

Sertifikalı Elektrolitik İletkenlik Referans Çözeltileri
UME CRM 1404-1
UME CRM 1404-2

Dr. Lokman LİV

Emrah UYSAL

Gökhan AKTAŞ

Tarih
20.10.2020



Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	2
KISALTMALAR.....	3
ÖZET.....	4
GİRİŞ.....	4
KATILIMCILAR.....	6
MALZEME İŞLEME.....	6
HOMOJENLİK.....	6
KARARLILIK.....	7
KARAKTERİZASYON.....	10
ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI.....	10
UYUMLULUK (COMMUTABILITY).....	11
İZLENEBİLİRLİK.....	11
KULLANIM TALİMATI.....	11
KAYNAKLAR.....	12
REVİZYON TARİHÇESİ.....	12
Ek 1. Homojenlik Çalışması Grafikleri.....	13
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri.....	14
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Grafikleri.....	16
EK 4. Karakterizasyon Verileri.....	17

KISALTMALAR

ANOVA	Varyans Analizi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
μ S	Mikro Siemens
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)
PTB	The 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_a	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 Bağıl Standart Belirsizlik
U_{char}	Karakterizasyona Bağlı Standart Belirsizlik
$U_{char,rel}$	Karakterizasyona Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
U_{lts}	Uzun Dönem Kararlılığa Bağlı Standart Belirsizlik
$U_{lts,rel}$	Uzun Dönem Kararlılığa Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
U_{sts}	Kısa Dönem Kararlılığa Bağlı Standart Belirsizlik
$U_{sts,rel}$	Kısa Dönem Kararlılığa Bağlı Bağıl Standart Belirsizlik
U_{CRM}	Sertifikalandırılan Değerin Genişletilmiş Belirsizliği
$U_{CRM,rel}$	Sertifikalandırılan Değerin Bağıl Genişletilmiş Belirsizliği
$V_{MS_{within}}$	MS_{within} Serbestlik Derecesi

Sayfa 4 / 17	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1404-1 1404-2
--------------	---	--

ÖZET

İletkenlik katı, sıvı veya gaz halindeki maddenin elektrik akımını iletebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Çözeltilerde iletkenlik pozitif veya negatif yüklü iyonlarla sağlanır ve bu iletkenlik türü elektrolitik iletkenlik olarak isimlendirilir. Elektrolitik iletkenlik ölçümleri ve kontrolü hem endüstriyel süreçlerde kimya, tıp, gıda ve çevre gibi alanlarda uygulanan araştırma çalışmalarında hem de bir ürünün yasal gerekliliklere uygunluğunun tespitinde büyük önem arz etmektedir. Tüm bu ölçümlerde iletkenlik ölçümü yapan cihazlar kullanılmaktadır. Türkiye’de iletkenlik ölçümü yapan tüm devlet, özel ve üniversite laboratuvarlarının çalışmalarında kullanılan bu cihazların kalibrasyonları için sertifikalı referans iletkenlik çözeltileri (SRM) kullanılmaktadır ve bu malzemeler yurtdışından temin edilmektedir. Bu nedenle bu çözeltilerin ülke içerisinde üretimi ve sertifikalandırılması planlanmıştır. Bu yolla yurtdışı kaynaklardan temin edilen referans çözeltilerin yurt içinden temin edilmesiyle önceki yıllarda harcanan dövizin ülkemizde kalması hedeflenmiştir.

GİRİŞ

Elektrolitik iletkenlik çözeltinin elektrik akımını iletebilme yeteneğinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. İletkenliğin büyüklüğü çözeltideki iyonların doğasına (yük, boyut, mobilite vb.) ve çözgenin doğasına (viskozite, dielektrik sabiti vb.) bağlıdır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar iletkenliğe katkıda bulunduğu için iletkenlik ölçümleri maddeye özgü değildir. Bu nedenle elektrolitik iletkenlik ölçümleri nitel bir bilgi vermez.

Bir iletkenlik hücresinde direncin ölçümünün yardımıyla iletkenlik belirlenir. Direnç ise elektrotlar arasındaki etken mesafenin etken kesit alanına oranıyla orantılı olarak değişmektedir.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

Özdirenç, ρ , kullanılan çözelti için bir sabittir. İletkenlik de özdirencin tersi olarak ifade edilir.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (2)$$

Elektrolitik iletkenlik ölçerlerin kalibrasyonlarında hücre sabiti, K_{cell} , belirlenir.

$$K_{cell} = \frac{l}{A} \quad (3)$$

Elektrolitik iletkenliğin kullanışlı bir tanımlaması için (1)-(3) eşitliklerini dikkate alınırsa

$$K = \frac{K_{cell}}{R} \quad (4)$$

Sayfa 5 / 17	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1404-1 1404-2
--------------	---	--

eşitliği elde edilir. İletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı aşağıdaki gibi verilir:

$$K = \frac{\frac{K_{cell}}{R}}{1+0,0195(T-T_{ref})} \quad (5)$$

Burada;

T : Ölçülen sıcaklık

T_{ref} : Referans sıcaklık değeridir (20 °C, 25 °C gibi).

