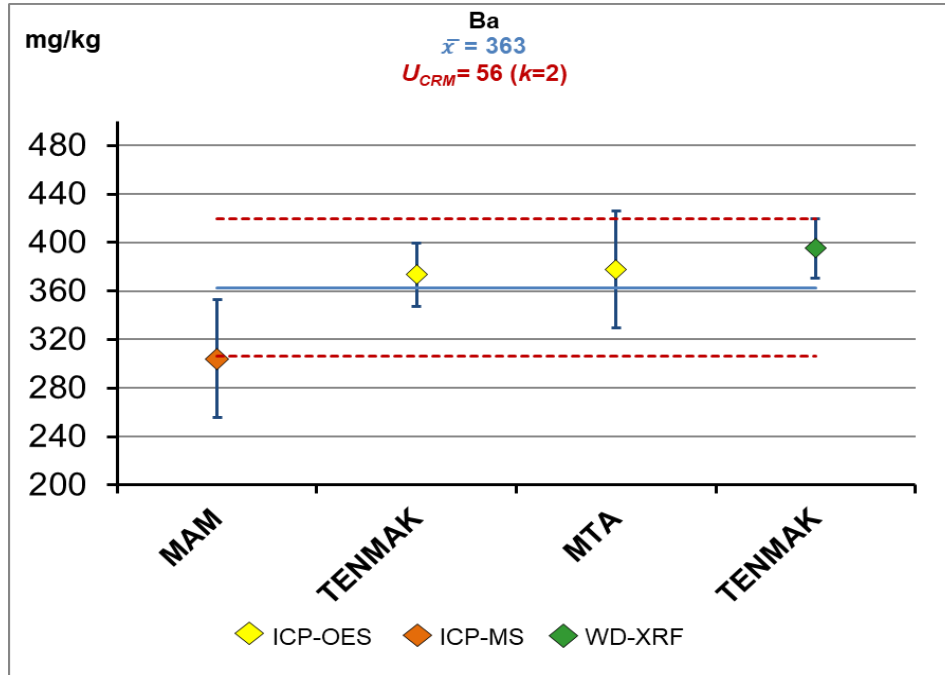
Parametre (Birim)	MAM	MTA	TENMAK
Ag (mg/kg)	-	-	0,59 ± 0,24
Al (g/kg)	26,9 ± 3,3	32,1 ± 1,3	32,7 ± 1,5
As (mg/kg)	3,35 ± 0,25	-	2,807 ± 0,082
B (mg/kg)	23,43 ± 0,44	-	31,4 ± 1,2
Ba (mg/kg)	304,2 ± 24,2	378,0 ± 24,0	373,4 ± 12,9 ve 395,1 ± 12,3
Be (mg/kg)	-	0,533 ± 0,094	0,184 ± 0,027
Ca (g/kg)	27,6 ± 1,5	30,0 ± 1,4	26,99 ± 0,61
Cd (mg/kg)	9,38 ± 0,51	8,88 ± 0,53	9,63 ± 0,75
Co (mg/kg)	4,63 ± 0,24	5,10 ± 0,89	5,33 ± 0,75 ve 5,57 ± 0,26
Cr (mg/kg)	182,5 ± 7,9	198,3 ± 6,5	198,5 ± 22,3 ve 201,6 ± 11,5
Cu (mg/kg)	229,1 ± 8,0	226,8 ± 7,4	228,6 ± 31,7 ve 199,1 ± 29,7
Fe (g/kg)	16,0 ± 0,58	19,1 ± 1,5	19,3 ± 0,76
Hg (mg/kg)	7,40 ± 0,26	-	7,02 ± 1,64
K (g/kg)	1,87 ± 0,10	2,88 ± 0,47	3,55 ± 0,66
Li (mg/kg)	2,62 ± 0,24	4,15 ± 1,51	5,54 ± 0,62
Mg (g/kg)	1,805 ± 0,089	2,02 ± 0,11	1,964 ± 0,093 ve 1,99 ± 0,18
Mn (g/kg)	0,878 ± 0,048	0,939 ± 0,038	0,936 ± 0,086 ve 1,008 ± 0,064
Mo (mg/kg)	22,19 ± 1,83	20,01 ± 2,38	22,69 ± 1,96 ve 19,81 ± 0,80
Na (g/kg)	-	2,30 ± 0,32	1,63 ± 0,20
Ni (mg/kg)	399,6 ± 9,6	383,8 ± 15,6	419,9 ± 46,7 ve 448,6 ± 24,9
Pb (mg/kg)	43,53 ± 1,76	45,74 ± 4,31	39,74 ± 8,14 ve 44,59 ± 2,13
Sb (mg/kg)	2,92 ± 0,19	-	2,13 ± 0,18
Se (mg/kg)	4,70 ± 0,26	-	6,53 ± 0,84
Sn (mg/kg)	51,65 ± 2,89	-	46,09 ± 2,20
Sr (mg/kg)	-	92,15 ± 5,00	82,33 ± 8,34 ve 75,16 ± 3,01
Ti (mg/kg)	-	527,8 ± 22,7	529,0 ± 53,5
V (mg/kg)	10,32 ± 0,78	9,05 ± 1,59	9,12 ± 1,21 ve 9,06 ± 0,74
Zn (g/kg)	4,20 ± 0,37	4,69 ± 0,10	5,12 ± 0,68 ve 5,11 ± 0,24
Nem (g/100g)	5,19 ± 0,17	-	4,738 ± 0,096
İletkenlik (mS/m)	274 ± 13	-	363 ± 37
LOI (%)	72,98 ± 0,62	76,15 ± 0,10	74,6820 ± 0,0015
pH	6,58 ± 0,10	-	6,422 ± 0,027
TKN (g/kg)	41,62 ± 0,67	-	-
TOC (%)	41,11 ± 1,03	-	-
TP (g/kg)	21,83 ± 1,59	-	-

