Gözenekli SiO_2'nin BET Spesifik Yüzey Alanı UME CRM 1503

Dr. Ali Enis SADAK
Dr. İlker ÜN
Mine BİLSEL

Dr. Erman KARAKUŞ
Dr. Şükran AKKUŞ ÖZEN
Burcu BİNİCİ

Dr. Seda Damla ÇAKMAR
Gökhan AKTAŞ
Fatma AKÇADAĞ

Tarih

11.10.2021

Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER 2
KISALTMALAR 3
GİRİŞ 5
KATILIMCILAR 6
MALZEME İŞLEME 6
HOMOJENLİK 6
KARARLILIK 8
KARAKTERİZASYON 11
ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI 12
UYUMLULUK (COMMUTABILITY) 12
İZLENEBİLİRLİK 12
KULLANIM TALİMATI 13
TEŞEKKÜR 14
KAYNAKLAR 14
REVİZYON TARİHÇESİ 15
EKLER 16
Ek 1. Homojenlik Verileri 16
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri 18
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Grafiği 19
Ek 4. Karakterizasyon Verisi 20
Ek 5. Laboratuvarlar Arası Karşılaştırma Çalışması 21

KISALTMALAR

BET	Brunauer-Emmett-Teller
T_{STD}	Sistem hacmindeki gaz sıcaklığı
P_{STD}	Atmosfer basıncı
P/P_0	Relatif başınç
σ_{N_2},	N_2 molekülünün kesit alanı
N_A	Avagadro sabiti
n_a	Birim alandaki atom sayısı
A_{BET}	BET spesifik yüzey alanı
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
$MS_{between}$	Üniteler arası kareler ortalaması ANOVA
MS_{within}	Ünite içi kareler ortalaması ANOVA
n	Ünite içi tekrar sayısı
RSD	Bağıl standart sapma
s	Standart sapma
s_{bb}	Üniteler arası standart sapma
SI	Uluslararası Birimler Sistemi
SGT	Tek Grubbs' Testi
SRM	Sertifikalı Referans Malzeme
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_{lts}	Uzun dönem kararlılığa bağlı standart belirsizlik
$u_{lts,rel}$	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
$v_{MSwithin}$	MS_{within} serbestlik derecesi

ÖZET

İzlenebilirlik sağlanmasının araçlarından biri olarak Sertifikalı Referans Malzeme (SRM) kullanımı ölçüm kalitesinin artmasına katkı sağlar. Günlük hayatta, bilimde ve sanayideki kullanımlarda büyük önem arz eden katı materyaller; polimerler, seramikler, mineral ve maden ürünleri, sinterlenmiş malzemeler, yapı malzemeleri, katalizörler, iyon değiştirici reçineler, aktif karbon, zeolit ilaç hammaddeleri, metalürjik tozlar ve aşındırıcılar gibi katı ve toz haldeki malzemelerdir. BET cihazı mikro, mezo veya makro boyutta gözenek içeren toz veya katı numunelerde fiziksel adsorbsiyon yöntemiyle gözenek boyutunun ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır.

Bu rapor, gözenekli silisyum dioksit (SiO_2) materyalinin BET spesifik yüzey alanı'nın ISO 17034:2016 standardına göre UME CRM 1503 SRM'sinin üretim süreci, sertifikalandırılması ve bu süreçte yapılan çalışmalara ait detayları içermektedir. Bu süreç örnek hazırlama, homojenlik testi, kısa ve uzun dönem kararlılık testleri, karakterizasyon ve değer atanması aşamalarından oluşmaktadır. Raporda belirtilen süreçlere ait bulgular, ISO Guide 35:2017 dokümanına uygun olarak istatistiksel değerlendirmeler, sonuçlar ve bu sonuçlara ilişkin ölçüm belirsizliklerinin hesaplanması ile ilgili yöntemler açıklanmaktadır. Sertifika değerleri ve belirsizlikleri ölçüm belirsizliği rehberine (GUM) uygun olarak hesaplanmıştır.

Ülkemizde BET yüzey analizi yapan hem üniversite hem de özel laboratuvarlar tarafından yüzey analizi ölçümleri sırasında kullanacakları SRM ihtiyaçları yurt dışından temin edilmektedir. Ülkemizde faaliyet gösteren laboratuvarların kolayca ulaşabilecekleri bir SRM'nin üretilmesi, proje için en önemli motivasyon olmuştur.

GİRİŞ

Çalışılan spesifik alanla ilişkili olarak kullanılmak istenen materyalin kimyasal olarak sentezlenmesinden sonra materyalin yüzey özellikleri, tanecik boyutu, sıcaklık, basınç ve bulunduğu ortam atmosferi gibi dış kuvvetlere karşı göstermiş olduğu direncin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Bu materyallerin fiziksel özeliklerin belirlenmesinde değişik yöntem ve cihazlardan yararlanılmakla birlikte SEM (taramalı elektron mikroskobu), AFM (atomik kuvvet mikroskobu), katı NMR (nükleer manyetik rezonans), TGA (Termogravimetrik analiz), XRD (X-ray kırınım dağılımı) ve BET (Yüzey alanı ölçüm cihazı) en çok başvurulan cihazlardır. Materyalin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılacak olan uygun cihazla birlikte, cihazın ölçüm hassasiyeti, doğruluğu ve tekrarlanabilirliği elde edilecek olan sonuçların değerlendirmesinde büyük önem arz etmektedir. Sonuçların güvenilirliği için ise cihaz uygun SRM ve RM'ler ile belirli aralıklarla kontrol edilmeli ve yapılacak olan analizler bu malzemelerden alınan sonuçlar hesaba katılarak değerlendirilmelidir.

Bu rapor gözenekli silisyum dioksit (SiO_2) materyalinin BET spesifik yüzey alanının ISO 17034:2016 standardına [1] göre UME CRM 1503 kodlu SRM'nin üretim süreci, sertifikalandırılması ve bu süreçte yapılan çalışmalara ait detayları içermektedir. Bu süreç örnek hazırlama, homojenlik, kısa ve uzun dönem kararlılık, karakterizasyon ve değer atanması aşamalarından oluşmaktadır. Raporda, UME CRM 1503 üretim ve analiz süreçleri, homojenlik, kararlılık ve karakterizasyon çalışmalarına ait bulgular, istatistiksel değerlendirmeler, sonuçlar ve bu sonuçlara ilişkin ölçüm belirsizlikleri ISO Guide 35:2017 [2] dökümanına uygun olarak belirlenmiştir. Sertifika değerleri ve belirsizlikleri ölçüm belirsizliği rehberine (GUM) [3] uygun olarak hesaplanmıştır.

