

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**BACA GAZI ÖRNEKLEMESİNDE BTEX VOC
GRUPLARININ ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİNİN
HESAPLANMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Hayri Cihan SIDAL

Danışman

Doç. Dr. Andaç AKDEMİR

**SAMSUN
2023**

TEZ KABUL VE ONAYI

Hayri Cihan SIDAL tarafından, **Doç. Dr. Andaç AKDEMİR** danışmanlığında hazırlanan **BACA GAZI ÖRNEKLEMESİNDE BTEX VOC GRUPLARININ ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİNİN HESAPLANMASI** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 6.7.2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Gülfem BAKAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye (Danışman)	Doç. Dr. Andaç AKDEMİR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Dönem Projesi tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

18 /06 / 2023
H. Cihan SIDAL

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: BACA GAZI ÖRNEKLEMESİNDE BTEX VOC GRUPLARININ
ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİNİN HESAPLANMASI

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 17.06.2023 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 12

Tek kaynak oranı : % 2 çıkmıştır.

17.06.2023
Doç. Dr. Andaç AKDEMİR

ÖZET

BACA GAZI ÖRNEKLEMESİNDE BTEX VOC GRUPLARININ ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİNİN HESAPLANMASI

Hayri Cihan SIDAL
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Haziran/2023
Danışman: Doç.Dr.Andaç AKDEMİR

Baca gazında VOC gruplarından olan BTEX parametrelerinin ölçümünde düşük belirsizlikleri sağlamak için uygulamada ön işlem için aktif karbon ve çözücü desorpsiyonundan sonra GC-MS ile BTEX parametreleri analiz edilmektedir.

Bu çalışmada, belirsizlik bütçesi için ISO GUM metodu kullanılmıştır. ISO GUM metodunda tahmini girdi belirsizlikleri A Tipi ve B tipi hatalar şeklinde hesaplanmıştır. A tipi hata belirsizliklerinde Tekrarlanabilirlik, Ara Kesinlik ve Geri Kazanım çalışmaları yapılmıştır. B tipi hata belirsizliklerinde ise örnekleme sisteminden (cihazdan) gelen, VOC Mix standardından gelen, İnternal (iç) standardından gelen, Mikropipet, Sıcaklık etkisinden gelen, methanol ve karbondisülfür kullanımından gelen ölçüm belirsizlikleri dikkate alınmıştır.

Çalışma sonunda; benzen için belirsizlik bileşenleri sırasıyla % 24 ara kesinlik, % 23 kalibrasyon, % 23 örnekleme, % 11 tekrarlanabilirlik, % 8 mix standart, % 7 geri kazanım ve % 4 diğer olarak belirlenmiştir. Toluen için belirsizlik bileşenleri sırasıyla % 23 örnekleme, % 23 ara kesinlik, % 21 kalibrasyon, % 10 tekrarlanabilirlik, % 8 mix standart, % 11 geri kazanım ve % 4 diğer olarak belirlenmiştir. Etil benzen için belirsizlik bileşenleri sırasıyla % 25 örnekleme, % 23 ara kesinlik, % 23 kalibrasyon, % 9 tekrarlanabilirlik, % 9 mix standart, % 7 geri kazanım ve % 4 diğer olarak belirlenmiştir. m-p-ksilen için belirsizlik bileşenleri sırasıyla % 25 örnekleme, % 22 kalibrasyon, % 23 ara kesinlik, % 9 mix standart, % 9 tekrarlanabilirlik, % 8 geri kazanım ve % 4 diğer olarak belirlenmiştir. o-ksilen için belirsizlik bileşenleri sırasıyla % 25 örnekleme, % 24 kalibrasyon, % 23 ara kesinlik, % 8 mix standart, % 8 tekrarlanabilirlik, % 8 geri kazanım ve % 4 diğer olarak belirlenmiştir.

Uçucu organik bileşik (VOC) Gruplarından olan BTEX parametresine ait belirsizlik bileşenleri için yapılan çalışmalar neticesinde $k=2$ % 95 güven aralığında 10.00 ppm konsantrasyon için Benzen parametresinde ± 3.046 , Toluende ± 2.955 , Etilbenzende ± 2.831 ve m,p-Ksilende ± 2.823 , o-Ksilende ± 2.873 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Baca Gazı, GC-MS, VOC, BTEX , Ölçüm Belirsizliği.

ABSTRACT

CALCULATION OF THE MEASUREMENT UNCERTAINTY OF BTEX VOC GROUPS IN STACK GAS SAMPLING

Hayri Cihan SIDAL
Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering
Master, June/2023
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Andaç AKDEMİR

To ensure low uncertainty in the measurements of BTEX parameters, which are one of the VOC groups in stack gas, BTEX parameters are analyzed by GC-MS after the pretreatment of activated carbon and solvent desorption in practice.

In this study, the ISO GUM method was used for uncertainty budget. Estimated budget were calculated as Type A and B errors. Repeatability, Intermediate Precision and Recovery studies were performed on Type A error results. In type B error, the measurement results from use of methanol and carbon disulfid, from the VOC Mix standard, from internal standard, from the micropipette, from the effect of temperature are taken in to account.

At the end of study, the uncertainty components for benzene were determined as 24% intermediate precision, 23% calibration, 23% sampling, 11% repeatability, 8% mixed standard, 7% recovery and 4% others, respectively. The uncertainty components for toluene were determined as 23% sampling, 23% intermediate precision, 21% calibration, 10% repeatability, 8% mixed standard, 11% recovery and 4% others, respectively. The uncertainty components for ethyl benzene were determined as 25% sampling, 23% intermediate precision 23% calibration, 9% repeatability, 9% mixed standard, 7% recovery and 4% others, respectively. The uncertainty components for m-p xylene were determined as 25% sampling, 22% calibration, 23% intermediate precision, 9% mix standard, 9% repeatability, 8% recovery and 4% others, respectively. The uncertainty components for o-xylene were determined as 25% sampling, 24% calibration, 23% intermediate precision, 8% mix standard, 8% repeatability, 8% recovery and 4% others, respectively.

As a result of studies conducted for the uncertainty components of the BTEX parameter, which are volatile organic compound (VOC) groups, the $k=2$ 95% confidence range was calculated as ± 3.046 in the Benzene parameter, ± 2.955 in Toluene, ± 2.831 in Ethylbenzene and m, ± 2.823 in p-Xylene, ± 2.873 in o-Xylene for 10.00 ppm concentration.

Keywords: Stack gas, GC-MS, VOC, BTEX , Uncertainly measurement.

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Öncelikle meslek hayatımda benim için bir işyerinden daha çok okul olarak var olan GT Global Teknik Kontrol Kalite Denetim ve İş Güvenliği Hiz. Tic. Ltd. Şti. şirketine, Şirket nezdinde tüm yönetici ve hak sahiplerine kişisel gelişimime yaptıkları katkılardan dolayı teşekkürü borç bilirim.

Yaptığım tüm çalışmalarda bana yol gösteren, aydınlatıcı fikirlerinden çok fazla yararlandığım değerli danışman hocam Doç. Dr. Andaç AKDEMİR'e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında desteklerini bir an olsun eksik etmeyen sevgili eşim Müge Sıdal, canım oğlum Halit Doruk SIDAL ve canım kızım Mavi Masal SIDAL'a bana kattıkları motivasyon nedeniyle çok teşekkür ederim.

H. Cihan SIDAL

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI.....	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLOLAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. ARAŞTIRMANIN KURAMSAL TEMELLERİ.....	4
2.1. Hava Kirliliğine Giriş.....	4
2.2. Uçucu Organik Bileşikler (VOC).....	6
2.3. Uçucu Organik Bileşiklerde Örnek Alma ve Ölçüm.....	10
2.4. Metot Doğrulama (Verifikasyonu) ve Geçerli Kılma (Validasyonu).....	13
2.4.1. Kesinlik.....	14
2.4.2. Tekrarlanabilirlik.....	15
2.4.3. Ara kesinlik (Laboratuvar İçi Tekrar Üretilirlik).....	16
2.4.4. Tekrar Üretilirlik (Uyarlık).....	16
2.4.5. Gerçeklik.....	16
2.4.5.1. Bias (Sapma).....	16
2.4.5.2. Geri Kazanım.....	17
2.4.6. Algılama Sınırı (LOD).....	17
2.4.7. Tayin Sınırı (LOQ).....	18
2.4.8. Seçicilik.....	18
2.4.9. Doğrusallık.....	18
2.4.10. Sağlamlık.....	20
2.4.11. Çalışma Aralığı.....	20
2.5. Ölçüm Belirsizliği ve Hesaplamaları.....	22
2.5.1. Ölçüm Belirsizliği Yaklaşımları.....	23
2.5.1.1. Aşağıdan Yukarı;.....	23
2.5.1.2. Amaca Uygunluk;.....	23
2.5.1.3. Yukarıdan Aşağıya;.....	23
2.5.1.4. Validasyon Temelli;.....	23
2.5.1.5. Sağlamlık Temelli;.....	23
2.5.2. Ölçüm Belirsizliği İle İlgili Literatür Araştırması.....	23
3. MATERYAL VE METOT.....	25
4. BULGULAR.....	27
4.1. Belirsizlik Bileşenleri.....	27
4.1.1. Örnekleme Cihazından Gelen Belirsizlik.....	27
4.1.2. VOC Mix Standardından Gelen Belirsizlik.....	28
4.1.3. İnternal (İç) Standardından Gelen Belirsizlik.....	29
4.1.4. Mikropipet ve Laboratuvar Sıcaklık Değişiminden Gelen Belirsizlik.....	30
4.1.5. Kimyasalların Atom Ağırlığından ve Saflığından Gelen Belirsizlik.....	30
4.1.6. Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik.....	32
4.1.6.1. Benzen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik.....	32
4.1.6.2. Toluen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik.....	33
4.1.6.3. Etilbenzen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik.....	35
4.1.6.4. m,p-Ksilen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik.....	36
4.1.6.5. o-Ksilen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik.....	38

4.1.7. Geri Kazanımdan Gelen Belirsizlik	39
4.1.8. Deneysel Tekrarlanabilirlikten Gelen Belirsizlik.....	48
4.1.9. Deneysel Ara Kesinlikten Gelen Belirsizlik	51
4.2. Birleşik Standart Belirsizlik	57
4.3. Genişletilmiş Belirsizlik ve Raporlama	65
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	66
KAYNAKÇA.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	69



SİMGELER VE KISALTMALAR

ANOVA	: Varyans Analizi (Analysis of Variance)
BIMP	: Uluslar Arası Ağırlık ve Ölçüler Bürosu
BTEX	: Benzen,Toluen,Etilbenzen ve m,p,o Ksilen
CEN	: Avrupa Standardizasyon Komitesi (European Committee for Standardization)
CSB	: Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı
Dh	: Hidrolik Çap
SKHKKY	: Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
Xort	: Ortalama Değer
Xref	: Referans Değer
S	: Standard Sapma
Tkritik	: Tablo değeri
Thesap	: Hesap değeri
RSD	: Rölatif (Bağıl) Standard Sapma
RSD (%)	: Yüzde Rölatif (Bağıl) Standart Sapma
GC	: Gaz Kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
VOC	: Uçucu Organik Bileşik
SVOC	: Yarı Uçucu Organik Bileşikler
VVOC	: Çok Uçucu Organik Bileşikler
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
ppm	: Milyonda bir
TÜRKAK	: Türk Akreditasyon Kurumu
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
rSD	: Artık (Hata) Standart Sapma
%R	: Geri Kazanım Bağıl
Rort	: Geri Kazanım Ortalaması
SD	: Birleşik Standart Sapma
U(Rec)	: Geri Kazanım Kaynaklı Belirsizlik
UR	: Geri Kazanım Kaynaklı Birleşik Belirsizlik
Ut	: Tekrarlanabilirlik Birleşik Belirsizliği

Ua : Ara Kesinlik Birleşik Belirsizliği
Ub : Birleşik Standart Belirsizlik
Ug : Genişletilmiş Belirsizlik
LOQ : Tayin Limiti
LOD : Tespit(Algılama) Limiti



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hava Kirleticileri Sınıflandırma Özeti.....	5
Şekil 2.2. Lipofilik (a) ve Hidrofilik (b) VOC'ların Metabolizma Rotası (Speijers.1995).....	9
Şekil 2.3. VOC Örnekleme Yönetim Seçim Diyagramı (ÇSB, 2023)	10
Şekil 2.4. Örnekleme Prosedürünün Belirlenmesi İçin Karar Ağacı (13649,TSE CEN/TS,2015).....	11
Şekil 2.5. Metot Verifikasyonu İçin Performans Parametreleri (TÜRKAK, 2022).....	14
Şekil 2.6. Doğrusallık, Çalışma Aralığı, LOD ve LOQ Gösterimi (Konieczka ve Namiesnik, 2009).....	21
Şekil 3.1. Şekil Örnekleme Probu, Aparatları ve Cihazı.....	25
Şekil 3.2. Örnekleme Tüpleri.....	25
Şekil 3.3. GC-MS Cihazı	26
Şekil 3.4. GC-MS Odası	26
Şekil 4.1. Benzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	58
Şekil 4.2. Benzen İçin Birleşik Standart Belirsizlik.....	59
Şekil 4.3. Toluen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri	59
Şekil 4.4. Toluen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri	60
Şekil 4.5. Etilbenzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	61
Şekil 4.6. Etilbenzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	61
Şekil 4.7. m,p-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	62
Şekil 4.8. m,p-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	63
Şekil 4.9. o-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	64
Şekil 4.10. o-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	64

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Kirletici Organik Bileşiklerin Kaynama Noktaları (Koppman, 2007).....	6
Tablo 2.2. Detaylandırılmış Uçucu Organik Bileşik Sınıflandırması.....	7
Tablo 2.3. BTEX Grubu VOC'ların Özellikleri	8
Tablo 2.4. Baca Gazında VOC Ölçüm Yöntemleri.....	13
Tablo 2.5. Verifikasyon ve Validasyon Performans Parametreleri.....	21
Tablo 4.1. Örneklem Cihazından Gelen Birleşik Belirsizlik.....	27
Tablo 4.2. VOC Mix Standardından Gelen Birleşik Belirsizlik	28
Tablo 4.3. İnternal (İç) Standardından Gelen Bileşik Belirsizlik.....	29
Tablo 4.4. Mikropipet ve Laboratuvar Sıcaklığından Gelen Birleşik Belirsizlik	30
Tablo 4.5. Kimyasalların Atom Ağırlığı ve Saflığından Gelen Birleşik Belirsizlik	31
Tablo 4.6. Benzen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği	32
Tablo 4.7. Toluen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği.....	34
Tablo 4.8. Etilbenzen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği	35
Tablo 4.9. m,p-Ksilen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği	37
Tablo 4.10. o-Ksilen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği	38
Tablo 4.11. Benzen İçin Geri Kazanım Belirsizliği.....	40
Tablo 4.12. Toluen İçin Geri Kazanım Belirsizliği.....	42
Tablo 4.13. Etilbenzen Parametresi Geri Kazanım Hesaplamaları	44
Tablo 4.14. m,p-Ksilen Parametresi Geri Kazanım Hesaplamaları	45
Tablo 4.15. o-Ksilen Parametresi Geri Kazanım Hesaplamaları	47
Tablo 4.16. Benzen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları	48
Tablo 4.17. Toluen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları	49
Tablo 4.18. Etilbenzen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları.....	50
Tablo 4.19. m,p-Ksilen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları	51
Tablo 4.20. o-Ksilen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları	52
Tablo 4.21. Benzen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları	53
Tablo 4.22. Toluen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları	54
Tablo 4.23. Etilbenzen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları	55
Tablo 4.24. m,p-ksilen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları	56
Tablo 4.25. o-ksilen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları.....	57
Tablo 4.26. Benzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	58
Tablo 4.27. Toluen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri	59
Tablo 4.28. Etilbenzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	60
Tablo 4.29. m,p-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri.....	62
Tablo 4.30. o-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri	63
Tablo 4.31. BTEX İçin Genişletilmiş Belirsizlik Değerleri.....	65

Tablo 4.32. BTEX İçin Belirsizlik Raporlaması.....	65
--	----



1. GİRİŞ

Hava da tıpkı su ve toprak gibi kirlenebilen bir ortamdır. Bunlardan farklı olarak bir insan günlerce aç-susuz yaşayabileceği halde nefes almadan birkaç dakikadan fazla duramaz. Bu yüzden hava, içindeki tüm doğal bileşenleri ile yaşam için zorunlu en kutsal bir hakktır.

Hava kirliliği modern yaşamın bir sonucudur. Sıkışık düzende kurup, içinde kendimizi yaşamaya hapsettiğimiz kentlerde; ulaşım, ısınma /aydınlanma için gerekli enerji ve her geçen gün artıp çeşitlenen tüketim gereksinmemizi karşılamaya yönelik toplu üretimin gaz artıkları, havayı yoğun gaz ve toz kalıntılarıyla doldurmuştur (Müezzinoğlu, 1987).

Son yıllara kadar kirletici olarak sadece sularda bulunan parçalanabilir organik maddeleri ve bacalardan çıkan bazı yanma atığı gaz ve tozları tanınırken, günümüzde bazıları eser miktarlarda bile öldürücü olabilecek kadar zehirli veya kanser yapma özelliğindeki pek çok gaz, katı ve sıvı maddenin çevremizde var olabildiğinin bilinmekteydi. Çevre kirlenmesinin sorumluları arasında enerji çevriminden, taşıt araçlarından, tarım ve sanayiden atılan veya kaçan maddeler önemli yer tutmaktadır. Yakıtların yakılması ile hava; yakıt madenciliği ile hava, toprak ve sular kirletilmekte; arazi kullanım şekilleri çok uzun süreler için bozulmakta ve değişmektedir.

Organik karbon bileşiklerinin gaz ve buharlarıyla partikül formundaki katı ve sıvı damlacık halleri havada önemi her geçen gün daha çok anlaşılan ve tartışmaya açılan bir kirlenme türü oluşturur. Bu maddeler gerek doğrudan ekosisteme, insan sağlığına ve refahına olan olumsuz etkileri, gerekse atmosferdeki doğal süreçlerde şekil değiştirme veya diğer kirleticilerle girdikleri reaksiyonlar sonunda aldıkları yeni formlar dolayısıyla önemlidirler. Bu bakımdan atmosferdeki organik nitelikli karbonlu gaz ve tozları; doğrudan (birincil halde) etkili ve dolaylı (ikincil halde) etkili maddeler olarak iki grupta ele almak gerekir.

Organik maddelerin havaya girme yolları da doğal kaynaklı ve yapay kaynaklı olarak iki ana gruba ayrılır (Müezzinoğlu, 2009).

Son yıllarda endüstrileşmenin ve insan faaliyetlerinin artması ile çevrede çeşitli kirlilik oluşmakta ve atmosferde birçok zararlı madde girerek hava kirliliğine sebep olmaktadır.

Çağımızın en tehlikeli hastalıklarından olan kanserin oluşmasında çevresel faktörlerin etkisi bilinmekte olup, insanlar kirli havayı soluyarak toksik ve kanserojen maddelere maruz kalırlar. Endüstriyel atıklar, tarım ilaçları, atıklar, sigara dumanı ve sanayi kaynaklı baca gazları gibi zararlı maddelerden çevreye yayılan kimyasallar, hava su, toprak ve gıdalara karıştıklarından dolayı insan sağlığını tehdit eden önemli çevresel kirleticilerdendir. Bu kirleticilerin içinde bulunan kükürtdioksit, azot oksitler, uçucu organik bileşikler (VOC), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), pestisitler, insektisitler, metaller gibi birçok kirleticisi, insan sağlığı için oldukça tehlikelidir. Bu maddelerin çok az miktarlarının kontrol edilmesi oldukça önemlidir.

Uçucu Organik Bileşiklerin (VOC), birçok endüstri kolunda hammadde olarak kullanılan, oda sıcaklığında hava ile direk temas halinde aniden buharlaşan, fotokimyasal reaksiyon ile atmosferde hava kirliliğine neden olan alifatik ve aromatik yapıli hidrokarbonlardır.

Atmosferdeki en önemli Uçucu Organik Bileşikleri (VOC) kaynakları; endüstriyel prosesler sonucunda baca gazından atılan emisyonlar, çözücü kullanımı, petrol rafineleri, motorlu taşıtların egzoz emisyonları, akaryakıt depolama ve dolum tesisleri oluşturmaktadır. Çeşitli faaliyetler sonucu havaya karışan bu kirleticilerin insanlar tarafından solunması ile doğrudan maruziyet oluşurken; havadan toprak, suya geçerek bitki, hayvanlara ve diğer canlılara geçerek besin zincirine karışmaları ile dolaylı maruziyet oluşmaktadır. Vücuda giren kimyasalların birikimi ve emilimi sonucunda meydana gelen olumsuz sağlık etkileri hava kirliliğinin en önemli sonucudur.

Uçucu Organik Bileşikler (VOC)'den BTEX olarak adlandırılan benzen, toluen, etil benzen ve ksilen en fazla sağlık riski oluşturan türleri olup, şehir atmosferinde metan dışı Uçucu Organik Bileşikler (VOC)'in yaklaşık %60'ını oluşturmaktadır. Benzen, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından (Grup1) kanserojen olarak tanımlanmıştır. Bunun dışındaki diğer gazlar toksik etkiye sahiptir (Türkmen ve Elkaya, 2020).

Ülkemizde Uçucu Organik Bileşikler (VOC)'den BTEX olarak adlandırılan (Benzen, Toluene, Etil Benzen ve Ksilen) parametresine ait "Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği"nin de Benzen için; Tablo 1.3.1-3.Sınıf Kanserojen Madde olup 25 g/saat ve üzerindeki emisyon kütleli debileri için 5 mg/Nm³ sınır

değerleri belirlenmiştir. Aynı yönetmeliğinin 1.2.2-2.Sınıf Organik Maddeler kısmı Toluen, Ksilen, Etil benzen için; 2 kg/saat veya üzerindeki emisyon kütleli debileri için 100 mg/Nm³ sınır değerlerini belirlenmiştir. (ÇSB, 2009)

BTEX (Benzen, Toluen, Etil Benzen ve Ksilen) parametrelerinin örnekleme ve analiz işini yapacak olan Laboratuvarların “Çevre Ölçüm ve Analizleri Yeterlik Yönetmeliği” ne göre ölçüm, analiz ve raporlanması konusunda Türk Akreditasyon Kurumu’ndan (TÜRKAK) TS EN ISO/IEC 17025:2017 standardına uygun olarak akredite olması gereklidir. İşletmelerde örnekleme ve analizi yapılan BTEX (Benzen, Toluen, Etil Benzen ve Ksilen) ölçümlerinin Çevre Mevzuatı kapsamında raporlanabilmesi için laboratuvarların Çevre, Şehircilik ve İklim değişikliği Bakanlığında “Çevre Ölçüm ve Analiz Laboratuvarları Yeterlik Yönetmeliği” kapsamında “Yeterlik Belgesi” verilir. Ölçümler Emisyon – İmisyon Ölçümleri ve Raporlama Eğitim almış personel tarafından gerçekleştirilir.

