



# Metal ve Alaşımlarda Toplam Karbon (C) ve Toplam Kükürt (S) Tayini, Metot Validasyonu ve Ölçüm Belirsizliği

Fatih Turan<sup>\*1</sup>, Sezai Şen<sup>2</sup>, Caner Tulgar<sup>3</sup>, Ziya Çoban<sup>4</sup>

## ÖZ

Ülkemiz, demir-çelik endüstrisi başta olmak üzere, metal hammadde ve uç ürünlerinin üretimi açısından dünya piyasasında büyük bir öneme sahiptir. Verimli ve yüksek kaliteye sahip bir üretim sürecinin gerçekleştirilebilmesi için malzemenin, tüm üretim süreci boyunca Karbon (C) ve Kükürt (S) konsantrasyonlarının sürekli izlenmesi gerekmektedir. Söz konusu ürünlerin pazarlanması aşamasında da, malzeme niteliklerinin uygunluk değerlendirme kuruluşları tarafından raporlanması gerekmektedir. Bu aşamada ürünlerin kalite kontrol testlerinde, ölçüm sonuçlarının doğruluğunun artırılması ve güvenilirliğinin sağlanması beklenmektedir. Bu amaçla, uygunluk değerlendirme kuruluşları tarafından gerçekleştirilen testlerde öncelikle uygulanan analiz metodunun doğrulanması ve geçerli kılınması sağlanmalıdır. Ancak bu konuda ilgili uluslararası kılavuzlarda açıklanan prosedürlerin dışında kalan farklı uygulamaların olduğu gözlenmektedir. Bu çalışmada, mevcut en iyi tekniklere örnek olarak, metal ve alaşımlarda toplam karbon (C) ve toplam kükürt (S) analizleri için "TS EN ISO/IEC 17025 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği İçin Genel Gereklilikler" standardında açıklanan prosedürler izlenerek yöntem doğrulama ve belirsizlik tahmini çalışmaları yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Akreditasyon, karbon, kükürt, metot validasyonu, ölçüm belirsizliği

## Determination Of Total Carbon (C) and Total Sulfur (S) In Metals and Alloys, Method Validation and Measurement Uncertainty

### ABSTRACT

Our country has a great importance in the world market in terms of the production of metal raw materials and end products, especially in the iron and steel industry. In order to realize an efficient and high quality production process, it is necessary to continuously monitor the Carbon (C) and Sulfur (S) concentrations of the material throughout the entire production process. During the marketing phase of the products in question, the material qualities must be reported by the conformity assessment bodies. At this stage, it is expected to increase the accuracy and reliability of the measurement results in the quality control tests of the products. For this purpose, the verification and validation of the analysis method which were employed should be carried out by the conformity assessment bodies. However, it is observed that there are different applications that fall outside the procedures described in the relevant international guidelines. In this study as an example to the best available techniques, method validation and uncertainty estimation studies were carried out for the total carbon (C) and total sulfur (S) analyses in metals and alloys following the procedures described in the standard of "General Requirements for the Competence of Test and Calibration Laboratories".

**Keywords:** Accreditation, carbon, sulfur, method validation, measurement uncertainty

\* İletişim Yazarı

Geliş/Received : 11.11.2021

Kabul/Accepted : 03.06.2022

<sup>1</sup> Öğr. Gör., Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir  
fatih.turan@deu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-9969-0405

<sup>2</sup> Doç. Dr., Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir  
sezai.sen@deu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-0855-4388

<sup>3</sup> Maden Mühendisi, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir  
caner.tulgar@ogr.deu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-2385-0177

<sup>4</sup> Kimya Öğretmeni, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir  
ziya.coban@deu.edu.tr, ORCID: 0000-0001-6628-1317



## EXTENDED ABSTRACT

### Introduction

Increasing the accuracy and reliability of the measurement results is of critical importance in terms of ensuring the quality of the products produced in the iron and steel industry. In the analysis services performed by the conformity assessment bodies operating in our country, it is expected to use certified reference materials and estimate the measurement uncertainties in order to ensure the validity of the results. In this study, as an example of the best available techniques, for the analysis of total carbon (C) and total sulfur (S) in metals and alloys, the procedures described in the "TS EN ISO / IEC 17025 General Requirements for the Competence of Experiment and Calibration Laboratories" standard were followed, method validation and measurement uncertainty estimation studies were carried out.

### Methods

Before the analysis method is used by any laboratories, it must be proven that the method is suitable for the purpose and shows the desired performance during the process. The proof of performance includes the stages of selection of the analysis method, validation and verification process, selection of method performance parameters, experimental design, determination of target values for parameters, experiment implementation together with evaluation and reporting of results.

In this study as an example to the best available techniques, method validation and uncertainty estimation studies were carried out for total carbon (C) and total sulfur (S) analyses in metals and alloys following the procedures described in the standard of "General Requirements for the Competence of Test and Calibration Laboratories".

### Results and Discussions

In the study, method validation parameters were determined as homogeneity, precision, (repeatability, reproducibility), trueness, robustness, and linearity. Homogeneity studies were conducted on the same day, analysis of Eltra 92400-3050 Lot:814F certified reference material was carried out as described in the test method by 2 different personnel. According to the results obtained, the carbon content was around 0.182% C and the sulfur content was around 0.037%. Therefore, the results obtained showed a homogeneous structure.

The precision expression is used as a measure of the distribution of the results obtained from the analyses around the mean value. The measurement results are expected to be as close to each other as possible. In this study, the precision parameter is evaluated based on the data obtained from the repeatability and reproducibility studies [5]. ANOVA testing was performed after each run to verify that total carbon (C) and total (S) analysis results to verify the consistency with the ELTRA 92400-3050 Lot:814F certified reference material values. As a result of the F-test and t-test applied to the analysis results, it was observed that  $F < F_{crit}$  and  $T < T_{crit}$ . Accordingly, it was concluded that the data produced by 2 different laboratory personnel were compatible with each other (Table 2 and Table 3). In addition, the result of the analyses carried out on different dates were evaluated in reproducibility studies. The obtained results showed that the data, which was produced as a result of the analysis processes performed by different laboratory personnel on different days, were compatible with each other (Table 4, Table 5) [6]. In trueness (Recovery) studies, the recovery values of the results obtained from the repeatability studies to the theoretical value were calculated. It was concluded that the data were appropriate since the obtained recovery results were in the range of 90 to 110 values [8]. In robustness studies; the effect of the amount of sample subjected to the analysis and the amount of tungsten powder used as an accelerator in the analysis on the results were examined. The recovery rates were calculated using the obtained data were found to be between 97.30% and 105.41%. In linearity studies, the results obtained for the validation of the utilized method should be compatible with the assumed results. At this stage, calibration graphics were plotted by using the actual values (default values) of the certified reference materials analyzed in the Eltra CS 2000 device and the values determined as a result of the analyses (Table 9, Figure 3 and Figure 4). When the plotted calibration charts are examined, it is seen that the difference between the certificate values of the reference materials and the device data is within the repeatability limits specified in ASTM E1019-18 [9]. Therefore, it was concluded that linearity was achieved between the results obtained by the application of the method used in the analysis study and the actual values of the certified reference material.