BET cihazı ile seramik, adsorbent, aktif karbon, katalistler, boya ve kaplama ürünleri, implantlar, jeolojik numuneler, elektronik ve kozmetik sektörlerinden gelen örnekler analiz edilebilmektedir. BET metodunu kullanarak fiziksel adsorpsiyon izoterm verileri ile yüzey alanının ölçüsü belirlenmektedir. Bu belirleme iki aşamayı içermektedir. İlk aşamada BET noktasını inşa etmek ve bundan tek tabaka kapasitesini (nm) elde etmek gerekir. İkinci aşamada ise detaylı yüzey alanının hesaplanması ve bunun için gerekli olan tamamlanmış tek tabakadaki (nm) her molekül için ortalama alan (A) bilgisinin belirlenmesidir. Gaz adsorpsiyonu toz ve gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir [7]. Mezogözenek boyut analizi için "azot adsorpsiyonu" bir yöntem olarak kabul edilir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Yani, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Gözenekli katıların ve tozların yüzey alanlarını ölçmek için kullanılan metotların çoğu adsorpsiyon ölçümüne bağlıdır. Özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ile gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri azotun 77 K'daki adsorpsiyon izotermleri değerlendirilerek belirlenir.

BET cihazı birçok yerdeki üniversitelerde merkezi araştırma laboratuvarlarında ve birçok fabrikada kullanılmaktadır. Yurt içi ve yurt dışı kullanıcıların gerçekleştirdikleri analizleri doğru bir şekilde kontrol edebilmeleri için ortak ihtiyaçları olan referans ve sertifikalı referans malzemelerin üretiminin tarafımızdan gerçekleştirilmesi amacıyla yeni bir sertifikalı referans malzeme üretim projesi gerçekleştirilmiştir. Gerek uygulanan metotların geçerli kılınması gerekse ölçüm sonuçlarının ve doğruluğun izlenebilirliğinin sağlanmasında uygun sertifikalı referans malzemelerin bulunabilirliği bir

sorundur. Proje kapsamında gözenekli toz silisyum dioksit materyalinin BET spesifik yüzey alanı sertifikalandırılmıştır. Bu raporda UME CRM 1503 SRM'sinin üretim ve sertifikalandırma süreçleri sunulmuş ve yapılan çalışmalara ait veriler, kullanılan teknikler ve istatistiksel analizler ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

KATILIMCILAR

UME CRM 1503'ün tüm üretim ve sertifikalandırma çalışmaları, karakterizasyon çalışması dışında TÜBİTAK UME'de gerçekleştirilmiştir. Katılımcı bilgileri ve katkıları Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Katılımcı kurum ve işin tanımı

İş	Laboratuvar / Kurum
Proje yönetimi ve veri değerlendirme Malzeme işleme Homojenlik çalışması Kararlılık çalışmaları	TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze - Kocaeli, TÜRKİYE
Karakterizasyon çalışmaları	TÜBİTAK UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze - Kocaeli, TÜRKİYE Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), Krasnoarmeyskaya Ulitsa, 4, Yekaterinburg, Sverdlovsk Oblast, 620000, RUSYA

MALZEME İŞLEME

Gözenekli silisyum dioksit katı toz maddesi (Merck, 1.07730.5000, Almanya) hammadde olarak temin edilmiştir. Ürün üç boyutlu (3-D) karıştırıcıda (WAB, T10-B, İsviçre) karıştırılarak homojenleştirilmiştir. Ürünle temas edecek tüm ekipmanlar kirlilik bulaşması riskine karşı temizlenmiştir. Toplam 3 kg silisyum dioksit tank içinde rahat karışmasına imkân sağlayacak yeterli boşluk (en az %30 boş hacim) kalmasına dikkat edilerek konulmuştur. Toz malzeme 5 L kapasiteli tank kilit sistemi ile 3-D karıştırıcıya takılmıştır. 3-D karıştırıcıda dört saatten az olmayacak şekilde karıştırma işlemi yapılmıştır. Malzeme amber renkli cam şişelere 5 g'dan az olmayacak şekilde hassas dolum cihazı (MCPI, FD-SPA-4A, Fransa) kullanılarak doldurulmuştur. Dolum sonrası plastik vidalı şişe kapakları derhal kapatılmış, şişeler dolum sırasına göre etiketlenmiş (Farmatek, Türkiye) ve sertifikalandırma ve sertifikalandırma sonrası izleme üniteleri ile yedekleri ayrılarak toplam 500 ünite +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

HOMOJENLİK

ISO Guide 35 [2] dökümanına uygun olarak gözenekli SiO_2 SRM'si üretiminde homojenlik tespiti için 10 ünite tüm üretimi temsil edecek şekilde tabakalı rastgele örnek seçimi yöntemiyle seçilmiştir.

Homojenlik tespiti BET cihazı ölçüm sonuçları ile raporlanmıştır. Ölçümlerinin kalite kontrolü BAM-P108 referans malzemesi ile gerçekleştirilmiştir.

Homojenlik tespiti için yapılan BET ölçümlerinde analizler tekrarlanabilirlik koşulları altında, aynı operatör ile aynı cihazda birbirini takip edecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Analiz süresinin 18 saat olması, her bir üniteden dört tekrarlı ölçüm yapılması ve toplam ünite sayısının 10 olması nedeni ile analizler aynı gün içerisinde tamamlanamamıştır.

ISO Guide 35'te tanımlanan istatistik analizleri ancak normal dağılım gösteren veriye uygulanabilmektedir. Grafik oluşturulurken elde edilen tüm sonuçlar (tekrarlı ölçümlere ait tüm tekrar verisi) kullanılmıştır. Veriler Ek 1'de sunulmuştur. Veriler, histogram diyagramları ve normal olasılık dağılım eğrileri kullanılarak tüm verilerin tek tepeli (normal) dağılım izleyip izlemediği görsel olarak kontrol edilmiştir ve dolumdan ve analiz sırasında uygulanan dizinden kaynaklanan herhangi bir eğilim bulunmamıştır. Ayrıca veri tek tepeli (unimodal) bir dağılım göstermektedir (Ek 1, Şekil A1).

