

Sertifikalı pH Tamponu  
UME CRM 1401  
UME CRM 1402  
UME CRM 1403

Raporu Hazırlayanlar

Emrah UYSAL  
Lokman LİV  
Dr. Alper İŞLEYEN  
Dr. Fehmi FİÇİCİOĞLU  
Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Tarih  
18/05/2016



Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ  
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

İçindekiler .....	2
Kısaltmalar .....	3
Özet.....	5
Giriş.....	6
Katılımcılar .....	7
Malzeme işleme.....	8
Homojenlik.....	8
Kararlılık .....	9
Karakterizasyon.....	12
Özellik Değerlerinin ve Belirsizliklerinin Atanması.....	12
İzlenebilirlik.....	13
Kullanım Talimatı.....	14
Teşekkür.....	14
Kaynaklar .....	14
Revizyon tarihçesi .....	15
Ek 1. Homojenlik Çalışmaları İçin Grafikler .....	16
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışmaları İçin Grafikler .....	18
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışmaları İçin Grafikler .....	21

**KISALTMALAR**

Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş Klorür
$\alpha$	Anlamlılık Seviyesi
ANOVA	Varyans Analizi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
NaCl	Sodyum Klorür
KCl	Potasyum Klorür
$k$	Kapsam Faktörü
$MS_{between}$	Üniteler Arası Karelerin Ortalaması (ANOVA)
$MS_{within}$	Ünite İçi Karelerin Ortalaması (ANOVA)
NIST	National Institute of Standards and Technology (Amerika Birleşik Devletleri)
$n$	Tekrar Sayısı
pH	Pouvoir Hydrogen
Pd	Paladyum
Pt	Platin
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Almanya)
RSD	Bağıl Standart Sapma
$s$	Standart Sapma
$S_{bb}$	Üniteler Arası Standart Sapma (ANOVA)
$S_{bb,rel}$	Üniteler Arası Bağıl Standart Sapma
SGT	Tek Grubbs Testi
SI	Uluslararası Birimler Sistemi
SRM	Sertifikalı Referans Malzeme
$S_w$	Ünite İçi Standart Sapma (ANOVA)
$S_{wb}$	Alt Örneklerin Tüm Üniteyi Temsil Etmesi Koşuluyla Yöntemin Ünite İçi Standart Sapması
$S_{wb,rel}$	Alt Örneklerin Tüm Üniteyi Temsil Etmesi Koşuluyla Yöntemin Ünite İçi Bağıl Standart Sapması
$\bar{t}$	Bütün zaman noktalarının ortalaması
$t_\alpha$	Çift Kuyruklu Kritik t değeri (t testi)
$t_i$	Her bir paralel için zaman noktası
TRaNS	Tabakalı Rastgele Numune Seçimi yazılımı

$u_{bb}$	Üniteler Arası Homojenliğe Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{bb,rel}$	Üniteler Arası Homojenliğe Bağlı Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{char}$	Karakterizasyona Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{char,rel}$	Karakterizasyona Bağlı Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{CRM}$	Sertifikalandırılan Değerin Standart Belirsizliği
$u_{CRM,rel}$	Sertifikalandırılan Değerin Bağlı Standart Belirsizliği
$U_{CRM}$	Sertifikalandırılan Değerin Genişletilmiş Belirsizliği
$U_{CRM,rel}$	Sertifikalandırılan Değerin Bağlı Genişletilmiş Belirsizliği
$u_{Its}$	Uzun Dönem Kararlılığa Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{Its,rel}$	Uzun Dönem Kararlılığa Bağlı Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{sts}$	Kısa Dönem Kararlılığa Bağlı Standart Belirsizlik
$u_{sts,rel}$	Kısa Dönem Kararlılığa Bağlı Bağlı Standart Belirsizlik
$v_{MSwithin}$	$MS_{within}$ Serbestlik Derecesi

Sayfa 5 / 22	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1401, 1402, 1403</b>
--------------	---	---

## ÖZET

pH ölçümü ve kontrolü hem endüstriyel süreçlerde hem kimya, tıp, gıda ve çevre gibi birçok alanda uygulanan araştırma çalışmalarında hem de bir ürünün yasal gerekliliklere uygunluğunun tespitinde büyük önem arz etmektedir.

Tüm bu ölçümlerde pH-metreler ya da pH ölçümü yapan sistemler kullanılmaktadır. Türkiye’de pH ölçümü yapan tüm devlet, özel ve üniversite laboratuvarlarının çalışmalarında kullanılan bu cihazların kalibrasyonları için pH tamponları kullanılmaktadır ve bu malzemeler yurtdışından temin edilmektedir. Bu nedenle pH tamponları için pH sertifikalı referans malzemelerin (SRM) üretimi planlanmıştır. pH ölçüm ve kalibrasyonları için sertifikalı referans çözeltilerin hazırlanması, pH ölçümlerinde izlenebilirliğin UME üzerinden sağlanması ve yurtdışı kaynaklardan temin edilen standart tampon çözeltilerinin tarafımızca üretilerek sertifikalandırılması kararlaştırılarak yukarıda belirtilen birçok alanda kullanılan pH ölçümleri için gerekli standart çözeltilerin yurt içinden temin edilmesiyle daha önce harcanan dövizin ülkemizde kalması hedeflenmiştir.

## GİRİŞ

pH ölçümleri için yaygın olarak kullanılan sertifikalı pH 4, 7 ve 10 tamponlarının üretilmesi ve sertifikalandırılması TÜBİTAK UME alt yapısı kullanılarak ISO Guide 34 [1] ve ISO Guide 35 [2] kılavuzlarındaki gereklilikler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Üretim öncesinde aşağıdaki çalışmaların yapılması planlanmıştır:

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

pH bir çözeltideki hidronyum iyonlarının aktifliğinin eksi logaritması olup, bir diğer ifade ile çözeltinin asitliğinin/bazılığının ifadesidir. pH'ın matematiksel ifadesi, Sorensen ve Lindstrom-Lang tarafından aşağıdaki eşitlikle verilmiştir. [3]

$$pH = - \log aH^+ = - \log mH^+ \gamma H^+$$

Burada  $aH^+$ ,  $H_3O^+$  iyonunun aktivitesi,  $mH^+$ , molalitesi ve  $\gamma H^+$  ise aktivite katsayısıdır.  $\gamma H^+$  seyreltik çözeltilerde ihmal edilebilir olduğundan pH eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Logaritmik ifade nedeniyle pH değeri 4 olan çözeltide pH değeri 5 olan çözeltilere göre 10 kat fazla hidronyum iyonu bulunmaktadır.