“±” olarak ifade edilen değerler standart ölçüm belirsizliği (k=1) değerleridir.

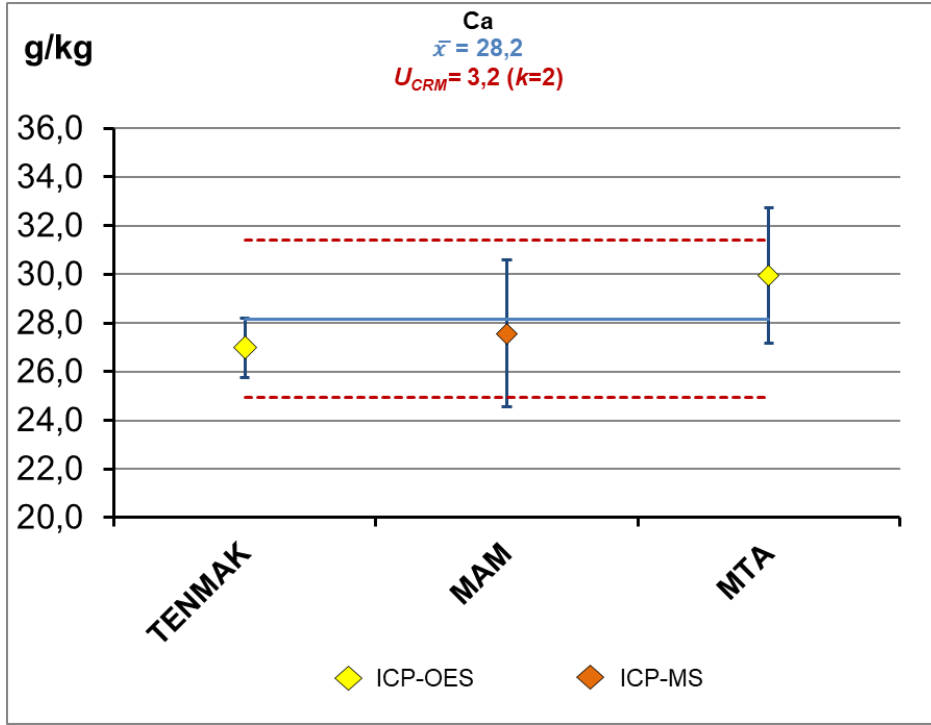
EK 6. Arıtma Çamuru Karakterizasyon Çalışması Grafikleri



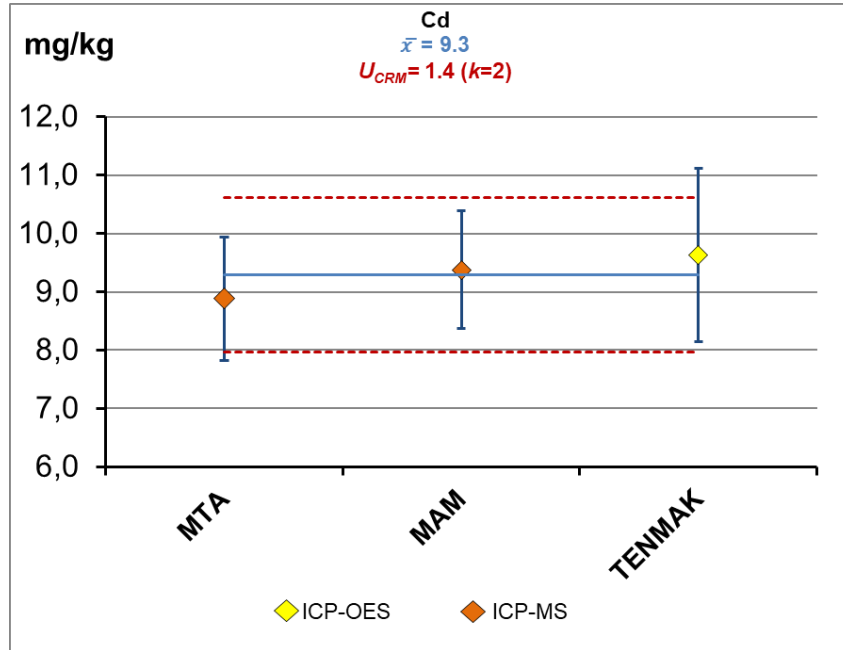
Şekil E6.1. Alüminyum (Al) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



