



## **Demir Cevheri Analizleri İçin Referans Malzeme Üretim Sürecinde Toplam Demir (Fe) Miktarı Tayini Metot Validasyon Ve Ölçüm Belirsizliğinin Tahmin Edilmesi**

### **Method Validation and Estimation of Measurement Uncertainty of Determination of Total Iron (Fe) Content in the Reference Material Production Process for Iron Ore Analyses**

**Fatih Turan** <sup>1\*</sup> , **Sezai Şen** <sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir, TÜRKİYE

<sup>2</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author \*: [fatih.turan@deu.edu.tr](mailto:fatih.turan@deu.edu.tr)

Geliş Tarihi / Received: 23.08.2021

Araştırma Makalesi/Research Article

Kabul Tarihi / Accepted: 23.09.2021

DOI:10.21205/deufmd.2022247013

Atıf şekli/How to cite: TURAN, F, ŞEN, S.(2022).Demir Cevheri Analizleri İçin Referans Malzeme Üretim Sürecinde Toplam Demir (Fe) Miktarı Tayini Metot Validasyon Ve Ölçüm Belirsizliğinin Tahmin Edilmesi. DEUFMD, 24(70), 133-142.

#### **Öz**

ISO 17025 standardına göre, deney sonuçlarının geçerliliğinin güvence altına alınması için yetkin üreticiler tarafından üretilen sertifikalı referans malzeme (CRM) kullanımı gerekmektedir. Cevher referans malzemeleri, üretimi yapılan cevherler için gerçekleştirilen kalite kontrol çalışmalarında, kalibrasyon, metot geliştirme, metot validasyonu, metrolojik izlenebilirlik sağlama, analist ya da cihazın performansının ölçülmesi gibi birçok farklı amaç için kullanılabilen, matris yapıda, belirli özelliklere göre kararlı ve homojen malzemelerdir.

Ülkemizin sahip olduğu demir rezervleri, hammadde ve buna bağlı uç ürünlerin üretimi açısından dünya piyasasındaki rekabet ortamında büyük bir öneme sahiptir. Söz konusu cevherlere uygulanan kalite kontrol testlerinde, ölçüm sonuçlarının doğruluğunun artırılması ve güvenilirliğinin sağlanması amacıyla akredite laboratuvarlar tarafından analizler gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada, TS EN ISO 17034: Referans malzeme üreticilerinin yeterliliği için genel şartlar standardı çerçevesinde, ülkemiz demir cevherlerinden üretilecek olan Sertifikalı Referans Malzeme (CRM) için gerçekleştirilmesi düşünülen metot validasyon aşamaları incelenmiştir. DEÜ Maden Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarı'nda yapılan analiz yönteminin valide edilmesi ve yapısında yüksek demir (Fe) bulunan demir cevheri ve konsantrlerinde ölçüm belirsizliğinin tahmin edilmesi amaçlanmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Akreditasyon, Demir Cevheri, Metot Validasyon ve Ölçüm Belirsizliği

## Abstract

According to the ISO 17025 standard, the use of certified reference material (CRM) produced by competent manufacturers is required to ensure the validity of the test results. Ore reference materials are stable and homogeneous materials in matrix structure according to certain properties, which can be used for many different purposes such as calibration, method development, method validation, metrological traceability, measurement of analyst or device performance in quality control studies for the ores produced.

The iron reserves of our country have a great importance in the competitive environment in the world market in terms of the production of raw materials and related end products. In the quality control tests applied to the said ores, analyzes are carried out by accredited laboratories in order to increase the accuracy and reliability of the measurement results.

In this study, within the framework of TS EN ISO 17034: General requirements for the competence of reference material producers", the method validation stages that are thought to be carried out for the Certified Reference Material (CRM) to be produced from the iron ores of our country were examined. It is aimed to validate the analysis method and to estimate the measurement uncertainty in iron ore and concentrates containing high iron (Fe) in their structure, carried out in the Chemistry Laboratory of the DEU Mining Engineering Department.

**Keywords:** Accreditation, Iron ore, Method Validation and Measurement Uncertainty

## 1. Giriş

Akreditasyon, ölçüm hizmeti veren laboratuvarların; deney, kalibrasyon, inceleme ve belgelendirme işlemlerini yapan uygunluk değerlendirme kuruluşlarının ulusal yada uluslararası kuruluşlar tarafından güvenilirliğinin tescil edilmesidir. TS EN ISO 17025:2017 standardına göre Metrolojik İzlenebilirlik, ölçüm sonuçlarının, her biri ölçüm belirsizliğine katkıda bulunan verilerin dökümete edilmiş kesintisiz bir kalibrasyon zinciri vasıtasıyla uygun bir referansa bağlanması olarak tanımlanmış ve ilgili standardın 6.5 maddesinde gereksinimleri belirtmiştir [1].

Standardın 6.5.2 maddesinde ise laboratuvarların elde ettiği ölçüm sonuçlarının Uluslararası Birimler Sistemine (SI) göre izlenebilir olmasını, SI'ya metrolojik izlenebilirliği beyan edilmiş yetkin bir üretici tarafından tedarik edilen sertifikalı referans malzemelerin sertifika değerini ile sağlanabileceğinden bahsedilmektedir.

