

Motorinde Çoklu Parametre
UME CRM 1501

Raporu Hazırlayanlar

Burcu Binici
Sema Akyürek
Ümit Yüksel Akçadağ
Orhan Sakarya

Tarih
23/11/2018



Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İçindekiler	2
Kısaltmalar	3
Semboller	4
Özet.....	5
Giriş.....	6
Katılımcılar	6
Malzeme İşleme	8
Homojenlik.....	8
Kararlılık	10
Karakterizasyon.....	13
Özellik Değerlerinin ve Belirsizliklerinin Atanması.....	14
Değiştirilebilirlik.....	15
İzlenebilirlik	15
Kullanım Talimatı.....	16
Kaynaklar	17
Revizyon Tarihçesi	18
Ek 1. Homojenlik Çalışmaları için Grafikler	19
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler	21
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler	24
Ek 4. Karakterizasyon Çalışmaları için Grafikler	26

Sayfa 3 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
--------------	---	-------------------------

KISALTMALAR

ANOVA	Varyans analizi
CFPP	Soğuk filtre tıkanma noktası
ISO	Uluslararası standardizasyon organizasyonu
<i>MS_{between}</i>	ANOVA'dan üniteler arası karelerinin ortalaması
<i>MS_{within}</i>	ANOVA'dan ünite içi karelerinin ortalaması
<i>RSD</i>	Bağıl standart sapma
SRM	Sertifikalı referans malzeme
SI	Uluslararası birimler sistemi
TRaNS	Tabakalı rastgele numune seçimi yazılımı

SEMBOLLER

α	Anlamlılık seviyesi
N	Ünite başına tekrar sayısı
s	Standart sapma
S_{bb}	Üniteler arası standart sapma (ANOVA)
$S_{bb,rel}$	Üniteler arası bağıl standart sapma
S_{wb}	Ünite içi standart sapma (ANOVA)
$S_{wb,rel}$	Alt örneklerin tüm üniteyi temsil etmesi koşuluyla yöntemin ünite içi standart sapması
u_{bb}	Üniteler arası homojenliğe bağlı standart belirsizlik
$u_{bb,rel}$	Üniteler arası homojenliğe bağlı bağıl standart belirsizlik
u^*_{bb}	Metot tekrarlanabilirliğince gizlenmiş homojenliğe bağlı standart belirsizlik
$u^*_{bb,rel}$	Metot tekrarlanabilirliğince gizlenmiş homojenliğe bağlı bağıl standart belirsizlik
u_{rect}	Dikdörtgen dağılım olarak modellenmiş olası üniteler arası homojenliğe bağlı standart belirsizlik
$u_{rect,rel}$	Dikdörtgen dağılım olarak modellenmiş olası 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
\bar{t}	Bütün zaman noktalarının ortalaması
t_α	Çift kuyruklu kritik t değeri (t testi)
t_i	Her bir paralel için zaman noktası

Sayfa 5 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
--------------	---	-------------------------------

ÖZET

Petrokimya endüstrisi tarafından satışa sunulan motorin, belirli ürün özelliklerine sahip olmak zorundadır. Bu özellikler Avrupa'da EN 590 standardı, 98/70/EC numaralı Avrupa Birliği direktifi, Amerika Birleşik Devletleri'nde Çevre Koruma Ajansı (EPA), Türkiye'de ise Enerji Piyasası Denetleme Kurulu (EPDK) ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından belirlenmiş ve yayınlanmıştır [1-2].

Standartlara uygun olarak ürün üretme ve satışa sunma zorunluluğu sebebiyle üretici firmalar ürettikleri ürünün belirlenen özelliklere sahip olup olmadığını kontrol etmek durumundadırlar. İstenilen özelliklere sahip ürünün elde edildiğini tespit etmek ve bundan emin olmak için ürün özellikleri ölçümlerinin yapıldığı cihaz ve yöntemlerin kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu kontrol ise sertifikalı referans malzeme ile yapılabilmektedir.

Bu çalışmada motorinde soğuk filtre tıkanma noktası (CFPP), kinematik viskozite ve yoğunluk parametreleri için kullanılan metotların doğrulanmasına olanak sağlayıp referans olacak, ISO Guide 34 [3] ve ISO Guide 35 [4] rehberlerine uygun sertifikalı referans malzeme (SRM) üretimi hedeflenmiştir.

Sayfa 6 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
--------------	---	-------------------------------

GİRİŞ

Motorin gerek performans gerekse çevresel koruma açısından belli özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler Türkiye’de TS EN 590, Avrupa’da ise EN 590 ve direktif 98/70/EC tarafından belirlenmiştir. Petrokimya endüstrisi kuruluşları kullanıma sunacakları motorinin bu özellikleri sağlamasıyla yükümlüdürler [1-2,5].

Motorinin istenilen özelliklerde olduğunu tespit etmek için standart metotlar kullanılmaktadır. Standart metotlar ölçümlerin laboratuvarlar arası karşılaştırılabilirliğini sağlamakla birlikte laboratuvarların standart metodu aynı doğrulukta uygulayabildiğini garanti etmemektedir. Kullanılan standart metotların doğru bir şekilde uygulandığının ispatı için sertifikalı referans malzemeye ihtiyaç vardır. Bu amaçla TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü, motorinde soğuk filtre tıkanma noktası (CFPP), yoğunluk ve kinematik viskozite değerlerinin ölçümünde kullanılan metotların, doğruluğunun ispatlanması için kullanılacak olan sertifikalı referans malzeme üretimini gerçekleştirmiştir. Elde edilen referans malzeme için üretim ayrıntıları bu raporda sunulmaktadır.

Soğuk filtre tıkanma noktası, motorin yakıtının belirli şartlar altında soğutulduğunda standart bir filtreden belirli bir sürede geçebildiği en düşük sıcaklık derecesidir ve birimi santigrat derecedir ($^{\circ}\text{C}$). Yoğunluk, homojen bir yapıya sahip maddenin birim hacminin kütlesi, birimi kg/m^3 , kinematik viskozite ise bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnç ve birimi mm^2/s dir.

KATILIMCILAR

Faaliyet	Laboratuvar
Numune Alma ve İşleme	<ul style="list-style-type: none">TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze Yerleşkesi, Barış Mah. Dr. Zeki Acar Cad. 41470, Gebze/Kocaeli, Türkiye (Numune İşleme)TÜPRAŞ-İzmit Rafinerisi, Güney Mah. Petrol Cad. No: 25/1 41780 Körfez/Kocaeli, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0113-T) (Numune Alma)
Homojenlik Çalışması	<ul style="list-style-type: none">TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, Türkiye (Numune hazırlanması, sonuçların değerlendirilmesi)OMV-POAŞ-Haramidere, OMV POAŞ Haramidere Terminali, Avcılar/İstanbul, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0066-T) (Homojenlik ölçümlerinin yapılması)
Kararlılık Çalışması	<ul style="list-style-type: none">TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze Yerleşkesi, Barış Mah. Dr. Zeki Acar Cad. 41470, Gebze/Kocaeli, Türkiye (Numunelerin saklanması)OMV-POAŞ-Haramidere, OMV POAŞ Haramidere Terminali, Avcılar/İstanbul, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0066-T) (Kısa Dönem Kararlılık Ölçümleri)İnönü Üniversitesi-Petrol Araştırma Laboratuvarı (PAL), İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü 44280

Sayfa 7 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
--------------	---	-------------------------------

Faaliyet	Laboratuvar
	Malatya, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-316-T) (Uzun Dönem Kararlılık Ölçümleri)
Proje Yönetimi ve Veri Değerlendirmesi	<ul style="list-style-type: none">TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze Yerleşkesi, Barış Mah. Dr. Zeki Acar Cad. 41470, Gebze/Kocaeli, Türkiye
Karakterizasyon Çalışması (alfabetik sırayla)	<ul style="list-style-type: none">İnönü Üniversitesi-Petrol Araştırma Laboratuvarı (PAL), İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü 44280 Malatya, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-316-T)KTÜ-YUAM, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Prof. Dr. Saadettin Güner Yakıt Uygulama Araştırma Merkezi 61080, Trabzon, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0371-T)OMV POAŞ-İzmir Aliğa Terminal Müdürlüğü-Siteler Mah. Petrol Ofisi Cad. No: 10 35800 Aliğa/İzmir, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0066-T)OMV-POAŞ-Haramidere, OMV POAŞ Haramidere Terminali, Avcılar/İstanbul, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0066-T)OPET-MARLAB, Merkez Mah. Ereğli Cad. No:78 Sultanköy Marmara Ereğlisi/Tekirdağ, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0039-T)OPET-MERLAB, Karaduvar Mah. 1031 Sok. No:4 Mersin, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0039-T)OPET-KORLAB Güney Mah. Hamit Kaptan Sok No:8 Körfez/Kocaeli, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0039-T)TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü, Gebze Yerleşkesi Barış Mah. Dr. Zeki Acar Cad. B blok 41470 Gebze/KOCAELİ, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0378-T)TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze Yerleşkesi, Barış Mah. Dr. Zeki Acar Cad. 41470, Gebze/Kocaeli, TürkiyeTÜPRAŞ İzmir Rafinerisi, Atatürk Mah. İnönü Bulvarı No:52 35800 Aliğa/İzmir, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0120-T)TÜPRAŞ-İzmit Rafinerisi, Güney Mah. Petrol Cad. No:25/1 41780 Körfez/Kocaeli, Türkiye (TS EN/ISO/IEC 17025, Akreditasyon Belge No: AB-0113-T)