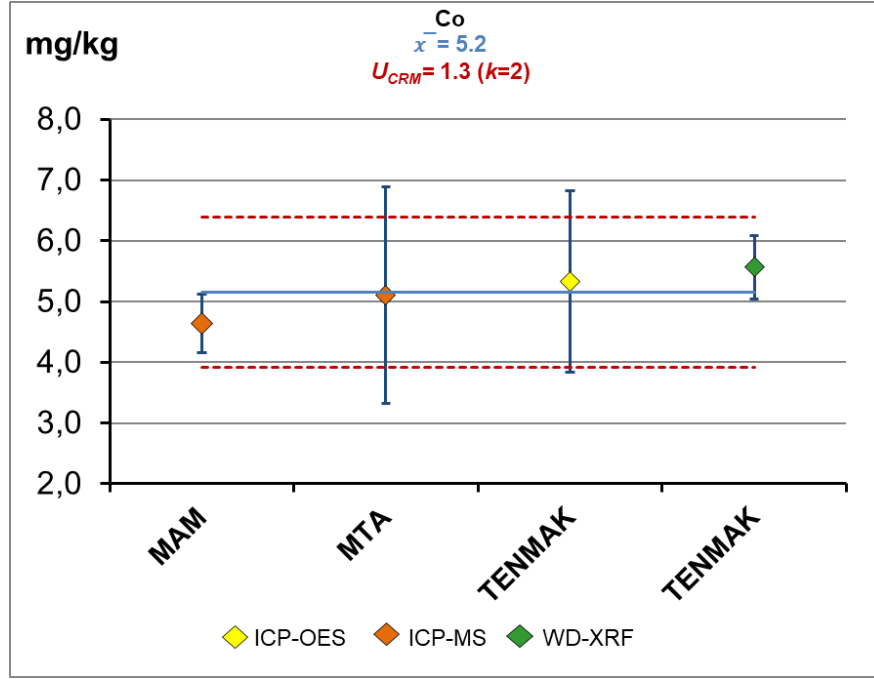
Şekil E6.2. Baryum (Ba) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



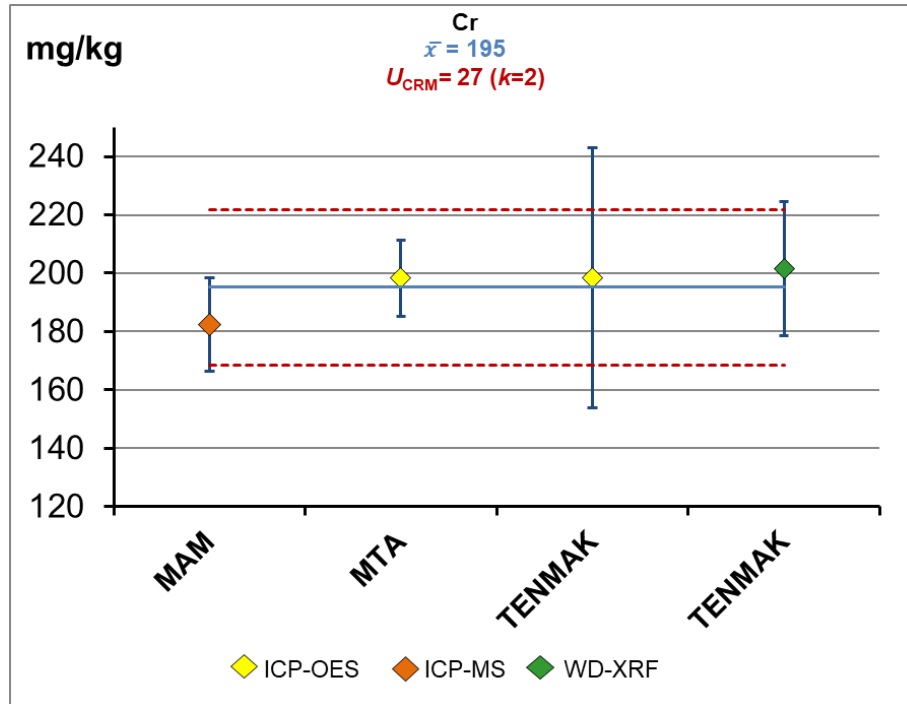
Şekil E6.3. Kalsiyum (Ca) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