The measurement uncertainty is the definition of the distribution of the values resulting from the analysis associated with the measurement [10]. A common way of presenting the different contributions to the total measurement uncertainty is to use a so-called fish-bone (or cause-and-effect) diagram [10]. The method is based on the principle of showing all the parameters affecting the analysis result in the table and expressing the uncertainties arising from them by summing. In general, k is taken as 2 because it encompasses the 95% confidence interval. In the study, the fishbone method was applied for the estimation of measurement uncertainty [12]. The total uncertainty budget was created by summing the results obtained from the sources of uncertainty throughout the study. As a result of the calculations, the uncertainty value of the total carbon parameter was determined as 0.034784261, and the uncertainty value of the total sulfur parameter was determined as 0.112479806. The expanded uncertainty values were determined as 0.069568523 for the total carbon parameter and 0.013879155 for the total sulfur parameter, taking into account the k=2 coefficient representing the 95% confidence interval.

## 1. GİRİŞ

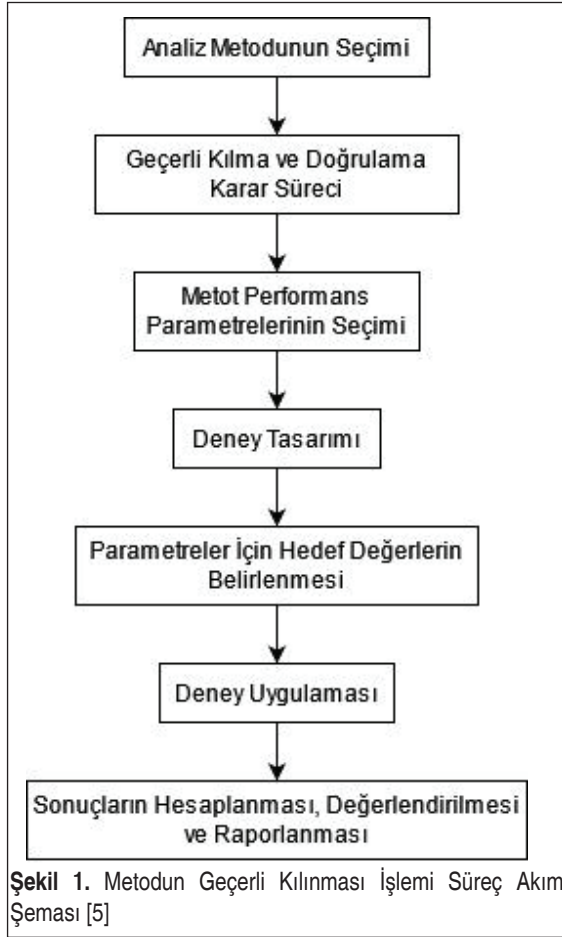
Çelik malzemelerde sertleştirici ve çekme dayanımını arttırıcı etkisiyle bilinen karbon (C) elementi, aynı zamanda diğer metal alaşımlarda da yoğun şekilde kullanılmaktadır. Diğer yandan, aynı malzemelerin çoğunda istenmeyen bir safsızlık olarak kabul edilen kükürt (S) elementinin konsantrasyonunun yüksek olması ise (örneğin; % 0,05'in üzerinde) kırılma dayanımına neden olabilmekte ve bunun yanında kaynak kabiliyetini de azaltmaktadır. Çeliklerde kükürt oranının yükselmesi ile malzemenin gevrekleşerek, darbe dayanımının azaldığı bilinmektedir. Demir-çelik endüstrisi başta olmak üzere, metal üretiminde süreçlerin kontrolü, uç ürün satışı, metal ithalat ve ihracatı, metallerin üretiminden satışına kadar tüm aşamalarda yapılacak analizler için metal ve alaşımlarda toplam karbon ve toplam kükürt analizi işlemlerinin doğrulanmış bir yöntem izlenerek yapılması büyük önem taşımaktadır [1;2;3].

TS EN ISO/IEC 17025 akreditasyonu; “ölçüm hizmeti veren laboratuvarların” ve “deney, kalibrasyon, inceleme ve belgelendirme işlemlerini yapan uygunluk değerlendirme kuruluşlarının” ulusal yada uluslararası kuruluşlar tarafından güvenilirliğinin tescil edilmesidir. Yapılan ölçümlerin kalitesi, akreditasyon kapsamında, uygulanan ölçüm metodunun geçerli kılınması ve doğrulanması, ölçüm belirsizliğinin tahmini ve dolayısıyla metrolojik izlenebilirliğin sağlanması şartlarına bağlıdır. TS EN ISO 17025:2017 standardına göre metrolojik izlenebilirlik; ölçüm sonuçlarının, her biri ölçüm belirsizliğine katkıda bulunan verilerin, raporlanmış kesintisiz bir kalibrasyon zinciri vasıtasıyla uygun bir referansa bağlanması olarak tanımlanmıştır. İlgili standardın 6.5 maddesinde ise konu ile ilgili gereksinimler detaylı olarak anlatılmıştır [4].