Veri grubu içerisinde aykırı bir veri olup olmadığının tespit edilmesi adına şişeler arası ve şişe içi olarak Grubbs testi ile sonuçlar kontrol edilmiş ve aykırı bir veri olmadığı gözlenmiştir. Analizlerde cihazdan kaynaklanan bir eğilim (*drift*) olup olmadığı da kontrol edilmiştir. Ölçüm sonucundaki sapmanın cihazın bir eğiliminden mi yoksa numunenin homojen olmamasından mı kaynaklandığı ayırt edilebilmesi için bir numune ile yapılan tekrar ölçümleri *t*-testi kullanılarak incelenmiştir. Bu sonuçlara göre analitik ve dolum sekansından kaynaklanan bir eğilim olmadığı tespit edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. UME CRM 1503 için homojenlik verilerinin istatistiksel değerlendirmesi

Parametre	Eğilim Var mı?		Aykırı Değer Var mı?		Dağılım
	Analitik Sırası	Dolum Sırası	Tüm Veriler	Ünitelerin Ortalamaları	Tüm Veriler
BET	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Normal/Tek Tepeli

Homojenlik çalışmasına ait veri için belirsizlik hesabı ANOVA yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3'te sunulmuştur.

ANOVA kullanarak şişe içi (s_{wb}) ve şişeler arası (s_{bb}) standart sapmanın hesaplanmasında 1 ve 2 no'lu eşitlikler uygulanmaktadır:

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

MS_{within} : ünite içi varyansın karelerinin ortalaması,
s_{wb} : altörnekler tüm üniteyi temsil ettiği sürece metodun standart sapmasına eşdeğerdir.

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

$MS_{between}$: 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 eşitlik 3'e göre verilir [4]:

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

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

Tablo 3. Homojenlik çalışmasının sonuçları

Parametre	$s_{wb,rel}$, %	$s_{bb,rel}$, %	$u^{*}_{bb,rel}$, %	$u_{bb,rel}$, %
BET	0,51	0,14	0,13	0,14

Üniteler arası homojenlik değerlendirmesi sonucu elde edilen belirsizlik değeri hedef homojenlik belirsizlik değerinden (%0,5) düşük bulunmuştur (Tablo 3).

KARARLILIK

Kararlılık testi çalışmaları, sertifikalı referans malzemenin kullanıcıya gönderilmesi sırasında meydana gelebilecek taşıma koşullarının (kısa dönem kararlılık) ve depolama koşullarının (uzun dönem kararlılık) laboratuvar ortamında benzer koşullar oluşturulması ile gerçekleştirilmiştir.

Kısa dönem kararlılık

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için 14 ünite (7 asil, 7 yedek) rastgele tabakalı örnek seçimi yöntemi ile belirlenmiştir. Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar 18 °C ve 60 °C; süreler: 1, 2 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Her bir sıcaklık ve zaman noktası için 2 ünite test sıcaklığına, referans nokta için ise 2 ünite referans sıcaklık olarak seçilen 4 °C'ye yerleştirilmiştir. Test süresinin sonunda üniteler test sıcaklığından referans sıcaklığa aktarılmıştır. 4 haftalık süre tamamlandığında referans sıcaklığa transfer edilen bütün üniteler, referans olarak kullanılacak üniteler ile birlikte tekrarlanabilirlik koşulları altında analiz edilmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmasında kullanılan ünitelerin numaraları, test sıcaklıkları ve test süreleri Tablo 4'te verilmiştir. Değerlendirmeler her bir sıcaklık için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4. Kısa dönem kararlılık çalışmasına ait eş zamanlı izleme verisi

Ünite Numarası	Sıcaklık, °C	Zaman, Hafta
240	4	0
7	18	1
198	18	2
219	18	4
379	60	1
402	60	2
442	60	4

Elde edilen sonuçlara, “Grubbs’ Testi” uygulanarak %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde aykırı değerler açısından incelenmiştir (Tablo 5). Yapılan değerlendirme sonucunda, herhangi bir aykırı değer olmadığı ve üretilen sertifikalı referans malzemenin 4 hafta süre ile 18 °C’de kararlı olduğu görülmüştür. Ancak 60 °C sıcaklığa maruz bırakılan sertifikalı referans malzemenin BET değerinde önemli bir düşüş gözlenmiştir. Bağlanım eğrileri istatiksel anlamlılık açısından incelendiğinde 60 °C’ye ait bağlanım eğrisinin eğiminin sıfırdan farklı olduğu gözlemlenmiştir (Ek 2).

Tablo 5. Kısa dönem kararlılık Grubbs’ Testi sonuçları

Test Sıcaklığı	Grafiğin eğimi %95 ve %99 güvenilirlik seviyesinde anlamlı derecede sıfırdan farklı mı?
18 °C	Hayır
60 °C	Evet

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

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

Burada

RSD : Regresyon eğrisindeki noktaların bağıl standart sapması,

T_i : Her bir tekrar için zaman noktası,

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

t : Transfer için öngörülen maksimum süre: 4 hafta.

Kısa dönem kararlılık çalışmalarında elde edilen belirsizlik değerleri Tablo 6'da verilmiştir. 18 ºC sıcaklıktaki bağıl belirsizlik değeri düşükken 60 °C sıcaklıktaki değerin çok yüksek olduğu görülmüştür. Kısa dönem kararlılık çalışmasına ait grafik Ek 2'de sunulmuştur.

Tablo 6. UME CRM 1503 kısa dönem kararlılık belirsizlik değerleri

Kısa Dönem Kararlılık Test Sıcaklığı	$u_{sts,rel}$ **,%** (4 hafta)
18 °C	0,29
60 °C	8,16

Bu sonuçlara göre üretilen sertifikalı referans malzemenin sıcaklığın 18 °C'yi aşmadığı ve sürenin 4 haftayı geçmediği koşullarda taşınmasının uygun olduğu kararına varılmıştır.

Uzun dönem kararlılık

Üretilen SRM'nin kullanım süresi, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenmiştir. Ölçümlerde 1, 3, 6 ve 12 ay süresince 18 °C'de her bir zaman noktası için muhafaza edilen ikişer ünite kullanılmış olup her üniteden 3 bağımsız örnek hazırlanarak uzun dönem kararlılık analizleri gerçekleştirilmiştir. Belirlenen test süresi sonunda test sıcaklığından alınan örnekler, +4 °C'ye aktarılmış ve 12 ay sonunda analizler eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Referans olarak belirlenen 2 ünite +4 °C'de 12 ay muhafaza edilmiştir.