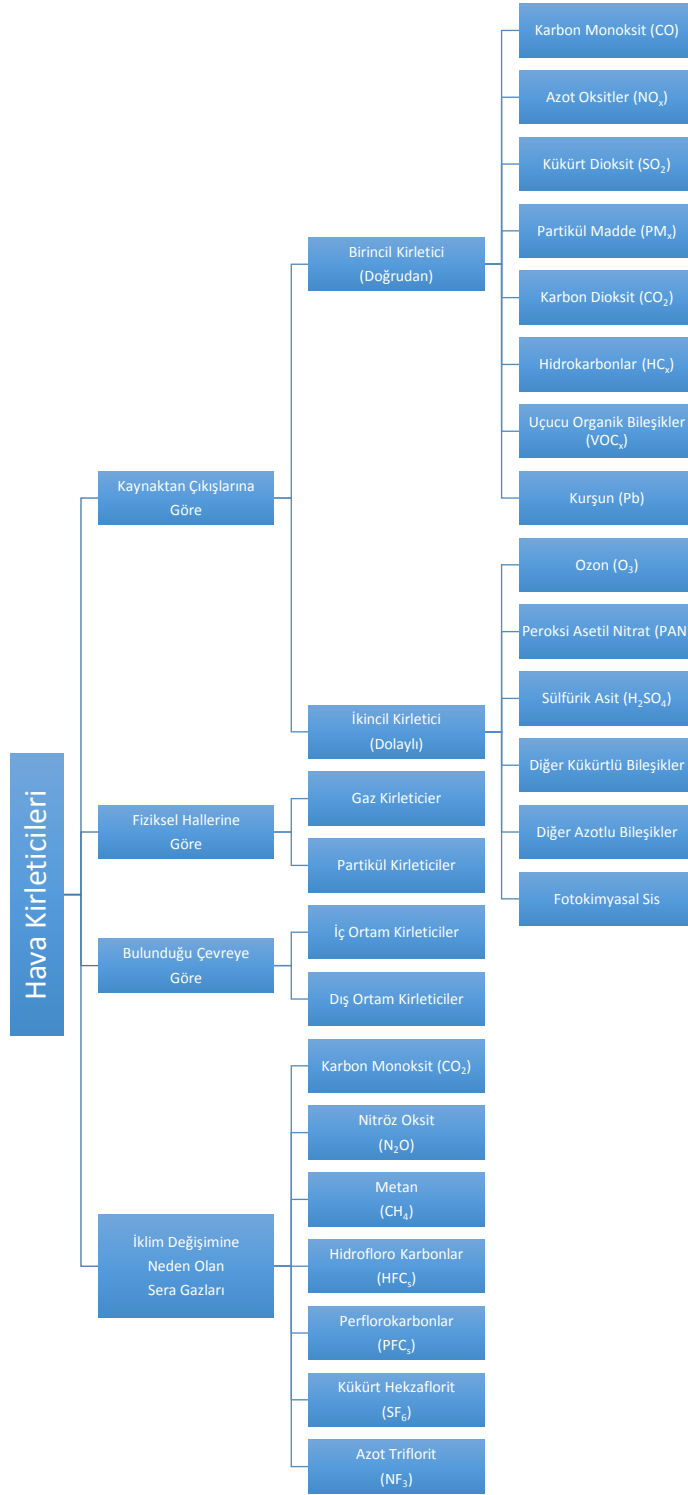
BTEX (Benzen, Toluen, Etil Benzen ve Ksilen) analiz ve raporlamasının yapılabilmesi için gereken şartlardan birisi de belirsizliklerin belirlenmesi ve hesaplanmasıdır. TÜRKAK tarafından akredite edilen laboratuvar ölçüm belirsizliğini değerlendirmelidir veya pratik tecrübenin anlaşılmasına dayalı bir tahminde bulunmalıdır. Bu belirsizlikler Metot Geçerli Kılınması ve Ölçüm Belirsizliği adı altında kayıt altına alınır. Akredite laboratuvarların her parametre için olmazsa olmaz koşulu verifikasyon/validasyon performans parametrelerini ve bunlara bağlı olarak ölçüm belirsizliklerini belirlemektir. Bu tez çalışması; ülkemizde sanayi kaynaklı VOC ölçümlerinde kullanılması gereken ölçüm belirsizliklerinin hesaplanması ile ilgilidir.

2. ARAŞTIRMANIN KURAMSAL TEMELLERİ

2.1. Hava Kirliliğine Giriş

Hava kirlenmesi atmosferde sakıncalı maddelerin bulunması olarak anlaşılr. Bu birikimin insan, hayvan ve bitkilerin sağılığını olumsuz etkileyebilecek, malzemeye zarar verebilecek ve doğal çevrenin görünümünü bozabilecek seviyelerde olması ve yeterince uzun sürmesi halinde "hava kirliliğı" denir. Kirli havaya yakın anlam taşıyan 'smog', 'asit yağışı' gibi kelimeler de günlük yaşamımızda sıkça kullanılmaktadır (Müezzinoğlu, 2009). Diğer bir tanıma göre ise; Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA) hava kirliliğini, insan sağılığını ve refahını etkileyen veya diğer tehlikeli çevresel etkiler meydana getiren kontaminantlar veya kirleticilerin varlığı olarak tanımlar (EPA, 2023). Bu tanımlı esas alarak EPA hava kirleticilerinin birincil ve ikincil standartlar şeklinde ikiye ayırır. Birincil standartlar; astımlılar, çocuklar ve yaşlılar gibi hassas popölasyonların sağılığının korunmasını içine alan hava kalite standardıdır. İkincil standartlar ise; görüş mesafesini azalması, hayvanlara, ekinlere, bitki örtüsüne ve binalara yönelik hasar etkisini içine alan kamu refahına yönelik hava kalite standartlarıdır (EPA, 2023).

Hava kirleticileri kaynak noktaları, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından farklı sınıflandırma türlerine göre ele alınırlar. Şekil 2.1.'de hava kirleticilerinin sınıflandırma özeti verilmiştir. Kirletici kaynakları gruplarına göre; noktasal, alansal ve çizgisel olmak üzere genel bir sınıflandırmaya tabi tutulurlar. Bu sınıflandırmada en yoğun kirletici grubunu noktasal kaynak sınıfına giren enerji üretim tesisleri ve endüstriyel kuruluşlar oluşturmaktadır.



Şekil 2.1. Hava Kirleticileri Sınıflandırma Özeti

2.2. Uçucu Organik Bileşikler (VOC)

Uçucu organik bileşikler; atmosferik fotokimyasal reaksiyonlara ihmal edilebilecek düzeyde katılan karbon monoksit, karbon dioksit, karbonik asit, metalik karbürler veya karbonatlar ve amonyum karbonat haricindeki organik karbon bileşikleri anlamına gelir (EPA, 2023). VOC bir hidrokarbon sınıfı olmak üzere hidrojen ve karbonlardan oluşur. Organğin anlamı karbon ve hidrojenden oluşmasıdır. Metan kimyasal olarak etkileşimde olmayan ve sağlık etkisi bulunmayan bir uçucu organik bileşiktir. Son yıllarda diğer organik bileşikler (C ve H hariç) içeren bileşikler ortaya çıkmıştır (klorlu solventler, alkoller, formaldehit gibi). Daha ağır olan poli aromatik hidrokarbonlar (PAH) uçucu sınıfına sokulması halen tartışılan bir konudur. Dünya sağlık örgütü iç ortam için VOC'ları üç gruba ayırır. Bunlar; uçucu organik bileşikler (VOC), yarı uçucu organik bileşikler (SVOC) ve çok uçucu organik bileşikler (VVOC) olarak ele alınmaktadır. Bu VOC'ların kaynama noktalarına göre sınıflandırması Tablo 2.1.'de verilmiştir (Koppman, 2007). Aynı zamanda daha detaylı VOC sınıflaması Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kirletici Organik Bileşiklerin Kaynama Noktaları (Koppman, 2007)

Grup	Kaynama Noktası (°C)
VVOC-Çok Uçucu Organik Bileşikler	< 0'dan 50-100
VOC-Uçucu Organik Bileşikler	50-100 'den 240-260
SVOC-Yarı Uçucu Organik Bileşikler	240-260'dan 380-400
Partikül Madde ile İlişkili Organik Bileşikler	>380

Tablo 2.2. Detaylandırılmış Uçucu Organik Bileşik Sınıflandırması

Organik Bileşik	Grup Adı	Örnek
VVOC	Çok Uçucu Organik Bileşikler	Propan, Bütan, Metil Klorit
SVOC	Yarı Uçucu Organik Bileşikler	DDT, PCB, PBB
RVOC	Reaktif Uçucu Organik Bileşikler	Aseton, Toluen, Ksilen
NMVOC	Metan Dışı Uçucu Organik Bileşikler	Formaldehit, Toluen, Aseton, Etanol,
BVOC	Biyojenik Uçucu Organik Bileşikler	Terpen, İzoprenoit,
OVOC	Oksijenli Uçucu Organik Bileşikler	Metanol, Etanol, Asetaldehit
HVOC	Halojenli Uçucu Organik Bileşikler	CFC, Kloroform, TCE
AVOC	Aromatik Uçucu Organik Bileşikler	Benzen, Ksilen, Fenol, Etilbenzen
TVOC	Toksik Uçucu Organik Bileşikler	BTEX

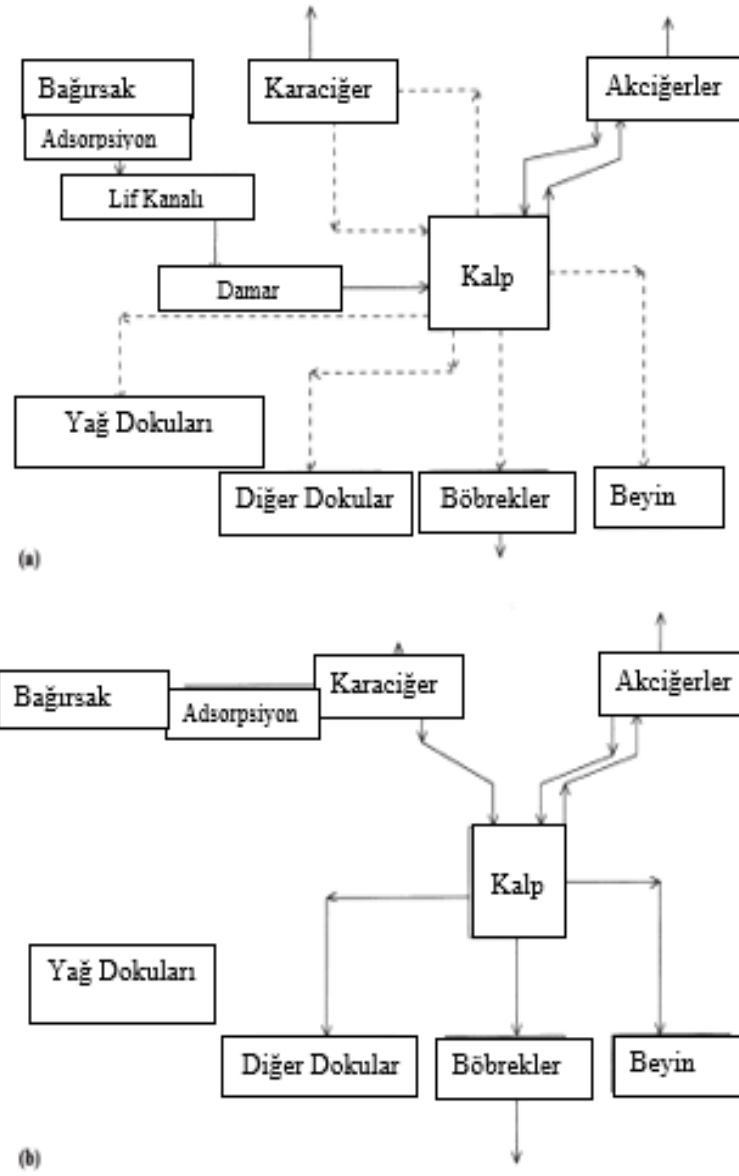
En yaygın gözlenen Uçucu Organik Bileşik gruplarından olan BTEX olarak isimlendirilen benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen olup, şehir atmosferinde metan dışı Uçucu Organik Bileşik (VOCs)'lerin yaklaşık %60'ını oluşturmaktadır. Bu bileşiklerin içinde seviyesi yüksek olduğunda insan üzerinde kanserojen olarak kabul edildiği için önem arz eden bileşik benzendir. BTEX tek bir kimyasal değil bir grup kimyasaldır ve bu kimyasallar Benzen, Toluen Etilbenzen ve Ksilenler'dir. BTEX, esas olarak benzin gibi petrol ürünlerinde bulunan doğal olarak oluşan kimyasallardan oluşur. Rafineriler, benzin için buhar basıncını ve oktan standartlarını karşılamak için bu kimyasal bileşiklerin miktarını değiştireceklerdir. Benzin dışında BTEX, her gün kullandığımız yaygın ev ürünlerinin çoğunda bulunabilir. BTEX, benzin gibi petrol hidrokarbonlarının içinde bulunan benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen (o-ksilen, p-ksilen ve m-ksilen) bileşiklerini tanımlayan ve bu bileşiklerin baş harfleri ile adlandırılan bir uçucu organik grubudur (Dinçer vd., 2017). BTEX grubunun kimyasal özellikler Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. BTEX Grubu VOC'ların Özellikleri

Bileşik	Benzen	Toluen	Etilbenzen	o-Ksilen	m-Ksilen	p-Ksilen
Cas No ¹	71-43-2	108-88-3	100-41-4	95-47-6	108-38-3	106-42-3
Molekül Formülü ¹	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Yapısı ¹						
Molekül Ağırlığı (g/mol) ¹	78.11	92.14	106.16	106.16	106.16	106.16
Yoğunluk (g/mL) ¹	0.88	0.87	0.87	0.88	0.864	0.86
Kaynama Noktası (°C) ¹	80	111	136	144	139	138
Atmosferde Kalma Süresi (OH Radikaline Göre) ²	14 gün	2 gün	1.6 gün	20.3 saat	11.8 saat	19.4 saat
Fotokimyasal Oksijen Oluşturma Potansiyeli (POCP) ³	13	41	35	41	78	63
Algılanma Sınırı (ppm) ³	60	8	2	0.08-3.7		
Kaynakları	Doğal yakıt yataklarında	Ham petrol	Kömür katranı Ham petrol	Benzin	Kömür katranı Ham petrol	Kömür katranı Ham petrol
Bulunduğu Ürünler ³	Sentetik Kauçuk Plastik Böcek Öldürücü Boya Reçine Yapıştırıcı Mobilya Mum Detarjan Kozmetik Ürünleri	Boyalar Kaplama Sakız Yağlar Reçineler	Boyalar Mürekkepler Böcek İlaçları Plastikler	Baskı Malzemesi Kauçuk Derilerde	Boya,Elyaf ve Kauçuk Endüstrisi	Kablo,Tekstil Sanayi,Optik Amaçlı Reçineler, Yapıştırıcılar
Etkileri	Kanserojenik (Lösemi)	Kanser Riski Yok	Olası Kanserojenik	Kanser Riski Belirsiz		

1:Wade & Simek.2022 ; 2:Ragothaman & Anderson.2017; 3:Hester & Harrison.1995

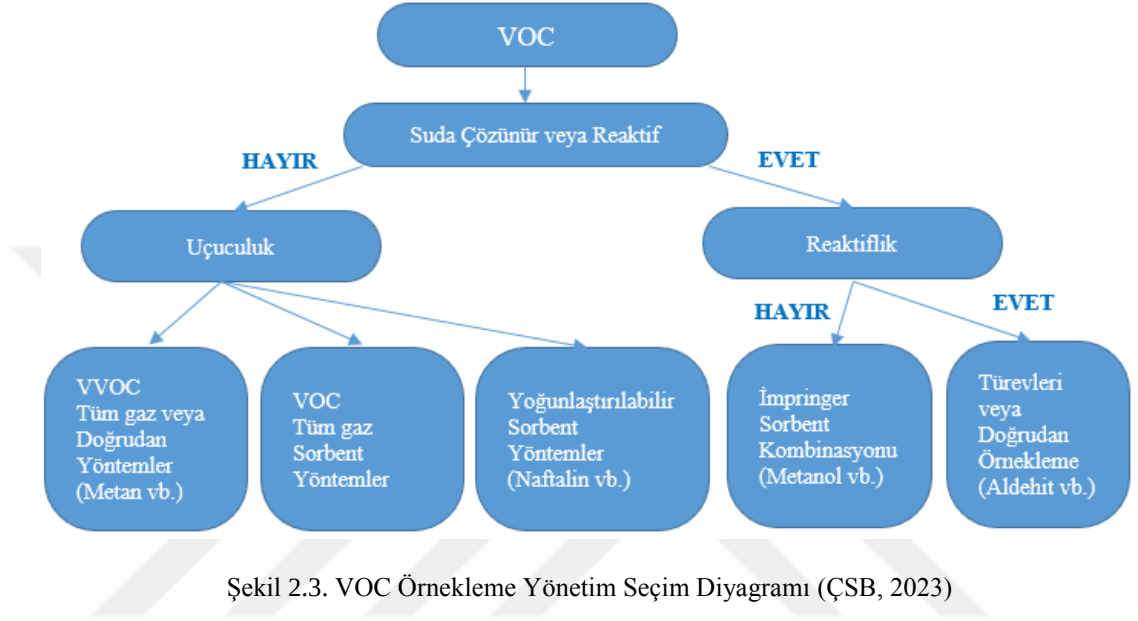
Başta kanser olmak üzere solunum sisteminde hasara neden olan uçucu organik bileşiklerin Şekil 2.2.'de insan vücudunda metabolik rotası özetlenmiştir. Şekil 2.2.a'da lipofilik ve Şekil 2.2.b'de hidrofilik VOC'ların metabolik rotası verilmiştir.

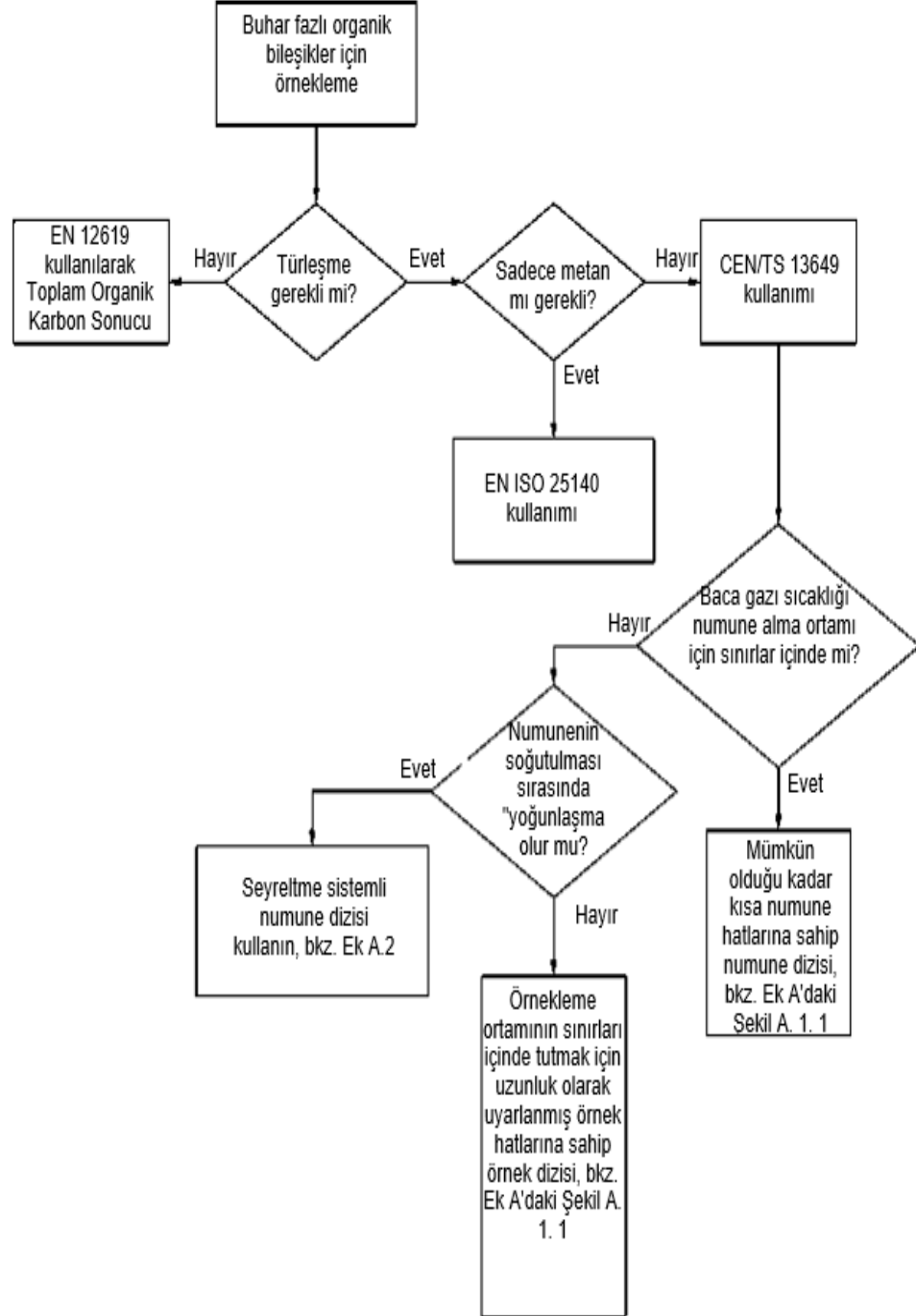


Şekil 2.2. Lipofilik (a) ve Hidrofilik (b) VOC'ların Metabolizma Rotası (Speijers.1995)

2.3. Uçucu Organik Bileşiklerde Örnek Alma ve Ölçüm

VOC ölçümlerinde ilk olarak bileşiklerin fiziksel ve kimyasal davranışlarına uygun olarak hangi örneklem metodunun seçileceğine karar vermektir. Şekil 2.3.'de örnekleme yönetimi seçim diyagramı ve Şekil 2.4.'de yöntem karar ağacı verilmiştir.





Şekil 2.4. Örnekleme Prosedürünün Belirlenmesi İçin Karar Ağacı (13649,TSE CEN/TS,2015)

Örnekleme stratejisi ile ilgili TSE CEN TS 13639 standardı EN 15259 standardına atıf da bulunmaktadır. Ölçme bölümü, ölçme düzleminde kirleticilerin hacimsel akışının ve kütle derişimlerinin belirlenmesi için temsili emisyon numunelerinin alınabilmesine izin vermelidir ve homojen akış şartlarının ve derişimlerinin beklendiği atık gaz kanalının (baca vb.) bir bölümünde konumlandırılmalıdır. Akış yönünde bir değişim oluşturabilecek herhangi bir bozucu

etkiden (örneğin, bozucu etki, dirsekler, fanlar veya kısmen kapalı ayarlı kapak nedeniyle olabilir) uzak olacak kadar aşağıda ve yukarıda, numune alma düzleminin düz kanalın en az beş hidrolik çapı (d_h) kadar yukarısındaki ve iki hidrolik çapı (d_h) kadar aşağısındaki bir kanalın bir bölümünde (bir bacanın tepesinden beş hidrolik çap (d_h)) ve sabit şekilli ve kesit alanlı bir bölümündedir. Ölçme düzlemindeki gaz akımı; gaz akış açısı kanal eksenine göre 15° 'den az olması, negatif akış olması, kullanılan akış hızı ölçme yöntemine dayanan en düşük hız (diferansiyel basıncı 5 Pa'dan büyük Pitot tüpler için) olmalı ve en yüksek yerel gaz hızının en düşük yerel gaz hızına oranı 3:1'den az olmalı gereklerini karşıladığını göstermelidir. Belirtilen bu gerekler genellikle, ölçme düzleminin düz kanalı en az beş hidrolik çapı kadar yukarısındaki ve iki hidrolik çapı kadar aşağısındaki (bir bacanın tepesinden beş hidrolik çap uzaklıktaki) kanalın bölümlerinde yerine getirilir. Bu nedenle, numune alma yerlerinin uygun bir şekilde tasarlanması önemle tavsiye edilir. Hidrolik çap, yatay veya dikey dairesel ve dikdörtgen akış kanalları ölçme bölümleri için hesaplanır. Hidrolik çap (d_h), alanın (A) dört katının ölçme düzleminin çevre uzunluğuna, (P) bölümü olarak hesaplanır (TS EN 15259, 2012).

$$d_h = \frac{4 \times A}{P} \quad (2.1)$$

Baca Gazında VOC örnekleme TSE CEN TS 13639 standardında örnekleme sistemi, gaz halindeki atık maddelerin bileşenlerine kimyasal ve fiziksel olarak inert olan malzemeden yapılmalıdır. Cam, PTFE ve polipropilen florür veya düşünülen sıcaklıkta numune gazında bulunan bileşiklerle absorbe etmediği veya bunlarla reaksiyona girmediğini gösterilen herhangi bir başka malzeme uygundur. VOC Örneklemesinde adsorban olarak aktif karbon ile doldurulmuş sorbent tüp aşağıdaki özelliklere sahip olacaktır. Aktif karbon tüpünün önünde bir cam yünü tıkaç ile 100 mg aktif karbon içeren bir ana adsorban tabaka ve ön katmandan ayrılmış 50 mg aktif karbon içeren atılımı tespit etmek için bir güvenlik adsorban katmanı olacaktır. VOC örnekleme için kullanılan pompa için aralık 0.1 lt/dk ile 0.5 lt/dk aralığında olmalıdır.