Bu çalışmada, yapısında kükürt ve % 0,010 – 4,5 aralığında toplam karbon içeren metallerin analizi için uygulanacak metot olarak ASTM E1019-18 standardında tarif edildiği şekilde ELTRA CS2000 karbon-kükürt tayin cihazı kullanılarak indüksiyon yakma ile toplam karbon ve toplam kükürt miktarları tayini olarak saptanmıştır. Söz konusu yöntemin doğrulama ve geçerli kılma karar sürecinden sonraki performans parametreleri; homojenlik, doğruluk (tekrarlanabilirlik, tekrarüretilebilirlik), gerçeklik (geri kazanım) ve lineerlik olarak belirlenmiştir. Toplam karbon ve toplam kükürt analitlerinin ayrı ayrı analizi yapılacağından basit tekrarlı deney seti tasarlanmış ve metodun uygulanması esnasında personel, ekipman, sarf malzemesi, zaman gibi değişkenler dikkate alınarak deney planı oluşturulmuştur. Deneylerin tamamlanmasından sonra elde edilen veriler incelenmiş, yapılan değerlendirmeler sonucu her bir parametrenin deney verileri üzerindeki etkisi ayrı ayrı belirlenerek ölçüm belirsizliği bütçesi oluşturulmuştur.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

Metallerin içerdiği toplam karbon ve toplam kükürt miktarının belirlenmesi için kullanılacak analiz metodunun uygulanmasından önce, metodun amaca uygun



olduğu ve istenilen performansı gösterdiğinin kanıtlanması gerekir. Metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için gerekli akım şeması Şekil 1’de verilmiştir [4].

Deneylerde, TS ISO 17025:2017 standardının 6.5 Metrolojik İzlenebilirlik maddesinin gerektirdiği şekilde sertifikalı referans malzeme (CRM) kullanılmıştır (ELTRA 92400-3050 Lot:814F). Analiz işlemlerinde hedef değerler sertifikalı referans malzemenin “% C” ve “% S” (% 95 güven aralığında) alt ve üst değerleri olarak belirlenmiştir. Deney süreçlerinin tamamı, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü kimya laboratuvarı bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Karbon ve kükürt analizleri, Eltra marka CS2000 model elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazda 2 adet karbon, 2 adet kükürt IR sensörü bulunmaktadır. İndüksiyon yakma sistemi ile birlikte organik malzemeler için 1350 °C ‘lik tüp fırın da bulunmaktadır.



Şekil 2. Eltra CS 2000 Karbon – Kükürt Tayin Cihazı

Analizleri gerçekleştirilecek numuneler ile deney çalışmalarına başlanmadan önce, cihaz uygulamasında çok noktalı kalibrasyon sekmesi açılarak, analizi gerçekleştirilen kör ve standart numunelerin değerleri kalibrasyon sekmesine eklenmiştir. Kalibrasyon sekmesindeki verilere, kullanılan sertifikalı referans malzeme değerleri girilerek hesaplaması yapılmıştır. Bu işlemler tüm sensörler için tekrarlanmıştır. Kalibrasyon grafiği oluşturulduktan sonra kalibrasyon kontrolü gerçekleştirilmiştir. Alümina krozeye 1,5g +0,2g hassasiyette granül tungsten (20-40 mesh) tartılmıştır. Daha sonra alümina krozeye 0,5g numune 0,1mg hassasiyette tartılarak konulmuş ve cihaz uygulamasına tartım 0,5 g olacak şekilde yapılmıştır. Alümina kroze indüksiyon fırınına yerleştirilerek analiz çalışmasına başlanmıştır. Deney metodunda açıklanmış olan deney tasarımına uygun olarak sertifikalı referans malzeme numunelerinin analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Metot Validasyonu (Doğrulanması) Çalışmaları

##### 3.1.1 Homojenite

Homojenite çalışmalarında, aynı gün içerisinde, 2 farklı personel tarafından Eltra 92400-3050 Lot:814F sertifikalı referans malzemesinin, deney metodunda açıklandığı şekilde analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 1’de sunulmuştur. Tablo 1’de görüldüğü üzere iki farklı personelin gerçekleştirdiği analiz sonuçları sertifikalı referans malzeme değerleri olan % 0,182 C ve % 0,037 S etrafında toplanmıştır. Bu nedenle elde edilen sonuçlar homojen bir yapı göstermektedir.

##### 3.1.2 Kesinlik

Deneylerden elde edilen ölçüm sonuçlarının, ortalama değer etrafındaki dağılımının

**Tablo 2.** Homojenite Çalışması Sonuçları

Ölçüm No	CRM <sup>1</sup> Değeri: 0,182 %C		CRM <sup>1</sup> Değeri: 0,037 %S	
	Toplam (C), %		Toplam (S), %	
	Personel 1	Personel 2	Personel 1	Personel 2
1	0,180	0,182	0,034	0,034
2	0,181	0,184	0,037	0,038
3	0,181	0,180	0,034	0,035
4	0,181	0,184	0,039	0,040
5	0,181	0,184	0,038	0,039
6	0,181	0,184	0,040	0,037
7	0,183	0,180	0,035	0,040
8	0,181	0,180	0,041	0,037
9	0,183	0,183	0,035	0,037
10	0,183	0,180	0,038	0,040

<sup>1</sup> sertifikalı referans malzeme

ölçüsü olarak kesinlik ifadesi kullanılmaktadır. Ölçüm sonuçlarının birbirine olabildiğince yakın olması beklenir. Bu çalışmada, kesinlik parametresi; tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik verileri ile değerlendirilmiştir. Tekrarlanabilirlik standart sapması, tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen deney sonuçlarının standart sapmasıdır. Tekrarlanabilirlik koşulları deney metodunun izin verdiği kadar kısa zaman aralıklarında, aynı cihaz kullanılarak, aynı kişi tarafından, aynı laboratuvarında, özdeş numunelere aynı metodun uygulanmasını ifade eder [5].

### 3.1.2.1 Tekrarlanabilirlik

Toplam Karbon (C) ve Toplam (S) analizi gerçekleştirilen ELTRA 92400-3050 Lot:814F sertifikalı referans malzemesi analiz sonuçları aşağıda Çizelge 2'de verilmiştir. Elde edilen verilerin karşılaştırılması ve uyumlu olduğunu doğrulamak için her çalışmadan sonra ANOVA testi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına uygulanan f-testi ve t-testi sonucunda  $F < F_{crit}$  ve  $t < t_{crit}$  olduğu görülmüştür. Buradan yola çıkarak 2 farklı laboratuvar personelinin ürettiği verilerin birbiri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 2 ve Tablo 3).

