

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)
Standart Çözeltisi
UME CRM 1506

Emrah Uysal^a
Gökhan Aktaş^a
Burak Dede^b

Yiğit Şahin^b
Hatice Altuntaş^a
Mızgin Artış^b

Dr. Zeliha G. Ayanoğlu^b
Dr. Bayram Andak^b

^aTÜBİTAK UME

^bTÜBİTAK BUTAL

Tarih
26.06.2026



Doç. Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	2
KISALTMALAR	3
ÖZET	4
GİRİŞ	5
KATILIMCILAR	6
HOMOJENLİK	7
KARARLILIK	9
KARAKTERİZASYON	12
ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI	13
İZLENEBİLİRLİK	14
KULLANIM TALİMATI	14
TEŞEKKÜR	16
KAYNAKLAR	16
REVİZYON TARİHÇESİ	17
EK 1. Homojenlik Grafiği	17
EK 2. Kısa Dönem Kararlılık Grafiği	18
EK 3. Uzun Dönem Kararlılık Grafiği	18
EK 4. Karakterizasyon Çalışması Verileri	19
EK 5. Karakterizasyon Çalışması Grafiği	20

KISALTMALAR

ANOVA	Varyans analizi
α	Önem derecesi
COD	Chemical Oxygen Demand
GUM	Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması Klavuzu
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
KHP	Potasyum Hidrojen Ftalat
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
$MS_{between}$	Üniteler arası kareler ortalaması
MS_{within}	Ünite içi kareler ortalaması
n	Ünite içi tekrar sayısı
RSD	Bağıl standart sapma
s	Standart sapma
s_{bb}	Üniteler arası standart sapma
SI	Uluslararası Birimler Sistemi
SRM	Sertifikalı Referans Malzeme
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_{sts}	Kısa dönem kararlılığa bağlı standart belirsizlik
$u_{sts,rel}$	Kısa dönem kararlılığa bağlı bağıl standart belirsizlik
$V_{MS_{within}}$	MS_{within} serbestlik derecesi

Sayfa 4 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1506
--------------	---	-------------------------------

ÖZET

Bu rapor UME CRM 1506 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Standart Çözeltileri sertifikalı referans malzemesinin üretim sürecini içermektedir. Bu süreç malzeme işleme, homojenlik, kısa ve uzun dönem kararlılık, karakterizasyon ve değer atanması aşamalarından oluşmaktadır. Çalışmalar ISO 17034:2016 [1] ve ISO 33405:2024 [2] standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

TÜBİTAK UME bu projenin veri değerlendirmesi dahil tüm aşamalarını koordine etmiştir. Referans malzeme aday ham maddesinin temini, ön ölçümleri, homojenlik ve kararlılık testleri TÜBİTAK BUTAL tarafından gerçekleştirilmiştir. Referans malzemenin karakterizasyon ölçümlerinde Türkiye’de faaliyet gösteren yedi akredite laboratuvar görev almıştır.

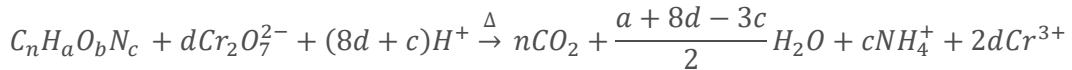
UME CRM 1506 referans malzemesi su ve atıksularda kimyasal oksijen ihtiyacı tayinine yönelik cihazların kalibrasyonunda ve analitik metotların doğrulanmasında kullanılması amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra UME CRM 1506 kalite kontrol grafiklerinin oluşturulmasında da kullanılabilmektedir.

GİRİŞ

Çevrenin korunmasına yönelik faaliyetler son yıllarda belirgin biçimde artış göstermektedir. Doğal yaşamın devamlılığı açısından suyun taşıdığı kritik önem tartışmasızdır. Buna karşılık, sanayileşmenin hız kazanmasıyla birlikte doğal su kaynaklarındaki kirlenme de ciddi boyutlara ulaşmış, bu durum söz konusu kaynakların korunmasını daha da öncelikli hale getirmiştir. Su kirliliğinin önlenmesi ve atık suların etkin biçimde denetlenmesi amacıyla hem ulusal hem de uluslararası düzeyde çeşitli yasal düzenlemeler hayata geçirilmiştir. Bu süreçte, doğal su kaynakları ile atık suların düzenli olarak izlenmesi ve kontrol edilmesi görevi çevre analiz laboratuvarlarına önemli sorumluluklar yüklemektedir. Bu çerçevede en önemli parametrelerden biri “Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)”dır [3]. Bu parametre, kimyasal analizlerde ve çevre mühendisliğinde, suyun kirlilik derecesini belirlemek için kullanılan en kritik parametrelerden biridir. KOİ, bir su örneğindeki organik maddelerin kimyasal bir yükseltgen (oksidant) tarafından parçalanması (oksidasyonu) için gereken oksijen miktarını ifade eder. Birimi genellikle mg/L (miligram/litre) veya ppm (parts per million) olarak belirtilir. Atıksu arıtma tesislerinin verimliliğini kontrol etmek ve deşarj standartlarına uygunluğu denetlemek için ölçülen en önemli parametrelerden biridir [4-6].

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) testi, evsel ve endüstriyel atık suların organik kirlilik düzeyini belirlemede yaygın olarak kullanılan ve hızlı sonuç veren bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, atık sudaki organik maddelerin oksitlenerek karbondioksit ve suya dönüşmesi için gereken toplam oksijen miktarını belirler. KOİ tayini sırasında, organik maddelerin biyolojik olarak parçalanabilir olup olmadığına bakılmaksızın tamamı oksitlenir.

