

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ICP-MS İLE DEMİR ANALİZLERİNDEKİ GİRİŞİM ETKİLERİNİN GIDA,  
CAM VE SU ÖRNEKLERİNDE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve CANER**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa ÖZCAN**

**MAYIS 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ICP-MS İLE DEMİR ANALİZLERİNDEKİ GİRİŞİM ETKİLERİNİN GIDA,  
CAM VE SU ÖRNEKLERİNDE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve CANER  
(509111057)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa ÖZCAN**

**MAYIS 2014**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **509111057** numaralı Yüksek LisansÖğrencisi **Merve CANER** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ICP-MS İLE DEMİR ANALİZLERİNDEKİ GİRİŞİM ETKİLERİNİN GIDA, CAM VE SU ÖRNEKLERİNDE İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. Mustafa ÖZCAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Ülkü ALVER ŞAHİN** .....  
İstanbul Üniversitesi

**Teslim Tarihi :** **29 Nisan 2014**  
**Savunma Tarihi :** **27 Mayıs 2014**



*Eşime ve oğluma,*





## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında bana her türlü desteği sunan, değerli yorumlarıyla ve bilgi birikimleriyle beni en doğru şekilde yönlendiren değerli hocam Doç. Dr Mustafa Özcan'a,

Ders ve tez aşamalarım sırasında bana tüm imkanları sunan, çalışmalarımı destekleyen Perkin Elmer Sağlık ve Çevre Bilimleri Ltd. Şti.'ne ve değerli çalışma arkadaşlarıma,

Tez ve ders aşamasında benden desteğini asla esirgemeyen sevgili arkadaşım Sesil Uzaşçı'ya,

Yaşadığım tüm güzellikleri ve zorlukları paylaşan, sevgilerini yalnızca yanımdayken değil her anımda hissettiğim değerli dostlarıma,

Her zaman yanımda olan canım annem, babam ve ağebeyime, bütün aileme ve beni ilk günden beri destekleyen sevgili hayat arkadaşım Emre Caner'e,

Ailemize yeni katılacak olan oğlum Emir Caner'e,

Teşekkür ederim.

Hayat sizlerle güzel..

Sayenizde..

Mayıs 2014

Merve Caner  
Kimyager



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. İNDÜKTİFLEŞMİŞ EŞLEMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ.....</b>	<b>3</b>
2.1 Tarihçe.....	3
2.2 ICP-MS Cihazının Çalışma Prensipleri .....	3
2.3 ICP-MS Cihazının Genel Bileşenleri .....	4
2.3.1 Örnek giriş sistemi .....	4
2.3.2 Plazma (Atomlaştırıcı) .....	6
2.3.3 Interface (Arayüz) .....	8
2.3.4 İyon deflektörü.....	9
2.3.5 Kütle filtresi .....	10
2.3.6 Dedektör.....	10
<b>3. ICP-MS SİSTEMİNDE KARŞILAN GİRİŞİMLER .....</b>	<b>11</b>
3.1 Matriks Kaynaklı Girişimler .....	11
3.2 Spektral Kaynaklı Girişimler.....	12
3.2.1 İzobarik girişimler .....	12
3.2.2 Poliatomik girişimler.....	12
3.2.2.1 Plazma kaynaklı poliatomik girişimler .....	12
3.2.2.2 Matriks kaynaklı poliatomik girişimler .....	12
<b>4. ICP-MS SİSTEMİNDE KARŞILAŞILAN GİRİŞİMLERİN</b>	
<b>ENGELLENMESİ .....</b>	<b>17</b>
4.1 Aynı Elementlere Ait Girişimden Etkilenmeyen Başka Bir İzotopla Çalışılması	17
4.2 Matematiksel Eşitlik Yazılması.....	18
4.2.1 İzobarik girişimler için eşitlik yazılması.....	18
4.2.2 Poliatomik girişimler için eşitlik yazılması.....	19
4.3 Reaksiyon Hücresinin Kullanılması .....	19
4.4 Çarpışma Hücresinin Kullanılması .....	21
<b>5. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>23</b>
5.1 Kullanılan Cihazlar.....	23
5.2 Kullanılan Kimyasallar.....	24
5.3 ICP-MS Cihazında Yapılan Optimizasyonlar .....	24
5.3.1 Günlük kontrol testi .....	24
5.3.2 Kütle kalibrasyonu .....	25
5.3.3 Torch pozisyon ayarı.....	26

5.3.4 Sisleştirici gaz akış optimizasyonu .....	26
5.3.5 Q1 İyon deflektöroptimizasyonu.....	27
5.4 Deneyin Yapılışı .....	27
5.4.1 Örnekle rin hazırlanması .....	27
<b>6. SONUÇLAR ve TARTIşMA .....</b>	<b>29</b>
6.1 Deneysel Sonuçlar .....	29
6.1.1 Standart mod kullanılarak yapılan okumalar .....	29
6.1.2 Reaksiyon gazı kullanılarak yapılan okumalar .....	32
6.1.2.1 Metan gazının akış hızının belirlenmesi .....	32
6.1.3 Helyum gazı kullanılarak yapılan okumalar .....	36
6.1.3.1 Helyum gazı akışının optimize edilmesi.....	37
6.2 Yorumlar.....	39
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>41</b>
<b>ÖZGEÇMİş.....</b>	<b>43</b>

## **KISALTMALAR**

<b>ICP-MS</b>	: Inductively Copuled Plasma Mass Spectroscopy
<b>AAS</b>	: Atomic Absorption Spectroscopy
<b>ICP-OES</b>	: Inductively Copuled Plasma Optic Emission Spectroscopy
<b>KED</b>	: Kinetic Energy Discrimination
<b>DRC</b>	: Dynamic Reaction Cell
<b>RF</b>	: Radio Frequency
<b>HPLC</b>	: High Performance Liquid Chromatography
<b>GC</b>	: Gas Chromatography
<b>DC</b>	: Direct Current
<b>ETP</b>	: Electron Transfer Photomultiplier
<b>UCT</b>	: Universal Cell Technology



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : İzotoplara ait girişim çizelgeleri.....	12
Çizelge 5.1 : ICP MS Cihazına ait okuma parametreleri.....	23
Çizelge 5.2 : ICP- OES Cihazına ait okuma parametreleri. ....	24
Çizelge 5.3 : Nexion 300 XX günlük kontrol değerleri. ....	25
Çizelge 5.4 : Mikrodalga parçalama ile gıda örneklerine uygulanan sıcaklık programı. ....	28
Çizelge 5.5 : Mikrodalga parçalama ile cam örneklerine uygulanan sıcaklık programı. ....	28
Çizelge 5.6 : HF'in buharlaştırılmasına uygulanan sıcaklık programı. ....	28
Çizelge 6.1 : Kullanılan referans malzemeler ve çeşme suyuna ait kalsiyum konsantrasyonları.....	30
Çizelge 6.2 : Standart mod kullanılarak yapay matrisler için bulunan konsantrasyon değerleri.....	30
Çizelge 6.3 : Standart mod kullanılarak çeşme suyu için bulunan konsantrasyon değerleri.....	31
Çizelge 6.4 : Standart mod kullanılarak referans malzemeler için bulunan konsantrasyon değerleri.....	31
Çizelge 6.5 : Farklı Ca konsantrasyonlarında metan gazı optimizasyon değerleri....	34
Çizelge 6.6 : Farklı Ca konsantrasyonlarında Rpq optimizasyon değerleri.....	35
Çizelge 6.7 : DRC Mod kullanılarak yapay matrisler için bulunan konsantrasyon değerleri.....	35
Çizelge 6.8 : DRC Mod kullanılarak çeşme suyu için bulunan konsantrasyon değerleri.....	36
Çizelge 6.9 : DRC Mod kullanılarak referans malzemeler için bulunan konsantrasyon değerleri.....	36
Çizelge 6.10 : Ked Mod kullanılarak yapay matrisler için bulunan konsantrasyon değerleri.....	38
Çizelge 6.11 : Ked Mod kullanılarak çeşme suyu için bulunan konsantrasyon değerleri.....	38
Çizelge 6.12 : Ked Mod kullanılarak referans malzemeler için bulunan konsantrasyon değerleri.....	39





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : ICP-MS Kullanım alanları. ....	1
Şekil 2.1 : ICP-MS Cihazının bileşenleri. ....	4
Şekil 2.2 : Örnek giriş sistemi- peristaltik pompa. ....	5
Şekil 2.3 : Sisleştirici- nebulizer. ....	6
Şekil 2.4 : Örnek giriş sistemi- spray chamber. ....	6
Şekil 2.5 : Plazma bölgeleri ve torch. ....	7
Şekil 2.6 : Örnek çözeltisinin plazmadaki davranışı. ....	8
Şekil 2.7 : ICP-MS Sisteminde kullanılan koniler. ....	8
Şekil 2.8 : Arayüz – interface. ....	8
Şekil 2.9 : Quadropole 1- iyon deflektörü. ....	9
Şekil 2.10 : Quadropole 3 - kütle filtresi. ....	10
Şekil 2.11 : ICP-MS Sisteminde kullanılan elektron transfer dedektörü. ....	10
Şekil 4.1 : Demirin izotoplarının doğada bulunma yüzdesi ve girişimleri. ....	17
Şekil 4.2 : <sup>75</sup> As izotopunun doğada bulunma yüzdesi ve girişimleri. ....	17
Şekil 4.3 : Krom izotoplarının doğada bulunma yüzdeleri. ....	18
Şekil 4.4 : <sup>54</sup> Fe' ün <sup>54</sup> Cr ile yaptığı yaptığı girişim. ....	18
Şekil 4.5 : Klor izotoplarının doğada bulunma yüzdeleri ve girişimleri. ....	19
Şekil 4.6 : Evrensel hücre teknolojisi şematik gösterimi. ....	20
Şekil 4.7 : Kinetik enerji ayırımına bağlı girişim engelleme mekanizması. ....	21
Şekil 5.1 : Torch ayar optimizasyon sonucu. ....	26
Şekil 6.1 : <sup>54</sup> Fe izotopu için gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi. ....	33
Şekil 6.2 : <sup>56</sup> Fe izotopu için gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi. ....	33
Şekil 6.3 : <sup>57</sup> Fe izotopu için gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi. ....	34
Şekil 6.4 : <sup>58</sup> Fe izotopu için gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi. ....	34
Şekil 6.5 : He gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi. ....	37



## ICP-MS İLE DEMİR ANALİZLERİNDEKİ GİRİŞİM ETKİLERİNİN GIDA, CAM VE SU ÖRNEKLERİNDE İNCELENMESİ

### ÖZET

ICP-MS günümüzde eser element analizlerinde oldukça yaygın bir teknik olup, gıda, çevre, klinik, maden ve endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Diğer eser element analiz yöntemlerine göre daha hızlı olması, daha düşük konsantrasyon limitlerinde çalışılmasına imkan sağlaması ve izotop analizlerine imkan vermesi bakımından bir çok avantaja sahiptir.

ICP-MS tekniği sunduğu birçok avantajın yanısıra, analiz esnasında bir takım dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlardan en önemlisi ICP-MS analizlerinde karşılaşılan girişim etkileridir. Birçok element ve bu elementlere ait farklı izotoplar için girişimler oluşabilir. Bu girişimler poliatomik veya tek bir izotopun neden olduğu izobarik girişimler olabilir. Teknolojinin her geçen gün ilerlemesi ile birlikte uygulanan yeni tekniklerle bu girişimlerin etkisinin azaltılmasına çalışılmaktadır.

ICP-MS tekniğinde demir analizlerinde karşılaşılan poliatomik girişimleri ortadan kaldırabilmek amacıyla, bu çalışmada Evrensel Hücre Teknolojisi kullanılmıştır. Kullanılan hücre içerisinde üç farklı modda analizler yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda izobarik girişimlerin ortadan kaldırılması için matematiksel eşitliklerin ne şekilde yazılacağı da belirtilmiş ve incelenmiştir.

Girişimlerin incelenmesi sırasında demir elementinin dört farklı izotopu ile çalışılmıştır. Dört demir izotopu için de girişim etkileri oldukça belirgindir. Analiz sonuçlarını kıyaslamak, girişim etkilerinin nasıl yanlış sonuçlar verdiğini incelemek için tüm analizler farklı çalışma modlarında tekrarlanmıştır.

Standart mod kullanılarak girişimlerin varlığı gösterilmiş, reaksiyon ve çarpışma modları kullanılarak girişimlerin ne ölçüde engellenildiği araştırılmıştır. Ayrıca farklı izotoplar kullanılarak hangi demir izotopunun doğruluğunun ve tekrarlanabilirliğinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Yapılan tüm çalışmaları desteklemek amacıyla sertifikalı referans malzemeler kullanılmıştır. Ayrıca su örnekleri için demir girişim etkisinin olmadığı ICP-OES tekniği ile sonuçlar karşılaştırılmıştır. Gıda, cam ve su örnekleri bu çalışmada farklı matriksler olarak seçilmiştir. Bunun en önemli nedeni bu örneklerin farklı ve yüksek konsantrasyonlarda kalsiyum içermeleridir. Kalsiyum, demir için en önemli girişimleri yaratan bir element olup moleküler girişimlere sebep olmaktadır. Girişim etkilerini daha detaylı inceleyebilmek ve izotop davranışlarını izlemek için değişen konsantrasyonlarda kalsiyum matriksleri hazırlanmış ve bu matriksler içerisinde düşük konsantrasyon aralıklarında demir ilavesi yapılmıştır.

Standart mod kullanılarak yapılan okumalarda girişim etkileri gösterilmiş ve bu girişimlerin nasıl giderileceği üzerine farklı modlar için aletsel parametreler belirlenmiştir. Farklı modlar kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar üzerinde yorumlar yapılmıştır.



# **THE INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF THE INTERFERENCES ON THE DETERMINATION OF FE IN FOOD, GLASS AND WATER SAMPLES BY ICP-MS**

## **SUMMARY**

For nearly 30 years, inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) has been gaining favor with laboratories around the world as the instrument of choice for performing trace metal analysis. While atomic absorption (AA) and inductively coupled plasma-optical emission (ICP-OES) systems dominate the inorganic analysis landscape, ICP-MS continues to make inroads into laboratories that are requiring the lowest detection limits and the greatest level of productivity. According to recent data provided by the Joint ALSSA-JAIMA-Eurom II Global Laboratory Analytical Instruments Booking Report, over 15% of all new instruments purchased for trace metal analysis are ICP-MS instruments.

The primary reasons for the growing popularity of ICP-MS can be summarized in a few points:

- Instrument detection limits are at or below the single part per trillion (ppt) level for much of the periodic table
- Analytical working range is nine orders of magnitude
- Productivity is unsurpassed by any other technique
- Isotopic analysis can be achieved readily

A number of different ICP-MS designs are commercially available today, each with its own strengths and limitations. They all share similar components such as the nebulizer, spray chamber, plasma torch, interface, and detector, but can differ significantly in the design of the mass spectrometer and in particular the mass separation device. The sample, which must be in a liquid form, is pumped at 1 mL/min (usually with a peristaltic pump) into a nebulizer, where it is converted into a fine aerosol with argon gas at about 1 L/min. The fine droplets of the aerosol, which represent only 1 - 2% of the sample, are separated from larger droplets using a spray chamber. The fine aerosol then emerges from the exit tube of the spray chamber and is transported into the plasma torch via a sample injector.

Despite these advantages, ICP-MS has some disadvantages during the analysis. One of the most important disadvantage of ICP-MS is interferences effects on analysis. There are lots of interferences for most elements and isotopes of these elements. These interferences can be polyatomic or isobaric. Polyatomic interferences means that interference occurs with combining two atoms that maintained in plasma. These polyatomic interferences can be caused from plasma species or matrix atoms. Isobaric interference means that interference occurs one isotope of interest element overlap the same mass of other isotope of element.

There can be given some examples to polyatomic and isobaric interferences. For polyatomic interferences there are two possibility that make the interference. Matrix and plasma species. In this study Fe isotopes and interferences on these isotopes are investigated. For  $^{56}\text{Fe}$ , CaO polyatomic interference can be occurred because of matrix. If the matrix contains Ca in high concentrations, in mass 56 concentration of  $^{56}\text{Fe}$  is more than real value. Also there is an another interferences on mass 56 that causes of plasma species. ArO can be given as an example to this.