Yukarıdaki eşitliklere göre örnek çözeltinin iletkenliği, hücre sabiti bilinen bir hücre içinde ilgili çözeltinin direncinin ölçümü ile tayin edilmektedir.

Birincil seviye elektrolitik iletkenlik ölçümlerinde, iletkenliği ölçülmek istenen çözelti ile doldurulan Jones hücresi, AC akım salınımı yapan bir LCR metreye bağlanır ve 25,000 °C sıcaklığa ayarlı yüksek kesinlikte (sıcaklık kararlılığı $\leq 0,004$ °C) sıcaklık ölçümü yapan su banyosuna daldırılır. Banyodaki sıcaklığın ölçümü ise banyoya daldırılan bir PT-100 SRT probu yardımıyla gerçekleştirilir. İletkenlik hücresinde merkez tüp varken ve yokken 1-8 kHz aralığında direnç ölçümleri yapılır ve bunların farkı alınarak hücre sabitinin de bilindiği eşitlik (4)'te yerine konular ve iletkenlik değeri hesaplanır. Burada hücre sabitinin hesaplanmasında elektrotlar arası etken mesafe yerine merkez tüp kalınlığı, etken kesit alanı yerine de merkez tüpün orta kısmının alanı kullanılır. Ayrıca SRT probunun ölçtüğü sıcaklığın 25 °C değerinden saptığı durumlarda eşitlik (5) yardımıyla sıcaklık düzeltmesi de uygulanır.

Çalışma seviyesi elektrolitik iletkenlik ölçümlerinde ise bir iletkenlik ölçüm cihazı ve buna bağlı iletkenlik probu kullanılmaktadır. Öncelikle ölçümü yapılacak çözeltiye uygun hücre sabitine sahip probun kalibrasyonu, buna uygun sertifikalı iletkenlik çözeltisi ile uygun sıcaklıkta gerçekleştirilir. Elde edilen hücre sabitinin üreticinin belirttiği tolerans limitleri arasında olmasına dikkat edilir, aksi halde probun değiştirilmesi gerekir. Bu aşamadan sonra örnek ölçümüne geçilebilir. Bütün bunlar genelde 25 °C'da uygulanır [1-2].

Yukarıda belirtilen elektrolitik iletkenlik ölçen problemlerin kalibrasyonları için gerekli sertifikalı referans çözeltiler yurt dışından tedarik edilmekte ve yüklü miktarlarda döviz harcanmaktadır. Ayrıca tedarik süreleri de 6-8 haftayı bulabilmektedir. Bu ve bunun gibi nedenlerden dolayı öncelikle bu çözeltilerin karakterizasyonu ve sertifikalandırılması için gerekli olan birincil seviye elektrolitik iletkenlik sisteminin kurulumu TÜBİTAK UME'de gerçekleştirilmiş ve ardından yerel imkanlarla bu çözeltilerin üretimi ve sertifikalandırılması hedeflenmiştir.

Sayfa 6 / 17	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1404-1 1404-2
--------------	---	--

KATILIMCILAR

UME CRM 1404-1 ve UME CRM 1404-2 kodlu sertifikalı malzemelerin üretiminde görev alan kurum ve iş tanımları ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

İş Tanımı	Laboratuvar / Organizasyon
Proje Yönetimi ve Veri Değerlendirmesi	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) TÜBİTAK Gebze Yerleşkesi, Barış Mahallesi Dr. Zeki Acar Cad. No.1, 41470, Gebze, Kocaeli, Türkiye
Malzeme İşleme	
Homojenlik Çalışması	
Kararlılık Çalışmaları	
Karakterizasyon Çalışması	

MALZEME İŞLEME

Belirlenen elektrolitik iletkenlik değerlerinde sertifikalı referans çözeltilerin hazırlanmasında potasyum klorür, çözücü olarak da ultra saf su kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında "Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity" (NIST Special Publication 260-142, 2004) dokümanından yararlanılmıştır [3]. Bu doküman gereği yaklaşık 160 kg ultra saf su içerisine düşük seviye için 0,01 m KCl, yüksek seviye için ise 0,1 m KCl olacak şekilde eklemeye yapılarak ve IKA Ultra Turrax cihazı kullanılarak dakikada 300 devir ile 8 saat boyunca karıştırma işlemi sonucunda 300'er ünite (500 mL'lik şişelerde) homojenize edilmiş çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler dolum sırasına göre etiketlenerek +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

HOMOJENLİK

Çözeltiler hazırlandıktan sonra, amaçlanan elektrolitik iletkenlik değerinin elde edilip edilmediğinin kontrolü iletkenlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. 300'er adet şişeden bir kısmı (yaklaşık 100 adet) karakterizasyon, kısa dönem kararlılık (KDK), uzun dönem kararlılık (UDK), ve homojenlik testi işlemleri için ayrılmıştır. Homojenlik testi çalışmaları için her bir elektrolitik iletkenlik seviyesinde 10 adet asil ve 10 adet yedek olmak üzere 20 şişe ayrılmıştır. Bu numunelerin seçilmesi TRaNS (tabakalı rastgele numune seçimi, TÜBİTAK UME tarafından geliştirilmiştir) yazılımı ile bütün grubu temsil edecek şekilde rastgele yapılmıştır.

