Kupelasyon Ön İşlemli TS EN ISO 11426 Altın (Au) Miktarı Tayinininde Metot Validasyonu ve Ölçüm Belirsizliğinin Tahmin Edilmesi

Method Validation and Estimation of Measurement Uncertainty in Determination of Gold (Au) Quantity with TS EN ISO 11426 including Cupellation Pretreatment

Fatih Turan[1], Sezai Şen[1], Gül Akar Şen[1*],

[1]Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir/Türkiye
* Sorumlu Yazar: fatih.turan@deu.edu.tr

Özet

Türkiye'de mücevherat ve rafineri sektörleri, yüksek saflıktaki altın (Au) üretimi ve ticaretinde küresel ölçekte rekabet etmektedir. Bu pazarda güvenilir kalite beyanı yapabilmek için, alaşım ya da saf metal formundaki ürünlerde altın derişiminin doğru ve izlenebilir biçimde belirlenmesi zorunludur. TS EN ISO 11426 standardı, altın içeriği ≥ 100 ‰ (≥ 10 % m/m) olan numunelerde kupelasyon esaslı tayin yöntemini tanımlamakta; ancak laboratuvar uygulamalarında, özellikle ön işlem adımlarında, kılavuzlarla tam uyumlu olmayan farklı yaklaşımların benimsendiği görülmektedir. Bu çalışmada, kupelasyon ön işlemli TS EN ISO 11426 metodunun TS EN ISO/IEC 17025 standardındaki gereklilikler çerçevesinde doğrulanması ve toplam ölçüm belirsizliğinin kapsamlı şekilde tahmin edilmesi amaçlanmıştır. Yöntem performansı; seçilen sertifikalı referans malzemeler kullanılarak özgüllük, doğruluk (göreli sapma ≤ 0,3 %), tekrarlanabilirlik (RSD ≤ 0,2 %), tekrar üretilebilirlik ve lineerlik (R^2 ≥ 0,999) kriterleriyle incelenmiştir. Belirsizlik bileşenleri; kütle ölçümleri, kimyasal reaktif saflıkları, kupelasyon verimi, titrasyon son noktası belirleme varyasyonları ile istatistiksel kalibrasyon modelinden kaynaklanan etkileri içerecek şekilde GUM yaklaşımıyla modellenmiştir. Sonuçlar, kupelasyon ön işlemli TS EN ISO 11426 metodunun hem yüksek saflıklı hem de alaşımlı altın örneklerinde güvenilir analizler sunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: ISO 17025, TS EN ISO 11426, kupelasyon, altın, metot validasyonu, ölçüm belirsizliği

Abstract

Turkey's jewelry and refinery sectors are globally competitive in the production and trade of high-purity gold (Au). In this market, a reliable declaration of quality requires the accurate and traceable determination of gold concentration in both alloy and pure metal forms. The TS EN ISO 11426 standard defines a fire assay–based method for samples containing ≥ 100 ‰ (≥ 10 % m/m) gold. However, in laboratory practice—particularly in the sample preparation steps—variations from standardized protocols are frequently observed. This study aims to validate the TS EN ISO 11426 method with cupellation pretreatment in accordance with the requirements of TS EN ISO/IEC 17025 and to comprehensively estimate the overall measurement uncertainty. Method performance was assessed using selected certified reference materials based on the criteria of specificity, accuracy (relative bias ≤ 0.3 %), repeatability (RSD ≤ 0.2 %), reproducibility, and linearity (R^2 ≥ 0.999). Uncertainty components were modeled using the GUM approach, taking into account effects from mass measurements, chemical reagent purities, cupellation yield, titration endpoint variations, and the statistical calibration model. The combined standard uncertainty was calculated as 6.29×10^{-6}, and the expanded uncertainty (k = 2) was estimated to be 1.26×10^{-5}.The results demonstrate that the TS EN ISO 11426 method with cupellation pretreatment provides reliable analytical outcomes for both high-purity and alloyed gold samples and is fully applicable for conformity assessment within the scope of accreditation.

Keywords: TS EN ISO 11426, cupellation, gold, method validation, measurement uncertainty

1. Giriş

Altının kütlesel fraksiyonla ifade edilen gerçek içeriği, mücevherat ticaretinde fiyatlandırma, vergilendirme ve damgalama işlemlerinin temelini oluşturur (BullionByPost., 2024). Türkiye, 6 500–10 000 t olarak tahmin edilen yer altı altın rezerviyle (piyasa değeri ≈ 397–611 milyar ABD$) potansiyel açıdan zengin olsa da, fiilî üretimi 2024 yılında 32,2 t düzeyinde kalmıştır; yıllık iç talep ise yaklaşık 160 t'tır (Hürriyet Daily News., 2024; Turkey Homes, 2023). Üretim–tüketim makasının açılması, 2023'te 30 milyar ABD$ tutarındaki ithalata ve cari açığın büyümesine yol açmıştır (BNP Paribas, 2023).