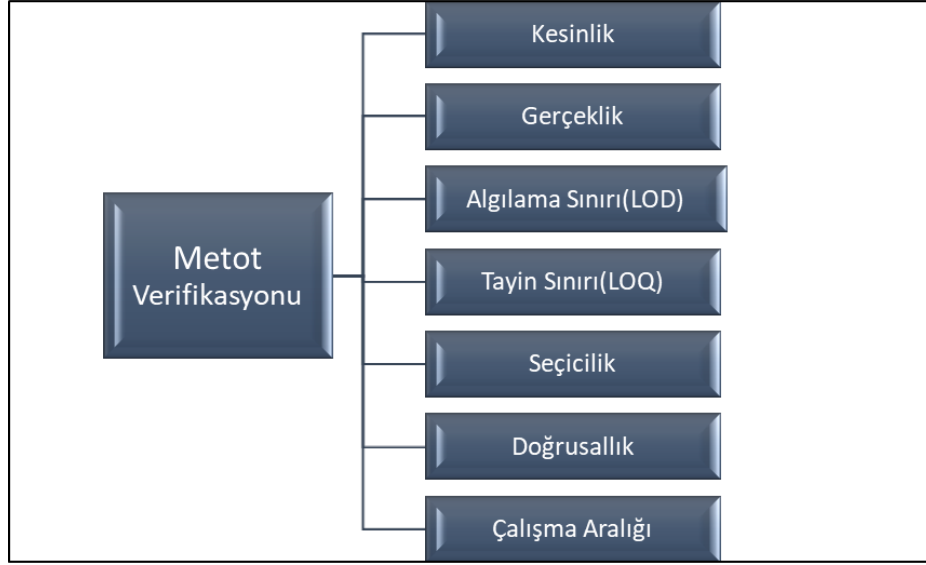
Örnekleme işlemini genel olarak aktif karbon tüpleri kullanarak yapılır ayrıca, su veya çözücü konsantrasyonu yoğunlaşma riskine neden olacak kadar yüksek olduğunda bir seyreltme numune alma sisteminin kullanılmasını gerektirir. Temiz kuru hava veya azot uygun seyreltme gazlarıdır.

Tablo 2.4. Baca Gazında VOC Ölçüm Yöntemleri

Baca Gazında VOC Ölçüm Yöntemleri	Referans
Sorbent Örnekleme	EPA Method-18, TS CEN 13649
Torbalarda Bütün Olarak Gazın Örneklenmesi	EPA Method-18
Ölçüm Hücresine Doğrudan Gaz Örneklemesi	EPA Method-320
Benzinde BTEX' in Gaz Kromatografisi İle Analizi	ASTM D5580-21
Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrofotometresinde VOC Tayini	EPA Method 8260B

2.4. Metot Doğrulama (Verifikasyonu) ve Geçerli Kılma (Validasyonu)

Metot verifikasyon; doğrulama olarak da ifade edildiği üzere; analitik gerekliliğin tanımlandığı ve ele alınan metodun ihtiyaç duyulan gereksinimi karşılayacak yeteneğe sahip olduğunun onaylanması sürecidir. ISO IEC 17025 standardına göre; özel amaçlı bir kullanım için gerekli şartların yerine getirildiğinin inceleme sonucunda teyit edilmesi ve objektif bir delil elde edilmesi olarak tanımlanır (TS EN ISO /IEC 17025, 2017).Metotların doğrulanması gerekliliği TS EN ISO /IEC 17025:2017'nin 7.2.1.5 maddesinde "Laboratuvar uygulamaya başlamadan önce, gereken performansın elde edilebildiğini güvence altına almak suretiyle, yöntemlerin düzgün bir şekilde çalışabildiğini doğrulamalıdır. Eğer yayımlayan kuruluş tarafından yöntem güncellenirse, doğrulama gerekli ölçüde tekrarlanmalıdır" ifadesi ile yer alır. Bu ifade laboratuvarda doğrulamanın gerçekleştirilmesi için bazı deneysel çalışmaların yapılması gerektiği anlamına gelmektedir. Bir standart metot, laboratuvarlar arası ortak çalışma yolu ile geçerli kılınmış, ilgili metot performans parametreleri yayınlanmış ve hiçbir değişikliğe maruz kalmadan kullanılıyorsa yenide geçerli kılınması gerekmez. Saygın bir teknik kuruluş tarafından veya ilgili bilimsel yayınlarda ve dergilerde yayınlanmış olan veya donanım üreticisi tarafından önerilen metotların kullanımı söz konusu olduğunda, metotların geçerli kılınmış, parametreleri raporlanmış ve değişiklik yapılmaksızın laboratuvarda uygulanmış olması şartıyla sadece doğrulama yapılır. (TÜRKAK, 2022)



Şekil 2.5. Metot Verifikasyonu İçin Performans Parametreleri (TÜRKAK, 2022)

Metot validasyon; Belirli bir amaç doğrultusunda kullanılmak üzere performans özelliklerinin yeterli olduğunu göstermek gerektiğinde geçerli kılınmalıdır. TS EN ISO /IEC 17025:2017'nin madde 7.7.2'e göre "Laboratuvar standart olmayan metotları; laboratuvar tarafından geliştirilmiş metotları; amaçlanan kapsamı dışında kullanılan standart metotlar; başka şekilde değiştirilmiş standart metotları geçerli kılmalıdır".

Laboratuvarın ele aldığı metotlar uluslararası/bölgesel/ulusal standart metotlar, saygın bir teknik kuruluş tarafından yayınlanmış olan metotlar, bilimsel yayınlarda yayınlanmış olan metotlar, donanım üreticisi tarafından belirtilen metotlar veya ticari firmaların hazır kit içeren metotları olabilir. Eğer metotlar laboratuvarın ihtiyaç duyduğu geçerli kılma performans parametreleri hakkında yeterli bilgi içermiyorsa metotlar geçerli kılınır. Bazı durumlarda (standart metotlar dahil) geçerli kılınmış metotlarda değişiklik yapma/modifikasyon gerekebilir. Bunun için laboratuvarın geçerli bir teknik neden ortaya koyması gerekir. Geçerli kılınmış metotlarda yapılan değişikliklerin ölçüm sonuçlarına etkisi doğrulama yapılarak incelenir. Doğrulama verileri geçerli kılma verileri ile uyumlu değilse metot geçerli kılma çalışması yapılır. (TÜRKAK, 2022)

2.4.1. Kesinlik

Kabul edilen referans değer ile numunede ölçülen değer arasındaki uyumu gösterir. BIMP Metroloji sözlüğü kesinliği; "belirli koşullar altında aynı veya benzer

nesneler üzerinde tekrarlanan ölçümler ile elde edilen göstergeler” olarak tanımlar (BIMP.2008). Daha yüksek hassasiyet tekrarlı ölçümlerde gerçekleştiğinden dolayı, kesinlik aynı olanlar arasındaki anlaşma derecesini ifade eder. Bu durum ölçümler arasında daha küçük yayılmanın olduğunu gösterir. Yanlılık hakkında bilgi vermez ancak genel belirsizliğe katkı sağlar (Crowder ve ark. 2020). Kesinlik rastgele hataların bir göstergesidir.

Kesinlik verisini değerlendirmek için standart sapma kullanılır. Kesinlik çalışmalarında; tekrarlanabilirlik, ara kesinlik ve tekrar üretilebilirlik parametreleri dikkate alınır.

2.4.2. Tekrarlanabilirlik

Analistlerin aynı laboratuvar şartlarında, aynı ölçüm yöntemi ve ölçüm sistemi ile yaptıkları analizleri karşılaştırmak için yapılır. Kısaca belirlenmiş tekrarlanabilirlik koşullarında analistlerin performansları test edilir. Tekrarlanabilir şartlar altındaki ölçüm kesinliğini ifade eder. Tekrarlanabilirlik standart sapma (s), varyans(s^2), bağıl standart sapma (RSD), veri setindeki her bir veri (X_i) ,aritmetik ortalama ($\bar{X}$),örnekleme sayısı (n), tekrarlanabilirlik sınırı (r), varyasyon katsayısı ile hesaplanır.

Standart sapma;

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2.2)$$

Bağıl standart sapma;

$$RSD(\%) = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (2.3)$$

Tekrarlanabilirlik sınırı;

$$r = \sqrt{2} \times t_{\alpha;v} \times S_r = 2.8 \times S_r \quad (2.4)$$

Burada;

$t_{\alpha;v}$: % 95 güven sınırında belli bir serbestlik derecesi için t tablo değeri olup yaklaşık 2.8 alınır.

S_r : Tekrarlanabilirlik standart sapması

k sayıda analistin birleşik bağıl standart sapmaları hesaplanırken, her birinin serbestlik derecesi ($sd_n = n - 1$) (örnek sayısının bir eksiği) ile her birinin bağıl standart sapmana göre aşağıdaki şekilde hesaplama yapılır;

$$RSD = \sqrt{\frac{(sd_1 \times RSD_1^2) + (sd_2 \times RSD_2^2) + \dots + (sd_k \times RSD_k^2)}{sd_1 + sd_2 + \dots + sd_k}} \quad (2.5)$$

Tekrarlanabilirlik çalışmalarını değerlendirirken iki analist için değerlendirmelerde t testi ve/veya F testi, iki ve ikiden fazla analist çalışmalarında ise ANOVA (Tek Yönlü Varyans Analizi) testi uygulanması daha fazla tercih edilmelidir.

2.4.3. Ara kesinlik (Laboratuvar İçi Tekrar Üretilbilirlik)

Ara kesinlik tekrarlanabilirlik koşullarından daha değişken koşullarda yapılan tek bir laboratuvardaki farklı analistlerin farklı zaman dilimlerinde yaptıkları ölçümlerin varyasyonlarıdır. Ara kesinlik; tüm koşulların detaylı olarak belirtildiği durumda, bir laboratuvardaki rutin şartlarda ortaya çıkabilecek tüm varyasyon kaynaklarını yansıtacak kesinlik tahminini elde etmek için yapılır (EUROCHEM, 2018).

Ara kesinlik değerlendirmesi tekrarlanabilirlik değerlendirmesindeki istatistiksel testlerle aynı şekilde gerçekleştirilir.

2.4.4. Tekrar Üretilbilirlik (Uyarlık)

Aynı metot ile eşdeğer örneklerde farklı laboratuvarlarda, farklı ekipman ve farklı analist tarafından uzun zaman aralığında elde edilen bağımsız test sonuçlarının elde edildiği koşullar altında elde edilen kesinlik değerleri olarak tanımlanır. Bu çalışmada laboratuvarlar arası karşılaştırma dolayısıyla tekrar üretilbilirlik çalışması yapılmamıştır.

2.4.5. Gerçeklik

2.4.5.1. Bias (Sapma)

Sistemik hatayı tanımlayan gerçeklik performans parametresinin bir göstergesidir. Bias hesaplamasında ölçüm değeri ile referans değeri arasındaki farktan yararlanılır;

$$Bias(b) = \frac{C_{\bar{X}} - C_{Ref}}{C_{Ref}} \times 100 \quad (2.6)$$

Burada;

C_{Ref} : Referans değeri

$C_{\bar{X}}$: Bilinen analit eklendikten sonraki değerlerin ortalaması

2.4.5.2. Geri Kazanım

Geri kazanım, analit miktarının bilinen yüzdesi olarak ekstraksiyon verimliliği olarak raporlanmasıdır. Bias ile ilişkilidir. Referans değere göre belirlenebileceği gibi referans olmayan durumlarda spike ekleme yöntemi ile de belirlenebilir.

$$\%R = \frac{C_{\bar{X}}}{C_{Ref}} \times 100 \quad (2.7)$$

Spike ekle durumunda geri kazanım;

$$\%R = \frac{C'_{\bar{X}} - C_{\bar{X}}}{C_{eklenen}} \times 100 \quad (2.8)$$

Burada;

C_{Ref} : Referans değer

$C'_{\bar{X}}$: Bilinen analit eklenmeden elde edilen değerlerin ortalaması

$C_{\bar{X}}$: Bilinen analit eklendikten sonraki değerlerin ortalaması

$C_{eklenen}$: Eklenen analit(spike) miktarı

2.4.6. Algılama Sınırı (LOD)

Algılama sınırı gözlenebilen ölçülen büyüklük değeri olarak ifade edilir. Ölçülebilen en düşük konsantrasyon olarak ifade edilir (BIPM, 2008). Bir başka ifade ile; analitik olarak tespit edilen ve değerlendirmeye esas teşkil eden en düşük kalıntı limitidir (TÜRKAK, 2022). Bu parametre verifikasyon ve validasyonun olmazsa olmaz parametresi olmasına rağmen anlaşılma zorluğu yaşayan bir parametredir. Verilen ölçüm cihazının gürültü seviyesinin büyüklüğü olarak ifade edilen tek anlamlı ifade olan LOD'yi anlamak zordur. Analitik yöntemin doğasını bilmek, uygulanan enstrümantal tekniğin özelliklerini bilmek ve kör (şahit) numunelerin sinyal elde etme olasılığını belirlemek LOD'yi anlamak için üç temel unsurdur (Konieczka ve Namiesnik, 2009). Algılama sınırı ortalama ve standart sapmaya göre belirlenir.

Algılama Sınırı (LOD);

$$LOD = \bar{X} + 3 \times S \quad (2.9)$$

Kalibrasyon eğrisinin eğiminden(b) LOD hesaplanmak istenirse;

$$LOD = \frac{3.3 \times S}{b} \quad (2.10)$$

LOD' nin doğruluğunun testinde en düşük konsantrasyondaki standart çözelti numunesinin analitik konsantrasyonu (C_{min}) ile aşağıdaki ilişki olması gerekir;

$$\begin{aligned} 10 \times LOD &> C_{min} \\ LOD &< C_{min} \end{aligned} \quad (2.11)$$

2.4.7. Tayin Sınırı (LOQ)

Belirli bir uygulama için performansın kabul edilebilir olduğu en düşük derişime tayin sınırı denir. Bu tanım cihaz, uygulanan metot ve sektöre göre değışiklik gösterebilir. Özellikle cihaz ile yapılan deneylerde cihazın algılama sınırı ile metodun algılama sınır farklılık gösterebilir. Örneğin; kromatogramda LOQ hesaplanırken cihazın sinyali ile gürültüsü arasındaki orana dayalı hesaplama yapılır. Kromatogramda pik yüksekliği/gürültü (S/N) oranının 3 ile çarpımı ile LOD ve 10 ile çarpımından LOQ hesaplanabilir. Algılama sınırı tespitinde metot verifikasyonunda en faydalı parametredir (Eurachem, 2018). LOQ uygun kesinlik ve doğruluğu belirlenebilen en düşük analitik konsantrasyon olup, en az 5 seviyedeki standart çözeltilerle ölçülür. Varyans katsayısının farklı konsantrasyonlar için grafiğe alınması suretiyle grafikten okuma yoluyla hesaplanabileceği gibi, yaygın olarak LOD'nin 3 ile 10 katı olarak hesaplanır (Konieczka ve Namiesnik, 2009). Tayin sınırı;

$$LOQ = (3 - 10) \times LOD \text{ veya } LOQ = 10 \times LOD \quad (2.12)$$

2.4.8. Seçicilik

Seçicilik; bir metodun standart karışımındaki belli analitleri girişimleri olmaksızın tanımlayabilme derecesidir. Analite benzeyen ve ölçüm sonuçlarını etkileyebilecek girişimleri ortaya koymak için yapılır. (TÜRKAK.2022). Seçicilik bir validasyon faaliyetinde ilk dikkate alınması gereken parametredir. Analitik cihazların kullanıldığı yöntemlerde sinyal alma işlem yetenekleri seçicilik olarak tanımlanır (Konieczka ve Namiesnik, 2009).

2.4.9. Doğrusallık

Araştırılan bir özelliğin bir sinyalle ilişkili olduğu tespit edildiğinde, miktarla arasındaki ilişki doğrusal olarak tanımlanır ve kalibrasyon adımı olarak kullanılır. Analitik ölçümlerin temeli olan kalibrasyon adımında çıkış sinyali ile konsantrasyon arasında bir ilişki tespit edilir. Bu ilişki istatistiksel olarak lineer regresyon ile tanımlanır. Kalibrasyonda standart çözeltiler (saflığı sertifikalandırılmış Sertifikalı Referans Malzemeler (SRM) ile hazırlanan) her biri üç paralel hazırlanmak suretiyle en az 6 konsantrasyon seviyesinde standart çözeltiler hazırlanır. Bazı aletli analiz tekniklerinde, matriksten gelen bazı bileşenler analitin sinyalini artırma veya azaltma yönünde eğilim gösterebildiği için matriksle uyumlu kalibrasyon standart çözeltisi hazırlanması önerilir. Bu amaçla, içinde aranan analiti içermeyen boş numunelere tüm

analitik yöntemin uygulaması sonrası elde edilen çözelti kalibrasyon standartlarının seyretilmesinde kullanılır.

Birçok kaynak sinyal ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi belirleyen belirleme katsayısının (R^2) bire yakınlığına göre ilişkiyi açıklarken, tek başına lineer regresyonla uygun kalibrasyonu tanımlamak veya doğrusallığı test etmek yeterli olmadığından; T testi ve Mandel's Uygunluk testi gibi bazı test istatistiklerinden faydalanılır (Konieczka ve Namiesnik, 2009).

Doğrusallık için hazırlanan kalibrasyon işleminde sinyal ile konsantrasyon arasındaki ilişki belirlerken uygulanan en yaygın yöntem En Küçük Kareler Yöntemidir. Analitik sinyal (Y) ile konsantrasyon (X) arasındaki doğrusal ilişki;

$$Y_i = b \times X + a + \varepsilon_i \quad (2.13)$$

ile ifade edilir. Burada;

a: Y eksenini kestiği kesim noktası

b: Doğrunun eğimi

ε_i : Hata terimi

En Küçük Kareler Yöntemi'ne göre bu doğrunun hata terimlerinin karelerinin toplamının minimum olması beklenmektedir. Buna göre;

$$\sum_i^n \varepsilon_i^2 \geq 0 \quad (2.14)$$

Burada;

$$\varepsilon_i = |\text{Ölçülen } Y \text{ Değeri} - \text{Denklemden Bulunan } Y \text{ Değeri}|$$

olmalıdır. Bu ifadeyi sağlayacak şekilde a ve b katsayılarına bağlı türev alınarak katsayılarının X ve Y'lere bağlı formülleri çıkarılır ve doğru denklemi elde edilir;

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n [(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})]}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad a = \bar{Y} - b \times \bar{X} \quad (2.15)$$

Elde edilen denklem sisteminde X değişkenleri yerine konarak elde edilen $\hat{Y}$ değerleri ikili t testi ile karşılaştırılarak ve güven sınırları belirlenerek uygunluk yorumlanır (Miller, vd. 2018).

Sinyal ile konsantrasyon arasındaki ilişkinin doğrusal olmayıp eğrisel olduğu durumlarda; seri normal dağılım gösterdiğinde ANOVA, normal dağılım göstermediği durumlarda parametrik olmayan testler uygulanır.

Kalibrasyonun uyumluluğu için t testi uygulandığından korelasyon katsayısı (r) dikkate alınır. Hesaplanan t değeri ile, tablodan anlamlılık düzeyi ve serbestlik derecesine bağlı olarak belirlenen tablo değeri kıyaslanır. Eğer hesaplanan t değeri, tablo hesap değerinden büyük ise yokluk hipotezi (H₀) reddedilir (kalibrasyon uygundur) kabul edilir, tablo değeri hesap değerinden büyük ise yokluk hipotezi (H₀) reddedilir (kalibrasyon uygun değildir).

Korelasyon katsayısı;

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n [(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})]}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2] \times [\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2]}} \quad (2.16)$$

Hesaplanan t değeri;

$$t_{hesap} = \frac{|r| \times \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (2.17)$$

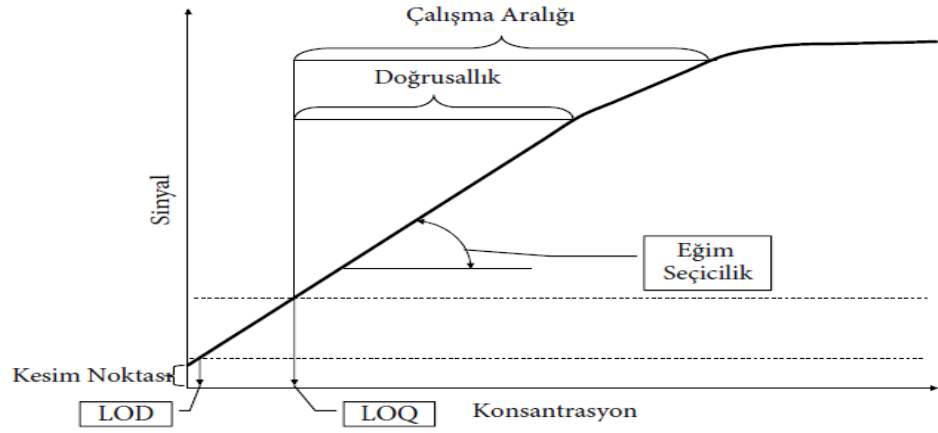
Tablo değeri çift kuyruklu α anlamlılık düzeyine ve $n - 2$ serbestlik derecesine göre t tablosundan okunan değeri verir.

2.4.10. Sağlamlık

Bir analitik yöntemin “sağlamlığı” (“dayanıklılık”) metot parametrelerinde yapılan küçük fakat planlı değişikliklerden etkilenmeden kalma kapasitesinin ölçüsüdür. Sağlamlık metodun normal kullanım sırasındaki güvenirliliğinin bir göstergesini sağlar. (Eurachem , 2018)

2.4.11. Çalışma Aralığı

Metodun kabul edilebilir bir belirsizlikle sonuç sağladığı aralıktır. Çalışma aralığının alt sınırı LOQ, tayin sınırıdır. Çalışma aralığının en üst sınırı analitik duyarlılıkta belirgin bir bozulmanın gözlemlendiği derişimdir. Geçerli kılma çalışmaları sırasında hem metodun çalışma aralığı hem de cihazın çalışma aralığı değerlendirilmelidir. Çalışma aralığına ait veriler genelde metodun geliştirilmesi sırasında üretilir. Bu gibi durumlarda, bu verilen geçerli kılma raporuna dahil edilmesi yeterli olacaktır. LOQ ile cihaz çalışma aralığının en yüksek noktası arasında, cihazdan elde edilen yanıt bilinen bir doğru veya eğri bağıntısına uyar. LOQ ve LOD çalışma aralığına ait özet bilgi Şekil 2.6’ da verilmiştir.