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:

$$s_{wb} = \sqrt{MS_{within}} \quad (6)$$

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{between} - MS_{within}}{n}} \quad (7)$$

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 :

$$u_{bb}^* = \frac{s_{wb}}{\sqrt{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{v_{MS_{within}}}} \quad (8)$$

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

Analizler istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve homojenlikten kaynaklanan belirsizlik değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Homojenlik çalışması sonuçları

SRM	$u_{bb,rel}$ (%)
UME CRM 1404-1	0,064
UME CRM 1404-2	0,032

KARARLILIK

Kararlılık çalışmaları, sertifikalı referans malzemenin kullanıcıya gönderilmesi sırasında meydana gelebilecek çevresel şartların (kısa dönem kararlılık) ve depolama koşullarının (uzun dönem kararlılık) laboratuvarında benzer koşullar yaratılması ile gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testi ölçümleri, sıcaklık ayarı ve sabitlemesi yapılabilen bir termostat ile birlikte elektrolitik iletkenlik probu içeren bir iletkenlik ölçüm cihazı sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemin kalibrasyonu ve ara kontrolleri ise NIST ve PTB tarafından üretilen sertifikalı referans malzemelere izlenebilir olan standart elektrolitik iletkenlik çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

Kısa dönem kararlılık ve uzun dönem kararlılık testleri için seçilen üniteler TRaNS yazılımı ile belirlenmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar 18 °C ve 50 °C, süreler ise 1, 2 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Her iki sıcaklıkta da test edilecek her bir zaman aralığı için UME CRM 1404-1 ve UME CRM 1404-2 için 2 ünite asil ve 2 ünite yedek olmak üzere 4'er ünite test kabinlerine konulmuştur.

Sayfa 8 / 17	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1404-1 1404-2
--------------	---	--

Kısa dönem kararlılık testinde referans nokta için ise 2 ünite asil ve 2 ünite yedek olmak üzere 4'er ünite örnek ayrılmış olup, bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda 2 test sıcaklığından 4'er ünite referans sıcaklığa aktarılmıştır. Dört haftalık test süresi tamamlandığında referans sıcaklığa aktarılan bütün asil üniteler, referans olarak kullanılacak asil ünitelerle birlikte aynı zamanda analiz edilmiştir. Asil ünitelerde sızma, kapak gevşemesi ve çatlama gibi durumlar olmadığından yedek üniteler kısa dönem kararlılık ölçümlerinde kullanılmamıştır.

Uzun dönem kararlılık çalışmaları için ise hem asil hem de yedek test örnekleri uygulama yönünden kısa dönem kararlılık çalışmalarına benzer şekilde 18 °C'de 3, 6 ve 9 ay süre ile bekletilmiştir. Her bir sürenin bitiminde örnekler +4 °C'ye aktarılmış ve 9 ayın sonunda ise bu ünitelerin ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca üretilen elektrolitik iletkenlik çözeltilerinin kullanım kararlılıkları laboratuvar şartlarında saklanan 2'şer ünite kullanılarak değerlendirildi. Ölçümler her ayın sonunda toplam 6 ay süre ile kullanım etkisini görmek amacıyla aynı örnekler kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen sapma değerleri üretilen sertifikalı referans malzemelerin sertifika değerleri ile uyumlu bulundu. Buradan elde edilen sonuçlar belirsizlik değerlendirmelerinde kullanılmadı.

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 elektrolitik iletkenlik değerlerinin zamana karşı grafiği çizilmiş ve zamana karşı elektrolitik iletkenlik değerlerinde herhangi anlamlı bir değişim olup olmadığının belirlenmesi için değişkenler arasındaki ilişki analiz edilmiştir (regression analysis). Hesaplanan eğimler, t-test kullanılarak test edilmiştir.

Kısa dönem kararlılığa ilişkin olarak belirsizlik hesaplamaları bu eğime ait belirsizlik ve maruz bırakılabilecek en uzun süre göz önüne alınarak formül (9) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$u_{sts,rel} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum(t_i - \bar{t})^2}} \times t \quad (9)$$

Burada

RSD : Regresyon eğrisindeki noktaların bağıl standart sapması

t_i : Her bir paralel için zaman noktası

\bar{t} : Bütün zaman noktalarının ortalaması

t : Transfer için öngörülen maksimum süre: 4 hafta

Test zamanına karşı çizilen elektrolitik iletkenlik 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 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Kısa dönem kararlılık testleri sonuçları

Parametre		UME CRM 1404-1	UME CRM 1404-2
Grafikğin eğimi %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	18 °C	Hayır	Hayır
	50 °C	Hayır	Hayır
Aykırı Değer*		-	-