İç piyasada altın daha çok mücevher, yatırım ürünü ve resmî rezerv alımları ile karşımıza çıkmaktadır (World Gold Council, 2024). Dünya altın konseyi verilerine göre Türkiye'nin mücevher tüketimi 2024'te 41 t ile son on yıl ortalamasına eşit gerçekleşmiştir; öte yandan TCMB, aynı yıl net 75 t altın alımıyla dünyanın en büyük alıcılarından biri olmuştur. Bankanın toplam altın rezervi 2025 I. çeyrekte 623,9 t'a yükselmiştir (World Gold Council, 2025; 7.Trading Economics, 2024). Altın ithalatını kısmak amacıyla 2023'te getirilen aylık 12 t kota, yasal arzı daraltarak iç–dış fiyat farkını kilogram başına 5 000 ABD$'a kadar çıkarmış; sektör temsilcilerine göre yılda ≈ 50 t kaçak altın akışı başlamış ve atölyelerde üretim aksayarak istihdam kayıpları yaşanmıştır (World Gold Council, 2024). Bu tablo, hem hazine damgası işlemlerinde hem de hurda dönüşümünde laboratuvar analizlerinin doğruluğunu stratejik hâle getirmektedir. Yanlış tayinler, üretici için ekonomik kayıplara; tüketici ve denetleyici kuruluşlar için güven kaybına yol açabilir (BullionByPost., 2024).

Bu nedenle uluslararası ticarette TS EN ISO 11426 standardı, ≥ 100 ‰ (≥ 10 % m/m) altın içeren numuneler için referans metot olarak kabul edilir (ISO 11426, 2021). ISO/IEC 17025 akreditasyonuna sahip laboratuvarlar, kullandıkları her analitik yöntemin uygunluk, doğruluk ve belirsizlik gereksinimlerini dökümente etmek zorundadır (PJLA, 2021). Özellikle yüksek saflıklı altınlarda (≥ 995 ‰) ISO 11426, tekrarlanan tayinler arasında ≤ 0,16 ‰ fark şartı koymakta; ancak literatürde yerel laboratuvarlarda belirsizlik bütçelerinin ayrıntılı olarak raporlandığı çalışma sayısı sınırlıdır (ISO 11426, 2021).

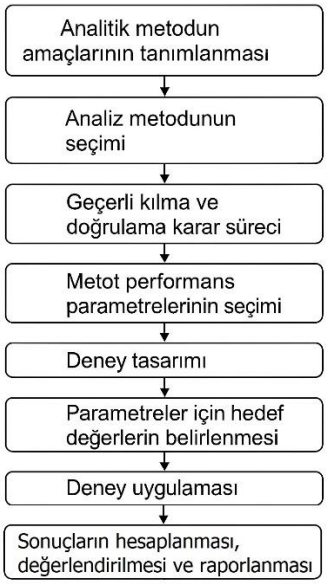
TS EN ISO 11426, ≥ 100 ‰ (≥ %10 m/m) altın içeren alaşım ve saf metal numunelerinde referans yöntem olarak kupelasyon (fire assay) temelli kütle tayinini tanımlar. Ancak yöntemin ön işlem basamağındaki küçük varyasyonlar (kurşun miktarı, kupel sıcaklığı, asit ayrıştırma verimi vb.) nihai sonuçlara anlamlı belirsizlik bileşenleri ekleyebilir. ISO/IEC 17025 kapsamında akredite laboratuvarlar, bu tür etkileri belgeleyerek yöntem doğruluğu, tekrarlanabilirliği ve genişletilmiş belirsizliğini raporlamak zorundadır (ISO 11426, 2021). Bununla birlikte, altın tayininde kullanılan ICP-OES, XRF ve titrimetrik yöntemler gibi

alternatif teknikler de literatürde yer almaktadır. ICP-OES ve titrimetrik yöntemler hızlı ve hassas ölçümler sağlayabilmekle birlikte, matris etkilerine ve reaktif saflıklarına duyarlıdır. XRF yöntemi tahribatsız analiz imkânı sunmakla beraber, özellikle düşük seviyelerdeki alaşım elementlerinde doğruluk sınırlamaları bulunmaktadır. Kupelasyon yöntemi ise ISO 11426 standardında referans metot olarak kabul edilmiş olup, yüksek saflıklı altın tayinlerinde en düşük ölçüm belirsizliğini sunmakta ve akreditasyon süreçlerinde zorunlu referans niteliği taşımaktadır.