For isobaric interferences  $^{58}\text{Fe}$  isotope can be given. If the samples contain Ni, the  $^{58}\text{Ni}$  isotope occurs in the same mass and causes of wrong concentration results for iron. For these kinds of interferences mathematical equations can be written to make correction on results. But if the sample does not contain nickel and equation uses for correction, sometimes there will be wrong results on concentrations.

New technologies has been developed to avoid these kind of interferences. In this study to investigate interferences and their effects there working mode were used. Standart, Dynamic Reaction Cell and Kinetic Energy Discrimination. For better understandaing four isotopes of iron were studied by using different working modes.

Calcium matrix is choosen for demonstrate the interference effect on iron. Because Ca is one of the major comonents that easiliy combine with oxygene and form CaO which causes an important interference. Also some certificated referance materials were used to verify this study.

In standart mode no extra gas is used. Only pure argon is used to obtain plasma and nebulazition. Standart mode results are showed that how wrong results can be obtaion for iron in calcium matrices.

In this study the instrument that used for obtaining these results has an universal cell technology. The universal cell, containing the capability of operating in both collision cell and reactioncell modes, is placed between the ion optic(s) and the analyzer quadrupole. When operating in the collision cell mode, the universal cell works on the straight-forward principal that the interfering ion  $\text{ArO}^+$  in this case is physically larger than the analyte ion  $\text{Fe}^+$ . If both ions are allowed to pass through a cloud of inert gas molecules, the interferent ion will collide more frequently with the inert gas atoms than will the analyte ion, due to its larger size. Each of these collisions removes a certain amount of the kinetic energy possessed by the ion. It follows then, that at the end of the ion's journey through this cloud of inert gas molecules, the analyte ion will retain more of its energy when compared to the interferent ion.

An energy barrier is placed at the exit of the cell, can be adjusted so that the higher-energy analyte ions are allowed to pass through it, while the lower-energy interferences are not. This process is commonly referred to as Kinetic Energy Discrimination or KED. The collision cell will often reduce the background, but the analyte signal will also be reduced with this technique. The strength of the collision cell is the ease of method development. For samples which have great variation, such as environmental samples, one gas and one set of cell parameters will often provide an acceptablereduction in interferences. When the universal cell is operating in the reaction cell mode, a different principal is used. Reaction cells use chemistry and take advantage of exothermic (fast) and endothermic (slow) reactions. Interferent ions tend to react with an active gas, (like ammonia), exothermally, while analyte ions react endothermally. If we pass interferent ions and analyte ions through a cloud of a reactive gas, we will find that the interferent ions will be chemically converted to a

new species. In our example where  $\text{ArO}^+$  is our interferent, the interferent ion is converted to a neutral atom. Since the neutral atom no longer carries a charge, it is not stable in the reaction cell quadrupole, and it is rapidly ejected from the cell. The analyte ion is unaffected and passes through the reaction cell and into the filtering quadrupole. The strength of the reaction cell is that it most effectively removes interferences, while almost fully preserving the analyte ions.

For Dynamic Reaction Mode methane was used as a reaction gas. For the optimization of methane gas flow 20 ppm calcium matrix was used as a matrix and 10 ppb iron is spiked into that matrix to create spiked matrix samples. To verify methane gas flow, optimization is repeated for different concentration of calcium matrices. And the gas flows for different matrices are nearly same.

For Kinetic Energy Discrimination Mode, helium was used as a collision gas. For optimizing He gas flow, the instrument producer instructions were followed. ClO and Co were used for optimization of helium gas flow. Where the ratio of ClO/Co is 0,005 is chosen.

All readings are replicated for different modes of reading and results are compared. While standard mode gives mostly wrong results for most of iron isotopes, DRC and KED modes gave acceptable results commonly for  $^{54}\text{Fe}$  and  $^{56}\text{Fe}$  isotopes. Also how the calcium concentration effect the results are also investigated.



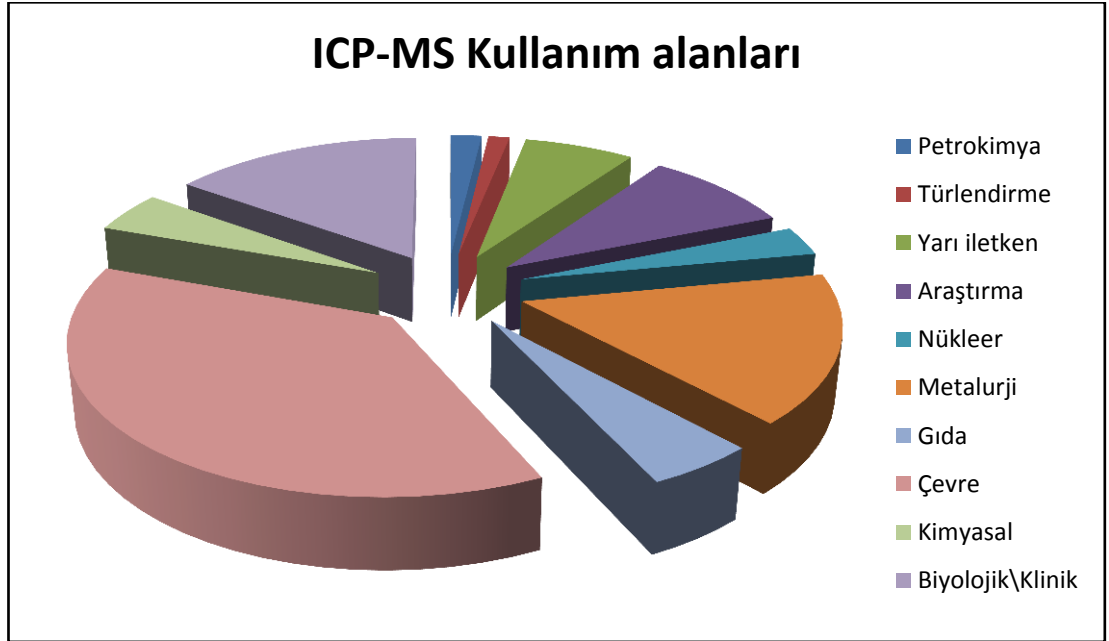


## 1. GİRİŞ

ICP-MS eser elementlerin analizi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Eser element analizi için kullanılan AAS, ICP-OES sistemlerine göre sağladığı avantajlar yönünden diğer yöntemlerin giderek önüne geçmiştir. ICP-MS ile sağlanan dedeksiyon limitleri diğer yöntemlerle sağlanamamaktadır ve izotop analizi yapılamamaktadır. ICP-MS cihazı ile çok geniş bir aralıkta ppt-ppm aralığında doğrusallık sağlanarak çalışılabilir. Analiz süresi bakımından da her iki yönetime göre önemli derecede üstünlük sağlar.

ICP-MS cihazında bir takım voltajlar değiştirilerek çok yüksek konsantrasyondaki mineral analizleri de yapılabilmektedir.

ICP-MS çoğunlukla çevre (içme suyu, atıksu, toprak), gıda, biyolojik materyal (kan, idrar, doku) analizlerinde kullanılmaktadır. Çok geniş bir konsantrasyon aralığına cevap verdiği için dolayı araştırma laboratuvarlarında ve özel laboratuvarlarında sık sık kullanılmaktadır. Şekil 1.1' de ICP-MS kullanım alanları gösterilmiştir.



Şekil 1.1 :ICP-MS Kullanım alanları.

Toksik metallerde Hg ve As gibi herhangi bir ön hazırlık olmadan direkt olarak analiz edilmesi bu yöntemin hızlı olmasını sağlamaktadır. ICP-OES veya AAS ile As, Hg gibi elementleri ppb seviyelerinde tayin edebilmek amacıyla her element için ayrı ayrı uygulanan, farklı kimyasallar gerektiren hidrürleştirme tekniğine başvurulması gerekmektedir. Bu sayede kimyasal kullanımı da (yüksek orandaki asitler, sodyum borhidrür, potasyum permanganat) azaltılmıştır.

ICP-MS' te tüm bu avantajlara rağmen analizin doğruluğu hakkında bir takım dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Aynı kütlede oluşabilecek başka moleküller, çift yüklü iyonlar veya aynı kütleyle sahip başka izotoplar sonuçların yanıltıcı olabilmesini sağlamaktadır. Bazı elementlere ait birden fazla izotop vardır. Bu gibi durumlarda alternatif diğer izotoplarla çalışabilmektedir. Ama arsenik gibi tek izotoplu yapılarda girişime neden olan diğer kütlelerin sisteme girişinin engellenmesi gerekmektedir.

Analizi yapılacak elemente ait izotopun kütlesine sahip bir başka kütlelerin birlikte bulunması girişim olarak adlandırılır. Girişimler numune matrisinden kaynaklı veya numune hazırlamada kullanılan asitlerden olabileceği gibi cihazda kullanılan argon gazından, suda bulunan iyonlardan da kaynaklanabilir. Bazı durumlarda analizi yapılacak olan elemente ait birden fazla izotop olmasına rağmen, düşük seviyelere inebilmek için girişim olan izotopla çalışmak gerekebilir.

Bu tezin amacı farklı matrislerde girişimleri gözlemlemek, bu girişimlere neden olan molekülleri belirlemek ve girişimleri engellemeye yönelik method geliştirmektir. Farklı matrisler olarak su, cam, gıda gibi örnekler kullanılmıştır. Bazı örnekler için sertifikalı referans malzemeler kullanılmış, bazı örnekler için girişimin olmadığı başka bir teknik ile karşılaştırma yoluna gidilmiştir. Yapılan analizlerde ICP-MS cihazına ait farklı okuma modları ve farklı reaksiyon gazları kullanılarak en uygun okuma sonuçları belirlenmiştir.

## **2. İNDÜKTİFLEŞMİŞ EŞLEMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ**

### **2.1 Tarihçe**

1980 yılında Houk ve ekibi tarafından ICP-MS sistemi geliştirilmiş ve 1980 yılların başlarında ilk ticari sistemler piyasaya sunulmuştur. ICP-MS sistemi varolan iki sistemi esas alarak ortaya çıkmıştır. ICP-OES ve GC-MS. Piyasaya sunulan ilk cihazlarda birtakım problemler olmasına rağmen, yöntemin hassaslığı, hızlı olması ve çok düşük limitlere inebilmesi sayesinde hızla gelişen bir sistem olarak yerini almıştır. Kütle spektrometresi olarak daha sonraki yıllarda manyetik sektör veya uçuş zamanlı kütle spektrometreleri kullanılmasına rağmen, hiçbiri quadropole kütle analizörleri kadar yaygın kullanıma sahip olmamıştır. İlk çıkan ticari ICP-MS sistemleri oldukça büyük, pahalı ve bir takım limitli kullanıma sahip olmasına karşın, günümüzde çok daha küçük cihazlar yeni teknoloji ile geniş bir doğrusal aralıkta çalışmaya imkan tanımaktadır [1].

### **2.2 ICP-MS Cihazının Çalışma Prensibi**

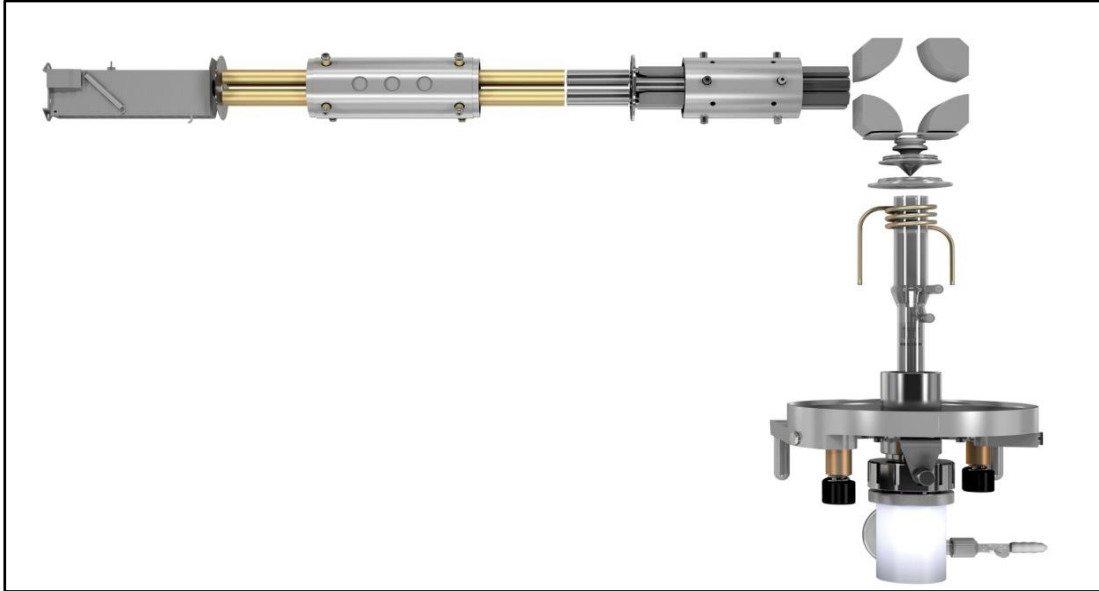
ICP-MS cihazı genel olarak bir iyonlaştırıcı kaynağı, bir kütle spektrometresi ve bir dedektörden oluşmaktadır. ICP-MS cihazı diğer birçok kütle spektrometri cihazında olduğu gibi ayrı ayrı iki üniteden değil tek bir cihazdan oluşmaktadır. Ancak ICP-MS cihazı diğer tekniklerle kombin şeklinde kullanılabilir. Örneğin HPLC, GC veya kapiler elektroforez bu bağlantılarda kullanılabilir. Günümüzde HPLC-ICP-MS bağlantısı özellikle düşük limitlerdeki türlendirme analizleri için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

ICP-MS cihazında yapılan ölçümler  $m/z$  oranına yani kütle/yük oranına dayanır. Cihazda genel olarak ölçümü yapılan tek pozitifli yüklü iyonlardır. Çift yüklü iyonların oluşması daha zor olduğundan ve girişim riskini arttırdığından çalışılması pek doğru değildir. Sistemde çift yüklü iyonların oluşmasını engellemek amacıyla bir takım önlemler alınabilir. Örneğin plazmayı oluşturmak için uygulanan RF gücünün azaltılması çift yüklü iyonların oluşumunu engeller [2].

ICP-MS sıvı halde verilen numune bir enjektör vasıtası ile plazma denilen ortama ulaşır. Plazma ortamındaki sıcaklık yaklaşık 8000-10000 K dolaylarındadır. Bu yüksek sıcaklığın etkisi ile madde atomlaşmaya uğrar. Son yörüngesinden elektron koparılan atom tek pozitif yüklü hale gelir. Bu arada sistemde istenmeyen iyonlar çeşitli kısımlar tarafından ayrılarak atılır.

Oluşan pozitif yüklü iyonlar bir kütle filtresi yardımı ile farklı kütle/yük oranlarına göre ayrıştırılıp dedektöre gönderilir. Dedektör gelen iyonları sayarak bir yazılım sayesinde ekranda bize saniyede sayılan sinyal cinsinden sonuç verilmesini sağlar [1].

### 2.3 ICP-MS Cihazının Genel Bileşenleri



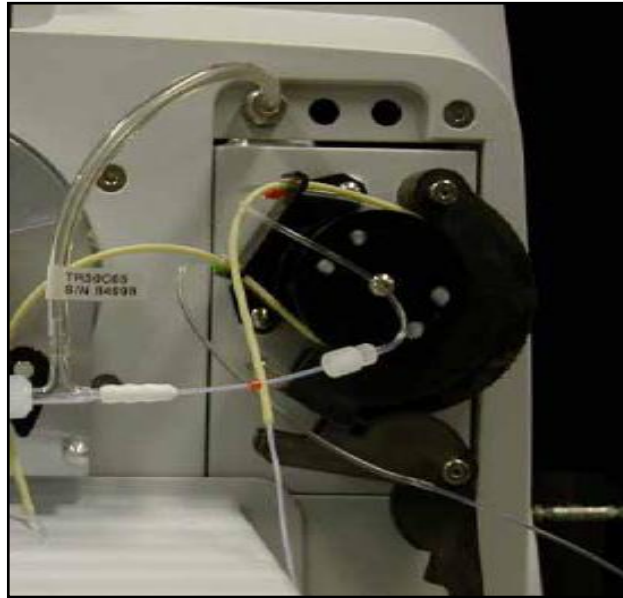
Şekil 2.1 : ICP-MS Cihazının bileşenleri.