Çeşitli organik bileşikler karbondioksit ve suya kadar yükseltgenebilme özelliği nedeniyle, potasyum dikromat en yaygın kullanılan oksitleyici ajandır. Oksidasyon işlemi belirli bir reaksiyon denklemi çerçevesinde gerçekleşir. KOİ analizlerinde, organik maddelerin tamamen oksitlendiğinden emin olmak amacıyla reaksiyon sonunda belirli bir miktar oksitleyici maddenin artmış olması beklenir. Bu artık oksitleyici miktarı, uygun indirgeyici maddeler kullanılarak tayin edilir ve buradan tüketilen oksidan miktarı hesaplanır [7].



Çevre kirliliği ile ilgili farkındalık Türkiye’de her yıl daha da artmaktadır. Ülkeler, sürdürülebilir çevre politikalarına daha çok önem vermekte ve tüketiciler ürünlerin çevresel etkileri konusunda daha da bilinçlenerek daha çevre dostu ürünleri tüketmeye eğilim göstermektedir. Çevreye artan duyarlılıktan dolayı akredite çevre analiz laboratuvarlarının sayısı da günden güne artmaktadır [8, 9].

Sayfa 6 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1506
--------------	---	-------------------------------

Türkiye’de çevre yönetimi, çeşitli yasal düzenlemelerle çerçevelenmiştir. Bu düzenlemeler arasında özellikle 2872 sayılı Çevre Kanunu, Atık Yönetimi Yönetmeliği, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği öne çıkmaktadır. Bu yönetmelikler çevresel analiz ve izleme faaliyetlerinin gerçekleştirilmesini zorunlu kılmaktadır. 31 Aralık 2004 tarihli Resmî Gazete’de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, evsel ve endüstriyel atık suların alıcı ortamlara (deniz, göl, akarsu vb.) boşaltılmasına ilişkin sınır değerleri sektör bazında belirlemektedir. Bu sınır değerler arasında KOİ parametresinde yer almakta olup, atık sulardaki organik madde miktarının belirlenmesinde kritik bir parametre olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ölçümleri için bir kalibrasyon ve/veya kalite kontrol standardı olarak kullanılmak üzere bir sertifikalı referans malzeme (SRM) üretilmiştir. ~1000 mg/L derişimindeki bu SRM’nin üretilme ve sertifikalandırılma süreci dahilinde, örnek hazırlama ve homojenleştirme işlemleri ile sertifikalandırmaya yönelik (homojenlik, kararlılık, karakterizasyon) ölçümleri, ISO/IEC 17025 ve ISO 17034:2016 standardının gerekliliklerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Gerek analitik metotların geçerli kılınması ve doğrulanması gerekse ölçüm sonuçlarının izlenebilirliğinin sağlanmasında sertifikalı referans malzemeler önemli role sahiptir. TÜBİTAK UME tarafından üretilmiş olan UME CRM 1506 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Sertifikalı Referans Malzemesi’nin, kalibrasyon, kalite güvence ve kalite kontrol aracı olarak kimya ve çevre laboratuvarları tarafından kullanılması hedeflenmiştir.

KATILIMCILAR

Sertifikalı referans malzeme üretimi için malzeme işleme, homojenlik, kararlılık ve karakterizasyon çalışmaları ile proje yönetimi ve veri değerlendirme faaliyetlerinde yer alan kuruluşlara ait bilgiler Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Üretim ve Sertifikalandırma Süreçlerine Katılım Sağlayan Kuruluşlar

İş Tanımı	Laboratuvar/Kurum
Proje Yönetimi Malzeme İşleme Veri Değerlendirme	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) Gebze, Kocaeli, Türkiye (TS EN ISO 17034, TÜRKAK AB-0001-RM)
Ön Ölçümler Homojenlik Çalışması Kararlılık Çalışmaları Karakterizasyon Çalışması	TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı Müdürlüğü (BUTAL) Osmangazi, Bursa, Türkiye (TS EN ISO/IEC 17025, TÜRKAK AB-0494-T)
	Bursa Çevre Merkezi Laboratuvarı Bursa Organize Sanayi Bölgesi Müdürlüğü Bursa Çevre Merkezi Laboratuvarı Işıktepe OSB Mah. 75. Yıl Bulvarı No:29/ 1 Nilüfer, Bursa, Türkiye (TS EN ISO/IEC 17025, TÜRKAK AB-0005-T)
	Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BÜBTAM) Bigadiç Yolu 17. km Çağış Kampüsü 10145 Balıkesir, Türkiye (TS EN ISO/IEC 17025, TÜRKAK AB-0248-T)
	ÇINAR LABORATUVARLAR GRUBU Bağlıca Mah. Çambayırı Cad. No:66/1 Etimesgut, Ankara, Türkiye (TS EN ISO/IEC 17025, TÜRKAK AB-0038-T)
Karakterizasyon Çalışması (Alfabetik Sıra)	OXİGEN Endüstriyel Analiz Laboratuvarı Çakmaklı Mahallesi Hadımköy Bağlantı Yolu Ufuk Plaza No:57 Kat:3 No:18 İstanbul, Büyükçekmece, Türkiye (TS EN ISO/IEC 17025, TÜRKAK AB-1979-T)
	T.C. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Çevre Referans Laboratuvarı Haymana Yolu 5.km, 06830 Gölbaşı, Ankara, Türkiye (TS EN ISO/IEC 17025, TÜRKAK AB-0262-T)
	TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) İklim ve Yaşam Bilimleri Başkan Yardımcılığı İklim Araştırmaları ve Su Yönetimi Araştırma Grubu Barış Mah. Dr. Zeki Acar Cad. No:1 P.K. 21 41470 Gebze, Kocaeli, Türkiye (TS EN ISO/IEC 17025, TÜRKAK AB-0378-T)

MALZEME İŞLEME

Referans malzeme adayı olarak, hassas analitik terazi kullanılarak tartılan 51 g Potasyum Hidrojen Ftalat (KHP), 60 L saf su, 172 mL % 95'lik H₂SO₄ kullanılarak hazırlanan karışım, Ultra-Turrax® homojenleştirme sistemi kullanılarak homojenleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. HDPE plastik şişelere doldurularak kapakları kapatılmış ve toplam 540 ünite üretim tamamlanmıştır. Daha sonra tüm üniteler sıcaklık kontrollü ortamda muhafaza edilmiştir.

