# Element Kalibrasyon Çözeltileri Sertifikalandırma Raporu UME CRM 2200 Serisi (As, Ca, Cd, Co, Cu, Hg, K, Na, Pb, Zn)

Dr. Murat TUNÇ
Dr. Süleyman Z. CAN
Gökhan AKTAŞ
Dr. F. Gonca COŞKUN
Tülin ERDOĞAN
Merve CANER
Doç. Dr. Oktay CANKUR
Özkan GÜLERYÜZ

Tarih
22.05.2026

Doç. Dr. Mustafa ÇETİNTAŞ
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER ..... 2
KISALTMALAR ..... 3
ÖZET ..... 4
GİRİŞ ..... 5
KATILIMCILAR ..... 6
MALZEME İŞLEME ..... 6
Malzeme Tanımları ve Kaynakları ..... 6
Malzeme Hazırlama ..... 7
Homojenleştirme ve Şişeleme ..... 8
HOMOJENLİK ..... 8
KARARLILIK ..... 10
Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları ..... 11
Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları ..... 12
KARAKTERİZASYON ..... 13
ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI ..... 14
BİLGİLENDİRME AMAÇLI DEĞER ..... 16
İZLENEBİLİRLİK ..... 17
KULLANIM TALİMATI ..... 17
KAYNAKLAR ..... 18
REVİZYON TARİHÇESİ ..... 18
EKLER ..... 19
Ek 1. Homojenlik Çalışması Grafikleri ..... 19
Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri ..... 23
Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri ..... 27

## KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| $\alpha$ | Anlamlılık derecesi |
| AAS | Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi |
| GUM | Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması Kılavuzu |
| HDPE | Yüksek yoğunluklu polietilen |
| ICP-MS | Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi |
| ICP-OES | Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi |
| HP-ICP-OES | Yüksek Performanslı Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi |
| ISO | Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu |
| KDK | Kısa Dönem Kararlılık |
| $MS_{between}$ | Gruplar arası kareler ortalaması |
| $MS_{within}$ | Gruplar içi kareler ortalaması |
| n | Grup içi tekrar sayısı |
| PRS | Primer Referans Standart |
| RSD | Bağıl standart sapma |
| $s$ | Standart sapma |
| $s_{bb}$ | Üniteler arası standart sapma |
| SI | Uluslararası Birimler Sistemi |
| SRM | Sertifikalı referans malzeme |
| $s_{wb}$ | Ünite içi standart sapma |
| $u_{bb}$ | Üniteler arası heterojenlikten kaynaklanan standart belirsizlik |
| $u^*_{bb}$ | Metot tekrarlanabilirliği tarafından gizli kalabilen üniteler arası heterojenlikten kaynaklanan standart belirsizlik |
| $u_{char}$ | Karakterizasyon standart belirsizliği |
| $u_{char,rel}$ | Karakterizasyon bağıl standart belirsizliği |
| $u_{rec}$ | Üniteler arası heterojenliğin dikdörtgen dağılım ile modellenmiş standart belirsizliği |
| 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 |
| $v_{MSwithin}$ | $MS_{within}$ serbestlik derecesi |

## ÖZET

Bu rapor, saf element veya element tuzları Primer Referans Standartları (PRS) kullanılarak hazırlanan Element Kalibrasyon Çözeltileri sertifikalı referans malzemelerinin (SRM) üretimi ve sertifikalandırılması süreçlerini içermektedir. Referans malzeme üretim süreçleri gravimetrik SRM hazırlama, homojenlik, kısa dönem kararlılık, uzun dönem kararlılık ve karakterizasyon ölçümleri aşamalarından oluşmaktadır. Malzemelerin sertifikalandırma çalışmaları ISO 17034:2016 [1] ve ISO 33405:2024 [2] standartlarının gerekliliklerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Sertifikalandırma sürecinde gerçekleştirilen kimyasal ölçümlerde TS EN ISO/IEC 17025:2017 [3] gereklilikleri yerine getirilmiştir. Sertifika değerlerine ait belirsizlikler, JCGM 100:2008 ölçüm belirsizliği rehberine (GUM) [4] uygun olarak hesaplanmıştır.

Bu referans malzeme üretim projesinin tüm aşamalarının planlanması, gerçekleştirilen faaliyetlerin koordinasyonu, deneylerin gerçekleştirilmesi ve elde edilen tüm verilerin değerlendirmesi TÜBİTAK UME uzmanları tarafından Enstitü altyapısı kullanılarak yapılmıştır.

Element kalibrasyon çözeltilerinin, elementlerin tayininde kalibrasyon standardı olarak kullanılması amaçlanmıştır.

## GİRİŞ

Kimyasal ölçümlerde güvenilir ölçümler elde etmenin temel koşullarından biri, kalibrasyonun doğru ve izlenebilir kaynaklarla gerçekleştirilmesidir. Element kalibrasyon çözeltileri**,** inorganik kimyasal ölçümlerin doğruluğunu sağlamak için kullanılan temel bileşenlerden biridir. Bu çözeltiler, sertifikalı referans malzeme (SRM) olarak üretilir ve Uluslararası Birimler Sistemi'ne (SI) izlenebilir olmalıdır [5-7]. Bu rapor, elemental analizlere yönelik söz konusu çözeltilerin hazırlanışı, sertifikalandırma ve değer atama aşamaları ve bilgileri ile kullanım koşullarını kapsamlı şekilde ele almaktadır.

Element kalibrasyon çözeltileri**,** saflık değeri belirli elemental ya da tuz formunda elementlerin bilinen derişimlerde hazırlandığı çözelti formunda sıvı referans malzemelerdir. Bu malzemeler cihaz kalibrasyonu amacıyla ölçüm sonuçlarının Uluslararası Birimler Sistemi'ne (SI) izlenebilirliğini sağlamak için kullanılır. Bu çözeltiler, ISO 17034 [1] standardı gerekliliklerine göre yeterlilik belgesine sahip üreticiler tarafından hazırlanmalı ve kullanıcılara sunulmalıdır. Malzemelerin belirsizliğiyle beraber bir atanmış değere sahip olması, izlenebilirlik beyanının açık olması, üretim ve tavsiye edilen tüketim tarihlerinin verilmiş olması ve kullanıcıya yönelik kullanım koşullarının açık ve net olarak tanımlanmış olması beklenir.

Ülkemizde ve dünyada kamu kurum/kuruluşları ile özel sektörde faaliyetlerini sürdüren birçok laboratuvar elemental analizler yapmaktadır. Çevresel kirleticilerin izlenmesi, gıda güvenliği, madencilik ve jeoloji, malzeme geliştirme çalışmaları, klinik analizler gibi birçok farklı alanda faaliyet gösteren laboratuvarlar doğru ve izlenebilir analizler için bu malzemelere ihtiyaç duyarlar. Analiz sonuçlarının çoğu zaman bilimsel veya yasal nedenlerle bir değere göre yorumlanması gerektiği durumlarda yapılan ölçümün belirsizliği karar kuralının uygulanmasında önemli bir yere sahip olur. Düşük belirsizlik ve yüksek doğrulukta sonuçların elde edilmesi de bu ölçümlerde kullanılan element kalibrasyonu amacıyla üretilen SRM'lerin oldukça düşük belirsizliklere sahip olmasını zorunlu kılar.

Bu çalışma ile ülkemizde element analizi yapan laboratuvarların kalibrasyon standardı ihtiyaçlarına yönelik olarak SI izlenebilir kalibrasyon standartları üretilmiş ve ülkede yapılan ölçümlerin SI birimler sistemine metrolojik izlenebilirliğinin TÜBİTAK UME SRM'leri üzerinden sağlanması amaçlanmıştır. UME CRM 2203, UME CRM 2210, UME CRM 2211, UME CRM 2213, UME CRM 2216, UME CRM 2225, UME CRM 2229, UME CRM 2236, UME CRM 2242 ve UME CRM 2270 malzemeleri ile sırasıyla arsenik, kalsiyum, kadmiyum, kobalt, bakır, cıva, potasyum, sodyum, kurşun ve çinko elementlerinin 1000 mg/kg seviyesinde nominal derişimlere sahip kalibrasyon standartları üretilmiş olup her bir malzeme için kütle kesri sertifikalandırılmıştır. Sertifikalandırma işlemi sonucu atanan kütle kesirleri, saflık tayini TÜBİTAK UME tarafından yapılan yüksek saflıktaki metaller ve tuzlar ile gravimetrik çözelti hazırlama ve Yüksek Performanslı Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (HP-ICP-OES) [8, 9] analizi sonuçları kullanılarak belirlenmiştir. Malzeme hazırlamada ve HP-ICP-OES ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon Primer Referans Standartları (PRS) inert ortamda (*glove box* içinde) muhafaza edilmektedir ve kullanımdan önce kurutulmuştur.

Sertifikalandırma işlemi ISO 17034:2016 [1] ve ISO 33405:2024 [2] standartları esas alınarak belirlenmiş olan gerekliliklere uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Sertifikalandırma sürecindeki ölçümler TS EN ISO/IEC 17025:2017 [3] standardı gereklilikleri karşılanarak yapılmıştır. Sertifika değerlerine ait belirsizlikler, JCGM 100:2008 ölçüm belirsizliği rehberine (GUM) [4] uygun olarak hesaplanmıştır.

TÜBİTAK UME tarafından üretilen UME CRM 2203, UME CRM 2210, UME CRM 2211, UME CRM 2213, UME CRM 2216, UME CRM 2225, UME CRM 2229, UME CRM 2236, UME CRM 2242 ve UME CRM 2270 sertifikalı referans malzemelerinin sırasıyla As, Ca, Cd, Co, Cu, Hg, K, Na, Pb ve Zn elementlerinin tayininde kalibrasyon standardı olarak kullanılması hedeflenmiştir.

## KATILIMCILAR

Sertifikalı referans malzeme üretimi için malzeme işleme, homojenlik, kararlılık ve karakterizasyon çalışmaları ile projenin diğer faaliyetlerinde yer alan kuruluşa ait bilgiler Tablo 1'de verilmektedir.

**Tablo 1.** Üretim ve Sertifikalandırma Süreçlerine Katılım Sağlayan Kuruluşlar

| İş Tanımı | Katılımcılar |
|---|---|
| Malzeme İşleme<br>Homojenlik Çalışması<br>Kararlılık Çalışmaları<br>Karakterizasyon Çalışması<br>Proje Yönetimi ve Veri Değerlendirme | TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME)<br>Gebze - Kocaeli, Türkiye |

## MALZEME İŞLEME

### Malzeme Tanımları ve Kaynakları

Sertifikalı referans malzemelerin üretiminde kullanılan yüksek saflıkta malzemeler (PRS) ve saflık değerleri bilgileri Tablo 2'de verilmektedir.

**Tablo 2.** Malzeme Üretiminde Kullanılan Primer Referans Standartlar ve Saflık Değerleri

| SRM | PRS | Malzeme | Saflık Değeri (%) | Saflık Değeri (%) (C,S,O,N,H hariç) |
|---|---|---|---|---|
| UME CRM 2203 (As) | UME PRS 3203 | As yarı metali | 99,9877 ± 0,0035 | 99,99754 ± 0,00094 |
| UME CRM 2210 (Ca) | UME PRS 3210 | $CaCO_3$ tuzu | 99,9691 ± 0,0041 | - |
| UME CRM 2211 (Cd) | UME PRS 3211 | Cd metali | 99,9953 ± 0,0012 | 99,99948 ± 0,00012 |
| UME CRM 2213 (Co) | UME PRS 3213 | Co metali | 98,104 ± 0,097 | 99,99594 ± 0,00028 |
| UME CRM 2216 (Cu) | UME PRS 3216 | Cu metal | 99,9959 ± 0,0021 | 99,999445 ± 0,000075 |
| UME CRM 2225 (Hg) | UME PRS 3225 | Hg metali | 99,9966 ± 0,0021 | 99,999611 ± 0,000043 |
| UME CRM 2229 (K) | UME PRS 3284 | $KNO_3$ tuzu | 99,99153 ± 0,00078 | - |
| UME CRM 2236 (Na) | UME PRS 3236 | $NaNO_3$ tuzu | 99,99716 ± 0,00025 | - |
| UME CRM 2242 (Pb) | UME PRS 3242 | Pb metali | 99,9619 ± 0,0030 | 99,99890 ± 0,00016 |
| UME CRM 2270 (Zn) | UME PRS 3270 | Zn metali | 99,9908 ± 0,0054 | 99,99952 ± 0,00014 |

**Malzeme Hazırlama**

Her bir SRM'nin üretiminde kullanılan PRS'lerin hedeflenen kütle kesri doğrultusunda tartımları yapılmıştır. PRS'lerin çözündürme işlemi sırasında bilinen tepkime oranına göre tüketilecek asit miktarı ve son çözeltide hedeflenen asit derişimi hesaplanmış ve bu asit miktarı kullanılarak tartılan miktar çözündürülmüştür. Bu işlem için kullanılan çözücü içeriği ve hedeflenen son çözeltideki asit derişimi bilgileri Tablo 3'te verilmektedir.

**Tablo 3.** Çözme İşleminde Kullanılan Çözücü Kompozisyonu ve Hedeflenen Son Çözelti Derişimleri

| SRM | PRS Çözücü Kompozisyonu | Hedeflenen Son Çözelti Derişimi |
|---|---|---|
| UME CRM 2203 (As) | % 60-65 (w/w) $HNO_3$ | % 2 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2210 (Ca) | % 60-65 (w/w) $HNO_3$ | % 1 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2211 (Cd) | % 60-65 (w/w) $HNO_3$ | % 2 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2213 (Co) | % 60-65 (w/w) $HNO_3$ | % 2 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2216 (Cu) | % 60-65 (w/w) $HNO_3$ | % 2 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2225 (Hg) | % 60-65 (w/w) $HNO_3$ | % 5 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2229 (K) | Ultra saf su | % 1 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2236 (Na) | Ultra saf su | % 1 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2242 (Pb) | % 60-65 (w/w) $HNO_3$ | % 2 (w/w) $HNO_3$ |
| UME CRM 2270 (Zn) | % 60-65 (w/w) $HNO_3$ | % 2 (w/w) $HNO_3$ |

**Referans Malzemelerin Tartım Yoluyla Hazırlanması**

Sertifikalı referans malzemelerde nominal kütle oranı değeri 1000 mg/kg olarak belirlenmiştir. Her malzeme için hedeflenen kütle kesrine ulaşmak için gerekli olan PRS miktarı belirlenmiş ve ikame tartımı yoluyla tartımı yapılmıştır. Bu yöntemde iki ağırlık arasındaki ortalama farkı belirlemek için bir standart ve bir bilinmeyen ağırlığın karşılaştırıldığı bir ikame tartım prosedürü uygulanmaktadır. Bu şekilde, terazi bir komparatör olarak kullanıldığından terazinin kalibrasyon hatası ortadan kaldırılmaktadır. İkame tartımı yapıldığında, Uluslararası Birimler Sistemi'ne (SI) izlenebilirlik doğrudan kütle standartları üzerinden sağlanmaktadır ve böylece ölçüm sonucunun belirsizliği azaltılmaktadır. Kütle standartları ile numune arasındaki kütle farkı oldukça düşük olduğundan, terazi belirsizliğindeki doğrusallık bileşeni ihmal edilebilir düzeyde olmaktadır.

Tartım işlemi Sartorius MSA524S terazi kullanılarak OIML E2 sınıfı kütle seti yardımıyla yapılmıştır. Terazi ve kütle seti kalibrasyonları TÜBİTAK UME Kütle Laboratuvarı tarafından yapılmıştır. Referans malzemenin hazırlanacağı 60 L'lik HDPE tank temizlenmiş, kirlilik kontrolü yapılmış ve laminer akışlı kabinde kurutulmuştur. Temizlenmiş tankın boş tartımı (kapağı ile birlikte) Kütle Laboratuvarı tarafından ikame tartım olarak yapılmıştır. Boş tartımı yapılan tank ISO 7 sınıfı temiz odada uç filtresi (0,22 µm) ve UV lambalı su saflaştırma sistemi kullanılarak 40 L ultra saf su (18,2 MΩ·cm) ile doldurulmuştur. Beherdeki ikame tartım yoluyla tartılmış ve asitle çözündürülmesiyle oluşan çözelti tanka aktarılarak, beher en az 10 kez ultra saf su ile çalkalanmış ve bu sular da tanka aktarılmıştır. Tank ultra saf su ile yaklaşık 60 kg'a tamamlanarak kapağı kapatılmış ve TÜBİTAK UME Kütle Laboratuvarı'na götürülmüştür. Ultra saf su ile hedef ağırlığa tamamlanarak tartım öncesinde tartımın yapılacağı

laboratuvarda en az 17 saat homojenleştirilmiş ve bu şekilde SRM'nin tartımdan önce ortam sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Homojenleştirilen malzemenin ikame tartımı bir sonraki gün yapılmıştır.

**Homojenleştirme ve Şişeleme**

Referans malzemenin şişelere dolumu ISO 7 sınıfı temiz laboratuvarda yapılmıştır. Daha önceden temizlenerek kirlilik kontrolü yapılmış, kurutulmuş ve otomatik etiketleme sistemi (Farmatek, Türkiye) kullanılarak etiketlenmiş olan yaklaşık 600 adet 125 mL'lik HDPE (cıva için amber cam) şişeye her bir şişede (100 ± 5) mL çözelti olacak şekilde el ile dolum yapılmış ve kapakları kapatılmıştır. Her bir şişe aynı sıra numaralı ikinci bir etiket yapıştırılmış alüminyum saşelerin içerisine konulmuş ve ağzı ısıtılarak kapatılmıştır. Saşelerin içerisine yerleştirilen yaklaşık 600 şişe (bundan sonra "ünite" olarak adlandırılacaktır) belirlenen saklama koşulları altındaki depolama alanına aktarılmıştır.

## HOMOJENLİK

Homojenlik testleri, her bir malzeme için ayrı ayrı olmak üzere dolum sırasına göre numaralandırılmış parti içinden tabakalı rastgele numune seçimi prensibine göre 10 ünitenin seçilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Rastgele numune seçimi, TÜBİTAK UME tarafından hazırlanan "TRaNS" yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Böylelikle, seçilen örneklerin toplam numune sayısını temsil edebilirliği artırılmıştır. Homojenlik testleri, 10 ünitenin her birinden 3 alt örnek hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Testler için yapılan ölçümler, Spectro Arcos ICP-OES sistemi ile geçerli kılınmış HP-ICP-OES metodu kullanılarak yapılmış olup, dolum ve analiz sırasında ortaya çıkması olası eğilimlerin bağımsız olarak görülebilmesi için ölçümler rastgele sıralamayla yapılmıştır.

Değerlendirmeler sonucunda, As, Cd, Co, Cu, Hg, K ve Pb için ünite veri dağılımının normal dağılım olarak kabul edilebileceği belirlenmiştir. Ca ve Na için dağılım profilleri normal dağılımdan ziyade asimetrik bir eğilim göstermiştir. Ayrıca, Na ve Zn için, örnek hazırlama ve cihaz okumaları sırasında rastgele etkilerden kaynaklanması muhtemel çift tepeli dağılımlar gözlemlenmiştir.

Ölçüm sonuçları, tek yönlü ve çift yönlü Grubb's testleri ile aykırı değerler ve analitik ölçüm ve doldurma sırasından kaynaklanan herhangi bir eğilim açısından istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler sonucunda, Ca ve Na için aykırı değerler gözlemlenmiştir. Verileri reddetmek için teknik bir neden olmadığından, tüm sonuçlar olduğu gibi kabul edilmiştir. Ölçüm sonuçları, ölçüm sırası ve dolum sırasından kaynaklanan herhangi bir eğilim açısından incelendiğinde, As malzemesinin analizinde % 95 güvenilirlik seviyesinde dolum sırasından kaynaklanan bir eğilim gözlemlenmiştir. Hesaplama bu eğilimin toplam homojenlik belirsizliğine olan belirsizlik katkısını içerecek şekilde yapılmıştır. Cd için ise analiz sırasına bağlı bir eğilim gözlemlenmiştir. Bu eğilim, veri ortalamasına dayalı bir şablon ve normalizasyon kullanılarak düzeltilmiş ve düzeltilmiş veriler hesaplamalarda kullanılmıştır. Tüm SRM'ler için homojenlik testi sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi Tablo 4'te verilmiştir.

**Tablo 4.** Homojenlik Testi Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirmesi

| SRM | Sıralamaya bağlı eğilim var mı? | | Aykırı değer var mı? | | Dağılım? |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ölçüm kaynaklı | Dolum kaynaklı | Tüm veri | Ünite ortalamaları | Normal / Tek Tepeli |
| UME CRM 2203 (As) | Hayır | Evet | Hayır | Hayır | Evet / Evet |
| UME CRM 2210 (Ca) | Hayır | Hayır | Evet | Evet | Hayır / Evet |
| UME CRM 2211 (Cd) | Evet | Hayır | Hayır | Hayır | Evet / Evet |
| UME CRM 2213 (Co) | Hayır | Hayır | Hayır | Hayır | Evet / Evet |
| UME CRM 2216 (Cu) | Hayır | Hayır | Hayır | Hayır | Evet / Evet |
| UME CRM 2225 (Hg) | Hayır | Hayır | Hayır | Hayır | Evet / Evet |
| UME CRM 2229 (K) | Hayır | Hayır | Hayır | Hayır | Evet / Evet |
| UME CRM 2236 (Na) | Hayır | Hayır | Evet | Hayır | Hayır / Hayır |
| UME CRM 2242 (Pb) | Hayır | Hayır | Hayır | Hayır | Evet / Evet |
| UME CRM 2270 (Zn) | Hayır | Hayır | Hayır | Hayır | Evet / Hayır |

ANOVA kullanarak ünite içi ($s_{wb}$) ve üniteler arası ($s_{bb}$) standart sapmanın hesaplanmasında sırasıyla aşağıda verilen Eşitlik (1) ve Eşitlik (2) uygulanmaktadır [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.

Metot tekrarlanabilirliğinin malzemenin homojenliğini tespit edebilecek derecede iyi olamadığı durumlar veya ölçüm esnasında rastgele meydana gelmiş olabilecek dalgalanmalardan dolayı $MS_{between}$ $MS_{within}$'den küçük olarak bulunabilmektedir. Bu durumlarda $s_{bb}$ hesaplanamayacağından, metot tekrarlanabilirliğini de kapsayan en yüksek heterojenlik belirsizliği olarak $u^*_{bb}$ Eşitlik (3) kullanılarak hesaplanır.

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

$\nu_{MS_{within}}$: $MS_{within}$ değerinin serbestlik derecesidir.

Homojenlik çalışmasından elde edilen sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. ANOVA uygulanarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, $s_{bb}$ veya $u^*_{bb}$ için bulunan değerlerden büyük olan değer homojenlik belirsizlik bileşeni $u_{bb}$ olarak alınmıştır.

**Tablo 5.** Homojenlik Çalışmalarının Sonuçları

| SRM | $s_{bb,rel}$ (%) | $u^*_{bb,rel}$ (%) | $u_{bb,rel}$ (%) |
|---|---|---|---|
| UME CRM 2203 (As) | 0,01 | 0,01 | 0,02** |
| UME CRM 2210 (Ca) | $MS_{between} < MS_{within}$ | 0,10 | 0,21** |
| UME CRM 2211 (Cd) | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| UME CRM 2213 (Co) | $MS_{between} < MS_{within}$ | 0,05 | 0,05 |
| UME CRM 2216 (Cu) | $MS_{between} < MS_{within}$ | 0,03 | 0,03 |
| UME CRM 2225 (Hg) | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| UME CRM 2229 (K) | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| UME CRM 2236 (Na) | 0,02 | 0,06 | 0,06 |
| UME CRM 2242 (Pb) | $MS_{between} < MS_{within}$ | 0,03 | 0,03 |
| UME CRM 2270 (Zn) | 0,08 | 0,05 | 0,08 |

** Homojenlik belirsizliği $u_{bb,rel}$ yerine, As için dolum kaynaklı trend etkisini içeren ve Ca için aykırı değer verisini içine alan $u_{rec}$ hesaplanmıştır.

Homojenlik testlerinde elde edilen verilere ait grafikler Ek 1'de sunulmuştur.

**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 kararlılık testi için seçilen 14 ünite ve uzun dönem kararlılık testi için seçilen 14 ünite, TRaNS yazılımı kullanılarak, rastgele tabakalı örnek seçimi prensibiyle belirlenmiştir. Sertifikalandırılacak elementlerin kararlılık ölçümleri Spectro Arcos ICP-OES sistemi ile HP-ICP-OES metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmaları için test edilecek sıcaklıklar +21 °C ve +45 °C, süreler ise 1, 2 ve 4 hafta olarak belirlenmiştir. Her iki sıcaklıkta da test edilecek her bir zaman aralığı için 2 ünite o sıcaklıktaki test kabinine/etüve konmuştur. Kararlılık testinde referans nokta için 2 ünite ayrılmış olup, bu üniteler doğrudan referans sıcaklığı olan +4 °C'ye yerleştirilmiştir. Her bir test süresinin sonunda her iki sıcaklık ortamından ilgili üniteler referans sıcaklığa transfer edilmiştir. Dört haftalık test süresi tamamlandığında referans sıcaklığa transfer edilen bütün üniteler, referans olarak kullanılacak ünitelerle birlikte eşzamanlı (*isochronous*) olarak analiz edilmiştir.

Aday malzemelerin (+21 °C ± 3) °C ortamında depolanması öngörülmüş ve bu sıcaklıkta olası bozulmaya bağlı belirsizliğin eşzamanlı (*isochronous*) ölçüm yoluyla tespit edilmesi planlanmıştır. Testlerin gerçekleştirilmesi için +4 °C referans sıcaklık noktası olarak seçilmiş, 0., 2., 4., 6., 8., 10. ve 12. ay test noktalarının her biri için daha önceden seçilen iki ünite uygun süre (+21 °C ± 3) °C test sıcaklığına maruz bırakılmış ve süre sonunda referans sıcaklığa alınmıştır. Eşzamanlı gerçekleştirilen ölçümler her bir üniteden 3 alt örnek hazırlanarak gerçekleştirilmiştir.

Her iki kararlılık testi için ölçümler, dolum veya test süresine bağlı olası eğilimlerle analitik sıralamaya bağlı eğilimlerin ayırt edilebilmesi için, test süresi ve dolum sırası rastgele sıralanacak şekilde oluşturulan analitik ölçüm dizisi ile analiz edilmiştir. Elde edilen verilerin istatistiksel hesaplamaları

TÜBİTAK UME Kimya Grubu uzmanlarınca hazırlanan Microsoft Excel® ile oluşturulan ve 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. Bu değerlendirmeler her iki sıcaklık için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Her bir süre için elde edilen ölçüm değerleri, o sıcaklık grubundaki diğer değerlerle uyumluluklarının belirlenmesi için Grubb's testi uygulanarak % 95 ve % 99 güvenilirlik seviyesinde aykırı değerler açısından incelenmiştir. İncelemede, Hg için +21 °C testinde, Ca ve Zn için +45 °C testlerinde birer aykırı değer ortaya çıkmıştır. Bu aykırı değerler sırasıyla Hg, Ca ve Zn için 46, 307 ve 401 numaralı ünitelerin üç tekrarlı ölçümünden birinde tespit edilmiş ve aynı ünitelerin diğer iki tekrarında herhangi bir tutarsızlık tespit edilmemiştir. Sonuç olarak, aykırı değerlerin atılması için teknik bir gerekçe var olmadığından, bu veriler veri kümesinden çıkarılmadan hesaplamalar yapılmıştır.

Kısa dönem kararlılık verilerinin değerlendirilmesinde 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 incelenmiştir (*regression analysis*). Her bir element için doğrusal grafikler çizilmiş ve bu eğimlerin % 95 güvenilirlik seviyesinde ($\alpha$ = 0,05) sıfırdan anlamlı derecede farklı olup olmadığı *t*-test (çift kuyruklu $t_{crit}$ değeri) ile test edilmiştir. Kısa dönem kararlılık test sonuçları Tablo 6'da ve grafikler Ek 2'de verilmiştir.

Kısa dönem kararlılığa ilişkin olarak belirsizlik hesaplamaları belirlenen eğime ait belirsizlik ve transfer sırasında maruz bırakılabilecek en uzun süre göz önüne alınarak Eşitlik (4) kullanılarak hesaplanmıştır [8].

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

Burada,

*RSD* : Regresyon eğrisi üzerindeki noktaların bağıl standart sapması,
$t_i$ : Her bir paralel için zaman noktası,
$\bar{t}$ : Bütün zaman noktalarının ortalaması,
*t* : Transfer için öngörülen maksimum süre: 2 hafta

**Tablo 6.** Kısa Dönem Kararlılık Testleri Sonuçları ve 2 Hafta Süre için Belirsizlik Değerleri

| SRM | % 95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı | | % 95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı? | | +21 °C 2 hafta $u_{sts,rel}$ (%) | +45 °C 2 hafta $u_{sts,rel}$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | +21 °C | +45 °C | +21 °C | +45 °C | | |
| UME CRM 2203 (As) | - | - | Hayır | Hayır | 0,01 | 0,01 |
| UME CRM 2210 (Ca) | - | 1 | Hayır | Hayır | 0,09 | 0,10 |
| UME CRM 2211 (Cd) | - | - | Hayır | Hayır | 0,03 | 0,03 |
| UME CRM 2213 (Co) | - | - | Hayır | Hayır | 0,02 | 0,01 |
| UME CRM 2216 (Cu) | - | - | Hayır | Hayır | 0,03 | 0,03 |
| UME CRM 2225 (Hg) | 1 | - | Hayır | Hayır | 0,02 | 0,02 |
| UME CRM 2229 (K) | - | - | Hayır | Hayır | 0,01 | 0,02 |
| UME CRM 2236 (Na) | - | - | Hayır | Hayır | 0,05 | 0,07 |
| UME CRM 2242 (Pb) | - | - | Hayır | Hayır | 0,02 | 0,03 |
| UME CRM 2270 (Zn) | - | 1 | Hayır | Hayır | 0,04 | 0,10 |

Yapılan değerlendirme sonucunda, üretilen sertifikalı referans malzemelerde sertifikalandırılacak olan parametrelerin 2 hafta süre ile hem +21 °C hem de +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. Sertifikalarda verilen belirsizlikler en fazla +45 °C transfer sıcaklığı ve 2 hafta transfer süresi dikkate alınarak hesaplanmış belirsizlikleri içermektedir.

**Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Sonuçları**

Üretilen SRM'lerin raf ömrü, uzun dönem kararlılık çalışmaları sonuçlarına göre belirlenmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi her bir zaman noktası için iki ünite kullanılmış ve her üniteden üç bağımsız paralel örnek hazırlanarak uzun dönem kararlılık testi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada test süresi 12 aylık bir zaman dilimini kapsayacak ve toplam yedi zaman noktası olacak şekilde tasarlanmıştır. Her bir zaman noktasında üç tekrarlı ölçüm sonuçlarına ait grafikler Ek 3'te verilmiştir. Her bir zaman noktasındaki hata çizgileri her iki ünite için elde edilen toplam altı sonucun standart sapması olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler içerisinde, tek ve çift yönlü Grubb's testi uygulanarak % 95 ve % 99 güvenilirlik seviyelerinde aykırı değerler olup olmadığına dair inceleme yapılmıştır. Bu analize göre, Ca (1 tekrar), K (1 tekrar) ve Na (iki farklı ünite için 1'er tekrar) için aykırı sonuç tespit edilmiştir. Ancak açık bir teknik gerekçe bulunmadığından tüm veriler değerlendirmeye tabi tutulmuştur.

Çalışmada elde edilen değerler, zamana karşı derişim grafiğinde uyum çizgisi (regresyon çizgisi) çizilerek incelenmiştir. Test edilen sıcaklıkta, (21 ± 3) °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 (5) kullanılarak hesaplanmıştır [11].

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

Burada,

*RSD* : Regresyon eğrisi üzerindeki noktaların bağıl standart sapması,

$t_i$ : Her bir paralel için zaman noktası,

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

*t* : 21 °C sıcaklıkta muhafaza için belirlenen raf ömrü: 18 ay.

Bu şekilde hesaplanan sonuçlar Tablo 7'de, grafikler ise Ek 3'te verilmiştir. Uzun dönem kararlılıktan kaynaklanan belirsizliğin toplam belirsizliğe katkısı için raf ömrü 18 ay olarak belirlenmiştir. Belirlenen raf ömrünün sonrasındaki kararlılığı güvence altına almak için sertifikalandırma sonrası izleme (SSI) sonuçlarına dayanarak belli dönemlerde tekrar değerlendirmeler yapılacaktır.

**Tablo 7.** Uzun Dönem Kararlılık Testi Sonuçları ve 18 Ay Süre için Belirsizlik Değerleri

| SRM | % 95 Güvenilirlik seviyesinde aykırı değer sayısı | % 95 Güvenilirlik seviyesinde eğim sıfırdan farklı mı? | 21 °C, 18 ay $u_{lts,rel}$ (%) |
|---|---|---|---|
| UME CRM 2203 (As) | - | Hayır | 0,05 |
| UME CRM 2210 (Ca) | 1 | Hayır | 0,17 |
| UME CRM 2211 (Cd) | - | Hayır | 0,07 |
| UME CRM 2213 (Co) | - | Hayır | 0,07 |
| UME CRM 2216 (Cu) | - | Hayır | 0,17 |
| UME CRM 2225 (Hg) | - | Hayır | 0,06 |
| UME CRM 2229 (K) | 1 | Hayır | 0,07 |
| UME CRM 2236 (Na) | 2 | Hayır | 0,10 |
| UME CRM 2242 (Pb) | - | Hayır | 0,07 |
| UME CRM 2270 (Zn) | - | Hayır | 0,09 |

## KARAKTERİZASYON

Karakterizasyon ölçümleri malzeme için değer atama çalışmasına yönelik en önemli aşamalardan biridir. ISO 17034:2016 standardı karakterizasyon çalışmasının farklı yollarla yapılabileceğini açıklamaktadır. Bu seçeneklerden biri tek bir laboratuvarda referans metot kullanarak yapılan karakterizasyon çalışmasıdır. Diğer bir seçenek ise ağırlıkça veya hacimce eklenen içeriğe göre değer atama yapılmasıdır. Bu üretim sürecinde tüm analitler için gravimetrik çözelti hazırlama ve HP-ICP-OES analiz sonuçlarının aritmetik ortalaması kullanılarak karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

Gravimetrik çözelti hazırlamada hem saflığı belirlenmiş malzemelerin tartımları, hem de TÜBİTAK UME Kütle Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilen boş tank ve son çözelti tartımları ikame tartım olarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmasının HP-ICP-OES ölçümü, homojenlik için yapılan ölçümlerin aritmetik ortalaması olarak alınmıştır. Bu ölçümler geçerli kılınmış ölçüm metotlarıyla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan metodun doğrulanması için NIST 3100 serisi standart çözeltiler kullanılmıştır ve kullanılan standartlar Tablo 8'de verilmiştir.

**Tablo 8.** Metot Doğrulanması için Kullanılan Standartlar

| SRM | Adı | Kodu | İzlenebilirlik |
|---|---|---|---|
| UME CRM 2203 (As) | As Standart Çözeltisi | NIST SRM 3103a | SI |
| UME CRM 2210 (Ca) | Ca Standart Çözeltisi | NIST SRM 3109a | SI |
| UME CRM 2211 (Cd) | Cd Standart Çözeltisi | NIST SRM 3108 | SI |
| UME CRM 2213 (Co) | Co Standart Çözeltisi | NIST SRM 3113 | SI |
| UME CRM 2216 (Cu) | Cu Standart Çözeltisi | NIST SRM 3114 | SI |
| UME CRM 2225 (Hg) | Hg Standart Çözeltisi | NIST SRM 3133 | SI |
| UME CRM 2229 (K) | K Standart Çözeltisi | NIST SRM 3141a | SI |
| UME CRM 2236 (Na) | Na Standart Çözeltisi | NIST SRM 3152a | SI |
| UME CRM 2242 (Pb) | Pb Standart Çözeltisi | NIST SRM 3128 | SI |
| UME CRM 2270 (Zn) | Zn Standart Çözeltisi | NIST SRM 3168a | SI |

Belirsizlik hesaplamaları gravimetrik çözelti hazırlama ve HP-ICP-OES için “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM)” [4] ve “EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” [12] dokümanlarına uygun olarak yapılmıştır. Karakterizasyon belirsizlikleri M. S. Lenson et al. (2000) tarafından belirtilen (6) – (8) numaralı eşitlikler kullanılarak birleştirilmiştir [13].

$$u(B) = \frac{|X_{m1} - X_{m2}|}{2\sqrt{3}} \tag{6}$$

$$u(X) = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{1}{2}\right)^2 u^2(m_2)} \tag{7}$$

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

Burada,

$u(B)$ : İki metodun sonuçlarının farkından kaynaklanan standart belirsizlik değerini,
$u(X)$ : İki metodun belirsizliğinin birleştirilmesinden elde edilen standart belirsizlik değerini,
$u_{char}$ : Karakterizasyon standart belirsizliğini ifade etmektedir.

## ÖZELLİK DEĞERLERİNİN VE BELİRSİZLİKLERİNİN ATANMASI

Sertifikalandırılan özellik değerlerinin ve bunlara ait belirsizliklerinin atanması, her parametre 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.

Sertifikada verilecek özellik değeri, gravimetrik çözelti hazırlamadan elde edilen değer ve karakterizasyon çalışmasının HP-ICP-OES ölçüm verisinin aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır (Eşitlik 9).

$$C_{CRM} = (C_{m1} + C_{m2})/2 \quad (9)$$

Burada $C_{CRM}$ kütle kesri olarak sertifika değerini ifade etmektedir.

Özellik değerine ait belirsizlik değerinin hesaplanmasında karakterizasyon, homojenlik, kısa dönem ve uzun dönem kararlılık belirsizliklerinin katkıları Eşitlik (10)'da verildiği şekilde birleştirilmiştir.

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2} \quad (10)$$

Burada $u_{CRM}$ özellik değerine ait bileşik standart belirsizliği ifade etmektedir. Bu değer, Eşitlik (11)'de gösterildiği şekilde *k* kapsam faktörü ile çarpılarak sertifika değerine ait genişletilmiş belirsizliğe dönüştürülür.

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM} \quad (11)$$

Sertifika değerleri ile birlikte verilen belirsizlik değerleri % 95 güvenilirlik seviyesine karşılık gelen kapsam faktörü *k* = 2 ile çarpılarak genişletilmiş belirsizliklerdir. Her bir parametre için sertifika değerleri ve üzerindeki belirsizlikler Tablo 9'da verilmiştir. Kullanıcılar için kullanım kolaylığı açısından kütle kesri olarak elde edilen sertifika değerlerinin Bilgilendirme Amaçlı Değer olarak verilen yoğunluk değeriyle çarpımı sonucu elde edilen kütle derişimi değerleri de aynı tabloda verilmektedir. Belirsizlik bileşenlerinin toplam belirsizlik üzerindeki katkı oranları ise Tablo 10'da verilmiştir.

**Tablo 9.** Sertifika Değerleri ve Belirsizlikler

| SRM | Sertifikalandırılan Değer (Kütle Kesri) | | Hesaplanan Değer (Kütle Derişimi) | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_{CRM}$ (mg/kg) | $U_{CRM}$ (mg/kg) (*k* = 2) | $C_{CRM}$ (mg/L) | $U_{CRM}$ (mg/L) (*k* = 2) |
| UME CRM 2203 (As) | 997,3 | 1,4 | 1009,3 | 1,4 |
| UME CRM 2210 (Ca) | 999,2 | 5,4 | 1006,2 | 5,4 |
| UME CRM 2211 (Cd) | 999,7 | 2,2 | 1010,7 | 2,2 |
| UME CRM 2213 (Co) | 998,6 | 2,1 | 1011,1 | 2,2 |
| UME CRM 2216 (Cu) | 999,3 | 3,7 | 1013,4 | 3,7 |
| UME CRM 2225 (Hg) | 998,5 | 1,4 | 1026,7 | 1,4 |
| UME CRM 2229 (K) | 1000,3 | 1,9 | 1006,0 | 1,9 |
| UME CRM 2236 (Na) | 997,3 | 3,1 | 1003,7 | 3,1 |
| UME CRM 2242 (Pb) | 982,3 | 2,2 | 993,2 | 2,3 |
| UME CRM 2270 (Zn) | 998,4 | 3,6 | 1010,3 | 3,6 |

**Tablo 10.** Belirsizlik Bileşenlerinin Toplam Belirsizliğe Katkısı

| SRM | $u_{char}$ (%) | $u_{bb}$ (%) | $u_{lts}$ (%) | $u_{sts}$ (%) |
|---|---|---|---|---|
| UME CRM 2203 (As) | 39,7 | 7,3 | 49,7 | 3,2 |
| UME CRM 2210 (Ca) | 11,2 | 32,8 | 41,0 | 15,0 |
| UME CRM 2211 (Cd) | 36,6 | 7,5 | 48,9 | 7,0 |
| UME CRM 2213 (Co) | 35,1 | 20,2 | 43,4 | 1,3 |
| UME CRM 2216 (Cu) | 8,0 | 3,2 | 86,0 | 2,8 |
| UME CRM 2225 (Hg) | 19,8 | 4,3 | 68,8 | 7,1 |
| UME CRM 2229 (K) | 9,2 | 2,3 | 85,1 | 3,4 |
| UME CRM 2236 (Na) | 19,4 | 8,5 | 62,4 | 9,7 |
| UME CRM 2242 (Pb) | 45,1 | 5,8 | 40,4 | 8,7 |
| UME CRM 2270 (Zn) | 22,0 | 22,0 | 25,9 | 30,1 |

## BİLGİLENDİRME AMAÇLI DEĞER

Malzemelere ait yoğunluk ölçümleri 3 farklı üniteden 3 paralel ölçüm ile TÜBİTAK UME Hacim, Yoğunluk ve Viskozite Laboratuvarında yapılmıştır. Bu veriler bilgilendirme amaçlı olarak Tablo 11'de verilmektedir.

**Tablo 11.** Bilgilendirme Amaçlı Verilen Yoğunluk Değerleri (20 °C)

| SRM | Değer (kg/m$^3$) | $U$ (kg/m$^3$) ($k$ = 2) |
|---|---|---|
| UME CRM 2203 (As) | 1012,028 | 0,044 |
| UME CRM 2210 (Ca) | 1006,981 | 0,044 |
| UME CRM 2211 (Cd) | 1010,966 | 0,044 |
| UME CRM 2213 (Co) | 1012,475 | 0,044 |
| UME CRM 2216 (Cu) | 1014,026 | 0,044 |
| UME CRM 2225 (Hg) | 1028,226 | 0,044 |
| UME CRM 2229 (K) | 1005,690 | 0,044 |
| UME CRM 2236 (Na) | 1006,396 | 0,044 |
| UME CRM 2242 (Pb) | 1011,049 | 0,044 |
| UME CRM 2270 (Zn) | 1011,855 | 0,044 |

## İZLENEBİLİRLİK

Bu çalışmada homojenlik ve kararlılık deneyleri dâhil tüm sertifikalandırma deneylerinde geçerli kılınmış metotlar kullanılmıştır. Referans malzemenin hazırlanması ve ölçümlerinde örnekler gravimetrik olarak hazırlanmıştır. Tartımlar, ulusal ölçüm standartlarına izlenebilir olarak kalibrasyonları yapılmış teraziler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan terazilerin kontrolü de uygun kütle seti ağırlıkları ile yapılmıştır. Kullanılan terazi ve kütle seti ağırlıkları, Uluslararası Birimler Sistemi'nde (SI) tanımlanmış birimleri gerçekleştiren ulusal ölçüm standartlarına izlenebilirdir. Sertifikalı referans malzemenin hazırlanmasında ve karakterizasyon, homojenlik, kararlılık çalışmalarında, TÜBİTAK UME tarafından saflığı belirlenen Primer Referans Standartlar (PRS) kullanılarak SI izlenebilirliği sağlanmıştır. Sertifikalandırma çalışmalarında izlenebilirlik amacıyla kullanılan Primer Referans Standartlar Tablo 2'de verilmiştir.

## KULLANIM TALİMATI

### Kullanım Amacı

Bu malzemelerin ilgili elementlerin tayininde kalibrasyon standardı olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu malzemeler, Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS), Mikrodalga Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (MP-AES) ve diğer element analizi tekniklerinde kalibrasyon için kullanılabilir.

### Saklama Koşulları

Tüm malzemeler kullanım öncesi ve sonrasında (21 ± 3) °C'de saklanmalıdır. TÜBİTAK UME, malzemeler ile ilgili bildirdiği saklama koşulları ve kullanım talimatına uyulmaması nedeniyle malzemelerde meydana gelebilecek değişikliklerden sorumlu tutulamaz.

### Transfer Koşulları

Malzemeler, sıcaklığın +45 °C ve nakliye süresinin 2 haftayı geçmemesi koşuluyla ek soğutma önlemleri alınmadan taşınabilir.

### Güvenlik Uyarıları

Malzemeler yalnızca laboratuvar kullanımı için üretilmiştir. Malzemenin saklanması ve kullanımı sırasında genel laboratuvar önlemleri uygulanmalıdır. Malzemelerin mevcut olan güvenlik kurallarına göre kullanımı ve imhası tavsiye edilir. Malzemeler kullanılmadan önce Güvenlik Bilgi Formları (GBF) dikkatlice okunmalıdır.

### Malzemelerin Kullanılması

Şişe açılmadan önce çalkalanmalı, açılması ve kullanımı sırasında malzemenin kirlenmesini ve buharlaşmasını önlemeye yönelik tüm önlemler alınmalıdır.

### Minimum Örnek Alım Miktarı

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

**KAYNAKLAR**

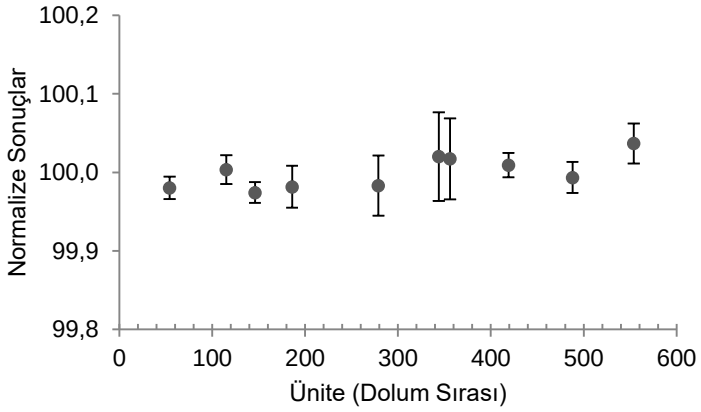
[1] ISO 17034:2016, General requirements for the competence of reference material producers
[2] ISO 33405:2024, Reference materials — Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability
[3] TS EN ISO/IEC 17025:2017 Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yetkinliği için genel gereklilikler
[4] JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement
[5] VIM (2012) – International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms
[6] EURACHEM/CITAC Guide (2019), Metrological Traceability in Chemical Measurement: A Guide to Achieving Comparable Results in Chemical Measurement
[7] NIST (National Institute of Standards and Technology) – Certified Reference Materials and Measurement Traceability
[8] M.L. Salit, G.C. Turk, A.P. Lindstrom, T.A. Butler, C.M. Beck, B. Norman, Single element solution comparisons with a high-performance inductively coupled plasma optical emission spectrometric method. Anal Chem. 73(20) 2001 4821 - 4829
[9] M. Tunc, C. Paredes, F.G. Coskun, J. Serna, M. Caner, Comparison of Different Characterization Approaches for Monoelemental Calibration Solutions at Two National Metrology Institutes, Anal Bioanal Chem, 417:12 (2025) 2603-2616
[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 (2001) 20 - 25
[11] 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 (2001) 183-188
[12] S L R Ellison and A Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide (2012): Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition.
[13] M. S. Levenson, D. L. Banks, K. R. Eberhardt, L. M. Gill, W. F. Guthrie, H. K. Liu, M. G. Vangel, J. H. Yen, and N. F. Zhang, An Approach to Combining Results From Multiple Methods Motivated by the ISO GUM, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volume 105, Number 4, July–August 2000 Method in page 577: Between-Method Uncertainty

**REVİZYON TARİHÇESİ**

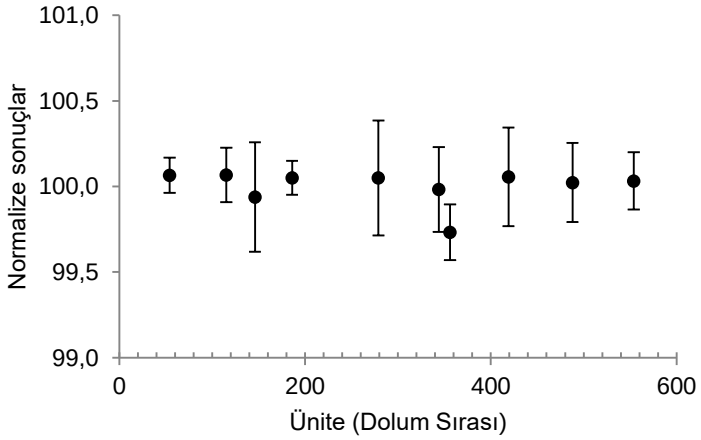
| Tarih | Açıklama |
|---|---|
| 02.12.2025 | İlk Yayın |
| 06.02.2026 | Rapor içeriğine UME CRM 2210 (Ca), UME CRM 2216 (Cu), UME CRM 2229 (K) ve UME CRM 2236 (Na) malzemelerine ait veriler eklenmiştir.<br>Yazım düzeltmeleri yapılmıştır. |
| 22.05.2026 | Rapor içeriğine UME CRM 2225 (Hg), UME CRM 2242 (Pb) malzemelerine ait veriler eklenmiştir. |

**EKLER**

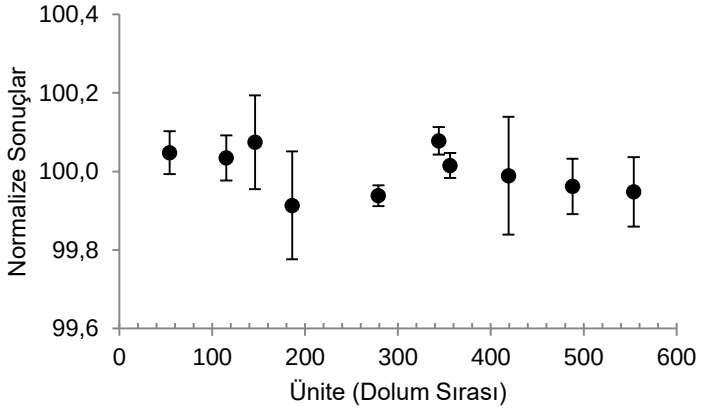
**Ek 1. Homojenlik Çalışması Grafikleri**



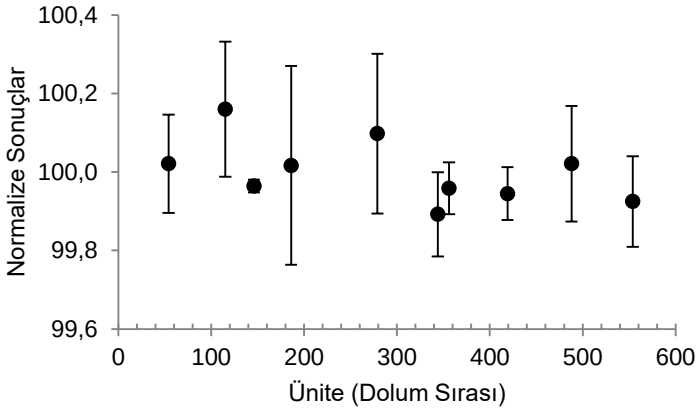

**Şekil A1.1.** UME CRM 2203 (As) Homojenlik Grafiği



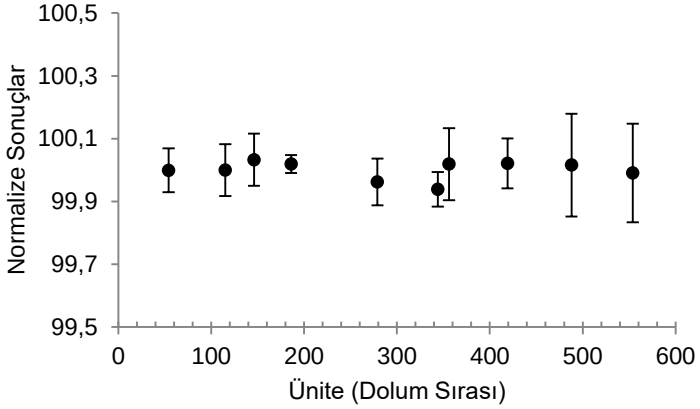

**Şekil A1.2.** UME CRM 2210 (Ca) Homojenlik Grafiği



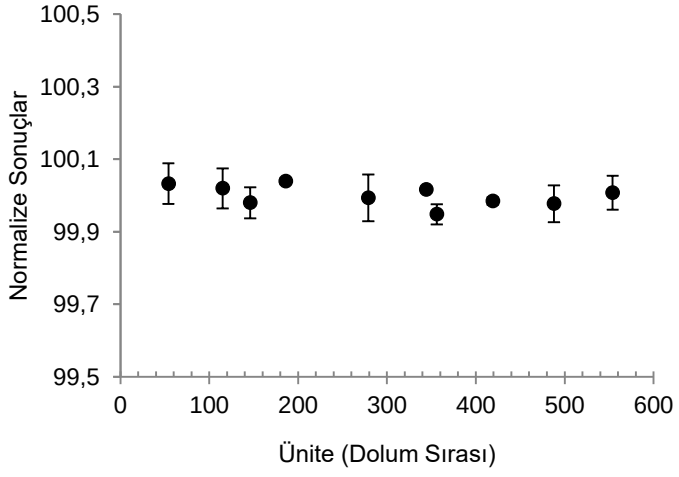

**Şekil A1.3.** UME CRM 2211 (Cd) Homojenlik Grafiği



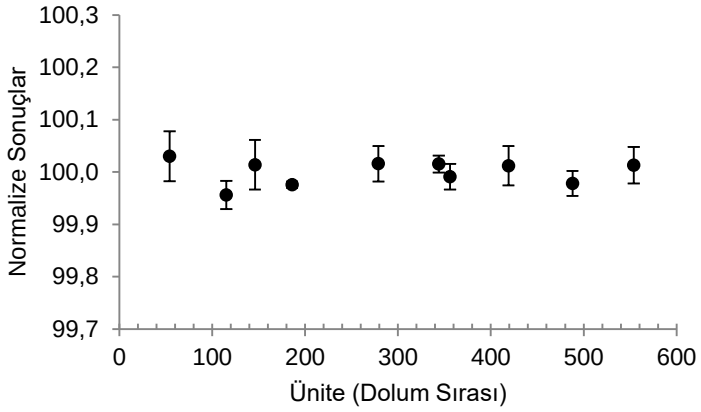

**Şekil A1.4.** UME CRM 2213 (Co) Homojenlik Grafiği



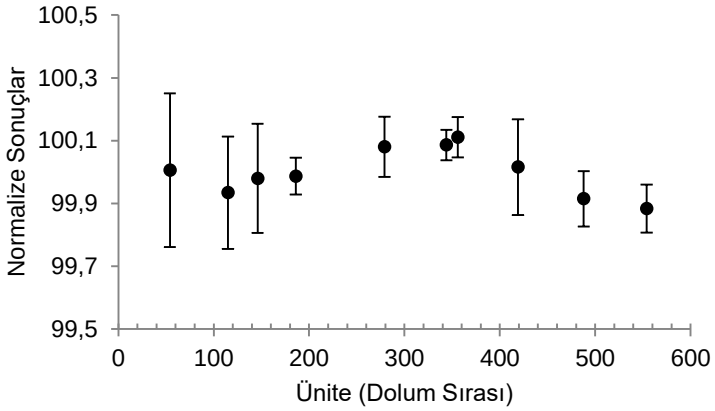

**Şekil A1.5.** UME CRM 2216 (Cu) Homojenlik Grafiği



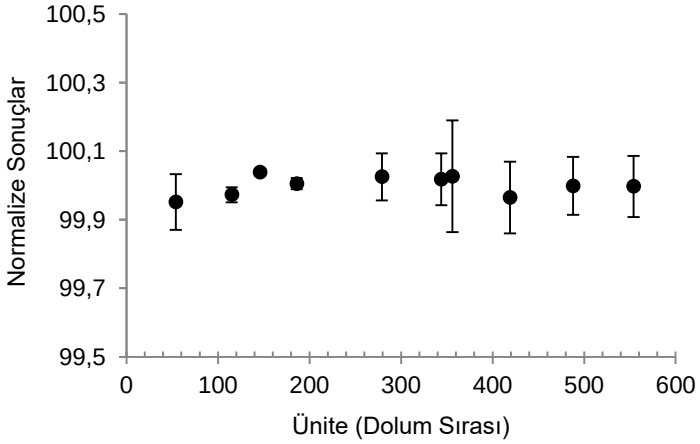

**Şekil A1.6.** UME CRM 2225 (Hg) Homojenlik Grafiği



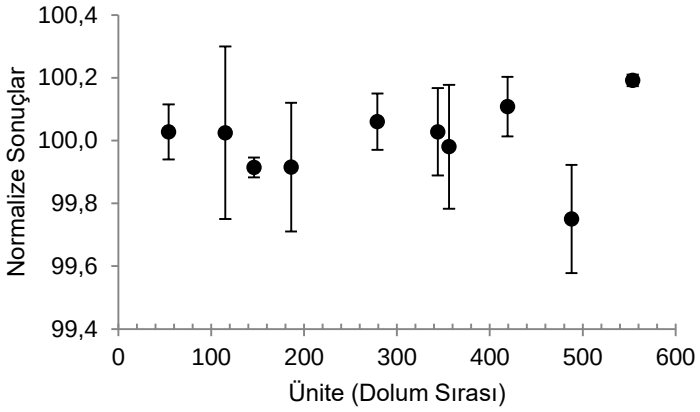

**Şekil A1.7.** UME CRM 2229 (K) Homojenlik Grafiği




**Şekil A1.8.** UME CRM 2236 (Na) Homojenlik Grafiği

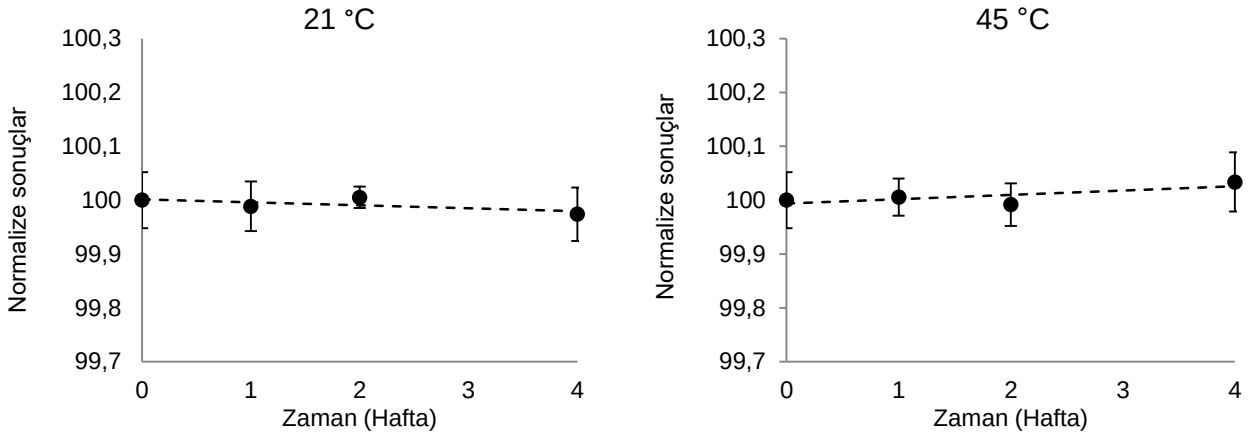



**Şekil A1.9.** UME CRM 2242 (Pb) Homojenlik Grafiği

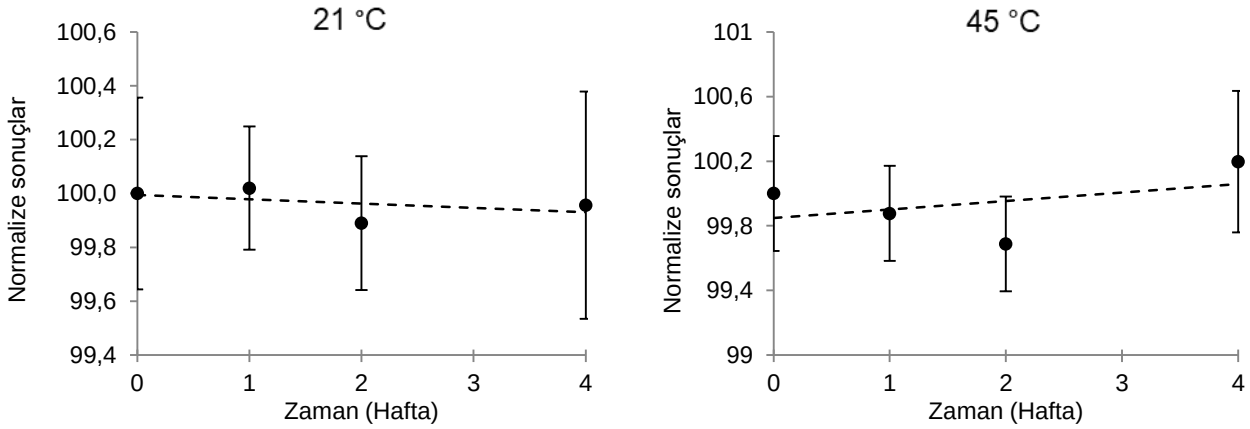



**Şekil A1.10.** UME CRM 2270 (Zn) Homojenlik Grafiği

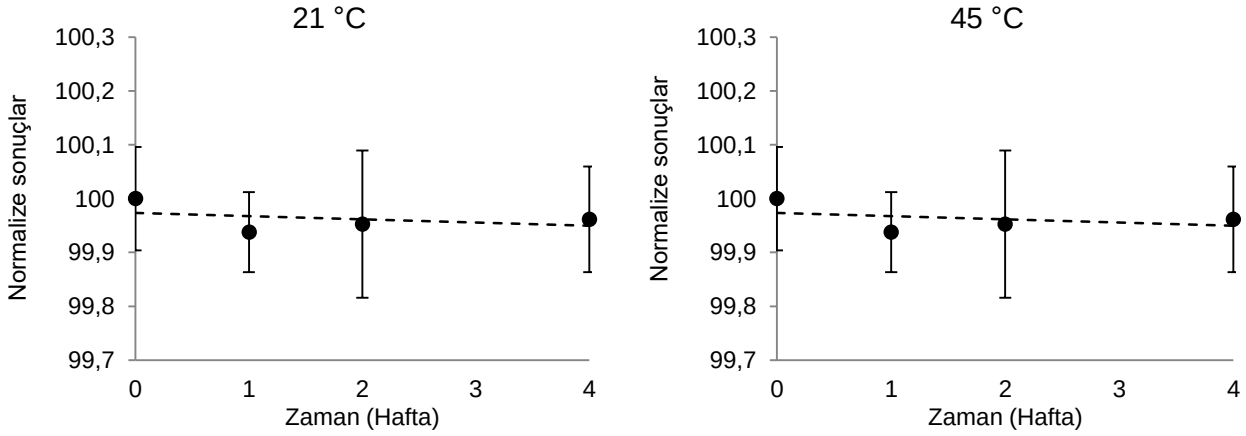
**Ek 2. Kısa Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri**



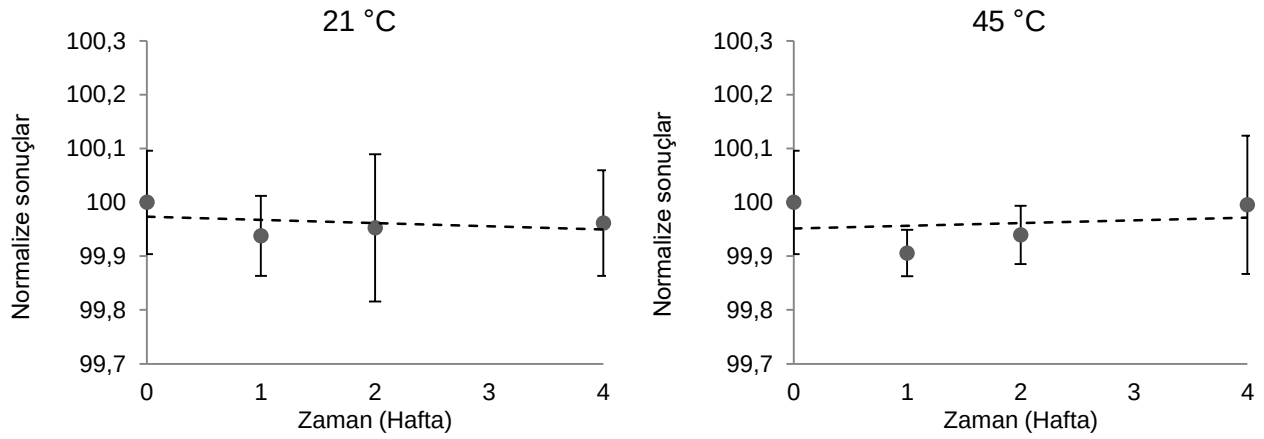

**Şekil A2.1.** UME CRM 2203 (As) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri



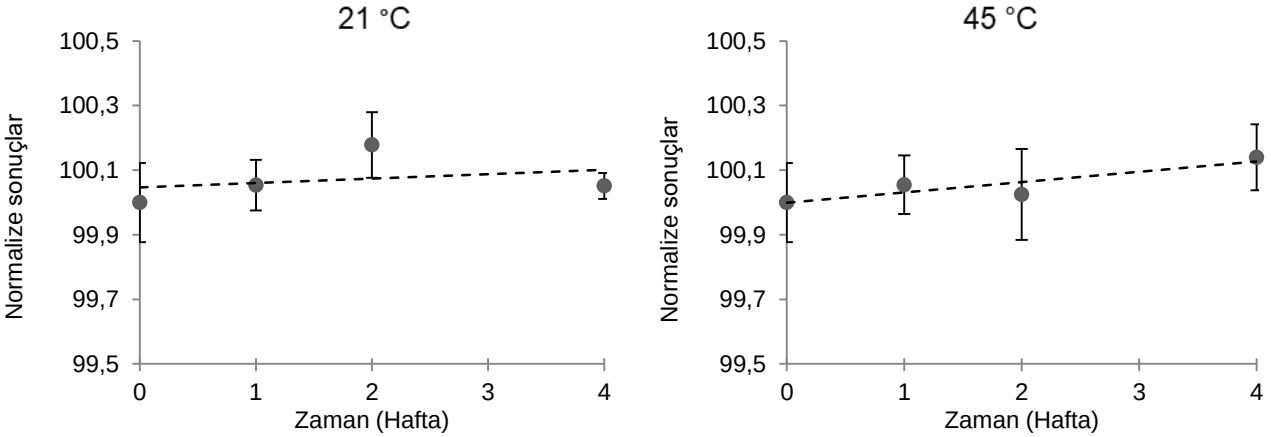

**Şekil A2.2.** UME CRM 2210 (Ca) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri



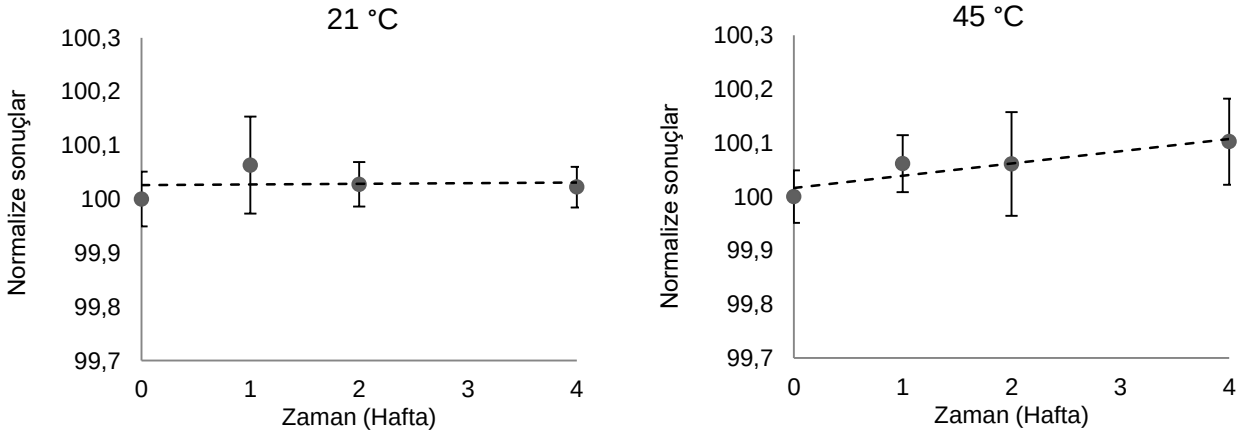

**Şekil A2.3.** UME CRM 2211 (Cd) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri



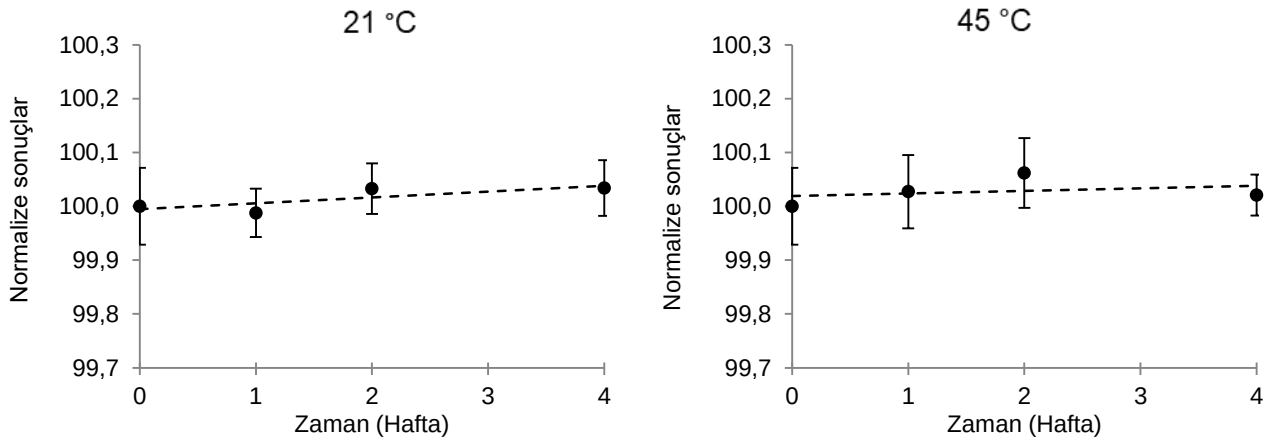

**Şekil A2.4.** UME CRM 2213 (Co) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri



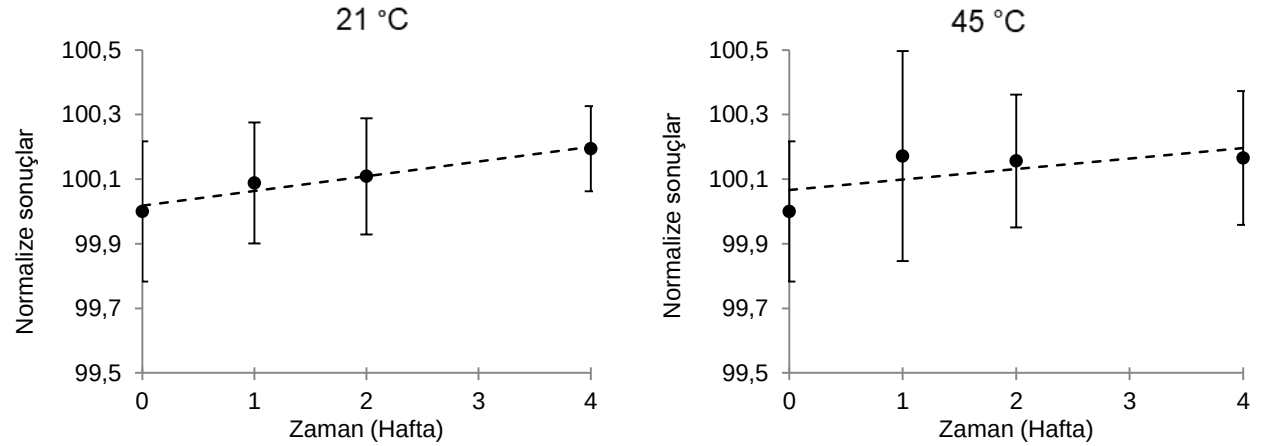

**Şekil A2.5.** UME CRM 2216 (Cu) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri



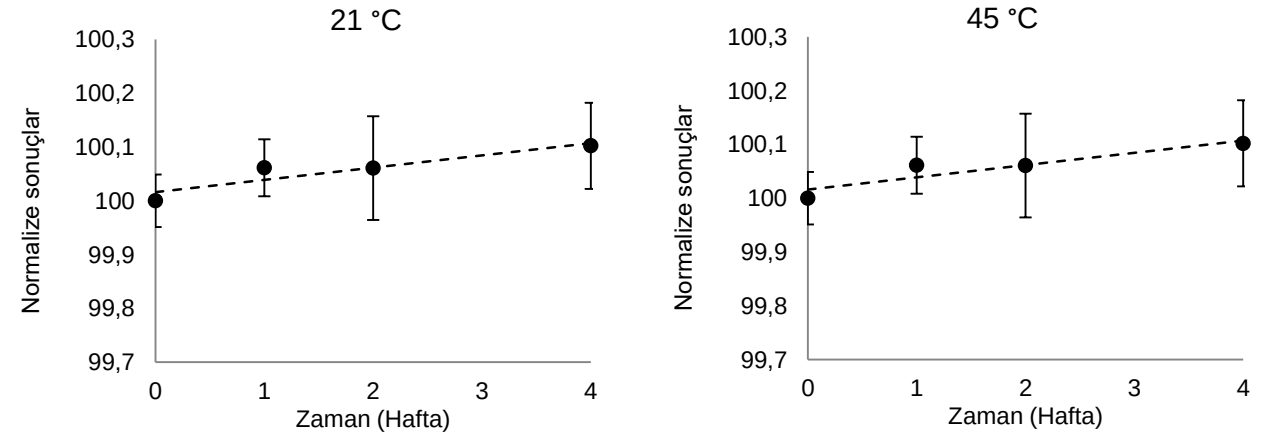

**Şekil A2.6.** UME CRM 2225 (Hg) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri



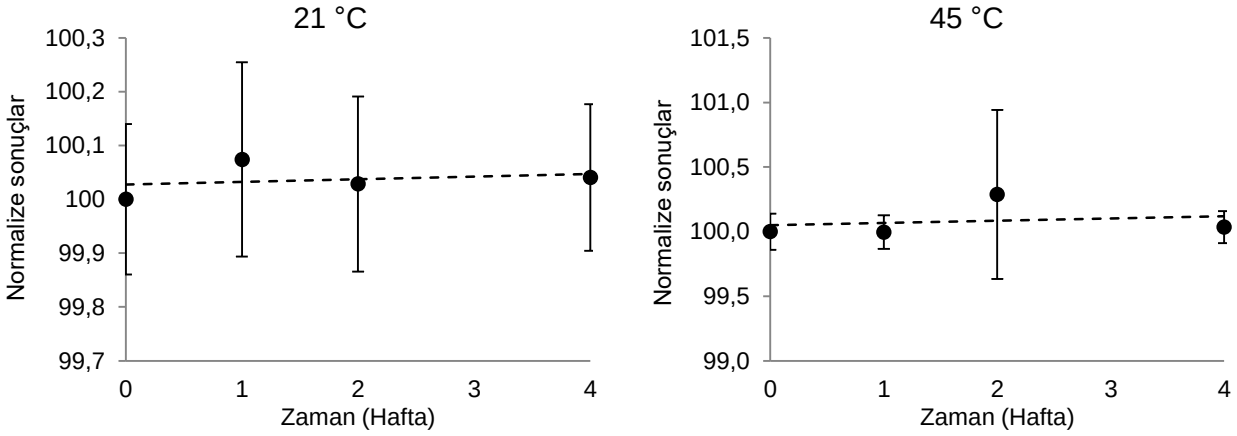

**Şekil A2.7.** UME CRM 2229 (K) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri




**Şekil A2.8.** UME CRM 2236 (Na) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri

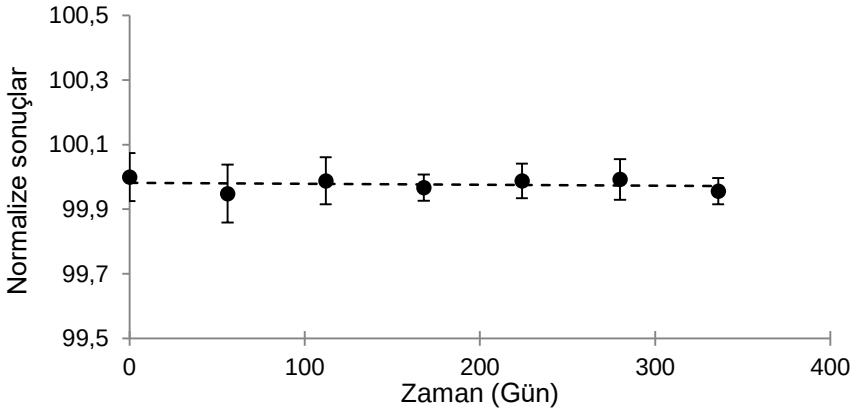



**Şekil A2.9.** UME CRM 2242 (Pb) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri

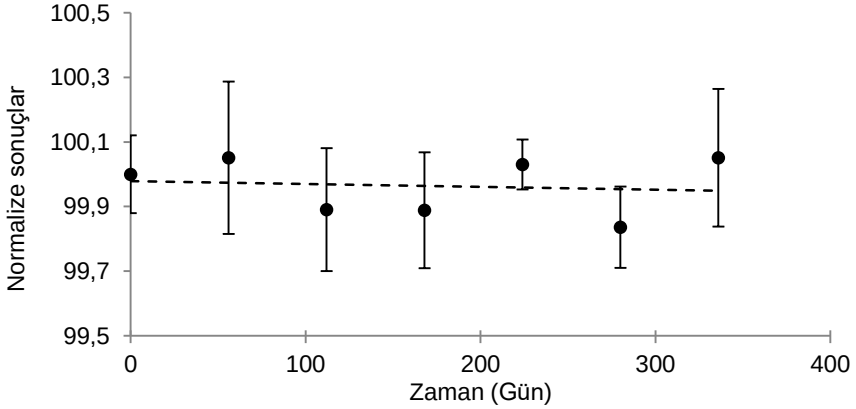



**Şekil A2.10.** UME CRM 2270 (Zn) için +21 °C ve +45 °C Sıcaklıklarda KDK Grafikleri

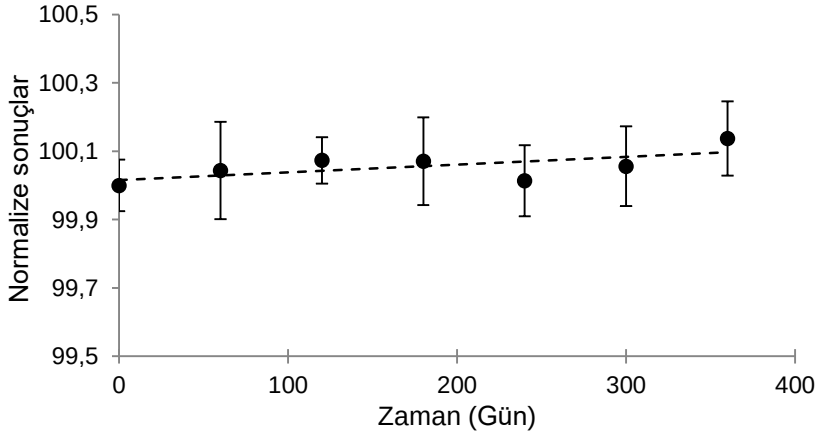
**Ek 3. Uzun Dönem Kararlılık Çalışması Grafikleri**



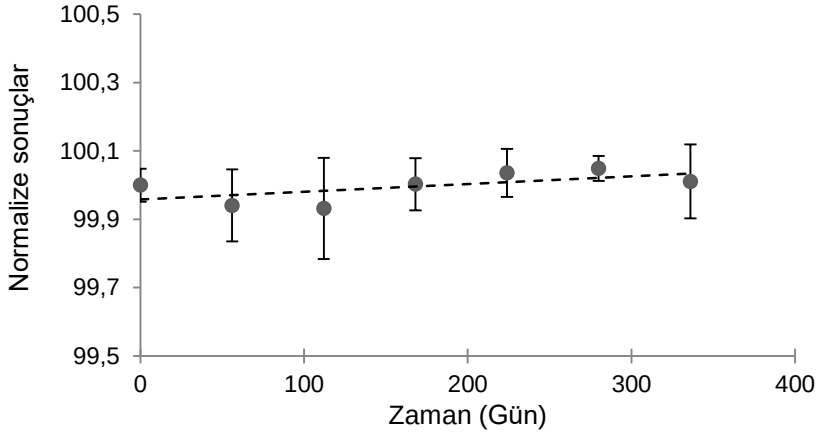

**Şekil A3.1.** UME CRM 2203 (As) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği



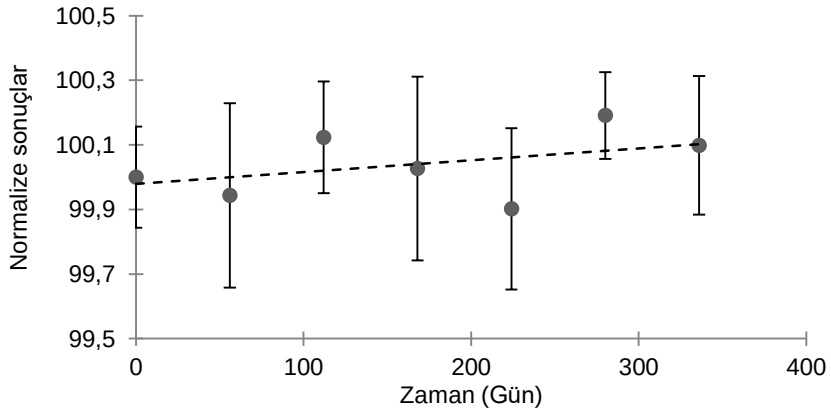

**Şekil A3.2.** UME CRM 2210 (Ca) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği



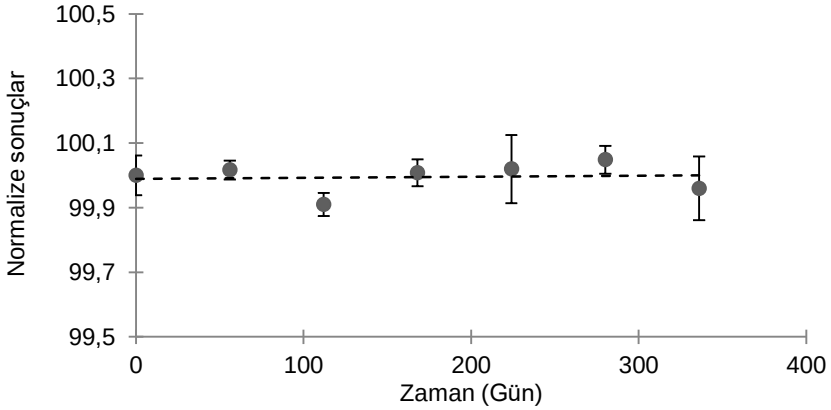

**Şekil A3.3.** UME CRM 2211 (Cd) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği



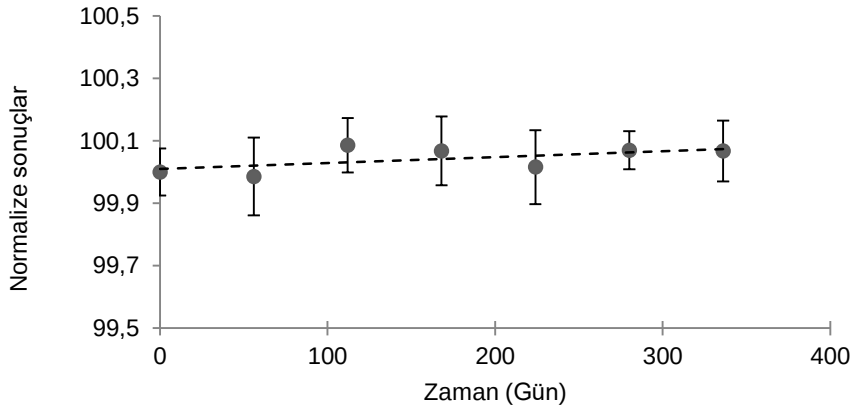

**Şekil A3.4.** UME CRM 2213 (Co) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği



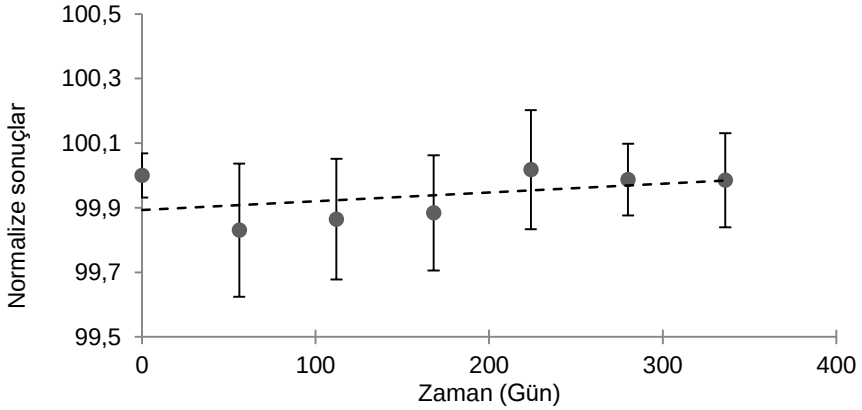

**Şekil A3.5.** UME CRM 2216 (Cu) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği



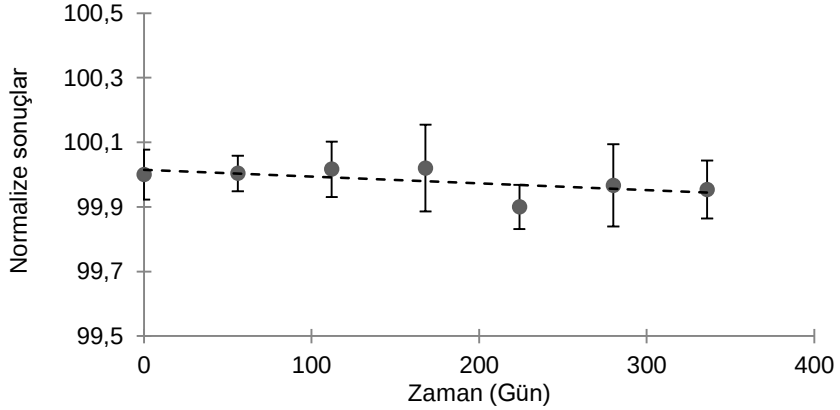

**Şekil A3.6.** UME CRM 2225 (Hg) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği



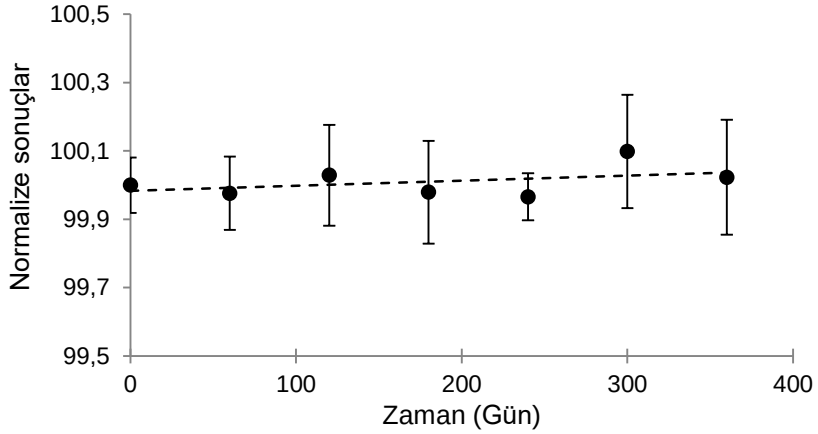

**Şekil A3.7.** UME CRM 2229 (K) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği




**Şekil A3.8.** UME CRM 2236 (Na) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği




**Şekil A3.9.** UME CRM 2242 (Pb) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği




**Şekil A3.10.** UME CRM 2270 (Zn) için +21 °C Sıcaklıkta UDK Grafiği