Her bir zaman noktası için seçilen her bir üniteden 3 tekrar sonuç elde edilmiştir. Elde edilen veriler içerisinde, tek yönlü Grubbs testi uygulanarak %95 ve %99 güven aralıklarında aykırı değer olup olmadığı incelenmiştir. Buna göre yapılan analizler için herhangi bir aykırı değer tespit edilmemiştir. Her bir zaman noktası için elde edilen 3 ölçüm sonucunun ortalaması Ek 3'te verilmiştir. Her bir zaman noktasındaki hata çizgileri elde edilen 3 sonucun standart sapması olarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler, zamana karşı derişim grafiğinde uyum çizgisi (regresyon çizgisi) çizilerek incelenmiştir. Sertifikalı referans malzemenin uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik değeri eşitlik 5 kullanılarak hesaplanmıştır [4].

$$u_{lts} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum (t_i - \bar{t})^2}} \times t \qquad (5)$$

Burada,

RSD : Regresyon eğrisindeki noktaların bağıl standart sapması,

t_i : Her bir paralel için zaman noktası,

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

t : 18 °C için önerilen kullanım süresi (12 ay).

Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizliğin toplam belirsizliğe katkısı için kullanım süresi 12 ay olarak belirlenmiştir. Bu parametre, sertifika değerlerinin toplam belirsizlik bütçesine katkı sağlayan 4 parametreden birisidir. Bu şekilde hesaplanan sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir. Uzun dönem kararlılık çalışması grafiği Ek 3'te verilmiştir.

Tablo 7. CRM 1503 Uzun Dönem Kararlılık Testi Sonuçları

Parametre	$u_{lts,rel}$ (%, 12 ay) +18°C	%95 Güven Aralığındaki Aykırı Değer Sayısı*	%99 Güven Aralığındaki Aykırı Değer Sayısı*	%95 güven aralığında anlamlı bir eğilim var mı?	%99 güven aralığında anlamlı bir eğilim var mı?
BET	0,40	0	0	Yok	Yok

* SGT: Tek Grubbs Testi

KARAKTERİZASYON

ISO 17034 standardına göre farklı şekillerde gerçekleştirilebilen karakterizasyon, bu çalışmada malzemeyi üreten TÜBİTAK UME ve diğer bir referans malzeme üreticisi olan UNIIM (Rusya) Yüzey Alanı Laboratuvarı'nca yapılan ikili karşılaştırma yoluyla gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümlerin kalite kontrolü UNIIM Yüzey Alanı Laboratuvarı'nca üretilen 6-SiO_2 CRM KD-1 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK UME tarafından gerçekleştirilen ölçümlerde SRM adayının 2 ünitesi BET Spesifik Yüzey Alanı ölçüm tekniği ile ölçülmüştür. Deneyler 6 gün içerisinde her gün için iki UME CRM 1503 örnek numunesi ve bir adet UNIIM 6-SiO_2 CRM KD-1 numunesi ile birlikte analiz edilerek gerçekleştirilmiştir. Cihaz portlarında ayrı günler için analizi gerçekleştirilen ünitelerin paralel çalışmaları farklı portlara gelecek şekilde sıralama değiştirilerek analizler gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen verilerin normal dağılım gösterdiği görülmüş ve ölçümlerin belirsizlikleri "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM)" ve "EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" dokümanlarına uygun olarak, M. S. Levenson ve ark. tarafından belirtilen (6) – (8) numaralı eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [5].

$$u(B) = \frac{|X_{METOT_UME} - X_{METOT_UNIIM}|}{2\sqrt{3}} \quad (6)$$

$$u(X) = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 u^2(Metot_UME) + \left(\frac{1}{2}\right)^2 u^2(Metot_UNIIM)} \quad (7)$$

$$u_{char} = \sqrt{u^2(X) + u^2(B)} \quad (8)$$

Burada,

u (B) : İki metodun sonuçlarının farkı için hesplanmış standart belirsizlik,

u (X) : İki metodun belirsizliğinin birleştirilmesinden elde edilen standart belirsizlik,

u_{char} : İki metot tarafından karakterizasyonun standart belirsizliği ifade etmektedir.

Malzemenin değer ataması iki metodun sonuçlarının ortalaması alınarak yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmasına ait tüm ölçüm sonuçları Ek 4'te verilmiştir.

Ek Ölçümler

Aday sertifikalı referans malzemesi aynı zamanda laboratuvarlar arası çalışma kapsamında yetkin laboratuvarlarca da analiz edilmiştir. Bu çalışmada TS EN ISO 17034 standardına uygun olarak akredite ya da referans yöntem kullanan laboratuvarlar seçilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları Ek 5, Şekil A7'de sunulmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçların TÜBİTAK UME ve UNIIM tarafından elde edilen karakterizasyon çalışması sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

TÜBİTAK UME ve Rusya'daki UNIIM Yüzey Alanı Laboratuvarı ile birlikte gerçekleştirilen ikili karşılaştırma sonucu elde edilen ölçüm sonuçlarının birleştirilmesiyle elde edilen karakterizasyon belirsizliği (u_{char}) eşitlik 9 kullanılarak homojenlikten kaynaklanan belirsizlik (u_{bb}), kısa dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik (u_{sts}) ve uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik (u_{lts}), ile birleştirilmiştir. Sertifika değeri üzerindeki genişletilmiş belirsizlik değeri yaklaşık %95 güvenilirlik seviyesini temsil eden kapsam faktörü, k = 2 temel alınarak hesaplanmıştır.

$$\mathrm{U_{CRM}} = k\sqrt{\mathrm{u_{char}^2} + \mathrm{u_{bb}^2} + \mathrm{u_{lts}^2} + \mathrm{u_{sts}^2}} \quad (9)$$

Sertifika değeri ve belirsizliği Tablo 8'de, her bir parametrenin sertifika değeri üzerindeki toplam belirsizliğe yapmış olduğu ~~yüzde~~ katkısı ise Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 8. Sertifika Değerleri ve Belirsizlik Bileşenleri

Parametre	Sertifikalandırılan Değer ($m^2\ g^{-1}$)	U_{CRM} ($m^2\ g^{-1}$, k = 2)	$U_{CRM,rel}$ (%, k = 2)	$u_{char,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)
BET	377,9	5,6	1,48	0,53	0,14	0,40	0,29

Tablo 9. Her bir Parametrenin u_{CRM} Değerine Yüzde Katkısı

Parametre	$u_{char,\ rel}$ (%)	$u_{bb,\ rel}$ (%)	$u_{lts,\ rel}$ (%)	$u_{sts,\ rel}$ (%)
BET	51,8	3,5	29,1	15,6

UYUMLULUK (COMMUTABILITY)

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

Referans malzemenin üretiminde kullanılan SiO_2 Merck Almanya'dan temin edilmiştir. Bu sebeple benzer özellik ve aralıkta BET yüzey alanına sahip diğer SiO_2 örneklerini temsil ettiği söylenebilir.