Şekil 2.6. Doğrusallık, Çalışma Aralığı, LOD ve LOQ Gösterimi (Konieczka ve Namiesnik, 2009).

Standart bir metot olan, TSE CEN /TS 13649 standardı üzerinden ölçüm belirsizliği çalışmaları yapıldığından dolayı, ölçüm belirsizliğinde gerekli performans parametreleri Doğruluk – Gerçeklik, Doğruluk (Kesinlik) ve Doğrusallık olarak alınmıştır.

Tablo 2.5.Verifikasyon ve Validasyon Performans Parametreleri (Türkak, 2022).

Parametreler	Validasyon (Geçerli Kılma)	Verifikasyon (Doğrulama)
Seçicilik	Evet	Belki*
Algılama Sınırı (LOD)	Evet	Belki
Tayin Sınırı (LOQ)	Evet	Belki
Doğruluk-Gerçeklik	Evet	Evet
Doğruluk -Kesinlik (Tekrarlanabilirlik Ara Kesinlik)**	Evet	Evet
Çalışma Aralığı	Evet	Belki
Doğrusallık	Evet	Belki
Sağlamlık	Evet	Hayır

* Metoda bağlı olarak gerekli olabilir

** Tek laboratuvarında yapılan çalışmaları kapsadığı için tekrarüretebilirlikten bahsedilmemiştir.

2.5. Ölçüm Belirsizliği ve Hesaplamaları

Hatalar ölçüm sürecinin kilit ve kaçınılmaz bileşenleridir. Hataların net etkisi, ölçülen değerde bir belirsizlik meydana getirir. Belirsizlik, ölçülen büyüklük ile anlamlı ilişkilendirilebilen değerlerin dağılımını ifade eden bir aralıktır. Belirsizliğin tahmininde etkisi olan tüm bileşenler dikkate alınmalıdır.

Pratikte ölçüm belirsizliğine; ölçülen büyüklüğün tamamlanmamış tanımı, ölçüm büyüklüğünün hatalı gerçekleri, çevre şartlarına bağlı numune alma, çevre şartlarına bağlı yetersiz bilgi, cihaz okumalarında kişisel hata, cihaz çözünürlüğünden kaynaklı hata, standart ve referans malzeme hazırlanması, harici kaynak ve veri eksilme algoritmasından kaynaklanan diğer etkenler, prosedür ve metottan gelen varsayımlar ve tekrarlanabilirlikten gelen varyasyonlar katkı sağlar (ISO IEC 98-3:2008):

Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi aşağıdaki adımlar takip edilmelidir (ISO IEC 98-3:2008);

- Ölçülen Y ile ona bağlı X_i arasındaki ilişki fonksiyonel olarak matematiksel olarak ifade edilir. Bu fonksiyona tüm belirsizlik bileşenleri içermelidir.
- X_i girdi değerinin tahmin değeri istatistiksel analizlere dayalı olarak başka yollarla belirlenir.
- Her girdi tahmini (X_i) nin standart belirsizliği $u(X_i)$ değerlendirilir. Bu standart belirsizlik A Tipi ve B Tipi olarak açıklanır.
- Her girdinin tahminlerinin korelasyonlarıyla ilişkili kovaryanslar değerlendirilir.
- Tahmini (X_i) ile girdi miktarı olan (X_i) kullanılarak ölçülen Y değeri ile f fonksiyonel ilişki tahmin edilerek ölçümün sonuçları hesaplanır.
- Girdi tahminleri ile ilişkili standart belirsizlikler ve kovaryanslardan ölçüm sonucunun birleşik standart belirsizliği $U_c(Y)$ belirlenir.
- Genişletilmiş U belirsizliğini Y-U ile Y+U aralığında değerlerin dağılımının büyük bir kısmını kapsaması amaçlanır. Birleşik standart belirsizlik tipik 2-3 arasında bir k faktörü ile çarpılarak belirlenir. $U_b = U_c(Y) \times k$
- Birleşik standart belirsizlik veya genişletilmiş belirsizlik değeri Y değerine $\pm$ eklenerek ifade edilir.

2.5.1. Ölçüm Belirsizliği Yaklaşımları

2.5.1.1.Aşağıdan Yukarı;

Ölçüm belirsizliğinin tüm bileşenlerinin tanımlanması, nicelemesi ve kombinasyonlarından oluşur. Bireysel tüm bileşenlerin belirsizlikleri bileşik belirsizliği oluşturur. Metot karmaşık olup, aşırı zaman gereksinimi duyar.

2.5.1.2.Amaca Uygunluk;

Amaca uygunluk adı verilen tek bir parametresinin tanımına dayalıdır. Cebirsel ifade biçimine sahip olan ve tanımlayan uygunluk işlevi belirsizlik ve analit içeriği arasındaki ilişki.

2.5.1.3.Yukarıdan Aşağıya;

Uygunluk –amaca yönelik- cebirsel ifade biçimine sahip olan ve belirsizlik ile analit içeriği arasındaki ilişkiyi tanımlayan uygunluk işlevi adı verilen tek parametrenin tanımına dayanır.

Ölçüm sonucu için belirsizliğin hesaplanması, aşağıdan yukarıya yaklaşımdan çok kolay ve daha az zaman alıcıdır.

2.5.1.4.Validasyon Temelli;

Validasyon tabanlı yaklaşım, laboratuvarlar arası veya laboratuvar içi doğrulama çalışmaları olan (kesinlik, doğruluk, sağlamlık)'a dayalıdır.

2.5.1.5.Sağlamlık Temelli;

Sağlamlık tabanlı yaklaşım, laboratuvarlar arası çalışmalardan elde edilen sağlamlık testlerine dayalıdır.

2.5.2. Ölçüm Belirsizliği İle İlgili Literatür Araştırması

Hwang ve ark. (2017) kandaki alkolün GS-MS ile analizinde yaptıkları ölçüm belirsizliği çalışmaları neticesinde belirsizlik bileşenleri olarak tekrarlanabilirlik, kalibrasyon ve SRM kaynaklı belirsizlikleri ele almışlardır. Bunların bileşik belirsizliğe katkıları yüzde olarak tekrarlanabilirlik için %76, kalibrasyon için % 23.1 ve SRM belirsizliği % 0.9 olarak belirlenmiştir (Hwang ve ark. 2017).

BTEX için gaz kromatografisinde yapılan bir başka çalışmada; BTEX' lerin hepsinde en yüksek belirsizliğin kalibrasyon kaynaklı belirsizlik olduğu ve

kalibrasyon belirsizlik değerinin onu takip eden tekrarlanabilirlik belirsizliğinin yaklaşık 2-3 katı kadar olduğu gözlenmiştir (Pavlova ve ark. 2013).

Gaz kromatografisi ile PCB analizinde en yüksek belirsizlik kaynağı kalibrasyon belirsizliği olarak belirlenmiştir (Konieczka ve Namiesnik, 2008).

Güzel ve Canlı (2020) tarafından yapılan çalışmada sudaki BTEX'ler için belirsizlik çalışması sonuçlarına göre benzen için belirsizlik yüzdeleri %83.0 kalibrasyon, % 11.7 tekrarlanabilirlik ve % 4.53 numune hazırlama kaynaklıdır. Toluen için belirsizlik yüzdeleri %79.58 kalibrasyon, %14.62 tekrarlanabilirlik ve % 4.96 numune hazırlama kaynaklıdır. Etilbenzen için belirsizlik yüzdeleri %79.59 kalibrasyon, %14.69 tekrarlanabilirlik ve % 4.90 numune hazırlama kaynaklıdır. O-ksilen için belirsizlik yüzdeleri %75.45 kalibrasyon, % 17.30 tekrarlanabilirlik ve % 4.90 numune hazırlama kaynaklı olduğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında; en yaygın VOC türevleri olan benzen, toluen, etil benzen, m-p ksilen,o-ksilen analizleri GS-MS ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde örnekleme cihazı ile örneklem alınması yapılmıştır. Neticede standartlara uygun yapılan çalışma sonucunda örnekleme kaynaklı, standart çözelti ve SRM kaynaklı, tekrarlanabilirlik kaynaklı, geri kazanım kaynaklı ve kalibrasyon kaynaklı ölçüm belirsizlikleri tespit edilmiş ve bileşik belirsizlik değeri bulunmuştur. Çalışmaların tamamı akredite laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

Tez aşamasında yapılan tüm deneyler TÜRKAK tarafından akredite olan ve evre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'ndan yeterlilik belgesi almış özel bir akredite laboratuvarda gerçekleştirilmiştir.

Örnekleme için kullanılan cihaz İtalya menşeli, Eco & Tecora marka ve DDS System model örnekleme cihazıdır (Şekil 3.1.). Bu cihaz TSE CEN/TS 13649 metoduna uygun olarak örnekleme yapan bu cihaz 0.1-1.5 L/dak ölçüm aralığında olup znrlğ 0.1 L/dak dır.



Şekil 3.1. Şekil rnekleme Probu, Aparatları ve Cihazı

Ölçümlerde kullanılan aktif karbon tüpleri CPL markadır (Şekil 3.2.). Aktif karbon tüpleri 0.1 L/dak ve 1.5 L/dak olup TS CEN/TS 1349:2015 standardına uygundur.



Şekil 3.2. Örnekleme Tüpleri

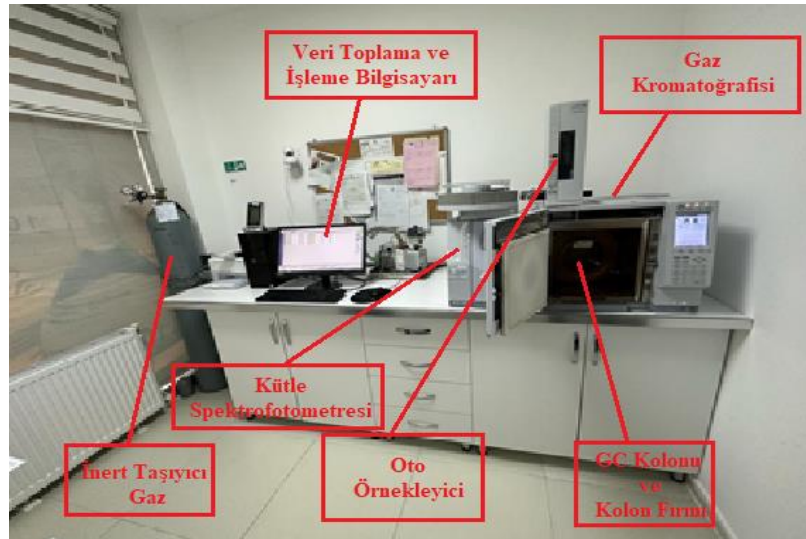
Numune hazırlama için desorpsiyon işlemi TS CEN/TS 13649:2015 standardının 7.2.1 maddesine göre yapılmıştır. Ekstraksiyon solventi olarak Honeywell marka karbon disülfür (CS₂) kullanılmıştır. Ultrasonik banyo olarak

Çalışkan Ultrasonic Cleaner marka Lab.ult 4032 model kullanılmıştır. Santrifüj olarak Centrifuge marka 800D model santrifüj kullanılmıştır. Laboratuvarında gaz kromatografi/kütle spektroskopisi (GC-MS) kalibrasyon işlemlerinde ise J.T.Baker marka metanol solventi, LabKings Marka VOC Mix (2000 ppm) ve İnternal (2500 ppm) kullanılmaktadır. Örnek olarak kullanılan yukarıdaki solventler aktif karbona spike yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Analizlerde kullanılan gaz kromatografi/kütle spektroskopisi (GC-MS) cihazı, Japon menşeli Shimadzu Marka ve QP 2010 SE model gaz kromatografi cihazıdır. Gaz kromatografisinde RESTEK marka Rtx model 60 m,0,25 mm,1.40 μ m boyutlarında ,katalog numarası:10969 ve seri numarası:1498291 olan analitik kolonu kullanılmıştır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. GC-MS Cihazı



Şekil 3.4. GC-MS Odası

4. BULGULAR

4.1. Belirsizlik Bileşenleri

4.1.1. Örneklem Cihazından Gelen Belirsizlik

Eco & Tecora marka örneklem cihazının kalibrasyonu neticesinde kalibrasyon sertifikasından alınan % 95 güven aralığındaki belirsizlikler Tablo 4.1.'de verilmiştir. Kalibrasyon sertifikası k sayısı 2 olarak ve /veya güven aralığı %95 olarak verildiğinden dolayı dağılım tipi normal dağılım olarak kabul edilir ve $X \pm C$ şeklinde verilir ve $u(x) = C/2$ olarak hesaplanır. Örneklem cihazının debisi 0.1-1.5 L/dak arasında olmakla birlikte; belirsizlik için sertifika değerleri 1.090 ve 1.095 L/dak alınmıştır.

Tablo 4.1. Örneklem Cihazından Gelen Birleşik Belirsizlik

Belirsizlik Bileşenleri	Referans Standart Debi (q)(L/dak)	Değer (X)	Dağılım Tipi	Faktör	$u(x)_i$
Örneklem Cihazı Debimetre (Ana Hat)	1.090	0,124	Normal	2	0.062
Örneklem Cihazı Debimetre (Seyreltme Hattı)	1.095	0.124	Normal	2	0.062
Örneklem Cihazı Sıcaklık Ölçer (Numune) $t=(30.09\text{ }^{\circ}\text{C})$	-	0.42	Normal	2	0.210
Örneklem Cihazı Sıcaklık Ölçer (Seyreltme) $t=(30.09\text{ }^{\circ}\text{C})$	-	0.42	Normal	2	0.210
Örneklem Cihazı Sıcaklık Ölçer (Prob) $t=(30.09\text{ }^{\circ}\text{C})$	-	0.42	Normal	2	0.210
Örneklem Cihazından Gelen Birleşik Belirsizlik				$U_{b(1)}$	0.0813

Örneklem sisteminden (cihazından) gelen 5 farklı belirsizlik kaynağının oluşturduğu bileşik belirsizlik değeri;

$$U_{b(1)} = \sqrt{\left(\frac{u_{x(1)}}{q_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{x(2)}}{q_2}\right)^2 + \left(\frac{u_{x(3)}}{t_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{x(4)}}{t_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{x(5)}}{t_1}\right)^2} \quad (4.1)$$
$$U_{b(1)} = \sqrt{\left(\frac{0.062}{1.090}\right)^2 + \left(\frac{0.062}{1.095}\right)^2 + \left(\frac{0.210}{30.09}\right)^2 + \left(\frac{0.210}{30.09}\right)^2 + \left(\frac{0.210}{30.09}\right)^2}$$
$$U_{b(1)} = 0.0813$$

4.1.2. VOC Mix Standardından Gelen Belirsizlik

VOC Mix standardından gelen belirsizlik hesaplamalarında kalibrasyon eğrisi ve deney çalışmaları için aynı markanın farklı lotları ile çalışılmıştır. Kullanılan standartlardan elde edilen bulgulara göre belirsizlik bileşenleri her bir bileşen için ayrı ayrı hesaplanmış ve Tablo 4.2.'de verilmiştir. Kalibrasyon sertifikası k sayısı 2 olarak ve /veya güven aralığı %95 olarak verildiğinden dolayı dağılım tipi normal dağılım olarak kabul edilir ve $X \pm C$ şeklinde verilir ve $u(x) = C/2$ olarak hesaplanır.

Tablo 4.2. VOC Mix Standardından Gelen Birleşik Belirsizlik

Belirsizlik Bileşenleri	Marka	Lot	VOC Mix (2000 mg/L için)	Değer (X)	Dağılım Tipi	Faktör	$u(x)_2$
Benzen (Analiz)	LabKings	490371	1997	110	Normal	2	55.00
Benzen (Kalibrasyon)	LabKings	488850	1997	29.23	Normal	2	14.615
$U_{b(2)benzen}$							0.028
Toluen (Analiz)	LabKings	490371	2000	110	Normal	2	55.00
Toluen (Kalibrasyon))	LabKings	488850	2000	29.34	Normal	2	14.670
$U_{b(2)toluen}$							0.028
Etilbenzen (Analiz)	LabKings	490371	1998	110	Normal	2	55.00
Etilbenzen (Kalibrasyon)	LabKings	488850	1998	29.31	Normal	2	14.655
$U_{b(2)etilbenzen}$							0.028
m,p-Ksilen (Analiz)	LabKings	490371	1999	110	Normal	2	55.00
m,p-Ksilen (Kalibrasyon)	LabKings	488850	1999	29.32	Normal	2	14.660
$U_{b(2)m,p-Ksilen}$							0.027
o-Ksilen (Analiz)	LabKings	490371	1998	110	Normal	2	55.00
o-Ksilen (Kalibrasyon)	LabKings	488850	1998	35.41	Normal	2	17.705
$U_{b(2)o-Ksilen}$							0.027

VOC Mix Standardından gelen tüm belirsizliklerin oluşturduğu birleşik belirsizlik değeri;

Benzen için;

$$U_{b(2)benzen} = \sqrt{\left(\frac{55}{1997}\right)^2 + \left(\frac{14.615}{1997}\right)^2} = 0.028$$

Toluen için;

$$U_{b(2)toluen} = \sqrt{\left(\frac{55}{2000}\right)^2 + \left(\frac{14.670}{2000}\right)^2} = 0.028$$

Etilbenzen için;

$$U_{b(2)etilbenzen} = \sqrt{\left(\frac{55}{1998}\right)^2 + \left(\frac{14.655}{1998}\right)^2} = 0.028$$

m,p-Ksilen için;

$$U_{b(2)m,p-Ksilen} = \sqrt{\left(\frac{55}{1999}\right)^2 + \left(\frac{14.660}{1999}\right)^2} = 0.027$$

o-Ksilen için;

$$U_{b(2)o-Ksilen} = \sqrt{\left(\frac{55}{1998}\right)^2 + \left(\frac{17.705}{1998}\right)^2} = 0.027$$

4.1.3. İnternal (İç) Standardından Gelen Belirsizlik

Laboratuvarda kalibrasyon ve analiz işlemlerinde kullanılan 2500 mg/L'lik 3'lü komponentli İnternal (iç) standardı sertifikasında bulunan (Chlorobenzene D5, 1,4-Dichlorobenzene D4, Fluorobenzene) parametresine göre hesaplanan belirsizlik değerleri Tablo 4.3.'de gösterilmiştir Kalibrasyon sertifikası k sayısı 2 olarak ve /veya güven aralığı %95 olarak verildiğinden dolayı dağılım tipi normal dağılım olarak kabul edilir ve $X \pm C$ şeklinde verilir ve $u(x) = C/2$ olarak hesaplanır.

Tablo 4.3. İnternal (İç) Standardından Gelen Bileşik Belirsizlik

İnternal	Marka	Lot	İnternal (2500 mg/L için)	Değer (X)	Dağılım Tipi	Faktör	$u(x)_3$
Chlorobenzene D5	CPAChem	864364	2507.4	24.9	Normal	2	12.45
1,4-Dichlorobenzene D4	CPAChem	864364	2506.2	26.4	Normal	2	13.20
Fluorobenzene	CPAChem	864364	2509.5	24.7	Normal	2	12.35
							$U_{b(3)}$ 0.0088

İnternal(iç) Standardından gelen tüm belirsizliklerin oluşturduğu birleşik belirsizlik değeri;

$$U_{b(3)} = \sqrt{\left(\frac{12.45}{2507.4}\right)^2 + \left(\frac{13.20}{2506.2}\right)^2 + \left(\frac{12.35}{2509.5}\right)^2} = 0.0088$$

4.1.4. Mikropipet ve Laboratuvar Sıcaklık Değişiminden Gelen Belirsizlik

Laboratuvarda kullanılan mikro pipetlerin kalibrasyonu neticesinde kalibrasyon sertifikalarından alınan değerler ile laboratuvarda yapılan çalışmalarda laboratuvar sıcaklık değişimi $\pm 5^{\circ}\text{C}$ olması gerektiği Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığının yayınladığı ön işlem ortam sıcaklığı için sıcaklık değeri $20^{\circ}\text{C} \pm 5$ değerine göre belirsizlik bileşenleri hesaplanmış ve Tablo 4.4.'de verilmiştir. Kalibrasyon sertifikası k sayısı 2 olarak ve /veya güven aralığı %95 olarak verildiğinden dolayı dağılım tipi normal dağılım olarak kabul edilir ve $X \pm C$ şeklinde verilir ve $u(x) = C/2$ olarak hesaplanır. Bir sertifika veya başka bir şartname, güven düzeyi belirtmeden sınırlar verir ise dağılım tipi dikdörtgen dağılım olarak kabul edilir ve $u(x) = C/\sqrt{3}$ olarak hesaplanır.

Tablo 4.4. Mikropipet ve Laboratuvar Sıcaklığından Gelen Birleşik Belirsizlik

Belirsizlik Bileşeni	Marka	Değer (X)	Dağılım Tipi	Faktör	$u(x)_4$
Mikro pipet (1 ml)	Ertick	0.99	Normal	2	0.495
Sıcaklık Etki Belirsizliği ($1 \text{ ml} \times 5 \times 10^{-4}$)	-	0.002	Dikdörtgen	1.73	0.001
$U_{b(4)}$					0.495
Mikro pipet (50 μL)	Ertick	0.19	Normal	2	0.095
Sıcaklık Etki Belirsizliği ($0.05 \text{ ml} \times 5 \times 10^{-4}$)	-	0.0001	Dikdörtgen	1.73	0.000
$U_{b(4)}$					0.095

Mikro pipetler ve laboratuvar sıcaklığından gelen tüm belirsizliklerin oluşturduğu birleşik belirsizlik değeri;

$$U_{b(4)} = \sqrt{\left(\frac{0.495}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0.095}{50}\right)^2} = 0.0020$$

4.1.5. Kimyasalların Atom Ağırlığından ve Saflığından Gelen Belirsizlik

Kullanılan metanol ve karbondisülfür kimyasallarının etiketlerinden alınan bilgilere göre atom ağırlıkları ve saflıklarından kaynaklanan belirsizlikler Tablo 4.5.'de gösterilmiştir.