Bu değerlerin ölçümü ve kontrolü hem endüstriyel süreçler hem de birçok alanda uygulanan araştırma çalışmaları için önemlidir, örneğin biyokimya, gıda ve çevre konulu araştırmalarda, ayrıca bir ürünün yasal gerekliliklere uygunluğunun tespitinde, bir kimyasalın teknik şartnamesine uygunluğunun denetiminde önemlidir.

Tüm bu ölçümlerde iki bileşenli pH sistemi kullanılmaktadır, bunlar pH ölçüm elektrodu ve bir pH-metredir (yüksek empedansa sahip bir voltmetre). pH ölçüm elektrodu, bir cam elektrot ve bir referans elektrodu tek bir yapıda birleştiren kombine bir elektrottur. Bu elektrot içinde bulunduğu çözeltinin hidronyum derişimine bağlı olarak gerilimi değişen hidronyum iyonuna duyarlı bir cam küredir. Cam elektrottaki diyafram aracılığı ile referans elektrot da ölçüme dahil olmaktadır. Diyaframın iç tarafında referans elektrodun sıvısı dışında ise ölçümü yapılacak çözelti yer almaktadır. Ölçüm sırasında iki çözelti diyafram aracılığı ile temas ederek ölçümün gerçekleşmesini sağlar ve bu bölge sıvı bağlantısı olarak isimlendirilir. İki taraftaki sıvının farklı olması durumunda temas noktasında bir gerilim oluşur ve sıvı bağlantı potansiyeli olarak tanımlanır. Bu gerilimin değeri farklı çözeltiler için farklı olduğundan değeri tam olarak ölçülememektedir ve ölçüm belirsizliğinin değerini artırmaktadır.

Cam elektrodun kararlılığı kısa olduğundan sıklıkla kalibre edilmesi gerekmektedir. Kalibrasyonda kullanılan çözeltiler tampon çözelti olarak isimlendirilir. Belirli pH değerine (4, 7 ve 10) sahip olan bu çözeltiler düşük miktarlarda su, asit veya baz ilavelerinde pH değeri değişmeyen çözeltilerdir.

Sayfa 7 / 22	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1401, 1402, 1403</b>
--------------	---	---

Tampon çözeltiler yurt dışından temin edilmektedir. Bu kadar geniş bir alanda kullanılan bu ölçümler için sürekli döviz harcanmakta, ihtiyaç olduğunda temin süresi 4 ile 6 hafta, bazen 8 haftaya da çıkabilmektedir. Bunların yanı sıra izlenebilirlik konusunda da yurt dışına bağımlılığımız söz konusudur.

Verilen nedenlerle bu çözeltilerin yurt içi imkanlarla hazırlanıp sertifikalandırılması hedeflenmiştir. Bu hedefi gerçekleştirmek için işe öncelikle primer seviye pH ölçüm sisteminin kurulması ile başlanmıştır. Primer seviye ölçüm yöntemi, ölçüm sonucunu bir ölçüm referansına ihtiyaç olmadan veren yöntemdir.

Bu sistemde sıvı bağlantısı, dolayısı ile sıvı bağlantı potansiyeli, olmayan bir hücre kullanılmaktadır. Literatürde Harned Cell olarak isimlendirilen bu hücre iki elektrot ile çalışmaktadır. Ag/AgCl elektrodu çalışma elektrodu olarak ve standart hidrojen elektrodu da referans elektrot olarak sistemde kullanılmaktadır. Her iki elektrot sistemin ölçüm belirsizliğini düşürmek amacıyla laboratuvarında hazırlanmaktadır. Ag/AgCl elektrot burğu haline getirilen Pt (Platin) telin önce gümüş pasta ile kaplanması ve 400 °C'de yakılarak gümüşe indirgenmesi ile oluşan yüzeyin klorlanması ile hazırlanır. Standart hidrojen elektrodunun hazırlanması ise ölçülecek tamponun türüne göre değişmektedir. pH 7 (fosfat) ve pH 10 (karbonat) tamponları için standart hidrojen elektrodu 1 cm<sup>2</sup>'lik Pt levhanın Pt ile kaplanması ve hücrede üzerinden 1 atm basınçta hidrojen gazı geçirilmesi ile, pH 4 (ftalat) tamponu için ise standart hidrojen elektrodu 1 cm<sup>2</sup>'lik Pt levhanın paladyumla kaplanması ve hücrede üzerinden 1 atm basınçta hidrojen gazı geçirilmesi ile elde edilir. Bu elektrodun standart gerilimi literatürde, içinde bulunduğu çözeltiden ve sıcaklıktan bağımsız olarak 0 volt olarak kabul edilmiştir. Bundan hareketle Harned hücresinde Ag/AgCl elektrodu standart hidrojen referans elektrodu ile eşleştirildiğinde ölçülen hücre gerilimi doğrudan Ag/AgCl elektrodun standart gerilimi olarak kaydedilebilir. Örnek tampon çözeltisinin pH değeri iki aşamada belirlenmektedir. İlk aşamada kesin derişimi kulometrik titrasyonla belirlenen 0,01 molallik HCl çözeltisi varlığında ölçüm yapılarak Ag/AgCl elektrodun standart gerilimi belirlenir.

İkinci aşamada hücrelere, derişimleri 0,01, 0,03 ve 0,05 molal olacak şekilde artan miktarlarda NaCl (ya da KCl) içeren örnek tampon çözelti ile doldurulur ve sistem çalıştırıldığında önce asit fonksiyonu değeri belirlenir. Belirlenen asit fonksiyonu değeri Cl<sup>-</sup> derişimine karşı grafiğe konulduğunda, Cl<sup>-</sup> derişimi sıfıra giderken elde edilen eğrinin kayımı örnek çözeltinin asitlik fonksiyonu p<sub>a</sub><sup>0</sup> değerini verir. Asitlik fonksiyonu değerine Cl<sup>-</sup> aktiflik katsayısının logaritma değeri eklenerek pH değeri elde edilmiş olur.

Bu sertifikalı referans malzeme üretim projesi ile yukarıda verilen nedenlerle pH 4, 7 ve 10 değerinde tampon çözeltiler hazırlanıp, sertifikalandırılarak kullanıcıların hizmetine sunulması amaçlanmıştır.