* SGT: Tek Grubbs Testi

Yapılan değerlendirme sonucunda, üretilen sertifikalı referans malzemenin 4 hafta süre ile 18 °C ve 50 °C'da kararlı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, örneklerin sıcaklığın 18 °C ile 50 °C arasında olduğu ve sürenin 4 haftayı geçmediği koşullarda son kullanıcıya herhangi bir soğutma uygulaması yapmadan ulaştırılabilir olduğu kararına varılmıştır. Kısa dönem kararlılık çalışmalarında elde edilen belirsizlik değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Kısa dönem kararlılık belirsizlik değerleri

Kısa Dönem Kararlılık Belirsizlik Değerleri		UME CRM 1404-1	UME CRM 1404-2
$u_{sts,rel}$ (%)	18 °C	0,029	0,009
	50 °C	0,034	0,013

Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları:

Üretilen SRM'nin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenmiştir. Bu ölçümler, 3, 6 ve 9 ay süre ile UME CRM 1404-1 ve UME CRM 1404-2 için 4'er adet (2 asil, 2 yedek, toplamda 16 adet) ünite 18 °C'de tutulmuştur. Her üç ay sonunda belirlenen örnekler alınarak referans sıcaklık değeri olan 4 °C'a aktarılmış ve belirlenen süre sonunda elektrolitik iletkenlik değeri tayini yapılmıştır.

Üretilen malzemenin uzun dönem kararlılık çalışmasından elde edilen belirsizlik hesabı formül (10) kullanılarak hesaplanmıştır. UME CRM 1404-1 ve UME CRM 1404-2 sertifikalı referans malzemesinin raf ömrü satış sonrası 12 ay olarak öngörülmüş olup, uzun dönem kararlılık belirsizliği buna göre hesaplanmıştır.

$$u_{lts,rel} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum(t_i - \bar{t})^2}} \times t \quad (10)$$

Burada

RSD : Regresyon eğrisindeki noktaların bağıl standart sapması

t_i : Her bir paralel için zaman noktası

\bar{t} : Bütün zaman noktalarının ortalaması

t : Raf ömrü için öngörülen süre: 12 ay

Bulunan değerler zamana karşı çizilmiş ve aralarındaki uyum belirlenmiştir. Üretilen malzemelerin uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. 12 ay raf ömrü için uzun dönem kararlılık testi sonuçları

Parametre	UME CRM 1404-1	UME CRM 1404-2
18 °C'de zamana karşı hesaplanan derişim değerleri ile çizilen grafiğin eğimi anlamlı derecede sıfırdan farklı mı? *	Hayır	Hayır
18 °C'de 12 aylık raf ömrü için $u_{Its,rel}$ (%)	0,046	0,035

* Veriler %95 güvenilirlik seviyesinde değerlendirilmiştir.

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 17034:2016 standardına göre karakterizasyon ve değer atama çeşitli yollardan yapılabilir. Bu çalışmada bu yaklaşımlardan tek bir laboratuvar ve birincil yöntem kullanımı yaklaşımı seçilmiştir. Malzemelerin karakterizasyonu birincil seviye elektrolitik iletkenlik ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon çalışmasından kaynaklanan belirsizlik, u_{char} , sertifika belirsizlik değerini hesaplarken dikkate alınmıştır. Karakterizasyon belirsizliği, u_{char} , birincil seviye elektrolitik iletkenlik ölçüm sistemi kullanılarak her bir SRM için 25 °C'da 6 ünitenin 2 farklı günde gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarından elde edilen verilerden hesaplanmıştır.

ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

Sertifika belirsizlik değeri, karakterizasyon çalışmasından gelen belirsizlik (u_{char}), homojenlikten gelen belirsizlik (u_{bb}), kısa dönem kararlılıktan gelen belirsizlik (u_{sts}) ve uzun dönem kararlılıktan gelen belirsizliği (u_{Its}) içermektedir.

Bu farklı parametrelerin SRM belirsizliğine yansıtılması aşağıda verilen formül kullanılarak yapılmıştır:

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{Its}^2} \quad (11)$$

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 5'te, bileşenlerin belirsizliğe % katkısı Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 5. Sertifika değerleri ve belirsizlikleri

SRM	İletkenlik ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	U_{CRM} ($k=2$) ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$U_{CRM,rel}$ ($k=2$) (%)	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)
UME CRM 1404-1	1409,5	2,7	0,19	0,064	0,034	0,046	0,040
UME CRM 1404-2	12804	13	0,10	0,032	0,013	0,035	0,014

Tablo 6. 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 1404-1	45,8	12,8	23,5	17,9
UME CRM 1404-2	39,6	6,3	46,5	7,6

UYUMLULUK

Uyumluluk (Commutability), üretilen bir referans malzemenin ve ölçülmesi amaçlanan tipteki temsili numuneler için farklı ölçüm prosedürlerinin sonuçları arasındaki matematiksel ilişkilerin denkliği olarak tanımlanmaktadır. Sertifikalı referans malzemenin uyumluluğu, kullanıma uygunluğu ve farklı ölçüm yöntemlerinin uygulanması açısından önemlidir.