Atom ağırlığından gelen belirsizlik değeri;

$$U_{b(5)} = \frac{\text{Atom Ağırlığı}(a) - \text{Atom Ağırlığı}(b)}{\sqrt{12}} \quad (4.2)$$

ifadesi ile belirlenir. Metanol ve Karbondisülfür için her elementin atom ağırlıkları etiketten alındığında;

Karbon İçin;

$$U_{b(5)C} = \frac{12.00116-12.0096}{\sqrt{12}} = 0.00058$$

Hidrojen İçin;

$$U_{b(5)H} = \frac{1.00811-1.00784}{\sqrt{12}} = 0.000078$$

Oksijen İçin;

$$U_{b(5)O} = \frac{15.99977-15.99903}{\sqrt{12}} = 0.00021$$

Kükürt İçin;

$$U_{b(5)S} = \frac{32.059 - 32.076}{\sqrt{12}} = 0.0049$$

Metanol (CH₄O) için atom ağırlığı kaynaklı belirsizlik;

$$U_{b(5)Metanol} = \sqrt{(4 \times 0.000078)^2 + (1 \times 0.00058)^2 + (1 \times 0.00021)^2} = 0.000691$$

Karbondisülfür (CS₂) için atom ağırlığı kaynaklı belirsizlik;

$$U_{b(5)Karbondisülfür} = \sqrt{(1 \times 0.00058)^2 + (2 \times 0.0049)^2} = 0.009817$$

Tablo 4.5. Kimyasalların Atom Ağırlığı ve Saflığından Gelen Birleşik Belirsizlik

Kimyasal	Belirsizlik	Saflık (%)	Değer (X)	Dağılım Tipi	Faktör	u(x) ₅
Metanol (CH ₃ OH)	Atom Ağırlığı	-		Dikdörtgen		0.000691
Metanol (CH ₃ OH)	Saflık (%)	99.8	0.10	Dikdörtgen	1.73	0.060
Karbondisülfür (CS ₂)	Atom Ağırlığı	-		Dikdörtgen		0.009817
Karbondisülfür (CS ₂)	Saflık (%)	99.9	0.05	Dikdörtgen	1.73	0.02887
U_{b(5)}						0.00067

Metanol atom ağırlığı ve saflığından gelen belirsizlik;

$$U_{b(5)Metanol} = \sqrt{\left(\frac{0.000691}{32.0419}\right)^2 + \left(\frac{0.05774}{99.8}\right)^2} = 0.0006$$

Karbondisülfür atom ağırlığı ve saflığından gelen belirsizlik;

$$U_{b(5)Karbondisülfür} = \sqrt{\left(\frac{0.00982}{76.1456}\right)^2 + \left(\frac{0.02887}{99.9}\right)^2} = 0.0003$$

Metanol ve Karbondisülfürden kaynaklanan birleşik belirsizlik;

$$U_{b(5)(metanol,karbondisülfür)} = \sqrt{(0.0006)^2 + (0.0003)^2} = 0.00067$$

4.1.6. Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik

4.1.6.1. Benzen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik

Benzen için 6 noktada kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon için 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 50 ppm konsantrasyonları seçilmiştir. Tablo 4.6.'da kalibrasyon değerleri verilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler;

Artık Standart Sapma $rSD = \sqrt{\frac{\sum(A_j - A_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{5524.587}{12-2}} = 23.5044$ (4.3)

Belirsizlik Değeri

$$U(C_o) = \frac{rSD}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_o - C_{ort})^2}{\sum(C_i - C_{ort})^2}} = \frac{23.5044}{22.702} \times \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{12} + \frac{21.7809}{3478.667}} = 0.79$$
 (4.4)

Tablo 4.6. Benzen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği

Ölçüm Sayısı n	Konsantrasyon, (ppm) C _i	Alan Okuma A _j	Ortalama A _{i(ort)}	C _i - C _{ort}	(C _i - C _{ort}) ²	C _i için Okunması Gereken Değer A _i	(A _j - A _i) ²
1	1	20.291	20.180	-13.667	186.787	27.7133	55.086
2	1	20.068		-13.667	186.787	27.7133	58.446
3	2	46.021	46.901	-12.667	160.453	50.4158	19.316
4	2	47.781		-12.667	160.453	50.4158	6.943
5	5	112.638	112.484	-9.667	93.451	118.5233	34.633
6	5	112.329		-9.667	93.451	118.5233	38.366
7	10	233.665	238.283	-4.667	21.781	232.0358	2.654
8	10	242.9		-4.667	21.781	232.0358	118.026
9	20	479.146	477.721	5.333	28.441	459.0607	403.407

10	20	476.295		5.333	28.441	459.0607	297.011
11	50	1179.053	1132.318	35.333	1248.421	1140.1355	1514.533
12	50	1085.582		35.333	1248.421	1140.1355	2976.139
Konsantrasyon Ortalaması (C _{ort})		14.667	TOPLAM		3478.667		5524.5601
Alan Okuma Ortalaması (A _{ort})		337.981					
Kalibrasyon Doğru Eğimi (a)		22.702					
Doğrunun Kesim Noktası (b)		5.011					
Belirleme Katsayısı (R ²)		0.99938					
Belirsizlik Değeri Hesaplanacak Örnek Konsantrasyon (C ₀)		10.000					
(C ₀ - C _{ort}) ²		21.7809					
Örnek Ölçüm İçin Okuma Sayısı (p)		2					
Toplam Ölçüm Sayısı (n)		12					
t _{tablo}		2.776					
t _{hesap}		80.458					
Artık (Hata) Standart Sapması (rSD)		23.5044					
Belirsizlik Değeri (U(C₀))		0.795					

Tablo 4.6.'da görüldüğü gibi hesaplanan t_{hesap} > t_{tablo} değeri olduğundan (kalibrasyon uygundur) kabul edilir.

4.1.6.2. Toluen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik

Toluen için 6 noktada kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon için 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 50 ppm konsantrasyonları seçilmiştir. Tablo 4.7.'de kalibrasyon değerleri verilmiştir.

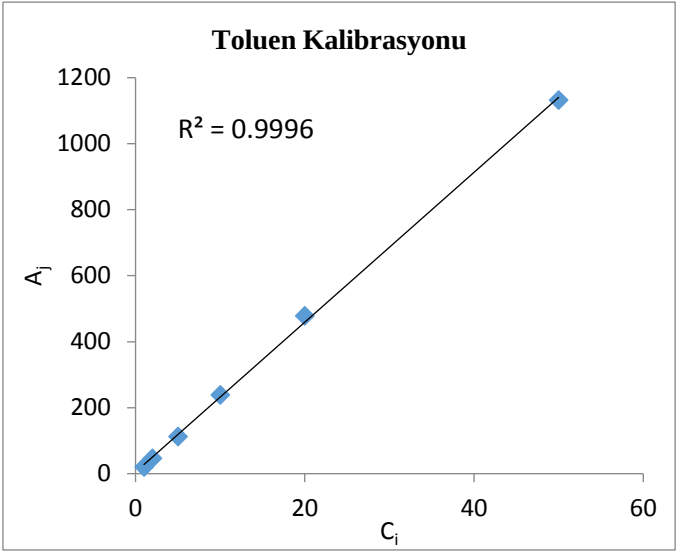
Hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler;

$$\text{Artık Standart Sapma} \quad rSD = \sqrt{\frac{\sum (A_j - A_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{4729.923}{12-2}} = 21.748 \quad (4.5)$$

Belirsizlik Değeri

$$U(C_0) = \frac{rSD}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C_{ort})^2}{\sum (C_i - C_{ort})^2}} = \frac{21.748}{22.889} \times \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{12} + \frac{21.7809}{3478.667}} = 0.730 \quad (4.6)$$

Tablo 4.7. Toluen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği

Ölçüm Sayısı n	Konsantrasyon, (ppm) C_i	Alan Okuma A_j	Ortalama $A_{i(ort)}$	$C_i - C_{ort}$	$(C_i - C_{ort})^2$	C_i için Okunması Gereken Değer A_i	$(A_j - A_i)^2$
1	1	20.029	19.968	-13.667	186.778	24.8379	23.126
2	1	19.907		-13.667	186.778	24.8379	24.314
3	2	45.094	46.066	-12.667	160.444	47.7271	6.933
4	2	47.038		-12.667	160.444	47.7271	0.475
5	5	110.238	110.391	-9.667	93.444	116.3949	37.907
6	5	110.544		-9.667	93.444	116.3949	34.233
7	10	231.146	235.310	-4.667	21.778	230.8411	0.093
8	10	239.475		-4.667	21.778	230.8411	74.545
9	20	474.168	473.392	5.333	28.444	459.7334	208.357
10	20	472.616		5.333	28.444	459.7334	165.960
11	50	1186.047	1140.817	35.333	1248.444	1146.4106	1571.046
12	50	1095.588		35.333	1248.444	1146.4106	2582.935
Konsantrasyon Ortalaması (C_{ort})		14.667		TOPLAM	3478.667		4729.923
Alan Okuma Ortalaması (A_{ort})		337.658					
Kalibrasyon Doğru Eğimi (a)		22.889					
Doğrunun Kesim Noktası (b)		1.949					
Belirleme Katsayısı (R^2)		0.99967					
Belirsizlik Değeri Hesaplanacak Örnek Konsantrasyon (C_0)		10.000					
$(C_0 - C_{ort})^2$		21.7809					
Örnek Ölçüm İçin Okuma Sayısı (p)		2.000					
Toplam Ölçüm Sayısı (n)		12.000					
t_{tablo}		2.776					
t_{hesap}		110.166					
Artık (Hata) Standart Sapması (rSD)		21.748					
Belirsizlik Değeri ($U(C_0)$)		0.730					

Tablo 4.7.'da görüldüğü gibi hesaplanan $t_{hesap} > t_{tablo}$ değeri olduğundan (kalibrasyon uygundur) kabul edilir.

4.1.6.3. Etilbenzen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik

Etilbenzen için 6 noktada kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon için 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 50 ppm konsantrasyonları seçilmiştir. Tablo 4.8.'de kalibrasyon değerleri verilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler;

$$\text{Artık Standart Sapma} \quad rSD = \sqrt{\frac{\sum (A_j - A_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{6941.697}{12-2}} = 26.347 \quad (4.7)$$

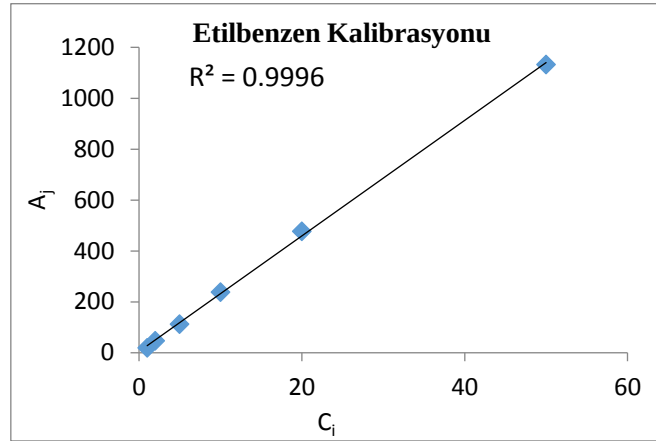
Belirsizlik Değeri

$$U(C_o) = \frac{rSD}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_o - C_{ort})^2}{\sum (C_i - C_{ort})^2}} = \frac{26.347}{27.327} \times \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{12} + \frac{27.7809}{3478.667}} = 0.740 \quad (4.8)$$

Tablo 4.8. Etilbenzen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği

Ölçüm Sayısı n	Konsantrasyon, (ppm) C_i	Alan Okuma A_j	Ortalama $A_{i(ort)}$	$C_i - C_{ort}$	$(C_i - C_{ort})^2$	C_i için Okunması Gereken Değer A_i	$(A_j - A_i)^2$
1	1	23.358	23.2955	-13.667	186.778	28.6420	27.920
2	1	23.233		-13.667	186.778	28.6420	29.257
3	2	53.794	54.471	-12.667	160.444	55.9685	4.728
4	2	55.148		-12.667	160.444	55.9685	0.673
5	5	130.884	130.843	-9.667	93.444	137.9480	49.901
6	5	130.802		-9.667	93.444	137.9480	51.066
7	10	272.388	278.412	-4.667	21.778	274.5807	4.808
8	10	284.436		-4.667	21.778	274.5807	97.128
9	20	564.625	564.5235	5.333	28.444	547.8459	281.539
10	20	564.422		5.333	28.444	547.8459	274.768
11	50	1416.008	1361.0815	35.333	1248.444	1367.6415	2339.319
12	50	1306.155		35.333	1248.444	1367.6415	3780.589
Konsantrasyon Ortalaması (C_{ort})		14.667		TOPLAM	3478.667		6941.697
Alan Okuma Ortalaması (A_{ort})		402.104					

Kalibrasyon Doğru Eğimi (a)	27.327
Doğrunun Kesim Noktası (b)	1.315
Belirleme Katsayısı (R ²)	0.99967
Belirsizlik Değeri Hesaplanacak Örnek Konsantrasyon (C ₀)	10.000
(C ₀ - C _{ort}) ²	21.7809
Örnek Ölçüm İçin Okuma Sayısı (p)	2.000
Toplam Ölçüm Sayısı (n)	12.000
t _{tablo}	2.776
t _{hesap}	111.596
Artık (Hata) Standart Sapması (rSD)	26.347
Belirsizlik Değeri (U(C₀))	0.740



Tablo 4.8.'de görüldüğü gibi hesaplanan $t_{hesap} > t_{tablo}$ değeri olduğundan (kalibrasyon uygundur) kabul edilir.

4.1.6.4. m,p-Ksilen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik

m,p- Ksilen için 6 noktada kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon için 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 50 ppm konsantrasyonları seçilmiştir. Tablo 4.9.'da kalibrasyon değerleri verilmiştir.

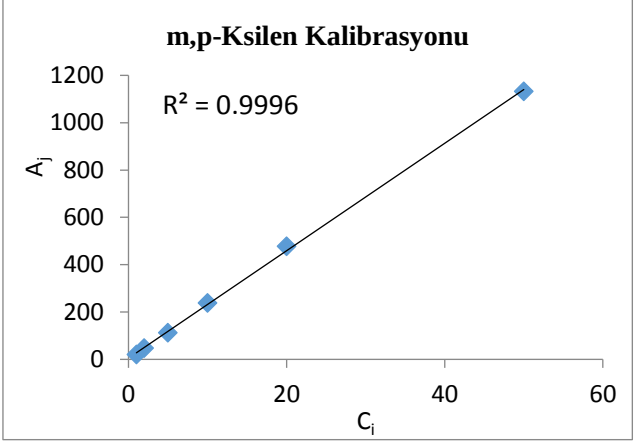
Hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler;

$$\text{Artık Standart Sapma} \quad rSD = \sqrt{\frac{\sum (A_j - A_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{17735.394}{12-2}} = 42.113 \quad (4.9)$$

Belirsizlik Değeri

$$U(C_0) = \frac{rSD}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C_{ort})^2}{\sum (C_i - C_{ort})^2}} = \frac{42.113}{44.905} \times \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{12} + \frac{27.7809}{3478.667}} = 0.720 \quad (4.10)$$

Tablo 4.9. m,p-Ksilen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği

Ölçüm Sayısı n	Konsantrasyon, (ppm) C_i	Alan Okuma A_j	Ortalama $A_{i(ort)}$	$C_i - C_{ort}$	$(C_i - C_{ort})^2$	C_i için Okunması Gereken Değer A_i	$(A_j - A_i)^2$
1	1	37.927	38.041	-13.667	186.778	46.6707	76.452
2	1	38.155		-13.667	186.778	46.6707	72.517
3	2	87.804	89.107	-12.667	160.444	91.5758	14.226
4	2	90.41		-12.667	160.444	91.5758	1.359
5	5	215.048	215.0065	-9.667	93.444	226.2909	126.404
6	5	214.965		-9.667	93.444	226.2909	128.277
7	10	448.491	456.692	-4.667	21.778	450.8162	5.407
8	10	464.892		-4.667	21.778	450.8162	198.127
9	20	928.297	927.005	5.333	28.444	899.8668	808.276
10	20	925.713		5.333	28.444	899.8668	668.026
11	50	2324.167	2236.388	35.333	1248.444	2247.0185	5951.885
12	50	2148.609		35.333	1248.444	2247.0185	9684.438
Konsantrasyon Ortalaması (C_{ort})		14.667		TOPLAM	3478.667		17735.394
Alan Okuma Ortalaması (A_{ort})		660.373					
Kalibrasyon Doğru Eğimi (a)		44.905					
Doğrunun Kesim Noktası (b)		1.766					
Belirleme Katsayısı (R^2)		0.99968					
Belirsizlik Değeri Hesaplanacak Örnek Konsantrasyon (C_0)		10.000					
$(C_0 - C_{ort})^2$		21.777					
Örnek Ölçüm İçin Okuma Sayısı (p)		2.000					
Toplam Ölçüm Sayısı (n)		12.000					
t_{tablo}		2.776					
t_{hesap}		113.350					
Artık (Hata) Standart Sapması (rSD)		42.113					
Belirsizlik Değeri ($U(C_0)$)		0.720					

Tablo 4.9.'da görüldüğü gibi hesaplanan $t_{hesap} > t_{tablo}$ değeri olduğundan (kalibrasyon uygundur) kabul edilir.

4.1.6.5. o-Ksilen İçin Kalibrasyon Eğrisinden Gelen Belirsizlik

o-Ksilen için 6 noktada kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon için 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 50 ppm konsantrasyonları seçilmiştir. Tablo 4.10.'da kalibrasyon değerleri verilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler;

$$\text{Artık Standart Sapma} \quad rSD = \sqrt{\frac{\sum (A_j - A_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{5374.354}{12-2}} = 23.182 \quad (4.11)$$

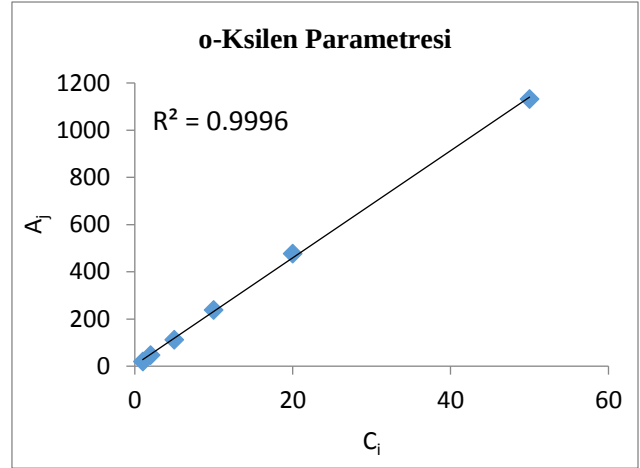
Belirsizlik Değeri

$$U(C_o) = \frac{rSD}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_o - C_{ort})^2}{\sum (C_i - C_{ort})^2}} = \frac{23.182}{22.868} \times \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{12} + \frac{27.7809}{3478.667}} = 0.778 \quad (4.12)$$

Tablo 4.10. o-Ksilen İçin Kalibrasyon Değerleri ve Belirsizliği

Ölçüm Sayısı n	Konsantrasyon, (ppm) C_i	Alan Okuma A_j	Ortalama $A_{i(ort)}$	$C_i - C_{ort}$	$(C_i - C_{ort})^2$	C_i için Okunması Gereken Değer A_i	$(A_j - A_i)^2$
1	1	19.221	19.257	-13.667	186.778	23.7729	20.720
2	1	19.293		-13.667	186.778	23.7729	20.070
3	2	44.804	45.443	-12.667	160.444	46.6407	3.373
4	2	46.082		-12.667	160.444	46.6407	0.312
5	5	109.638	109.5865	-9.667	93.444	115.2438	31.425
6	5	109.535		-9.667	93.444	115.2438	32.590
7	10	228.728	232.618	-4.667	21.778	229.5824	0.730
8	10	236.507		-4.667	21.778	229.5824	47.950
9	20	472.387	471.991	5.333	28.444	458.2596	199.584
10	20	471.595		5.333	28.444	458.2596	177.833
11	50	1187.791	1138.8955	35.333	1248.444	1144.2911	1892.238
12	50	1090		35.333	1248.444	1144.2911	2947.527
Konsantrasyon Ortalaması (C_{ort})		14.667		TOPLAM	3478.667		5374.354
Alan Okuma Ortalaması (A_{ort})		336.298					

Kalibrasyon Doğru Eğimi (a)	22.868
Doğrunun Kesim Noktası (b)	0.905
Belirleme Katsayısı (R^2)	0.99969
Belirsizlik Değeri Hesaplanacak Örnek Konsantrasyon (C_0)	10.000
$(C_0 - C_{ort})^2$	21.7809
Örnek Ölçüm İçin Okuma Sayısı (p)	2.000
Toplam Ölçüm Sayısı (n)	12.000
t_{tablo}	2.776
t_{hesap}	113.845
Artık (Hata) Standart Sapması (rSD)	23.183
Belirsizlik Değeri ($U(C_0)$)	0.778



Tablo 4.10.'da görüldüğü gibi hesaplanan $t_{hesap} > t_{tablo}$ değeri olduğundan (kalibrasyon uygundur) kabul edilir.

4.1.7. Geri Kazanımdan Gelen Belirsizlik

Benzen için geri kazanım işlemleri aktif karbona 20 ppm'lik spike işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım kriteri olarak; TSE CEN/TS 13649 standardı EK B'ye göre %80 olarak kabul edilmiş ve hesaplamalarda Eurachem/CITAC standardı baz alınmıştır (EURACHEM /CITAC Guide CG 4, 2012). Geri kazanım çalışmaları TÜRKAK rehber dokümanı dikkate alınarak tez çalışması yapan kişinin dışında başka bir laboratuvar personeli ile de ayrı 10 tekrarlı olarak yapılmıştır.

Benzen için geri kazanım belirsizliği Tablo 4.11.'de verilmiştir. Geri kazanım aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$Geri\ Kazanım\ (\%R)(Bağıl) = \frac{Ölçüm\ Değeri}{Referans\ Değer} \times 100 \quad (4.13)$$

Geri kazanım kaynaklı belirsizlik değeri;

$$U(Rec)_A = \frac{SD(Rort)}{\sqrt{n}} = \frac{0.129}{\sqrt{10}} = 0.041 \quad (4.14)$$

$$U(Rec)_B = \frac{SD(Rort)}{\sqrt{n}} = \frac{0.084}{\sqrt{10}} = 0.027 \quad (4.15)$$

$$R_{ort} = \frac{R_{ort,A} + R_{ort,B}}{2} = \frac{0.956 + 0.928}{2} = 0.942 \quad (4.16)$$

$$T_{hesap(A)} = \frac{|1-R_{ort,A}|}{U(Rec)_A} = \frac{|1-0.955|}{4.104} = 0.011 \quad (4.17)$$

$$T_{hesap(B)} = \frac{|1-R_{ort,B}|}{U(Rec)_B} = \frac{|1-0.928|}{2.687} = 0.027 \quad (4.18)$$

Geri kazanım;

$$SD_{x,A} = \frac{SD_A}{100} = \frac{12.978}{100} = 0.129 \quad (4.19)$$

$$SD_{x,B} = \frac{SD_B}{100} = \frac{8.497}{100} = 0.084 \quad (4.20)$$

$$SD_{A,n-1} = SD_{x,A}^2 \times (n_A - 1) = 0.129^2 \times (10 - 1) = 0.152 \quad (4.21)$$

$$SD_{B,n-1} = SD_{x,B}^2 \times (n_B - 1) = 0.084^2 \times (10 - 1) = 0.065 \quad (4.22)$$

Birleşik standart sapma;

$$SD = \sqrt{\frac{SD_{x,n-1,A}^2 + SD_{x,n-1,B}^2}{n_A + n_B - 2}} = \sqrt{\frac{0.152 + 0.065}{10 + 10 - 2}} = 0.110 \quad (4.23)$$

Birleşik belirsizlik;

$$U_R = \frac{SD}{\sqrt{n_A + n_B}} = \frac{0.110}{\sqrt{10 + 10}} = 0.0245 \quad (4.24)$$

Tablo 4.11. Benzen İçin Geri Kazanım Belirsizliği

Referans Değer (ppm)				20		
Kişi		A Kişisi		B Kişisi		
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)
1	14.04.2023	19.690	98.450	15.04.2023	18.736	93.68
2	14.04.2023	19.136	95.680	15.04.2023	16.668	83.34
3	14.04.2023	13.892	69.460	15.04.2023	16.923	84.615
4	14.04.2023	19.598	97.990	15.04.2023	18.913	94.565
5	14.04.2023	23.815	119.075	15.04.2023	17.266	86.330
6	14.04.2023	19.756	98.780	15.04.2023	21.481	107.405
7	14.04.2023	20.809	104.045	15.04.2023	18.018	90.090

8	14.04.2023	18.799	93.995	15.04.2023	19.005	95.025
9	14.04.2023	16.414	82.070	15.04.2023	21.278	106.390
10	14.04.2023	19.277	96.385	15.04.2023	17.339	86.695
Geri Kazanım Ortalaması ($R_{ort,A,B}$) (%)		19.119	95.593		18.563	92.814
Std. Sap. (SD)(%)		2.596	12.978		1.699	8.497
$R_{ort,A,B}$			0.956			0.928
U(Rec)(%)			4.104			2.687
Geri Kazanım (SD_x)			0.12978			0.08497
Geri Kazanım (SD_{x, n-1})			0.152			0.065
T_{kritik}			2.262			2.262
T_{hesap}			0.011			0.027
Genel Geri Kazanım Ortalaması (R_{ort})				0.9420		
Bileşik Belirsizlik (U_R)				0.0245		

Tablo 4.11.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için geri kazanım değerleri uygundur.