## KATILIMCILAR

UME CRM 1401, UME CRM 1402 ve UME CRM 1403 kodlu sertifikalı referans malzemelerin üretimi TÜBİTAK UME tarafından gerçekleştirilmiştir.

## MALZEME İŞLEME

Belirlenen pH değerlerinde tampon çözeltilerin hazırlanması için gerekli kimyasal maddeler Tablo 1'de belirtilmiştir. Tampon çözelti hazırlanması için gerekli deiyonize su, TÜBİTAK UME'de mevcut su saflaştırma cihazlarından karşılanmıştır. Tampon çözeltilerin hazırlanması sırasında "IUPAC Recommendation 2002 Measurement of pH - Definition, Standards and Procedures" [4] dokümanından yararlanılmıştır. Bu doküman gereği ilgili kimyasal maddelerin 150 L deiyonize su ile homojenleştirme sistemini kullanmak suretiyle 8 saat karıştırma işlemi gerçekleştirilerek pH 4, 7 ve 10 değerindeki aday tampon çözeltiler (300'er ünite) hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler dolun sırasına göre etiketlenerek +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

**Tablo 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

pH Değeri	Kullanılan Kimyasal Maddeler
4	Potasyum Hidrojen Ftalat
7	Potasyum Dihidrojen Fosfat + Disodyum Hidrojen Fosfat
10	Sodyum Hidrojen Karbonat + Sodyum Karbonat

## HOMOJENLİK

Homojenlik testi çalışmaları için 10'ar adet ünite ayrılmıştır. Bu numunelerin seçilmesi, TRaNS programı kullanılarak 300 şişeyi temsil edecek şekilde rastgele yapılmıştır. Homojenlik analizleri sıcaklık ayarı ve sabitlemesi yapılabilen bir termostat ile birlikte kombine cam elektrot içeren bir pH-metre sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemin kalibrasyonu ve ara kontrolleri ise NIST ve PTB tarafından üretilen sertifikalı referans malzemelere izlenebilir Merck Certipur® 4,00, 7,00 ve 10,00 standart tampon çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları homojenlik için istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

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

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

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

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

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

$MS_{within}$  : ünite içi karelerinin ortalaması

$s_{bb}$  : üniteler arası homojenlik standart sapma değeri

$MS_{between}$  : üniteler arası karelerinin ortalaması

$n$  : Her ünite için ölçüm sayısı



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

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

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

Homojenlikten kaynaklanan belirsizlik değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Homojenlik değerlendirilmesinde kullanılan veriler grafikler halinde Ek 1'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Homojenlik çalışması sonuçları

SRM	$s_{wb,rel}$ (%)	$s_{bb,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}^*$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)
<b>UME CRM 1401</b>	0,096	0,145	0,046	0,145
<b>UME CRM 1402</b>	0,045	0,051	0,021	0,051
<b>UME CRM 1403</b>	0,022	0,058	0,011	0,058

## KARARLILIK

Kararlılık çalışmaları, sertifikalı referans malzemenin kullanıcıya gönderilmesi sırasında (kısa dönem kararlılık) meydana gelebilecek çevresel şartların ve depolama koşullarının (uzun dönem kararlılık) laboratuvarda benzer koşullar yaratılması ile gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testi ölçümleri, sıcaklık ayarı ve sabitlemesi yapılabilen bir termostat ile birlikte kombine cam elektrot içeren bir pH-metre sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemin kalibrasyonu ve ara kontrolleri ise NIST ve PTB tarafından üretilen sertifikalı referans malzemelere izlenebilir Merck Certipur® 4,00, 7,00 ve 10,00 standart tampon çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

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

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar 18 °C ve 50 °C, süreler ise 1, 2, 3 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Her 2 sıcaklıkta da test edilecek her bir zaman aralığı için UME CRM 1401, UME CRM 1402 ve UME CRM 1403 için 2'şer ünite test kabinlerine konmuştur. Kararlılık testinde referans nokta için ise 2'şer ünite örnek ayrılmış olup bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda 2 test sıcaklığından 2'şer ünite referans sıcaklığa aktarılmıştır. Dört haftalık test süresi tamamlandığında referans sıcaklığa aktarılan bütün üniteler, referans olarak kullanılacak ünitelerle birlikte aynı zamanda analiz edilmiştir.

Uzun dönem kararlılık çalışmaları için test örnekleri, 18 °C'de 3, 6, 9 ay süre ile bekletilmiştir. Her bir sürenin bitiminde örnekler +4 °C'ye aktarılmış, 9 ayın sonunda ise bu ünitelerin ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

### Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları:

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

Her bir noktadaki değerler, Grubbs testi uygulanarak %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde aykırı değerler açısından incelenmiştir. Her bir zaman noktası için hesaplanan pH değerlerinin zamana karşı grafiği çizilmiş ve zamana karşı pH değerlerinde herhangi anlamlı bir değişim olup olmadığının belirlenmesi için değişkenler arasındaki ilişki analiz edilmiştir (regression analysis). Hesaplanan eğimler, anlamlılık açısından *t*-test kullanılarak test edilmiştir. Burada  $\alpha = 0,05$  (% 95 güvenilirlik seviyesi) anlamlılık derecesi için çift kuyruklu kritik *t* değeri olarak  $t_{\alpha,df}$  kullanılmıştır. İlgili grafikler Ek 2'de verilmiştir.

Test zamanına karşı çizilen pH verilerinden aralarındaki uyumun varlığına ilişkin değerlendirme için uyum çizgisi çizilmiştir. Çizilen eğim çizgileri için uygulanan *t*-test sonucunda, hiçbir eğimin sıfırdan farklı olmadığı tespit edilmiştir. 18 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen kısa dönem kararlılık çalışmalarının veri değerlendirme sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

**Tablo 3.** Kısa dönem kararlılık testleri sonuçları

Parametre		UME CRM 1401	UME CRM 1402	UME CRM 1403
<b>Grafiğin eğimi %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?</b>	18 °C	Hayır	Hayır	Hayır
	50 °C	Hayır	Hayır	Hayır
<b>Aykırı Değer*</b>		-	-	-

\* SGT: Tek Grubbs Testi

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

**Tablo 4.** Kısa Dönem Kararlılık Belirsizlik Değerleri

Kısa Dönem Kararlılık Belirsizlik Değerleri		UME CRM 1401	UME CRM 1402	UME CRM 1403
$u_{sts,rel}$ (%)	18 °C	0,053	0,020	0,007
	50 °C	0,055	0,019	0,008

#### Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları:

Üretilen SRM'nin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenir. Bu ölçümler, 3, 6 ve 9 ay süre ile UME CRM 1401, UME CRM 1402 ve UME CRM 1403 için 2'şer adet (1 asil, 1 yedek, toplamda 18 adet) ünite 18 °C'de tutulmuş ve belirlenen süre sonunda pH tayini yapılmıştır.