Sayfa 8 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
--------------	---	-------------------------------

MALZEME İŞLEME

Motorinde çoklu parametre referans malzemesinin işlenmesi sürecinde ilk olarak numunenin homojenleştirileceği 300 L'lik yüksek yoğunluklu polietilen tank, süzme işleminde kullanılacak ekipman ve 0,5 L'lik amber cam şişeler ve plastik kapaklarının temizliği gerçekleştirilmiştir. Üretimde kullanılan tank deterjanla yıkanmış, önce çeşme suyu daha sonra da ultra saf suyla (Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) durularak kurutulmuştur. Süzme ekipmanı, amber cam şişeler ve plastik kapakları da deterjan ile yıkanmış, önce çeşme suyu daha sonra da ultra saf suyla (Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) durularak kurumaları için $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış hepa filtreli konvansiyonel etüve yerleştirilmiştir. Bidon, süzme ekipmanı, şişe ve kapakların kuruması 5 gün içerisinde tamamlanmıştır.

İstenilen soğuk filtre tıkanma noktası, yoğunluk ve kinematik viskozite değerini sağlayan motorin numunesi, TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nden temin edilmiştir. Motorin numunesi $0,45 \mu\text{m}$ delik boyutuna sahip selüloz asetat membran filtre (Whatman, 10370019 GF 6) ile süzülerek 300 L'lik, yüksek yoğunluklu polietilen tanka aktarılmıştır. Bidon içerisinde toplanan motorin numunesi tanktan tekrarlı boşaltma ve doldurma işlemi ile sirküle edilmek suretiyle homojenize edilmiştir. Homojenleştirmenin ardından motorin numunesi temizleme ve kurutma işleminden geçirilmiş şişelere yaklaşık 0,5 L olacak şekilde hacimsel olarak doldurulmuştur. Hazırlanan 528 ünite dolum sırasına göre etiketlenerek referans sıcaklık değeri olan $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ depoya yerleştirilmiştir.

HOMOJENLİK

Homojenliğin kontrolü için rastgele tabakalı örnekleme yöntemiyle tüm örnekleri kapsayacak şekilde 10 adet örnek belirlenmiştir. Seçilen ünitelerin her birinden tüm parametreler için 2 paralel ölçüm yapılmıştır. Ölçümler tekrarlanabilirlik koşulları altında geçerli kılınmış yöntemler kullanılarak, analiz ve dolum sıralamasından kaynaklanabilecek olası eğilimleri ortaya çıkaracak bir yolla yapılmıştır. Ölçümler OMV Petrol Ofisi AŞ Haramidere Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir.

Üretilen malzemenin homojenliğini değerlendirmek için yoğunluk, kinematik viskozite ve soğuk filtre tıkanma noktası parametreleri ölçüm sonuçları üzerinde istatistiksel hesaplamalar yapılmıştır. Her bir parametre için örneklerin ölçümü ile elde edilen toplam 20 ölçüm sonucu tek-yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Verilerin tektepeli dağılımı ANOVA ile istatistiksel değerlendirme için önemli bir ön koşuldur. Bu nedenle örnek ortalamalarının yanı sıra her bir ölçüm sonucunun dağılımı normal dağılım grafikleri kullanılarak normallik için, histogramlar kullanılarak da tektepellik için kontrol edilmiştir. Tüm parametreler, bireysel sonuçlar ve ortalamalar açısından yaklaşık normal bir dağılım göstermiştir ve tektepeli bir dağılım gözlenmiştir.

Veriler herhangi bir eğilimin ve/veya aykırı değer varlığını kontrol etmek için istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Doldurma ve ölçüm sıralamasına bağlı herhangi bir eğilim gözlemlenmemiştir. Viskozite parametresi için aykırı bir değer varlığı (yalnızca bir ünitenin iki paralel ölçümünden bir

tanesinde) tespit edilmiştir (tek Grubbs testi, $\alpha = 0,05$). Aykırı değer için herhangi teknik bir sebep saptanamadığından, aykırı değer istatistiksel değerlendirmeye dahil edilmiştir.

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

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

MS_{within} : ANOVA ünite içi karelerinin ortalaması

s_{wb} , alt örneklerin tüm üniteyi temsil etmesi koşuluyla yöntemin s değerine eşittir.

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

$MS_{between}$: ANOVA üniteler arası karelerinin ortalaması

n : Her ünite için ölçüm sayısı

$MS_{between} < MS_{within}$, olduğunda s_{bb} hesaplanamaz. Bu durumda, u^*_{bb} , metot tekrarlanabilirliği tarafından gizlenmiş olabilecek heterojenliğin standart belirsizliği, aşağıdaki eşitlikle hesaplanır [6]:

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

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

ANOVA uygulanan değişkenler için, s_{bb} veya u^*_{bb} değerlerinden büyük olan homojenlikten kaynaklanan belirsizlik bileşeni (u_{bb}) olarak alınmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Homojenlik Çalışması Sonuçları

Parametre	$s_{wb,rel}$ (%)	$s_{bb,rel}$ (%)	$u^*_{bb,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (°C)	*	*	*	*
Kinematik Viskozite (40 °C'de) (mm²/s)	0,009	0,011	0,008	0,011
Yoğunluk (15 °C'de) (kg/m³)	0,0004	0,0005	0,0003	0,0005

*Soğuk filtre tıkanma noktası homojenlik çalışmasına ait belirsizlik değerleri ihmal edilebilir ölçüdedir.

Aykırı değerler dahil edilerek yapılan hesaplama sonucunda, üniteler arası değişimin tüm değişkenler için genellikle düşük olduğu tespit edilmiştir (en fazla % 0,011). Soğuk filtre tıkanma noktası parametresinde tüm üniteler için aynı değer ölçülmüştür ve bu parametre için homojenliğin belirsizliğe

Sayfa 10 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
---------------	---	-------------------------------

katkısının olmadığı tespit edilmiştir. Homojenlik değerlendirmesinde kullanılan veriler grafikler halinde Ek 1'de verilmiştir.

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.

Kısa dönem kararlılık testi için seçilen 18 ünite ve uzun dönem kararlılık testi için seçilen 4 ünite, TRaNS (Tabakalı Rastgele Numune Seçimi) kullanılarak belirlenmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar +20 °C ve +50 °C, süreler ise 1, 2, 3 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Her iki sıcaklıkta da test edilecek her bir zaman aralığı için ikişer ünite test kabinlerine koyulmuştur; toplam 8 ünite +20 °C'ye ve 8 ünite +50 °C'ye yerleştirilmiştir. Kararlılık testinde referans nokta için ise 2 ünite örnek ayrılmış olup bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda her iki sıcaklık ortamından 2'şer ünite referans sıcaklığa aktarılmıştır. Dört haftalık test süresi sonunda referans sıcaklığa aktarılan bütün ünitelerin referans ünitelerle birlikte aynı zamanda ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümler OMV Petrol Ofisi AŞ Haramidere Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir.

Uzun dönem kararlılık çalışmaları için, toplam 4 şişe ayrılarak oda sıcaklığında; (20 ± 4) °C, 0 ve 21 hafta süre ile muhafaza edilmiştir. 4 ünite 21 haftanın sonunda oda sıcaklığından referans sıcaklığa aktarılmış olup, tüm ünitelerin analizi aynı zamanda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler İnönü Üniversitesi Petrol Araştırma Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir.

Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları:

Ölçüm sonuçları öncelikle aynı zaman noktalarına göre gruplandırılmıştır ve her bir zaman noktası için değerlendirme yapılmıştır. Bu değerlendirmeler her iki sıcaklık için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Her bir noktadaki değerler, Grubbs testi uygulanarak % 95 ve % 99 güvenilirlik seviyelerinde aykırı değerler açısından incelenmiştir. 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 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.