Toluen için geri kazanım belirsizliği Tablo 4.12.'de verilmiştir. Geri kazanım aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$Geri\ Kazanım\ (\%R)(Bağıl) = \frac{Ölçüm\ Değeri}{Referans\ Değer} \times 100 \quad (4.25)$$

Geri kazanım kaynaklı belirsizlik değeri;

$$U(Rec)_A = \frac{SD(Rort)}{\sqrt{n}} = \frac{0.131}{\sqrt{10}} = 0.041 \quad (4.26)$$

$$U(Rec)_B = \frac{SD(Rort)}{\sqrt{n}} = \frac{0.230}{\sqrt{10}} = 0.072 \quad (4.27)$$

$$R_{ort} = \frac{R_{ort,A} + R_{ort,B}}{2} = \frac{0.986 + 1.107}{2} = 1.0467 \quad (4.28)$$

$$T_{hesap(A)} = \frac{|1 - R_{ort,A}|}{U(Rec)_A} = \frac{|1 - 0.986|}{4.155} = 0.003 \quad (4.29)$$

$$T_{hesap(B)} = \frac{|1 - R_{ort,B}|}{U(Rec)_B} = \frac{|1 - 1.107|}{7.250} = 0.015 \quad (4.30)$$

Geri kazanım;

$$SD_{x,A} = \frac{SD_A}{100} = \frac{13.139}{100} = 0.131 \quad (4.31)$$

$$SD_{x,B} = \frac{SD_B}{100} = \frac{22.926}{100} = 0.229 \quad (4.32)$$

$$SD_{A,n-1} = SD_{x,A}^2 \times (n_A - 1) = 0.131^2 \times (10 - 1) = 0.155$$

$$SD_{B,n-1} = SD_{x,B}^2 \times (n_B - 1) = 0.229^2 \times (10 - 1) = 0.473 \quad (4.33)$$

Birleşik standart sapma;

$$SD = \sqrt{\frac{SD_{x,n-1,A}^2 + SD_{x,n-1,B}^2}{n_A + n_B - 2}} = \sqrt{\frac{0.155 + 0.473}{10 + 10 - 2}} = 0.187 \quad (4.34)$$

Birleşik belirsizlik;

$$U_R = \frac{SD}{\sqrt{n_A + n_B}} = \frac{0.187}{\sqrt{10 + 10}} = 0.0418 \quad (4.35)$$

Tablo 4.12. Toluen İçin Geri Kazanım Belirsizliği

Referans Değer (ppm)		20				
Kişi	A Kişisi			B Kişisi		
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)
1	14.04.2023	21.701	108.505	15.04.2023	18.817	94.085
2	14.04.2023	24.706	123.53	15.04.2023	17.869	89.345
3	14.04.2023	17.280	86.4	15.04.2023	18.061	90.305
4	14.04.2023	17.815	89.075	15.04.2023	28.111	140.555
5	14.04.2023	22.348	111.74	15.04.2023	18.044	90.22
6	14.04.2023	17.075	85.375	15.04.2023	28.456	142.28
7	14.04.2023	19.054	95.27	15.04.2023	25.439	127.195
8	14.04.2023	18.345	91.725	15.04.2023	21.398	106.99
9	14.04.2023	17.525	87.625	15.04.2023	27.057	135.285
10	14.04.2023	21.372	106.86	15.04.2023	18.220	91.100
Geri Kazanım Ortalaması ($R_{ort,A,B}$) (%)		19.722	98.611		22.147	110.736
Std. Sap. (SD)(%)		2.628	13.139		4.585	22.926
$R_{ort,A,B}$			0.986			1.107
U(Rec)(%)			4.155			7.250
Geri Kazanım (SD_x)			0.131			0.229
Geri Kazanım (SD_{x, n-1})			0.155			0.473
T_{kritik}			2.262			2.262
T_{hesap}			0.003			0.015
Genel Geri Kazanım Ortalaması (R_{ort})				1.0467		
Bileşik Belirsizlik (U_R)				0.0418		

Tablo 4.12.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{\text{kritik}} > t_{\text{hesap}}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için geri kazanım değerleri uygundur

Etilbenzen için geri kazanım belirsizliği Tablo 4.13.'de verilmiştir. Geri kazanım aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$\text{Geri Kazanım } (\%R)(\text{Bağıl}) = \frac{\text{Ölçüm Değeri}}{\text{Referans Değer}} \times 100 \quad (4.36)$$

Geri kazanım kaynaklı belirsizlik değeri;

$$U(\text{Rec})_A = \frac{SD(\text{Rort})}{\sqrt{n}} = \frac{0.147}{\sqrt{10}} = 0.047$$

$$U(\text{Rec})_B = \frac{SD(\text{Rort})}{\sqrt{n}} = \frac{0.033}{\sqrt{10}} = 0.011 \quad (4.37)$$

$$R_{\text{ort}} = \frac{R_{\text{ort},A} + R_{\text{ort},B}}{2} = \frac{1.094 + 1.032}{2} = 1.0628 \quad (4.38)$$

$$T_{\text{hesap}(A)} = \frac{|1 - R_{\text{ort},A}|}{U(\text{Rec})_A} = \frac{|1 - 1.094|}{0.047} = 0.020$$

$$T_{\text{hesap}(B)} = \frac{|1 - R_{\text{ort},B}|}{U(\text{Rec})_B} = \frac{|1 - 1.032|}{0.011} = 0.030 \quad (4.39)$$

Geri kazanım;

$$SD_{x,A} = \frac{SD_A}{100} = \frac{14.655}{100} = 0.147$$

$$SD_{x,B} = \frac{SD_B}{100} = \frac{3.340}{100} = 0.033 \quad (4.40)$$

$$SD_{A,n-1} = SD_{x,A}^2 \times (n_A - 1) = 0.147^2 \times (10 - 1) = 0.193$$

$$SD_{B,n-1} = SD_{x,B}^2 \times (n_B - 1) = 0.033^2 \times (10 - 1) = 0.010 \quad (4.41)$$

Birleşik standart sapma;

$$SD = \sqrt{\frac{SD_{x,n-1,A}^2 + SD_{x,n-1,B}^2}{n_A + n_B - 2}} = \sqrt{\frac{0.193 + 0.010}{10 + 10 - 2}} = 0.106 \quad (4.42)$$

Birleşik belirsizlik;

$$U_R = \frac{SD}{\sqrt{n_A + n_B}} = \frac{0.106}{\sqrt{10 + 10}} = 0.0238 \quad (4.43)$$

Tablo 4.13. Etilbenzen Parametresi Geri Kazanım Hesaplamaları

Referans Değer (ppm)				20		
Kişi		A Kişisi		B Kişisi		
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)
1	14.04.2023	24.347	121.735	15.04.2023	20.624	103.12
2	14.04.2023	20.304	101.52	15.04.2023	19.833	99.165
3	14.04.2023	16.555	82.775	15.04.2023	19.963	99.815
4	14.04.2023	21.520	107.6	15.04.2023	21.293	106.465
5	14.04.2023	27.006	135.03	15.04.2023	20.292	101.460
6	14.04.2023	20.663	103.315	15.04.2023	21.511	107.555
7	14.04.2023	23.472	117.36	15.04.2023	20.956	104.780
8	14.04.2023	20.771	103.855	15.04.2023	20.329	101.645
9	14.04.2023	20.007	100.035	15.04.2023	21.580	107.900
10	14.04.2023	24.167	120.835	15.04.2023	19.919	99.595
Geri Kazanım Ortalaması ($R_{ort,A,B}$) (%)		21.881	109.406		20.630	103.150
Std. Sap. (SD)(%)		2.931	14.655		0.668	3.340
$R_{ort,A,B}$			1.094			1.032
U(Rec)(%)			4.634			1.056
Geri Kazanım (SD_x)			0.147			0.033
Geri Kazanım (SD_{x, n-1})			0.193			0.010
T_{kritik}			2.262			2.262
T_{hesap}			0.020			0.030
Genel Geri Kazanım Ortalaması (R_{ort})				1.0628		
Bileşik Belirsizlik (U_R)				0.0238		

Tablo 4.13.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için geri kazanım değerleri uygundur

m,p-Ksilen için geri kazanım belirsizliği Tablo 4.14.'de verilmiştir. Geri kazanım aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$Geri\ Kazanım\ (\%R)(Bağıl) = \frac{Ölçüm\ Değeri}{Referans\ Değer} \times 100 \quad (4.44)$$

Geri kazanım kaynaklı belirsizlik değeri;

$$U(Rec)_A = \frac{SD_{(Rort)}}{\sqrt{n}} = \frac{0.155}{\sqrt{10}} = 0.049$$

$$U(Rec)_B = \frac{SD_{(Rort)}}{\sqrt{n}} = \frac{0.037}{\sqrt{10}} = 0.11 \quad (4.45)$$

$$R_{ort} = \frac{R_{ort,A} + R_{ort,B}}{2} = \frac{1.073 + 0.998}{2} = 1.0358 \quad (4.46)$$

$$T_{hesap(A)} = \frac{|1 - R_{ort,A}|}{U(Rec)_A} = \frac{|1 - 1.073|}{4.894} = 0.015$$

$$T_{hesap(B)} = \frac{|1 - R_{ort,B}|}{U(Rec)_B} = \frac{|1 - 0.998|}{1.056} = 0.001 \quad (4.47)$$

Geri kazanım;

$$SD_{x,A} = \frac{SD_A}{100} = \frac{15.475}{100} = 0.155$$

$$SD_{x,B} = \frac{SD_B}{100} = \frac{3.774}{100} = 0.038 \quad (4.48)$$

$$SD_{A,n-1} = SD_{x,A}^2 \times (n_A - 1) = 0.155^2 \times (10 - 1) = 0.216$$

$$SD_{B,n-1} = SD_{x,B}^2 \times (n_B - 1) = 0.038^2 \times (10 - 1) = 0.013 \quad (4.49)$$

Birleşik standart sapma;

$$SD = \sqrt{\frac{SD_{x,n-1,A}^2 + SD_{x,n-1,B}^2}{n_A + n_B - 2}} = \sqrt{\frac{0.216 + 0.013}{10 + 10 - 2}} = 0.113 \quad (4.50)$$

Birleşik belirsizlik;

$$U_R = \frac{SD}{\sqrt{n_A + n_B}} = \frac{0.113}{\sqrt{10 + 10}} = 0.0252 \quad (4.51)$$

Tablo 4.14. m,p-Ksilen Parametresi Geri Kazanım Hesaplamaları

Referans Değer (ppm)				20		
Kişi		A Kişisi		B Kişisi		
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)
1	14.04.2023	24.328	121.64	15.04.2023	18.674	93.37
2	14.04.2023	20.059	100.295	15.04.2023	19.660	98.3
3	14.04.2023	16.429	82.145	15.04.2023	19.639	98.195
4	14.04.2023	20.714	103.57	15.04.2023	21.470	107.35
5	14.04.2023	26.988	134.94	15.04.2023	19.968	99.84

6	14.04.2023	20.540	102.7	15.04.2023	19.862	99.31
7	14.04.2023	22.795	113.975	15.04.2023	20.888	104.44
8	14.04.2023	18.833	94.165	15.04.2023	20.023	100.115
9	14.04.2023	19.806	99.03	15.04.2023	19.828	99.14
10	14.04.2023	24.167	120.835	15.04.2023	19.630	98.15
Geri Kazanım Ortalaması ($R_{ort,A,B}$) (%)		21.466	107.330		19.964	99.821
Std. Sap. (SD)(%)		3.095	15.475		0.755	3.774
$R_{ort,A,B}$			1.073			0.998
U(Rec)(%)			4.894			1.193
Geri Kazanım (SD_x)			0.155			0.038
Geri Kazanım (SD_{x, n-1})			0.216			0.013
T_{kritik}			2.262			2.262
T_{hesap}			0.015			0.001
Genel Geri Kazanım Ortalaması (R_{ort})				1.0358		
Bileşik Belirsizlik (U_R)				0.0252		

Tablo 4.14.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için geri kazanım değerleri uygundur

o-Ksilen için geri kazanım belirsizliği Tablo 4.15.'de verilmiştir. Geri kazanım aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$Geri\ Kazanım\ (\%R)(Bağıl) = \frac{Ölçüm\ Değeri}{Referans\ Değer} \times 100 \quad (4.53)$$

Geri kazanım kaynaklı belirsizlik değeri;

$$U(Rec)_A = \frac{SD_{(Rort)}}{\sqrt{n}} = \frac{0.173}{\sqrt{10}} = 0.054$$

$$U(Rec)_B = \frac{SD_{(Rort)}}{\sqrt{n}} = \frac{0.042}{\sqrt{10}} = 0.013 \quad (4.54)$$

$$R_{ort} = \frac{R_{ort,A} + R_{ort,B}}{2} = \frac{1.060 + 0.970}{2} = 1.0152 \quad (4.55)$$

$$T_{hesap(A)} = \frac{|1 - R_{ort,A}|}{U(Rec)_A} = \frac{|1 - 1.060|}{5.481} = 0.011$$

$$T_{hesap(B)} = \frac{|1 - R_{ort,B}|}{U(Rec)_B} = \frac{|1 - 0.970|}{1.329} = 0.022 \quad (4.56)$$

Geri kazanım;

$$SD_{x,A} = \frac{SD_A}{100} = \frac{17.334}{100} = 0.173$$

$$SD_{x,B} = \frac{SD_B}{100} = \frac{4.205}{100} = 0.042 \quad (4.57)$$

$$SD_{A,n-1} = SD_{x,A}^2 \times (n_A - 1) = 0.173^2 \times (10 - 1) = 0.270$$

$$SD_{B,n-1} = SD_{x,B}^2 \times (n_B - 1) = 0.042^2 \times (10 - 1) = 0.016 \quad (4.58)$$

Birleşik standart sapma;

$$SD = \sqrt{\frac{SD_{x,n-1,A}^2 + SD_{x,n-1,B}^2}{n_A + n_B - 2}} = \sqrt{\frac{0.270 + 0.016}{10 + 10 - 2}} = 0.126 \quad (4.59)$$

Birleşik belirsizlik;

$$U_R = \frac{SD}{\sqrt{n_A + n_B}} = \frac{0.126}{\sqrt{10 + 10}} = 0.0282 \quad (4.60)$$

Tablo 4.15. o-Ksilen Parametresi Geri Kazanım Hesaplamaları

Referans Değer (ppm)		20				
Kişi	A Kişisi			B Kişisi		
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Geri Kazanım (% R)
1	14.04.2023	25.443	127.215	15.04.2023	17.933	89.665
2	14.04.2023	19.541	97.705	15.04.2023	19.182	95.91
3	14.04.2023	16.017	80.085	15.04.2023	19.033	95.165
4	14.04.2023	20.007	100.035	15.04.2023	21.052	105.26
5	14.04.2023	26.073	130.365	15.04.2023	19.416	97.08
6	14.04.2023	19.877	99.385	15.04.2023	19.244	96.22
7	14.04.2023	22.198	110.99	15.04.2023	20.437	102.185
8	14.04.2023	18.078	90.39	15.04.2023	19.514	97.57
9	14.04.2023	19.229	96.145	15.04.2023	19.242	96.21
10	14.04.2023	25.559	127.795	15.04.2023	18.994	94.97
Geri Kazanım Ortalaması ($R_{ort,A,B}$) (%)		21.202	106.011		19.405	97.024
Std. Sap. (SD)(%)		3.467	17.334		0.841	4.205
$R_{ort,A,B}$			1.060			0.970
U(Rec)(%)			5.481			1.330
Geri Kazanım (SD_x)			0.173			0.042
Geri Kazanım (SD_{x, n-1})			0.270			0.016

T_{kritic}	2.262	2.262
T_{hesap}	0.011	0.001
Genel Geri Kazanım Ortalaması (R_{ort})	1.0152	
Bileşik Belirsizlik (U_R)	0.0282	

Tablo 4.15.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritic} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için geri kazanım değerleri uygundur.

4.1.8. Deneysel Tekrarlanabilirlikten Gelen Belirsizlik

Laboratuvarında Benzen analizleri için A ve B kişilerinin yaptığı, aynı cihaz ve kısa zaman aralığında 10 ppm konsantrasyonunda yapılan tekrarlanabilirlik sonuçları Tablo 4.16.'da verilmiştir.

Tablo 4.16. Benzen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		10			
Kişi		A Kişisi		B Kişisi	
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	
1	1.04.2023	8.422	2.04.2023	8.514	
2	1.04.2023	8.817	2.04.2023	7.554	
3	1.04.2023	8.783	2.04.2023	8.683	
4	1.04.2023	8.877	2.04.2023	8.689	
5	1.04.2023	8.788	2.04.2023	8.269	
6	1.04.2023	8.537	2.04.2023	8.445	
Ortalama (X_{ort})		8.704		8.359	
Referans Değer (X_{ref})		10.000		10.000	
Standard Sapma (S)		0.181		0.425	
T_{kritic} Değeri		2.571		2.571	
T_{hesap} Değeri		-17.560		-9.467	
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.021		0.051	
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		2.077		5.080	
Bağıl Standard Sapma (% RSD_{x,n-1})		21.57		129.01	
Tekrarlanabilirlik Birleşik Belirsizliği U_t			3.8807		

Tablo 4.16.'da görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritic} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için tekrarlanabilirlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritic}(4.9646) > F_{hesap}(3.353)$ ve p değeri $0.097 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili tekrarlanabilirlik değerleri uygundur.

Laboratuvarda Toluen analizleri için A ve B kişilerinin yaptığı, aynı cihaz ve kısa zaman aralığında 10 ppm konsantrasyonunda yapılan tekrarlanabilirlik sonuçları Tablo 4.17.'de verilmiştir.

Tablo 4.17. Toluen İçin DeneySEL Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		10			
Kişi		A Kişisi		B Kişisi	
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	
1	1.04.2023	8.175	2.04.2023	8.395	
2	1.04.2023	8.626	2.04.2023	7.588	
3	1.04.2023	8.619	2.04.2023	8.600	
4	1.04.2023	8.702	2.04.2023	8.539	
5	1.04.2023	8.668	2.04.2023	8.132	
6	1.04.2023	8.434	2.04.2023	8.362	
Ortalama (X_{ort})		8.537		8.269	
Referans Değer (X_{ref})		10		10	
Standard Sapma (S)		0.200		0.371	
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571	
T_{hesap} Değeri		-17.883		-11.416	
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.023		0.045	
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		2.347		4.491	
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		27.534		100.833	
Tekrarlanabilirlik Birleşik Belirsizliği U_t		3.5828			

Tablo 4.17.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için tekrarlanabilirlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(2.420)$ ve p değeri $0.150 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili tekrarlanabilirlik değerleri uygundur.

Laboratuvarda Etilbenzen analizleri için A ve B kişilerinin yaptığı, aynı cihaz ve kısa zaman aralığında 10 ppm konsantrasyonunda yapılan tekrarlanabilirlik sonuçları Tablo 4.18.'de verilmiştir.

Tablo 4.18. Etilbenzen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		10		
Kişi		A Kişisi		B Kişisi
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)
1	1.04.2023	8.659	2.04.2023	9.079
2	1.04.2023	9.006	2.04.2023	8.251
3	1.04.2023	9.013	2.04.2023	9.029
4	1.04.2023	9.049	2.04.2023	9.060
5	1.04.2023	9.039	2.04.2023	8.613
6	1.04.2023	8.867	2.04.2023	8.858
Ortalama (X_{ort})		8.939		8.815
Referans Değer (X_{ref})		10		10
Standard Sapma (S)		0.152		0.327
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571
T_{hesap} Değeri		-17.091		-8.863
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.017		0.037
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		1.701		3.715
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		14.474		69.014
Tekrarlanabilirlik Birleşik Belirsizliği U_t		2.8894		

Tablo 4.18.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için tekrarlanabilirlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(0.705)$ ve p değeri $0.420 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili tekrarlanabilirlik değerleri uygundur.

Laboratuvarda m,p-Ksilen analizleri için A ve B kişilerinin yaptığı, aynı cihaz ve kısa zaman aralığında 10 ppm konsantrasyonunda yapılan tekrarlanabilirlik sonuçları Tablo 4.19.'da verilmiştir.

Tablo 4.19. m,p-Ksilen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		10			
Kişi		A Kişisi		B Kişisi	
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	
1	1.04.2023	8.678	2.04.2023	9.119	
2	1.04.2023	9.097	2.04.2023	8.303	
3	1.04.2023	9.042	2.04.2023	9.081	
4	1.04.2023	9.065	2.04.2023	9.078	
5	1.04.2023	9.092	2.04.2023	8.642	
6	1.04.2023	8.926	2.04.2023	8.898	
Ortalama (X_{ort})		8.983		8.854	
Referans Değer (X_{ref})		10		10	
Standard Sapma (S)		0.162		0.323	
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571	
T_{hesap} Değeri		-15.364		-8.688	
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.018		0.037	
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		1.804		3.651	
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		16.277		66.647	
Tekrarlanabilirlik Birleşik Belirsizliği U_t		2.8797			

Tablo 4.19.'da görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için tekrarlanabilirlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(0.773)$ ve p değeri $0.399 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili tekrarlanabilirlik değerleri uygundur.

Laboratuvarda o-Ksilen analizleri için A ve B kişilerinin yaptığı, aynı cihaz ve kısa zaman aralığında 10 ppm konsantrasyonunda yapılan tekrarlanabilirlik sonuçları Tablo 4.20.'da verilmiştir.

Tablo 4.20. o-Ksilen İçin Deneysel Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		10			
Kişi		A Kişisi		B Kişisi	
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	
1	1.04.2023	8.675	2.04.2023	9.176	
2	1.04.2023	9.063	2.04.2023	8.429	
3	1.04.2023	8.985	2.04.2023	9.163	
4	1.04.2023	9.044	2.04.2023	9.166	
5	1.04.2023	9.076	2.04.2023	8.739	
6	1.04.2023	8.900	2.04.2023	8.909	
Ortalama (X_{ort})		8.957		8.930	
Referans Değer (X_{ref})		10		10	
Standard Sapma (S)		0.153		0.303	
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571	
T_{hesap} Değeri		-2.789		-1.442	
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.017		0.034	
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		1.704		3.391	
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		14.523		57.482	
Tekrarlanabilirlik Birleşik Belirsizliği U_t		2.6834			

Tablo 4.20.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için tekrarlanabilirlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(0.037)$ ve p değeri $0.850 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili tekrarlanabilirlik değerleri uygundur.

4.1.9. Deneysel Ara Kesinlikten Gelen Belirsizlik

Laboratuvarda Benzen analizleri için A ve B kişileri farklı günlerde ard arda yaptıkları 5 ppm konsantrasyonları için ara kesinlik sonuçları Tablo 4.21.'de verilmiştir.

Tablo 4.21. Benzen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		5			
Kişi		A Kişisi		B Kişisi	
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	
1	3.04.2023	4.523	3.04.2023	4.920	
2	4.04.2023	4.388	4.04.2023	4.662	
3	5.04.2023	4.396	5.04.2023	4.630	
4	6.04.2023	3.874	6.04.2023	3.943	
5	7.04.2023	4.136	7.04.2023	3.923	
6	8.04.2023	4.141	8.04.2023	3.888	
Ortalama (X_{ort})		4.243		4.328	
Referans Değer (X_{ref})		5		5	
Standard Sapma (S)		0.237		0.460	
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571	
T_{hesap} Değeri		-7.824		-3.578	
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.056		0.106	
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		5.586		10.635	
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		156.000		565.482	
Ara Kesinlik Birleşik Belirsizliği U_a		8.4940			

Tablo 4.21.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için ara kesinlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(0.160)$ ve p değeri $0.697 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili ara kesinlik değerleri uygundur.