#### 2.3.1 Örnek giriş sistemi

ICP-MS cihazında numuneler cihaza genellikle sıvı halde verilir. Katı halde olan numuneleri direkt olarak çalışma imkanı vardır. Ancak bunun için ek bir sisteme ihtiyaç vardır. Katı örneklemede kullanılan sistem Lazer Aşındırma sistemleridir. Ancak bunlar oldukça pahalı sistemlerdir. Analizi yapılan maddede tekrarlanabilir sonuçlar alabilmek için homojen bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Ayrıca kantitatif için her bir matrikse uygun standart bulunması ve bu standartların pahalı olması gerekçesiyle bu sistem daha az kullanılmaktadır.

ICP-MS için analizi yapılacak katı maddeler tamamen çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuş olmalıdır. Numune çözünürleştirilmesinde her bir matriks için ayrı ayrı asitlerin kullanılması söz konusudur. Kullanılan asitlerde girişim riskini mutlaka göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Çözünürleştirme işlemi sonrasında numunede herhangi bir bulanıklık veya tortu olması sistemdeki bir takım parçaların tıkanmasına neden olabilir. Bulanıklık veya tortuların oluşması numunenin tam olarak çözünmediği anlamına gelmektedir. Bu da sonuçların yanlış yorumlanmasına neden olabilir. Numunenin berrak olduğu durumlarda ufak tortuları ve oluşabilecek tıkanıkları engellemek amacıyla numuneler süzülerek cihaza verilir.

Sıvı numuneler cihaza verilirken peristaltik pompa yardımı ile sıvı numune cihaza taşınır. Şekil 2.2' de peristaltik pompa ve örnek giriş sistemi gösterilmiştir.

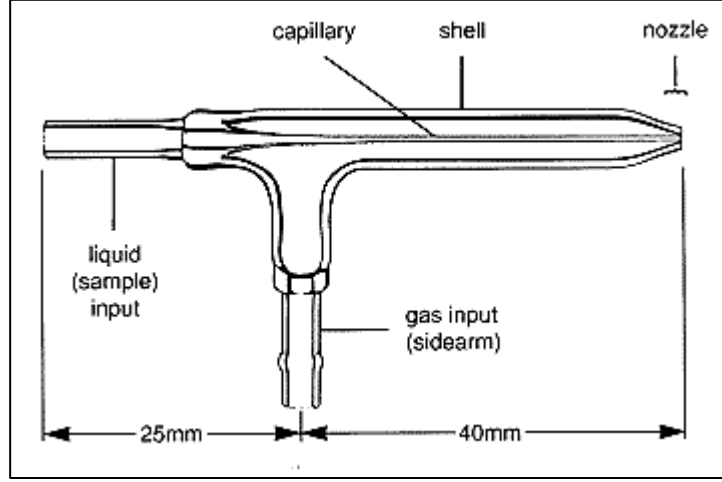


**Şekil 2.2 :** Örnek giriş sistemi- peristaltik pompa.

Peristaltik pompalar bir kaç kanallı olabilir. En çok kullanılan üç kanallı peristaltik pompalardır. Bir kanaldan numune verilirken diğer bir kanaldan numune fazlası atılır. Üçüncü kanal çoğunlukla iç standart eklemek için kullanılabilir.

Sıvı numunenin direkt olarak cihaza verilmesi durumunda plazma sönmesi meydana gelir. Bu yüzden sıvı numunenin çok küçük damlacıklar halinde sisteme verilmesi gerekmektedir. Bu işleme sisleştirme, bu işlemi yapan kısma ise nebulizer yani püskürtücü adı verilir. Nebulizer bir argon gazı yardımı ile sıvı numuneyi aerosol dediğimiz küçük damlacıklara çevirir. Şekil 2.3' de nebulizer gösterilmiştir. Buradaki gazın akış hızı belirli aralıklarla optimize edilir. İçeriye fazla akışta

numune yolladığımızda cihazda inebileceğimiz dedeksiyon limitleri aşağı çekilir, ancak sisteme giren su miktarı fazla olduğundan oksit oluşumunda artar bu da girişimlerin daha fazla olmasına neden olur.



**Şekil 2.3 :** Sisleştirici- nebulizer.

Nebulizer ile sisleştirilen numune spray chamber denen kısma gelir. Burada büyük damlacıklar ve küçük damlacıklar yani aerosoller bir arada bulunur. Spray chamberin aşağı doğru konik yapısından dolayı büyük damlacıklar aşağı doğru yol alırken küçük damlacıklar itici gazın etkisi ile sisteme doğru ilerlerler. Şekil 2.4’ de spray chamber gösterilmiştir.

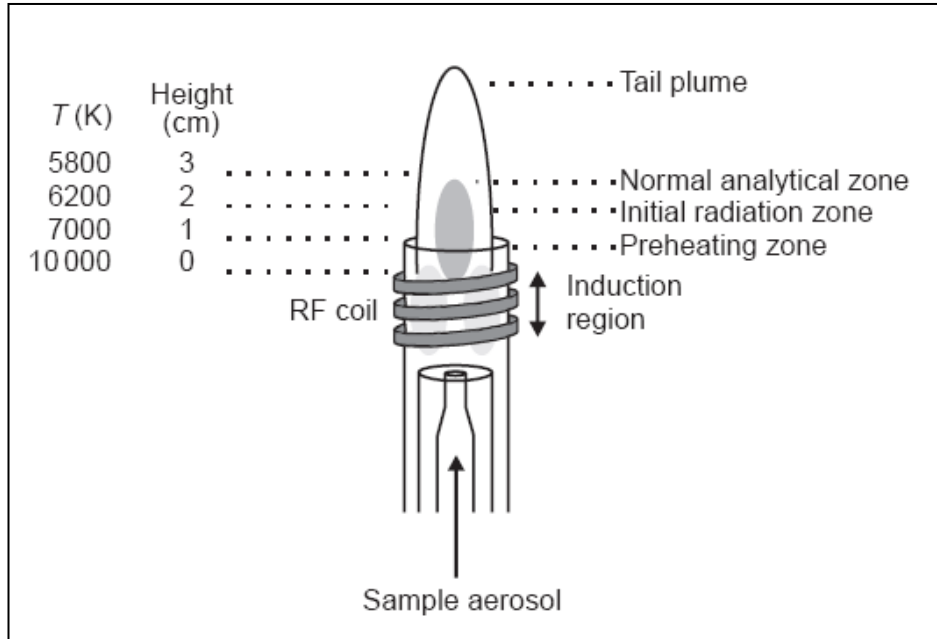


**Şekil 2.4 :** Örnek giriş sistemi- spray chamber.

### 2.3.2 Plazma (Atomlaştırıcı)

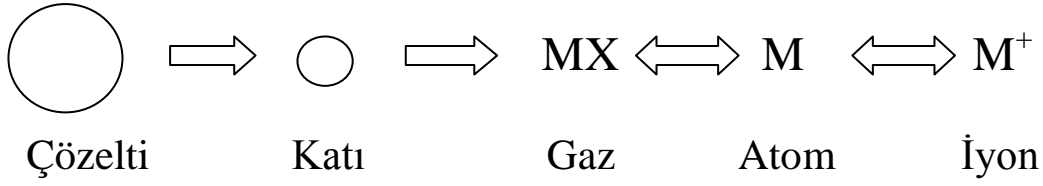
Sıvı halde verilen numunenin atomlaştırılıp pozitif yüklü hale gelmesini sağlayan kısımdır. Yüksek saflıktaki argon gazı, içiçe geçmiş kuartz malzemeden yapılmış

tüplerin etrafını saracak şekilde geçirilir. Bu parça torch olarak adlandırılır. Torch'un üst kısmında sarmal bir biçimde yerleşmiş bakır sarmal bir yapı bulunur. Bu bakır sarmal yapı direkt olarak RF jeneratörüne bağlıdır. RF tarafından yaklaşık olarak 1000-1500 watt güç uygulanır. Bu sayede torchun üst kısmında elektrik ve manyetik alan yaratılır. Manyetik ve elektrik alan oluşumu esnasında torchun etrafından geçen argon gazına bir çakmak vasıtası ile kıvılcım verilir. Bu kıvılcım sayesinde argon atomundan elektronlar kopartılır. Bu kopan elektronlar manyetik alan tarafından hızlandırılırlar. Oluşan elektronlara bakır sarmal tarafından da bir enerji aktarımı olur. Bu olay indüktifleşmiş eşleşmiş plazma olarak bilinir. Oluşan bu yüksek enerjili elektronlar argon atomları ile çarpışmaya ve daha fazla elektron oluşmasına neden olurlar. Argon gazının çarpışmalı iyonizasyonu bir zincir reaksiyonu şeklinde devam eder. Bu şekilde plazma meydana gelir. Oluşan bu olaya indüktif eşleşmiş plazma (ICP) boşalımı denir [1]. Şekil 2.5' de plazmaya ait farklı bölgeler gösterilmiştir.



**Şekil 2.5 :** Plazma bölgeleri ve torch.

Plazmaya sıvı halde verilen numune önce suyunu kaybeder ve küçük kristalize tuzlarına dönüşür. Bu katı kristaller yüksek sıcaklığı etkisi ile gaz haline geçerler. Gaz halindeki moleküller önce atomlaşmaya sonrada iyonlaşmaya uğrar. Şekil 2.6' da örnek çözeltisinin plazmadaki davranışı gösterilmiştir.



**Şekil 2.6 :** Örnek çözeltisinin plazmadaki davranışı.

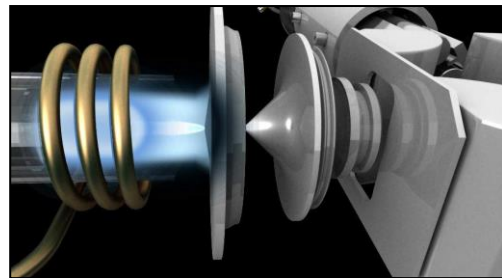
### 2.3.3 Interface (Arayüz)

Plazmada oluşan pozitif yüklü, nötr iyonların süzme işleminin bir kısmı burada gerçekleşir. Interface kısmında plazmadan gelen yüksek sıcaklığın diğer kısımlara ulaşmaması için sürekli olarak bir soğutma suyu ile soğutulur. Temel olarak üç ayrı koniden oluşmaktadır. Bu koniler nikelden yapılmıştır. Çok yüksek orandaki asitlerde çalışıldığında konilerin ömrünü uzatmak amacıyla platin malzeme tercih edilebilir. Konilerin arasına uygulanan vakum sayesinde farklı yüklerdeki iyonlar ve nötr parçalar sistemin içerisine doğru ilerler. Şekil 2.7’ de ICP-MS sistemindeki koniler gösterilmiştir.



**Şekil 2.7 :** ICP-MS Sisteminde kullanılan koniler.

Koniler üzerindeki delikler iyonların geçişine izin verirler. Ancak bu delikler zamanla çalışılan numunenin cinsine ve kullanılan asitlerin yoğunluğuna bağlı olarak genişlerler. Koni deliklerinin genişlenmesi sistem içerisine daha fazla oksit girişine ve olası girişimlerin artmasına neden olur. Oksit oranları günlük olarak cihazda mutlaka kontrol edilir. Şekil 2.8’de arayüz kısmı gösterilmiştir.



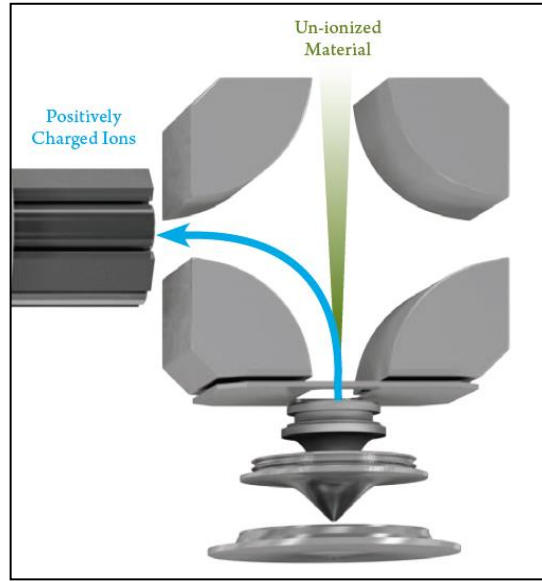
**Şekil 2.8 :** Arayüz – interface.



### 2.3.4 İyon deflektörü

ICP-MS sistemlerinde sadece istenen pozitif yüklü iyonların sistem içerisine geçişine izin verir. Analizi yapılacak olan iyonlar  $90^\circ$  döndürülerek sisteme iletilirken istenmeyen iyonlar dışarı atılır. Analizi yapılacak olan izotoplar değişken kütlelere göre uygulanan voltajlar sayesinde sistem içerisine girerler. Bu görevi gören iyon deflektörü şekil 2.9' da gösterilmiştir.

Hafif kütleler için daha az voltaj uygulanması gerekirken daha ağır kütleler için daha fazla voltaj uygulanması gerekir.  $^9\text{Be}$ ' un sisteme girişi için uygulanan voltaj değeri ile  $^{238}\text{U}$  için uygulanan voltaj değerleri birbirinden tamamen farklıdır. Bu yüzden cihazın farklı kütlelere doğru voltaj uygulayıp sistem içerisine girişinin olması için belirli aralıklarla optimizasyon yapılması gereklidir [3].

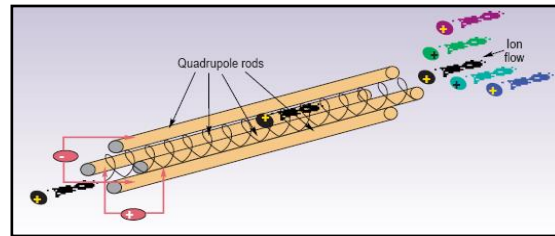


Şekil 2.9 : Quadrupole 1- iyon deflektörü.

Bunun için kütle skalasının başından, ortalarından ve sonundan belirli izotoplar seçilerek her biri için voltaj değeri belirli bir değerden başlayarak kademeli olarak artırılır. Her bir izotop için maksimum sinyal değerine karşılık gelen voltaj değeri kaydedilir ve kütleyle karşı voltaj değerleri bir grafiğe dökülür. Bu grafik sayesinde herhangi bir izotopu sistem içerisine yüksek verimlilikle göndermek için gerekli olan voltaj değeri yazılım tarafından otomatik olarak hesaplanır.

### 2.3.5 Kütle filtresi

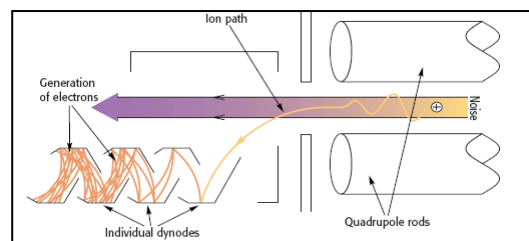
Kütle filtresi dört adet silindir şeklinde çubuktan meydana gelmiştir. Kütle filresi şekil 2.10' da gösterilmiştir. Bu çubuklar arasına uygulanan DC ve RF voltajı sayesinde iyonların kütle filresi içindeki transferi ve hareketi kontrol edilir. Kütle filtresi belirli bir an için sadece ilgili izotopu dedektöre iletmekle yükümlüdür. Uygulan bu elektriksel alan sayesinde sadece ölçümü yapılacak izotop hızlandırılır ve dedektöre ulaşır. Sistemde kullanılan kütle filtresi altın kaplamalı seramik çubuklardan oluşmaktadır. Altın kullanılmasının nedeni ısı iletkenliğidir. Sistem içerisindeki her türlü parçanın sıcaklığının sabit olması analizin doğruluğu açısından önem kazanmaktadır [1].