HOMOJENLİK

Malzeme işleme süreci tamamlanan aday referans malzemenin sertifikalandırılması planlanan parametresinin üretilen tüm ünitelerde eşitliğinin ortaya konulması için homojenlik çalışması

gerçekleştirilmektedir. Homojenlik çalışması için TÜBİTAK UME tarafından geliştirilen TRaNS yazılımı kullanılarak, 10 ünite tabakalı rastgele numune seçimine göre ayrılmıştır. Böylece, seçilen örneklerin toplam numune sayısını temsil etmesi garanti altına alınmıştır. Bu sayı teorik olarak toplam ünite sayısının küpkökü alınarak bulunsa da istatistiksel olarak bir anlam ifade etmesi için en az 10 ünite olması gerekmektedir [2]. TÜBİTAK BUTAL'e sevk edilen numuneler her üniteden 3 paralel olacak şekilde analiz edilmiştir. Ölçümler tekrarlanabilirlik koşulları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerin istatistiksel hesaplamaları TÜBİTAK UME Kimya Grubu uzmanlarınca Microsoft Excel® ile hazırlanarak geçerli kılınmış şablonlar kullanılarak yapılmıştır.

Analizler sonucunda elde edilen değerler tek-etken varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. ANOVA istatistik değerlendirmesi için tektepeli dağılım ön şarttır. Shapiro-Wilk testi uygulanarak normal dağılım için sonuçlar değerlendirilmiştir. Böylelikle ünite içi ve üniteler arası elde edilen sonuçların dağılımları histogramlar ile birlikte tektepeli dağılım için kontrol edilmiştir. Elde edilen 30 sonucun ve ünite ortalamalarından ortaya çıkarılan 10 ünitenin (üniteler arası) dağılımının Shapiro-Wilk testine göre normal dağılım göstermediği ancak tektepeli dağılım olarak kabul edilebileceği tespit edilmiştir. Tespit edilen normal dağılımdan sapma, üniteler arası standart sapma tahminini büyük ölçüde etkilememektedir. İstatistiksel değerlendirme sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Homojenlik verilerinin istatistiksel değerlendirilmesi

Parametre	Eğilim var mı?		Aykırı Değer Sayısı		Dağılım?
	Analiz Sırası	Dolum Sırası	Tüm Veri	Ünite Ortalamaları	
KOİ	Hayır	Evet	0	0	Hayır / Evet

Veriler kontrol edilip istatistiksel olarak herhangi bir eğilim ve/veya aykırı değer olup olmadığı açısından değerlendirilmiştir. Analiz sırası ve/veya kesim sırası kaynaklı eğilim tespit edilmemiştir. Grubbs testi uygulandığında (maksimum ve minimum için ayrı ayrı tek yönlü, $\alpha = 0,05$) gerek tüm veri gerekse ünite ortalama değerlerinde aykırı sonuç bulunmamıştır.

ANOVA kullanarak şişe içi (S_{wb}) ve şişeler arası (S_{bb}) standart sapmanın hesaplanmasında eşitlikler (1) ve (2) kullanılmaktadır [10]:

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

MS_{within} : ünite içi varyansın karelerinin ortalaması,

S_{wb} : alt örnekler 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 hesaplanır:

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

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

Homojenlik çalışmasının sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

ANOVA uygulanarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, s_{bb} veya u_{bb}^* için bulunan değerlerden büyük olanı dolum eğilimi tespit edildiği için kullanılmamış ve homojenlik belirsizliği eşitlik (4) ile hesaplanmıştır:

$$u_{rec,rel} = \frac{|en\ yüksek\ sonuç - en\ düşük\ sonuç|}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot \bar{y}} \times 100 \quad (4)$$

$\bar{y}$: Homojenlik çalışmasına ait tüm sonuçların ortalaması

Tablo 3. Homojenlik çalışmasının sonuçları

Parametre	$s_{wb,rel} \%$	$s_{bb,rel} \%$	$u_{bb,rel}^* \%$	$u_{rec,rel} \%$	$u_{bb,rel} \%$
KOİ	0,54	0,32	1,77	0,39	0,39

Homojenlik grafiği Ek 1'de verilmiştir.

Minimum numune miktarı

Minimum örnek alım miktarı, son kullanıcı tarafından ölçüm yeteneğine göre, hazırlayacağı çalışma çözeltisinin belirsizliğine etkisi de göz önünde bulundurularak belirlenmelidir.

KARARLILIK

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

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar +24 °C ve +45 °C, süreler ise 1, 2 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Test edilecek her bir zaman için 2 ünite etüve konmuştur. Kısa dönem kararlılık testinde referans nokta için 2 ünite ayrılmış olup, bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda etüvden ikişer ünite referans sıcaklığına transfer edilmiştir. Dört haftalık test süresi tamamlandığında referans sıcaklığına transfer edilen bütün üniteler, referans olarak kullanılacak ünitelerle birlikte TÜBİTAK BUTAL'e gönderilerek eşzamanlı (isochronous) olarak analiz edilmiştir.