Bulunan değerler zamana karşı çizilmiş ve aralarındaki uyum belirlenmiştir. Üretilen malzemenin raf ömrünün de belirlenmesine de dahil edilecek olan uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik değeri,  $u_{lts}$ , şu şekilde hesaplanır:

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

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

$t$  : 18 °C'de önerilen raf ömrü

Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan ve atanmış değer belirsizliğine katkısı,  $u_{lts}$  18 °C'de 12 ay için hesaplanmıştır. Bu, sertifika değerinin belirsizlik bütçesine katkı yapan 4 parametreden biridir. Sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir. Grafikler Ek 3'te verilmiştir.

**Tablo 5.** 12 ay raf ömrü için uzun dönem kararlılık testi sonuçları

SRM	UME CRM 1401	UME CRM 1402	UME CRM 1403
18 °C'de zamana karşı hesaplanan derişim değerleri ile çizilen grafiğın eğimi anlamlı derecede sıfırdan farklı mı? *	Hayır	Hayır	Hayır
18 °C'de 12 aylık raf ömrü için $u_{lts,rel}$ (%)	0	0,066	0,033

\* Veriler %95 güvenilirlik seviyesinde değerlendirilmiştir.

UME CRM 1401 için kararlılık çalışmasında malzemenin kararlı olmadığına dair hiçbir bulgu bulunamamıştır. Hesaplamalarda kararlılığın belirsizliğe katkısı sıfır olarak alınmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre malzemenin depolama sıcaklığı 18 °C olarak belirlenmiştir. Buna ek olarak belirlenen raf ömrünün sonrasındaki kararlılığı güvence altına almak için düzenli

sertifikalandırma sonrası izleme ölçümleri yapılarak belli dönemlerde tekrar değerlendirmeler yapılacaktır.

## KARAKTERİZASYON

ISO Guide 34 rehberine göre karakterizasyon ve değer atama çeşitli yollardan yapılabilir. Bu çalışmada bu yaklaşımlardan tek bir laboratuvar ve birincil metot kullanımı yaklaşımı seçilmiştir. Malzemelerin karakterizasyonu primer metot olan Primer Seviye pH Ölçüm Sistemi ile yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmasından kaynaklanan belirsizlik,  $u_{char}$  sertifika değerini hesaplariken dikkate alınmıştır. Karakterizasyon belirsizliği,  $u_{char}$ , primer seviye pH ölçüm yöntemi kullanılarak her bir SRM için 2 farklı sıcaklıkta her bir sıcaklık için 3 ünitenin 3 farklı günde gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarından elde edilen verilerden hesaplanmıştır.

## ÖZELLİK DEĞERLERİNİN ve BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

Sertifika değerleri üzerindeki belirsizlik karakterizasyon çalışmasından gelen belirsizliği ( $u_{char}$ ), homojenlikten gelen belirsizliği ( $u_{bb}$ ), kısa dönem kararlılıktan gelen belirsizliği ( $u_{sts}$ ) ve uzun dönem kararlılıktan gelen belirsizliği ( $u_{lts}$ ) içermektedir.

Bu farklı parametrelerin CRM belirsizliğine yansıtılması aşağıda verilen formül kullanarak yapılmıştır:

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

Sertifika değeri üzerindeki genişletilmiş belirsizlik değeri yaklaşık olarak % 95 güvenilirlik aralığını temsil eden kapsam faktörü,  $k=2$  temel alınarak hesaplanmıştır. Sertifika değerleri ve belirsizlikleri Tablo 6 ve Tablo 7'de, her bir parametrenin sertifika değeri üzerindeki belirsizliğe yapmış olduğu yüzde katkısı ise Tablo 8 ve Tablo 9'da verilmiştir.

**Tablo 6.** 20 °C için sertifika değerleri ve belirsizlikleri

SRM	pH	$U_{CRM}$	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)	$U_{CRM,rel}$ (%)
UME CRM 1401	4,034	0,014	0,145	0,055	0	0,066	0,337
UME CRM 1402	7,051	0,014	0,051	0,019	0,066	0,035	0,185
UME CRM 1403	10,021	0,015	0,058	0,008	0,033	0,024	0,143

**Tablo 7.** 25 °C için sertifika değerleri ve belirsizlikleri

SRM	pH	$U_{CRM}$	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)	$U_{CRM,rel}$ (%)
UME CRM 1401	4,041	0,014	0,145	0,055	0	0,064	0,335
UME CRM 1402	7,043	0,014	0,051	0,019	0,066	0,036	0,185
UME CRM 1403	9,991	0,015	0,058	0,008	0,033	0,026	0,144

**Tablo 8.** 20 °C için  $U_{CRM}$  değerini oluşturan her bir parametrenin değere yüzde katkısı

SRM	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)
UME CRM 1401	54,4	20,6	0	24,9
UME CRM 1402	29,8	11,1	38,5	20,7
UME CRM 1403	47,3	6,5	26,9	19,3

**Tablo 9.** 25 °C için  $U_{CRM}$  değerini oluşturan her bir parametrenin değere yüzde katkısı

SRM	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)
UME CRM 1401	55,0	20,9	0	24,1
UME CRM 1402	29,7	11,1	38,5	20,7
UME CRM 1403	46,5	6,4	26,5	20,6

## İZLENEBİLİRLİK

Üretilen sertifikalı referans malzemelerin atanmış değerlerinin metrolojik izlenebilirliği primer seviye pH ölçüm sistemi yöntemi kullanılarak sağlanmıştır. Bu yöntemle yapılan karakterizasyon çalışmalarında kullanılan tüm çözeltiler gravimetrik olarak hazırlanmıştır. Tartım işlemlerinde kullanılan terazilerin kontrolü her kullanım öncesinde TÜBİTAK UME'ye izlenebilir uygun kütle seti ağırlıkları ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ölçümleri, kalibrasyonu TÜBİTAK UME yapımı PT-100 sensör ile ( $\pm 0,03$  °C belirsizlikle) ölçülmüş ve sürekli izlenmiştir. Karakterizasyon ölçümlerine ait ölçüm belirsizliği hesaplamaları, primer seviye pH ölçüm yöntemi ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