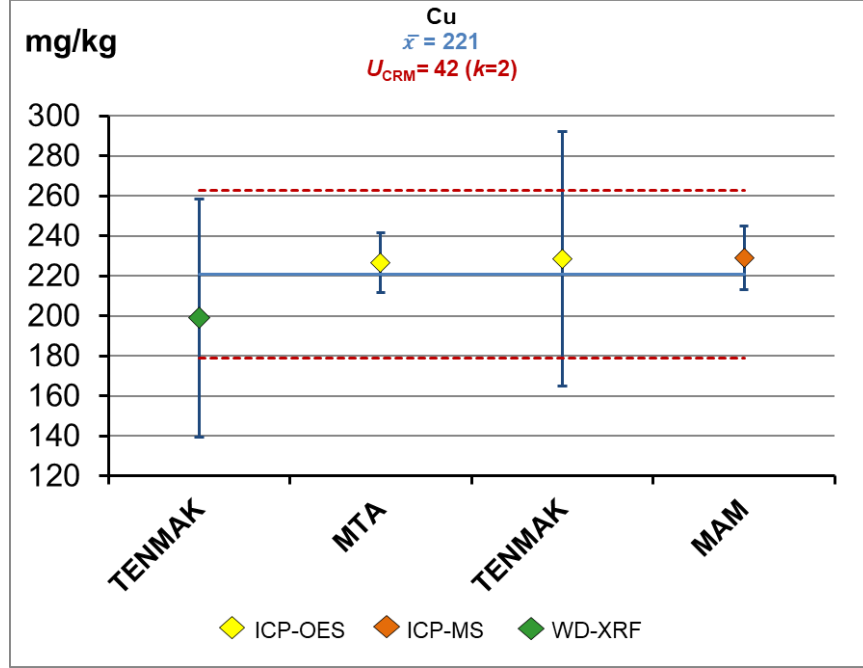
Şekil E6.4. Kadmiyum (Cd) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



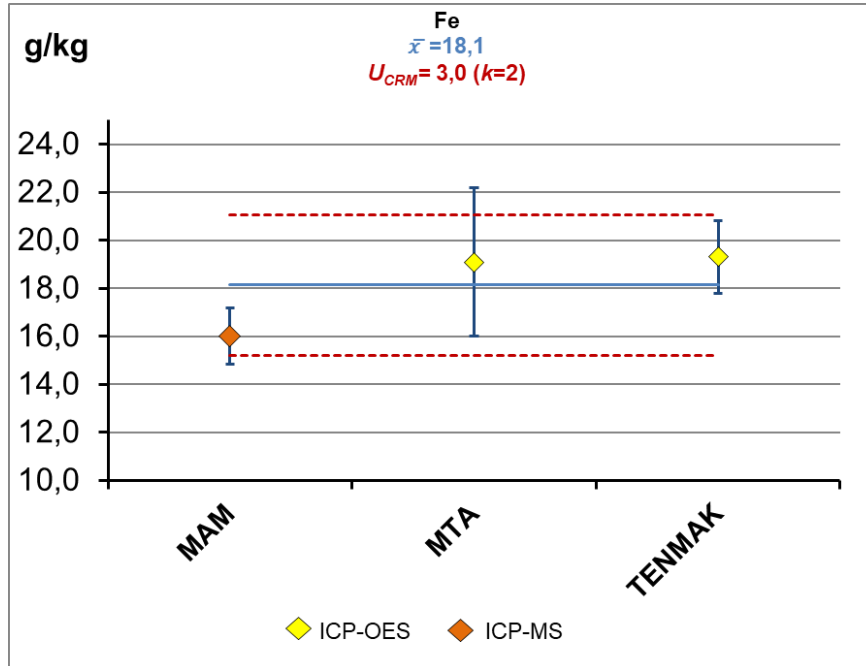
Şekil E6.5. Kobalt (Co) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



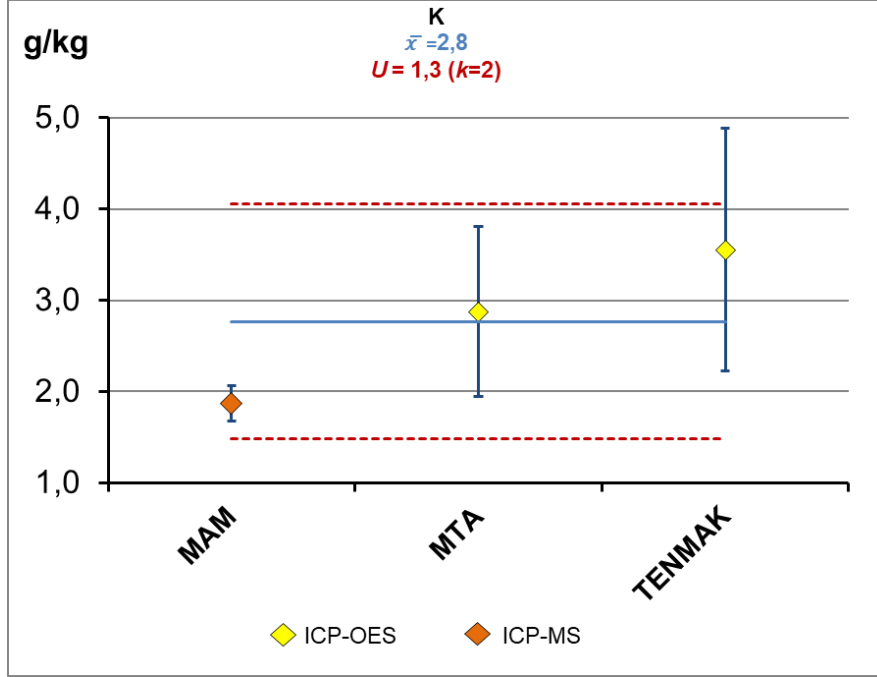
Şekil E6.6. Krom (Cr) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



