

## YERLİ VE MİLLİ REFERANS MALZEME

Yurdaer BABUÇCUOĞLU \*, Gülsüm TURGUT \* ve Aydın Mert AKGÜN \*

### GİRİŞ

Referans malzeme (RM), ürünlerin kalitesini test etmek ve izlenebilirliğini kontrol etmek için kullanılan, kararlı ve yeterince homojen olan malzemedir.

Referans malzemelerin homojenitesi, kararlılığı, atanmış konsantrasyon değeri, yeterlilik testi çevriminde belirlenmiş ve garanti altına alınmış olduğu için, laboratuvarlar tarafından kullanımı son derece güvenlidir. Her gün, tüm dünyadan binlerce laboratuvar, farklı yapılar da örnekler üzerinde, farklı metotlarla pek çok analizler yapıp müşterilerine sonuçları sunmaktadır. Bu laboratuvarların ortak amacı, en hızlı analizi en güvenilir sonuçlarla sunabilmektir. Dolayısıyla kalite kontrolleri, tüm dünyada bir ihtiyaç olmaktan öteye geçip artık bir zorunluluk haline getirilmiştir.

Yirminci yüzyılın başlarından itibaren teknolojiye gelişmelerle beraber yaşanan teknik sorunların büyük çoğunluğunun kaynağı olarak kullanılan malzemeler ve bunların gösterdikleri performanslar görülmüştür.

İlk olarak, 1884 yılında kurulan Tarım Kimyagerleri Birliği (The Association of Official Agricultural Chemists: AOAC), tarımsal faaliyetlerde karşılaşılan sorunların çözümü için altı adet gübre örneği üzerinde laboratuvarlar arası ölçümler yapılarak oluşturulan standart yöntemin güvence altına alınmasını sağlanmış ve ilk referans malzemeleri kullanmışlardır (Flanagan, 1986).

Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD), 1901 yılında Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (National Institute of Standards and Technology: NIST) kurulmuş ve ilk sertifikalı referans malzemesi olarak killi kireçtaşını (Şekil 1) 1906 yılında çıkarmıştır.

DEPARTMENT OF COMMERCE											
Bureau of Standards											
Certificate of Analysis											
OF											
STANDARD SAMPLE No. 1											
ARGILLACEOUS LIMESTONE											
This limestone was prepared by the Committee of the American Chemical Society on Uniformity in Technical Analysis, which afterwards assigned it to the Bureau of Standards for custody and distribution. For a full discussion of the methods of analysis, consult Jour. Am. Chem. Soc., 28, 223 (1906).											
ANALYSES.											
ANALYSE.	LOCATION AT TIME OF ANALYSIS.	FeO,	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	SiO <sub>2</sub> ,	CaO,	MgO,	SO <sub>3</sub> ,	CO <sub>2</sub> ,	C,	TOTAL,	LOSS ON IGNITION.
U. S. Geological Survey	U. S. Geological Survey	18.11	0.22	5.78	6.18	1.52	6.04	37.08			37.08
Bureau of Standards	Bureau of Standards	18.16	0.21	5.62	6.18	1.58	5.94	37.02			37.02
Average		18.13	0.22	5.70	6.18	1.52	6.04	37.05			37.05
CONSTITUENT.	MgO,	CaO,	Na <sub>2</sub> O,	SiO <sub>2</sub> ,	FeO,	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	SO <sub>3</sub> ,	CO <sub>2</sub> ,	C,	TOTAL,	LOSS ON IGNITION.
W. P. Ellersland	1.55	1.17	0.30	0.16	1.48	0.24	0.015	30.59	0.45	308.23	32.24
S. B. Waters	1.01	1.12	0.30	0.15	1.53	0.25	0.019	30.77	0.83	300.16	32.36
Average	1.54	1.15	0.33	0.16	1.51	0.27	0.013	30.68	0.55	305.25	32.31
* Including 0.01 H <sub>2</sub> O.											
										S. W. STRATTON, Director.	
Washington, D. C.										March 1, 1906.	

Şekil 1- NIST tarafından yayınlanan ilk standart malzeme sertifikası (NIST web).

ISO tarafından tanımlanmış referans malzeme tanımlarını en basit şekilde ayıran temel yaklaşım; kalite kontrol için yapılan çalışmada referans malzeme yeterli iken, kullanılan yöntemlerin validasyonu için sertifikalandırılmış bir referans malzeme gerekmektedir.