Şekil 2.10 : Quadrupole 3 - kütle filtresi.

### 2.3.6 Dedektör

ICP-MS cihazında kullanılan dedektör ETP tip dedektör yani Electron Transfer Photomultiplier tip dedektörlerdir. Dedektöre gelen iyonlar dedektör üzerinde bulunan aktif yüzeylere yani dinodlara çarpar. Bu yüzeylerden kopan parçacıklarla sinyal katlanarak ilerler. Ölçülebilir bir sinyal meydana gelir ve saniyede sayılan iyon sayısı cinsinden ölçüm yapılır. Dedektörün iki farklı modu vardır. Düşük konsantrasyonları algılayan Pulse modu ve yüksek konsantrasyonları algılayan Analog modu. Gelen sinyalin yoğunluğuna göre dedektör iki modda birden okuma yapılır. Her iki mod aynı anda kullanıyorsa dual modda çalışma yapıyor demektir. Belirli aralıklarla analog ve pulse modun birbiri ile uyum içerisinde çalışması için dedektör kalibrasyonu ve dual dedektör kalibrasyonu yapılır [4].



Şekil 2.11 : ICP-MS Sisteminde kullanılan elektron transfer dedektörü.

### **3. ICP-MS SİSTEMİNDE KARŞILAN GİRİŞİMLER**

Diğer tüm atomik spektroskopik analitik tekniklerde olduğu gibi, rutin ICP-MS analizlerinde çeşitli tip girişimler oluşabilir. Örnek giriş sistemi ile ilgili olan girişimler, nebulizer veya sisleştirme odasından kaynaklanan diğer yöntemlerde de karşılaşılabilecek genel girişimlerdir. Bu girişimler transfer girişimleri olarak adlandırılır. Bu girişimlere ek olarak aynı atomik kütle veya kütle numarasına sahip olan izotopların veya elementlerin bir arada bulunması spektral girişimler olarak adlandırılır [5].

#### **3.1 Matriks Kaynaklı Girişimler**

Nebulizer veya sisleştirme odasının bulunduğu örnek giriş sistemlerinden kaynaklanan analiz hataları, ICP-MS analizlerinde karşılaşılan genel bir problemdir. Bu girişimler genel olarak ya aerosol taşınmasını etkileyen matriks etkileri ya da plazmada oluşan iyonlardan kaynaklanan girişimlerdir. Karmaşık örnek matriksleri, iyonları koni deliklerine odaklarken veya iyonların lenslere, kütle filtresine transferinde girişimlerin oluşmasına neden olur.

En çok karşılaşılan matriks kaynaklı girişimlere örnek olarak iyon yoğunluğuna bağlı olarak analit sinyalinin baskılanması verilebilir. Örneğin 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda bulunan Selenyum, sulu çözeltide bulunan Selenyuma göre %25 daha düşük sinyal verir. Sinyalin bu şekilde bastırılması kütleden tamamen bağımsızdır.

Matriks kaynaklı girişimlerin azaltılmasında farklı birçok yöntem kullanılabilir. Bu yöntemlerden biri, matriks hakkında yeterli bilgiye sahip olduktan sonra matriks ile aynı özellikte kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasıdır. Örneğin; deniz suyu örneklerini analiz ederken, yapay deniz suyu ortamında hazırlanan standart çözeltiler birçok matriks kaynaklı girişimin önüne geçilmesini sağlar [5].

Matriks kaynaklı girişimleri engellemek için kullanılabilir bir başka yöntem ise standart ekleme metodudur. Bu yöntem daha çok örnek matriksi hakkında yeterli bilgiye sahip olunmadığında uygulanır. Analizi edilcek çözelti üzerine farklı seviyelerde bilinen konsantrasyonda analit çözeltisi ilave edilerek analiz yapılır. Girişime ait genel bir tanım yapılırsa; örnek çözeltisinde aynı konsantrasyonda bulunan analitin, standart kalibrasyon çözeltisindeki aynı konsantrasyondaki analitten farklı sonuç vermesi girişim olarak adlandırılır.

### 3.2 Spektral Kaynaklı Girişimler

#### 3.2.1 İzobarik girişimler

Birçok element için birden fazla izotop mevcut olduğundan kütle spektrumunda analiz edilcek olan elemente ait izotop ile, numunede bulunan başka izotopların aynı kütlede çakışması sık karşılaşılan bir durumdur. Bu şekilde meydana gelen girişimler izobarik girişimler olarak adlandırılırlar [6].

#### 3.2.2 Poliatomik girişimler

Çizelge 3.1' de ICP-MS tekniğinde karşılaşılan poliatomik girişimler gösterilmiştir.

##### 3.2.2.1 Plazma kaynaklı poliatomik girişimler

Atmosferde bulunan gazların veya plazmayı oluşturan argon gazının, matrikste bulunan bileşenlerle veya diğer elementlerde yaptığı girişim türüdür.

##### 3.2.2.2 Matriks kaynaklı poliatomik girişimler

Poliatomik iyonlar, matrikste bulunan bazı türlerin özellikle oksijen ile birleşmesi sonucu meydana gelebilirler. Bazı elementlerin özellikle hafif kütledeki elementlerin oksit bileşenlerinin, daha ağır olan elementlerin kütleleri ile çakışması sonucu ortaya çıkan girişimler matriks kaynaklı poliatomik girişimler olarak adlandırılırlar [4].

**Çizelge 3.1 : İzotoplara ait girişim çizelgeleri.**

İzotop	Doğada bulunma yüzdesi	Girişim
<sup>107</sup> Ag	51.8	<sup>91</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>109</sup> Ag	48.2	<sup>92</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>27</sup> Al	100	<sup>12</sup> C <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sub>2</sub> spread, <sup>1</sup> H <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>+</sup>

<sup>75</sup> As	100	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>59</sup> Co <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+,38</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>23</sup> Na <sup>12</sup> C <sup>40</sup> Ar, <sup>12</sup> C <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>197</sup> Au	100	<sup>181</sup> Ta <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>11</sup> B	80.09	<sup>12</sup> C spread
<sup>130</sup> Ba	0.106	<sup>98</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>132</sup> Ba	0.101	<sup>100</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>134</sup> Ba	2.417	<sup>102</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>136</sup> Ba	7.854	<sup>104</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>209</sup> Bi	100	<sup>193</sup> Ir <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>79</sup> Br	50.54	<sup>40</sup> Ar <sup>39</sup> K <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>81</sup> Br	49.46	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>40</sup> Ca	96.97	<sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>
<sup>42</sup> Ca	0.64	<sup>40</sup> Ar <sup>1</sup> H <sub>2</sub>
<sup>43</sup> Ca	0.145	<sup>27</sup> Al <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>44</sup> Ca	2.06	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>46</sup> Ca	0.003	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup>
<sup>48</sup> Ca	0.19	<sup>33</sup> S <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>110</sup> Cd	12.5	<sup>39</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>111</sup> Cd	12.8	<sup>95</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>39</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>112</sup> Cd	24.1	<sup>40</sup> Ca <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>96</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>113</sup> Cd	12.22	<sup>96</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>96</sup> Ru <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>114</sup> Cd	28.7	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>98</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>116</sup> Cd	7.49	<sup>100</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>35</sup> Cl	75.77	<sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>
<sup>37</sup> Cl	24.23	<sup>36</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+36</sup> , <sup>31</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>
<sup>59</sup> Co	100	<sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>24</sup> Mg <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>19</sup> F <sup>+</sup>
<sup>50</sup> Cr	4.35	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>52</sup> Cr	83.76	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup>
<sup>53</sup> Cr	9.51	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>13</sup> C <sup>+</sup>
<sup>54</sup> Cr	2.38	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>19</sup> F <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>133</sup> Cs	100	<sup>101</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>63</sup> Cu	69.1	<sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup> , <sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ca <sup>+</sup> , <sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>12</sup> C <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>12</sup> C <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>
<sup>65</sup> Cu	30.9	<sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>25</sup> Mg <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>33</sup> S <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
<sup>163</sup> Dy	24.97	<sup>147</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>166</sup> Er	33.6	<sup>160</sup> Nd <sup>16</sup> O, <sup>150</sup> Sm <sup>16</sup> O
<sup>167</sup> Er	22.94	<sup>151</sup> Eu <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>151</sup> Eu	47.82	<sup>135</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>54</sup> Fe	5.82	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>17</sup> O
<sup>56</sup> Fe	91.66	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>57</sup> Fe	2.19	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>19</sup> F <sup>+</sup>
<sup>58</sup> Fe	0.33	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>69</sup> Ga	60.16	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>33</sup> S <sup>+</sup> ,

		$^{33}\text{S}^{18}\text{O}_2^+, ^{34}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+, ^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+, ^{33}\text{S}^{36+}$
<sup>71</sup> Ga	39.84	$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_2^+, ^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+, ^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}_2^+, ^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+, ^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+, ^{38}\text{Ar}^{33}\text{S}^+$
<sup>155</sup> Gd	14.8	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$
<sup>157</sup> Gd	15.68	$^{138}\text{B}^{19}\text{F}^+, ^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$
<sup>70</sup> Ge	20.51	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+, ^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+, ^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+, ^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2, ^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+, ^{36}\text{S}^{17}\text{O}_2^+, ^{34}\text{S}^{36+}, ^{36}\text{Ar}^{34}\text{S}^+, ^{38}\text{Ar}^{32}\text{S}^+, ^{35}\text{Cl}_2^+$
<sup>72</sup> Ge	27.4	$^{36}\text{Ar}_2^+, ^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+, ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+, ^{36}\text{S}^{18}\text{O}_2^+, ^{36}\text{S}_2^+, ^{36}\text{Ar}^{36}\text{S}^+, ^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+, ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}_2^+, ^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+, ^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$
<sup>73</sup> Ge	7.76	$^{36}\text{Ar}^{21}\text{H}^+, ^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}_2^+, ^{36}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+, ^{38}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+, ^{40}\text{Ar}^{33}\text{S}^+$
<sup>74</sup> Ge	36.56	$^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+, ^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+, ^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+, ^{38}\text{Ar}^{36}\text{S}^+$
<sup>76</sup> Ge	7.77	$^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+, ^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+, ^{40}\text{Ar}^{36}\text{S}^+$
<sup>177</sup> Hf	18.5	$^{161}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$
<sup>165</sup> Ho	100	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$
<sup>113</sup> In	4.3	$^{96}\text{Ru}^{17}\text{O}^+$
<sup>39</sup> K	93.08	$^{38}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$
<sup>40</sup> K	0.01	$^{40}\text{Ar}^+$
<sup>41</sup> K	6.91	$^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$
<sup>78</sup> Kr	0.35	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
<sup>80</sup> Kr	2.27	$^{40}\text{Ar}_2^+, ^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$
<sup>82</sup> Kr	11.56	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}_2^+, ^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+, ^{33}\text{S}^{16}\text{O}_3^1\text{H}^+$
<sup>83</sup> Kr	11.55	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^1\text{H}^+$
<sup>84</sup> Kr	56.9	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$
<sup>175</sup> Lu	97.41	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$
<sup>24</sup> Mg	78.7	$^{12}\text{C}_2^+$
<sup>25</sup> Mg	10.13	$^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$
<sup>26</sup> Mg	11.17	$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+, ^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2^+, ^{12}\text{C}^{13}\text{C}^1\text{H}^+$
<sup>55</sup> Mn	100	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{1}\text{H}^+, ^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+, ^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+, ^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+, ^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}^+, ^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{23}\text{Na}^{32}\text{S}^+, ^{36}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$
<sup>94</sup> Mo	9.3	$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$
<sup>95</sup> Mo	15.9	$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+, ^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$
<sup>96</sup> Mo	16.7	$^{39}\text{K}^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+, ^{79}\text{Br}^{17}\text{O}^+$
<sup>97</sup> Mo	9.6	$^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{40}\text{Ar}^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+, ^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$
<sup>98</sup> Mo	24.1	$^{81}\text{Br}^{17}\text{O}^+, ^{41}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$
<sup>144</sup> Nd	23.80	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$
<sup>146</sup> Nd	17.19	$^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$
<sup>148</sup> Nd	5.76	$^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$
<sup>150</sup> Nd	5.64	$^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$
<sup>58</sup> Ni	67.77	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+, ^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+, ^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+, ^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{42}\text{C}^{16}\text{O}^+, ^{29}\text{Si}_2^+, ^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$
<sup>60</sup> Ni	26.16	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+, ^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+, ^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
<sup>61</sup> Ni	1.25	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$
<sup>62</sup> Ni	3.66	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+, ^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+, ^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
<sup>64</sup> Ni	1.16	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+, ^{32}\text{S}_2^+$
<sup>31</sup> P	100	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+, ^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{1}\text{H}^+, ^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+, ^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+, ^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+, ^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{1}\text{H}^+$
<sup>206</sup> Pb	24.1	$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
<sup>207</sup> Pb	22.1	$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
<sup>208</sup> Pb	52.4	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
<sup>105</sup> Pd	22.3	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$
<sup>103</sup> Rh	100	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$

<sup>101</sup> Ru	17	<sup>40</sup> Ar <sup>61</sup> Ni <sup>+</sup> , <sup>64</sup> Ni <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>
<sup>32</sup> S	95.02	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>33</sup> S	0.75	<sup>15</sup> N <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>34</sup> S	4.21	<sup>15</sup> N <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>121</sup> Sb	57.36	<sup>105</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>123</sup> Sb	47.6	<sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O <sub>2</sub>
<sup>45</sup> Sc	100	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>29</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>74</sup> Se	0.87	<sup>37</sup> Cl <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>36</sup> S <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>34</sup> S <sup>+</sup>
<sup>76</sup> Se	9.02	<sup>40</sup> Ar <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>
<sup>78</sup> Se	23.52	<sup>40</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ca <sup>+</sup>
<sup>80</sup> Se	49.82	<sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>82</sup> Se	9.19	<sup>12</sup> C <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>28</sup> Si	92.21	<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>29</sup> Si	4.7	<sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>30</sup> Si	3.09	<sup>15</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>144</sup> Sm	3.1	<sup>96</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>147</sup> Sm	15	<sup>99</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>148</sup> Sm	11.3	<sup>100</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>149</sup> Sm	13.8	<sup>101</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>150</sup> Sm	7.4	<sup>102</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>152</sup> Sm	26.7	<sup>104</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>112</sup> Sn	0.97	<sup>96</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>115</sup> Sn	0.34	<sup>99</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>116</sup> Sn	14.53	<sup>100</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>117</sup> Sn	7.68	<sup>101</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>118</sup> Sn	24.23	<sup>102</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>102</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>119</sup> Sn	8.59	<sup>103</sup> Rh <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>120</sup> Sn	32.59	<sup>104</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>104</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>122</sup> Sn	4.63	<sup>106</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>124</sup> Sn	5.79	<sup>108</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>84</sup> Sr	0.56	<sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<sup>86</sup> Sr	9.86	<sup>85</sup> Rb <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>181</sup> Ta	99.988	<sup>165</sup> Ho <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>159</sup> Tb	100	<sup>143</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>122</sup> Te	2.603	<sup>106</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>124</sup> Te	4.816	<sup>108</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>126</sup> Te	18.95	<sup>110</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>128</sup> Te	31.69	<sup>96</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>130</sup> Te	33.80	<sup>98</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>

<sup>46</sup> Ti	7.99	<sup>32</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>47</sup> Ti	7.32	<sup>32</sup> S <sup>14</sup> NH <sup>+</sup> , <sup>30</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>48</sup> Ti	73.98	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>17</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sub>4</sub> <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup>
<sup>49</sup> Ti	5.46	<sup>32</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
<sup>50</sup> Ti	5.25	<sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>15</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>203</sup> Tl	29.5	<sup>187</sup> Re <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>186</sup> W <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>169</sup> Tm	100	<sup>153</sup> Eu <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>50</sup> V	0.24	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>51</sup> V	99.76	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>182</sup> W	26.41	<sup>166</sup> Er <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>172</sup> Yb	21.9	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>173</sup> Yb	16.13	<sup>157</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>64</sup> Zn	48.89	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>48</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>48</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>66</sup> Zn	27.81	<sup>50</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>34</sup> S <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>67</sup> Zn	4.11	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>34</sup> S <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>34</sup> S <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>17</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>68</sup> Zn	18.57	<sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>32</sup> S <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>36</sup> S <sup>+</sup>
<sup>70</sup> Zn	0.62	<sup>35</sup> Cl <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>36</sup> S <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>34</sup> S <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>32</sup> S <sup>+</sup>



## 4. ICP-MS SİSTEMİNDE KARŞILAŞILAN GİRİŞİMLERİN ENGELLENMESİ

### 4.1 Aynı Elemente Ait Girişimden Etkilenmeyen Başka Bir İzotopla Çalışılması

Girişimlerden etkilenmeden izotopların analiz edilmesi için izlenen yollardan biri girişim olmayan diğer bir izotopla çalışmaktır. Ancak bazı durumlarda girişimden etkilenmeyen izotopların doğada bulunma yüzdesi çok düşük olduğunda düşük seviyelerde çalışılması imkansız olmaktadır.