Sertifikalı referans malzeme üretimi, TS EN ISO 17034: Referans malzeme üreticilerinin yeterliliği için genel şartlar" standardı çerçevesinde gerçekleştirilmelidir. Söz konusu standarda göre üretim aşamalarında ise TS EN ISO/IEC 17025 standardının gereklilikleri sağlanmalıdır. Maden yatağının demir tenörünün tespiti, demir zenginleştirme proses kontrolü, konsantre cevher satışı, demir cevheri

ithalat ve ihracatı olmak üzere, demir cevherlerinin üretiminden satışına kadar tüm aşamalarda yapılacak analizler için yukarıda belirtilen amaçlar doğrultusunda ve TS EN ISO/IEC 17025 Akreditasyonu rehberliğinde, Kalay II Klorür indirgemesinden sonra titrasyon yöntemiyle demir cevherlerinde toplam demir (Fe) tayini metot validasyon ve ölçüm belirsizliği raporu oluşturulmuştur [1,2,3].

## 2. Materyal ve Metot

Kimyasal analiz işlemlerinde numuneler üzerinde uygulanmasına karar verilen bir metodun kullanılmasından önce, metodun amaca uygun olduğu ve istenilen performansı gösterdiğinin kanıtlanması gerekmektedir. Metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için izlenmesi gereken prosedür Şekil 1'de verilmiştir [1,4].



**Şekil 1.** Metot validasyonu proses akım şeması [4]

Bu çalışmada, Fe analizi işlemlerinde izlenecek yöntem “Kalay II Klorür indirgemesinden sonra titrasyon yöntemiyle demir cevherlerinde toplam Demir (Fe) tayini metodu” olarak belirlenmiştir. Söz konusu yöntemin amaçlanan hedef doğrultusunda kullanılabilirliği değerlendirilerek, doğrulama ve geçerli kılma karar sürecinden sonra performans parametreleri; Homojenlik, Doğruluk, Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik, Gerçeklik (Geri Kazanım), LOD (Algılama limiti) ve LOQ (Tayin limiti) olarak belirlenmiş ve tek bir analit (Toplam Fe) analizi yapılacağından basit tekrarlı deneysel tasarım oluşturulmuştur [5].

Yapılan çalışma kapsamında uygulanan deney planı, metodun uygulanması esnasında sapma yaratabilecek değişkenler (personel, ekipman, sarf malzemesi, zaman) dikkate alınarak oluşturulmuştur. Oluşturulan deneysel tasarım doğrultusunda, performans parametreleri incelenmiş ve sonuçlar kaydedilmiştir. Çalışma tamamlandıktan sonra her bir performans parametresi ayrı başlıklar altında değerlendirilmiştir.

Deneylerde, OREAS 405 Demir Cevheri Sertifikalı Referans Malzemesi kullanılmış ve hedef değerler CRM'nin %Fe alt ve üst değerleri olarak belirlenmiştir. Deney süreçlerinin tamamı, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kimya laboratuvarı bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan malzeme tane boyutu 100 mikron altındadır ve

105 °C sıcaklıkta 2 saat kurutulduktan sonra analiz işlemlerinde kullanılmıştır.

Numuneden yaklaşık 0,2 g ± 0,1 mg hassasiyette tartılarak mikrodalga çözme sisteminde; 5 mL saf su, 10 mL Hidroklorik Asit (HCl)(37%) ve 5 mL Hidroflorik Asit (HF) (40%) ile çözünmesi sağlanmıştır. Mikrodalga cihazı çalışma koşulları; 900-1800 W güç, 200 °C sıcaklığa 15 dk yükselme ve 15 dk sıcaklığı sabit tutma olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözündürme işlemi sonrasında soğuyan çözelti 250 mL hacimli cam behere aktarılmış ve yaklaşık 50 mL saf su ile seyreltilmiştir. Nihai çözelti içerisine 30 mL derişik HCl (37%) çözeltisi ilave edilerek 10 dk kaynatılmış, kaynama noktasından soğutulan çözelti potasyum dikromat titrasyonuna tabi tutulmuştur.

Potasyum dikromat titrasyonunda, 250 mL hacimli beherde bulunan çözeltiye, manyetik karıştırıcı üzerinde manyetik bar ile orta şiddette karıştırılarak, sarı renk kayboluncaya kadar damla damla kalay (II) klorür (%10'luk) çözeltisi ilave edilmiştir. Renksiz çözelti gözlemlendikten sonra 2 damla daha kalay (II) klorür ilave edilerek hızlı bir şekilde 20 mL civa (II) klorür (%5'lik) çözeltisi eklenmiştir. Kalomel oluştuktan sonra numune 5 dk kadar dinlenmeye alınmıştır. Ardından numune karıştırılarak 20 mL asit karışımı (300 mL %98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 300 mL derişik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%), 400 mL saf su) eklenmiştir. Numuneye, baryum difenilamin sülfonat (%1) indikatörlüğünde potasyum dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (4,9 g/1 L, 0,05N) titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Titrasyon sırasında yeşil renkli çözelti mor renge döndüğü anda titrasyon sonlandırılarak potasyum dikromat sarfiyatı kaydedilmiştir. Potasyum dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) faktörünün belirlenmesi amacıyla 0,1 mg hassasiyette 0,8 g demir amonyum sülfat (H<sub>8</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O) tartılarak 30 mL saf su ve 15 mL HCl (37%) ile birlikte erlen içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Potasyum dikromat titrasyonunda belirtilen şekilde titrasyon işlemi gerçekleştirilerek sarfiyat kaydedilmiştir.