### 3.1.2.2 Tekrarüretilebilirlik

Belirli bir tarih aralığında analizi yapılan Eltra 92400-3050 Lot:814F sertifikalı referans malzemesine ait kimyasal analiz sonuçları ile tekrarüretilebilirlik verileri Çizelge 4'de sunulmuştur. Elde edilen analiz verilerinin karşılaştırılması ve uygunluğunun incelenmesi amacıyla veriler üzerinde, ANOVA testi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan f-testi ve t-testi sonucunda  $F < F_{crit}$  ve  $t < t_{crit}$  olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar

**Tablo 2.** Tekrarlanabilirlik Deney Sonuçları ve ANOVA Test Sonuçları

Ölçüm No	CRM <sup>1</sup> Değeri: 0,182 % C		CRM <sup>1</sup> Değeri: 0,037 % S			
	Toplam C, %		Toplam S, %			
	Personel 1	Personel 2	Personel 1	Personel 2		
1	0,180	0,182	0,034	0,034		
2	0,181	0,184	0,037	0,038		
3	0,181	0,180	0,034	0,035		
4	0,181	0,184	0,039	0,040		
5	0,181	0,184	0,038	0,039		
6	0,181	0,184	0,040	0,037		
7	0,183	0,180	0,035	0,040		
8	0,181	0,180	0,041	0,037		
9	0,183	0,183	0,035	0,037		
10	0,183	0,180	0,038	0,040		
Ölçüm Sayısı (n)	10	10	10	10		
Ortalama	0,182	0,182	0,037	0,038		
STDSP	0,001	0,002	0,003	0,002		
RSD	0,0060	0,0105	0,0678	0,0560		
<b>Toplam C, Anova: Tek Etken</b>						
<b>Gruplar</b>	<b>Say</b>	<b>Toplam</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Varyans</b>		
Sütun 1	10	1,815	0,1815	1,17E-06		
Sütun 2	10	1,821	0,1821	3,66E-06		
<b>ANOVA</b>						
<b>Varyans Kaynağı</b>	<b>SS</b>	<b>df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P-değeri</b>	<b>F<sub>crit</sub></b>
Gruplar Arasında	1,8E-06	1	1,8E-06	0,746544	0,398941	4,413873
Gruplar İçinde	4,34E-05	18	2,41E-06			
Toplam	4,52E-05	19				
<b>Toplam S, Anova: Tek Etken</b>						
<b>Gruplar</b>	<b>Say</b>	<b>Toplam</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Varyans</b>		
Sütun 1	10	0,371	0,0371	6,32E-06		
Sütun 2	10	0,377	0,0377	4,46E-06		
<b>ANOVA</b>						
<b>Varyans Kaynağı</b>	<b>SS</b>	<b>df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P-değeri</b>	<b>F<sub>crit</sub></b>
Gruplar Arasında	1,8E-06	1	1,8E-06	0,334021	0,57046139	4,413873
Gruplar İçinde	9,7E-05	18	5,39E-06			
Toplam	9,88E-05	19				

<sup>1</sup> sertifikalı referans malzeme

**Tablo 3.** Tekrarlanabilirlik Verileri t-Test Sonuçları

t-Test: Ortalamalar İçin İki Örnek				
	Toplam C		Toplam S	
	Değişken 1	Değişken 2	Değişken 1	Değişken 2
Ortalama	0,1815	0,1821	0,0371	0,0377
Varyans	1,16667E-06	3,65556E-06	6,32222E-06	4,45556E-06
Gözlem	10	10	10	10
Pearson Korelasyonu	-0,349720232		0,404044305	
Öngörülen Ortalama Farkı	0		0	
df	9		9	
t Stat	-0,757936729		-0,7448453	
P(T<=t) tek-uçlu	0,233934903		0,237682372	
t <sub>crit</sub> tek-uçlu	1,833112933		1,833112933	
P(T<=t) iki-uçlu	0,467869806		0,475364744	
t <sub>crit</sub> iki-uçlu	2,262157163		2,262157163	

**Tablo 4.** Tekrarüretilebilirlik Deney Verileri ve ANOVA Test Sonuçları

Ölçüm Tarihi	CRM <sup>1</sup> Değeri: 0,182 % C		CRM <sup>1</sup> Değeri: 0,037 % S	
	Toplam C, %		Toplam S, %	
	Personel 1	Personel 2	Personel 1	Personel 2
25.01.2021	0,039	0,039	0,039	0,039
26.01.2021	0,036	0,040	0,036	0,040
27.01.2021	0,039	0,034	0,039	0,034
28.01.2021	0,040	0,036	0,040	0,036
29.01.2021	0,041	0,038	0,041	0,038
01.02.2021	0,038	0,036	0,038	0,036
02.02.2021	0,035	0,041	0,035	0,041
03.02.2021	0,04	0,034	0,04	0,034
04.02.2021	0,041	0,036	0,041	0,036
05.02.2021	0,038	0,039	0,038	0,039
Ölçüm Sayısı (n)	10	10	10	10
Ortalama (x)	0,0387	0,0373	0,0387	0,0373
STDSP	0,002003	0,002452	0,002003	0,002452
RSD	0,051751	0,065731	0,051751	0,065731
Ortalama Standart Sapma	0,002633289		0,002294157	



Toplam C, Anova: Tek Etken						
Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans		
Sütun 1	10	1,81	0,181	5,11E-06		
Sütun 2	10	1,825	0,1825	8,28E-06		
ANOVA						
Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F <sub>crit</sub>
Gruplar Arasında	1,13E-05	1	1,13E-05	1,680498	0,211233	4,413873
Gruplar İçinde	0,000121	18	6,69E-06			
Toplam	0,000132	19				
Toplam S, Anova: Tek Etken						
Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans		
Sütun 1	10	0,387	0,0387	4,01E-06		
Sütun 2	10	0,373	0,0373	6,01E-06		

<sup>1</sup> sertifikalı referans malzeme

**Tablo 5.** Tekrarüretilebilirlik Verileri t-test Sonuçları

t-Test: Ortalamalar İçin İki Örnek				
	Toplam C		Toplam S	
	Değişken 1	Değişken 2	Değişken 1	Değişken 2
Ortalama	0,181	0,1825	0,0387	0,0373
Varyans	5,11111E-06	8,27778E-06	4,01111E-06	6,01111E-06
Gözlem	10	10	10	10
Pearson Korelasyonu	-0,170821664		-0,65847722	
Öngörülen Ortalama Farkı	0		0	
df	9		9	
t Stat	-1,200533689		1,090265676	
P(T<=t) tek-uçlu	0,130288031		0,151962233	
t <sub>crit</sub> tek-uçlu	1,833112933		1,833112933	
P(T<=t) iki-uçlu	0,260576061		0,303924467	
t <sub>crit</sub> iki-uçlu	2,262157163		2,262157163	

farklı günlerde, farklı laboratuvar personelleri tarafından gerçekleştirilen kimyasal analiz işlemleri ile üretilmiş olan verilerin birbiri ile uyumlu olduğunu göstermiştir (Tablo 4, Tablo 5) [6].