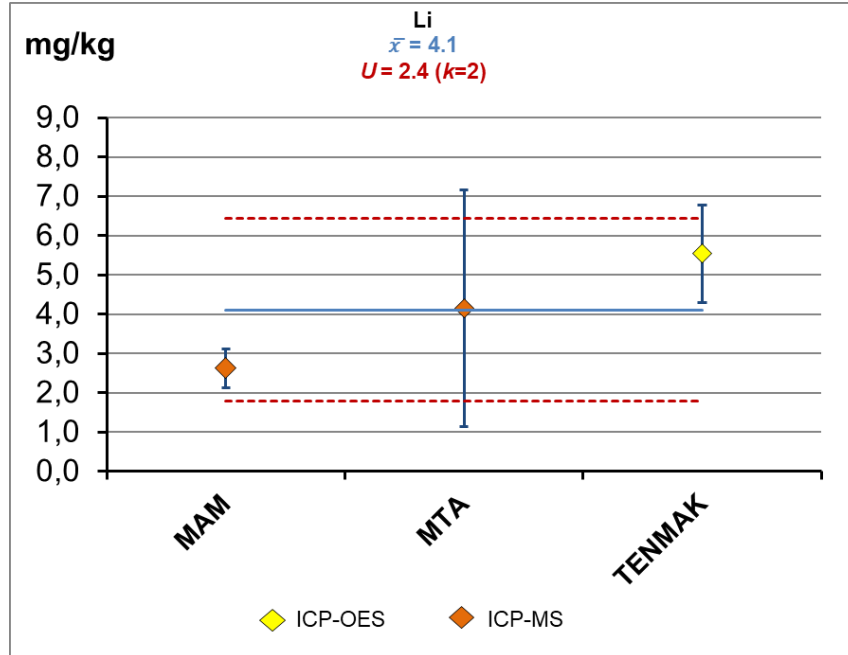
Şekil E6.7. Bakır (Cu) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



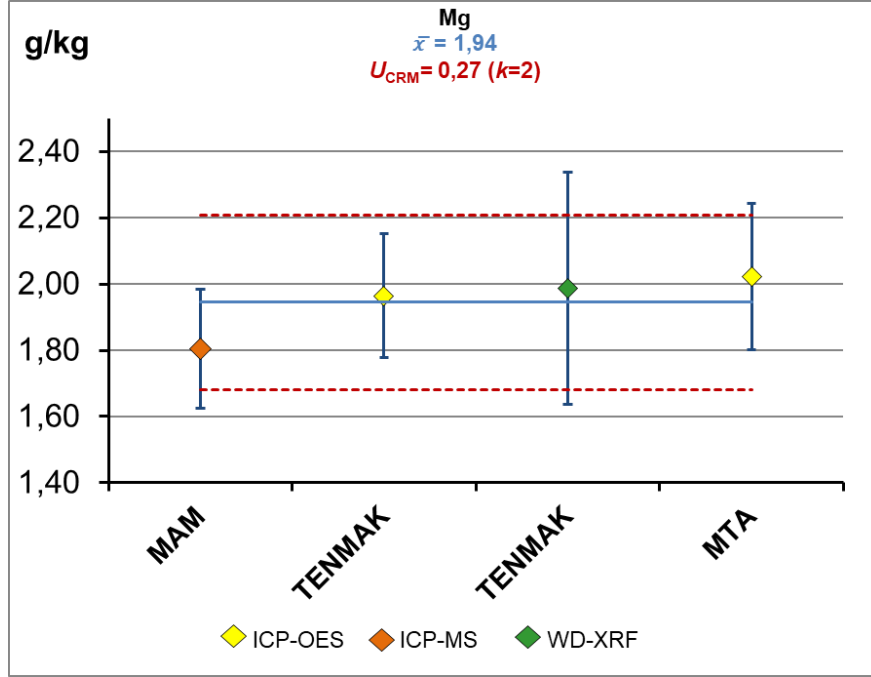
Şekil E6.8. Demir (Fe) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



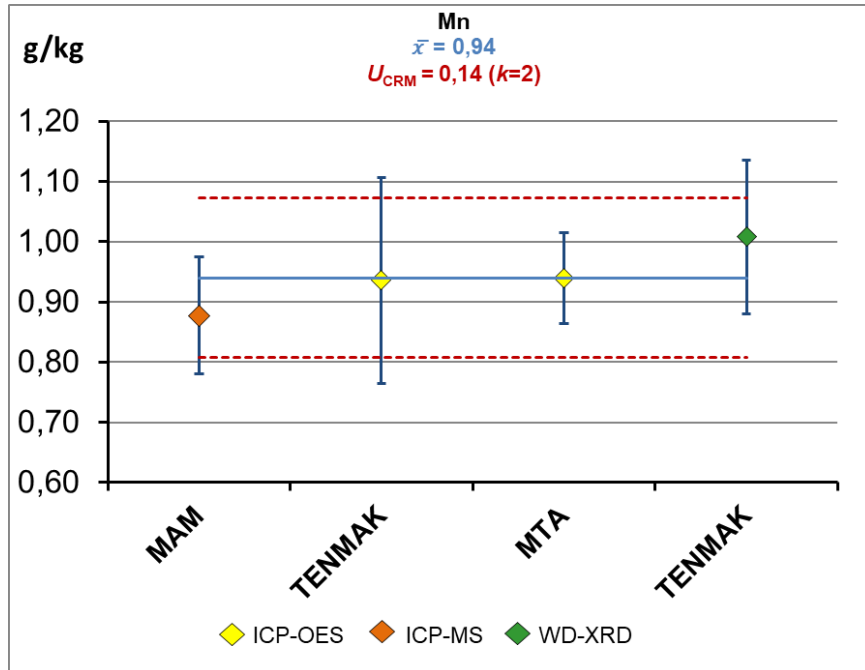
Şekil E6.9. Potasyum (K) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