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

Her iki kararlılık testi için ölçümler, test süresine bağlı olası eğilimlerle analitik sıralamaya bağlı eğilimlerin ayırt edilebilmesi için, test süreleri rastgele sıralanacak şekilde oluşturulan analitik ölçüm dizisi ile analiz edilmiştir. Elde edilen verilerin istatistiksel hesaplamaları TÜBİTAK UME Kimya Grubu uzmanlarınca Microsoft Excel® ile hazırlanarak geçerli kılınmış şablonlar kullanılarak yapılmıştır.

Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları

Kısa dönem kararlılık çalışmasındaki eşzamanlı gerçekleştirilen ölçüm sonuçları öncelikle aynı zaman noktalarına göre gruplandırılmış ve her bir zaman noktası için değerlendirme yapılmıştır. Her bir zaman noktasında 3 tekrarlı ölçüm sonuçlarına ait grafikler Ek 2'de verilmiştir. Her bir zaman noktasındaki hata çizgileri her iki ünite için elde edilen 3'er (toplam 6) sonucun standart sapması olarak hesaplanmıştır.

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

Kısa dönem kararlılık verilerinin değerlendirilmesinde her bir zaman noktası için hesaplanan değerlerin zamana karşı grafiği çizilmiş ve zamana karşı KOİ değerlerinde herhangi anlamlı bir değişim olup olmadığının belirlenmesi için değişkenler arasındaki ilişki incelenmiştir (*regression analysis*). KOİ parametresi için doğrusal grafikler çizilmiş ve bu eğimlerin % 95 güvenilirlik seviyesinde ($\alpha = 0,05$) ve % 99 güvenilirlik seviyesinde ($\alpha = 0,01$) sıfırdan anlamlı derecede farklı olup olmadığı *t*-test (çift kuyruklu t_{crit} değeri) ile test edilmiştir. Analiz sırası ve test süresi sırasına göre verilen ünite numaraları birbirinden bağımsız olacak şekilde belirlendiğinden analiz dizisinden kaynaklı belirlenen eğilim eşitlik (5) kullanılarak düzeltilmiştir.

$$C_{Corrected} = C_{Measured} - b \cdot i$$

(5)

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

Kısa dönem kararlılık test sonuçları Tablo 4’de ve grafikler Ek 2’de verilmiştir.

Kısa dönem kararlılığa ilişkin olarak belirsizlik hesaplamaları bu eğime ait belirsizlik ve maruz bırakılabilecek en uzun süre göz önüne alınarak eşitlik (6) kullanılarak hesaplanmıştır [10].

$$u_{sts,rel} = \frac{RSD}{\sqrt{\sum(t_i - \bar{t})^2}} \times t \quad (6)$$

Burada,

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

t_i : Her bir paralel için zaman noktası,

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

t : Transfer için öngörülen maksimum süre: 2 hafta

Tablo 4. Kısa Dönem Kararlılık Testi Sonuçları

Parametre	45 °C $u_{sts,rel}$ 2 hafta (%)	% 95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı ^[1]	% 99 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı ^[1]	% 95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?	% 99 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?
KOI	0,18	0	0	Hayır	Hayır

[1] Tek Grubbs’ Testi

Yapılan değerlendirme sonucunda, üretilen sertifikalı referans malzemede sertifikalandırılacak olan parametrenin 2 hafta süre ile +45 °C’de kararlı olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda örneklerin, sıcaklığın +45 °C’yi ve sürenin 2 haftayı geçmemesi koşulu ile son kullanıcıya herhangi bir soğutma yapılmadan ulaştırılabileceği sonucuna varılmıştır. Sertifikada verilen belirsizlik en fazla +45 °C transfer sıcaklığı ve 2 hafta transfer süresi dikkate alınarak hesaplanmış belirsizliği içermektedir.

Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları

Üretilen SRM’lerin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenmektedir. Bu çalışmada test süresi 6 aylık bir zaman dilimini kapsayacak ve toplam 3 zaman noktası olacak şekilde tasarlanmıştır. Her bir zaman noktasında 3 tekrarlı ölçüm sonuçlarına ait grafikler Ek 3’te verilmiştir. Her bir zaman noktasındaki hata çizgileri her iki ünite için elde edilen 3’er sonucun standart sapması olarak hesaplanmıştır.

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

Bulunan değerler, zamana karşı KOİ grafiğinde uyum çizgisi (regresyon çizgisi) çizilerek incelenmiştir. Test edilen sıcaklıkta (+24 °C), çizilen eğim çizgileri için % 95 güvenilirlik seviyesinde uygulanan t-testi sonucunda, tüm parametreler için eğimin sıfırdan anlamlı şekilde farklı olmadığı tespit edilmiştir.

Uzun dönem kararlılık, toplam belirsizlik bütçesine katkı sağlayan dört parametreden biridir. Sertifikalı referans malzemenin uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizlik değeri eşitlik (7) kullanılarak hesaplanmıştır [10].

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

Burada,

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

t_i : Her bir paralel için zaman noktası,

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

t : +24 °C sıcaklıkta muhafaza için belirlenen raf ömrü: 6 ay

Bu şekilde hesaplanan sonuçlar Tablo 5'te, grafikler ise Ek 3'te verilmiştir. Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizliğin toplam belirsizliğe katkısı için raf ömrü 12 ay olarak belirlenmiştir. Belirlenen raf ömrünün sonrasındaki kararlılığı güvence altına almak için sertifikalandırma sonrası izleme (SSI) sonuçlarına dayanarak belli dönemlerde tekrar değerlendirmeler yapılacaktır.