Bu projede üretilen sertifikalı referans elektrolitik iletkenlik çözeltileri, kullanıcıların genel olarak ölçüm yaptığı malzemelerin/numunelerin matrisleri ile uyumlu olarak üretilmiştir.

İZLENEBİLİRLİK

Üretilen sertifikalı referans malzemelerin atanmış değerlerinin metrolojik izlenebilirliği birincil seviye elektrolitik iletkenlik ölçüm sistemi kullanılarak sağlanmıştır. Birincil seviye elektrolitik iletkenlik ölçüm sistemi doğrulama ölçümleri DFM (Danish Metrology Institute) sertifikalı elektrolitik iletkenlik çözeltileri [(1,0002 ± 0,0011) S·m⁻¹ (25 °C) ve (99,99 ± 0,15) mS·m⁻¹ (25 °C)] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle yapılan karakterizasyon çalışmalarında kullanılan bütün çözeltiler gravimetrik olarak hazırlanmıştır. Tartımlar, ulusal ölçüm standartlarına izlenebilir teraziler kullanılarak yapılmış olup, kullanılan terazilerin kontrolü, uygun kütle seti ağırlıkları ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan terazi ve kütle seti ağırlıkları, Uluslararası Birimler Sistemi'nde (SI) tanımlanmış birimleri gerçekleştiren ulusal ölçüm standartlarına izlenebilirdir. Sıcaklık ölçümleri, kalibrasyonu TÜBİTAK UME tarafından yapılan PT-100 probu ile (0,03 °C belirsizlikle) gerçekleştirilmiş ve sürekli izlenmiştir. Karakterizasyon ölçümlerine ait ölçüm belirsizliği hesaplamaları, birincil seviye elektrolitik iletkenlik ölçüm sistemi ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

KULLANIM TALİMATI

En az örnek alım miktarı

Şişenin açılması ve daha sonraki kullanım sırasında malzemenin kirlenmesini ve buharlaşarak kaybını önlemeye yönelik tüm önlemler alınmalıdır. Ünite açılmadan önce ünitenin üst kısmında yoğunlaşma

Sayfa 12 / 17	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1404-1 1404-2
---------------	---	--

ile oluşabilecek etkileri ortadan kaldırmak için çalkalanmalıdır. Ölçümlerde kullanılması gereken minimum malzeme miktarı, kalibrasyonu yapılacak elektrodunun diyaframının çözelti içerisine tamamen girmesini sağlayacak şekilde olmalıdır. Bu miktar elektrot tipine göre değişebilmekle birlikte yaklaşık 25 mL'dir. Kalibrasyon 25 °C'da yapılmalıdır ve örnek çözeltilerin elektrolitik iletkenlik değeri ölçümleri kalibrasyonun yapıldığı sıcaklıkla aynı olmalıdır. Ölçüm esnasında elektrot ya da herhangi bir madde şişenin içerisinde daldırılmamalıdır. Şişelerin kapakları açık bırakılmamalıdır. Ölçüm, kullanılacak miktar şişeden alınıp temiz bir kaba aktarılarak gerçekleştirilmelidir. Kaba aktarılan malzeme şişeye geri konulmamalıdır. Malzeme sıcaklığın 50 °C'ı ve sürenin 4 haftayı geçmediği koşullarda taşınabilir.

Malzeme şişe açıldıktan sonra 3 aydan daha uzun süre kullanılmamalıdır.

Kullanıcı UME CRM 1404-1 ve UME CRM 1404-2 referans malzemeleri ile yaptığı ölçümlerin sonuçlarını sertifika değerleri ile karşılaştırmak istediği durumlarda, https://rm.ume.tubitak.gov.tr/srm_sd/ internet sitesinden ya da ERM Application Note 1 dokümanından yararlanabilir [4-5].

Saklama Koşulları

Malzeme (21 ± 3) °C sıcaklık aralığında saklanmalıdır.

TÜBİTAK UME, malzeme ile ilgili bildirdiği saklama koşulları ve kullanım talimatına uyulmaması nedeniyle malzemede meydana gelebilecek değişikliklerden sorumlu tutulamaz.