Grubbs testi uygulanarak verilerin istatistiksel değerlendirmelerinde viskozite parametresi için aykırı bir değer tespit edilmiştir. Bununla beraber değer atılması için geçerli teknik bir gerekçe olmadığından bu değer atılmadan veriler arasında tutulmuştur. Depolama zamanına karşı çizilen derişim verilerinden aralarındaki uyumun varlığına ilişkin değerlendirme için uyum çizgisi çizilmiştir. Bütün parametreler için çizilen eğim çizgileri için uygulanan *t*-test sonucunda, hiçbir eğimin sıfırdan farklı olmadığı tespit edilmiştir. + 20 °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	20 °C için çizilen grafiğin eğimi % 95 ve % 99 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	Aykırı Değer*	50 °C için çizilen grafiğin eğimi % 95 ve % 99 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?	Aykırı Değer*
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (°C)	Hayır	-	Hayır	-
Kinematik Viskozite (40 °C'de) (mm ² /s)	Hayır	Bir (SGT, % 95)	Hayır	-
Yoğunluk (15 °C'de) (kg/m ³)	Hayır	-	Hayır	-

*SGT: Tek Grubbs Testi

Yapılan değerlendirme sonucunda, üretilen sertifikalı referans malzemenin 4 hafta süre ile hem +20 °C hem de +50 °C'de kararlı olduğu görülmüştür. Örneklerin, sıcaklığın +50 °C'yi ve sürenin 4 haftayı geçmemesi koşulu ile son kullanıcıya herhangi bir soğutma uygulaması yapılmadan ulaştırılabileceği sonucuna varılmıştır.

Uzun Dönem Kararlılık Sonuçları:

Üretilen SRM' nin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenir. Uzun dönem kararlılık testleri için 2 adet numune +4 °C referans sıcaklıktan +20 °C test sıcaklığına aktarılıp 21 hafta boyunca bekletilmiştir. Daha sonra bu üniteler, +4 °C referans sıcaklıkta bekletilen 2 ünite ile eş zamanlı olarak ölçüme tabi tutulmuştur.

Her zaman noktası için, her bir şişeden 2 paralel ölçüm gerçekleştirilmiş olup o noktadaki değerler belirlenmiştir. Bulunan toplam 4 değer in ortalaması Ek 3' te grafikte verilmiştir. Her bir noktaya ait hata çizgileri, bulunan 4 değer in standart sapması olarak verilmiştir.

Grubbs test uygulandığında, soğuk filtre tıkanma noktası, yoğunluk ve kinematik viskozite parametreleri için aykırı değer tespit edilmemiştir.

Bulunan değerler zamana karşı çizilmiş ve aralarındaki uyum belirlenmiştir. Üretilen malzemenin raf ömrünün de belirlenmesine dahil edilecek olan uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik değeri, u_{lts} [7], aşağıdaki eşitlik kullanılarak 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 : +20 °C'de önerilen raf ömrü

Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik, u_{lts} , +20 °C'de 12 ay için hesaplanmıştır. Bu, atanmış değer belirsizlik bütçesine katkı yapan 3 parametreden biridir. Sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Grafikler Ek 3'te verilmiştir.

Tablo 3. 12 Ay Raf Ömrü İçin Uzun Dönem Kararlılık Testi Sonuçları

Parametre	+20 °C'de zamana karşı hesaplanan parametre değerleri ile çizilen grafiğin eğimi anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?*	+20 °C'de 12 aylık raf ömrü için $u_{lts,rel}$ (%)
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (°C)	Hayır	3,49
Kinematik Viskozite (40 °C'de) (mm ² /s)	Hayır	0,12
Yoğunluk (15 °C'de) (kg/m ³)	Hayır	0,0011

* Veriler %95 güvenilirlik seviyesinde değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre malzemenin 12 ay süresince +20 °C'de muhafaza edilebileceği tespit edilmiştir. Buna ek olarak belirlenen raf ömrü 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 projede soğuk filtre tıkanma noktası, kinematik viskozite (40 °C'de) ve yoğunluk (15 °C'de) parametreleri için malzemenin karakterizasyonu laboratuvarlar arası karşılaştırma yöntemi ile yapılmıştır. Katılımcı laboratuvarların seçim kriterleri; söz konu parametreyi ölçmedeki uzmanlıklarını, aynı ya da benzer numunelerin analizleri için akredite olmalarını, ilgili alanlarda yeterlik testlerine katılımları ile başarılı sonuçlar elde etmelerini ve laboratuvar kalite yönetim sistemi uygulamalarını içermektedir. Bu çalışma için ulusal laboratuvarlarla bağlantı kurulmuştur. Tüm katılımcı laboratuvarların motorinde parametre ölçümleri kapsamında ISO/IEC 17025'e [8] göre akreditasyonları veya yetkinlikleri mevcuttur. Laboratuvarlardan geçerli kılınmış/doğrulanmış metotlar kullanmaları istenmiştir.

Katılımcı laboratuvarlara ikişer ünite numune gönderilmiş olup bu ünitelerin seçimi tüm üretilen partiyi temsil edecek şekilde TRaNS programı ile yapılmıştır. Laboratuvarlardan her üniteyi ayrı numune olarak muamele etmeleri ve her üniteden her bir parametre için 2 paralel ölçüm sonucu raporlamaları istenmiştir. Laboratuvarlar, 2 ünite için ölçüm belirsizlikleri ve bunun için benimsedikleri yaklaşımla beraber her bir parametre için 4'er adet bağımsız sonuç raporlamıştır. Ayrıca gerçekleştirdikleri ölçümlerin izlenebilirliklerini garanti altına almak için kalibrasyonda kullandıkları referans malzemelerin detayları da laboratuvarlardan istenmiştir. Laboratuvarların kodları ve kullandıkları metotlar Tablo 4'de özetlenmiştir.

Soğuk filtre tıkanma noktası, kinematik viskozite ve yoğunluk parametrelerinin karakterizasyon çalışmasından kaynaklanan belirsizlik, u_{char} , sertifika belirsizlik değerini hesaplamak üzere dikkate alınmıştır. Karakterizasyon belirsizliği, u_{char} , aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$u_{char} = \frac{SS}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

u_{char} : Karakterizasyondan kaynaklanan belirsizlik

SS : Kabul edilmiş katılımcı laboratuvarın sonuçlarının ortalamasının standart sapması

n : Laboratuvarlar arası çalışmaya katılmış olan ve sonucu kabul edilmiş laboratuvar sayısı

Tablo 4. Laboratuvarlar Tarafından Kullanılan Metotlar

Parametre	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	LAB 5	LAB 6	LAB 7	LAB 8	LAB 9	LAB 10	LAB 11
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (°C)	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	
Kinematik Viskozite (40 °C'de) (mm²/s)	M2	M2	M2	M2	M2	M2	M2	M2	M2	M2	M2
Yoğunluk (15 °C'de) (kg/m³)	M3	M3	M3	M3	M3	M3	M3	M3	M3	M3	M3

M1: TS EN 116

M2: TS 1451 EN ISO 3104/T1

M3: TS EN ISO 12185

Sayfa 14 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
---------------	---	-------------------------------

ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

Laboratuvarlardan veri seti kabul edilip teknik olarak değerlendirilir. Laboratuvarın ölçümleri hakkında teknik problem raporlaması durumunda veri seti değerlendirmeye alınmaz. Veriler aşağıda belirtilmiş parametrelerden ikisini birden sağlayamadığı durumda da değerlendirmeye alınmaz:

- Grubbs test (% 99) sonucunda aykırı olması
- Laboratuvarın sağlamış olduğu 4 bağımsız sonuç üzerindeki bağıl standart sapmanın, tüm laboratuvar sonuçlarının bağıl standart sapmasından büyük olması

Her bir parametre için veriler teknik olarak değerlendirilmiş, tüm laboratuvarların raporladıkları sonuçların bağıl standart sapma değerleri soğuk filtre tıkanma noktası için % 4, kinematik viskozite (40 °C'de) için % 0,14 ve yoğunluk (15 °C'de) için % 0,01 olarak belirlenmiştir. Teknik değerlendirme sonucunda raporlanan verilerin tamamının toplam hesaplama dahil edilmesine karar verilmiştir. Karakterizasyon ölçüm verilerine ait grafikler Ek 4'te verilmiştir.

Karakterizasyon çalışması ile elde edilen sertifika değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Her bir parametre için belirlenmiş sertifika değeri değerlendirmeye kabul edilen tüm laboratuvar sonuçlarının ortalaması olarak hesaplanmıştır.