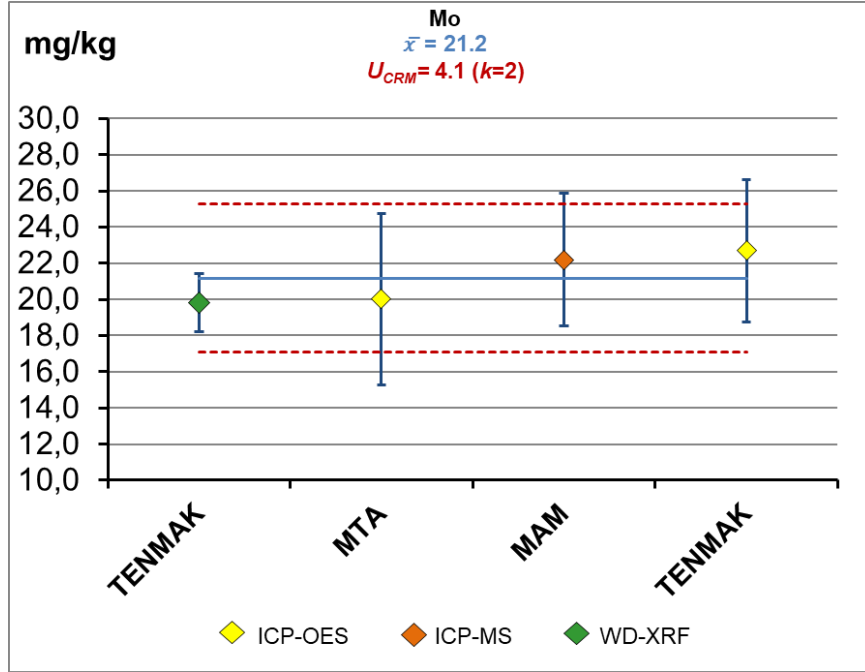
Şekil E6.10. Lityum (Li) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



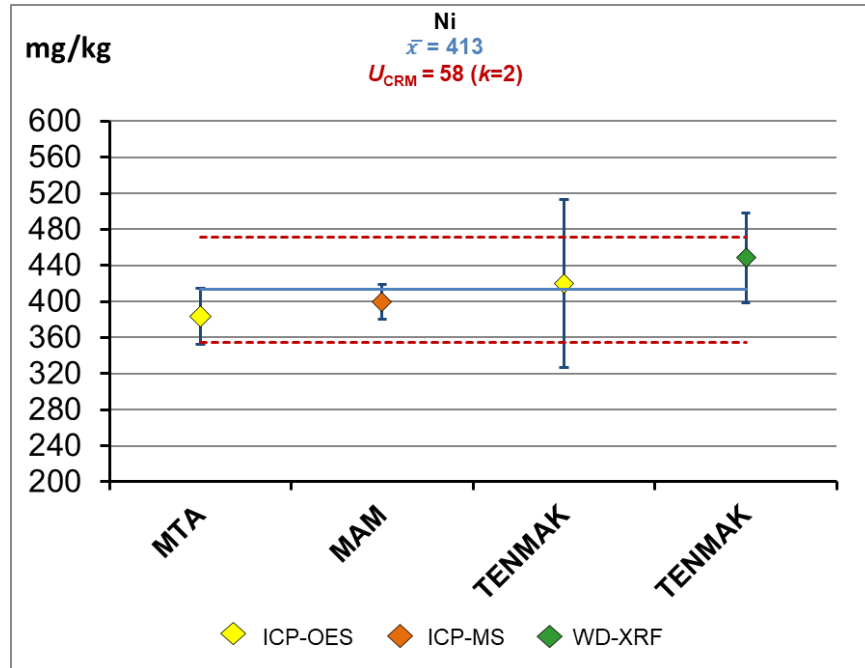
Şekil E6.11. Magnezyum (Mg) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