Hesaplama işlemleri,

$$\%Fe = \frac{Sx0,0055847x100xF}{m} \quad (1)$$

S: Potasyum Dikromat Sarfiyatı

m: Numunenin Kütlesi

F: Potasyum Dikromat Çözeltisi Faktörü

$$F = \frac{m * 25,502466}{S} \quad (2)$$

F: Potasyum Dikromat Çözeltilisi Faktörü

S: Potasyum Dikromat Sarfiyatı

m: Demir Amonyum Sülfat Kütlesi

kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 2. Metod Validasyonu Çalışmaları

### 2.1. Homojenite

15.02.2021 tarihinde 2 farklı personel tarafından analizi gerçekleştirilen Oreas 405 CRM, deney talimatında belirtildiği şekilde hazırlanmış ve Potasyum Dikromat ile aynı gün içerisinde analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak 2 farklı laboratuvar personeli tarafından yürütülen analiz çalışmaları sonucunda elde edilen veriler Tablo 1'de sunulmuştur.

**Tablo 1.** Homojenite çalışması sonuçları

| CRM Değeri: 58,02 % |            |            |
|---------------------|------------|------------|
| Ölçüm No            | Personel 1 | Personel 2 |
|                     | Fe (%)     | Fe (%)     |
| 1                   | 58,30      | 58,54      |
| 2                   | 57,70      | 58,65      |
| 3                   | 59,32      | 58,25      |
| 4                   | 58,69      | 57,89      |
| 5                   | 58,03      | 58,39      |
| 6                   | 59,03      | 59,33      |
| 7                   | 57,94      | 58,24      |
| 8                   | 57,97      | 58,29      |
| 9                   | 58,18      | 58,75      |
| 10                  | 59,82      | 59,48      |
| Ölçüm Sayısı (n)    | 10         | 10         |
| Ortalama            | 58,49      | 58,58      |
| STDSP               | 0,693      | 0,498      |
| RSD                 | 0,012      | 0,009      |

### 2.2. Kesinlik

**Tablo 2.** Tekrarlanabilirlik deney verileri ve ANOVA test sonuçları

| ANOVA: Tek Etken |        |          |          |         |          |          |
|------------------|--------|----------|----------|---------|----------|----------|
| Gruplar          | Say    | Toplam   | Ortalama | Varyans |          |          |
| Sütun 1          | 10     | 584,9839 | 58,4984  | 0,4804  |          |          |
| Sütun 2          | 10     | 585,8100 | 58,5810  | 0,2476  |          |          |
| Varyans Kaynağı  | SS     | df       | MS       | F       | P-değeri | F Kritik |
| Gruplar Arasında | 0,0341 | 1        | 0,0341   | 0,0937  | 0,7629   | 4,4139   |
| Gruplar İçinde   | 6,5527 | 18       | 0,3640   |         |          |          |
| Toplam           | 6,5868 | 19       |          |         |          |          |

Deneylemlerden elde edilen ölçüm sonuçlarının, ortalama değer etrafındaki dağılımının ölçüsü olarak kesinlik ifadesi kullanılmaktadır. Ölçüm sonuçlarının birbirine olabildiğince yakın olması beklenir. Bu çalışmada, kesinlik parametresi; tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik değerleri üzerinden değerlendirilmiştir.

Kesinlik, standart sapma, bağıl standart sapma, değişim katsayısı cinsinden ifade edilebileceği gibi tekrarlanabilirlik sınırı (r) veya ara kesinlik sınırı (Ri) olarak da ifade edilebilir [4].

Tekrarlanabilirlik standart sapması tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen deney sonuçlarının standart sapmasıdır [6].

Tekrarlanabilirlik koşulları deney metodunun izin verdiği kadar kısa zaman aralıklarında, aynı cihaz kullanılarak, aynı kişi tarafından, aynı laboratuvarında, özdeş numunelere aynı metodun uygulanmasını ifade eder.

#### 2.2.1. Tekrarlanabilirlik

15.02.2021 tarihinde 2 farklı personel tarafından analizi gerçekleştirilen OREAS 405 CRM, deney talimatında belirtildiği şekilde hazırlanmış ve Potasyum Dikromat ile aynı gün içerisinde analizi yapılmıştır. Elde edilen verilerin karşılaştırılması ve uyumlu olduğunu doğrulamak için ANOVA analizi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan F testi ve T testi sonucunda F<F<sub>Crt</sub> ve t<t<sub>Crt</sub> olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kimyasal analiz işlemlerini gerçekleştiren kişilerin ürettiği verilerin birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir (Tablo1, Tablo 2 ve Tablo 3).

**Tablo 3.** Tekrarlanabilirlik verileri t-test sonuçları

| t-Test: Ortalamalar İçin İki Örnek |            |            |
|------------------------------------|------------|------------|
|                                    | Değişken 1 | Değişken 2 |
| Ortalama                           | 58,498386  | 58,581000  |
| Varyans                            | 0,480446   | 0,247632   |
| Gözlem                             | 10         | 10         |
| Pearson Korelasyonu                | 0,487858   |            |
| Öngörülen Ortalama Farkı           | 0          |            |
| df                                 | 9          |            |
| t Stat                             | -0,417510  |            |
| P(T<=t) tek-uçlu                   | 0,343044   |            |
| t Kritik tek-uçlu                  | 1,833112   |            |
| P(T<=t) iki-uçlu                   | 0,686088   |            |
| t Kritik iki-uçlu                  | 2,262157   |            |

**2.2.2. Tekrarüretilebilirlik**

16.02.2021 ile 01.03.2021 tarihleri arasında OREAS 405 sertifikalı referans malzemesi 2 farklı laboratuvar personeli tarafından farklı günlerde 10 defa toplam demir analizine tabi tutulmuştur. Kimyasal analiz işlemleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 4'te sunulmuştur. Elde edilen verilerin karşılaştırılması ve uyumluluğunun incelenmesi için ANOVA analizi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan F testi ve T testi sonucunda  $F < F_{Crt}$  ve  $t < t_{Crt}$  olarak tespit edilmiştir. Elde edilen

sonuçlar farklı günlerde, farklı kişiler tarafından gerçekleştirilen kimyasal analiz işlemleri sonucunda üretilmiş olan verilerin birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir (Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6).

**Tablo 4.** Tekrarüretilebilirlik deney verileri

| Ölçüm Tarihi            | Personel 1 | Personel 2 |
|-------------------------|------------|------------|
|                         | Fe (%)     | Fe (%)     |
| 16.02.2021              | 59,69      | 59,40      |
| 17.02.2021              | 58,41      | 58,65      |
| 18.02.2021              | 58,42      | 58,99      |
| 19.02.2021              | 58,32      | 59,62      |
| 22.02.2021              | 58,87      | 59,30      |
| 23.02.2021              | 58,13      | 58,18      |
| 24.02.2021              | 58,50      | 57,81      |
| 25.02.2021              | 58,76      | 59,24      |
| 26.02.2021              | 59,71      | 59,56      |
| 01.03.2021              | 58,12      | 58,26      |
| Ölçüm Sayısı (n)        | 10         | 10         |
| Ortalama (X)            | 58,69      | 58,90      |
| STDSP                   | 0,5812     | 0,6382     |
| RSD                     | 0,0099     | 0,0108     |
| Ortalama Standart Sapma | 0,6036     |            |
| LOD                     | 1,8108     |            |
| LOQ                     | 6,0363     |            |

**Tablo 5.** Tekrarüretilebilirlik deney verileri ve ANOVA test sonuçları

| ANOVA: Tek Etken |        |        |          |         |          |          |
|------------------|--------|--------|----------|---------|----------|----------|
| Gruplar          | Say    | Toplam | Ortalama | Varyans |          |          |
| Sütun 1          | 10     | 586,93 | 58,69    | 0,3378  |          |          |
| Sütun 2          | 10     | 589,01 | 58,90    | 0,4073  |          |          |
| Varyans Kaynağı  | SS     | df     | MS       | F       | P-değeri | F ölçütü |
| Gruplar Arasında | 0,2163 | 1      | 0,2163   | 0,5805  | 0,4559   | 4,4138   |
| Gruplar İçinde   | 6,7067 | 18     | 0,3725   |         |          |          |
| Toplam           | 6,9230 | 19     |          |         |          |          |

**Tablo 6.** Tekrarüretilebilirlik verileri t-test sonuçları

| t-Test: Ortalamalar İçin İki Örnek |            |            |
|------------------------------------|------------|------------|
|                                    | Değişken 1 | Değişken 2 |
| Ortalama                           | 58,9010000 | 58,6930000 |
| Varyans                            | 0,4073655  | 0,3378233  |
| Gözlem                             | 10         | 10         |
| Pearson Korelasyonu                | 0,6060323  |            |
| Öngörülen Ortalama Farkı           | 0          |            |
| df                                 | 9          |            |
| t Stat                             | 1,2098932  |            |
| P(T<=t) tek-uçlu                   | 0,1285692  |            |
| t Kritik tek-uçlu                  | 1,8331129  |            |
| P(T<=t) iki-uçlu                   | 0,2571384  |            |
| t Kritik iki-uçlu                  | 2,2621571  |            |

### 2.3. Doğruluk

#### 2.3.1. Geri kazanım

Geri kazanım, doğruluğun nicel olarak ölçüsü olarak tanımlanır. Metodun doğruluk testi için tekrarlanabilirlik çalışmalarından elde edilen sonuçların teorik değere olan geri kazanım değeri hesaplanmıştır. Geri kazanım sonuçları her bir parametre ve konsantrasyon için hesaplanarak Tablo 7'de sunulmuştur.

Elde edilen geri kazanım sonuçları % 90-110 aralığında olduğundan, sonuçlar uygundur [7,8].

**Tablo 7.** Geri Kazanım deney sonuçları

| CRM Değeri : 58,02 % |              |              |
|----------------------|--------------|--------------|
| Ölçüm No             | Personel 1   | Personel 2   |
|                      | Fe           | Fe           |
|                      | Geri Kazanım | Geri Kazanım |
| 1                    | 100,48       | 100,90       |
| 2                    | 99,46        | 101,09       |
| 3                    | 102,24       | 100,40       |
| 4                    | 101,15       | 99,78        |
| 5                    | 100,01       | 100,64       |
| 6                    | 101,74       | 102,26       |
| 7                    | 99,87        | 100,38       |
| 8                    | 99,92        | 100,47       |
| 9                    | 100,27       | 101,26       |
| 10                   | 103,11       | 102,52       |

### 2.4. Sağlamlık

Metot sağlamlığı için, numunenin etüvdeki kurutma süresi, mikrodalga yakma sisteminde ilave edilen asit miktarları ve mikrodalga yakma ünitesindeki çevrim sayıları irdelenmiştir. Sonuçlar, Tablo 8, 9 ve 10 ile ve Şekil 2, 3 ve 4'te verilmiştir.

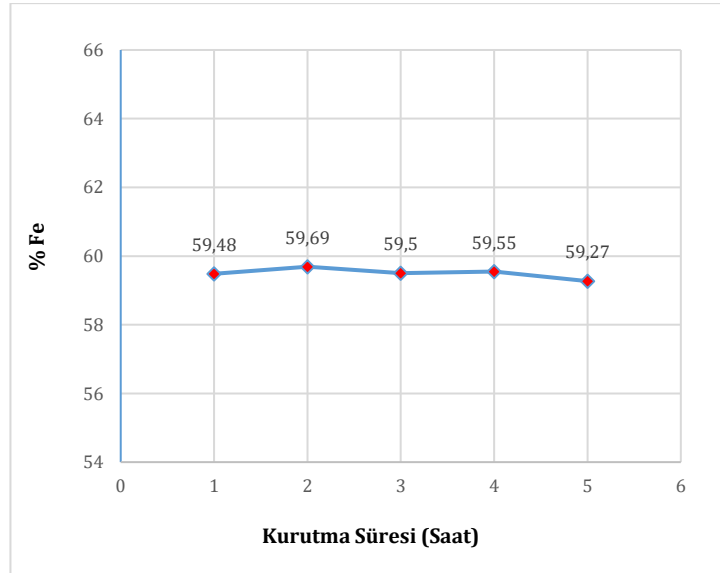
#### 2.4.1. Kurutma Süresi

Metot sağlamlığının belirlenmesi için ilk olarak numunenin etüv içinde bekleme süreleri değiştirilmiş ve sonuca etkisi incelenmiştir.

**Tablo 8.** Kurutma süresi – Sağlamlık deney sonuçları

| Kurutma Süresi (Saat) | % Fe  | Geri Kazanım |
|-----------------------|-------|--------------|
| 1                     | 59,48 | 102,52       |
| 2                     | 59,69 | 102,88       |
| 3                     | 59,50 | 102,55       |
| 4                     | 59,55 | 102,64       |
| 5                     | 59,27 | 102,15       |

Metot sağlamlığı parametrelerinden kurutma süresinin değiştirilmesi sonucunda, geri kazanım oranları %102,15 ile %102,88 arasında hesaplanmıştır. Bu sonuç, kurutma süresinin 1 saat ile 5 saat arasında olmasının, analiz sonucuna bir etkisinin olmadığını göstermiştir.



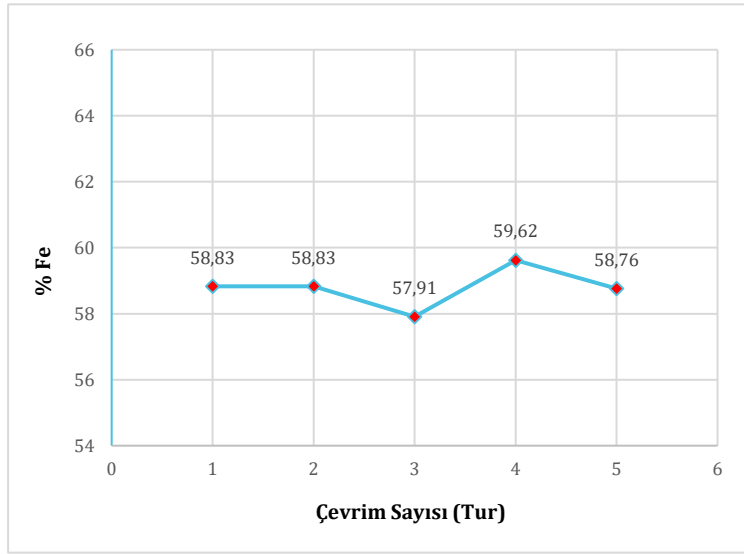
**Şekil 2.** Sağlamlık (Kurutma süresi) deney sonuçları

### 2.4.2. Çevrim Sayısı (Tur)

Etüvde 105 °C'de 2 saat tutulan CRM 405, mikrodalga yakma ünitesinde her biri 1 tur olarak tanımlanan program çerçevesinde 1800 Watt ve 180 °C sıcaklıkta, 10 mL HCl (37%) asit, 5 mL HF (40%) ve 5 mL saf su eklenerek hazırlanmıştır.

**Tablo 9.** Çevrim sayısı – Sağlamlık deney sonuçları

| Çevrim Sayısı | % Fe  | Geri Kazanım |
|---------------|-------|--------------|
| 1             | 58,83 | 101,40       |
| 2             | 58,83 | 101,40       |
| 3             | 57,91 | 99,81        |
| 4             | 59,62 | 102,76       |
| 5             | 58,76 | 101,28       |



**Şekil 3.** Sağlamlık (Çevrim sayısı) deney sonuçları

Metot sağlamlığı parametrelerinden mikrodalga yakma ünitesindeki çevrim sayısının (Tur) değiştirilmesi sonucunda, geri kazanım oranları % 99,81 ile % 101,40 arasında hesaplanmıştır. Bu sonuç, çevrim sayısının metot sağlamlığı noktasında etkin bir parametre olmadığını göstermektedir.

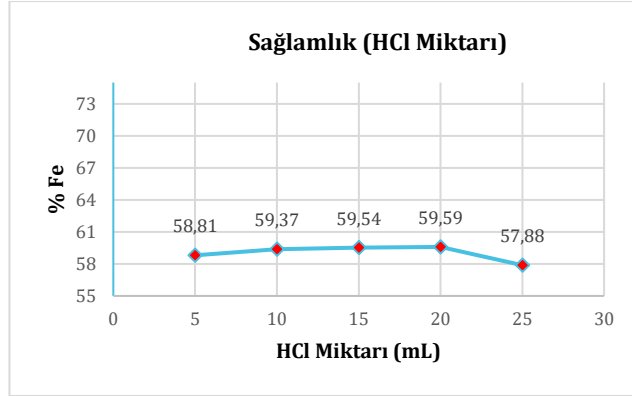
### 2.4.3. Çözücü Ortam(HCl) Miktarı

Etüvde 105 °C'de 2 saat tutulan CRM 405 üzerine 5 mL saf su, 5 mL HF (40%) ve Tablo 10'da yer alan farklı hacimlerde HCl (37%) eklenerek

mikrodalga yakma ünitesinde 1 tur olacak şekilde çözünürleştirilmiştir.

**Tablo 10.** Çözücü ortam (HCl) miktarı – Sağlamlık deney sonuçları

| HCl Miktarı (mL) | % Fe  | Geri Kazanım |
|------------------|-------|--------------|
| 5                | 58,81 | 101,36       |
| 10               | 59,37 | 102,33       |
| 15               | 59,54 | 102,62       |
| 20               | 59,59 | 102,71       |
| 25               | 57,88 | 99,76        |



Şekil 4. Sağlamlık (HCl miktarı) deney sonuçları

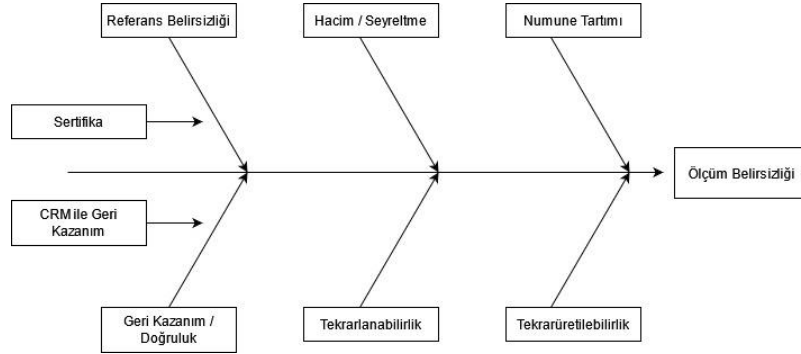
Metot sağlamlığı parametrelerinden, Hidroklorik Asit (HCl) miktarının değiştirilmesi sonucunda geri kazanım oranları % 99,76 ile % 102,71 arasında hesaplanmıştır. Bu sonuç, 5 mL ile 25 mL arasında eklenen asit miktarının, metot sağlamlığı açısından etkin bir parametre olmadığını göstermektedir.

Sağlamlık çalışmalarında, kurutma süresi, mikrodalga yakma ünitesi çevrim sayısı ve HCl

miktarlarındaki değişimler incelenmiş, söz konusu değişikliklerin, geri kazanım açısından fark yaratmadığı görülmüştür.

### 3. Ölçüm Belirsizliği Bilançosunun Oluşturulması

DEÜ Maden Mühendisliği Bölümü Kimya laboratuvarı, ölçüm belirsizliği tahmini için, balık kılıçığı yöntemini uygulamaktadır [9,10,11].



Şekil 5. Ölçüm Belirsizliği için balık kılıçığı yöntemi

#### 3.1. Tekrarlanabilirlik

Tablo 11. Tekrarlanabilirlik - Ölçüm belirsizliği

| Analiz | Personel 1 | Personel 2 |
|--------|------------|------------|
|        | Fe %       | Fe %       |
| 1      | 58,30      | 58,54      |
| 2      | 57,70      | 58,65      |
| 3      | 59,32      | 58,25      |
| 4      | 58,69      | 57,89      |
| 5      | 58,03      | 58,39      |
| 6      | 59,03      | 59,33      |

|                     |        |       |
|---------------------|--------|-------|
| 7                   | 57,94  | 58,24 |
| 8                   | 57,97  | 58,29 |
| 9                   | 58,18  | 58,75 |
| 10                  | 59,82  | 59,48 |
| Ortalama            | 58,50  | 58,58 |
| SD                  | 0,69   | 0,50  |
| SDPool              | 0,6033 |       |
| U (X)               | 0,1349 |       |
| Rölatif Belirsizlik | 0,0023 |       |



Balık Kılıçığı modeli ile tahmini yapılan ölçüm belirsizliğinin ilk girdisi tekrarlanabilirlikten kaynaklanan belirsizliktir. Aynı gün içerisinde 2 analist tarafından yapılan 10 tekrarlı deney sonucunda belirsizlik (U) 0,134914692 olarak hesaplanmıştır.

### 3.2. Tekrarüretilebilirlik

**Tablo 12.** Tekrarüretilebilirlik - Ölçüm belirsizliği

|                     | Personel 1 | Personel 2 |
|---------------------|------------|------------|
| Analiz              | Fe %       | Fe %       |
| 1                   | 59,69      | 59,4       |
| 2                   | 58,41      | 58,65      |
| 3                   | 58,42      | 58,99      |
| 4                   | 58,32      | 59,62      |
| 5                   | 58,87      | 59,3       |
| 6                   | 58,13      | 58,18      |
| 7                   | 58,5       | 57,81      |
| 8                   | 58,76      | 59,24      |
| 9                   | 59,71      | 59,56      |
| 10                  | 58,12      | 58,26      |
| Ortalama            | 58,69      | 58,90      |
| SD                  | 0,5812     | 0,6382     |
| Sdpool              | 0,6104     |            |
| U(X)                | 0,1364     |            |
| Rölatif Belirsizlik | 0,0023     |            |

Farklı günlerde 2 analist tarafından gerçekleştirilen analiz işlemlerine göre tekrarüretilebilirlikten elde edilen belirsizlik (U) 0,13649074 olarak hesaplanmıştır.

### 3.3. Geri Kazanım

Gerikazanım değerleri üzerinden yapılan hesaplama sonucu belirsizlik (U) 0,232531355 olarak tespit edilmiştir.

**Tablo 13.** Geri Kazanım - Ölçüm belirsizliği

|                     | Personel 1 | Personel 2 |
|---------------------|------------|------------|
| Analiz              | R          | R          |
| 1                   | 100,48     | 100,90     |
| 2                   | 99,46      | 101,09     |
| 3                   | 102,24     | 100,40     |
| 4                   | 101,15     | 99,78      |
| 5                   | 100,01     | 100,64     |
| 6                   | 101,74     | 102,26     |
| 7                   | 99,87      | 100,38     |
| 8                   | 99,92      | 100,47     |
| 9                   | 100,27     | 101,26     |
| 10                  | 103,11     | 102,52     |
| Ortalama            | 100,82     | 100,97     |
| SD                  | 1,1946     | 0,8576     |
| Sdpool              | 1,0399     |            |
| U(X)                | 0,2325     |            |
| Rölatif Belirsizlik | 0,0023     |            |

### 3.4. Tartım Belirsizliği

Tartım cihazı için kalibrasyon sertifikasında 0,2 g için belirtilen belirsizlik değeri 0,00008'dir.

### 3.5. Hacim belirsizliği

#### 3.5.1. 50 mL Cam Pipet Belirsizliği

**Tablo 14.** Cam pipet ölçüm belirsizliği deney verileri

| Deney No | Sonuç, g    |
|----------|-------------|
| 1        | 50,0012     |
| 2        | 50,0018     |
| 3        | 50,0014     |
| 4        | 50,0011     |
| 5        | 49,9998     |
| ORT      | 50,0011     |
| SD       | 0,0007      |
| n        | 5           |
| U        | 0,0003      |
| Bağıl U  | 3,37046E-05 |

5 tekrarlı hacim ölçümleri, saf su kullanılarak hassas terazide kütle ölçülerek gerçekleştirilmiştir. Buna göre belirsizlik (U) 0,000337046 olarak hesaplanmıştır.