### 3.1.3 Gerçeklik (Geri Kazanım)

Yapılan analizlerde kullanılan metodun doğruluğunun nicel bir ölçü üzerinden saptanması için tekrarlanabilirlik çalışmalarından elde edilmiş sonuçların teorik değere olan geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Geri kazanım sonuçları her bir parametre ve konsantrasyon için hesaplanarak Çizelge 6'da gösterilmiştir. [7]. Elde edilen geri kazanım sonuçlarının 90 ile 110 değer aralığında yer alması dolayısıyla yapılan analiz çalışmaları sonucu elde edilen verilerin uygun olduğu sonucuna varılmıştır [8].

**Tablo 6.** Geri Kazanım Deney Sonuçları

Ölçüm No	CRM1 Değeri: 0,182 %		CRM' Değeri: 0,037 %	
	Geri Kazanım, %			
	Toplam Karbon		Toplam Kükürt	
	Personel 1	Personel 2	Personel 1	Personel 2
1	98,90	99,45	91,89	91,89
2	100,00	100,00	100,00	102,70
3	98,35	101,10	91,89	94,59
4	101,65	98,90	105,41	108,11
5	98,35	100,00	102,70	105,41
6	97,80	101,65	108,11	100,00
7	98,35	101,10	94,59	108,11
8	97,80	100,00	110,81	100,00
9	97,80	101,65	94,59	100,00
10	97,80	98,35	102,70	108,11

<sup>1</sup> sertifikalı referans malzeme

### 3.1.4. Sağlıklik

Analiz çalışmalarında kullanılan yöntemin sağlamlığının belirlenmesi için numuneden alınan kütle miktarı ve hızlandırıcı olarak kullanılan Tungsten tozu miktarı değişimleri irdelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar, Tablo 7 ve Tablo 8'de sunulmuştur.

#### 3.1.4.1. Numuneden Alınan Kütle Miktarı

Uygulanan analiz metodunun sağlamlığının belirlenmesi için ilk olarak numuneden alınan tartım miktarı değişimlerinin analiz sonuçları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı miktarlarda hazırlanan numuneler tartılarak analiz işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 7'de sunulmuştur.

**Tablo 7.** Tartım Miktarının Analiz Sonuçlarına Etkisi

Tartım Miktarı (mg)	% Karbon	Geri Kazanım (C)	% Kükürt	Geri Kazanım (S)
112,3	0,183	100,55	0,036	97,30
306,4	0,182	100,00	0,039	105,41
544,3	0,180	98,90	0,037	100,00
668,6	0,183	100,55	0,04	108,11
756,3	0,183	100,55	0,038	102,70

Metot sağlamlığının tespitinde kullanılan parametrelerden ilki olan farklı tartım miktarları ile yapılan analizler sonucunda, geri kazanım oranları %97,30 ile %108,11 aralığında hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar tartım miktarının 100 mg ile 800 mg arasında olmasının analiz sonucuna bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

#### 3.1.4.2. Hızlandırıcı Tungsten Miktarı

Çalışmanın bu aşamasında, analiz çalışmalarında kullanılan metodun sağlamlığının tespiti için hızlandırıcı olarak kullanılan tungsten miktarı değişiminin analiz sonuçlarına etkisi araştırılmıştır. Analizler esnasında Eltra 92400-3050 Lot:814F sertifikalı referans malzemesi farklı miktarlarda numunelere eklenerek deney metodunda belirtildiği şekilde işlemler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 8’de sunulmuştur.

**Tablo 8.** Tungsten Miktarının Analiz Sonuçlarına Etkisi

Tungsten Miktarı (mg)	% Karbon	Geri Kazanım (C)	% Kükürt	Geri Kazanım (S)
1015,6	0,182	100,00	0,037	100,00
1278,3	0,182	100,00	0,038	102,70
1522,7	0,180	98,90	0,039	105,41
1782,5	0,181	99,45	0,037	100,00
2090,1	0,180	98,90	0,036	97,30

Yapılan çalışmada elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan geri kazanım oranları %97,30 ile % 105,41 aralığında değişmektedir. Sonuçlar 1000 mg ile 2100 mg arasında değişen hızlandırıcı miktarının metot sağlamlığı üzerinde bir etkisi olmadığını göstermektedir.

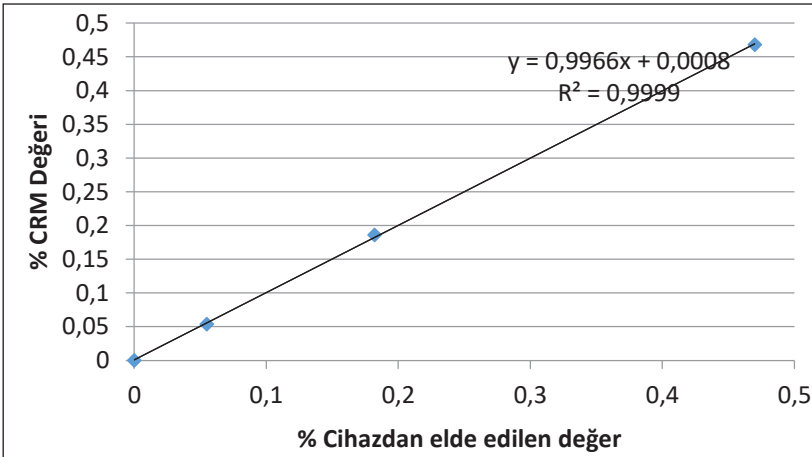
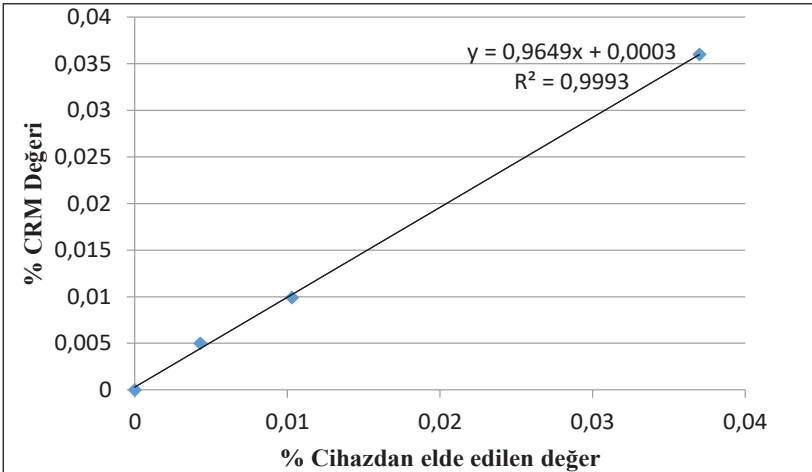
#### 3.1.5 Lineerlik