Bunlardan biri  $^{56}\text{Fe}$  izotopudur. Şekil 4.1' de Fe izotopu için karşılaşılan girişimler gösterilmiştir.

Isotope	Mass	Abundance	Interferences
Fe 54	53.9396	5.845000	Cr, ArN, HClO, ArO
Fe 56	55.9349	91.754000	HClO, ArO, CaO
Fe 57	56.9354	2.119000	CaO, ArO
Fe 58	57.9333	0.282000	Ni, ArO, CaO

Şekil 4.1 : Demirin izotoplarının doğada bulunma yüzdesi ve girişimleri.

Doğada bulunma yüzdesi yaklaşık %92 civarındadır. Dolayısıyla ppb seviyelerinde Fe analizi yapılmak istendiğinde bu izotopun seçilmesi gerekmektedir. Ancak CaO ve ArO ile direkt olarak üst üste çakıştığında bu izotopun kullanımını imkansız kılar.

Diğer izotoplarda bu girişimin etkisi daha az görülürken, doğada bulunma yüzdeleri nedeniyle düşük limitlerde yapılan çalışmalarda tekrarlanabilirlik ve doğruluk açısından problemler çıkarmaktadır.

Bazı elementlerde ise doğada bulunabilen tek bir izotop vardır. Örneğin  $^{75}\text{As}$  bunlardan biridir.

Isotope	Mass	Abundance	Interferences
As 75	74.9216	100.000000	ArCl, Sm++, Nd++, Eu++

Şekil 4.2 :  $^{75}\text{As}$  izotopunun doğada bulunma yüzdesi ve girişimleri.

<sup>75</sup>As'in klorlu ortamlarda Argon gazı ile meydana gelen ArCl yüzünden tayin edilmesi oldukça zordur. Özellikle deniz suyunda veya klorlu bileşiklerle temizleme yapılmış sularda (havuz suyu) arseniği doğru bir şekilde tayin etmek için standart modda okuma yapmak asla yeterli değildir. Arseniğin tek izotopu olduğundan alternatif bir izotopla çalışma şansı da malesef yoktur.

## 4.2 Matematiksel Eşitlik Yazılması

### 4.2.1 İzobarik girişimler için eşitlik yazılması

Herhangi bir elemente ait bir izotopun aynı kütledeki başka bir izotopla yaptığı girişim spektral girişim olarak adlandırılır. Oluşan spektral girişim ölçümü yapılan analit sinyaline eş veya daha az ise matematiksel eşitlik ile düzeltme yapılması doğru olabilir. Ama girişim yapan izotopun sinyali ölçümü yapılacak olan analite göre fazla ise düzeltmeler başarılı olmayabilir.

Isotope	Mass	Abundance
Cr 50	49.9461	4.345000
Cr 52	51.9405	83.789000
Cr 53	52.9407	9.501000
Cr 54	53.9389	2.365000

**Şekil 4.3 :** Krom izotoplarının doğada bulunma yüzdeleri.

<sup>52</sup>Cr 'nin doğada bulunma olasılığı %83,7890 iken <sup>54</sup>Cr 'ün 2,3650 dir. (Şekil:4.3) Dolayısı ile ICP-MS cihazında analiz sonucunda elde edilen izotoplara ait sinyal değerleri de bu katsayılar ile orantılı olacaktır. Düzeltme yapmak için <sup>52</sup>Cr sinyal değeri ölçülür <sup>54</sup>Cr ' ü hesaplamak amacıyla uygun katsayı ile çarpılır.

$$\frac{Cr\ 52}{Cr\ 54} = \frac{83,789}{2,3650} = 0,02822 \quad (4.1)$$

$$54\ \text{kütlesindeki sinyal değeri} = Fe\ 54 + Cr\ 54 \quad (4.2)$$

$$Fe\ 54 = Toplam\ 54 - Cr54 = Toplam\ 54 - 0,02822 * Cr\ 52 \quad (4.3)$$

Analit	Kütle (amu)	Düzeltilme	Potansiyel Girişimler
Fe	53,9396	-0,028226 * Cr 52	Cr, ArN, HClO, ArO

**Şekil 4.4 :** <sup>54</sup>Fe'ün <sup>54</sup>Cr ile yaptığı girişim.

Örneğin  $^{54}\text{Fe}$  'ün  $^{54}\text{Cr}$  ile yaptığı yaptığı girişim spektral bir girişimdir. Bu tür bir spektral girişimde eşitlik yazmak için Cr'un girişimden yoksun bir izotopu seçilir ve girişime neden olan izotopuna denk gelen sinyal değeri hesaplanır [7].

#### 4.2.2 Poliatomik girişimler için eşitlik yazılması

Poliatomik girişimler için eşitlik yazılması tıpkı spektral girişimlerdeki gibidir. Yalnız bu tür eşitlikler genelde cihazı kontrol eden yazılım tarafından otomatik olarak hesaplanmamaktadır.

As tek izotoplu bir elementtir. Klorlu ortamlardaki meydana gelen girişim için örnek bir eşitlik yazılmasını ele alalım.

$$\text{Toplam } 75 \text{ sinyali} = \text{As } 75 + \text{ArCl } 75 \quad (4.4)$$

$$\text{As } 75 = \text{Toplam } 75 \text{ sinyali} - \text{ArCl } 75 \quad (4.5)$$

$^{75}\text{ArCl}$  değerini hesaplamak için  $^{37}\text{Cl}$  izotopu kullanılabilir.

Eğer numune içerisinde Cl varsa  $^{35}\text{Cl}$  ve  $^{37}\text{Cl}$  izotopları birlikte ve doğada bulunma yüzdeleri ile aynı oranda barındırmaktadır. ( Şekil 4.5)

$^{77}\text{ArCl}$  molekülüne ait sinyal değeri ölçülüp uygun katsayı ile çarpıldıktan sonra  $^{75}\text{ArCl}$  değeri hesaplanabilir.

Isotope	Mass	Abundance	Interferences
Cl 35	34.9689	75.780000	SH, FO
Cl 37	36.9659	24.220000	ArH, SH, HCl, FO

**Şekil 4.5 :** Klor izotoplarının doğada bulunma yüzdeleri ve girişimleri.

$$\text{Cl } 37 / \text{Cl } 35 = 75,78 / 24,22 = 3,127 \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \text{As } 75 &= \text{Toplam } 75 \text{ sinyali} - \text{ArCl } 7 = \text{Toplam } 75 \text{ sinyali} - 3,127 * \\ \text{ArCl } 77 &= \text{Toplam } 75 \text{ sinyali} - 3,127 [\text{Toplam } 77 \text{ sinyali } 77 - (0,815 * \\ &\text{Toplam } 82 \text{ sinyali} )] \quad [8] \quad (4.7) \end{aligned}$$

#### 4.3 Reaksiyon Hücresinin Kullanılması

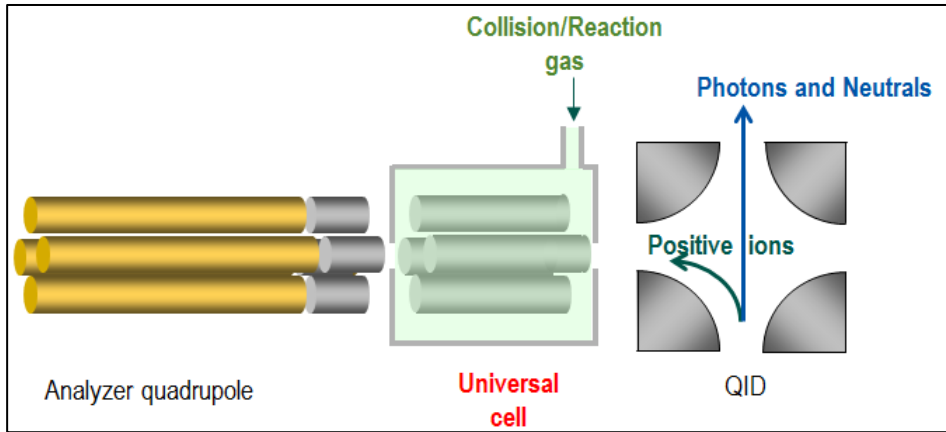
Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; girişimi tam olarak ortadan kaldırmak için etkin bir reaksiyonun gerçekleşmesi gerekir. Eğer girişimi engellemek için istenen verim % 99,9999 ise girişime ait sinyal  $10^6$  civarında azaltılmalıdır. Bu şekilde dedeksiyon limiti de 1000 kat daha düşürülür. Reaksiyon verimi %99,99 oranında istenirse

girişime ait sinyal  $10^4$  oranında azaltılmış olmalıdır bu şekilde dedeksiyon limiti 100 kat düşürülür [9].

Girişimi engellemenin bir yolu da ölçümü yapılacak olan analiti aktif bir gazla reaksiyona girmesini sağlanarak girişim olmayan bir diğer kütlede ölçüm yapılır. Örneğin  $^{75}\text{As}$  oksijen gazı ile reaksiyona sokularak  $\text{AsO}$  oluşması sağlanır. Yeni oluşan bu kütle 91 kütleindedir bu kütlede girişim yapan başka bir kütle olmadığından As bu sayede sağlıklı bir biçimde ölçülebilir [10].

Bir başka çalışma grubu  $\text{H}_2$  gazının  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{N}^+$  ve  $\text{O}^+$  ile reaksiyona girdiğini fakat diğer 33 element ile herhangi bir reaksiyon vermediğini raporlamış  $\text{O}_2$  gazı  $\text{Y}^+$  ve  $\text{Zr}^+$  ile reaksiyona girerek  $^{90}\text{Sr}^+$  başarılı bir şekilde ölçülmüştür [9].

UCT-ICP-MS Evrensel Hücre teknolojisi çarpışma reaksiyonlarını ve dinamik kimyasal reaksiyonları aynı hücre içinde gerçekleştirebilen bir girişim engelleme mekanizmasıdır [11]. Şekil 4.6' da UCT gösterilmiştir.



**Şekil 4.6 :** Evrensel hücre teknolojisi şematik gösterimi.

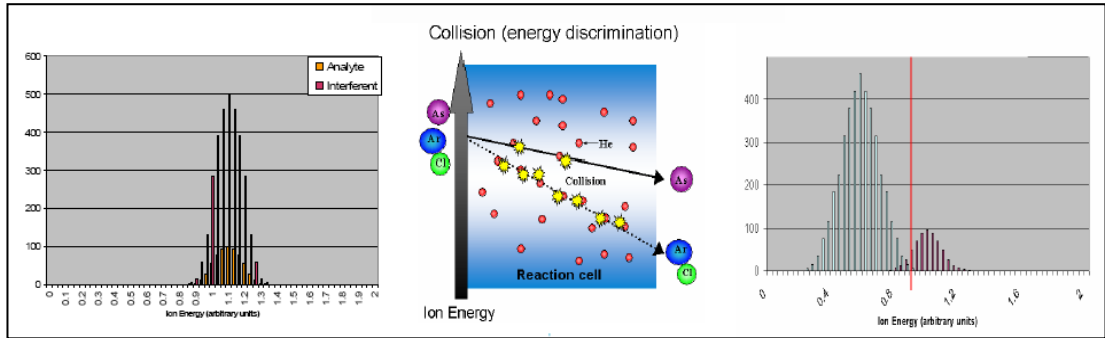
Oluşan pozitif yüklü iyonlar konilerden ve iyon deflektöründen geçerek kütle spektrometresine girmeden önce bu hücre içinden geçer. UCT tamamen kapalı bir hücre olup farklı gazlarla analiz esnasında basınçlandırılır. Sistemdeki ikinci quadrupole olarak adlandırılır. Gazların akış hızının optimize edilmesi, girişimlerin engellenmesi ve ölçümü yapılacak analit sinyalinin kaybının engellenmesi açısından önemlidir. Bu yüzden reaksiyon gazının akışının doğru bir şekilde ayarlanması önemlidir. Bu işlem mass-flow controller tarafından yapılmaktadır [12].

UCT tıpkı kütle filtresinde olduğu gibi dört adet çubuktan meydana gelmektedir. Ancak çalışma prensibi kütle filtresine göre biraz farklıdır. Kütlelerin kararlılığı operator tarafından ayarlanabilir [13].

#### 4.4 Çarpışma Hücresinin Kullanılması

Poliatomik girişimlerin engellenmesi için kullanılan bir diğer yöntem de çarpışma hücresinin kullanılmasıdır. Çarpışma olayı, reaksiyon hücresi ile aynı hücrede gerçekleşir. Ancak aktif reaksiyon gazları yerine inert olan Helyum gazı kullanılır [10].

Çarpışma hücresinde hem matriks kaynaklı hem de plazma kaynaklı girişimlerin etkisi azaltılabilir. Girişimlerin çarpışma yolu ile ayrılması molekül büyüklüğüne esasına dayanır. Girişimlerin ayrılmasında herhangi bir kimyasal reaksiyon meydana gelmesi söz konusu değildir. Oluşan bütün poliatomik girişimler, girişim yaptıkları analite oranla daha büyük boyutlu olduklarından, He gazı ile çok daha fazla sayıda çarpışma yaparlar. Bu çarpışmalar sonunda poliatomik iyonlar daha fazla enerji kaybederler ve hücreyi aşmak için gereken enerjiye ulaşamazlar. Bu şekilde girişimlerin engellenmesine Kinetik Enerji Ayrımı denir [14]. Kinetik enerji ayırımına ait mekanizma şekil 4.7’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 : Kinetik enerji ayırımına bağlı girişim engelleme mekanizması.



## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1 Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Perkin Elmer marka Nexion 300 XX ICP-MS cihazı girişimleri ve uygun reaksiyon gazlarının incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. Cihazda plazma ortamını oluşturabilmek için yüksek saflıkta Argon gazı ve girişimlerin engellenmesine yönelik reaksiyon gazları olarak metan ve yüksek saflıkta helyum kullanılmıştır. Cihaza ait okuma parametreleri çizelge 5.1' de gösterilmiştir.

Kullanılan cihazda tek bir hücre içinde hem çarpışma hem de reaksiyon modu girişimleri engellemek amacıyla bir arada kullanılabilir. Cihazda tek bir hücre içinde hem çarpışma hem de reaksiyon modu girişimleri engellemek amacıyla bir arada kullanılabilir.

**Çizelge 5.1 :** ICP MS Cihazına ait okuma parametreleri.

<b>Auxiliary Gaz</b>	1.40 l/dk
<b>Plazma Gaz</b>	18 l /dk
<b>ICP-RF power</b>	1600
<b>Analog Stage Voltage</b>	-1975
<b>Pulse Stage Voltage</b>	950
<b>Sweeps</b>	25
<b>Dwell time</b>	50
<b>Quadrupole Rod Offset</b>	-2.5
<b>Cell Rod Offset</b>	-5

Yapılan analizlerde kullanılan örneklerden sertifikalı olmayanlar başka bir analiz yöntemi ile karşılaştırıldı. Bunun için çalışılan elementlerde girişim oluşturmayacak bir yöntem olan ICP-OES seçildi. Bunun için Perkin Elmer marka Optima 8300 DV cihazı kullanıldı. Cihaz parametreleri çizelge 5.2' de gösterilmiştir.