İZLENEBİLİRLİK

Sertifikalı referans malzemenin yüzey analiz ölçüm sonucu parametresi (350 °C'de en az 6 saat degaz işlemi sonrası) metoda bağlı olarak ölçülebilen parametredir ve ISO 9277:2010 [6], metodunda belirtilen işlemlerin tam olarak uygulanması ile elde edilebilir. SRM için atanmış sertifika değerleri metoda bağlı dolayısıyla operasyonel tanımlıdır. Elde edilen sonuçların izlenebilirliği çalışmaya katılan laboratuvarların (TUBİTAK UME-Türkiye, UNIIM-Rusya) kullandığı cihaz ve ekipmanların kalibrasyon ve doğrulamasını SI izlenebilir araçlar (kalibratörler, referans malzemeler) kullanması ile mümkün olmuştur.

KULLANIM TALİMATI

Açmadan ve numune almadan önce içeriği yeniden homojenleştirmek için şişe çalkalanmalıdır. Minimum numune alım miktarı 200 mg'dır. Kullanımdan sonra şişe hemen ve sıkıca kapatılmalıdır.

Numunenin (200-500 mg) gazdan arındırılması (degaz) vakum altında gerçekleştirilmelidir. Oda sıcaklığında başlayarak, numune vakumda 5-10 °C/dakika hızında 350 °C'ye (623,15 K) kadar ısıtılmalı ve ardından numuneye en az 6 saat 350 °C'de degaz işlemi uygulanmalıdır. Son basınç 1-5 Pa arasında olmalıdır. Ölçüm -195,85 °C (77,3 K) sıcaklıkta prob gazı olarak N_2 kullanılarak yapılmalıdır. İlk izoterm veri noktası P/P_o = 0,01'de ve son izoterm veri noktası P/P_o= 0,35'de alınmalıdır.

Çok Noktalı BET Değerlendirmesi

Adsorbe edilmiş nitrojenin birim kütlesi başına tek tabaka kapasitesi $n_{a,m}$ uluslararası ISO 9277 standardına [6] uygun olarak aşağıdaki tarif edildiği üzere izoterm verilerinden hesaplanmalıdır. BET fonksiyonunu $y_{BET} = (p/p_0) / [n_a (1- p/p_0)]$ göreceli basınç p/p_0'a karşı çizilir; burada n_a denge basıncı p'de birim kütle başına adsorbat miktarıdır ve p_0 adsorptifin adsorpsiyon sıcaklığında doymuş buhar basıncıdır. İzotermin adsorpsiyon grafiğinde 0,05 ≤ P/P_o ≤ 0,3 bağıl basınç aralığında en az 10 izoterm veri noktası kullanarak BET spesifik yüzey alanı S belirlenir (tek tabakadaki N_2 molekülü için kesit alanı: a_{N2} = 0,162 nm^2). Gradyan k_{BET} ve y eksenindeki kesişim i_{BET} 'den, $n_{a,m} = 1/(k_{BET} + i_{BET})$ denklemini kullanarak adsorbentin birim kütlesi başına tek tabaka kapasitesini hesaplanır.

BET spesifik yüzey alanı, A_{BET}, şu şekilde verilir:

$$A_{BET} = n_{a,m} \cdot N_A \sigma_{N_2},$$

burada N_A, Avogadro sabiti ve σ_{N_2}, tek tabakadaki N_2 molekülünün kesit alanıdır.

Eğer kullanılan cihaz adsorpsiyon izotermini, standart sıcaklık ve basınçta (STP) adsorbe edilmiş spesifik gaz hacmi Va biçiminde, bağıl basıncın bir fonksiyonu olarak kaydederse, Va, aşağıdaki denklem kullanılarak n_a 'ya dönüştürülmelidir;

$$n_a = \frac{P_{STD}}{R \times T_{STD}} \times V_a$$

P_{STD} =101325 Pa**,** T_{STD} = 273,15 K, R = 8,314 $P_a\, m^3\, K^{-1}$ (molar gaz sabiti).

Saklama Koşulları

Malzeme şişe kapağı kapalı olarak kuru bir ortamda (21 ± 3) °C sıcaklıkta saklanmalıdır.

Malzeme, sıcaklığın 18 °C'yi ve sürenin 4 haftayı geçmediği koşullarda taşınabilir.

Kullanım talimatlarına ve sertifikada verilen saklama koşullarına uyulmamasından dolayı müşteri tesislerinde malzemede meydana gelebilecek değişikliklerden TÜBİTAK UME sorumlu tutulamaz.

Güvenlik Bilgileri

Normal laboratuvar önlemleri uygulanır. Malzemenin mevcut olan güvenlik kurallarına göre kullanımı ve atılması önemle tavsiye edilir. Malzeme ile çalışırken eldiven, toz maskesi ve iyi havalandırılmış ortamda çalışılmalıdır. Lütfen kullanımdan önce malzemenin Güvenlik Bilgi Formu'nu (GBF) okuyunuz.

Malzemenin güvenlik kurallarına uygun olarak kullanılması ve atılması önemle tavsiye edilir.

Kullanım Amacı

Gözenekli SiO_2 sertifikalı referans malzemesi ISO-9277 [6]'da tarif edildiği şekilde BET yüzey alanı ölçümlerinde ölçümgaz adsorpsiyon yöntemi ile spesifik yüzey alanı ölçümlerinin metot geçerli kılınması, doğrulanması ve kalite kontrolünün sağlanması amacıyla üretilmiştir.

Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kullanıcı, UME CRM 1503 referans malzemesi ile yaptığı ölçümlerin sonuçlarını sertifika değerleri ile karşılaştırmak için https://rm.ume.tubitak.gov.tr/srm_sd/ internet sitesindeki çevirimiçi SRM SD uygulamasından ya da ERM Application Note 1 [8] dokümanından yararlanabilir.

TEŞEKKÜR

Rusya'nın UNIIM kurumundan Egor SOBINA'ya karakterizasyon çalışmalarına olan katkıları için ve laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışmasına katılım sağlayan Atatürk Üniversitesi DAYTAM, Eco-Alience (Rusya), NII-Graphit (Rusya) laboratuvarlarına verdikleri destek için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

[1] ISO 17034. General requirements for the competence of reference materials producers. International Organization for Standardization, 2016.

[2] ISO Guide 35. Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. International Organization for Standardization, 2017.