Demiryollarında yaşanan kazaların çözümü amacıyla Amerikan Dökümhaneleri Birliği, 1905 yılında NIST'e başvurmuştur. Başvuru üzerine, kullanılan rayların uygun alaşımlar olup olmadığının tespitine dönük çalışmalar yapılmış, doğru alaşımlar ve bu alaşımların tespiti için doğru ve kabul edilebilir analizler geliştirilmiştir. Bu çalışmalar sırasında üretilen malzemelerde ticari olarak standartlaştırılmış ürünler olarak kullanıma sunulmuştur (Rasberry, 2002) (Şekil 2).



Şekil 2- NIST tarafından üretilen ilk standart malzemelerden demiryolu çalışmalarına yönelik üretilen malzemeler (NIST web).

\* Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Ankara.

## TANIMLAR VE KILAVUZLAR

Tarihsel süreçte görüldüğü üzere bir ölçüm sürecinde amaçlanan kullanıma uyacak şekilde oluşturulmuş, bir veya daha fazla belirtilen özelliğe göre yeterince homojen ve kararlı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Uluslararası geçerlilikte Kılavuz yayınlayan Uluslararası Standartlar Kurumu (International Organization for Standardization: ISO) , iki malzeme sınıfını şöyle tanımlamaktadır (ISO Guide 30-31-33-34-35):

- Referans malzemeleri (RM); özellik değerleri yeterince homojen olan ve bir cihazın kalibrasyonu, bir ölçüm yönteminin değerlendirilmesinde kullanılmak üzere tanımlanmış malzemelerdir.
- Sertifikalı referans malzemeleri (CRM); ISO 35'e uygun olarak tanımlanmış ve ISO 31'de belirtilen bilgileri içeren bir Analiz Sertifikası'na sahip RM olarak tanımlanmış malzemelerdir.

## JEOLOJİDE REFERANS MALZEME

Referans Malzemeler konusunda, farklı disiplinler için kullanılan RM'ler daha çok ABD'de yetkili bir sertifikalandırma kuruluşu olan NIST tarafından üretilirken, jeolojik araştırmalar için kullanılan RM'leri esas olarak Amerika Jeoloji Araştırmaları Bürosu (USGS) sağlamaktadır.

Jeolojik bilimler için, USGS, ANRT (Fransa Ulusal Araştırma ve Teknoloji Kurumu / Association Nationale de la Recherche Technique), BRGM (Fransa Jeolojik Araştırmalar Kurumu / French Geological Survey) ve diğer ulusal jeolojik araştırmalar tarafından üretilen RM'ler, NIST gibi ulusal metroloji laboratuvarları tarafından üretilenlerden çok daha anlamlı kabul edilebilir. Zira dikkat edilmesi gereken temel husus incelenen malzemenin kendisi ile benzer özellikler taşıyan malzemeler ile karşılaştırılması üzerinden değerlendirme yapılması gerekliliğidir.

Referans malzemelerin temel önemi, kimin ürettiğine bakılmaksızın, kullanımlarındadır.

Jeoloji çalışmalarına bağlı olarak analizcilerin birçok enstrümental yöntemin

kalibrasyonunda kullanmaları için, 1950'lerde USGS tarafından G-1 ve W-1 (Fairbairn vd., 1951, Stevens vd., 1960) olarak tanımlanan RM'ler üretilmiştir.

Jeolojik amaçlar için üretilen referans malzemelerde görünen 2 temel sorun vardır. Bunlardan ilki, jeoloji alanında kullanılan analiz yöntemlerin değişik laboratuvarlar arasında standartlaştırılmamış olması ve özellikle matris eşleşmeli RM'lerin mevcudiyetinde eksikliklerin olması, ayrıca ISO ASTM gibi uluslararası ve/veya TSE gibi ulusal standart kuruluşlarının tarif ettiği uygulamaların belli yapılar üzerinden oluşturulması sorun yaratmaktadır. Bu yüzden jeokimyasal analizler yapan laboratuvarlar, geniş bir laboratuvarlar arası karşılaştırılabilirliği (LAK) sağlamak için RM'lerin kullanımını artırarak geliştirmelidirler.

Çok fazla sayıda jeolojik yapı içerisinde, öncelikle temsili olarak kabul edilenlerin RM'lerinin geliştirmesi ve referans değerleri ile belirsizliklerinin uluslararası geçerliliği olacak şekilde sertifikalandırılması gerekmektedir.

Jeolojik amaçlar için üretilen referans malzemelerde görünen bir başka sorun ise önemli sayıda RM'nin kullanımı boyunca referans değerlerin sabit kalmamasıdır. Zira üretilen malzemenin kaynağında yaşanabilecek çevresel etkiler yeni üretilen her malzemenin tekrar istatistiksel süreçlerden geçerek ayrıca sertifikalandırılması gerekmektedir.