Katı örneklerin parçalanması için Berghof marka MWS 4 cihazı kullanıldı. Yakma için kullanılan her bir kaptaki sıcaklık ve basınç kontrollü olarak izlendi. Yakma sonrasında herhangi bir kalıntı gözlemlenmedi. Örnekler homojen bir şekilde parçalandı. Parçalama işleminde 40 Bar basınca dayanıklı Teflon kaplar kullanıldı.

Standartların hazırlanmasında ve seyreltme işleminde Eppendorf marka otomatik pipetler kullanıldı.

**Çizelge 5.2 : ICP- OES Cihazına ait okuma parametreleri.**

Plazma gaz	10 l/dk
Aux	0.2 l/dk
Nebulizer	0.55 l/dk
Plazma RF Power	1400 watt
Pik integrasyonu	Pik alanı

Standartların hazırlanmasında kullanılan ultrasaf suyu elde etmek için Elga marka saf su cihazı kullanıldı.

## **5.2 Kullanılan Kimyasallar**

ICP-MS çok düşük konsantrasyonlara dahi hassas olduğundan kullanılan kimyasalların saflığı analiz açısından doğruluğu çok fazla etkilemektedir. Bu yüzden yüksek saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Parçalama için kullanılan asitlerin tamamı yüksek saflıktadır.

Standart çözeltileri hazırlamak için 1000 mg/L konsantrasyonundaki Perkin Elmer marka ultra saf ICP-MS standart çözeltileri kullanıldı. Ayrıca cihazın günlük kontrolleri ve rutin optimizasyonları için Perkin Elmer marka Nexion Setup çözeltisi kullanılmıştır. KED mod optimizasyonu için Perkin Elmer marka KED Setup çözeltisi kullanılmıştır.

## **5.3 ICP-MS Cihazında Yapılan Optimizasyonlar**

ICP-MS cihazının rutin olarak düzgün çalışabilmesi için bir takım testlerin yapılması gerekir. Bu testler ve düzeltmeler optimizasyon olarak adlandırılır. Bunlar kullanıcı tarafından yapılan bir takım düzeltmelerdir. Bu tezin deney aşamasında bu optimizasyonlar düzenli olarak yapılmıştır.

### **5.3.1 Günlük kontrol testi**

Cihazdaki bir takım parametrelerin düzgün çalışıp çalışmadığını kontrol etmek amacıyla yapılır. Eğer cihaz tüm bu testlerden geçiyorsa herhangi bir optimizasyon yapılmasına gerek yoktur. Özellikle vakum açıp kapandığında veya uzun süreli cihaz kapalı kaldığında bu optimizasyonların mutlaka tekrarlanması gerekmektedir. İlk olarak günlük cihazın sinyal değerleri kontrol edilir. Üretici firma tarafından belirlenen bir konsantrasyon değerinde cihazın okuması gereken sinyal değerleri belirtilmiştir. Cihaz bu değerlerden yüksek okuması durumunda herhangi bir



problem yoktur. Bu sayede cihazda inilebilecek dedeksiyon limitleri de aşağı çekilmiş olur. Ancak olması gereken sinyal değerinden düşük ise gerekli dedeksiyon limitleri sağlanamamaktadır.

Günlük olarak kontrol edilmesi gereken parametreler arasında oksit oranları, çift yüklü iyonların sayısı ve zemin gürültü sinyali de vardır. Oksit oranları özellikle taşıyıcı gazın akışının belirlenmesinde önemlidir. İçeri giden su miktarının kontrol edilmesi gerekir. Eğer oksit oluşumu fazla ise karşılaşılabilecek girişim oranı da fazladır. Çizelge 5.3’de Nexion 300 XX günlük kontrol değerleri gösterilmiştir.

ICP-MS temel çalışma prensibinde m/z yani kütle-yük oranları ölçümü esasına dayanır. Genelde ölçümü yapılan ise tek pozitif yüklü iyonlardır. Çift yüklü iyonlar ölçüm için istenmezler ve çeşitli parametreler çift yüklü iyonları oluşturmayacak şekilde ayarlanır.

**Çizelge 5.3 : Nexion 300 XX günlük kontrol değerleri.**

<b>Be</b>	<b>&gt;</b>	<b>2000</b>
<b>Mg</b>	<b>&gt;</b>	<b>15000</b>
<b>In</b>	<b>&gt;</b>	<b>40000</b>
<b>U</b>	<b>&gt;</b>	<b>30000</b>
<b>CeO/Ce</b>	<b>≤</b>	<b>0.025</b>
<b>Ce ++/Ce</b>	<b>≤</b>	<b>0.03</b>
<b>Background 220</b>	<b>&lt;</b>	<b>1</b>

### 5.3.2 Kütle kalibrasyonu

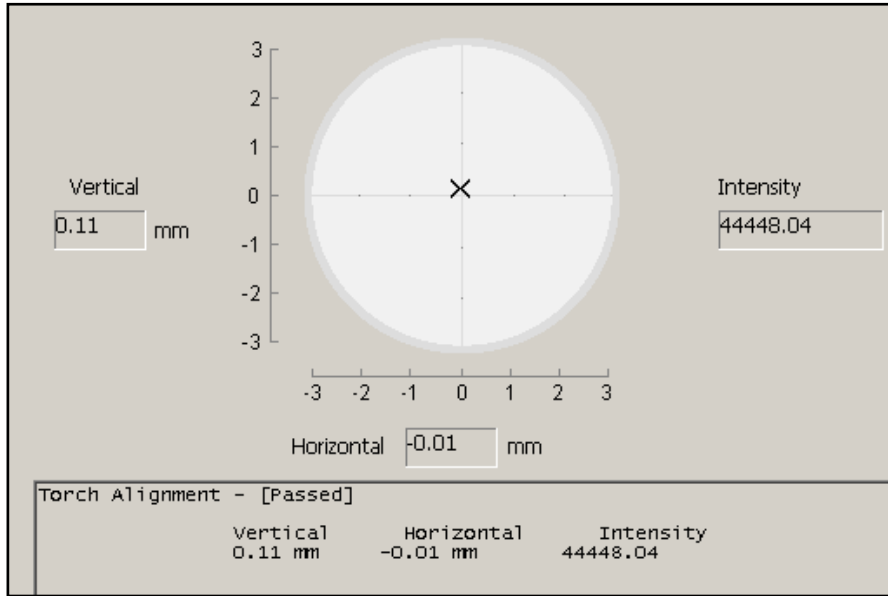
ICP-MS çalışmalarında kütlelerin doğru yerde olması analiz açısından oldukça önemli bir parametredir. Kütlelerin kayması yani olması gereken değerden farklı bir yerde olması analiz sonuçlarının direkt olarak yanlış çıkmasına neden olmaktadır. Özellikle cihaza ait vakum açıp kapatıldığında bu optimizasyonun yapılması gerekmektedir.

Kütle kalibrasyonu yaparken 1 µg/L Li, Mg, In ve Pb içeren çözelti kullanılır. Bulunan yeni kütle değerleri ile olması gereken teorik kütle değerleri arasındaki fark +/-0.05 olmalıdır. Ayrıca pik genişliği de kütle kalibrasyonu için önemlidir. Kütlelere ait pikler çok geniş olursa piklerin birbiri ile içiçe girmesi veya çok dar olması durumunda kütle değerinin tam olarak belirlenememesi gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Pik yükselişinin 1/10 mesafesindeki pik genişliği ölçümü yapılır. Buradaki değer 0.07 +/- 0.03 olmalıdır. Tüm bu ölçümler ve ayarlamalar yazılım

tarafından otomatik olarak yapılmıştır. Olması gereken referans değerleri cihaz marka ve modeline göre değişiklik gösterebilmektedir.

### 5.3.3 Torch pozisyon ayarı

Bu ayar X-Y ayarı olarak da bilinir. İyonların arayüzden geçerken torch çıkış noktasının tam olarak konilerin deliğine odaklanması gerekmektedir. Eğer mm'lik bir kayma bile söz konusu ile iyonlar deliklerden geçemeyip konilerin yüzeyine çarparlar. Bu da sinyal değerlerin düşmesine neden olur. 1 µg/L İndiyum çözeltisi cihaza verilerek optimum X-Y pozisyonu bulunur. Bu tez çalışmasında kullanılan cihazda torch'un takılı olduğu modül bir motor yardımı ile otomatik olarak hareket ettirilerek ideal pozisyon kaydedilir. Şekil 5.1' de torch pozisyon ayar sonucu gösterilmiştir.



Şekil 5.1 : Torch ayar optimizasyon sonucu.

### 5.3.4 Sisleştirici gaz akış optimizasyonu

Nebulizer yani püskürtücü gazın akışının ayarlanması cihazda okunan sinyal değerlerini ve oksit oranlarını doğrudan etkiler. Sisleştirici gazın akış hızının artırılması içeri daha fazla numune verilmesini sağladığından cihazda okunan sinyal değerleri de artar. Ancak burada dikkat edilmesi gereken bir başka parametre daha vardır. O da oksit oranlarıdır. Sistem içerisine yollanan madde miktarı arttıkça, içeri giren su miktarı ve dolayısıyla oksit oranı da artacaktır. Bu parametrenin optimum değerinin bulunmasında iki kriter göz önünde bulundurulur. İndiyum için sinyal

değerinin maksimum değerinde olması ve CeO/Ce oranının 0,025'ten küçük olması. Nebulizer gaz değeri genelde 0,75-1,1 L/dk olacak şekilde 0,02 kademeli olarak artırılır. Her iki kriterin de sağlandığı nokta optimum gaz akış değeri olarak belirlenir.

### **5.3.5 Q1 İyon deflektöroptimizasyonu**

Bu tez çalışmasında kullanılan ICP-MS cihazında iyonlar cihaz içerisinde doğrusal bir yol izlememektedir. Ayrılan pozitif yüklü iyonların kütle filtresinden geçebilmeleri için sistem içerisinde 90° saptırılmaları gerekir. Bu işlemi yapan parçanın adı iyon deflektörü olduğu daha önceki bölümlerde anlatılmıştı. Deflektöre ait voltaj değerlerinin belirli aralıklarla optimize edilmesi gerekmektedir. Özellikle günlük performans kontrollerinde belirli elementler için istenen sinyal değerlerine ulaşamadığında, yapılan bu optimizasyon sinyal değerlerinin yükselmesine neden olmaktadır.

Autolens optimizasyonu için kütle skalasının farklı kısımlarından izotoplar seçilmiştir. Deflektöre uygulanan voltaj değerleri kademeli olarak artırılarak her bir izotop için maksimum sinyal değerinin elde edildiği voltaj değeri kütleye karşı bir grafiğe geçirilir. Elde edilen bu grafik kaydedilir ve analiz esnasında bu skala esas alınarak herhangi bir kütle için 90° saptırmak için uygulanması gereken voltaj değeri yazılım tarafından uygulanır.

## **5.4 Deneyin Yapılışı**

### **5.4.1 Örneklerin hazırlanması**

Yapılan bu çalışmada girişimlerin matriks kaynaklı etkilerinin incelenmesi nedeniyle farklı türdeki örnekler kullanılmıştır.

Cam, gıda, yüzey suyu ve musluk suyu kullanılmıştır.

Su örneklerine herhangi bir ön hazırlık işlemi uygulanmamıştır. Numuneler berrak, tortusuz olduğu için nitrik asit çözeltisi ile asitlendirilerek analizleri yapılmıştır.

Gıda örnekleri için mikrodalga yakma yöntemi uygulanmıştır. 0,2-0,3 g arasında tartılan örneklere 10 mL konsantre nitrik asit ve 2 mL %35'lik hidrojenperoksit ilavesi yapılmıştır. Mikrodalga kaplarının patlama riskini azaltmak ve ön

reaksiyonun gerçekleşmesini beklemek amacıyla numuneler mikrodalga cihazına yerleştirilmeden önce yaklaşık yarım saat çeker ocağın altında bekletilmişlerdir.

Uygulanan sıcaklık programı sonrasında numunelerin tamamen parçalandığı gözlemlendi. Gıda örnekleri için uygulanan sıcaklık programı çizelge 5.4' te gösterilmiştir. Yoğun asit içeren numuneler saf su kullanılarak 50 mL hacmine tamamlandı. Mikrodalga cihazına ait sıcaklık programı çizelge 5.4' de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.4 :** Mikrodalga parçalama ile gıda örneklerine uygulanan sıcaklık programı.

Basamak	Sıcaklık	Çıkış Süresi	Kalış Süresi	Uygulanan Güç
1	160	5	2	90
2	180	5	2	90
3	200	10	25	90
4	50	1	1	50

Cam örneklerinin hazırlanmasında 0,2 g sertifikalı cam örnekleri teflon kaplara aktarıldı. Üzerlerine 6 mL konsantre nitrik asit ve 6 mL hidrojen florür eklendi. Örnekler oda sıcaklığından yarım saat ön reaksiyon için bekletildikten sonra Teflon kaplar kapatılarak mikrodalgaya yerleştirildi. Cam örneklerine uygulanan sıcaklık programı çizelge 5.5' te gösterilmiştir. Mikrodalga programı iki aşamalı olarak uygulandı. İkinci aşamada Teflon kaplara 1 g borik asit ilavesi yapıldı. Bu sayede hidroflorik asit buharlaştırılıp etkisi azaltı. HF'in buharlaştırılması için uygulanan sıcaklık programı çizelge 5.6' da gösterilmiştir. İkinci aşamanın amacı hidrojen florürü ortamdaki uzaklaştırarak özellikle cihaz içerisinde ve örnek giriş sisteminde bulunan kuvarz materyellere zarar vermesini engellemektir.

**Çizelge 5.5 :** Mikrodalga parçalama ile cam örneklerine uygulanan sıcaklık programı.

Basamak	Sıcaklık	Çıkış Süresi	Kalış Süresi	Uygulanan Güç
1	160	5	2	90
2	180	5	2	90
3	200	10	30	90
4	50	1	1	50

**Çizelge 5.6 :** HF'in buharlaştırılmasına uygulanan sıcaklık programı.

Basamak	Sıcaklık	Çıkış Süresi	Kalış Süresi	Uygulanan Güç
1	160	5	2	90
2	180	2	2	90
3	190	10	10	90
4	50	1	1	50

## **6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA**

### **6.1 Deneysel Sonuçlar**

Yapılan bu çalışmada Fe izotoplarına girişimlerin etkisi ve farklı gazlar kullanılarak bu girişimlerin engellenmesi incelenmiştir. Girişim etkilerini bilmeden ICP-MS ile yanlış analiz sonuçlarının verilmesine ve sonuçların tamamen yanlış yorumlanmasına neden olmaktadır. Öncelikli olarak girişim kaynağının incelenmesi, matriks kaynaklı olup olmadığının belirlenmesi gerekmektedir. Bu aşamalardan sonra uygun gazın seçilip bu gazın akış hızı belirlenmelidir. Fe elementine ait izotoplarda karşılaşılan en temel girişim Ca ve oksitlerinden kaynaklı girişimlerdir. Demir ve kalsiyum aynı oranlarda olduğunda bu girişim etkisini çok fazla göstermezken özellikle düşük demir konsantrasyonun yanında yüksek seviyelerde kalsiyum konsantrasyonu ciddi ölçüde girişimlere neden olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan örnekler ve seçilen referans maddelerinde düşük demir içerikli olmasının yanında yüksek kalsiyum içermesine özellikle dikkat edilmiştir. Ayrıca farklı yapay matrikslerde değişen demir ve kalsiyum konsantrasyonları kullanılarak farklı modlardaki okumalar ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hazırlanan Ca içerikli çözeltilerde Ca konsantrasyonu 10, 20 ve 40 mg/L olarak belirlenmiştir. Sertifikalı referans malzeme ve çeşme suyu için Ca değerleri Çizelge 6.1'deki gibidir.

#### **6.1.1 Standart mod kullanılarak yapılan okumalar**

Standart mod kullanıldığında evrensel reaksiyon hücresinden herhangi bir gaz geçirilmez. Bu okumada 0,5 µg/L ile 100 µg/L konsantrasyon aralığında tüm Fe izotopları için kalibrasyon eğrileri çizildi. Yitrium internal standart olarak kullanıldı bu sayede okumalar arasında sapmalar ortadan kaldırıldı.