[3] JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, BIPM.

[4] 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).

[5] M.S. Levenson, 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, 577, 2000.

[6] ISO 9277:2010 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method.

[7] F. Güzel, Çeşitli Katıların B.E.T. Tek Nokta Yöntemi ile Yüzey Alanlarının Belirlenmesive Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1987.

[8] 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

[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.

REVİZYON TARİHÇESİ

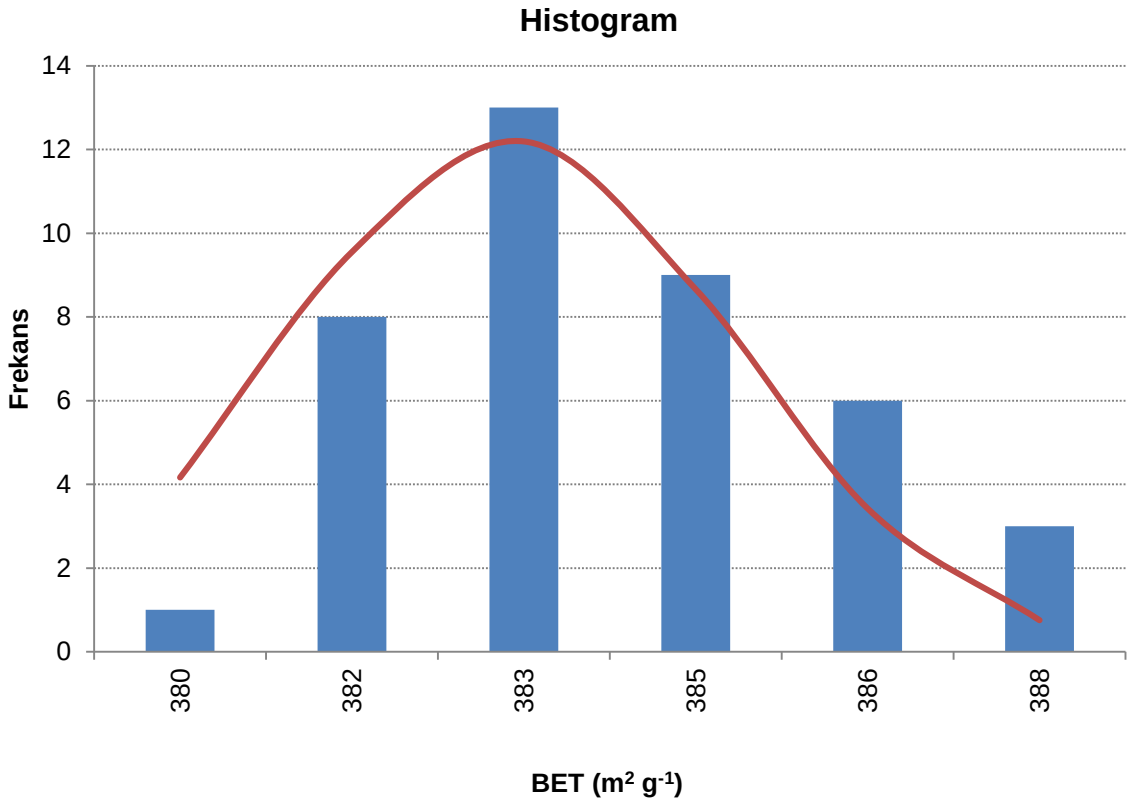
Tarih	Açıklama
11.10.2021	İlk Yayın

EKLER

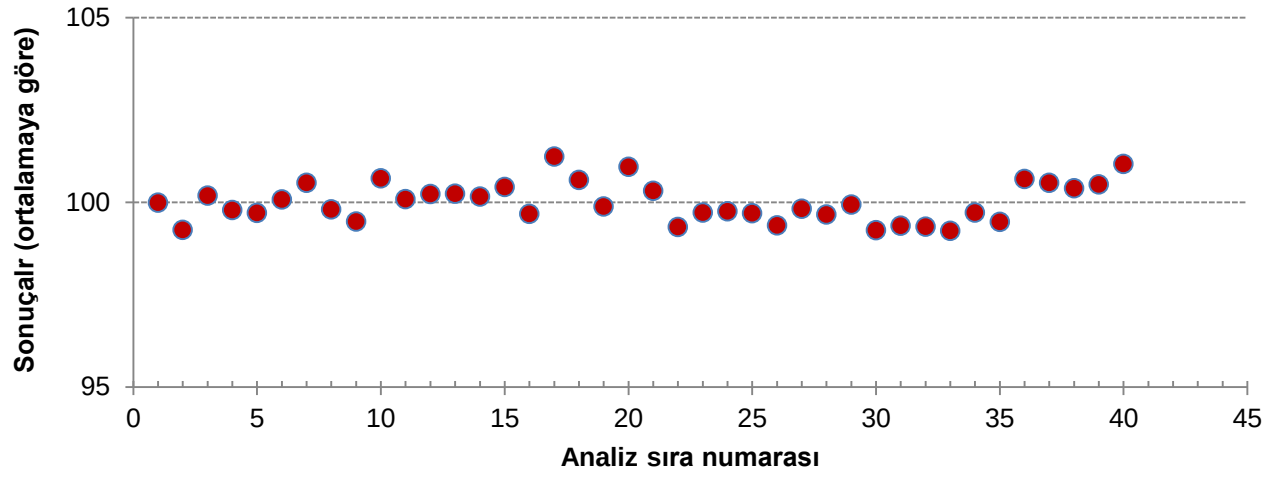
Ek 1. Homojenlik Verileri

Tablo A1. Homojenlik testi sonuçları

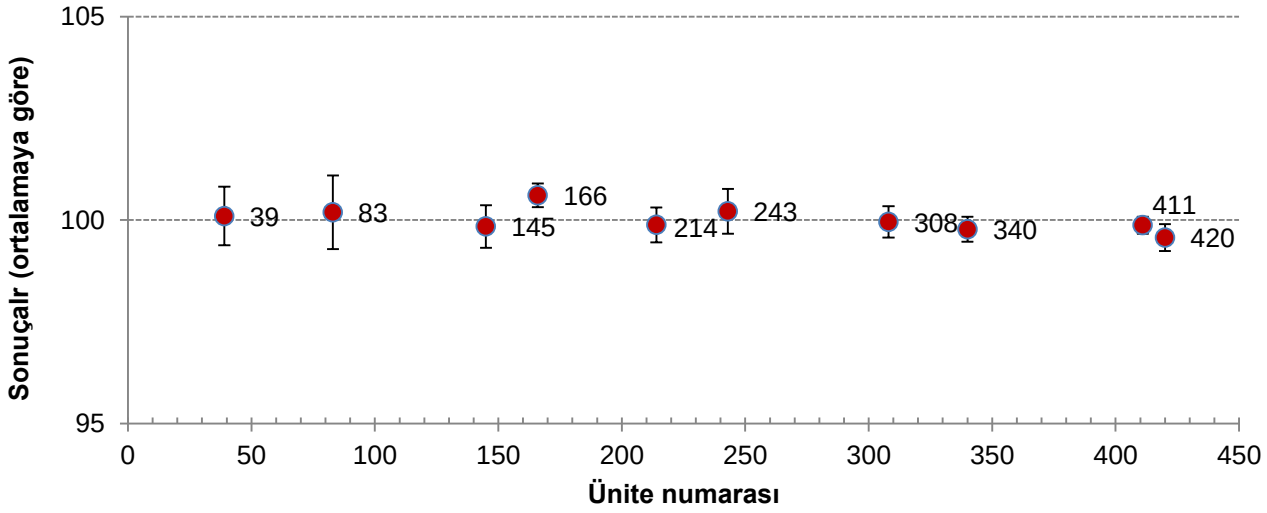
		ANALİZ SIRALAMASI				BET (m^2 g^{-1})			
No	**Ünite numarası**	**Tekrar 1**	**Tekrar 2**	**Tekrar 3**	**Tekrar 4**	**Tekrar 1**	**Tekrar 2**	**Tekrar 3**	**Tekrar 4**
1	39	21	20	19	30	384,222	386,694	382,578	380,120
2	83	18	17	16	33	385,345	387,777	381,812	380,068
3	145	15	14	22	35	384,607	383,613	380,456	380,974
4	166	37	38	39	40	385,032	384,471	384,888	386,986
5	243	11	10	9	36	383,355	385,520	381,037	385,437
6	308	8	7	24	34	382,300	385,037	382,083	381,954
7	340	6	5	29	31	383,325	381,905	382,785	380,601
8	411	4	3	25	27	382,228	383,700	381,892	382,341
9	420	1	2	26	28	382,985	380,149	380,630	381,745
10	214	13	12	23	32	383,911	383,878	381,968	380,506



Şekil A1. Homojenlik verisine ait histogram grafiği

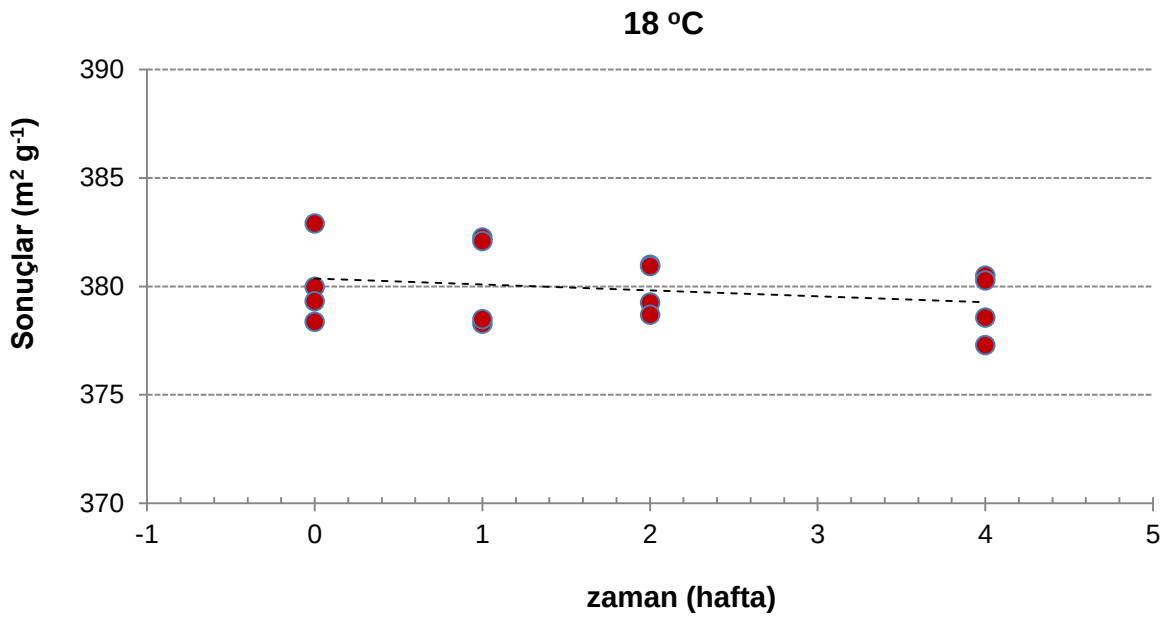


Şekil A2. Homojenlik verisine ait analiz sırasına göre veri dağılımı grafiği

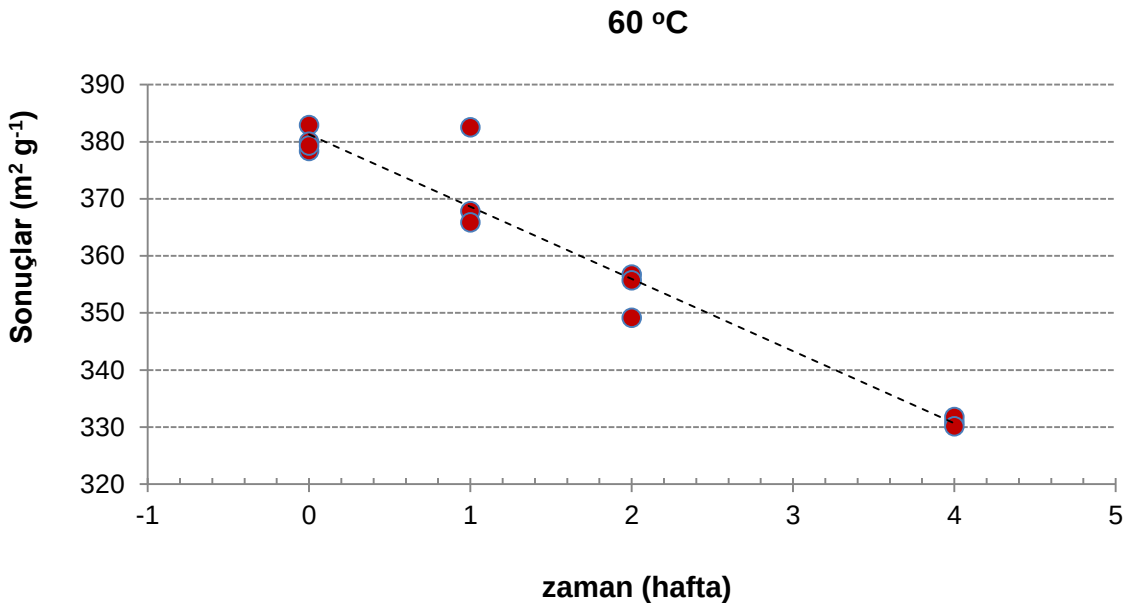


Şekil A3. Homojenlik verisine ait ünite tekrarlarının ortalamalarının dağılım grafiği

Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Grafikleri

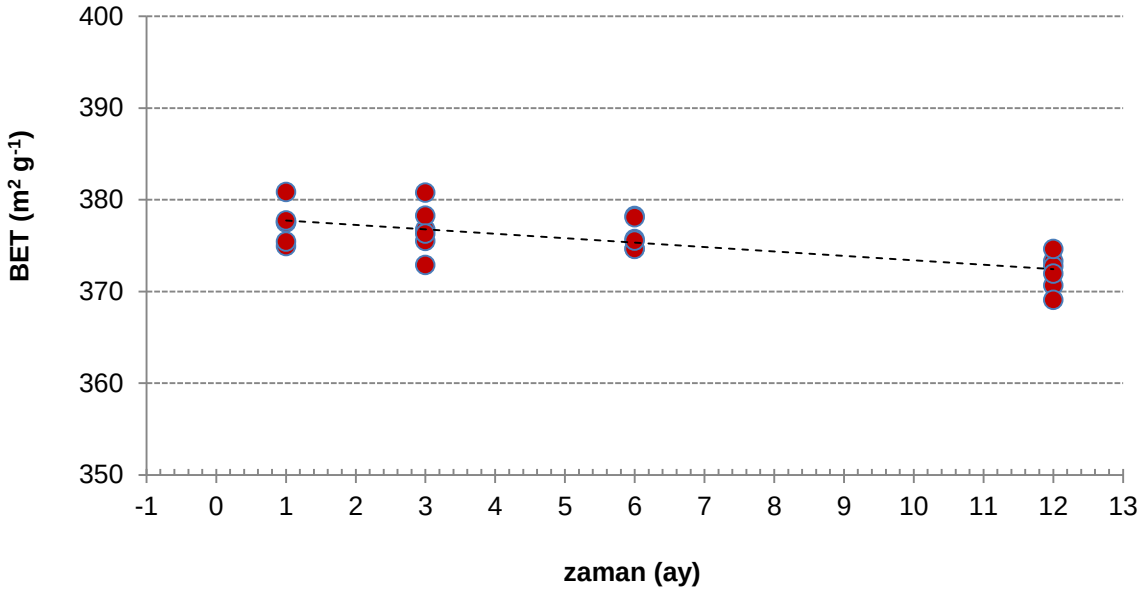


Şekil A4. 18 °C için kısa dönem kararlılık grafiği



Şekil A5. 60 °C için kısa dönem kararlılık grafiği

Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Grafiği



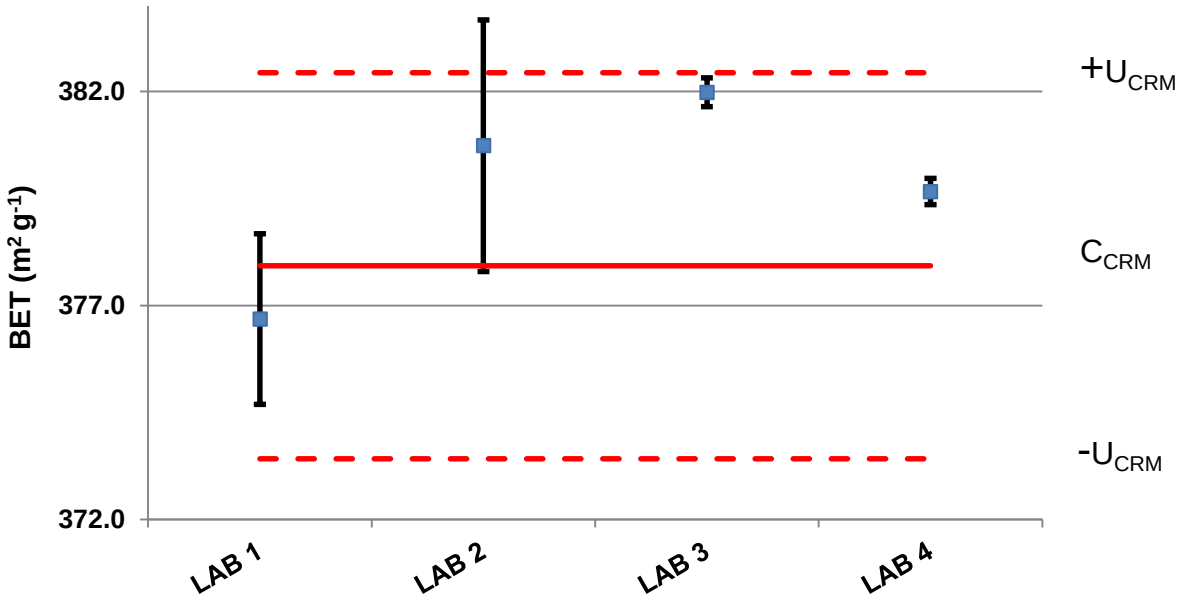
Şekil A6. 18 °C için uzun dönem kararlılık grafiği

Ek 4. Karakterizasyon Verisi

Tablo A2. Karakterizasyon çalışması sonuçları

UNIIM		TÜBİTAK UME	
№	**BET (m^2 g^{-1})**	**№**	**BET (m^2 g^{-1})**
1	379,20	**1**	378,84
2	376,20	**2**	380,17
3	378,60	**3**	382,45
4	377,80	**4**	380,81
5	375,80	**5**	380,33
6	372,50	**6**	379,65
Ortalama	**376,68**	**7**	377,87
s	**2,44**	**8**	376,86
u (k=1)	**0,98**	**9**	378,84
		10	376,78
		11	379,77
		12	377,73
		Ortalama	**379,18**
		s	**1,69**
		u (k=1)	**3,61**

Ek 5. Laboratuvarlar Arası Karşılaştırma Çalışması



Şekil A7. Laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışması grafiği (hata çizgileri laboratuvarlarca bildirilen genişletilmiş belirsizlik değerleridir)