Analiz çalışmalarında kullanılan metodun validasyonu için elde edilen sonuçların, var sayılan sonuçlar ile uyumlu olması gerekmektedir. Bu aşamada, Eltra CS 2000

**Tablo 9.** Sertifika Değerlerine Karşılık Olarak Elde Edilen Analiz Sonuçları

Kalibrasyon Verileri (C)		Kalibrasyon Verileri (S)	
% CRM <sup>1</sup> Değeri	% Cihazdan elde edilen değer	% CRM Değeri	% Cihazdan elde edilen değer
0	0	0	0
0,055	0,054	0,0043	0,005
0,182	0,186	0,0103	0,0099
0,47	0,468	0,037	0,036

<sup>1</sup> sertifikalı referans malzeme

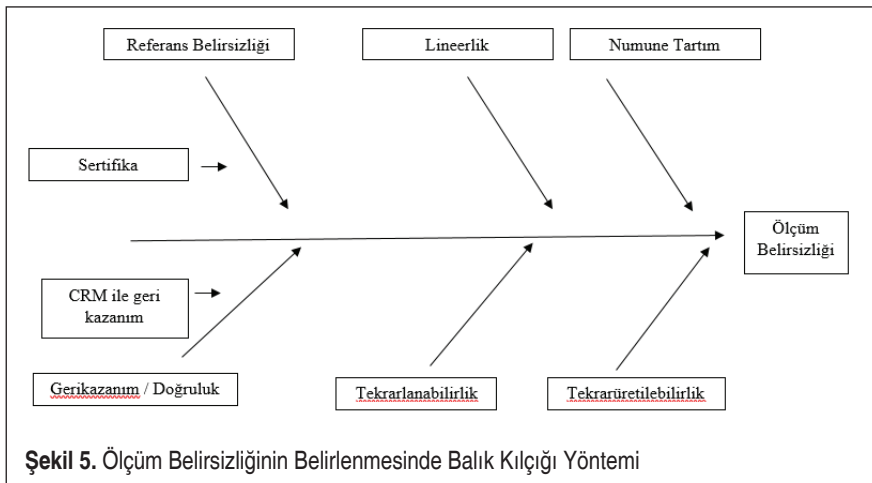
**Şekil 3.** Toplam Karbon Kalibrasyon Grafiği**Şekil 4.** Toplam Kükürt Kalibrasyon Grafiği

cihazında analizi yapılan sertifikalı referans malzemelerin gerçek değerleri (varsayılan değerler) ve analiz sonucunda tespit edilen değerleri kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Tablo 9, Şekil 3 ve Şekil 4).

Oluşturulan kalibrasyon grafikleri incelendiğinde referans malzemelere ait sertifika değerleri ile cihaz verileri arasındaki farkın, ASTM E1019-18’de belirtilen tekrarlanabilirlik sınırları içerisinde olduğu görülmektedir [9]. Bu nedenle, analiz çalışmasında kullanılan yöntemin uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar ve sertifikalı referans malzeme gerçek değerleri arasında lineerlik sağlandığı sonucuna varılmıştır.

### 3.2 Ölçüm Belirsizliğinin Belirlenmesi

Ölçüm belirsizliği, analiz sonucu ortaya çıkan değerlerin, ölçülen büyüklük ile ilişkilendirilen dağılımının tanımıdır [10]. Yapılan her ölçümde belirli bir hata vardır ve ölçüm belirsizliği ölçüm hatasının büyüklüğü hakkında fikir vermektedir. Ortaya konulan ölçüm belirsizliği tahmini, oluşturulan analiz raporlarının da önemli bir parçasıdır [11]. Ölçüm belirsizliğinin tahmin edilmesinde kullanılan en yaygın ifade biçimi balık kılıçığı (sebep-sonuç) çizelgeleridir. Yöntem, analiz sonucuna etki eden tüm parametrelerin çizelgede gösterilmesi ve bunlardan kaynaklanan belirsizliklerin toplanarak ifade edilmesi prensibine dayanmaktadır. Çizelgelerde kullanılan ölçüm belirsizliği verileri, laboratuvarında kullanılan sertifikalı referans malzemelerden, karşılaştırma testlerinden veya kalite kontrol kartlarından elde edilen değerlerden hazırlanmaktadır. Mevcut verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi ile ortaya konur. Ölçüm belirsizliği,  $U=k \cdot uc$  bağıntısı ile ifade edilmektedir. Bağıntıdaki  $k$  ifadesi kapsam faktörü,  $u$  ise birleşik standart belirsizlik değeridir. Genelde  $k$ , %95 güven aralığını kapsaması nedeni ile 2 alınır. Yapılan çalışmada, ölçüm belirsizliği tahmini için, balık kılıçığı yöntemi uygulanmıştır [12].



Şekil 5. Ölçüm Belirsizliğinin Belirlenmesinde Balık Kılıçığı Yöntemi



### 3.2.1 Tekrarlanabilirlik

Balık Kılıçığı modeli ile tahmini yapılan ölçüm belirsizliğinin ilk girdisi, tekrarlanabilirlikten kaynaklanan belirsizliktir. Bu çalışmada, aynı gün içerisinde iki laboratuvar personeli tarafından 10 tekrarlı olarak gerçekleştirilen analiz çalışmalarının sonuçlarından yararlanarak belirsizlik değerleri, toplam karbon için, (U) 0,000347211, toplam kükürt için, (U) 0,00051908 olarak hesaplanmıştır (Tablo 10).