Sertifika değerleri ile birlikte raporlanan belirsizlik, karakterizasyon, u_{char} , homojenlik, u_{bb} , ve uzun dönem kararlılıktan gelen belirsizliği, u_{lts} , içermektedir.

Bu farklı parametrelerin CRM belirsizliğine yansıtılması aşağıda verilen eşitlik kullanılarak yapılmıştır:

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2} \quad (6)$$

Sertifika değeri üzerindeki genişletilmiş belirsizlik değeri yaklaşık olarak % 95 güvenilirlik aralığını temsil eden kapsam faktörü, $k=2$ temel alınarak hesaplanmıştır. Ek 4'te verilen grafiklerde değerlendirmeye kabul edilen tüm laboratuvar sonuçları için laboratuvarlar tarafınca raporlanan genişletilmiş belirsizlik değerleri ve sertifikalandırılan aralık gösterilmiştir. Sertifika değerleri ve belirsizlikleri Tablo 5'te, her bir parametrenin sertifika değeri üzerindeki belirsizliğe yapmış olduğu yüzde katkısı ise Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 5. Sertifika Değerleri ve Belirsizlikleri

Parametre	Sertifika Değeri	U_{CRM}	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)	n_{char}	$U_{CRM,rel}$ (%)
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	-21,1 °C	1,6 °C	0,0	3,49	1,26	10	7,6
Kinematik Viskozite (40 °C'de)	2,506 mm ² /s	0,007 mm ² /s	0,011	0,124	0,043	11	0,264
Yoğunluk (15 °C'de)	825,82 kg/m ³	0,05 kg/m ³	0,0005	0,001	0,003	11	0,007

Tablo 6. U_{CRM} Değerini Oluşturan Her Bir Parametrenin Değere Yüzde Katkısı

Parametre	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{char,rel}$ (%)
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	0,0	73,4	26,6
Kinematik Viskozite (40 °C'de)	6,3	69,6	24,2
Yoğunluk (15 °C'de)	11,2	24,5	64,2

DEĞİŞTİRİLEBİLİRLİK

Değiştirilebilirlik (commutability) referans malzeme ve temsil ettiği rutin örneklerin ölçümünde kullanılacak farklı ölçüm yöntemlerince üretilen sonuçlar arasındaki eşitliğin matematiksel ilişkisidir [9]. Bu çalışmada gerçekleştirilen ölçümler yöntemle bağlıdır ve ölçümü yapılan parametreler için farklı ölçüm yöntemleri ile elde edilmiş sonuçlar söz konusu değildir.

Referans malzemenin üretiminde kullanılan motorin genel sağlayıcı bir akaryakıt üretim tesisinden temin edilmiştir, bu sebeple benzer özelliklerdeki diğer rutin motorin örneklerini temsil ettiği söylenebilir.

İZLENEBİLİRLİK

Soğuk filtre tıkanma noktası, yoğunluk ve viskozite metoda bağlı olarak ölçülen parametrelerdir ve TS EN 116 (soğuk filtre tıkanma noktası) [10], TS 1451 EN ISO 3104/T1 (kinematik viskozite) [11], TS EN ISO 12185 (yoğunluk) [12] metotlarında belirtilen prosedürlerin tam olarak uygulanması ile elde edilebilirler. SRM için atanmış sertifika değerleri metoda bağlı dolayısıyla operasyonel tanımlıdır. Elde edilen sonuçların izlenebilirliği çalışmaya katılan tüm laboratuvarların kullandıkları cihaz ve ekipmanların kalibrasyon ve doğrulamasını SI izlenebilir araçlar (kalibratörler, referans malzemeler) kullanmaları ile mümkün olmuştur.

Sayfa 16 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
---------------	---	-------------------------------

KULLANIM TALİMATI

Saklama Koşulları

Malzeme (20 ± 4) °C sıcaklıkta, ışık görmeyen ve temiz bir ortamda saklanmalıdır. Söz konusu olabilecek herhangi bir kirliliği önlemek adına şişenin temiz ortam şartları altında açılması, şişe içine hiçbir şey sokulmaması ve şişe kapağının uzun süre açık bırakılmaması gerekmektedir.

En Az Örnek Alım Miktarı

Ölçümü yaparken kullanılan standart metotlarda belirtilen miktarda numune alınarak ölçüm gerçekleştirilmelidir. Soğuk filtre tıkanma noktası için TS EN 116 [10], kinematik viskozite için TS 1451 EN ISO 3104/T1 [11] ve yoğunluk için TS EN ISO 12185 [12] standart metotları dikkate alınmalıdır.

Güvenlik Önlemleri

Malzeme motorin içermektedir. Malzemenin mevcut olan güvenlik kurallarına göre kullanımı ve atılması önemle tavsiye edilir. Malzeme ile çalışırken çeker ocak ve/veya uygun maske kullanımı gibi koruyucu önlemlerin alınması önerilmektedir. Yanıcı parlayıcı malzemelere yönelik önlemler bu malzeme için de geçerlidir. Malzemenin kullanımı ve atılması konularında daha detaylı bilgi, Güvenlik Bilgi Formu'nda bulunabilir.

Sayfa 17 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
---------------	---	-------------------------------

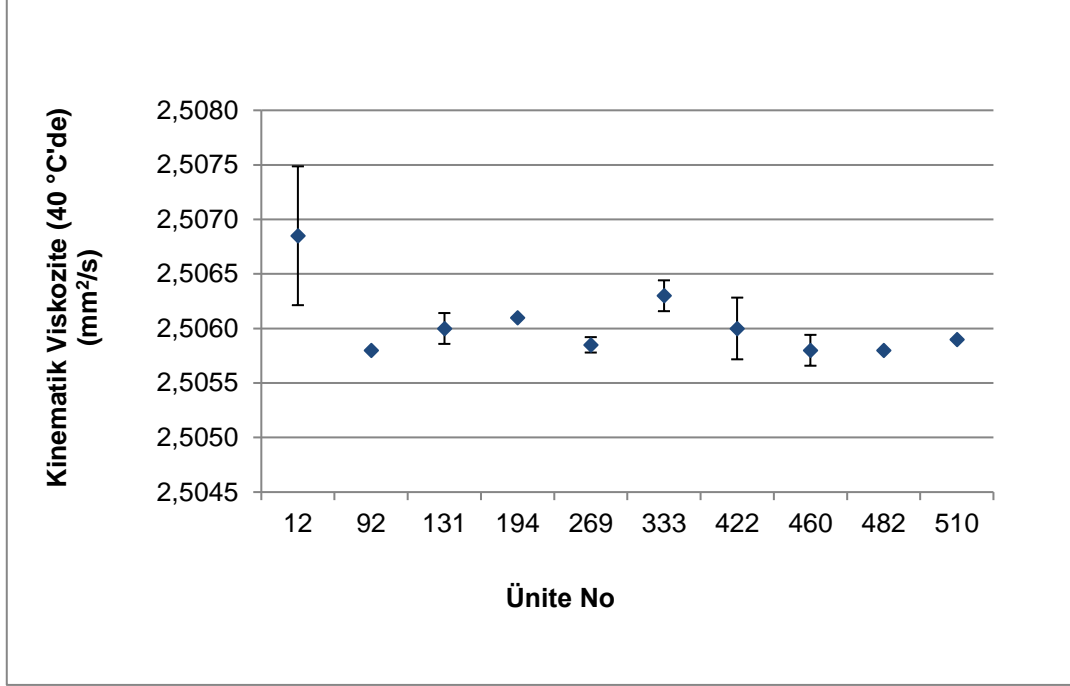
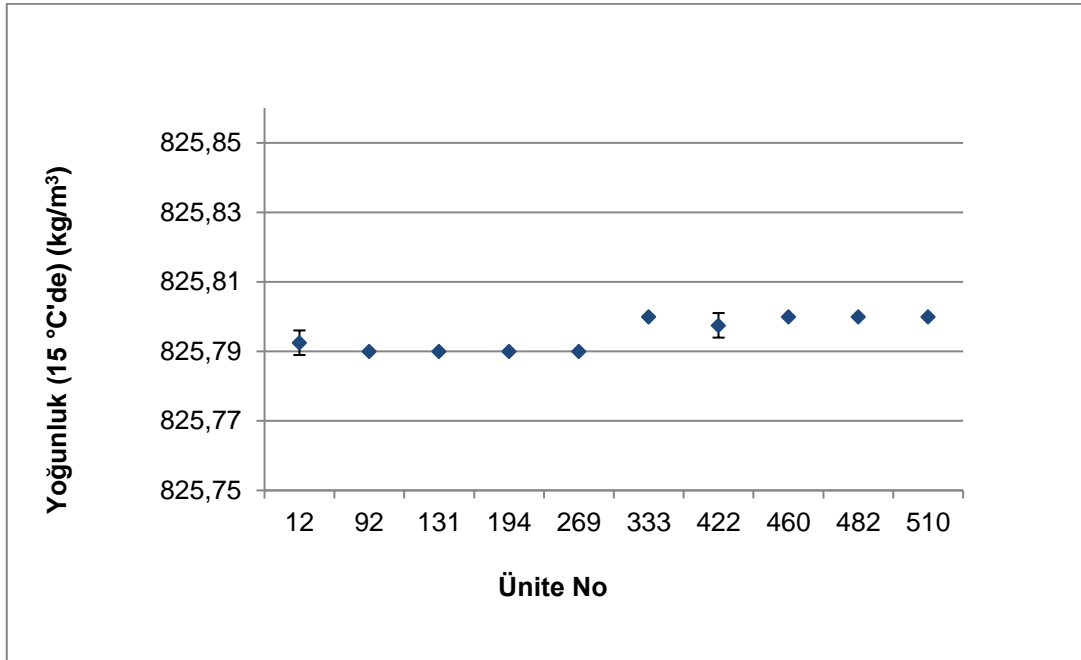
KAYNAKLAR