Farklı kalsiyum konsantrasyonlarında farklı demir konsantrasyonları içeren çözeltiler hazırlanmış ve konsantrasyon sonuçları Çizelge 6.2’de gösterilmiştir. Standart mod kullanılarak yapılan okumalarda yapay matrislerde 10 mg/L Ca matrisinde ancak 10 µg/L Fe için sadece <sup>54</sup>Fe izotopunda, 20 mg/L Ca matrisinde 5 ve 10 µg/L Fe için yine sadece <sup>54</sup>Fe izotopunda gerçeğe yakın değerler elde edilebilmiştir. Ca konsantrasyonu 40 mg/L olduğunda herhangi bir izotop için gerçek değere yakın sonuçlar alınamamıştır.

**Çizelge 6.1 :** Kullanılan referans malzemeler ve çeşme suyuna ait kalsiyum konsantrasyonları.

Örnek Adı	Ca
Çeşme Suyu (mg/L)	12.5
nist 1643 (mg/kg)	31500
nist 622 (% CaO)	11.5
nist 1549 (mg/kg)	8810

**Çizelge 6.2 :** Standart mod kullanılarak yapay matrisler için bulunan konsantrasyon değerleri.

	<sup>54</sup> Fe (µg/L)	<sup>56</sup> Fe (µg/L)	<sup>57</sup> Fe (µg/L)	<sup>58</sup> Fe (µg/L)
10 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	-1.695	3.317	47.636	-90.649
10 mg/L Ca +1 µg/L Fe	-1.631	4.093	49.185	-90.778
10 mg/L Ca +5 µg/L Fe	1.936	8.253	54.149	-89.408
10 mg/L Ca +10 µg/L Fe	11.198	32.857	62.248	-77.673
20 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	0.202	30.806	103.067	-181.665
20 mg/L Ca +1 µg/L Fe	2.239	39.451	103.014	-184.82
20 mg/L Ca +5 µg/L Fe	5.371	45.864	111.082	-178.723
20 mg/L Ca +10 µg/L Fe	12.545	50.883	115.374	-178.099
40 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	2.15	51.573	204.632	-381.324
40 mg/L Ca +1 µg/L Fe	-2.833	52.632	217.956	-433.793

40 mg/L Ca +5 µg/L Fe	-0.917	69.466	237.269	-475.06
40 mg/L Ca +10 µg/L Fe	17.008	93.059	225.584	-396.929

Çeşme suyu numunesi hem ICP-MS hem de ICP-OES ile analiz edilmiş ve standart modda bulunan sonuçlar farklı Fe izotopları için Çizelge 6.3’de gösterilmiştir. Çeşme suyunda yapılan okumalar sonucunda ICP-OES ile yakın değerler sadece <sup>54</sup>Fe izotopu için elde edilebilmiştir. Yapılan eklemelerde geri kazanım sonuçları <sup>54</sup>Fe ve <sup>56</sup>Fe izotopları için başarılı olmakla birlikte sadece <sup>54</sup>Fe izotop sonucu uygun değer olarak kabul edilebilir.

**Çizelge 6.3 :** Standart mod kullanılarak çeşme suyu için bulunan konsantrasyon değerleri.

	ICP-OES SONUCU	<sup>54</sup> Fe(µg/L)	<sup>56</sup> Fe(µg/L)	<sup>57</sup> Fe(µg/L)	<sup>58</sup> Fe(µg/L)
Çeşme suyu	29.212 ±0.092	26.450 ±0.122	35.596 ±0.056	152.356 ±0.097	-228.558 ±0.020
Çeşme suyu+10 µg/L Fe	38.645 ±0.568	38.376 ±0.110	47.979 ±0.067	162.969 ±0.178	-209.576 ±0.079

Sertifikalı referans malzemeler için olması gereken referans değerler ve okunan konsantrasyon değerleri Çizelge 6.4’de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.4 :** Standart mod kullanılarak referans malzemeler için bulunan konsantrasyon değerleri.

	Referans Değer	<sup>54</sup> Fe	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>58</sup> Fe
nist 1643 (mg/kg Fe)	95.70	95.60±0.05	135.60±0.05	263.50±0.41	-230.30±0.62
nist 622 (%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0400	0.0360±0.001	0.0410±0.000	0.0790 ±0.001	-0.120±0.145
nist 1549 (mg/kg Fe)	1.78	1.95±0.01	2.55±0.03	4.56±0.09	-148.56±0.52

Kullanılan sertifikalı yüzey suyu örneğinde <sup>54</sup>Fe için gerçeğe yakın değer bulunmuştur.

Nist 622 cam örneği için  $^{54}\text{Fe}$  ve  $^{56}\text{Fe}$  izotop sonuçları kabul edilebilir aralıktadır.

Nist 1549 sertifikalı süt tozu için  $^{54}\text{Fe}$  sonucu gerçek değere uzak olmakla birlikte en yakın olan sonuç olarak değerlendirilebilir.

### **6.1.2 Reaksiyon gazı kullanılarak yapılan okumalar**

Dinamik Reaksiyon Hücresi aktif bir reaksiyon gazı kullanılarak girişimleri engellemeyi sağlar. Bu çalışmada reaksiyon gazı olarak metan kullanılmıştır. Metan gazı akışının optimizasyonu girişimin tam olarak engellenmesi açısından oldukça önem taşır. Bu okumada 0,5  $\mu\text{g/L}$  ile 100  $\mu\text{g/L}$  konsantrasyon aralığında tüm Fe izotopları için kalibrasyon eğrileri çizildi. Yitrium internal standart olarak kullanıldı bu sayede okumalar arasında sapmalar ortadan kaldırıldı.

#### **6.1.2.1 Metan gazının akış hızının belirlenmesi**

Öncelikli olarak girişime neden olay yapay bir matriks ortamı hazırlanmıştır. Yapay matriks ortamının konsantrasyonu sertifikalı referans malzemelerde ve su örneklerinde bulunan kalsiyum konsantrasyonu dikkate alınarak belirlenmiştir. Gaz akış değeri cihaz yazılımı tarafından otomatik olarak hesaplatılmıştır. Hesaplama için kullanılan kriter, matriksteki sinyal değeri ile matriks üzerine ekleme yapılan analit arasındaki sinyal değerinin maksimumuna karşılık gelen gaz akışıdır [15-16].

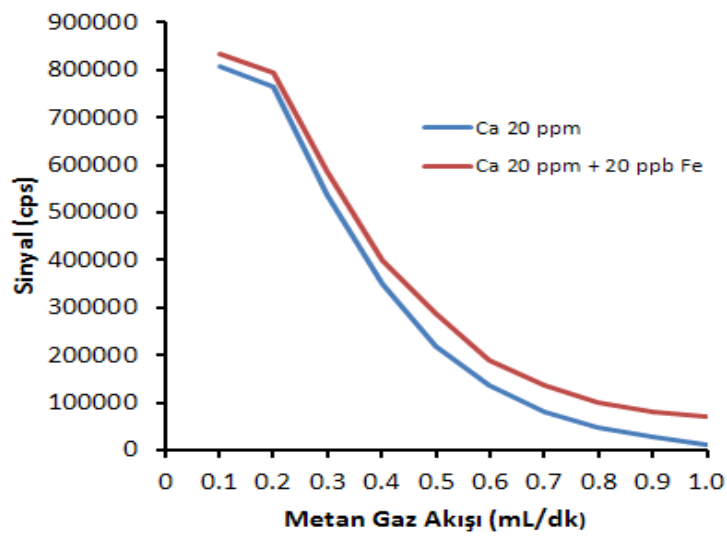
Yapılan değerlendirmeler sonucu yapay matriks ortamının 20 mg/L Ca olmasına karar verildi. Bu matriks ortamında hazırlanan 10  $\mu\text{g/L}$  Fe standart çözeltisi iki ortam arasındaki maksimum farklı bulmak için kullanıldı. Matriks ortamı ve matriks ortamında hazırlanan analit arasındaki sinyal değeri ne kadar büyük olursa, o matriks ortamında çalışılan analit için dedeksiyon limitleri o kadar iyi olacaktır.

Uygun gaz akışı değerinin yanında reaksiyon ortamında bulunan rodlara uygulanan Rpq değeri de optimize edilmiştir. Metan gazının akış hızı 0,1-1 L/dk arasında 0,1'lik kademeli artışla optimize edilirken, Rpq değer, 0,45 ile 0,8 arasında 0,05'lik artışlarla optimize edilmiştir.

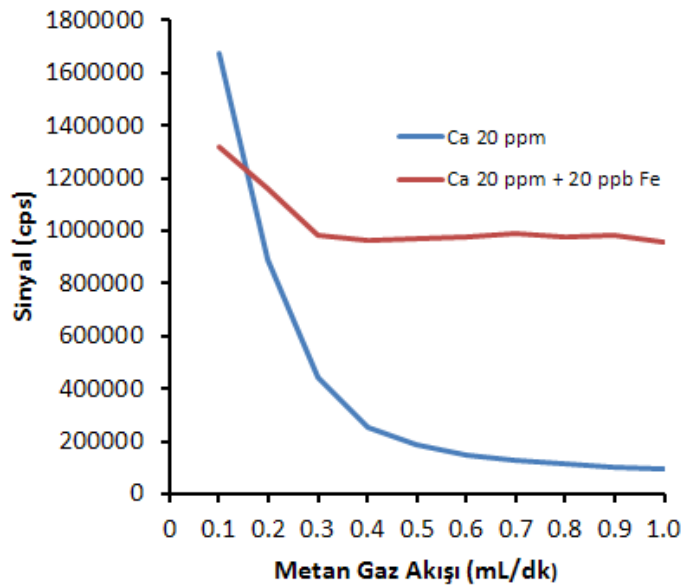
Aynı optimizasyon karşılaştırma amacı ile 10 mg/L Ca, 40 mg/L Ca ve 100 mg/L Ca matriksine 10  $\mu\text{g/L}$  Fe ilavesi yapılarak hazırlanan matrikslerde tekrarlanmıştır. Ancak yapılan okumalarda 20 ppm Ca matriksinde bulunan gaz akış değerleri ve Rpq Quadrupole parametreleri kullanılmıştır.



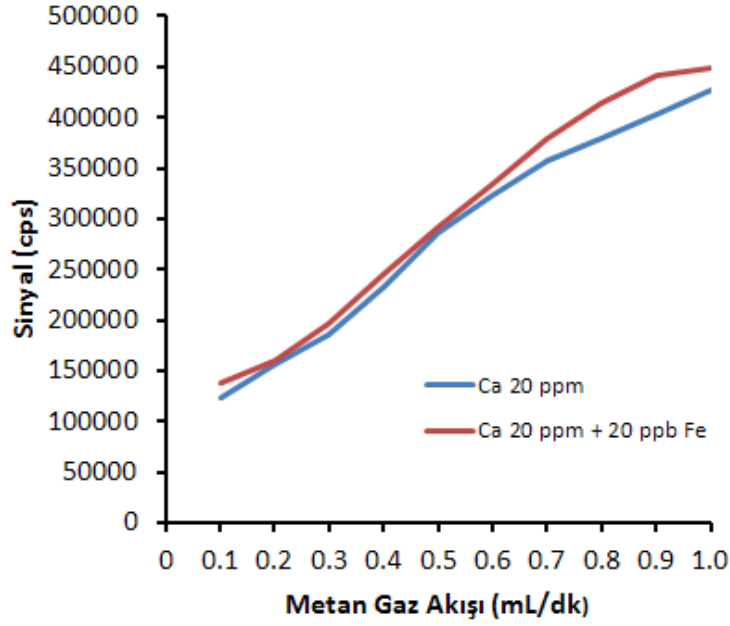
20 mg/L Ca matrisi optimize edilirken  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  ve  $^{58}\text{Fe}$  izotopları için optimum gaz akışı hesaplanırken  $^{57}\text{Fe}$  izotopu için herhangi bir değer bulunamamıştır.  $^{54}\text{Fe}$  ve  $^{56}\text{Fe}$  izotopları en iyi akış hızı olarak 1 mL/dk olarak bulunmuştur.  $^{58}\text{Fe}$  için bu değer 0,1 olmasına karşın optimum aralık olarak 1 de belirtildiğinden okuma süreleri kısaltmak için 1 mL/dk tüm izotoplar için optimum akış olarak seçilmiştir. Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te demir izotop davranışlarının artan gaz akışına bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir. Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da farklı Ca konsantrasyonlarında Fe izotopları için gaz akışlarının ve reaksiyon hücresine ait voltaj değerlerinin optimasyonu gösterilmiştir.



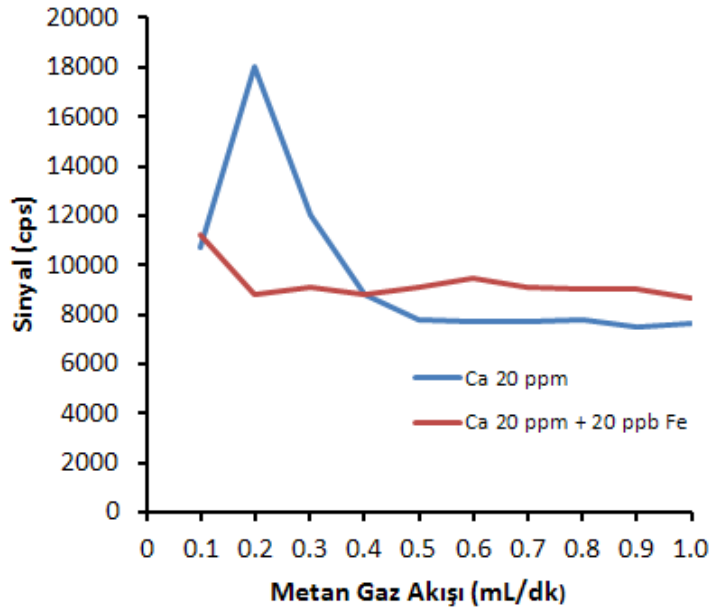
Şekil 6.1 :  $^{54}\text{Fe}$  izotopu için gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi.



Şekil 6.2 :  $^{56}\text{Fe}$  izotopu için gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi.



Şekil 6.3 : <sup>57</sup>Fe izotopu için gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi.



Şekil 6.4 : <sup>58</sup>Fe izotopu için gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi.

Çizelge 6.5 : Farklı Ca konsantrasyonlarında metan gazı optimizasyon değerleri.

	<sup>54</sup> Fe	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>58</sup> Fe
10 mg/L Ca +10 µg/L Fe	1	1		1
20 mg/L Ca +10 µg/L Fe	1	1		0.1
40 mg/L Ca +10 µg/L Fe	1	1	1	1
100 mg/L Ca +10 µg/L Fe	1	1	0.7	0.7

**Çizelge 6.6 :** Farklı Ca konsantrasyonlarında Rpq optimizasyon değerleri.

	<sup>54</sup> Fe	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>58</sup> Fe
10 mg/L Ca +10 µg/L Fe	0.8	0.8	X	0.8
20 mg/L Ca +10 µg/L Fe	0.8	0.75	X	0.45
40 mg/L Ca +10 µg/L Fe	0.8	0.8	0.8	0.8
100 mg/L Ca +10 µg/L Fe	0.8	0.8	0.8	0.8

DRC mod kullanılarak yapılan okumalarda yapay matrislerde 10 mg/L Ca için <sup>56</sup>Fe izotopunda en doğru sonuçlar alınmıştır. <sup>54</sup>Fe izotopu ancak 5 µg/L Fe içeriğinden sonra gerçeğe yakın sonuçlar vermiştir. 20 mg/L Ca matrisinde <sup>54</sup>Fe ve <sup>56</sup>Fe izotoplar benzer davranışlar gösterirken 40 mg/L Ca matrisinde <sup>56</sup>Fe ile gerçeğe daha yakın değerler alınmıştır. <sup>57</sup>Fe ve <sup>58</sup>Fe izotopu ise tamamen yanlış sonuçlar vermiştir. Çizelge 6.7’de bu sonuçlar gösterilmiştir.