**Tablo 10.** Tekrarlanabilirlik Çalışmasında Hesaplanan Ölçüm Belirsizliği

Analiz	Toplam Karbon, %		Toplam Kükürt, %	
	Personel 1	Personel 2	Personel 1	Personel 2
1	0,180	0,182	0,034	0,034
2	0,181	0,184	0,037	0,038
3	0,181	0,180	0,034	0,035
4	0,181	0,184	0,039	0,040
5	0,181	0,184	0,038	0,039
6	0,181	0,184	0,040	0,037
7	0,183	0,180	0,035	0,040
8	0,181	0,180	0,041	0,037
9	0,183	0,183	0,035	0,037
10	0,183	0,180	0,038	0,040
<b>Ortalama</b>	0,182	0,182	0,037	0,038
<b>SD</b>	0,001	0,002	0,003	0,002
<b>SDPool</b>	0,001552775		0,002321398	
<b>U (X)</b>	0,000347211		0,00051908	
<b>Rölatif Belirsizlik</b>	0,001909852		0,013879155	

### 3.2.2 Tekrarüretilebilirlik

Yapılan çalışmada, tekrarüretilebilirlik parametresinin belirlenebilmesi için iki laboratuvar personeli tarafından farklı günlerde gerçekleştirilmiş olan analiz işlemleri sonucunda elde edilen veriler kullanılmış ve belirsizlik değerleri toplam karbon için (U) 0,000578552, toplam kükürt için ise (U) 0,000500555 olarak hesaplanmıştır (Tablo11).

### 3.2.3 Geri Kazanım

Çalışmada, metot validasyonu hesaplanmış olan gerikazanım değerleri üzerinden yapılan hesaplama sonucu belirsizlik, Toplam Karbon için, (U) 0,266670692; Toplam Kükürt için, (U) 1,402919955 olarak tespit edilmiştir.

**Tablo 11.** Tekrarüretilebilirlik Çalışmasında Hesaplanan Ölçüm Belirsizliği

Analiz	R (Toplam Karbon)		R (Toplam Kükürt)	
	Personel 1	Personel 2	Personel 1	Personel 2
1	98,90	99,45	91,89	91,89
2	100,00	100,00	100,00	102,70
3	98,35	101,10	91,89	94,59
4	101,65	98,90	105,41	108,11
5	98,35	100,00	102,70	105,41
6	97,80	101,65	108,11	100,00
7	98,35	101,10	94,59	108,11
8	97,80	100,00	110,81	100,00
9	97,80	101,65	94,59	100,00
10	97,80	98,35	102,70	108,11
<b>Ortalama</b>	98,68	100,22	100,27	101,89
<b>SD</b>	1,247574	1,13494	6,795684	5,704915
<b>Sdpool</b>	1,192587589		6,274048774	
<b>U(X)</b>	0,266670692		1,402919955	
<b>Rölatif Belirsizlik</b>	0,00268144		0,013879155	

**Tablo 12.** Geri Kazanım Çalışmasında Hesaplanan Ölçüm Belirsizliği

Analiz	R (Toplam Karbon)		R (Toplam Kükürt)	
	Personel 1	Personel 2	Personel 1	Personel 2
1	98,90	99,45	91,89	91,89
2	100,00	100,00	100,00	102,70
3	98,35	101,10	91,89	94,59
4	101,65	98,90	105,41	108,11
5	98,35	100,00	102,70	105,41
6	97,80	101,65	108,11	100,00
7	98,35	101,10	94,59	108,11
8	97,80	100,00	110,81	100,00
9	97,80	101,65	94,59	100,00
10	97,80	98,35	102,70	108,11
<b>Ortalama</b>	98,68	100,22	100,27	101,89
<b>SD</b>	1,247574	1,13494	6,795684	5,704915
<b>Sdpool</b>	1,192587589		6,274048774	
<b>U(X)</b>	0,266670692		1,402919955	
<b>Rölatif Belirsizlik</b>	0,00268144		0,013879155	



### 3.2.4 Tartım Belirsizliği

Analiz çalışmalarında kullanılan tartım cihazına ait belirsizlik değeri kalibrasyon sertifikasında belirtilen verilerden yola çıkarak 0,2 g için 0,00008 olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.5 Lineerlik

Lineerlik çalışması kapsamında, kullanılan sertifikalı referans malzemelerin sertifika değerleri ile Eltra CS 2000 cihazı kullanılarak tespit edilen malzeme analiz sonuçları kullanılarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Tablo 9, Şekil 3 ve Şekil 4). Kalibrasyon grafiklerinin eğim değerleri hesaplanarak Tablo 13.1, 13.2, 14.1, 14.2, 15.1 ve 15.2'de verilmiştir. Elde edilen eğim değerleri irdelendiğinde ve analiz sonuçlarının lineer olduğu görülmüştür.

**Tablo 13.1** Toplam Karbon Kalibrasyon Doğrusunun Eğim Analizi

Kalibrasyon Noktası	yi	a+b.xi	yi-(a+bx <sub>i</sub> )	[yi-(a+bx <sub>i</sub> )] <sup>2</sup>
0	0	0,0008438	-0,0008438	7,11995E-07
0,055	0,054	0,05565902	-0,00165902	2,75236E-06
0,182	0,186	0,18223236	0,003767638	1,41951E-05
0,47	0,468	0,46926482	-0,00126482	1,59976E-06

**Tablo 13.2** Toplam Kükürt Kalibrasyon Doğrusunun Eğim Analizi

Kalibrasyon Noktası	yi	a+b.xi	yi-(a+bx <sub>i</sub> )	[yi-(a+bx <sub>i</sub> )] <sup>2</sup>
0	0	0,00027809	-0,00027809	7,73345E-08
0,0043	0,005	0,00442706	0,000572939	3,2826E-07
0,0103	0,0099	0,01021632	-0,00031632	1,00059E-07
0,037	0,036	0,03597853	2,1472E-05	4,61045E-10

**Tablo 14.1** Toplam Karbon Regresyon Verileri

CRM <sup>1</sup> Değerleri %	Cihaz Değerleri , %	x(c <sub>i</sub> )	(c <sub>i</sub> -c <sub>ort</sub> )	(c <sub>i</sub> -c <sub>ort</sub> ) <sup>2</sup>
0,055	0,054	0,053153	-0,18251	0,033311
0,182	0,186	0,185153	-0,05051	0,002552
0,47	0,468	0,467153	0,231487	0,053586

<sup>1</sup> sertifikalı referans malzeme

**Tablo 14.2** Toplam Kükürt Regresyon Verileri

CRM <sup>1</sup> Değerleri, %	Cihaz Değerleri, %	x(c <sub>i</sub> )	(c <sub>i</sub> -c <sub>ort</sub> )	(c <sub>i</sub> -c <sub>ort</sub> ) <sup>2</sup>
0,0043	0,005	0,004712	-0,01249	0,000156
0,0103	0,0099	0,009612	-0,00759	5,76E-05
0,037	0,036	0,035712	0,018512	0,000343