Güvenlik Bilgileri

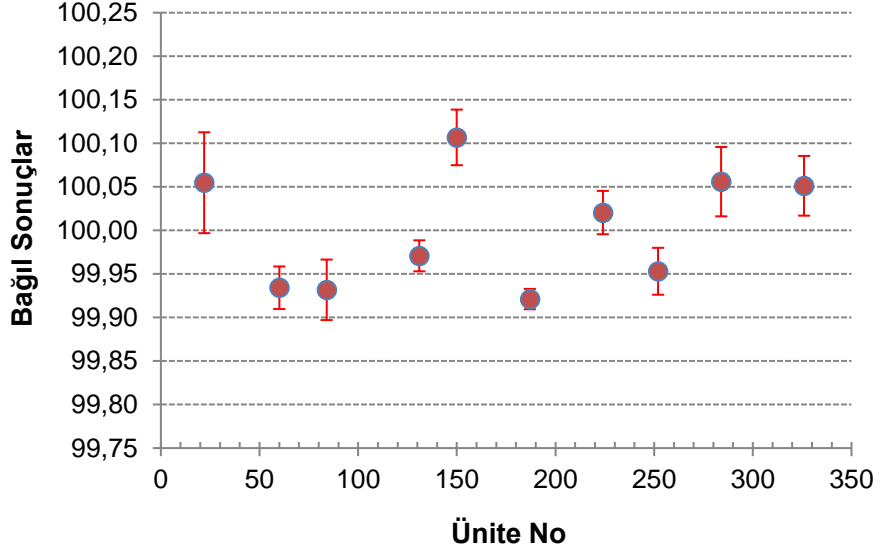
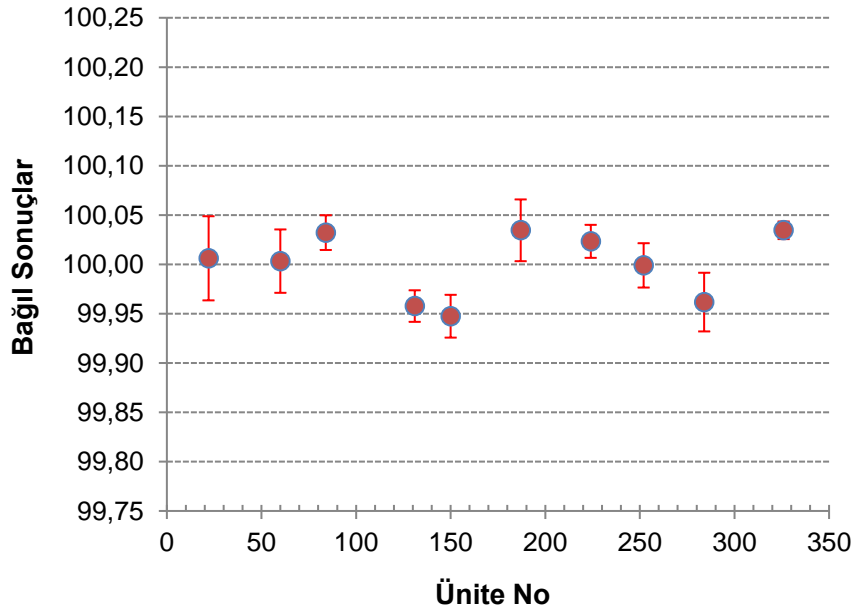
Normal laboratuvar önlemleri uygulanır. Malzemenin mevcut olan güvenlik kurallarına göre kullanımı ve atılması önemle tavsiye edilir. Lütfen kullanımdan önce malzemenin Güvenlik Bilgi Formuna (GBF) bakınız.

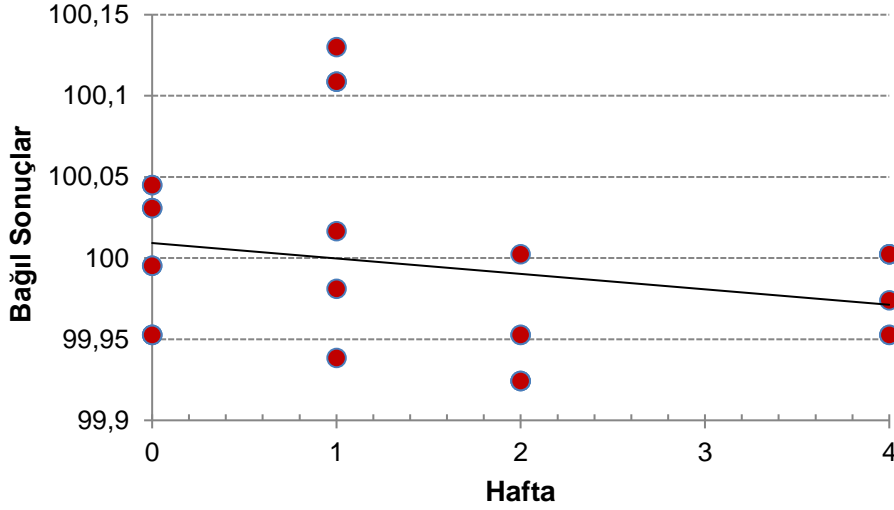
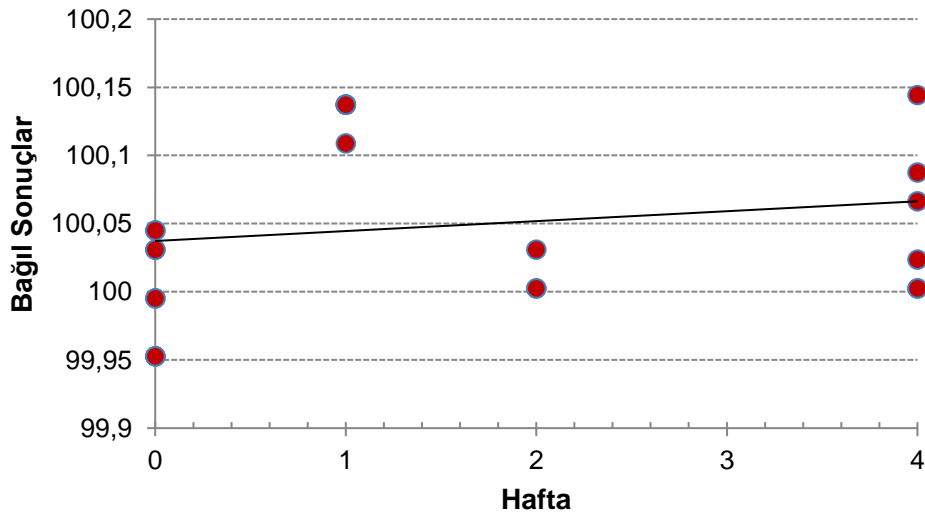
KAYNAKLAR

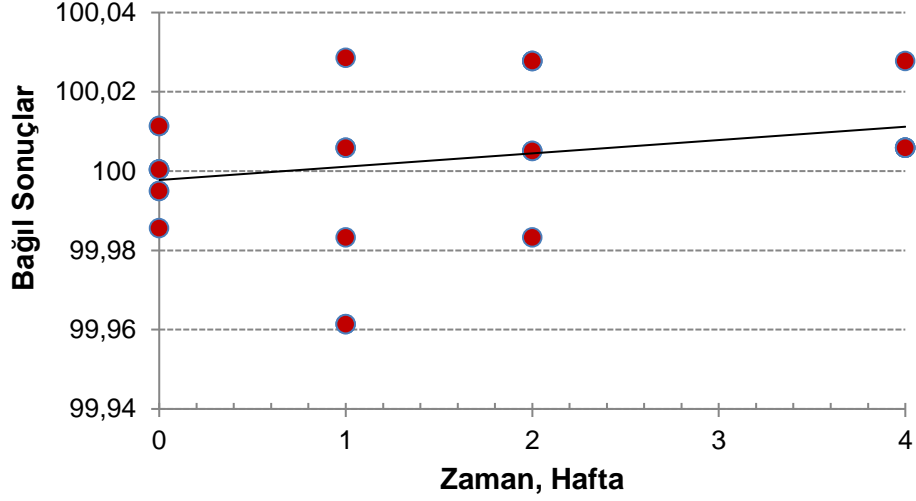
- [1] Sørensen, J. N. Establishment of a Primary Standard for Electrolytic Conductivity and New Reference Solutions, Ph. D. Thesis, Technical University of Denmark and Danish Institute of Fundamental Metrology, 2000
- [2] Pratt, K. W., Koch, W. F., Wu, Y. C. and Berezansky, P. A. IUPAC Technical Report: Molality-Based Primary Standards of Electrolytic Conductivity, Pure Appl. Chem., 73, 1783-1793, 2001
- [3] Shreiner, R. H. and Pratt, K. W. Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity, NIST Special Publication 260-142, 2004
- [4] ERM Application Note 1: Comparison of a Measurement Result with Certified Value, January 2010.
- [5] https://rm.ume.tubitak.gov.tr/srm_sd/, Sertifikalı Referans Malzeme Sonuç Değerlendirme

REVİZYON TARİHÇESİ

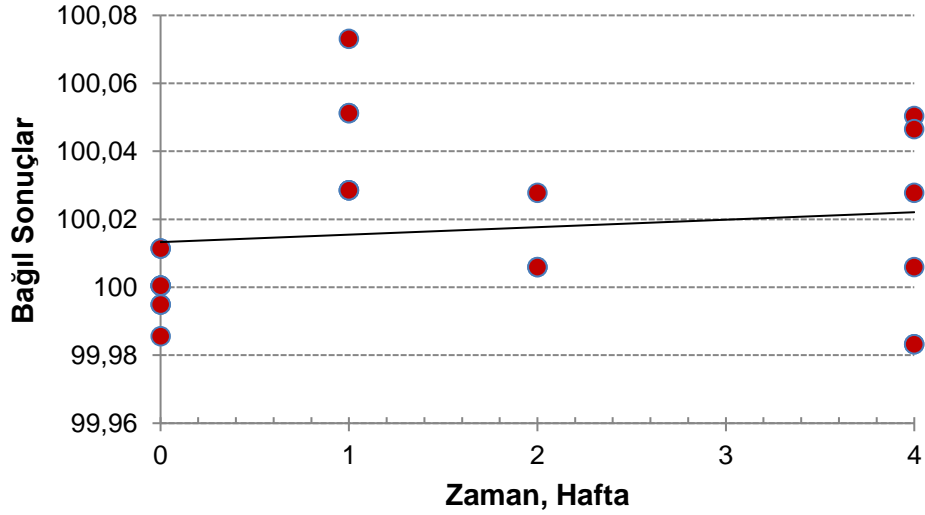
Tarih	Açıklama
20.10.2020	İlk yayın

EK 1. Homojenlik Çalışması Grafikleri**Şekil 1.** UME CRM 1404-1, Homojenlik grafiği**Şekil 2.** UME CRM 1404-2, Homojenlik grafiği