**Çizelge 6.7 :** DRC Mod kullanılarak yapay matrisler için bulunan konsantrasyon değerleri.

	<sup>54</sup> Fe (µg/L)	<sup>56</sup> Fe (µg/L)	<sup>57</sup> Fe (µg/L)	<sup>58</sup> Fe (µg/L)
10 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	0.899	0.461	124.278	49.923
10 mg/L Ca +1 µg/L Fe	1.541	1.098	120.763	39.079
10 mg/L Ca +5 µg/L Fe	6.672	5.595	181.377	43.813
10 mg/L Ca +10 µg/L Fe	13.961	11.737	181.332	71.981
20 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	0.696	0.322	148.179	-25.019
20 mg/L Ca +1 µg/L Fe	0.834	0.486	139.611	-30.151
20 mg/L Ca +5 µg/L Fe	8.641	6.205	345.223	-13.685
20 mg/L Ca +10 µg/L Fe	14.325	12.004	345.209	-34.853
40 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	0.615	0.452	250.677	-181.977
40 mg/L Ca +1 µg/L Fe	0.830	0.634	246.694	-213.750
40 mg/L Ca +5 µg/L Fe	9.444	7.068	710.692	-228.951
40 mg/L Ca +10 µg/L Fe	14.821	12.456	695.487	-202.217

Çeşme suyunda ICP-OES cihazı kullanılarak yapılan analizlere kıyaslar  $^{54}\text{Fe}$  ve  $^{56}\text{Fe}$  doğru sonuçlar vermiştir. Ayrıca geri kazanım değerleri de oldukça başarılıdır. Çizelge 6.8’de bu sonuçlar gösterilmiştir.

**Çizelge 6.8 :** DRC mod kullanılarak çeşme suyu için bulunan konsantrasyon değerleri.

	ICP-OES SONUCU	$^{54}\text{Fe}$ (µg/L)	$^{56}\text{Fe}$ (µg/L)	$^{57}\text{Fe}$ (µg/L)	$^{58}\text{Fe}$ (µg/L)
Çeşme suyu	29.212 ±0.092	34.976 ±0.093	31.851 ±0.489	403.222 ±0.374	-85.440 ±0.505
Çeşme suyu+ 10 (µg/L) Fe	38.645 ±0.568	48.416 ±0.239	44.466 ±0.260	408.638 ±0.355	-121.950 ±0.473

Sertifikalı referans malzemeler için bulunan sonuçlar Çizelge 6.9’da gösterilmiştir.

Kullanılan sertifikalı yüzey suyu örneğinde  $^{54}\text{Fe}$  ve  $^{56}\text{Fe}$  için gerçeğe yakın değer bulunmuştur.

Nist 622 cam örneği için  $^{54}\text{Fe}$  ve  $^{56}\text{Fe}$  izotop sonuçları kabul edilebilir aralıktadır.

Nist 1549 sertifikalı süt tozu için  $^{54}\text{Fe}$  ve  $^{56}\text{Fe}$  için gerçeğe yakın değer bulunmuştur.

**Çizelge 6.9 :** DRC Mod kullanılarak referans malzemeler için bulunan konsantrasyon değerleri.

	Referans Değer	$^{54}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}$	$^{57}\text{Fe}$	$^{58}\text{Fe}$
nist 1643 (mg/kg Fe)	95.70	119.40 ±0.34	115.70 ±0.24	650.80 ±0.41	-51.70 ±0.70
nist 622 (%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.040	0.039 ±0.001	0.0370 ±0.001	0.140 ±0.001	-0.098 ±0.002
nist 1549 (mg/kg Fe)	1.78	1.79 ±0.00	1.75 ±0.01	2.34 ±0.01	4.36 ±0.00

### 6.1.3 Helyum gazı kullanılarak yapılan okumalar

Bu çalışmada çarpışma gazı olarak helyum kullanılmıştır. Helyum gazı akışının optimizasyonu girişimin tam olarak engellenmesi açısından oldukça önem taşır. Bu

okumada 0,5 µg/L ile 100 µg/L konsantrasyon aralığında tüm Fe izotopları için kalibrasyon eğrileri çizildi. Yitrium internal standart olarak kullanıldı bu sayede okumalar arasında sapmalar ortadan kaldırıldı.

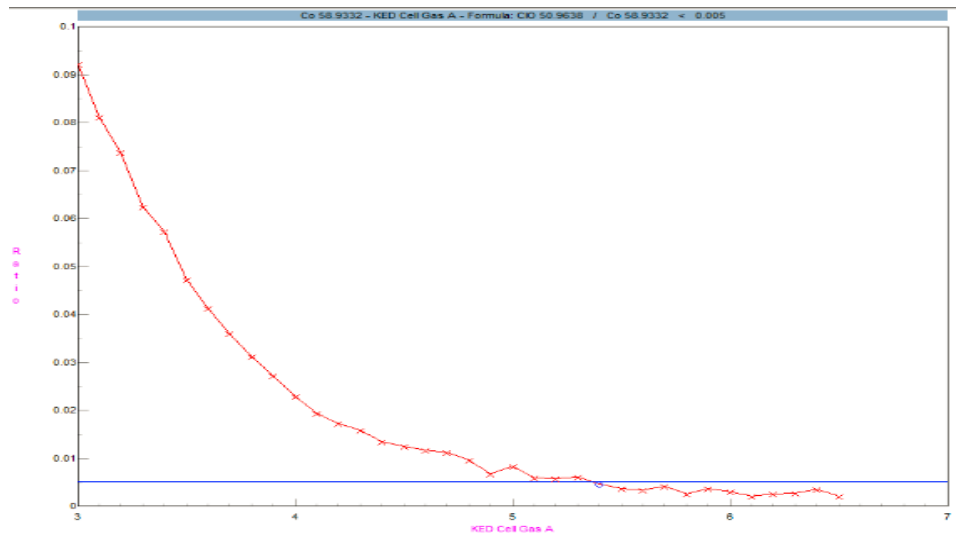
### 6.1.3.1 Helyum gazı akışının optimize edilmesi

Helyum gaz akışının belirlenmesinde DRC’de olduğu gibi herhangi özel bir matriks kullanılmasına gerek yoktur. Gaz akışları sadece bir defaya mahsus ayarlanır ve tüm matriksler için aynı gaz akış değerleri kullanılır. He gaz akışı düşük akışlı ve yüksek akışlı olacak şekilde iki farklı değerde optimize edilir.

Yüksek gaz akışını hesaplamak için vanadyum, düşük gaz akışını belirlemek için Arsenik ve Selenyum kullanılır. He gaz akışı yazılım üzerinden 3-6 mL/dk arasında 0,1 aralıklarla kademeli olarak arttırılır. Optimum gaz akışını bulmak için kriter ClO/Co oranının 0,005 olduğu yere bakılır. Bu işlem için KED setup çözeltisi kullanılır.

Elde edilen gaz akışına karşılık ClO/Co sinyal grafiği dikkate alınır. Bu grafikte sinyal oranının 0,005’e denk geldiği nokta yüksek gaz akışı olarak belirlenir.

Bu grafikte sinyal değerinin 0,02’ye denk geldiği nokta düşük gaz akışı olarak belirlenir.



Şekil 6.5 : Helyum gaz akışına bağlı olarak sinyal değişimi.

Yapılan okumalarda 10 mg/L kalsiyum matrisinde bulunan demir konsantrasyonları <sup>54</sup>Fe ve <sup>56</sup>Fe izotopları için gerçek değere oldukça yakındır. 20 mg/L kalsiyum matrisinde <sup>54</sup>Fe düşük konsantrasyonlar için daha iyi sonuç verirken <sup>57</sup>Fe ve <sup>58</sup>Fe

izotopları gerçek değerden oldukça uzaktır. 40 mg/L kalsiyum matriski için de aynı durum geçerlidir. Elde edilen sonuçlar çizelge 6.10’da gösterilmiştir.

**Çizelge 6.10 :** Ked Mod kullanılarak yapay matrisler için bulunan konsantrasyon değerleri.

	<sup>54</sup> Fe (µg/L)	<sup>56</sup> Fe (µg/L)	<sup>57</sup> Fe (µg/L)	<sup>58</sup> Fe (µg/L)
10 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	0.633	0.591	12.095	-3.129
10 mg/L Ca +1 µg/L Fe	1.273	1.473	12.587	-4.286
10 mg/L Ca +5 µg/L Fe	4.867	5.115	15.352	1.690
10 mg/L Ca +10 µg/L Fe	10.070	10.128	20.504	5.867
20 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	0.445	1.051	20.692	-6.607
20 mg/L Ca +1 µg/L Fe	0.843	1.405	19.665	-7.290
20 mg/L Ca +5 µg/L Fe	5.117	5.529	22.879	-2.341
20 mg/L Ca +10 µg/L Fe	10.320	10.623	28.252	6.438
40 mg/L Ca +0.5 µg/L Fe	0.472	1.609	34.397	-16.047
40 mg/L Ca +1 µg/L Fe	0.973	2.071	32.737	-14.274
40 mg/L Ca +5 µg/L Fe	5.390	6.341	37.550	-14.401
40 mg/L Ca +10 µg/L Fe	10.118	12.656	38.567	-15.241

Musluk suyu için bulunan değer ICP-OES ile bulunan değer ile oldukça yakındır. Geri kazanımlarda da gene istenen başarı <sup>54</sup>Fe ve <sup>56</sup>Fe izotoplarıyla yakalanmıştır. Çizelge 6.11’de sonuçlar gösterilmiştir.

**Çizelge 6.11 :** KED mod kullanılarak çeşme suyu için bulunan konsantrasyon değerleri.

	ICP-OES SONUCU	<sup>54</sup> Fe (µg/L)	<sup>56</sup> Fe(µg/L)	<sup>57</sup> Fe(µg/L)	<sup>58</sup> Fe(µg/L)
Çeşme suyu	29.212 ±0.092	27.437 ±0.082	28.412 ±0.312	50.293 ±0.409	-266.566 ±1.987
Çeşme suyu+ 10 (µg/L) Fe	38.645 ±0.568	39.422 ±0.544	39.704 ±0.205	60.928 ±0171	-488.877 ±0.776

Sertifikalı referans malzemeler için sonuçlar Çizelge 6.12’de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.12 :** KED mod kullanılarak referans malzemeler için bulunan konsantrasyon değerleri.

	Referans Değer	<sup>54</sup> Fe	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>58</sup> Fe
<b>nist 1643</b> (mg/kg Fe)	95.70	101.10 ±0.67	100.20 ±0.36	125.40 ±0.37	-91.60 ±0.75
<b>nist 622</b> (%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.040	0.040 ±0.001	0.039 ±0.001	0.046 ±0.001	-0.644 ±0.025
<b>nist 1549</b> (mg/kg Fe)	1.78	1.76 ±0.01	1.72 ±0.01	2.43 ±0.09	-865 ±5.43

Kullanılan sertifikalı yüzey suyu örneğinde <sup>54</sup>Fe ve <sup>56</sup>Fe için gerçeğe yakın değer bulunmuştur.

Nist 622 cam örneği için <sup>54</sup>Fe ve <sup>56</sup>Fe izotop sonuçları kabul edilebilir aralıktadır.

Nist 1549 sertifikalı süt tozu için <sup>54</sup>Fe ve <sup>56</sup>Fe için gerçeğe yakın değer bulunmuştur.

## 6.2 Yorumlar

ICP-MS cihazı hız, düşük seviyelerde çalışma ve izotop analiz edebilme imkanları yüzünden son yıllarda oldukça tercih edilen bir sistem haline gelmiştir. Bu çalışmada girişimlerin nasıl yanlış sonuçlara neden olacağı ve nasıl inceleneceği konusunda Fe izotopları üzerinden anlatılmıştır. Standart modda Fe üzerine kalsiyumun girişim etkileri marklı matriksler için gözlemlenmiştir. Bu amaçla girişim etkilerini aletsel olarak giderecek gerekli parametrelerin ayarlanması, düzeltmelerin yapılması gerekmektedir.

Bu çalışmada girişim etkilerinin giderilmesi için DRC ve KED mod çalıştırılmıştır. Uygun gaz akışları ve kütle filtresi voltaj değerleri optimize edilmiştir. Kalsiyum etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda yapay kalsiyum matriksleri ve sertifikalı referans malzemeler kullanılmıştır. DRC ve KED mod için özellikle <sup>54</sup>Fe ve <sup>56</sup>Fe için gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak ICP-MS’ te girişimler mevcut olup, kullanıcıların çalıştıkları elemente, matriksten gelebilecek girişim konusunda ön bilgileri olması, analizde bunları göz

önüne alarak aletsel parametreleri buna göre seçmeleri önerilir. Matriks hakkında herhangi bir ön bilgi olmadığında yarı-kantitatif okuma ile matriks ve girişim yapabilecek muhtemel türler hakkında ön bilgi edinerek girişimi engelleyici şekilde okuma yapmaları gerekmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Thomas, R.** (2004). Practical Guide to ICP-MS, Marcel Dekker, Inc., USA.
- [2] **Roos, P., Appelblad, P., Skipperud, L., Sjögren, A.** (2006). The NKS-NORCMAS guide to beginners in ICP-MS, Roskilde, Denmark.
- [3] Technical Note (2013). The 30-Minute Guide to ICP-MS, Perkin Elmer, Waltham, USA.
- [4] **Koppelaar, D.W., Barinaga, C.J., Denton, M.B., Sperline, R.P., Hieftje, G.M., Schilling, G.D., Andrade, F.J., Barnes, J.H.** (2005). MS Detectors, American Chemical Society, USA.
- [5] **May, T.W., Wiedmeyer, R.H.** (1998). "A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS", *Atomic Spectroscopy*, vol. **19** (5), pp. 150.
- [6] **Bandura, D.R., Baranov, V.I., Tanner, S.D.** (2001). "Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. **370**, pp.454.
- [7] **Url-1** (t.y.) <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6020a.pdf>>
- [8] **Neubauer, K.R., Wolf, R.E.** (2004). Interference Removal and Analysis of Environmental Waters Using the ELAN DRC-e ICP-MS, Application Note, Perkin Elmer, Waltham, USA.
- [9] **Koppelaar, D.W., Eiden, G.C., Barinaga, C.J.** (2004). "Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. **19**, pp. 561.
- [10] **McCurdy, E., Woods, G.**, (2004). "The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. **19**, pp. 607.
- [11] **Tanner, S.D., Baranov, V.I., Bandura, D.R.**, (2002). "Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review", *Spectrochimica Acta Part B*, vol. **57**, pp. 1361.
- [12] **Tanner, S.D., Baranov, V.I.**, (1999). "Theory, Design, and Operation of a Dynamic Reaction Cell for ICP-MS", *Atomic Spectroscopy*, vol. **20** (2), pp. 45.
- [13] **Jones, D.M.R.**, (2007). A Study of Ion-Molecule Reactions in a Dynamic Reaction Cell to Improve Elemental Analysis with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Doktora Tezi, Ohio Üniversitesi, Ohio, USA.

- [14] Colon, M., Hidalgo, M., Iglesias, M. (2011). "Arsenic determination by ICP-QMS with octopole collision/reaction cell. Overcome of matrix effects under vented and pressurized cell conditions", *Talanta*, vol. **85**, pp. 1941.
- [15] Hattendorf, B., Gunther, D. (2002). "Strategies for method development for an inductively coupled plasma mass spectrometer with bandpass reaction cell. Approaches with different reaction gases for the determination of selenium", *Spectrochimica Acta Part B*, vol. **58**, pp. 1.
- [16] Olesik, J.W., Jones, D.R. (2006). "Strategies to develop methods using ion-molecule reactions in a quadrupole reaction cell to overcome spectral overlaps in inductively coupled plasma mass spectrometry", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. **21**, pp. 141.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Merve CANER

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul, 22.11.1985

**E-Posta:** merve.caner@perkinelmer.com

**Lisans:** Kimya, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2007

**İş tecrübesi:** Haziran 2007-Haziran 2013 Tetra Teknolojik sistemler  
(Uygulama uzmanı)

Haziran 2013- ... Perkin Elmer Sağlık ve Çevre  
Bilimleri (Ürün uzmanı)