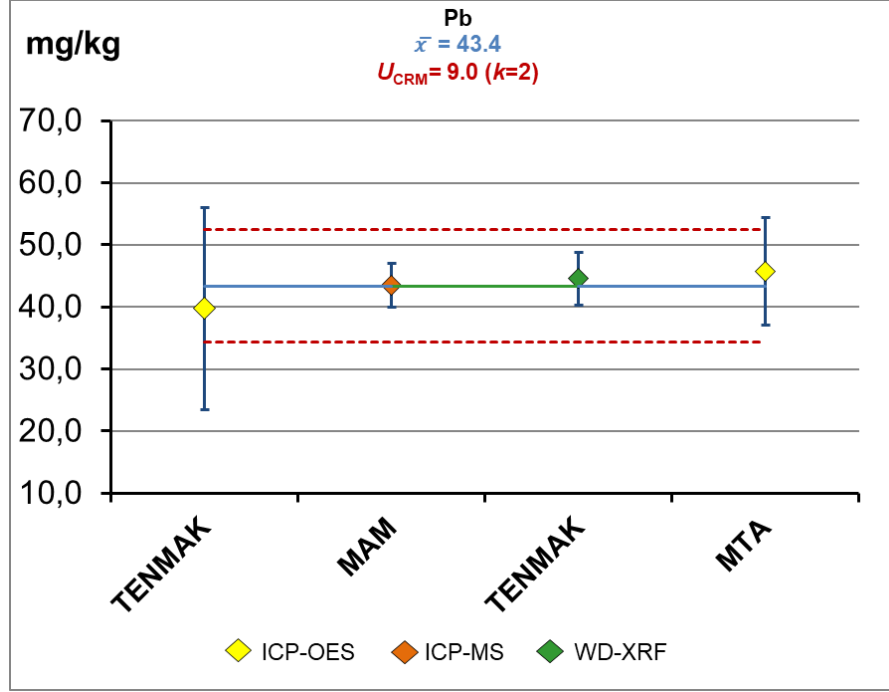
Şekil E6.12. Mangan (Mn) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



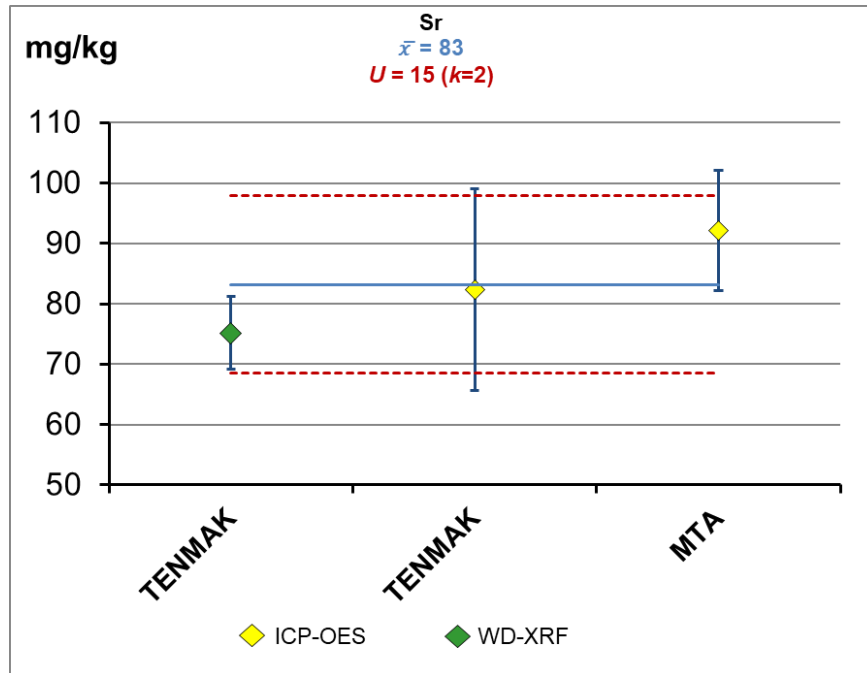
Şekil E6.13. Molibden (Mo) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



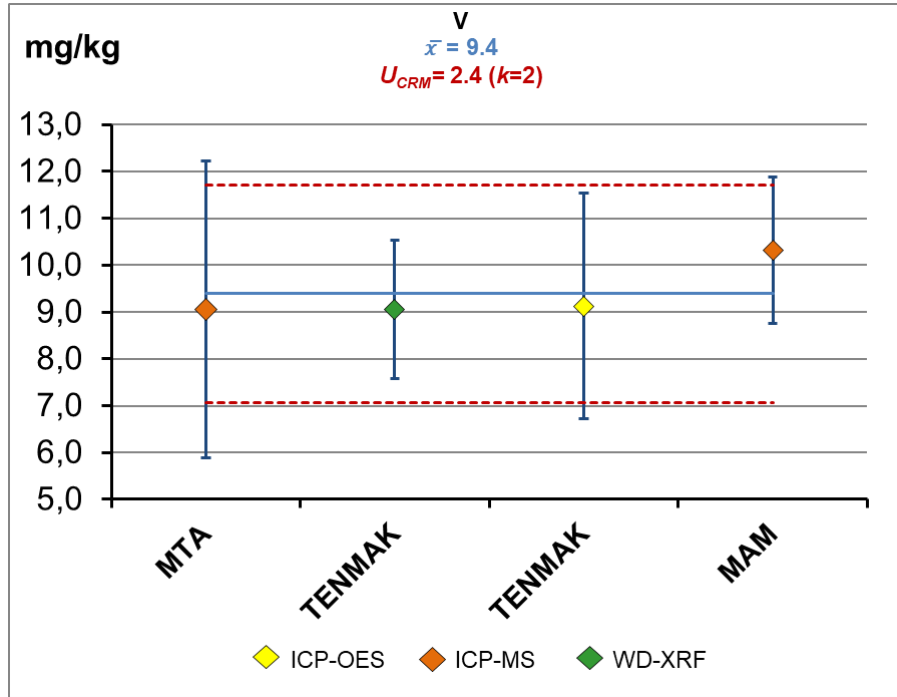
Şekil E6.14. Nikel (Ni) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