Sayfa 14 / 22	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1401, 1402, 1403</b>
---------------	---	---

## KULLANIM TALİMATI

### **Saklama Koşulları**

Malzeme (+18 ± 5) °C'de saklanmalıdır. Ünite açılmadan önce ünitenin üst kısmında yoğunlaşma ile oluşabilecek etkileri ortadan kaldırmak için çalkalanmalıdır. Analiz esnasında elektrot ya da herhangi bir madde şişenin içerisinde daldırılmamalıdır. Şişelerin kapakları açık bırakılmamalıdır. Analiz, kullanılacak miktar şişeden alınıp temiz bir kap ya da beher gibi başka bir malzemeye aktararak gerçekleştirilmelidir. Referans malzemenin -özellikle kapakları açılmış olan- müşteriye ait tesislerde uygun olmayan koşullar altında depolanmaları sırasında meydana gelen değişikliklerden TÜBİTAK UME sorumlu tutulamaz.

### **En Az Örnek Alım Miktarı**

Ölçümlerde kullanılması gereken en az örnek miktarı, ölçümde kullanılacak pH elektrodunun tuz köprüsünün çözelti içerisine tamamen girmesine yetecek şekilde olmalıdır. Bu miktar elektrot tipine göre değişebilmekle birlikte yaklaşık 25 mL'dir.

### **Güvenlik Uyarıları**

Normal laboratuvar önlemleri uygulanır. Malzemelerin mevcut olan güvenlik kurallarına göre kullanımı ve atılması önemle tavsiye edilir. Lütfen kullanımdan önce Malzeme Güvenlik Bilgi Formu'na bakınız.

## TEŞEKKÜR

Proje sürecinin tüm aşamalarında verdikleri destekten dolayı Doç. Dr. Nilgün TOKMAN'a, homojenleştirme aşamasındaki yardımlarından dolayı Zehra ÇAKILBAHÇE'ye teşekkür ederiz.

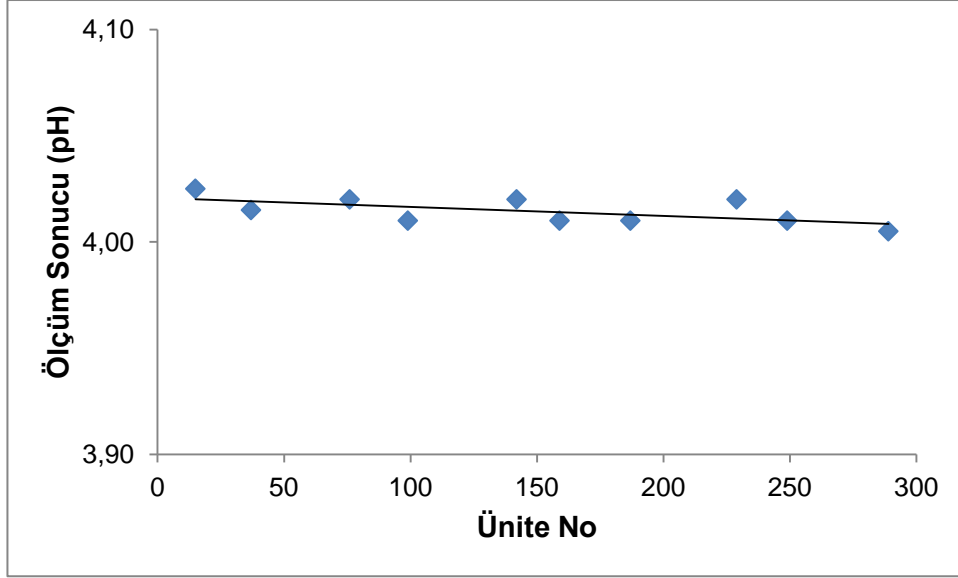
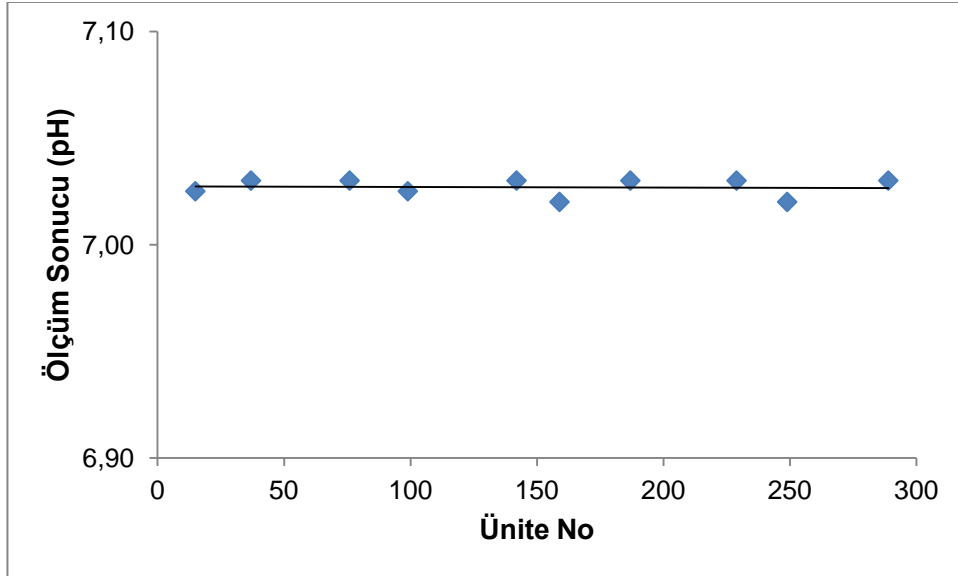
## KAYNAKLAR

- [1] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, ISO, Geneva (2009).
- [2] ISO Guide 35, Reference materials – General and statistical principles for certification, ISO, Geneva (2006).
- [3] S.P. Sørensen and K. Lindstrøm-Lang, Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg, 15 (1924).
- [4] Measurement of pH, Definition, Standards and Procedures, IUPAC Recommendations Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200 (2002).