Bu çalışma, kupelasyon ön işlemli TS EN ISO 11426 metodunun Türkiye'de faaliyet gösteren bir akredite laboratuvarda tekrarlanabilirlik/tekrar üretilebilirlik kriterlerine göre geçerliliğini kanıtlamak, Eurachem–CITAC, ISO 21748 ve TÜRKAK R20.02 kılavuzları uyarınca top-down yaklaşım ile tam belirsizlik bütçesini oluşturmak ve elde edilen performans göstergelerini uluslararası limitlerle karşılaştırmak üzere tasarlanmıştır (Eurachem/CITAC, 2012; ISO 21748, 2017). Böylece maden üreticileri, rafineriler ve denetim otoriteleri için güvenilir, izlenebilir ve Türkiye'nin güncel altın piyasası dinamiklerine uyumlu bir analiz protokolü sunulmaktadır. Diğer çalışmalarımızda daha çok farklı cevher türlerinde kupelasyonun uygulanmasına odaklanmışken, bu makale ile doğrudan TS EN ISO 11426 standardı kapsamında yüksek saflıklı altın ve alaşımlı örneklerde metot validasyonu ve ölçüm belirsizliği hesaplamasına yoğunlaşarak ISO 17025 kapsamında laboratuvar akreditasyonu ve belirsizlik modellemesine odaklanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Dünya genelinde her gün binlerce laboratuvarda milyonlarca test, ölçüm ve inceleme yapılmaktadır. Bunun arkasında sayısız sebep vardır. Kimyasal analizlerde bir metot uygulanmadan önce, bu metodun analiz amacına uygunluğu ve gerekli performans kriterlerini karşıladığının bilimsel olarak kanıtlanması zorunludur. Bu doğrultuda, bir analitik metodun geçerli kılınması (validasyon) ve süreci belirli adımları içeren sistematik bir prosedüre bağlıdır. Bu analitik metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için gerekli prosedür Şekil 1'de özetlenmiştir (Turan ve Şen, 2022).



Şekil 1. Analitik metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için gerekli prosedür (TÜRKAK, 2019)

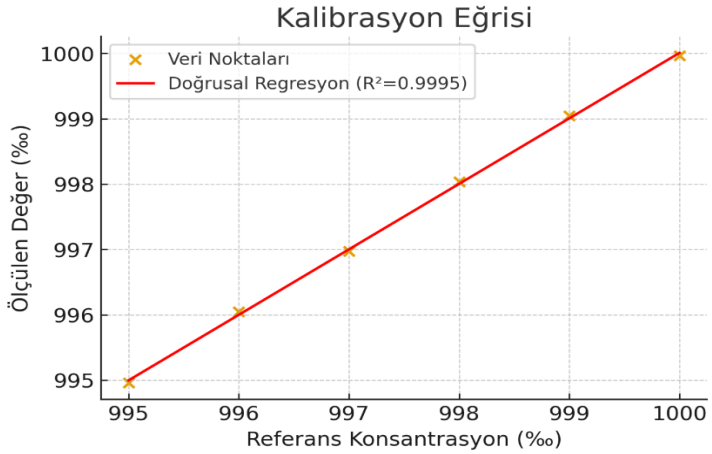
Bu çalışmada; 6 farklı kişi tarafından TS EN ISO 11426 standartına uygun olarak, deney talimatında belirtildiği şekilde Altın (Au) miktarı tayini analizi yapılmıştır. Deneylerde Metalor ID:2734086 kodlu CRM Sertifikalı Referans Malzemesi kullanılmıştır. Hedef değerlerin (≥ 995 ‰) ISO 11426'ya bağlı kalınarak tekrarlanan tayinler arasında ≤ 0,16 ‰ fark şartını sağlaması gözetilmiştir. Elde edilen verilerin karşılaştırılarak uyumlu olduğunu doğrulamak için her çalışmadan sonra ANOVA testi ve T-Testi uygulanmıştır. Aşağıda Tablo 1'de kupelasyon (fire assay) yöntemiyle altın tayini deneyinin adımları özetlemektedir.

Tablo 1. ISO 11426:2021 – Kupelasyon Yöntemiyle Altın Tayini Özeti

Aşama	**Açıklama**
Numune Hazırlığı	Yaklaşık 250 mg numune kurşun folyo içine sarılır
Karşılaştırma Numune Hazırlığı	Saf altın kullanılarak karşılaştırma numuneleri aynı oranlarda hazırlanır.
Kupelasyon	Numuneler 1050–1150 °C'de magnezya kupellerde ısıtılır. Baz metaller emilir, geriye altın butonu kalır.
Buton Temizliği ve Kornet Hazırlığı	Butonlar yassılaştırılır, haddelenir ve sarılarak kornet hâline getirilir.
Asitle Ayırma	Kornetler sırasıyla %33 ve %49 nitrik asit ile muamele edilir.
Tavlama ve Tartım	Kornetler 500–900 °C'de tavlanır, soğutulur ve hassas terazide tartılır.
Altın İçeriği Hesabı	Son tartım değerine göre numunedeki altın yüzdesi hesaplanır.