## MTA'DA REFERANS MALZEME

Dünyada; NIST (ABD), JRC (Avrupa), NRC (Kanada), NMIA (Avustralya) ve Çin gibi ülkelerde üretilen ve pazara sunulan referans malzemelerin yurt dışından temin edildikleri ve 50 g'lık sediman, kayaç veya toprak yapısına sahip referans malzemelerin 100-500 \$ fiyatlara sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda Kurumumuza yüksek bir maliyet getirmektedir.

Bu nedenle YERLİ ve MİLLİ anlayışıyla referans malzemelerin laboratuvarlarımız bünyesinde üretilmesinin sağlanması kapsamında çalışmalar başlatılmıştır.

Referans malzemelerin üretim çalışmaları literatür araştırmalarıyla başlamış olup ISO 34 ve 35 no.lu Rehberler, EA 4/14 no.lu Rehber ve TS EN ISO/IEC 17025 Standardı gibi uluslararası geçerliliği olan kaynaklar ışığında sürdürülmüştür.

İlgili sahalardan toplanan 10-15 kg civarında numuneler, numune hazırlama işlemlerinden sonra analiz edilmiştir. Karşılaştırılma amacıyla numuneler; akredite olmuş ve uluslararası faaliyet gösteren yurtdışı laboratuvarlarına (ACTLab, SGS, Bureau Veritas) gönderilerek analizleri yaptırılmıştır. Tüm sonuçlar istatistiksel yöntemlerle karşılaştırılmış ve sertifikalandırılmıştır.

- İlk olarak 2015 yılında kömür referans malzemesi üretimi Kömür Analizleri Birimi tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3- MTA tarafından üretilen Kömür Referans Numunesi ve sertifikası.

- 2016 yılında Eskişehir Sivrihisar bölgesinden temin edilen ve içeriğinde florit, barit, bastnasit, mika, demir ve mangan mineralleri gibi birçok minerali içeren kompleks bir cevher olan nadir toprak elementleri referans malzemesi üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4 – MTA tarafından üretilen Nadir Toprak Elementleri Referans Numunesi ve sertifikası.

- 2017-2018 döneminde ise 'Türkiye Genel Jeokimya Haritalarının Hazırlanması' projesi kapsamında Çorum bölgesinden temin edilen dere sedimanı referans malzemesi üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5 – MTA tarafından üretilen Dere Sedimanı Referans Numunesi ve sertifikası.

- Aynı şekilde 2017-2018 döneminde 'Biga Yarımadası ve Güneyi Polimetallik Maden Aramaları' projesi kapsamında Edremit bölgesinden alınan kayaç numunelerinden Altın (Au) başta olmak üzere iz elementler (bakır, kurşun, çinko vb.) için referans malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6 – MTA tarafından üretilen Altın Referans Numunesi ve sertifikası.

Tüm bu süreçlerin ardından üretimi tamamlanan referans malzemelerin laboratuvarlarımızda kontrollü kullanım ve saklama süreci başlatılmıştır.

Böylece Genel Müdürlüğümüz, MAT Dairesi Başkanlığı, Analiz Laboratuvarları Koordinatörlüğü'ne bağlı laboratuvarlarımız kendi referans malzemelerini üreterek, Referans Malzeme üretebilen ülkemizin ve dünyanın önde gelen araştırma kurumları arasında yerini almıştır.

## DEĞİNİLEN BELGELER

Fairbairn H.W., Schlecht W.G., Stevens R.E., Dennen W.H., Ahrens L.H., Chayes F. 1951. A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. U.S. Geological Survey Bulletin 980, 77, Washington (DC-USA).

- Flanagan, F.J. 1986. Reference samples in geology and geochemistry. U.S. Geological Survey Bulletin 1582, 70, Alexandria (VA-USA)
- ISO Guide 30.2015. Reference materials -- Selected terms and definitions
- ISO Guide 31.2015. Reference materials -- Contents of certificates, labels and accompanying documentation
- ISO Guide 33.2015. Reference materials -- Good practice in using reference materials
- ISO Guide 34.2009. General requirements for the competence of reference material producers
- ISO Guide 35.2006. Reference materials -- General and statistical principles for certification
- NIST, <https://www.nist.gov/node/774461> 19.09.2018 tarihinde NIST web sayfasından alınan veriler.
- Rasberry, S.D. 2002. Standard Reference Materials - The First Century, NIST Special Publication: 260-150, Gaithersburg (MD-USA)
- Stevens R.E., Niles W.E., Chodos A.A., Filby R.H., Leininger R.K., Ahrens L.H., Fleischer M., Flanagan F.J. 1960. Second report on a cooperative investigation of the composition of two silicate rocks. U.S. Geological Survey Bulletin 1113, 126, Washington (DC-USA)