Tablo 5. Uzun Dönem Kararlılık Testi Sonuçları

Parametre	24 °C $U_{lts,rel}$ 6 ay (%)	% 95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı ^[1]	% 99 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı ^[1]	% 95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?	% 99 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı?
KOİ	0,58	0	0	Hayır	Hayır

[1] Tek Grubbs' Testi

KARAKTERİZASYON

ISO 17034:2016 standardına göre, karakterizasyon farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Bu projede seçilen yaklaşım; yetkin laboratuvarlardan oluşan bir ağ aracılığıyla metoda bağlı olarak tanımlanmış büyüklüğün karakterizasyonudur.

Çalışma için ISO/IEC 17025:2017 standardına göre ilgili parametrelerin analizi için akredite laboratuvarlar seçilmiştir [11]. Karakterizasyon çalışmasına katılan laboratuvarlar hakkında ayrıntılı bilgi katılımcılar bölümünde verilmiştir. Katılımcı laboratuvarlar, karakterizasyon çalışmasında doğrulanmış metotlar kullanmıştır.

Her laboratuvar, üretilen tüm partiyi temsil edecek şekilde tüm numune setinden seçilen iki ünite numune almıştır. Numuneler, rastgele tabakalı örnekleme tekniği kullanılarak seçilmiştir. Katılımcı laboratuvarlardan, her ünite için en az üç bağımsız ölçüm sonucunu, ilgili ölçüm belirsizliği değerleri ve ölçüm belirsizliğinin tahmini için kullanılan yaklaşımla birlikte bildirmesi istenmiştir.

Ölçüm belirsizlikleri “Ölçümlerde Belirsizliğin İfade Edilmesi İçin Kılavuz (GUM)” ve “EURACHEM/CITAC Analitik Ölçümde Belirsizliğin Hesaplanmasına İlişkin Kılavuz” belgelerine göre ve/veya ISO 17034 ve ISO 33405 standartlarına uygun olarak hesaplanmıştır [12]. Karakterizasyon standart belirsizliği (u_{char}), katılımcı laboratuvarlar tarafından bildirilen ortalamaların belirsizlikleri ve standart sapması dikkate alınarak eşitlik (8) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$u_{char} = \sqrt{\bar{u}_{labs}^2 + \left(\frac{SD}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (8)$$

burada;

u_{char} : Karakterizasyon standart belirsizliğini,

$\bar{u}_{labs}$: Laboratuvarlarca raporlanan standart belirsizliğin aritmetik ortalamasını,

SD : Laboratuvarların sonuçlarının standart sapmasını,

n : Katılımcı laboratuvar sayısını ifade etmektedir.

Karakterizasyon ölçümlerinde görev alan laboratuvarlar Tablo 1’de, kullandıkları yöntemler Tablo 6’da verilmiştir. Karakterizasyon çalışması ölçüm verileri Ek 4’te sunulmuştur. Karakterizasyon çalışması grafikleri Ek 5’te verilmiştir.

Tablo 6. KOİ Karakterizasyon Çalışmasında Kullanılan Metotlar

Parametre	Metot
KOİ Açık Reflaks – Titrimetrik Metot	SM 5220 B
KOİ Kapalı Reflaks – Spektrofotometrik Metot	SM 5220 D

ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

Sertifikalandırılan özellik değerinin ve buna ait belirsizliğin atanması için karakterizasyon çalışmasında elde edilen veriler ve beraberindeki belirsizlik değerlerine ek olarak homojenlik ve kararlılık testlerinden elde edilen verilerden hesaplanan belirsizliklerin katkıları da değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarının ağırlıksız aritmetik ortalama değeri referans malzemenin özellik değeri olarak atanmıştır. Özellik değerine ait belirsizlik değerinin hesaplanmasında karakterizasyon,

homojenlik, kısa dönem ve uzun dönem kararlılık belirsizliklerinin katkıları eşitlik (9)'de verildiği şekilde birleştirilmiştir.

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

Burada u_{CRM} özellik değerine ait bileşik standart belirsizliği ifade etmektedir. Bu değer, eşitlik (10)'da gösterildiği şekilde k kapsam faktörü ile çarpılarak sertifika değerine ait genişletilmiş belirsizliğe dönüştürülür.

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM} \quad (10)$$

Sertifika değeri ile birlikte verilen belirsizlik değeri % 95 güvenilirlik seviyesine karşılık gelen kapsam faktörü $k = 2$ ile çarpılarak genişletilmiş belirsizliktir. Sertifika değeri ve üzerindeki belirsizlikler Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Sertifika Değeri ve Belirsizliği

Parametre ^[1] (birim)	Sertifika Değeri ^[2]	$U_{CRM}^{[2,3]}$ ($k=2$)	$U_{CRM,rel}$ (%, $k=2$)	$u_{char,rel}$ (%)	$u_{bb,rel}$ (%)	$u_{sts,rel}$ (%)	$u_{lts,rel}$ (%)
KOİ	987	39	4,0	1,82	0,39	0,18	0,58

- [1] Açık Refleks Titrimetrik metodu (SM 5520 B) ve Kapalı Refleks spektrofotometrik metot metodu (SM 5520 D) kullanılarak yedi laboratuvar tarafından bildirilen sonuçların aritmetik ortalamasından elde edilmiştir.
- [2] Sertifikalandırılan değer ve belirsizlik değeri Uluslararası Birimler Sistemi'ne (SI) izlenebilir.
- [3] Sertifikalandırılan değere ait belirsizlik, karakterizasyon, homojenlik, kararlılık bileşenlerini içermektedir ve standart ölçüm belirsizliğinin normal dağılım için yaklaşık % 95 güvenilirlik seviyesini sağlayan $k = 2$ kapsam faktörü ile çarpımının sonucudur. Standart ölçüm belirsizliği GUM "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" dokümanına uygun olarak belirlenmiştir.