3. Metot Validasyon Çalışmaları

Sertifikalı referans malzemeler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 2'de verilmiştir. Elde edilen R^2 değerinin 0,9995 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. Metot validasyon çalışmalarında kalibrasyon eğrisi

3.1. Homojenlik Değerlendirmesi

Kupelasyon yöntemiyle altın tayinine yönelik olarak, referans materyalin (CRM) homojenliğini değerlendirmek amacıyla ISO 11426:2021 standardı doğrultusunda bir analiz çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, farklı saat dilimlerinde ve bağımsız şekilde çalışan toplam 6 farklı kişi tarafından aynı CRM örneği üzerinde analizler yapılmıştır. Her bir kişi tarafından, deney talimatında belirtilen kupelasyon prosedürü eksiksiz uygulanmış; kurşunla ergitme, kupelasyon, kornetleme ve asit ayırma işlemleri aynı gün içerisinde tamamlanmıştır. Analizlerde, yüksek saflıklı ID:2734086 kodlu CRM sertifikalı referans malzeme kullanılmıştır. Elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve homojenlik analizi sonuçları ve Anova tek etken sonuçları Tablo 2 ve 3'te sunulmuştur.

Tablo 2. Metalor CRM Çalışma Sonuçları

	1. Analist	**2.Analist**	**3. Analist**	**4. Analist**	**5. Analist**	**6. Analist**
Analiz	Au	Au	Au	Au	Au	Au
1	999,977	999,999	999,995	999,986	999,977	999,993
2	999,982	999,990	999,976	999,986	999,981	999,995
3	999,989	999,995	999,987	999,999	999,999	1000
4	1000	999,99	999,994	999,992	1000	999,984
5	999,984	999,993	999,987	999,981	999,979	999,995
6	999,975	999,975	999,981	999,987	999,987	999,992
7	999,995	999,979	1000	999,998	1000	999,976
8	999,986	999,984	999,995	999,985	999,995	999,977
9	999,991	999,990	999,982	999,999	999,998	999,983
10	999,992	999,997	999,994	999,993	999,98	999,987
Ölçüm Sayısı (n)	10	10	10	10	10	10
Ortalama	999.9871	999.9892	999.9891	999.9906	999.9896	999.9882
Standart Sapma	0.007866	0.007743	0.007695	0.006518	0.009709	0.008094
RSD (%)	0.000787	0.000774	0.000769	0.000652	0.000971	0.000809

Tablo 2'den de görüldüğü üzere analistler tarafından elde edilen altın miktarı değerlerinin ortalamaları birbirine oldukça yakın olarak seyretmektedir (yaklaşık 999,975 ile 1000,00 arasında). Her bir analistin kendi içindeki ölçüm tutarlılığını gösteren standart sapma değerleri de düşüktür (0,00652 ile 0,00971 arasında). Bağıl standart sapma (RSD) değerlerinin çok düşük olması (10^-6 seviyesinde), ölçümlerin yüksek hassasiyete sahip olduğunu ve analistlerin sonuçlarının tekrarlanabilir olduğunu desteklemektedir.

Tablo 3. Anova: Tek Etken Sonuçları

Gruplar	***Say***	***Toplam***	***Ortalama***	***Varyans***		
Sütun 1	10	9999,871	999,9871	6,19E-05		
Sütun 2	10	9999,892	999,9892	6E-05		
Sütun 3	10	9999,891	999,9891	5,92E-05		
Sütun 4	10	9999,906	999,9906	4,25E-05		
Sütun 5	10	9999,896	999,9896	9,43E-05		
Sütun 6	10	9999,882	999,9882	6,55E-05		
ANOVA						
Varyans Kaynağı	***SS***	***df***	***MS***	***F***	***P-değeri***	***F ölçütü***
Gruplar Arasında	7,21E-05	5	1,44E-05	0,225822	0,949756	2,38607
Gruplar İçinde	0,00345	54	6,39E-05			
Toplam	0,003522	59				

Tablo 3'e göre tüm analistlerin ortalama altın miktarları arasındaki olası farklılıkları değerlendirmek amacıyla yapılan ANOVA tek etken analizi sonucunda elde edilen F istatistiği (0,22582), F kritik değerinden (2,38607) düşüktür. Ayrıca, p-değeri (0,94976) anlamlılık düzeyi olan 0,05'ten büyüktür. Bu bulgular, farklı analistler tarafından elde edilen ortalama altın miktarları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığını göstermektedir. Bu sonuç, genel olarak analistlerin performanslarının ve kullanılan yöntemin uyumlu olduğunu düşündürmektedir. ANOVA genel olarak gruplar arasında anlamlı bir fark olmadığını işaret etse de belirli analist çiftleri arasındaki olası farklılıkları incelemek amacıyla t-testi uygulanmıştır. Sunulan t-testi sonucu, "Değişken 1" (Analist 2) ve "Değişken 2" (Analist 5) gruplarının ortalamalarını karşılaştırmaktadır. Bu karşılaştırmada, Analist 2'nin ortalaması 999,989 ve Analist 5'in ortalaması 999,990 olarak bulunmuştur. Elde edilen t istatistiği (-2,26216) ve buna karşılık gelen iki-uçlu p-değeri (-0,086), anlamlılık düzeyi olan 0,05'ten küçüktür. Bu sonuç, Analist 2 ve Analist 5'in elde ettiği ortalama altın miktarları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığını göstermektedir (Tablo 4).

Genel olarak ANOVA analizi, altı farklı analistin altın miktarı tayini sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığını göstermektedir. Bu durum, analistlerin genel performansının ve kullanılan yöntemin uyumlu olduğunu destekler niteliktedir.

Tablo 4. T-testi Sonuçları (t-Test: Ortalamalar İçin İki Örnek)

	Değişken 1	***Değişken 2***
Ortalama	999,9892	999,9896
Varyans	6E-05	9,43E-05
Gözlem	10	10
Pearson Korelasyonu	-0,40378	
Öngörülen Ortalama Farkı	0	
df	9	
t Stat	-0,08628	
P(T<=t) tek-uçlu	0,466567	
t Kritik tek-uçlu	1,833113	
P(T<=t) iki-uçlu	0,933133	
t Kritik iki-uçlu	2,262157	

3.2. Kesinlik Parametreleri

3.2.1. Tekrarlanabilirlik

TS EN ISO 11426 tekrarlanabilirlik için "Tekrarlanan tayinler, %99,5 veya daha fazla has altın içeriğine sahip numuneler için %0,016'dan daha az, %99,5'ten daha az has altın içeriğine sahip ve platin, paladyum ve nikel içermeyen numuneler için %0,05'ten daha az ve platin, paladyum veya nikel içeren numuneler için %0,1'den daha az farklı sonuçlar vermelidir. Eğer fark bundan daha büyükse, analiz tekrarlanmalıdır. İdeal olarak, tekrarlanan tayinler, %99,5'ten daha az has altın içeriğine sahip ve platin, paladyum ve nikel içermeyen numuneler için %0,03'ten daha az ve platin, paladyum veya nikel içeren numuneler için %0,05'ten daha az farklı sonuçlar vermelidir, ancak bu değerler tipik olarak referans malzemeler için elde edilir ve analiz edilen malzemenin kesin bileşimine bağlıdır" ifadesine yer vermektedir. Çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde sonuçların şartları sağladığı görülmüştür (Tablo 5).

Tablo 5. Tekrarlanabilirlik Çalışma Sonuçları

	1. Analist	**2.Analist**	**3. Analist**	**4. Analist**	**5. Analist**	**6. Analist**
1	999,89	999,91	999,94	999,92	999,9	999,87
2	999,9	999,88	999,91	999,86	999,89	999,87
3	999,86	999,9	999,90	999,87	999,94	999,87
4	999,93	999,89	999,92	999,86	999,92	999,91
5	999,86	999,87	999,89	999,86	999,93	999,94
6	999,94	999,86	999,92	999,93	999,88	999,93
7	999,91	999,88	999,86	999,89	999,89	999,87
8	999,89	999,88	999,86	999,94	999,86	999,90
9	999,88	999,87	999,87	999,86	999,88	999,89
10	999,93	999,86	999,94	999,94	999,94	999,90
Max-Min	0,08	0,05	0,08	0,08	0,08	0,07

3.2.2. Tekrarüretilebilirlik

Bu çalışmada aynı akredite laboratuvar içerisinde, farklı analistler tarafından ve farklı tarihlerde TS EN ISO 11426 standartına uygun olarak, deney talimatında belirtildiği şekilde Altın (Au) miktarı tayini analizi yapılmıştır. Elde edilen verilerin karşılaştırılarak uyumlu olduğunu doğrulamak için her çalışmadan sonra ANOVA testi ve T-test gerçekleştirilmiştir. Çalışma, METALOR kodlu CRM örneğinin has altın içeriğini belirlemek amacıyla altı farklı analist tarafından gerçekleştirilen on tekrarlı ölçümün istatistiksel analizini sunmaktadır. Analizler sonucunda elde edilen veriler, analistler arasındaki tutarlılığı ve tekrarlanabilirliği değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu değerlendirme, ISO 11426 standardında belirtilen kabul edilebilirlik kriterleri çerçevesinde yapılmıştır. Her bir ölçüm, altın içeriğini ‰ (binde) cinsinden ifade etmektedir. Tabloda (Tablo 6, Tablo 7 ve Tablo 8'de) sunulan veriler, her bir analistin ölçümleri arasındaki varyasyonu ve analistler arasındaki farklılıkları incelemek için kullanılmıştır.

Tablo 6. Tekrarüretilebilirlik Çalışma Sonuçları

	1. Analist	**2.Analist**	**3. Analist**	**4. Analist**	**5. Analist**	**6. Analist**
1	999,977	999,993	999,989	999,966	999,997	999,838
2	999,907	999,884	999,959	999,936	999,999	999,963
3	999,926	999,919	999,855	999,921	999,927	999,898
4	999,905	999,927	999,846	999,892	999,94	999,871
5	999,973	999,852	999,919	999,833	999,936	999,99
6	999,933	999,889	999,878	999,942	999,906	999,894
7	999,897	999,916	999,836	999,948	999,896	999,925
8	999,961	999,951	999,904	999,957	999,856	999,996
9	999,966	999,961	999,949	999,953	999,982	999,838
10	999,98	999,938	999,923	999,989	999,928	999,975
Max-Min	0,073	0,143	0,123	0,156	0,143	0,158

Tablo 7. Anova Tek Etken Değerlendirilmesi (Anova: Tek Etken)

Gruplar	*Say*	*Toplam*	*Ortalama*	*Varyans*		
Sütun 1	10	9998,99	999,899	0,00081		
Sütun 2	10	9998,8	999,88	0,000267		
Sütun 3	10	9999,01	999,901	0,000921		
Sütun 4	10	9998,93	999,893	0,001268		
Sütun 5	10	9999,03	999,903	0,000779		
Sütun 6	10	9998,95	999,895	0,000672		
ANOVA						
Varyans Kaynağı	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*P-değeri*	*F ölçütü*
Gruplar Arasında	0,003448	5	0,00069	0,877314	0,50258	2,38607
Gruplar İçinde	0,04245	54	0,000786			
Toplam	0,045898	59				

Bu aşamada ANOVA testi, farklı analist grupları arasındaki ortalama altın içeriği değerlerinde anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için uygulanmıştır. Tablo 7'den de görüldüğü üzere F değeri 0,877 olarak bulunmuştur. Bu değer, 5 serbestlik derecesi (df) ve 0,503 P-değeri ile birlikte değerlendirildiğinde, analistler arasındaki ortalama altın içeriği değerlerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığını göstermiştir. P-değeri 0,05'ten büyük olduğu için (P=0,503>0,05) boş hipotez reddedilememektedir. Bu, analistlerin sonuçlarının ortalama olarak benzer olduğu anlamına gelmektedir.

Tablo 8. T-Test Sonuçları

t-Test: Ortalamalar İçin İki Örnek		
	Değişken 1	*Değişken 2*
Ortalama	999,899	999,88
Varyans	0,00081	0,000267
Gözlem	10	10
Pearson Korelasyonu	-0,38252	
Öngörülen Ortalama Farkı	0	
df	9	
t Stat	1,587627	
P(T<=t) tek-uçlu	0,073417	
t Kritik tek-uçlu	1,833113	
P(T<=t) iki-uçlu	0,146833	
t Kritik iki-uçlu	2,262157	

t-Testi, özellikle 1. ve 2. analistlerin sonuçları arasındaki ortalama farkı incelemek için yapılmıştır. t-Testi sonuçlarına göre, 1. analistin ortalaması 999,899 ‰, 2. analistin ortalaması ise 999,88 ‰'dir. t-Testi için hesaplanan t-istatistiği 1,588, P-değeri ise 0,147 olarak bulunmuştur. Bu P-değeri, 0,05 anlamlılık düzeyinden büyük olduğu için, 1. ve 2. analistlerin sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadığını göstermiştir. (Tablo 8).

Yapılan istatistiksel analizler, analistlerin altın içeriği ölçümlerinde genel olarak tutarlı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde ettiğini göstermektedir. ANOVA ve t-testi sonuçları, analistler arasında ortalama olarak anlamlı bir fark olmadığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, analistler arasındaki maksimum farklar, ISO 11426 standardında belirtilen kabul edilebilirlik kriterlerinin içinde kalmaktadır.

3.2.3. Belirsizlik Çalışması

3.2.3.1.Tekrarlanabilirlik Belirsizliği

Tablo 12 ve 13'de tekrarlanabilirlik belirsizliği ve tekrar üretilebilirlik belirsizliği çalışma sonuçları verilmiştir.

Tablo 12. Tekrarlanabilirlik Belirsizliği Çalışma Sonuçları

	1. Analist	**2.Analist**	**3. Analist**	**4. Analist**	**5. Analist**	**6. Analist**
1	999,977	999,993	999,989	999,966	999,997	999,838
2	999,907	999,884	999,959	999,936	999,999	999,963
3	999,926	999,919	999,855	999,921	999,927	999,898
4	999,905	999,927	999,846	999,892	999,940	999,871
5	999,973	999,852	999,919	999,833	999,936	999,99
6	999,933	999,889	999,878	999,942	999,906	999,894
7	999,897	999,916	999,836	999,948	999,896	999,925
8	999,961	999,951	999,904	999,957	999,856	999,996
9	999,966	999,961	999,949	999,953	999,982	999,838
10	999,98	999,938	999,923	999,989	999,928	999,975
Ölçüm Sayısı (n)	10	10	10	10	10	10
Ortalama	999,9425	999,923	999,9058	999,9337	999,9367	999,9188
SD	0,032524	0,041031	0,051525	0,043889	0,04578	0,060157
RSD	3,25E-05	4,1E-05	5,15E-05	4,39E-05	4,58E-05	6,02E-05
SDPool			0,032081844			
U (X)			0,002928658			
Rölatif Belirsizlik			2,92887E-06			

Tekrarlanabilirlik verileri, her biri 10 tekrarlı ölçüm yapan altı analistten elde edilmiştir. Ortalama değerler 999,9058 ‰ ile 999,9425 ‰ arasında değişmektedir. Standart sapma değerleri 0,0325 ile 0,0601 arasında, buna karşılık gelen bağıl standart sapmalar (RSD) $3{,}25\times10^{-5}$ ile $6{,}02\times10^{-5}$ gibi oldukça düşük seviyededir. Bu sonuçlara göre; ölçümler arasında çok düşük düzeyde yayılım olması, yöntemin kısa vadeli tutarlılığını güçlü biçimde ortaya koymaktadır. Pooled standart sapma (SDpool=0,03208) ve bu değerden hesaplanan tekrarlanabilirlik belirsizliği (U(X) = 0,00293) oldukça düşüktür. Rölatif belirsizlik değeri yalnızca $2{,}93\times10^{-6}$ olup, metot hassasiyetinin yüksekliğini ve laboratuvar içi uygulama kararlılığını göstermektedir. Sonuç olarak, tekrarlanabilirlik açısından yöntem güçlü bir performans sergilemiş, ölçümler arası fark ISO 11426'nın belirttiği sınırların oldukça altında kalmıştır.

3.2.3.1.Tekrarüretilebilirlik Belirsizliği

Bu çalışmada farklı tarihlerde yapılan ve her biri altı analistin yürüttüğü toplam 60 ölçüm kullanılmıştır. Ortalama değerler 999,88 ‰ ile 999,903 ‰ arasında yer almakta olup, SD değerleri 0,016–0,036 aralığındadır. SDpool değeri 0,0193 ve buna bağlı olarak hesaplanan U(X) değeri 0,00176'dır. Bu değer, analiz koşulları, zaman farkı ve analist değişimine rağmen metodun kararlılığını gösterir. Rölatif belirsizlik değeri $1{,}76\times10^{-6}$ ile oldukça düşük seviyede kalmıştır. Tüm ölçümler ISO 11426 standardında belirtilen maksimum fark eşiğinin (< 0,016 ‰) altında gerçekleşmiştir. Bu bulgular, yöntem tekrar

üretilebilirlik açısından da güvenilir ve akredite analiz prosedürleri için uygun olduğunu doğrulamaktadır.

Tablo 13. Tekrarüretilebilirlik Belirsizliği Çalışma Sonuçları

	1. Analist	**2.Analist**	**3. Analist**	**4. Analist**	**5. Analist**	**6. Analist**
06.03.2025	999,89	999,91	999,94	999,92	999,9	999,87
07.03.2025	999,9	999,88	999,91	999,86	999,89	999,87
08.03.2025	999,86	999,9	999,9	999,87	999,94	999,87
10.03.2025	999,93	999,89	999,92	999,86	999,92	999,91
11.03.2025	999,86	999,87	999,89	999,86	999,93	999,94
12.03.2025	999,94	999,86	999,92	999,93	999,88	999,93
13.03.2025	999,91	999,88	999,86	999,89	999,89	999,87
14.03.2025	999,89	999,88	999,86	999,94	999,86	999,9
15.03.2025	999,88	999,87	999,87	999,86	999,88	999,89
16.03.2025	999,93	999,86	999,94	999,94	999,94	999,9
Ölçüm Sayısı (n)	10	10	10	10	10	10
Ortalama	999,899	999,880	999,901	999,893	999,903	999,895
SD	0,028	0,016	0,030	0,036	0,028	0,026
RSD	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SDPool			0,01929685			
U (X)			0,001761553			
Rölatif Belirsizlik			1,76174E-06			

4. Sonuç

Bu çalışmada, TS EN ISO 11426:2021 standardına uygun olarak altın (Au) miktarı tayini için uygulanan kupelasyon ön işlemli gravimetrik yöntemin, metodun geçerlilik, doğruluk ve ölçüm belirsizliği kriterleri doğrultusunda sistematik bir değerlendirmesi yapılmıştır. Deneyler, farklı analistler ve tarihlerde yürütülerek hem tekrarlanabilirlik hem de tekrar üretilebilirlik açısından performans değerlendirilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Kullanılan CRM materyali üzerinde gerçekleştirilen analizlerde elde edilen değerlerin hem ortalamaları hem de varyansları birbirine oldukça yakındır. Analistler arası farklar istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p > 0,05$).

ISO 11426 standardında tanımlanan kabul edilebilirlik sınırlarının altında kalan farklarla, metodun yüksek saflıklı altın analizleri için uygun olduğu kanıtlanmıştır.

Tekrarlanabilirlik belirsizliği (U = 0,00293 ‰) ve tekrar üretilebilirlik belirsizliği (U = 0,00176 ‰), hem laboratuvar içi hem de laboratuvarlar arası analizlerde güvenilir sonuçlar elde edildiğini göstermektedir.

Ölçüm belirsizliği bileşenleri, GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) ilkeleri çerçevesinde ayrıntılı biçimde modellenmiş ve rölatif belirsizlik seviyesinin oldukça düşük (10^{-6} düzeyinde) olduğu hesaplanmıştır.

Sonuçlar, TS EN ISO/IEC 17025 kapsamında akredite laboratuvar uygulamaları için metodun uygunluğunu ve izlenebilirliğini desteklemektedir.

Bu kapsamda, kupelasyon ön işlemli TS EN ISO 11426 yöntemi; hem yüksek saflıklı hem de alaşımlı altın örneklerinde güvenilir, hassas ve tekrar üretilebilir analizler sunarak ulusal ve uluslararası kalite gereksinimlerini karşılayabilecek düzeyde olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK), 2019. Metodun Geçerli Kılınması ve Doğrulanması için Bilgilendirme Kılavuzu.

URL-1: BullionByPost. Understanding Gold Purity – 9ct, 14ct, 18ct, 22ct & 24ct [Internet]. Birmingham (UK): Jewellery Quarter Bullion Ltd; c2024 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.bullionbypost.com/index/gold/gold-purity/

URL-2: Hürriyet Daily News. Türkiye's untapped gold reserves worth $300 billion: Association [Internet]. Istanbul: Doğan Group; 2023 Nov 27 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.hurriyetdailynews.com/turkiyes-untapped-gold-reserves-worth-300-billion-association-197631

URL-3: Turkey Homes. Turkey's gold reserves waiting to be discovered are worth $300 billion [Internet]. London: Turkey Homes; 2023 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.turkeyhomes.com/news/turkey-s-gold-reserves-waiting-to-be-discovered-are-worth-300-billion

URL-4: BNP Paribas Economic Research. Türkiye: A clear strategy [Internet]. Paris: BNP Paribas; 2023 Oct 16 [cited 2025 May 28]. Available from: https://economic-research.bnpparibas.com/html/en-US/Turkiye-clear-strategy-10/16/2023%2C48997

URL-5: World Gold Council. Perspectives on the Turkish gold market [Internet]. London: World Gold Council; 2024 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.gold.org/download/file/18946/Perspectives%20on%20the%20Turkish%20gold%20market.pdf

URL-6: World Gold Council. Gold Demand Trends Full Year 2024 – Jewellery [Internet]. London: WGC; 2025 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.gold.org/goldhub/research/gold-demand-trends/gold-demand-trends-full-year-2024/jewellery

URL-7: Trading Economics. Turkey Gold Reserves [Internet]. New York: Trading Economics; 2025 Q1 [cited 2025 May 28]. Available from: https://tradingeconomics.com/turkey/gold-reserves

URL-8: ISO (International Organization for Standardization), ISO 11426:2021 – Jewellery — Determination of gold in gold jewellery alloys — Cupellation method (fire assay) [Internet]. Geneva: ISO; 2021 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.iso.org/standard/75771.html

URL-9: PJLA. Measurement Uncertainty and Traceability [Internet]. Michigan: Perry Johnson Laboratory Accreditation, Inc.; 2022 Jun 30 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.pjlabs.com/downloads/webinar_slides/6.30.2022_Measurement-Uncertainty.pdf

URL-10: Eurachem/CITAC. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – QUAM:2012.P1 [Internet]. 3rd ed. Reading (UK): Eurachem; 2012 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf

URL-11: International Organization for Standardization. ISO 21748:2017 – Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation [Internet]. Geneva: ISO; 2017 [cited 2025 May 28]. Available from: https://www.iso.org/standard/71623.html