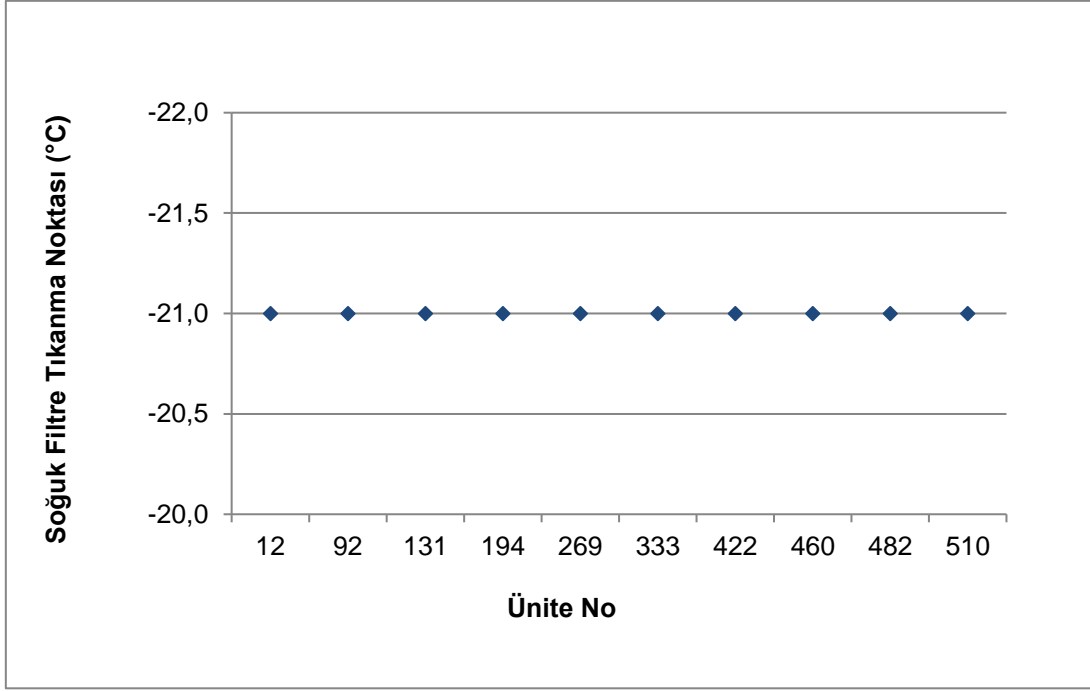
- [1] CEN EN 590, Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods, 2013
- [2] Directive 98/70/EC, Quality of petrol and diesel fuels, 1998.
- [3] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, 2009
- [4] ISO Guide 35, Reference materials - General and statistical principles for certification, 2006
- [5] TS EN 590, Otomotiv yakıtları - Dizel (motorin) - Gereker ve deney yöntemleri, 2014.
- [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] T. P. J. Linsinger, J. Pauwels, A. Lamberty, H. Schimmel, A. M. H. van der Veen, L. Siekmann, Estimating the uncertainty of stability for matrix CRMs, Fresenius J Anal. Chem. 370, 183–188, 2001.
- [8] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, 2005
- [9] 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.
- [10] TS EN 116, Dizel yakıtlar ve evsel ısıtma yakıtları - Soğuk filtre tıkanma noktasının tayini - Kademeli soğutma banyosu yöntemi, 2015
- [11] TS 1451 EN ISO 3104/T1, Petrol ürünleri-Saydam ve opak sıvılar-Kinematik viskozite tayini ve dinamik viskozitenin hesaplanması, 2005
- [12] TS EN ISO 12185, Ham petrol ve petrol ürünleri - Yoğunluk tayini - salınım yapan u-Tüpü yöntemi, 2007

Sayfa 18 / 27	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1501
---------------	---	-------------------------------

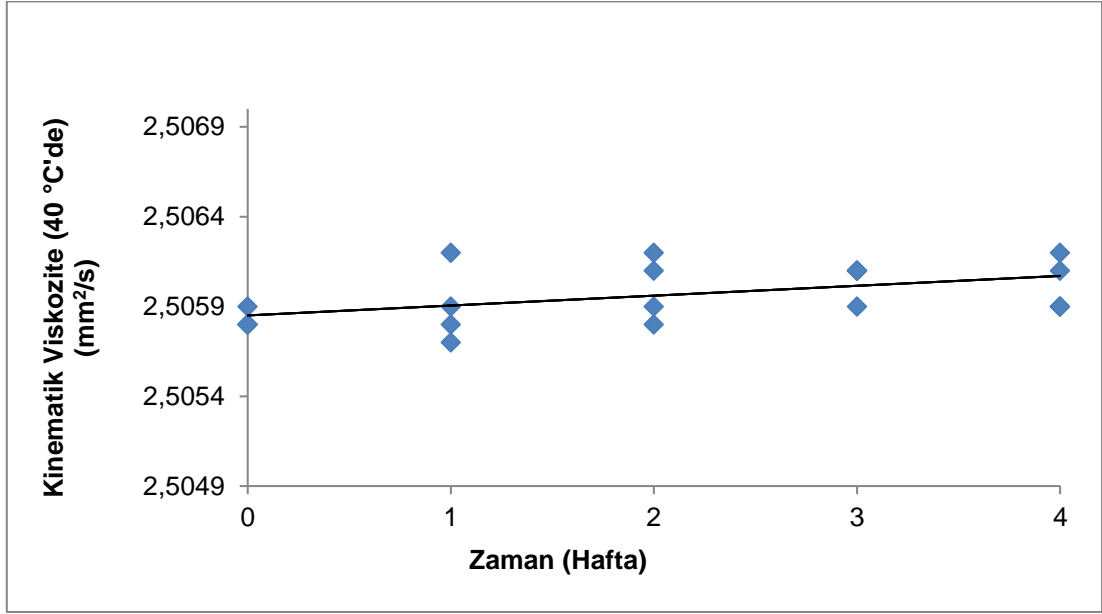
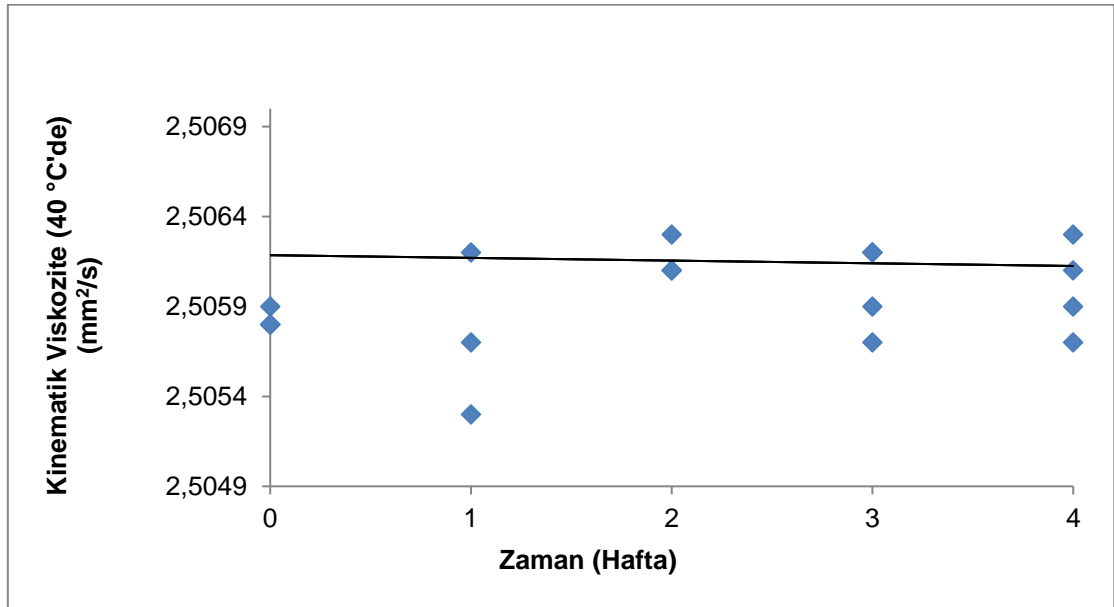
REVİZYON TARİHÇESİ