İZLENEBİLİRLİK

ISO/IEC 17025:2017 standardına uygun olarak SRM'nin metrolojik izlenebilirliği, katılımcı laboratuvarlarca ulusal ölçüm standartlarına izlenebilir cihazlar ve standart metotlar kullanılarak sağlanmıştır [11]. Laboratuvarların kalibrasyon amacıyla kullandıkları standartların bilgileri Ek 4'te verilmiştir. Kullanılan teraziler ve pipetlerin kalibrasyon sonuçları Uluslararası Birimler Sistemi'nde (SI) tanımlanmış birimleri gerçekleştiren ulusal ölçüm standartlarına izlenebilir.

KULLANIM TALİMATI

Malzemenin Tanımlaması

Malzeme yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişe içerisinde %95'lik H_2SO_4 ile asitlendirilmiş potasyum Hidrojen Ftalat (KHP) içeren yaklaşık 100 mL deiyonize su içermektedir.

Sayfa 15 / 20	TÜBİTAK ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ	UME CRM 1506
---------------	---	-------------------------------

Kullanım Amacı

Bu malzemenin su ve atık sularda kimyasal oksijen ihtiyacı tayinine yönelik cihazların kalibrasyonu ve analitik metotların doğrulanmasında kullanılması amaçlanmıştır.

Sevkiyat Koşulları

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

Saklama Koşulları

Malzeme karanlık, temiz ve kuru bir ortamda (24 ± 3) °C'de saklanmalıdır.

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

Güvenlik Uyarıları

Sadece laboratuvar kullanımı içindir. Normal laboratuvar önlemleri uygulanır. Lütfen kullanımdan önce malzemenin Güvenlik Bilgi Formunu (GBF) okuyunuz. Malzemenin, geçerli olduğu durumlarda güvenlik yönergelerine uygun olarak taşınması ve bertaraf edilmesi tavsiye edilir.

Minimum Örnek Alım Miktarı

Minimum örnek alım miktarı, son kullanıcı tarafından ölçüm yeteneğine göre, hazırlayacağı çalışma çözeltisinin belirsizliğine etkisi de göz önünde bulundurularak belirlenmelidir.

Sertifika Değerlerinin Kullanılması

Metot performansının değerlendirilmesi için, SRM'nin ölçülen değerleri sertifika değerleri ile karşılaştırılır [13]. Karşılaştırma işlemi aşağıda belirtilmiş şekilde özetlenebilir:

- Ortalama bulunan değer ile sertifika değeri arasındaki mutlak fark bulunur ($|\Delta_m|$).
- Ölçüm belirsizliği (u_{meas}) ile sertifika değerindeki standart belirsizliği (u_{CRM}) Eşitlik (11) kullanılarak birleştirilir.

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2} \quad (11)$$

Bileşik belirsizliği kapsam faktörü ($k = 2$) ile çarpılarak genişletilmiş belirsizlik hesaplanır (Eşitlik (12)), bu % 95 güven seviyesine karşılık gelmektedir.

$$U_{\Delta} = 2 \times u_{\Delta} \quad (12)$$

Eğer $|\Delta_m| \leq U_\Delta$ ise, ölçüm sonucu ile sertifika değeri arasında % 95 güvenilirlik seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı kabul edilir.

Ölçüm sonuçlarının değerlendirilebileceği ve kalite kontrol kartlarının kullanıcılarca oluşturulabileceği bir çevrimiçi sonuç değerlendirme uygulamasına aşağıdaki adresten ulaşılabilir:

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

TEŞEKKÜR

Referans malzemenin işlenmesi sürecine verdikleri destek ve sağladıkları değerli katkılardan dolayı, öncelikle TÜBİTAK BUTAL Müdürü Sn. Sedat AKTAŞ'a, Dr. Hüma KURTOĞLU'na ve TÜBİTAK BUTAL Kimya-Çevre Laboratuvarı çalışanlarına en içten teşekkürlerimizi sunarız.