Laboratuvarda Toluen analizleri için A ve B kişileri farklı günlerde ard arda yaptıkları 5 ppm konsantrasyonları için ara kesinlik sonuçları Tablo 4.22.'de verilmiştir.

Tablo 4.22. Toluen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		5			
Kişi		A Kişisi		B Kişisi	
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	
1	3.04.2023	4,405	3.04.2023	4.835	
2	4.04.2023	4.388	4.04.2023	4.593	
3	5.04.2023	4.343	5.04.2023	4.558	
4	6.04.2023	3.830	6.04.2023	3.943	
5	7.04.2023	4.136	7.04.2023	3.905	
6	8.04.2023	4.316	8.04.2023	3.898	
Ortalama (X_{ort})		4.236		4.289	
Referans Değer (X_{ref})		5		5	
Standard Sapma (S)		0.221		0.420	
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571	
T_{hesap} Değeri		-8.462		-4.146	
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.052		0.098	
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		5.218		9.799	
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		136.154		480.053	
Ara Kesinlik Birleşik Belirsizliği U_a		7.8499			

Tablo 4.22.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için ara kesinlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(0.072)$ ve p değeri $0.792 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili ara kesinlik değerleri uygundur

Laboratuvarda Etilbenzen analizleri için A ve B kişileri farklı günlerde ard arda yaptıkları 5 ppm konsantrasyonları için ara kesinlik sonuçları Tablo 4.23.'de verilmiştir.

Tablo 4.23. Etilbenzen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		5		
Kişi		A Kişisi		B Kişisi
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)
1	3.04.2023	4.603	3.04.2023	4.944
2	4.04.2023	4.573	4.04.2023	4.848
3	5.04.2023	4.686	5.04.2023	4.816
4	6.04.2023	4.066	6.04.2023	4.075
5	7.04.2023	4.844	7.04.2023	4.102
6	8.04.2023	4.825	8.04.2023	4.330
Ortalama (X_{ort})		4.600		4.519
Referans Değer (X_{ref})		5		5
Standard Sapma (S)		0.284		0.396
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571
T_{hesap} Değeri		-3.454		-2.975
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.062		0.088
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		6.176		8.761
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		190.708		383.796
Ara Kesinlik Birleşik Belirsizliği U_a		7.5796		

Tablo 4.23.'da görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için ara kesinlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(0.163)$ ve p değeri $0.694 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili ara kesinlik değerleri uygundur

Laboratuvarda m,p-Ksilen analizleri için A ve B kişileri farklı günlerde ard arda yaptıkları 5 ppm konsantrasyonları için ara kesinlik sonuçları Tablo 4.24.'de verilmiştir.

Tablo 4.24. m,p-ksilen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		5			
Kişi		A Kişisi		B Kişisi	
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	
1	3.04.2023	4.626	3.04.2023	4.982	
2	4.04.2023	4.608	4.04.2023	4.890	
3	5.04.2023	4.707	5.04.2023	4.838	
4	6.04.2023	4.086	6.04.2023	4.077	
5	7.04.2023	4.872	7.04.2023	4.139	
6	8.04.2023	4.874	8.04.2023	4.360	
Ortalama (X_{ort})		4.629		4.548	
Referans Değer (X_{ref})		5		5	
Standard Sapma (S)		0.290		0.403	
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571	
T_{hesap} Değeri		-3.135		-2.746	
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.063		0.089	
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		6.265		8.872	
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		196.236		393.537	
Ara Kesinlik Birleşik Belirsizliği U_a		7.6797			

Tablo 4.24.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için ara kesinlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(0.160)$ ve p değeri $0.697 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili ara kesinlik değerleri uygundur.

Laboratuvarda o-Ksilen analizleri için A ve B kişileri farklı günlerde ard arda yaptıkları 5 ppm konsantrasyonları için ara kesinlik sonuçları Tablo 4.25.'de verilmiştir.

Tablo 4.25. o-ksilen İçin Deneysel Ara Kesinlik Sonuçları

Referans Değer (ppm)		5			
Kişi		A Kişisi		B Kişisi	
Çalışma Sayısı	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	Tarih	Ölçüm Değeri (ppm)	
1	3.04.2023	4.614	3.04.2023	4.982	
2	4.04.2023	4.596	4.04.2023	4.907	
3	5.04.2023	4.713	5.04.2023	4.809	
4	6.04.2023	4.093	6.04.2023	4.090	
5	7.04.2023	4.872	7.04.2023	4.128	
6	8.04.2023	4.869	8.04.2023	4.457	
Ortalama (X_{ort})		4.626		4.562	
Referans Değer (X_{ref})		5		5	
Standard Sapma (S)		0.287		0.395	
T_{kritik} Değeri		2.571		2.571	
T_{hesap} Değeri		-3.189		-2.718	
Rölatif Standard Sapma (RSD)		0.062		0.086	
Bağıl Standard Sapma (%RSD)		6.207		8.650	
Bağıl Standard Sapma (% RSD _{x,n-1})		192.635		374.086	
Ara Kesinlik Birleşik Belirsizliği U_a		7.5281			

Tablo 4.25.'de görüldüğü gibi her iki analist için $t_{kritik} > t_{hesap}$ olduğundan her iki analistin ölçüm değerleri ile referans değer arasında fark yoktur. Her iki analist için ara kesinlik değerleri uygundur. Analistlerin kendi içinde ikili karşılaştırmaları ANOVA ile yapıldığında; $F_{kritik}(4.964) > F_{hesap}(0.103)$ ve p değeri $0.754 > 0.05$ olduğundan analistlerin varyansları arasında fark yoktur. İkili ara kesinlik değerleri uygundur.

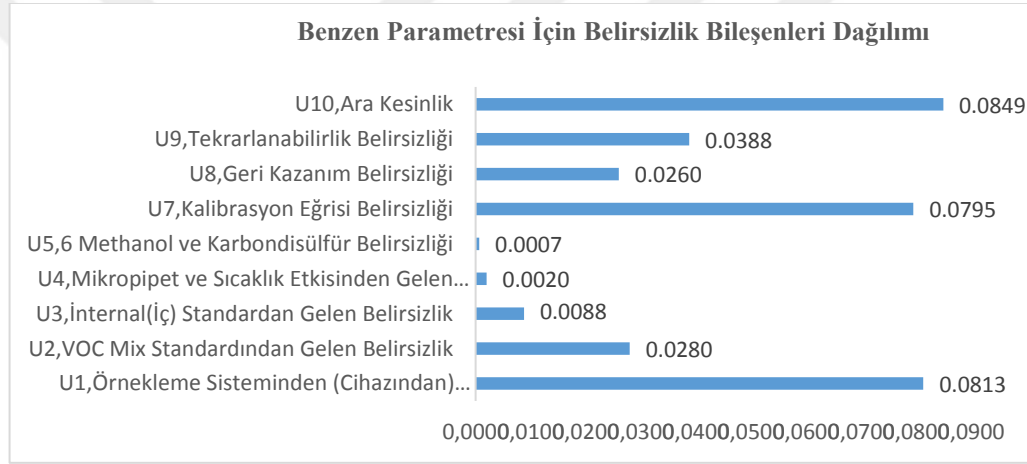
4.2. Birleşik Standart Belirsizlik

BTEX için tüm belirsizlikler belirlendikten sonra birleşik standart belirsizlik aşağıdaki formül gereği hesaplanmış ve Tablo 4.26.'da verilmiştir. Aynı zamanda Şekil 4.1'de benzen için belirsizlik bileşenleri birlikte gösterilmiştir.

$$U_b = \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + \dots + U_k^2} \quad (4.61)$$

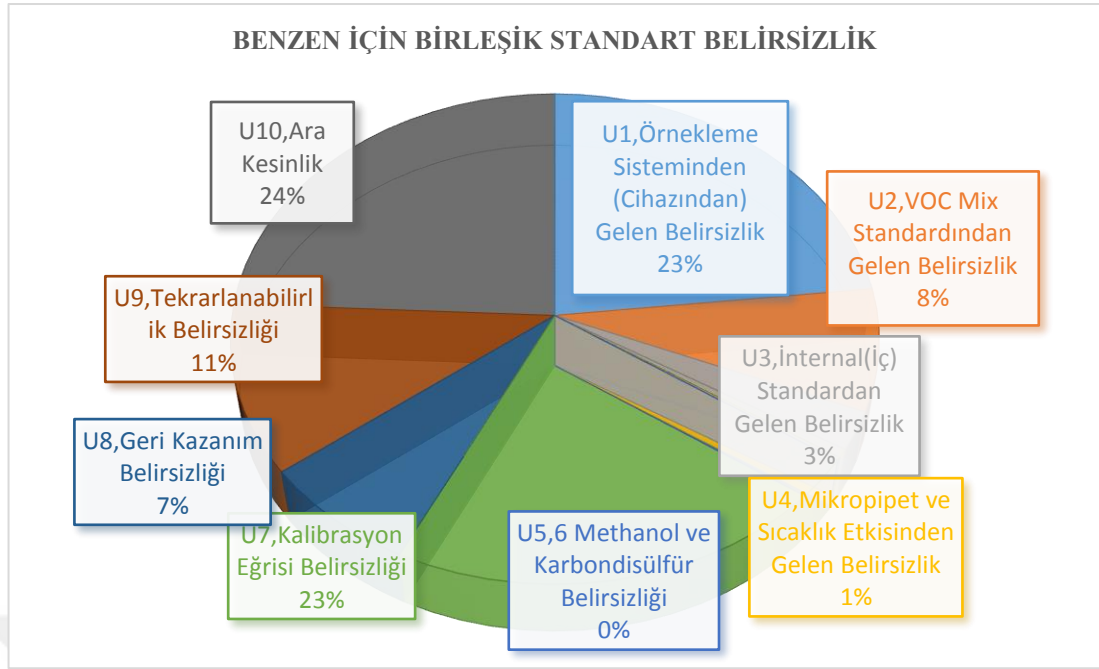
Tablo 4.26. Benzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X
U1,Örnekleme Sisteminden (Cihazından) Gelen Belirsizlik	1.000	0.08133	0.08133
U2,VOC Mix Standardından Gelen Belirsizlik	1.000	0.02800	0.02800
U3,İnternal(İç) Standardan Gelen Belirsizlik	1.000	0.00880	0.00880
U4,Mikropipet ve Sıcaklık Etkisinden Gelen Belirsizlik	1.000	0.00200	0.00200
U5,6 Methanol ve Karbondisülfür Belirsizliği	1.000	0.00067	0.00067
U7,Kalibrasyon Eğrisi Belirsizliği	10.000	0.79497	0.07950
U8,Geri Kazanım Belirsizliği	0.942	0.02058	0.02604
U9,Tekrarlanabilirlik Belirsizliği	100.000	3.88074	0.03881
U10,Ara Kesinlik	100.000	8.49401	0.08494
Birleşik Standart Belirsizlik , U_b		0.15231	



Şekil 4.1. Benzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

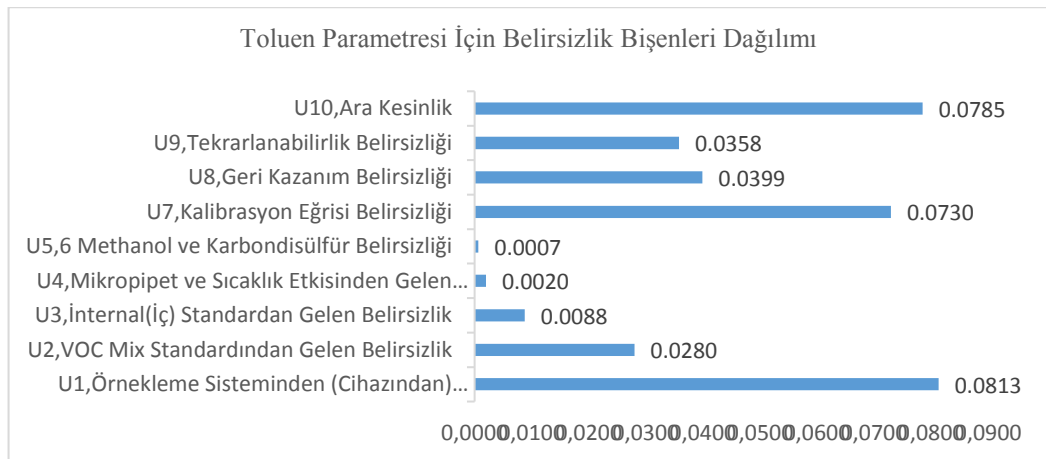
Şekil 4.2.'de görüldüğü benzen için temel dört temel belirsizlik kaynağı sırasıyla örnekleme sisteminden gelen, ara kesinlik, kalibrasyon eğrisi ve tekrarlanabilirliktir.



Şekil 4.2. Benzen İçin Birleşik Standart Belirsizlik

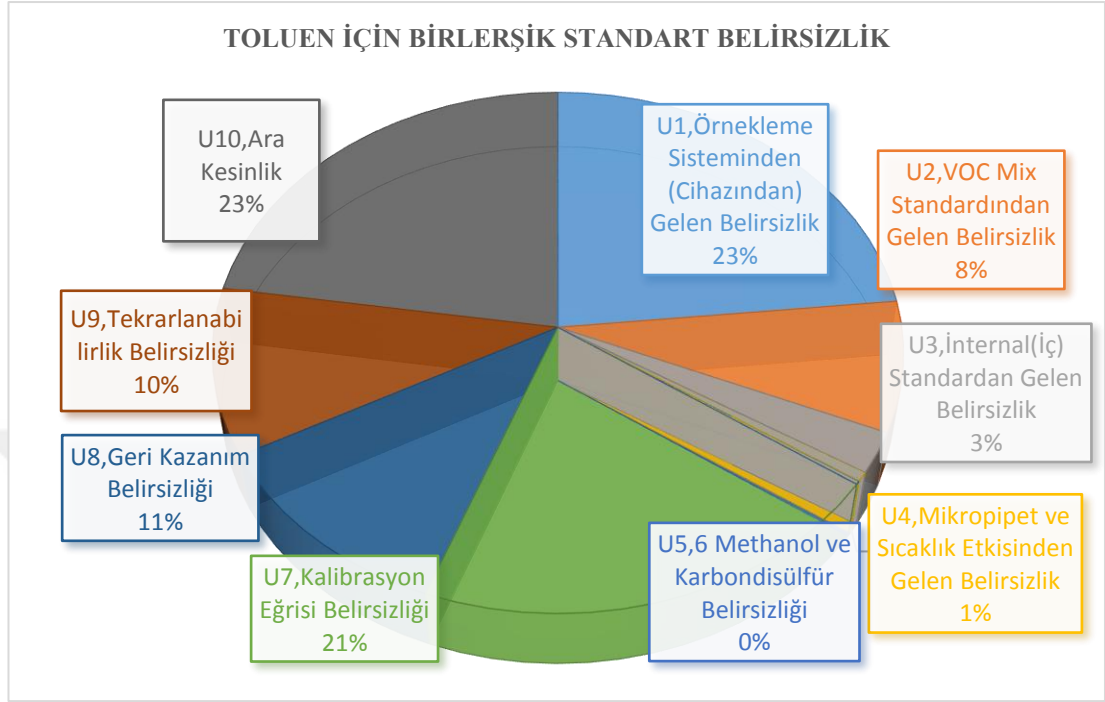
Tablo 4.27. Toluen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X
U1,Örnekleme Sisteminden (Cihazından) Gelen Belirsizlik	1.0000	0.08133	0.08133
U2,VOC Mix Standardından Gelen Belirsizlik	1.0000	0.02800	0.02800
U3,İnternal(İç) Standardan Gelen Belirsizlik	1.0000	0.00880	0.00880
U4,Mikropipet ve Sıcaklık Etkisinden Gelen Belirsizlik	1.0000	0.00200	0.00200
U5,6 Methanol ve Karbondisülfür Belirsizliği	1.0000	0.00067	0.00067
U7,Kalibrasyon Eğrisi Belirsizliği	10.0000	0.72958	0.07296
U8,Geri Kazanım Belirsizliği	1.0467	0.0418	0.03992
U9,Tekrarlanabilirlik Belirsizliği	100.0000	3.58283	0.03583
U10,Ara Kesinlik	100.0000	7.84989	0.07850
Birleşik Standart Belirsizlik , U_b		0.14779	



Şekil 4.3. Toluen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

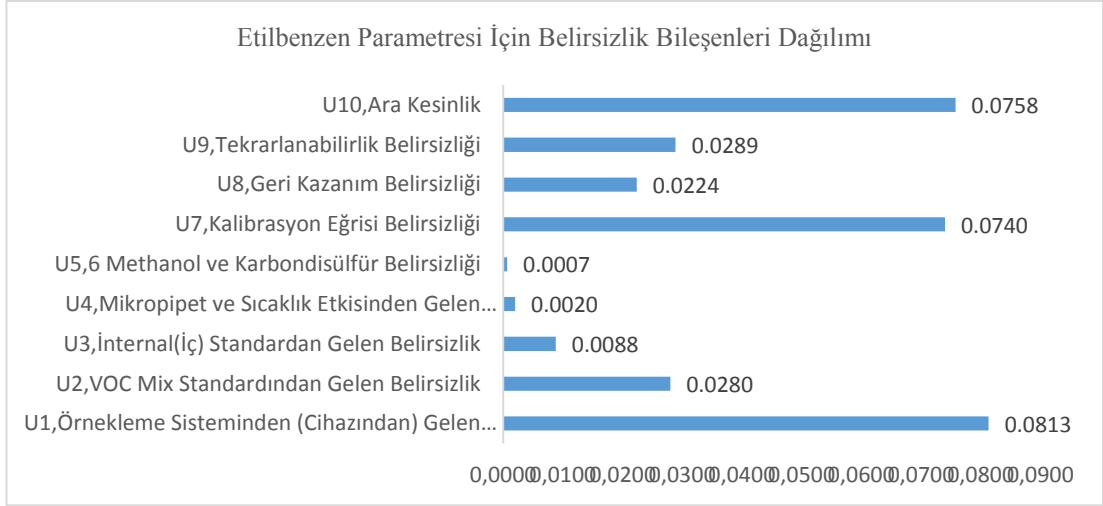
Şekil 4.4.'de görüldüğü Toleun için dört temel belirsizlik kaynağı sırasıyla örnekleme sisteminden gelen , ara kesinlik, kalibrasyon eğrisi ve tekrarlanabilirliktir.



Şekil 4.4. Toluen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

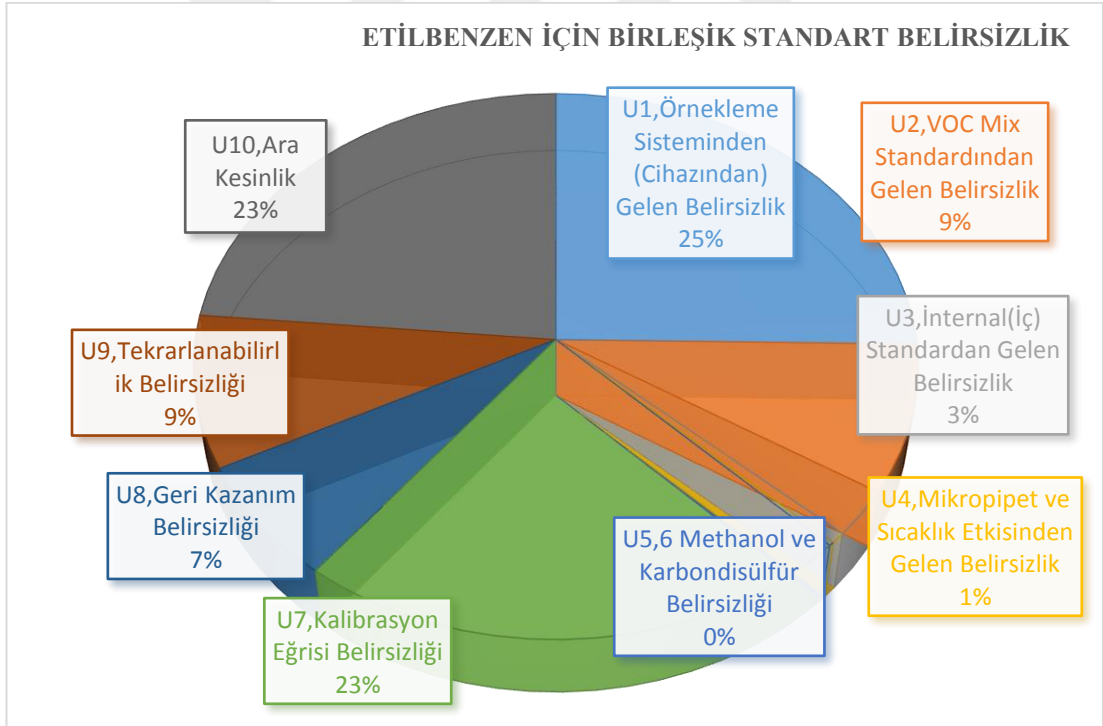
Tablo 4.28. Etilbenzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X
U1,Örnekleme Sisteminden (Cihazından) Gelen Belirsizlik	1.0000	0.08133	0.08133
U2,VOC Mix Standardından Gelen Belirsizlik	1.0000	0.02800	0.02800
U3,İnternal(İç) Standardan Gelen Belirsizlik	1.0000	0.00880	0.00880
U4,Mikropipet ve Sıcaklık Etkisinden Gelen Belirsizlik	1.0000	0.00200	0.00200
U5,6 Methanol ve Karbondisülfür Belirsizliği	1.0000	0.00067	0.00067
U7,Kalibrasyon Eğrisi Belirsizliği	10.0000	0.74033	0.07403
U8,Geri Kazanım Belirsizliği	1.0628	0.02377	0.02236
U9,Tekrarlanabilirlik Belirsizliği	100.0000	2.88942	0.02889
U10,Ara Kesinlik	100.0000	7.57960	0.07580
Birleşik Standart Belirsizlik , U_b		0.14156	



Şekil 4.5. Etilbenzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

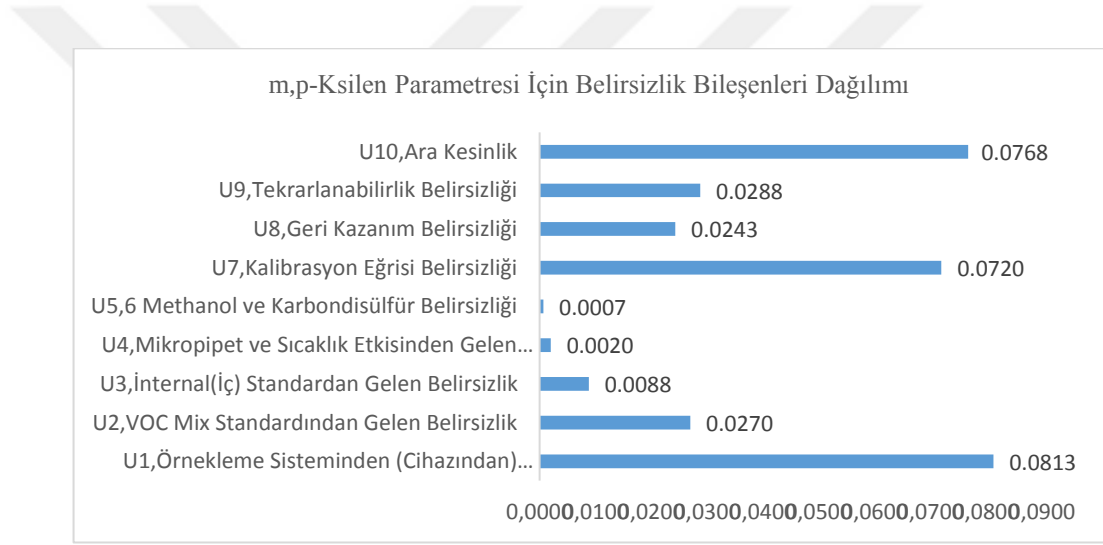
Şekil 4.6.'da görüldüğü Etilbenzen için dört temel belirsizlik kaynağı sırasıyla örnekleme sisteminden gelen, ara kesinlik, kalibrasyon eğrisi ve tekrarlanabilirlik.