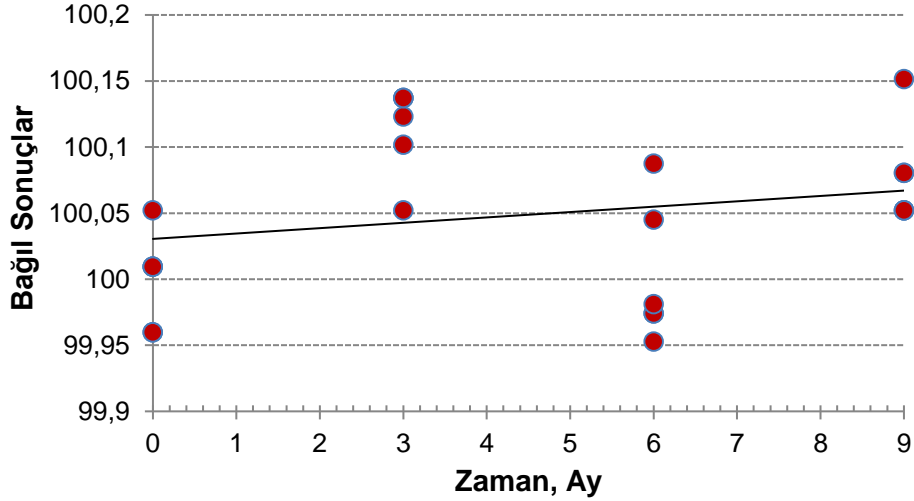
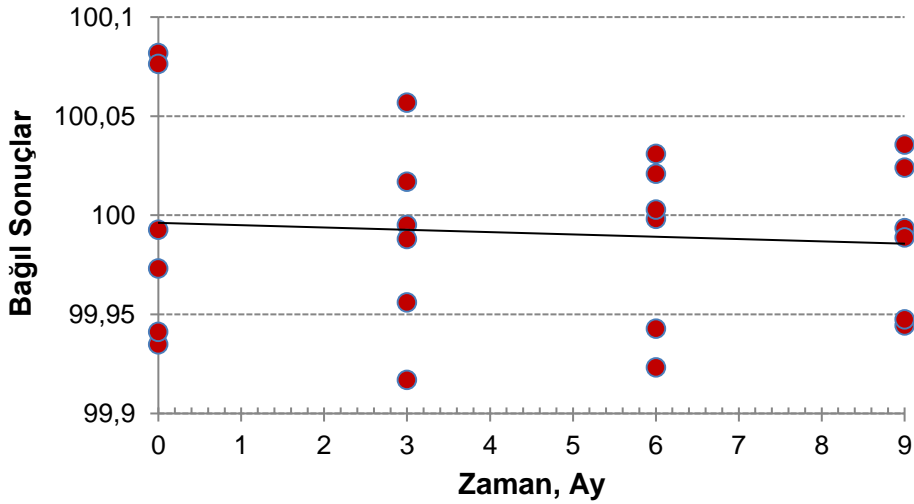
EK 2. Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri**Şekil 3.** UME CRM 1404-1, Kısa Dönem Kararlılık Grafiği, 18 °C**Şekil 4.** UME CRM 1404-1, Kısa Dönem Kararlılık Grafiği, 50 °C



Şekil 5. UME CRM 1404-2, Kısa Dönem Kararlılık Grafiği, 18 °C



Şekil 6. UME CRM 1404-2, Kısa Dönem Kararlılık Grafiği, 50 °C

EK 3. Uzun Dönem Kararlılık Grafikleri**Şekil 7. UME CRM 1404-1, Uzun Dönem Kararlılık Grafiği****Şekil 8. UME CRM 1404-2, Uzun Dönem Kararlılık Grafiği**

EK 4. Karakterizasyon Verileri

Tablo 7. UME CRM 1404-1 karakterizasyon ölçüm sonuçları

Ünite No	İletkenlik ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Standart Sapma ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
32	1409,0	0,4
97	1409,0	0,4
162	1409,0	0,7
202	1412,0	0,4
264	1410,0	0,4
328	1408,0	0,5
Ortalama	1409,5	
Standart Sapma	1,4	

Tablo 8. UME CRM 1404-2 karakterizasyon ölçüm sonuçları

Ünite No	İletkenlik ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Standart Sapma ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
32	12805,9	8,1
97	12795,5	8,6
162	12804,4	2,0
202	12806,4	2,1
264	12806,6	1,9
328	12802,1	2,0
Ortalama	12803,5	
Standart Sapma	4,3	