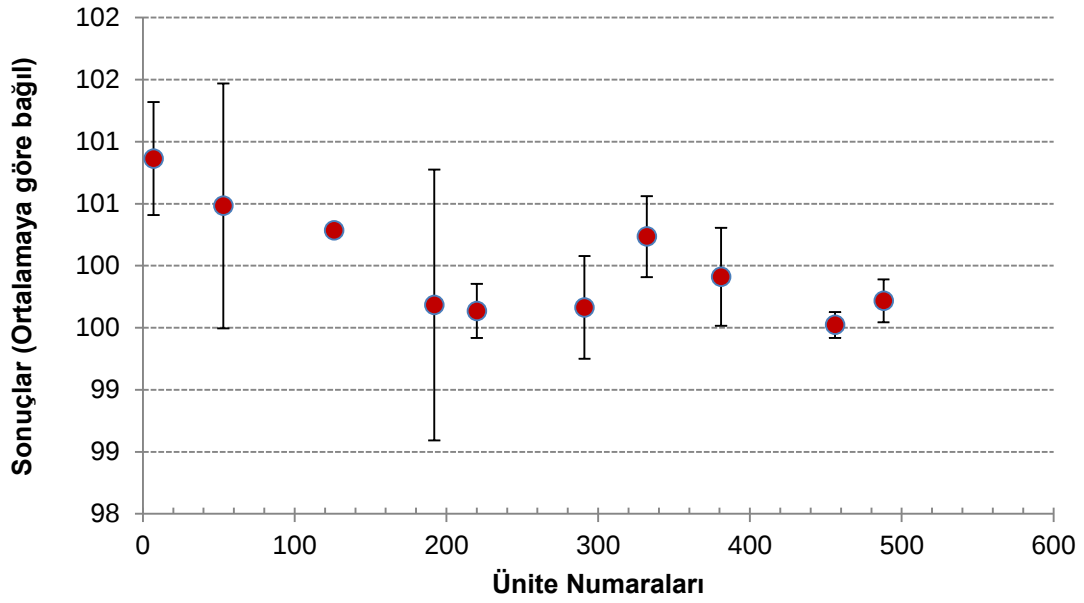
KAYNAKLAR

- [1] ISO 17034:2016, General requirements for the competence of reference material producers.
- [2] ISO 33405:2024, Reference materials — Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [3] Fatma Akçadağ, Emrah Uysal, Atık Suda Koi Tayini Yeterlilik Testi Raporu, TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü, KAR-G3RM-120.2015.01, 2015.
- [4] Z. Hu, D., Grasso Water Analysis, Chemical Oxygen Demand, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), 2005, 325-330.
- [5] Carlos Bendicho, Isela Lavilla, Water Analysis/ Sewage, Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition), 2019, 371-381.
- [6] Dhanjai, Ankita Sinha, Huimin Zhao, Jiping Chen, Samuel M. Mugo, Water Analysis, Determination of Chemical Oxygen Demand, Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition), 2019, 258,270.
- [7] Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2020). Çevre mühendisliği ve bilimi için kimya (İ. Toröz, Çev. Ed., 5. baskı). Nobel Yayınevi.
- [8] Kara, G. (2019). Türkiye'deki Çevre Laboratuvarlarının Çevresel Sürdürülebilirliğinin Yeşil Laboratuvar Sertifikası İle Değerlendirilmesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8(1), 23-30.
- [9] Adar, E., & İlhan, F. (2018). Çevre Laboratuvarlarından Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetimi, Sakarya University Journal of Science, 22(2), 322-332.
- [10] 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).
- [11] ISO/IEC 17025:2017, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- [12] JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections) Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- [13] ERM Application Note 1: Comparison of a measurement result with the certified value, (2010) <https://crm.jrc.ec.europa.eu/e/132/User-support-Application-Notes>

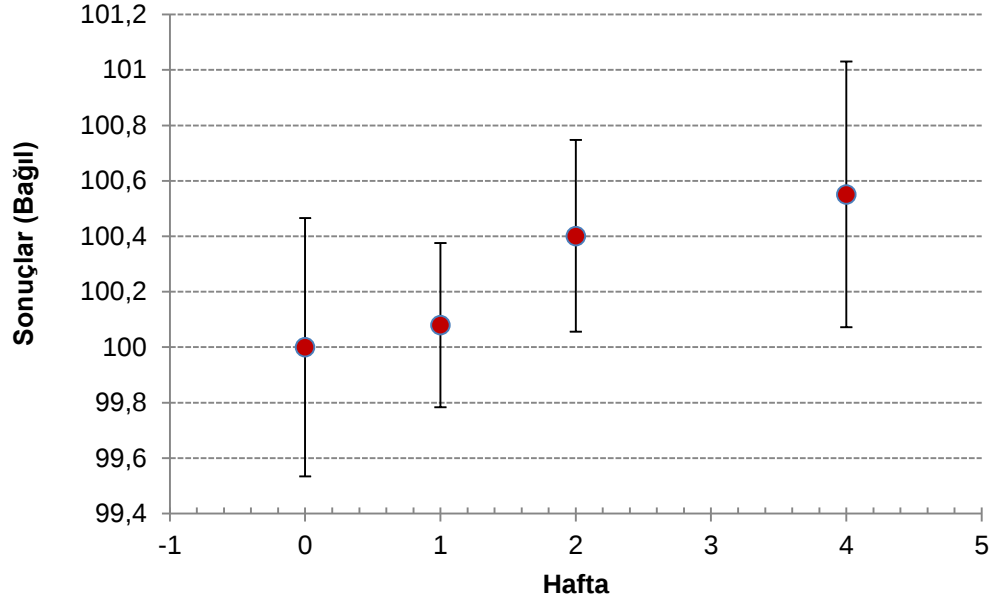
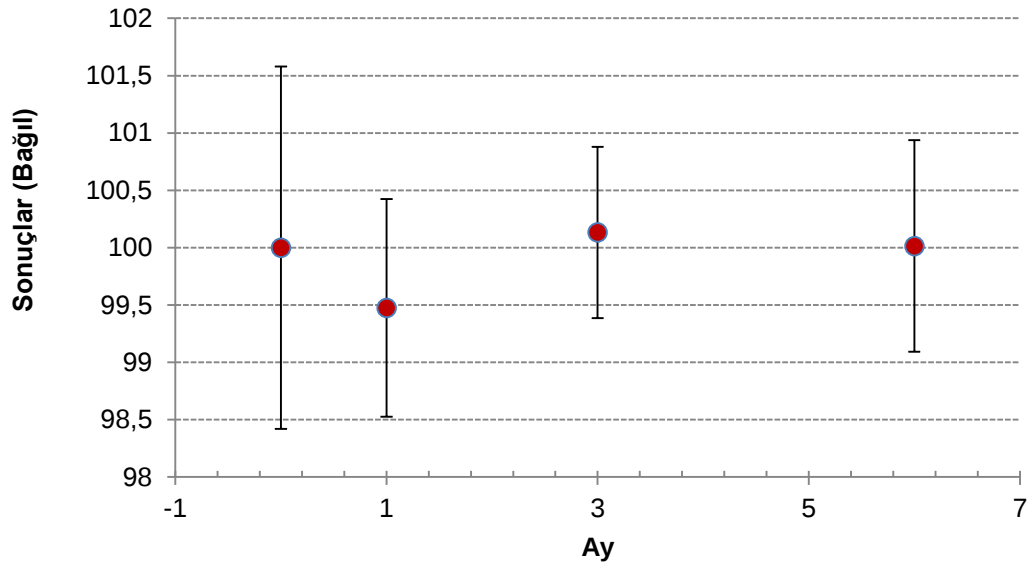
REVİZYON TARİHÇESİ

Tarih	Açıklama
26.06.2026	İlk yayın.

EK 1. Homojenlik Grafiği



Şekil 1. Üniteler Arası Homojenlik KOİ

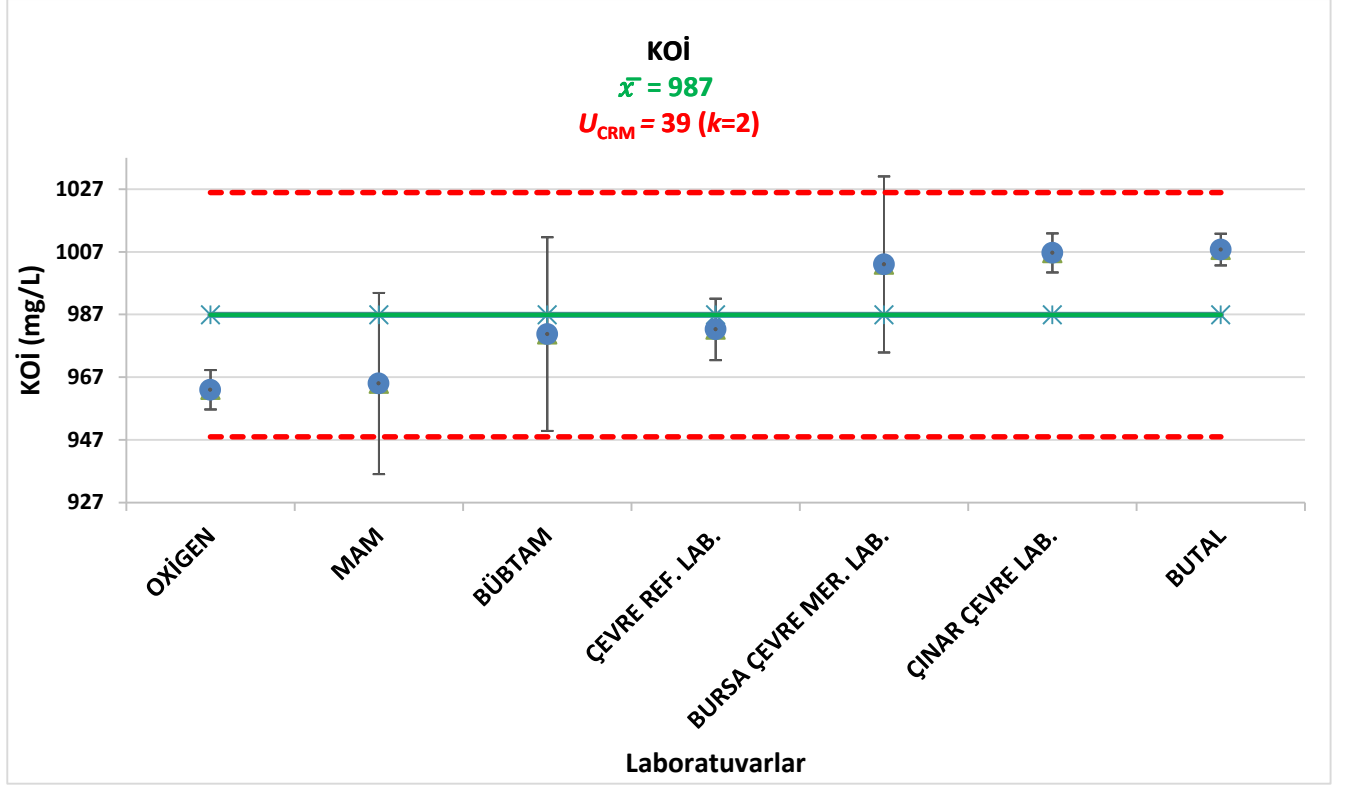
EK 2. Kısa Dönem Kararlılık Grafiği**Şekil 2. 45 °C Kısa dönem kararlılık KOİ****EK 3. Uzun Dönem Kararlılık Grafiği****Şekil 3. 24 °C Uzun dönem kararlılık KOİ**

EK 4. Karakterizasyon Çalışması Verileri

Laboratuvar (Alfabetik Sıra)	KOİ (mg/L)	Kalibrasyon Amacıyla Kullanılan (S)RM'ler
BÜBTAM	980,7 ± 30,9	Sigma Aldrich AM1797673
Bursa Çevre Merkezi Laboratuvarı	1003,0 ± 28,1	Merck COD Standard Solution 1.25033
Çınar Çevre Laboratuvarı	1006,7± 6,2	Merck COD Standard Solution 1.25033
Oxigen Endüstriyel Analiz Laboratuvarı	963,6 ± 6,3	Merck COD Standard Solution 1.25033
T.C. Çevre Referans Laboratuvarı	982,3 ± 9,8	Sigma KHP Reference Material 60357
TÜBİTAK BUTAL	1007,7 ± 5,1	Merck COD Standard Solution 1.25032
TÜBİTAK MAM	965,0 ± 28,9	Absolute Standards COD Calibration Solution 50241

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

EK 5. Karakterizasyon Çalışması Grafiği



Şekil 4. Karakterizasyon Çalışması Grafiği KOİ