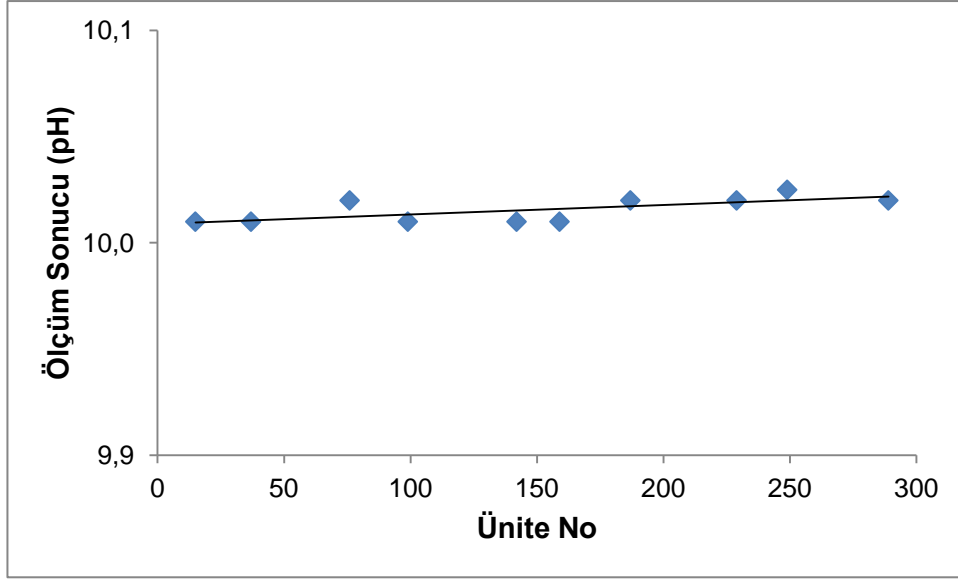
Sayfa 15 / 22	<b>TÜBİTAK</b> <b>ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ</b>	<b>UME CRM</b> <b>1401, 1402, 1403</b>
---------------	---	---

#### REVİZYON TARİHÇESİ

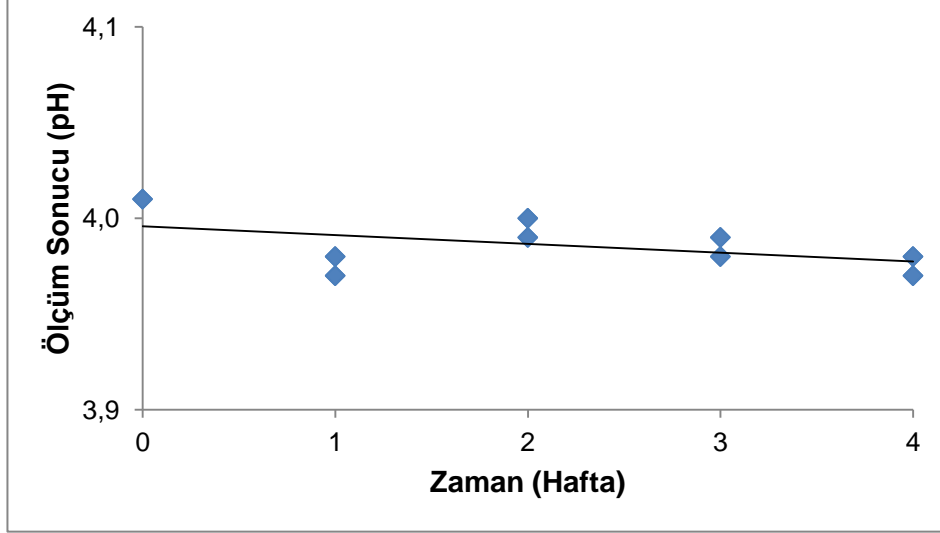
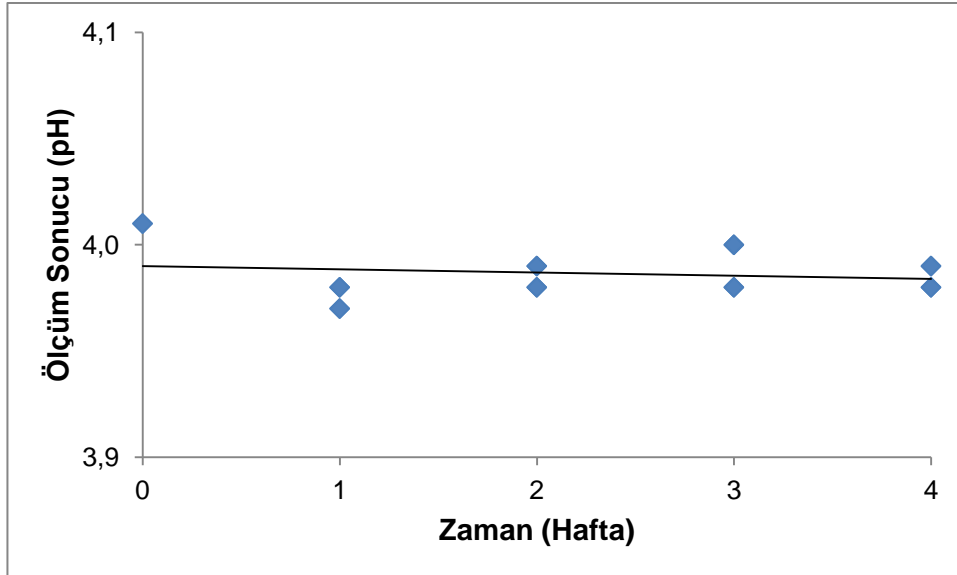
Tarih	Açıklama
11.12.2015	İlk yayın.
18.05.2016	Belirsizlik değeri düzeltilmesi yapılarak sertifika raporu güncellendi.