<sup>1</sup> sertifikalı referans malzeme



**Tablo 15.1** Toplam Karbon Analizinde Lineerlik Kaynaklı Belirsizlik Değerleri

Kalibrasyon Fonksiyonu İçin Toplam Belirsizlik ,%	U(co)	0,002897228
Kalibrasyon Fonksiyonu İçin Toplam Belirsizlik ,Relatif	U(co-rel)	0,015940729
Kalibrasyon Fonksiyonu İçin Toplam Belirsizlik ,%	U(co-%)	1,594072948

**Tablo 15.2** Toplam Karbon Analizinde Lineerlik Kaynaklı Belirsizlik Değerleri

Kalibrasyon Fonksiyonu İçin Toplam Belirsizlik , %	U(co)	0,000662
Kalibrasyon Fonksiyonu İçin Toplam Belirsizlik ,Relatif	U(co-rel)	0,017415
Kalibrasyon Fonksiyonu İçin Toplam Belirsizlik , %	U(co-%)	1,741494

### 3.2.6 Belirsizlik bütçesi

Tüm çalışma boyunca gerçekleşen belirsizlik kaynaklarından elde edilen sonuçlar toplanarak toplam belirsizlik bütçesi oluşturulmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucu toplam karbon parametresine ait belirsizlik değeri 0,034784261, toplam kükürt parametresine ait belirsizlik değeri ise 0,112479806 olarak tespit edilmiştir. % 95 güven aralığını temsil eden  $k=2$  katsayısı dikkate alınarak genişletilmiş belirsizlik değerleri toplam karbon parametresi için 0,069568523, toplam kükürt parametresi için ise, 0,013879155 olarak tespit edilmiştir.

**Tablo 16.** Toplam Ölçüm Belirsizliği

BELİRSİZLİK BÜTÇESİ		
Belirsizlik Kaynakları	Belirsizlik Değeri(C)	Belirsizlik Değeri(S)
Tekrarlanabilirlik	0,001909852	0,013879155
Tekrarüretilebilirlik	0,003183229	0,013172507
Geri Kazanım	0,00268144	0,013879155
Terazi Belirsizliği	0,00008	0,000080000
Lineerlik	0,015940729	0,017414936
CRM <sup>1</sup> Belirsizliği	0,010989011	0,054054054
Toplam Belirsizlik	0,034784261	0,112479806
Genişletilmiş Belirsizlik	0,069568523	0,013879155

<sup>1</sup> sertifikalı referans malzeme

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Metot validasyonu ve ölçüm belirsizliğinin tahmini çalışmaları, tüm analiz işlemlerin-



de elde edilen verilerin gerçek değere yakınlığı ve kullanılan metodun analiz yapılan laboratuvarlarda uygulanabilirliğinin kanıtı olmasından ötürü büyük önem taşımaktadır. Ülkemiz demir-çelik endüstrisi için metallerin üretiminden satışına kadar tüm aşamalarda yapılacak olan analizler için TS EN ISO/IEC 17025 çerçevesinde metal ve alaşımlarda toplam karbon (% C) ve toplam kükürt (% S) tayini metodunun geçerliliğinin sağlanması büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada yapısında kükürt (S) ve % 0,010 - 4,5 toplam karbon (C) içeren metal örneklerinin ELTRA CS2000 karbon-kükürt tayin cihazında indüksiyon yakma ile toplam karbon (C) ve toplam kükürt (S) analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda toplam karbon ve toplam kükürt için sırasıyla, genişletilmiş ölçüm belirsizliği; 0,06957 ve 0,01388 olarak hesaplanmıştır. Ölçüm belirsizliği katsayıları, analiz sonucu ile çarpılarak +/- ölçüm belirsizliği olarak kullanılmaktadır [13; 14;15]. Yapılan çalışmada, ASTM E1019-18 standardı çerçevesinde metal alaşımlarında toplam karbon (% C) ve toplam kükürt (% S) analiz metodunun laboratuvarda uygulanabilir olduğu görülmüştür. Ayrıca, uygulanan metodun ölçüm belirsizliğinin tahmini yapılmış ve sonuçlar verilmiştir. Uygulanan yöntemin, söz konusu laboratuvarda metrolojik izlenebilirlik açısından da SI birim sistemleri ile kesintisiz zincir vasıtasıyla izlenebilir olacağı sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKÇA

1. **Davis, J.R.** 2001. “Carbon and Alloy Steels Alloying: Understanding the Basics”, ASM International, s. 121-254, ABD.
2. “21 Chemical Elements and Effects on Steel Mechanical Properties”, <http://www.astm-steel.com/steel-knowledge/chemical-elements-and-effects-mechanical-properties/>, 07.10.2015, Eriřim tarihi: 15.09.2021.
3. **Biswas, D.K., Venkatraman, M., Narendranath, C.S., Chatterjee, U.K.** 1992. “Influence of Sulfide Inclusion on Ductility and Fracture Behavior of Resulfurized HY-80 Steel”, Metallurgical Transactions, 23A, s. 1479-1492.
4. International Organization for Standardization (ISO), 2017. ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
5. Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK), 2019. Metodun Geçerli Kılınması ve Doğrulanması için Bilgilendirme Kılavuzu.
6. International Organization for Standardization (ISO), 2006. ISO 3534-1:2006 Statistics — Vocabulary and symbols —Part1: General statistical terms and terms used in probability.
7. International Organization for Standardization (ISO), 1994. ISO 5725-1: 1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions. DOI:10.1029/JC095iC10p18303.
8. **Miller, J. N., Miller, J. C.** 2010. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry Sixth edition. Pearson Education Canada.



9. ASTM E1019-18, Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Inert Gas Fusion Techniques, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, [www.astm.org](http://www.astm.org)
10. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3 (2008)
11. NORDTEST NT TR 537 ed. 3.1 2017:02 Turkish
12. International Organization for Standardization (ISO), 2017. ISO 21748:2017 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation.
13. EURACHEM, 2012. EURACHEM / CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (third edition).
14. Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK), 2015. R20.02 Deney/Analiz Sonuçlarındaki Ölçüm Belirsizliği Tahmini İçin TÜRKAK Prensipleri.
15. EA-4/16: EA guideline on The Expression of uncertainty in quantitative testing, [www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org)