#### 3.5.2. Dijital Büret Belirsizliği

Dijital büret için alınan hacimler, hassas terazide tartılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Buna göre dijital büret için belirsizlik (U) 0,02131103 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 15.** Dijital büret ölçüm belirsizliği deney verileri

| Deney No | Sonuç, mL |
|----------|-----------|
| 1        | 50,0120   |
| 2        | 50,1000   |
| 3        | 50,0900   |
| 4        | 50,1100   |
| 5        | 50,1400   |
| ORT      | 50,0904   |
| SD       | 0,0476    |
| n        | 5         |
| U        | 0,0213    |
| Bağıl U  | 0,0021    |

### 3.6. Belirsizlik bütçesi

**Tablo 16.** Toplam Ölçüm Belirsizliği

| Belirsizlik Bütçesi                |                    |
|------------------------------------|--------------------|
| Belirsizlik Kaynakları             | Belirsizlik Değeri |
| Tekrarlanabilirlik                 | 0,00230            |
| Tekrarüretilebilirlik              | 0,00232            |
| Geri Kazanım                       | 0,00230            |
| Terazi Belirsizliği                | 0,00008            |
| Hacim Belirsizliği 50 mL cam Pipet | 3,37046E-05        |
| CRM Belirsizliği                   | 0,00275            |
| Hacim Belirsizliği Dijital Büret   | 0,00213            |
| Toplam Belirsizlik                 | 0,01193            |
| Genişletilmiş Belirsizlik          | 0,02386            |

Belirsizlik kaynaklarından elde edilen sonuçlar toplanarak Toplam Belirsizlik 0,011933207 olarak hesaplanmıştır. %95 k=2 güven aralığında ise genişletilmiş belirsizlik değeri 0,023866415 olarak tespit edilmiştir.

### 4. Tartışma ve Sonuç

**Algılama Limiti:** Algılama limitinin hesaplanmasında kullanılan yöntem TEKRARÜRETİLEBİLİRLİĞİN STANDART SAPMASI'nın 3 katının alınması ile elde edilmektedir. Demir Cevherlerinde Toplam Demir Tayini deneyinde LOD değeri aşağıda verilmiştir.

$$LOD = 3 \times s'_0 \quad (3)$$

**Algılama Limiti (LOD) = 1,81 %** olarak tespit edilmiştir.

**Tayin Limiti:** Algılama limitinin hesaplanmasında kullanılan yöntem TEKRARÜRETİLEBİLİRLİĞİN STANDART SAPMASI'nın 10 katının alınması ile elde edilmektedir. Demir Cevherlerinde Toplam Demir Tayini deneyinde LOQ değeri aşağıda verilmiştir.

$$LOQ = 10 \times s'_0 \quad (4)$$

**Tayin Limiti (LOQ) = 6,04 %** olarak tespit edilmiştir.

**Genişletilmiş Ölçüm Belirsizliği; 0,02386** olarak hesaplanmıştır. Ölçüm belirsizliği değeri, analiz sonucu ile çarpılarak elde edilen değer +/- ölçüm belirsizliği olarak verilebilmektedir.

Yapılan değerlendirmede Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarında Demir Cevherlerinde Toplam

Demir Tayini parametresinin ölçülebilirliği teyit edilmiştir [12,13,14].

Toplam Demir Tayininde kullanılan yöntemin, Sertifikalı Referans Malzeme özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabilir bir analiz metodu olduğu, ayrıca metrolojik izlenebilirlik açısından da SI birim sistemleri ile kesintisiz zincir vasıtasıyla izlenebilir olacağı değerlendirilmiştir.

### KAYNAKLAR

- [1] International Organization for Standardization (ISO), 2017. ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- [2] Yılmaz, A., Türklab. Kimyasal Analizlerde Metod Validasyonu ve Verifikasyonu, Rehber 01, İstanbul.
- [3] EURACHEM, 2012. EURACHEM / CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (third edition).
- [4] Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK), 2019. Metodun Geçerli Kılınması ve Doğrulanması için Bilgilendirme Kılavuzu.
- [5] Gökçe B., Taşgetiren, S., 2009. Kalite İçin Deney Tasarımı, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi Cilt. 6, s. 71-83.
- [6] International Organization for Standardization (ISO), 2006. ISO 3534-1:2006 Statistics — Vocabulary and symbols —Part1:General statistical terms and terms used in probability.
- [7] AOAC Guidelines for Single-Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals (current edition) Official Methods of Analysis, Appendix K, AOAC INTERNATIONAL, Rockville, MD, USA
- [8] International Organization for Standardization (ISO), 1994. ISO 5725-1: 1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions. DOI:10.1029/JC095iC10p18303
- [9] Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK), 2015. R20.02 Deney/Analiz Sonuçlarındaki Ölçüm Belirsizliği Tahmini İçin TÜRKAK Prensipleri.
- [10] International Organization for Standardization (ISO), 2017. ISO 21748:2017 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation.
- [11] Miller, J. N., Miller, J. C., 2010. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry Sixth edition. Pearson Education Canada
- [12] National Association of Testing Authorities (NATA), 2018. "Validation and verification of quantitative and qualitative test methods", Australia
- [13] NMKL – NordVal International, 2009. "Validation of chemical analytical methods", 3<sup>rd</sup> Ed., Norway.
- [14] Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2002. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis, Pure Appl. Chem., Sayı 74, No. 5, s. 835-855.