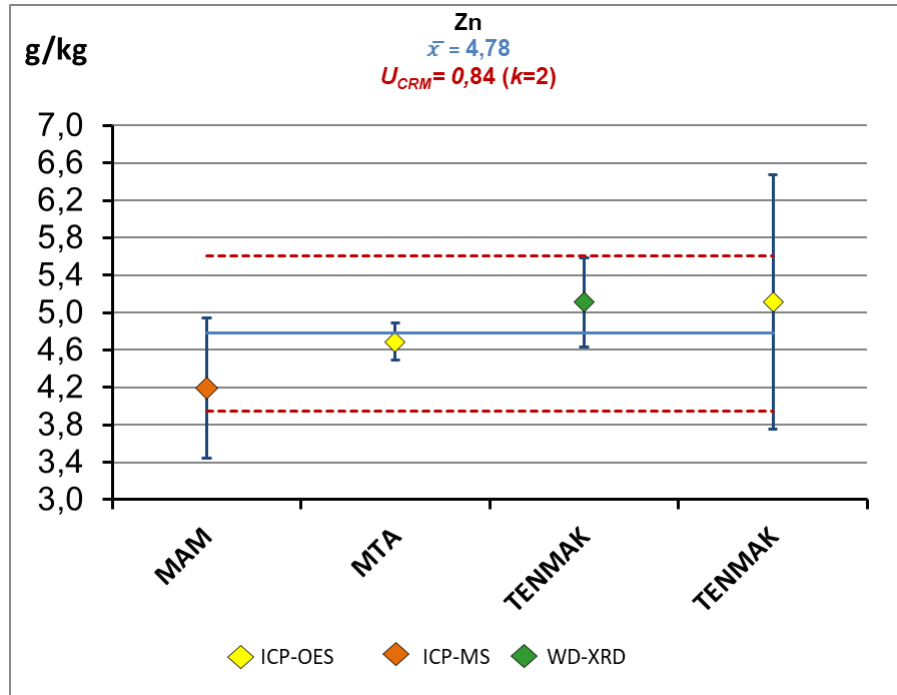
Şekil E6.15. Kurşun (Pb) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



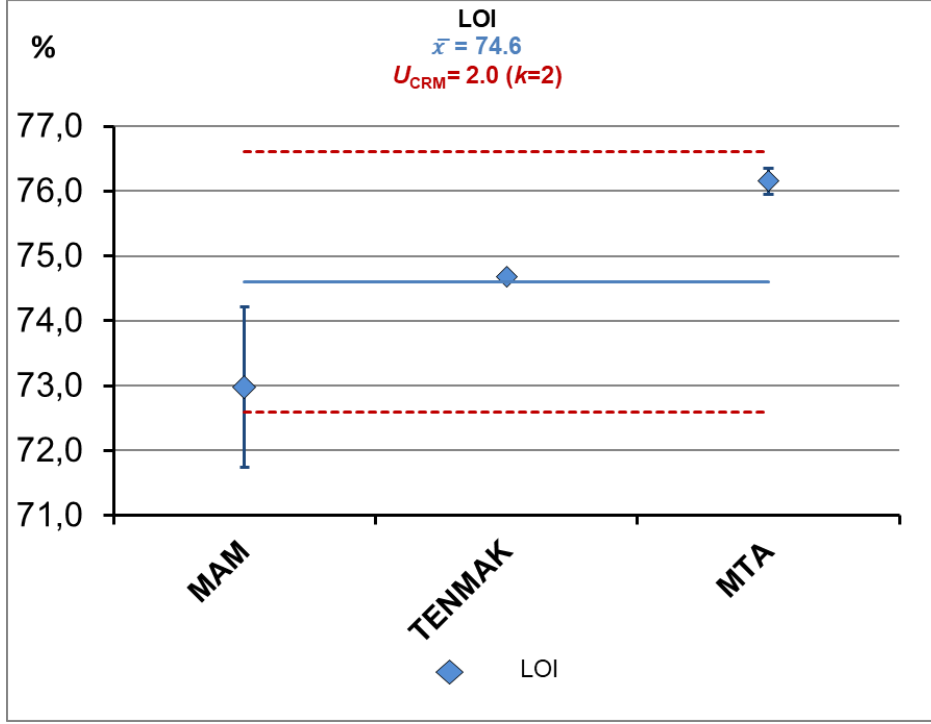
Şekil E6.16. Stronsiyum (Sr) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



Şekil E6.17 Vanadyum (V) Karakterizasyon Çalışması Grafiği



Şekil E6.18 Çinko (Zn) Karakterizasyon Çalışması Grafiği

**Şekil E6.19** Kızdırma Kaybı (LOI) Karakterizasyon Çalışması Grafiği