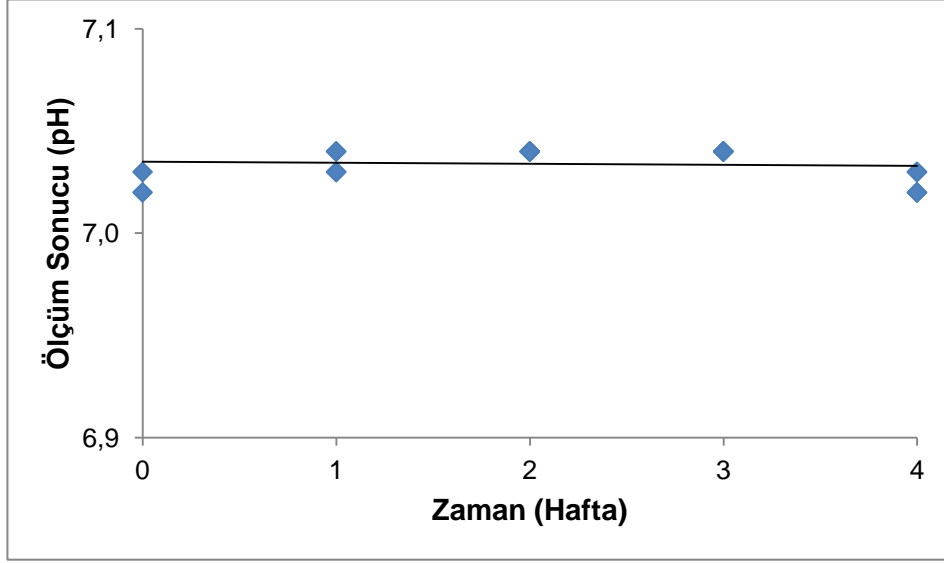
**Ek 1. Homojenlik Çalışmaları için Grafikler****Şekil 1. UME CRM 1401 Homojenlik****Şekil 2. UME CRM 1402 Homojenlik**



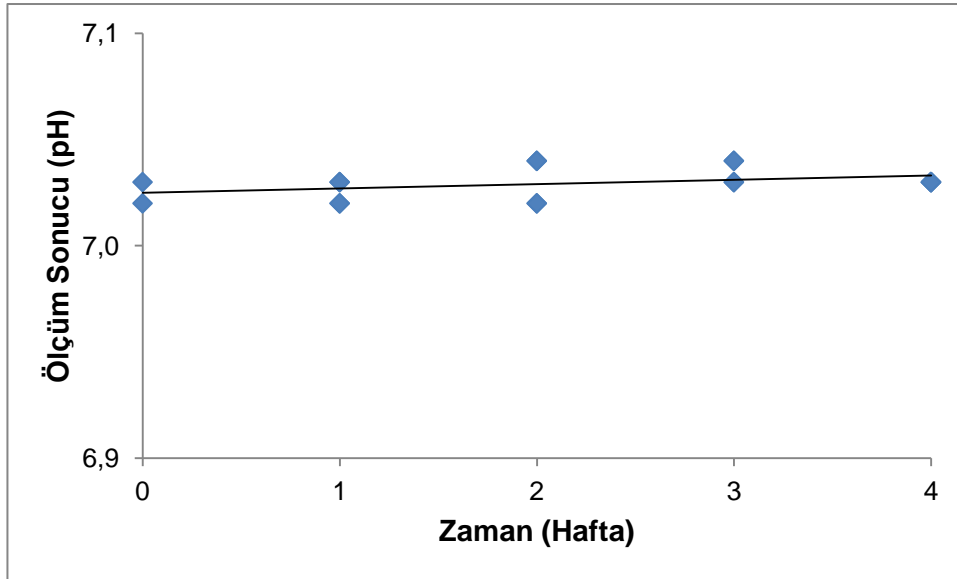


**Şekil 3.** UME CRM 1403 Homojenlik

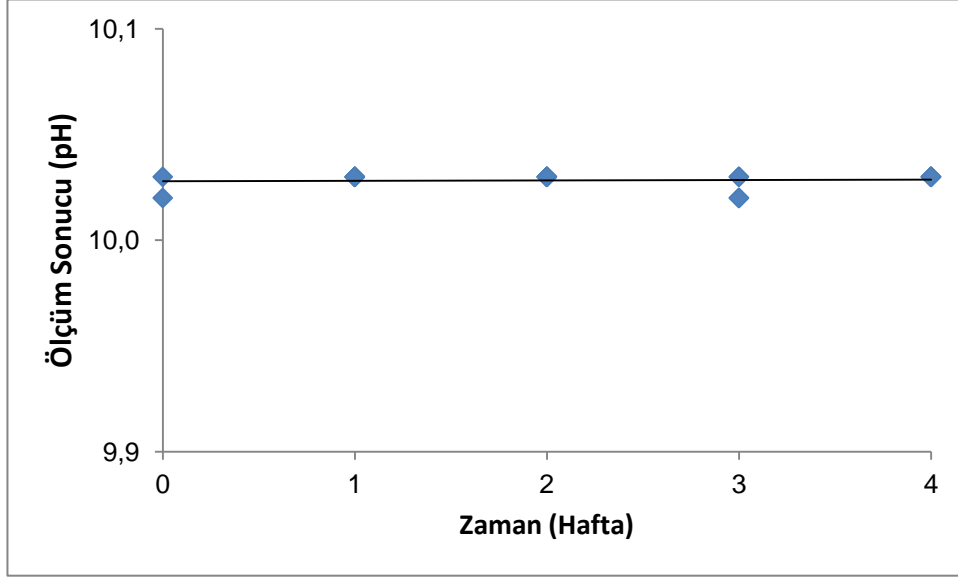
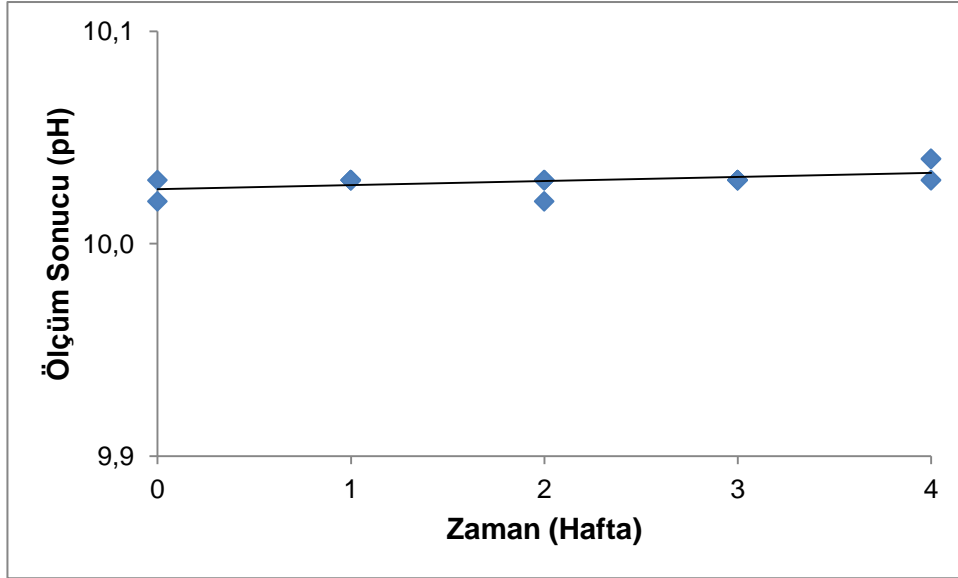
**Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler****Şekil 4.** UME CRM 1401 18 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı**Şekil 5.** UME CRM 1401 50 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı

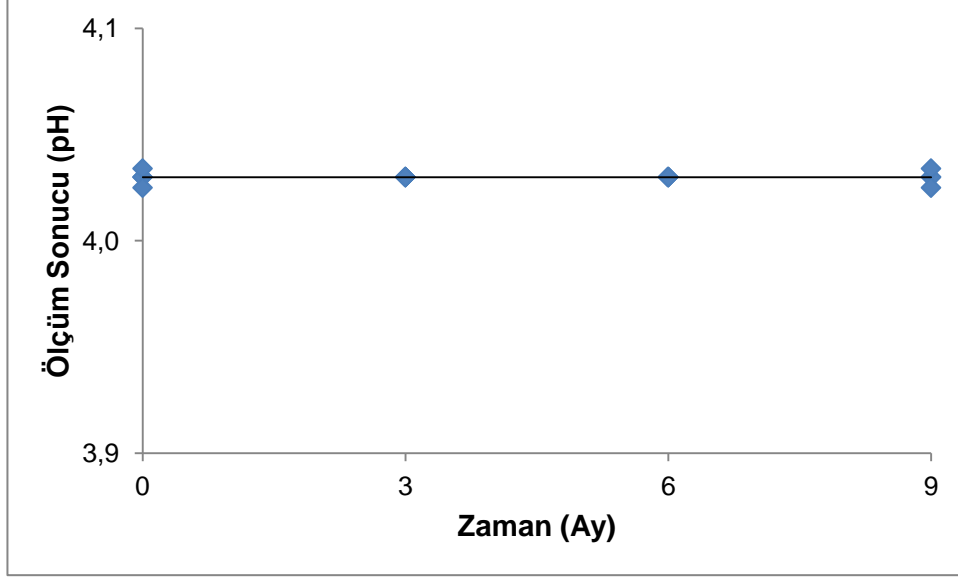
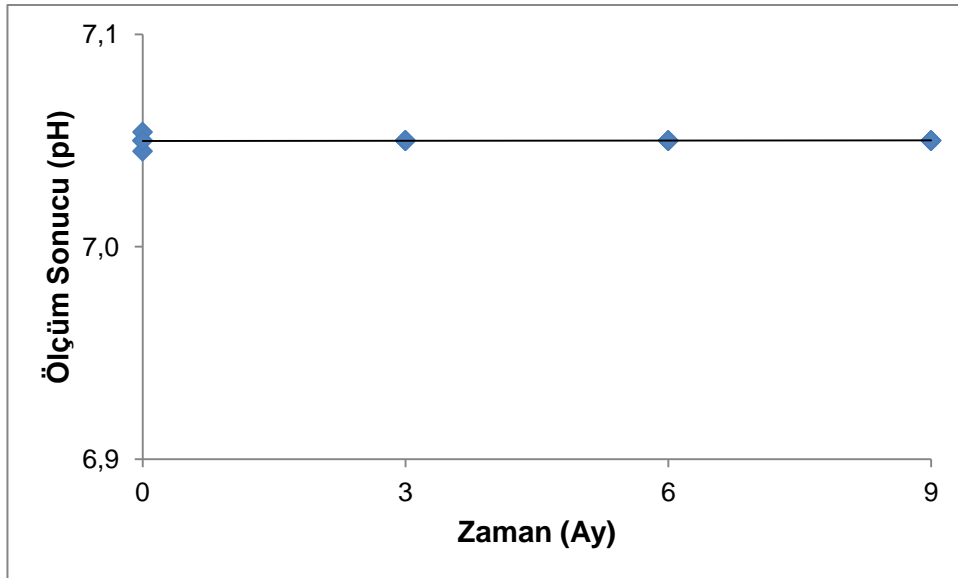


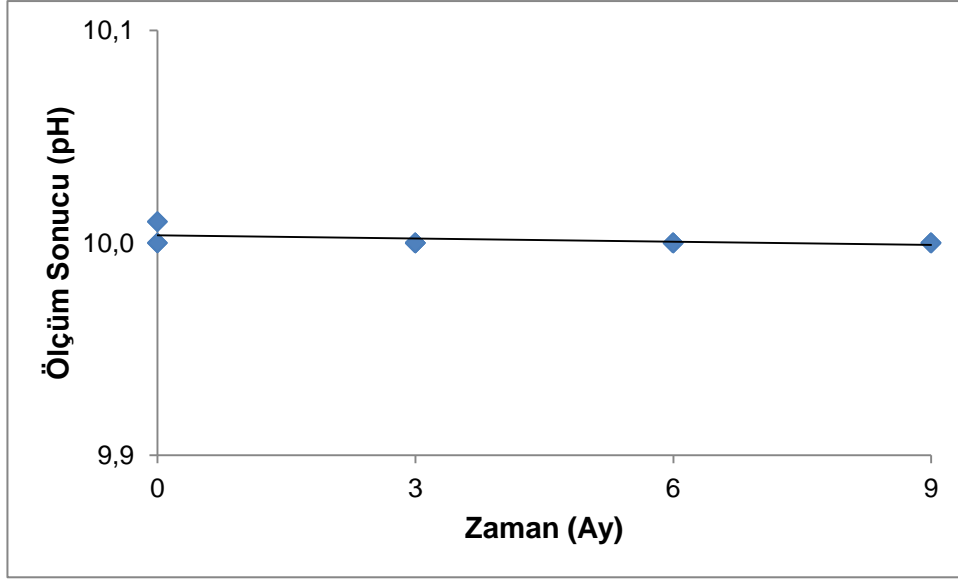
Şekil 6. UME CRM 1402 18 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı



Şekil 7. UME CRM 1402 50 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı

**Şekil 8.** UME CRM 1403 18 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı**Şekil 9.** UME CRM 1403 50 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı

**Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler****Şekil 10. UME CRM 1401 18 °C'de Uzun Dönem Kararlılığı****Şekil 11. UME CRM 1402 18 °C'de Uzun Dönem Kararlılığı**



**Şekil 12.** UME CRM 1403 18 °C'de Uzun Dönem Kararlılığı