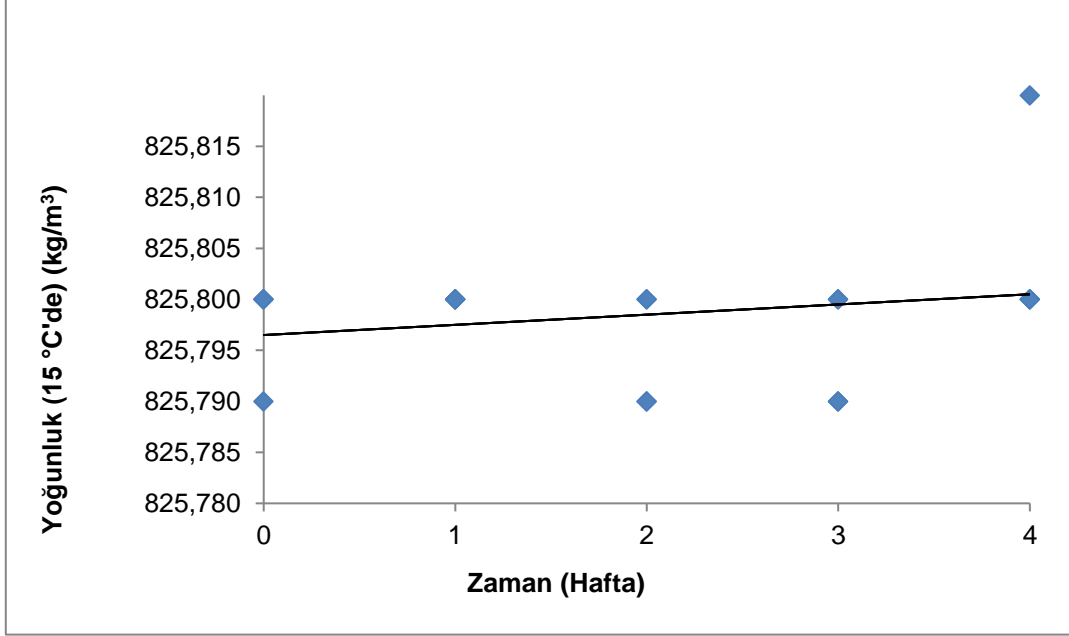
Tarih	Açıklama
23.03.2016	İlk yayın.
23.11.2018	Tablo 1'de ortalama değer bölümü çıkarıldı. Kinematik Viskozite ve Yoğunluk için $U_{bb,rel}^*$ and $U_{bb,rel}$ değerleri güncellendi. Tablo 5'te Kinematik Viskozite ve Yoğunluk için $U_{bb,rel}$ ile $U_{crm,rel}$ değerleri ve Soğuk Filtre Tıkanma Noktası değer ve belirsizlikleri için anlamlı sayılar güncellendi. Tablo 6'da tüm değerler güncellendi.

Ek 1. Homojenlik Çalışmaları için Grafikler**Şekil 1.** UME CRM 1501 Kinematik Viskozite (40 °C'de), Homojenlik**Şekil 2.** UME CRM 1501 Yoğunluk (15 °C'de), Homojenlik

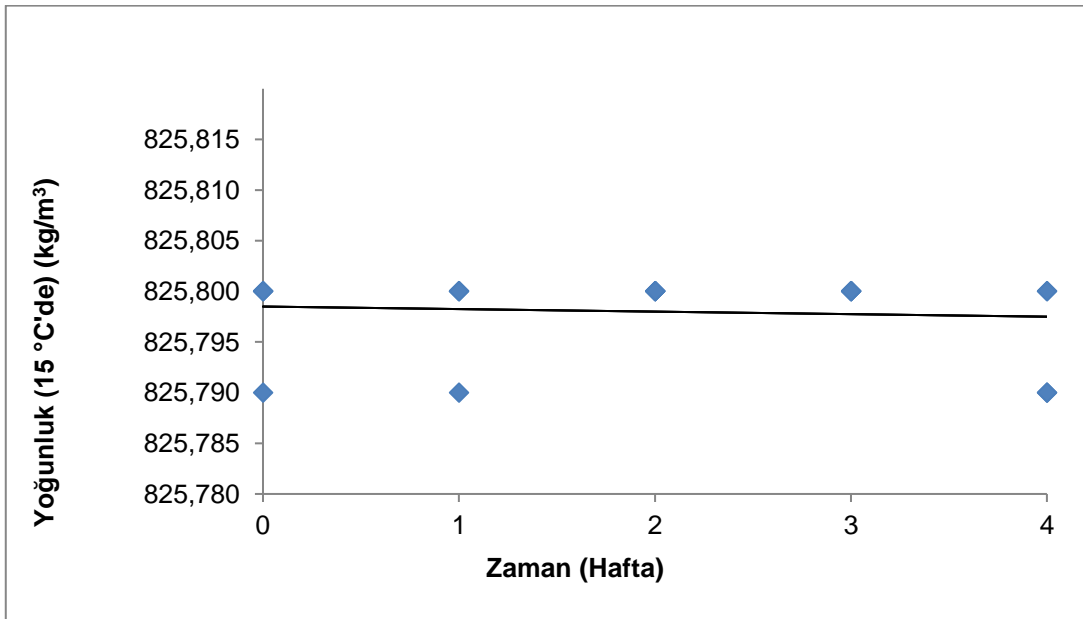


Şekil 3. UME CRM 1501 Soğuk Filtre Tıkanma Noktası, Homojenlik

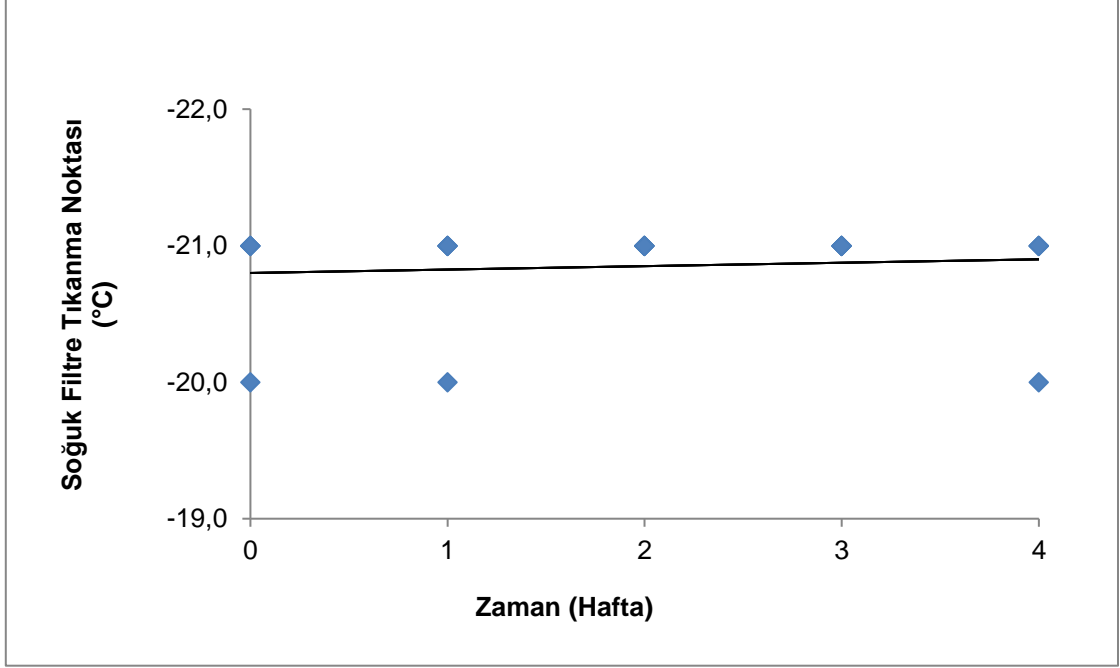
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler**Şekil 4.** UME CRM 1501 Kinematik Viskozite (40 °C'de) +20 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı**Şekil 5.** UME CRM 1501 Kinematik Viskozite (40 °C'de) +50 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı



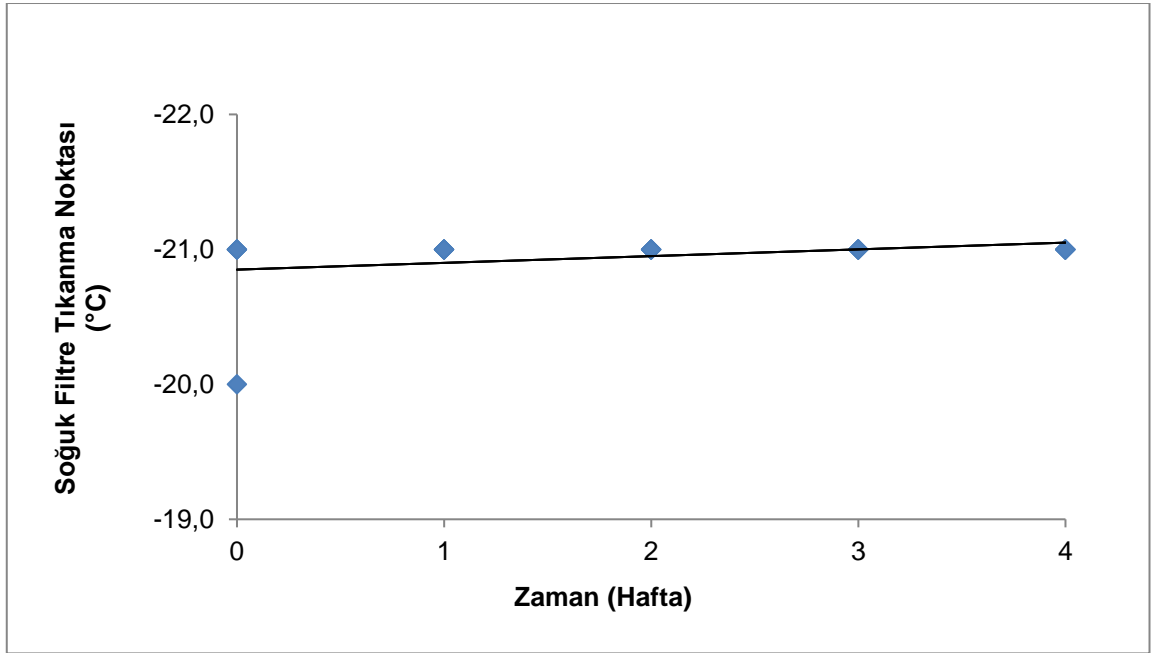
Şekil 6. UME CRM 1501 Yoğunluk (15 °C'de) +20 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı



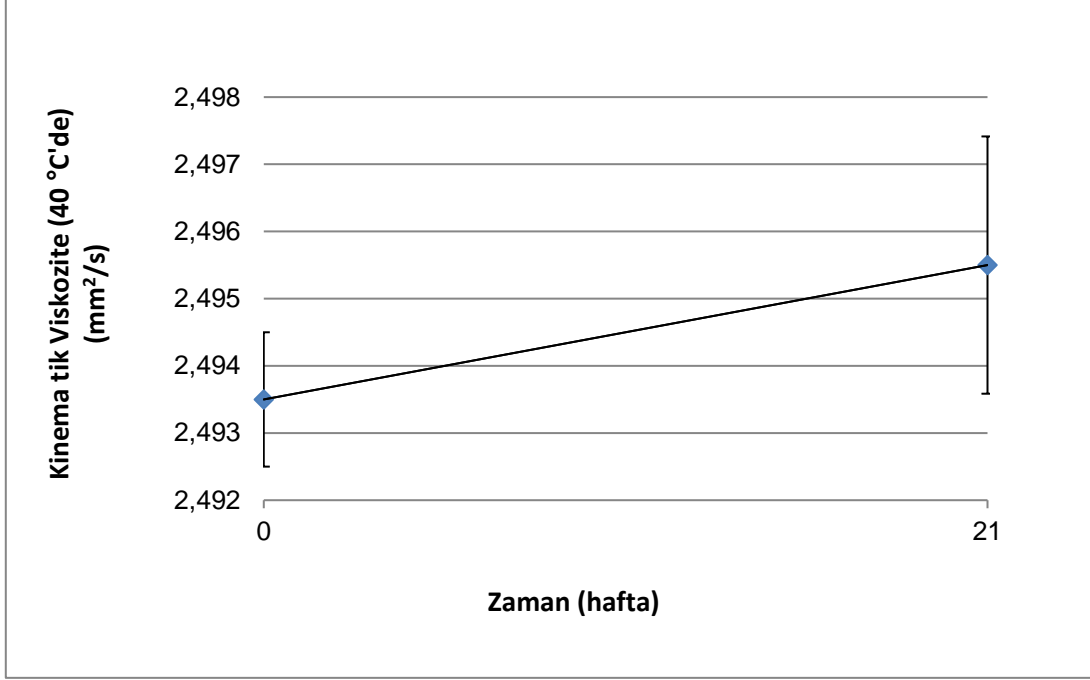
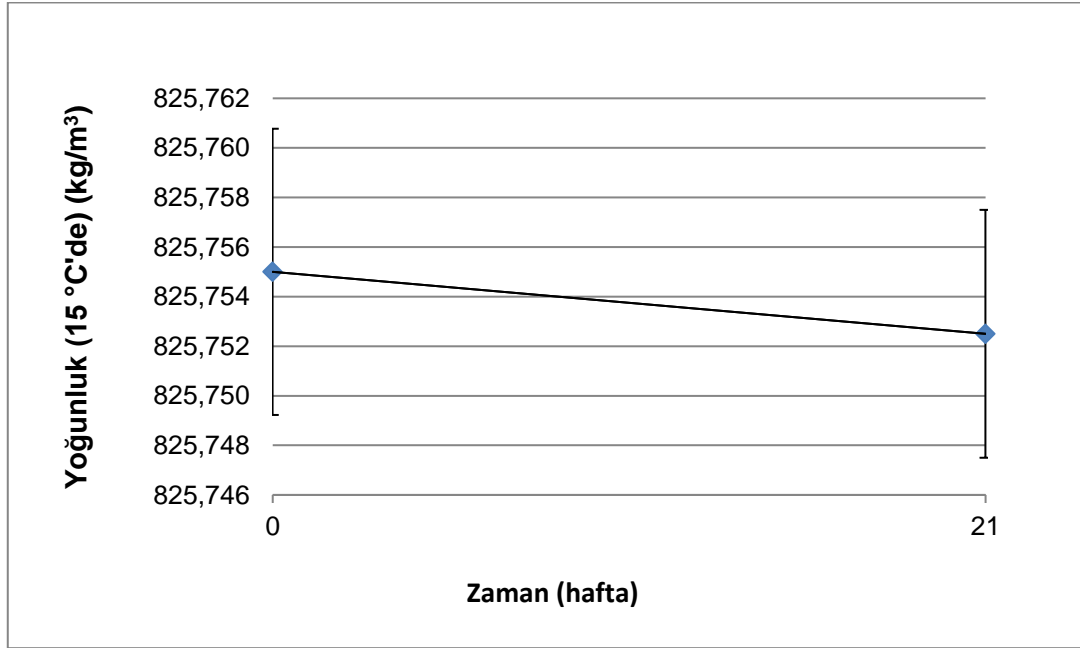
Şekil 7. UME CRM 1501 Yoğunluk (15 °C'de) +50 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı

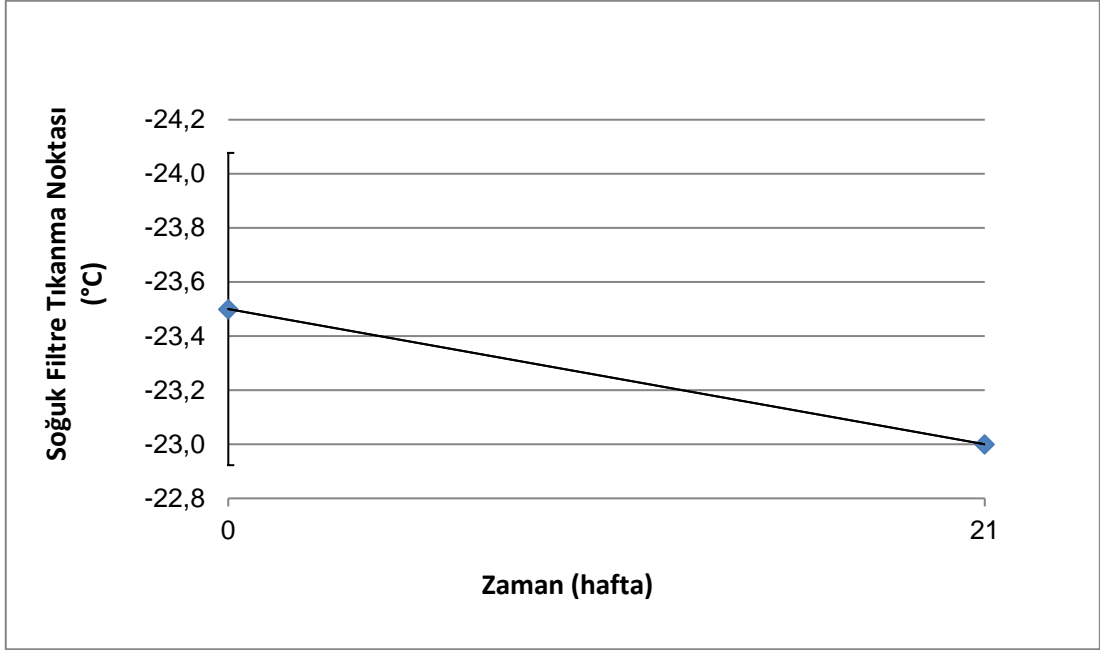


Şekil 8. UME CRM 1501 Soğuk Filtre Tıkanma Noktası +20 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı

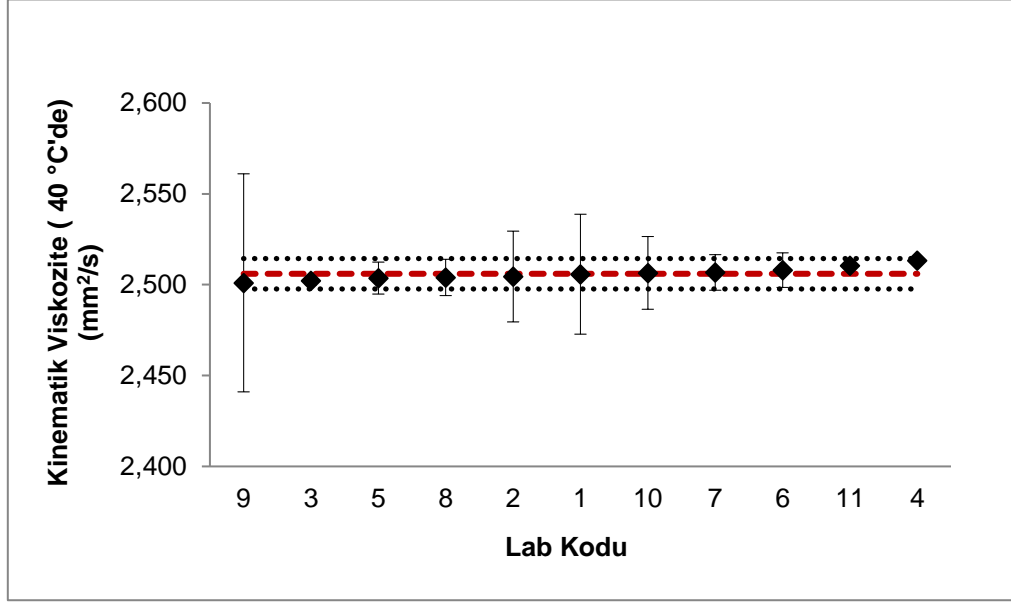
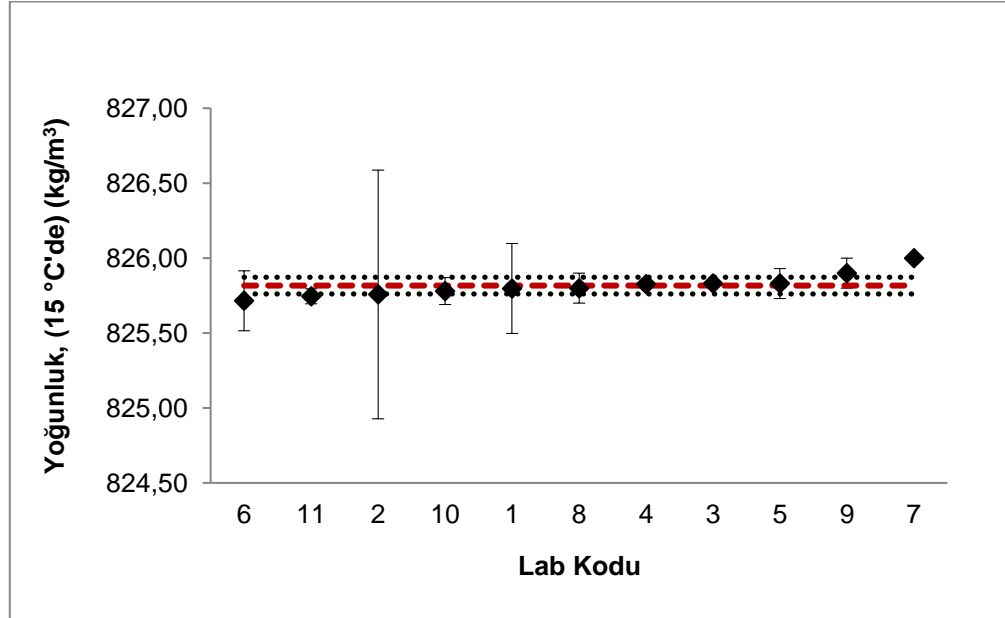


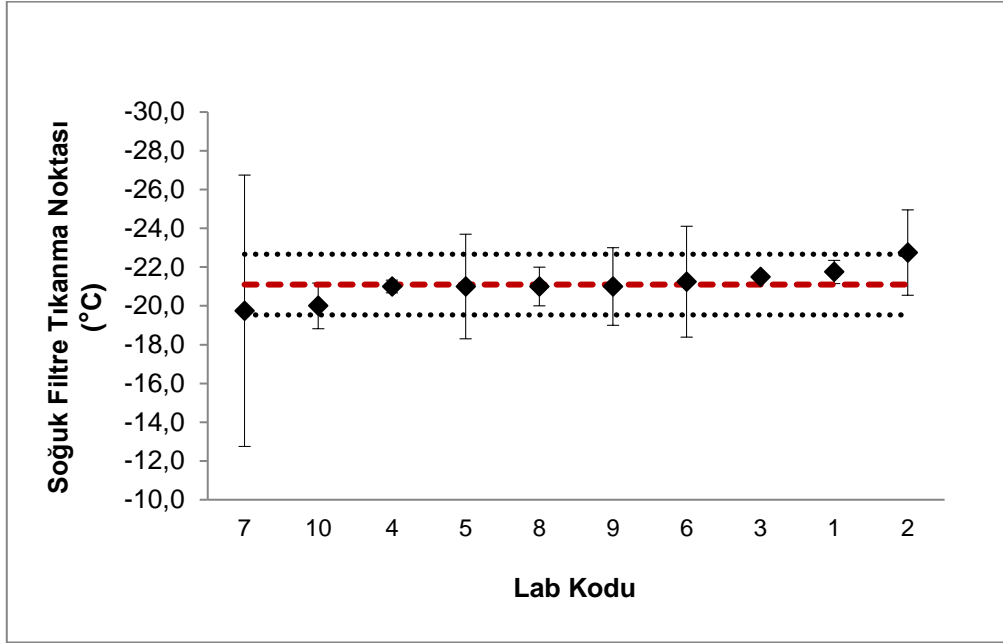
Şekil 9. UME CRM 1501 Soğuk Filtre Tıkanma Noktası +50 °C'de Kısa Dönem Kararlılığı

Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışmaları için Grafikler**Şekil 10.** UME CRM 1501 Kinematik Viskozite (40 °C'de) +20 °C'de Uzun Dönem Kararlılığı**Şekil 11.** UME CRM 1501 Yoğunluk (15 °C'de) +20 °C'de Uzun Dönem Kararlılığı



Şekil 12. UME CRM 1501 Soğuk Filtre Tıkanma Noktası +20 °C'de Uzun Dönem Kararlılığı

Ek 4. Karakterizasyon Çalışmaları için Grafikler**Şekil 13.** UME CRM 1501 Kinematik Viskozite (40 °C'de), Karakterizasyon**Şekil 14.** UME CRM 1501 Yoğunluk (15 °C'de), Karakterizasyon



Şekil 15. UME CRM 1501 Soğuk Filtre Tıkanma Noktası, Karakterizasyon