Şekil 4.6. Etilbenzen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

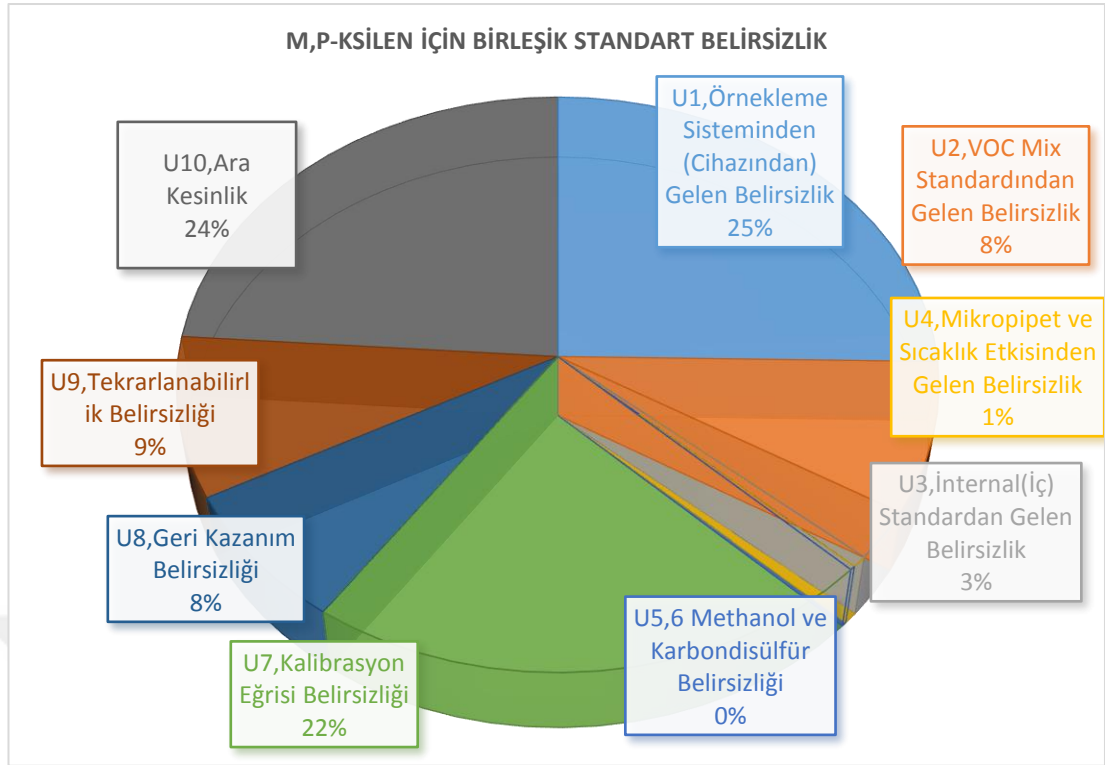
Tablo 4.29. m,p-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X
U1,Örnekleme Sisteminden (Cihazından) Gelen Belirsizlik	1.0000	0.08133	0.08133
U2,VOC Mix Standardından Gelen Belirsizlik	1.0000	0.02700	0.02700
U3,İnternal(İç) Standardan Gelen Belirsizlik	1.0000	0.00880	0.00880
U4,Mikropipet ve Sıcaklık Etkisinden Gelen Belirsizlik	1.0000	0.00200	0.00200
U5,6 Methanol ve Karbondisülfür Belirsizliği	1.0000	0.00067	0.00067
U7,Kalibrasyon Eğrisi Belirsizliği	10.0000	0.72011	0.07201
U8,Geri Kazanım Belirsizliği	1.0358	0.02453	0.02432
U9,Tekrarlanabilirlik Belirsizliği	100.0000	2.8797	0.02880
U10,Ara Kesinlik	100.0000	7.6797	0.07680
Birleşik Standart Belirsizlik , U_b		0.14117	



Şekil 4.7. m,p-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

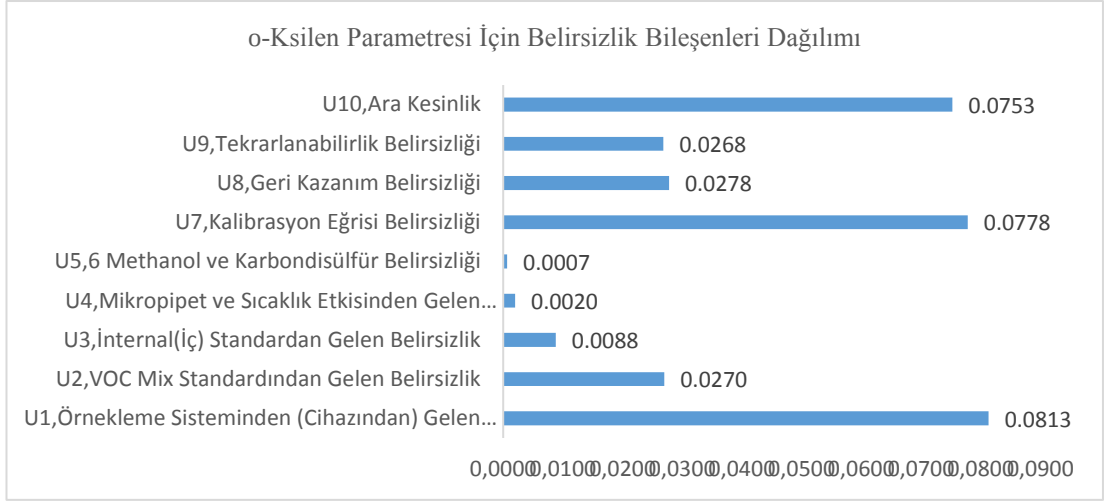
Şekil 4.8.'de görüldüğü m,p-Ksilen için temel dört temel belirsizlik kaynağı sırasıyla örnekleme sisteminden gelen, ara kesinlik, kalibrasyon eğrisi ve tekrarlanabilirliktir.



Şekil 4.8. m,p-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

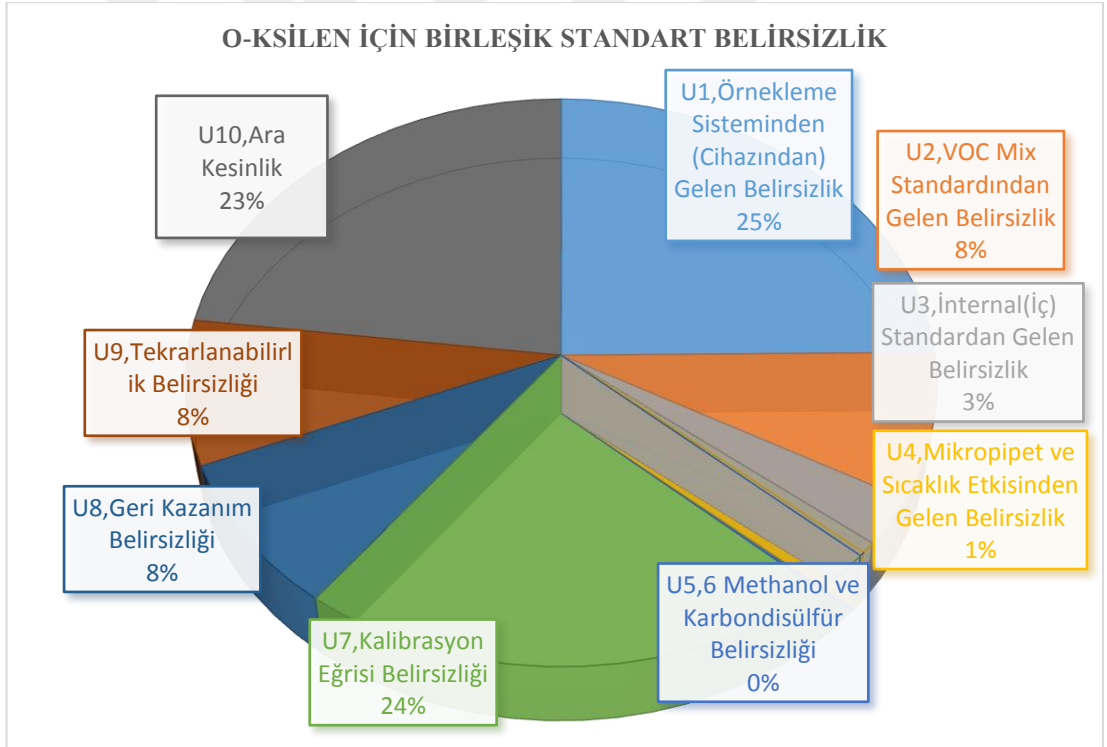
Tablo 4.30. o-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

Parametre	Değer(X)	u(x)	u(x)/X
U1,Örnekleme Sisteminden (Cihazından) Gelen Belirsizlik	1,0000	0.08133	0.08133
U2,VOC Mix Standardından Gelen Belirsizlik	1.0000	0.02700	0.02700
U3,İnternal(İç) Standardan Gelen Belirsizlik	1.0000	0.00880	0.00880
U4,Mikropipet ve Sıcaklık Etkisinden Gelen Belirsizlik	1.0000	0.00200	0.00200
U5,6 Methanol ve Karbondisülfür Belirsizliği	1.0000	0.00067	0.00067
U7,Kalibrasyon Eğrisi Belirsizliği	10.0000	0.77842	0.07784
U8,Geri Kazanım Belirsizliği	1.0152	0.02820	0.02778
U9,Tekrarlanabilirlik Belirsizliği	100.0000	2.68338	0.02683
U10,Ara Kesinlik	100.0000	7.52809	0.07528
Birleşik Standart Belirsizlik , U_b		0.14368	



Şekil 4.9. o-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

Şekil 4.10.'da görüldüğü o-Ksilen için dört temel belirsizlik kaynağı sırasıyla örnekleme sisteminden gelen, ara kesinlik, kalibrasyon eğrisi ve tekrarlanabilirliktir.



Şekil 4.10. o-Ksilen İçin Tüm Belirsizlik Bileşenleri

4.3. Genişletilmiş Belirsizlik ve Raporlama

Ölçüm belirsizliği normalde, genişletilmiş belirsizlik $U = k \cdot u$ (k: kapsam faktörü ve ‘u’ birleşik standart belirsizlik şeklinde raporlanır. Genellikle k, yaklaşık %95 güven aralığı sağlayacak şekilde 2 olarak alınır (NORDTEST, 2019). Buna göre BTEX ler için genişletilmiş belirsizlikler;

Tablo 4.31. BTEX İçin Genişletilmiş Belirsizlik Değerleri

BTEX	Rölatif Bileşik Belirsizlik (U_b)	k Faktörü (%95 için)	Genişletilmiş Belirsizlik (U_g)
Benzen	0.15231	2	0.3046
Toluen	0.14779	2	0.2955
Etilbenzen	0.14156	2	0.2831
m,p-Ksilen	0.14117	2	0.2823
o-Ksilen	0.14368	2	0.2873

Belirsizliğin raporlanmasında, deney sonucu ‘Y’ k=2 kapsam faktörü kullanılarak hesaplanan genişletilmiş belirsizlik U ile birlikte aşağıdaki şekilde yazılır;

$$\text{Deney Sonucu (Y)} \pm \text{Genişletilmiş Belirsizlik (U)} \times Y$$

Yapılan deneyler sonucunda; baca gazında BTEX VOC gruplarından ölçüm belirsizliğinin raporlanması aşağıdaki Tablo 4.32.’de verilmiştir.

Tablo 4.32. BTEX İçin Belirsizlik Raporlaması

Raporlama	Benzen	Toluen	Etilbenzen	m,p-Ksilen	o-Ksilen
Rölatif Bileşik Belirsizlik	0.15231	0.14779	0.14156	0.14117	0.14368
Ölçüm Sonucu (ppm)	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
Standart Bileşik Belirsizlik	1.5231	1.4779	1.4156	1.4117	1.4387
Genişletilmiş Belirsizlik(k=2)	3.0462	2.9558	2.8312	2.8234	2.8736
Rölatif Belirsizlik (%)	30.462	29.558	28.312	28.234	28.736
Raporlama k=2 % 95 güven aralığında	10±3.046	10±2.955	10±2.831	10±2.823	10±2.873
Belirsizlik hesaplama formülü	Y±0.304Y	Y±0.295Y	Y±0.283Y	Y±0.282Y	Y±0.287Y

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Uçucu Organik Bileşiklerin (VOC), kanser yapıcı veya zehir türler sınıfında olması, çok uzun zincirli ve aromatik halkalar içeren partikül formundaki sıvı zerrecikleri ile bunların buharlarını da içine alması nedeni ile son derece önemlidir. Bu nedenle VOC ölçümleri oldukça dikkatli yapılması gereken bir konudur. VOC ölçümlerinin hassasiyetinde uluslararası kabul görmüş akredite kuruluşların izledikleri yol takip edilerek ölçüm belirsizliklerinin VOC ölçümlerine bir katma değer katacağı düşünülmüştür. Bu amaçla; bu tezde VOC ölçümlerinde belirsizliğe neden olan adımların neler olduğu ve hangi belirsizlik kaynaklarının ölçüm sonuçlarına daha fazla etki gösterdiği belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için TÜRKAK tarafından akredite edilen bir akredite laboratuvar kullanılmak suretiyle yapılan çalışmanın tüm aşamaları akreditasyon standartlarına uygun ekipman, laboratuvar, yöntem ve personel ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada örnekleme, ön işlem ve analiz bölümleri TSE CEN/TS 13649 standardına uygun olarak hazırlanmıştır. Belirsizlik bütçesi hazırlanırken TSE CEN/TS 13649 ve ISO GUM metodlarına göre değerlendirme yapılmıştır. Belirsizlik bütçesinin hazırlanmasında sadece doğrulama (verifikasyon) çalışmaları yapılmıştır.

VOC ölçümlerinde yaygın olan bileşenler BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilen) belirsizlik hesaplamalarında kullanılmıştır. Belirsizlik hesaplamalarında 10 adet belirsizlik kaynağı tespit edilmiş ve bu kaynaklar üzerinden belirsizlik bütçesi oluşturulmuştur. Bu belirsizlik kaynakları; örnekleme cihazından gelen belirsizlik, VOC Mix standardından gelen belirsizlik, internal(iç) standarttan gelen belirsizlik, mikropipet ve sıcaklık etkisinden gelen belirsizlik, metanol ve karbondisülfür atom ağırlığından ve saflığından gelen belirsizlik, kalibrasyon eğrisinden gelen belirsizlik, geri kazanımdan gelen belirsizlik, tekrarlanabilirlikten gelen belirsizlik ve ara kesinlikten gelen belirsizlik olarak belirlenmiştir.

Belirsizlik bütçesinde örneklemeden başlayarak, ön işlem ve analiz kısmında olabilecek belirsizlik kaynakları belirlenmiştir. Laboratuvarda yapılan çalışmalarda $k=2$ % 95 güven aralığında en yüksek belirsizlik değeri ‘‘Benzen’’ parametresinde en düşük belirsizlik değeri de ‘‘m,p-Ksilen’’ parametresinde tespit edilmiştir.

Tüm VOC grupları için belirsizlik bileşenleri incelendiğinde; en yüksek belirsizlik bileşenleri sırasıyla, benzen için % 24 ara kesinlik, % 23 örnekleme sistemi

ve % 23 kalibrasyon kaynaklı, toluen için % 23 ara kesinlik, % 23 örnekleme sistemi ve % 21 kalibrasyon kaynaklı, etilbenzen için % 25 örnekleme sistemi, % 23 ara kesinlik ve % 23 kalibrasyon kaynaklı, m-p-Ksilen için % 25 örnekleme sistemi, % 24 ara kesinlik ve % 22 kalibrasyon kaynaklı, o-ksilen için % 25 örnekleme sistemi, % 24 kalibrasyon ve % 22 ara kesinlik kaynaklı olarak belirlenmiştir. VOC gruplarından BTEX parametresi için laboratuvar ortamında yapılan çalışmalarda BTEX parametrelerinin tamamında belirsizlik bileşenlerinin tüm parametrelerde Örnekleme sisteminden (cihazından) gelen, Ara kesinlik ve Kalibrasyon eğrisinden oluştuğu tespit edilmiş olup diğer belirsizlik kaynakları düşük değerde olduğundan ölçüm belirsizliğine katkısı önemsiz seviyede olduğu görülmüştür.

Netice itibariyle VOC analizlerinde önemli bir unsur olan ölçüm belirsizliklerinin belirlenmesinde özellikle örnekleme sisteminden (cihazından), kalibrasyon eğrisi ve ara kesinlik çalışmaları üzerinde yoğunlaşmaktır.

KAYNAKÇA

- 13649, TSE CEN/TS. (2015). "Sabit kaynak emisyonları-Gaz halindeki her bir organik bileşimin kütle derişimin tayini-Çözücü özütlenmesi veya ısısal tarafından izlenen sorptif nunume alma yöntemi". TÜRK STANDARDI.
- BIPM, Uluslararası metroloji sözlüğü-Temel ve Genel Kavramlar, ilgili terimler (VIM), 2008.
- Croewder, S. (2020). "Introduction to Statistics in Metrology". America: Springer.
- Çevre ve Orman Bakanlığı (2009). Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği
- ÇSB. (2023). *Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı*. Emisyon İmisyon Numune Alma Eğitimi, Erişim: 20 Şubat 2023, <https://lab.csb.gov.tr/emisyon-ve-imisyon-olcumleri-olcum-ve-numune-alma-egitiminin-sunumlari-duyuru-421522>
- Dinçer, F., Ercan, Ö., ve Ceylan, Ö. (2017). Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesinde Pasif Örnekleme Metodu ile BTEX (Benzen,Toluen,Etil Benzen ve Ksilen) Seviyelerinin Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi. Antalya, Türkiye: Hava Kirlenmesi Araştırmalar ve Denetimi Türk Milli Komitesi.
- EPA. (2023). EPA. Erişim:29 Mayıs 2023 <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>
- Eurachem/CITAC Guide CG 4 (2012), Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.
- Güzel, B., and Canlı, O. (2020, November 08). "Method validation and measurement uncertainty of possible thirty volatile organic compounds (VOCs) presented in the polyethylene present in bottled drinking waters sold in Turkey". *Journal of Analytical Science and Technology*.
- Hester, R., and Harrison, R. (1995). "Volatile Organic Compounds in the Atmosphere". Royal Society of Chemistry.
- Hwang, R.-J., and Beltran, J. (2017, April 20). "Measurement of uncertainty for blood alcohol concentration by headspace gas chromatography".*Canadian Society of Forensic Science Journal*, s. 114-124.
- ISO/IEC Guide 98-3. (2008). Uncertainty of measurement-Part 3:Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995).
- Konieczka, P., and Namiesnik, J. (2009). "Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory".
- Koppman, R. (2007). "Volatile Organic Compounds in the Atmosphere". Oxford: Blackwell Publishing Ltd.
- Miller, J.N., Miller, J.C., Miller,R.D., 2018. Statistics and Chemoetrics for Analytical Chemistry, Pearson Education Limited, Uk
- Müezzinoğlu, A. (1987). "Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları". İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları.
- Müezzinoğlu, A. (2009). "Atmosfer Kimyası". İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:305.
- Nordtest Nt Tr 537. (2019). "Ölçüm Belirsizliği Hesaplamaları İçin El Kitabı". Denmark.
- Pavlova, A., and Stoyanova, O. (2013,July 24). "Uncertainty Estimation Related to Analysis of Volatile Aromatic Hydrocarbons by Static Headspace Gas Chromatography". *Journal of Chromatographic Science*, s. 567-572.
- Ragothaman, A., and Anderson, W. (2017,November 17). "Air Quality Impacts of Petroleum Refining and Petrochemical Industries". *Department of Chemical Engineering, University of Waterloo*.

- Speijers, G. (1995). "Toxicological data needed for safety evaluation and regulation on inherent plant toxins". *National Library Of Medicine*.
- TS EN 15259. (2012). Hava Kalitesi-Sabit Kaynak Emisyonlarının Ölçümü-Ölçme Bölgeleri ve Yerleri İle Ölçümün Amacı, Planı ve Raporlanması İçin Gerekler. TÜRK STANDARDI.
- TS EN ISO / IEC 17025:2017, Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının yetkinliği için genel gereklilikler
- TÜRKAK. (2022). Metodun Geçerli Kılınması ve Doğrulanması İçin Bilgilendirme Klavuzu.
- Türkmen, A., ve Elkaya, A. (2020). "Giresun İlinde Farklı Aktif Kömürler Kullanılarak Havadaki BTEX-VOC Konsantrasyonlarının Belirlenmesi". *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*.Giresun.
- Wade, L. G., and Simek, J. (2022). "*Organic Chemistry*". Global Edition.



ÖZ GEÇMİŞ

Hayri Cihan SIDAL, İstanbul / Kadıköy – Şenesenevler Lisesi’ni bitirdikten sonra 2002 yılında kazanmış olduğu Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden 2006 yılında mezun oldu. 2006 ve 2007 yılları arasında askerlik hizmetini Jandarma Yedek Subay olarak Hakkari /Yüksekova’da tamamladı. 2008 yılında Akredite Çevre Laboratuvarı olan Artek Mühendislik Çevre Ölçüm ve Dan. Hiz. Tic. A.Ş. İstanbul’da Çevre Mühendisi olarak Sahada Emisyon, İmisyon ve Çevresel Gürültü ölçümlerinde görev aldı ve 2010 yılında Artek Mühendislik Çevre Ölçüm ve Dan. Hiz. Tic. A.Ş. Samsun Şubesinde kurucu Laboratuvar Müdürü olarak çalıştı. 2017 yılından itibaren GT Global Teknik Kontrol Kalite Denetim ve İş Güvenliği Hiz. Tic. Ltd. Şti. Samsun Şubesini kurucu Laboratuvar Müdürü olarak çalışmaya devam etmektedir. 2014 yılından itibaren TMMOB Çevre Mühendisleri Odasında, Çevresel Gürültünün Değerlendirilmesi A-2 Tipi Mühendislik Akustiği Eğitmeni olarak görev almaktadır. 2020 yılından beri Emisyon, İmisyon ve Enstrümantal Analizler kapsamında TÜRKAK (Türk Akreditasyon Kurumu) Denetçi/ Teknik Uzman havuzunda görev almaktadır. 2021 yılında OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans programını girdi. 2023 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi OMÜSEM tarafından TS EN ISO/17025 Laboratuvar Akreditasyonu ve İç Tetkikçi Eğitimi Sertifika programını tamamlayan H. Cihan SIDAL, orta derecede İngilizce bilmektedir. Temel ilgi alanları, hava kirletici ölçümleri ve mühendislik akustığıdır.

İletişim Bilgileri:

ORCID ID : 0000-0003-0690-0230

Yayınlar:

1. Sidal, H. C. (2022,Mayıs). "Baca Gazı Örneklemesinde BTEX VOC Gruplarının Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması". 9. *Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi*, İstanbul.
2. İskan, B., ve Sidal, H.C. (2015,Ekim). "Çimento Sektörü, Döner Fırın Bacalarından Çıkan Ağır Metal Sonuçlarının İncelenmesi, Yakıtlara Göre Değişimlerin İncelenmesi". 6. *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir.