

**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOFRA TUZU ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ESER ELEMENTLERİN İNDÜKTİF
EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİ İLE AEROSOL SEYRELME
YÖNTEMİ UYGULANARAK KOLAY VE HIZLI TAYİNİ**

Musa USLU

KİMYA ANABİLİM DALI

ÇANKIRI

2014

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Musa USLU tarafından hazırlanan “**Sofra tuzu örneklerindeki bazı eser elementlerin indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri ile aerosol seyrelme yöntemi uygulanarak kolay ve hızlı tayini**” adlı tez çalışması 12.06.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Serhat DÖKER

Jüri Üyeleri :

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Serhat DÖKER

Üye : Doç. Dr. Turgay ÜNVER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Sezgin ÖZDEN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOFRA TUZU ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ESER ELEMENTLERİN İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİ İLE AEROSOL SEYRELME YÖNTEMİ UYGULANARAK KOLAY VE HIZLI TAYİNİ

Musa USLU

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Serhat DÖKER

Tuz (NaCl) en çok tüketilen gıda katkı maddeleri arasında yer alan ve aynı zamanda tıp, boyacılık, tekstil v.b. endüstrilerde kullanılmaktadır. Marketlerdeki tuz örnekleri kaynağına (deniz, göl ya da madencilik) ve üretim süreçlerine bağlı olarak farklı miktarlarda metalleri içerebilir. Eser elementler fayda ve zararları açısından biyolojik süreçlerde hayati bir rol oynamaktadır. Nikel gibi bazı elementlerin eser düzeyde dahi insan sağlığı üzerindeki toksik etkileri iyi bilinmektedir. Diğer taraftan, çinko, bakır, demir gibi normal vücut fonksiyonları için gerekli olan metallerin yüksek derişimlerde toksik etkileri bulunmaktadır. İnsan beslenmesindeki önemi açısından tuz örnekleri gıda güvenliği ve kalite kontrolünün sağlanması için rutin olarak analiz edilmelidir. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS), birçok örnek türünde eser element analizlerinde yüksek duyarlılık, nispeten bileşik bağımsız sinyal oluşturması, geniş doğrusal aralık ve çoklu element analizine uygunluğu nedeniyle tercih edilen bir yöntem olmuştur. Ancak, ICP-MS konileri, lensleri üzerinde tuz birikimi ve plazma içinde oluşmuş çok atomlu türlerden kaynaklı girişimler, tuz çözeltilerinin rutin analizi için bir sorundur. Ayrıca, argon plazma içinde Na ve Cl iyonlarının yüksek bolluğu analitlerin iyonizasyonunu baskılamaktadır. Bu tez, yüksek tuz ortamında aerosol seyrelme tekniği uygulanarak eser elementlerin pratik tayinine yönelik bazı çalışmalar içermektedir. Yüksek matriksli örnek çözeltilerin doğrudan analizi sağlayan bu yaklaşımda; örnek aerosol oluşumunu azaltmak için taşıyıcı gaz akışı azaltılır, plazma girişinden önce seyrelme gazı ile örnek aerosolü seyreltilir.

2014, 40 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Eser element analizi, çarpışma reaksiyon hücre-ICP-MS, aerosol seyrelme, sofr tuzu.

ABSTRACT

Master Thesis

EASY AND QUICK DETERMINATION OF SOME TRACE ELEMENTS IN TABLE SALT SAMPLES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY APPLYING AEROSOL DILUTION METHOD

Musa USLU

Cankiri Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Serhat DÖKER

Salt (NaCl) is among the most widely consumed food additives and is also used in medicine, dyeing, textile industry etc. Salt samples in the market may contain diverse amounts of metals, depending on its source (sea, lake or mining) and production processes. Trace elements play vital role in biological processes in terms of their essentiality and/or toxicity. Toxic effects of some elements such as nickel on human health are well-known even at trace levels. On the other hand, metals such as zinc, copper and iron which are essential for normal body functions exert toxic effects at high concentrations. Since its importance in human nutrition, salt samples should be routinely analyzed to assure food safety and quality control. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) has been a method of choice for trace element analysis in many sample types because of its high detection power, relatively compound independent signal response, wide linear range, and also multi element detection capability. However, the interferences from polyatomic species formed in plasma and salt deposition on cones and lens of ICP-MS is a problem for routine analysis of salty solutions. Moreover, high abundance of Na and Cl ions suppresses the ionization of analytes in the argon plasma. This thesis comprises some studies for rapid determination of trace elements in high salt media applying aerosol dilution technique. In this approach, the carrier gas flow is decreased to reduce the formation of sample aerosol which is further diluted by dilution gas prior to its introduction into plasma, allowing direct analysis of high-matrix sample solutions.

2014, 40 pages

Key Words: Trace element analysis, collision reaction cell-ICP-MS, aerosol dilution, table salt.

TEŞEKKÜR

Bu tezin başlangıcından bitimine kadar bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bilimsel anlamda yetişmemde büyük katkıları olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Serhat DÖKER'e teşekkürlerimi sunarım.

Çankırı Karatekin Üniversitesi Analitik Araştırmalar Laboratuvarı'nda tez ve proje çalışmalarımın yürütülmesinde ve lisansüstü eğitimim boyunca birçok konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Volkan Eyüpoğlu'na, değerli hocam Doç. Dr. Turgay Ünver ve lisansüstü öğrencilerine, her konuda desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. İbrahim Demirtaş ve lisansüstü öğrencileri Arş. Gör. Serkan Koldaş, Uzm. Fatih Gül, Uzm. Ali Rıza Tüfekçi ve Mesut Gök'e

2011/26 kodlu projeyi destekleyen Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) Koordinasyon Birimi'ne, 112T365 kodlu projeyi destekleyen TÜBİTAK'a

Eğitim hayatım boyunca beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi her türlü desteği esirgemeyen aileme en derin teşekkürlerimi sunarım.

Musa USLU

Çankırı, Haziran 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Eser Element.....	3
1.2 Eser Elementlerin Sınıflandırılması.....	4
1.3 Eser Elementlerin Roller ve Etkileri.....	7
1.4 Eser Element Analizinin Sağlanması ve Karşılaşılan Zorluklar.....	10
1.5 ICP-MS.....	11
1.6 Temel Prensipler ve Cihaz Üniteleri.....	13
1.7 Girişimler.....	17
1.8 Aerosol Seyrelme Yöntemi.....	18
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1 Cihazlar.....	22
3.2 Kimyasallar.....	22
3.3 Çözelti ve Örneklerin Hazırlanması.....	22
3.4 ICP-MS Cihazının Çalışma Parametreleri.....	23
3.5 Metot Geliştirme.....	24
3.5.1 Uygun aerosol seyrelme (Aerosol dilution) oranı.....	25
3.5.2 ICP-MS’de girişim yapacak iyonların etkisi.....	27
3.5.3 Uygun helyum akış oranı.....	27
3.5.4 Uygun kinetik enerji ayırımı (Kinetic energy discrimination).....	29
4. BULGULAR.....	31
4.1 Metoda İlişkin Analitik Başarı.....	31
4.2 Model Tuz Örnekleri ve Sofra Tuzu Örneklerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	34
4.3 Geliştirilen Metodun Mevcut Metotlarla Karşılaştırılması.....	35
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	36
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	39

SİMGELER DİZİNİ

µg	Mikrogram
a/h	Ağırlık/hacim
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AC	Alternatif akım
amu	Atomik kütle birimi
BEC	Gürültüye karşılık gelen derişim
C	Derişim
cps	Saniyedeki sayım (sinyal/gürültü)
CRC-ICP-MS	Çarpışma reaksiyon hücre-İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi
CRC-KED	Çarpışma reaksiyon hücre- Kinetik enerji ayırımı
CRI-ICP-MS	Çarpışma reaksiyon arabirim-indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi
CRM	Sertifikalı referans malzeme
DC	Doğru akım
ddH2O	Deiyonize su
EC-SPME	Elektrokimyasal kontrollü katı faz ekstraksiyonu
ETAAS	Elektro termal atomik absorpsiyon spektroskopisi
eV	Elektronvolt
FAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
g	Gram
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
k	Aynı noktada ölçüm tekrarı
kg	Kilogram
L	Litre
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
m/z	Kütle/yük
mg	Miligram
MHz	Megahertz
min	Dakika
ml	Mililitre
mm	Milimetre
ms	Milisaniye
MS	Kütle spektrometre
MW	Mikrodalga
n	Ölçüm sayısı
ng	Nanogram
ppb	Milyarda bir kısım
pg	Pikogram
ppm	Milyonda bir kısım
ppt	Trilyonda bir kısım
RE	Bağlı hata
RF	Radyo frekansı

SİMGELER DİZİNİ (Devam ediyor)

RSD	Bağıl standart sapma
s	Standart sapma
SPE	Katı faz ekstraksiyon
TDS	Toplam çözünmüş madde
V	Volt
W	Watt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Faydalı ve toksik elementlerin canlılar üzerindeki etkileri.....	10
Şekil 1.2 ICP-MS cihazının şematik gösterimi	12
Şekil 1.3 Agilent 7500-3 sigma dedeksiyon limitleri.....	13
Şekil 1.4 Örnek giriş sistemi	14
Şekil 1.5 İndüktif eşleşmiş plazma.....	15
Şekil 1.6 Aerosol seyrelme sistemi	19
Şekil 3.1 Seryum oksit yüzdesine bağlı olarak seyrelme gazı akış yüzdesinin tespiti....	26
Şekil 3.2 Çok atomlu girişimlerin giderilmesinde helyum akış oranı etkisi	28
Şekil 3.3 Elementlerin BEC değerlerine helyum akış oranı etkisi.....	29
Şekil 3.4 Çok atomlu girişimlerin uzaklaştırılması için kullanılan CRC-KED sistemi..	30

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Analit derişimine bağlı olarak analitik tekniklerin sınıflandırılması	3
Çizelge 1.2 Toplam vücut ağırlığındaki temel ve minör elementlerin yüzdesi	5
Çizelge 1.3 İnsan vücudundaki eser elementlerin derişim aralığı.....	6
Çizelge 1.4 Eser elementlerin sınıflandırılması	7
Çizelge 1.5 Bazı eser elementlerin işlevleri	8
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler	22
Çizelge 3.2 CRC-ICP-MS çalışma parametreleri	24
Çizelge 3.3 ICP-MS ile belirtilen elementlerin tespitinde girişim yapan çok atomlu türler	27
Çizelge 4.1 LOD ve LOQ değerleri	31
Çizelge 4.2 Referans atık su örneği CWW-TMG ve % 0.5'lik NaCl çözeltisi karışımındaki elementlerin tespiti	32
Çizelge 4.3 Referans su örneği SEM-2011 ve % 0.5'lik NaCl çözeltisi karışımındaki elementlerin tespiti	33
Çizelge 4.4 Sofra tuzu ve model tuz örnekleri için bağlı standart sapma, ekleme geri kazanım ve elementlerin derişim değerleri	34
Çizelge 4.5 Geliştirilen metodun mevcut metotlar ile karşılaştırılması ve analiz edilen eser elementlerin LOD değerleri	35

1. GİRİŞ

Eser elementlerin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin anlaşılması büyük önem taşımakla birlikte çok karmaşık analitik problemleri de beraberinde getirmektedir. İnsan bedeninin sağlıklı işleyişi ve gelişimi için protein ve enzim yapılarında kritik roller alan ve hayati öneme sahip bazı elementler vücutta belirli düzeylerde bulunması gerekmektedir. Faydalı olan bu elementler uygun derişimden daha yüksek seviyelerde alındıklarında zehir etkisi göstermektedir. Eser elementlerin yüksek derişimi canlı organizmalarda toksik etkiler göstermekte ve çeşitli metabolik sorunlara yol açmaktadır. İnsan vücut sıvıları içerisindeki bir veya daha fazla eser element derişim değışiklikleri sonucunda birçok metabolik bozukluklar meydana gelmektedir. Faydalı elementlerin yanında insan bedenine zararlı olan elementler de mevcuttur. Zararlı olan elementlerin çok küçük derişimi dahi zehir etkisi göstermektedir. Bu noktada elementlerin derişim düzeylerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. İnsan yaşamı için gerekli olan elementleri gıda, içme suları ve soluduğumuz hava gibi temel kaynaklardan almaktayız. Zararlı olan elementlerin insan vücuduna girişi ise bu temel kaynakların kirlenmesi ile veya toksik kaynaklar ile gerçekleşmektedir.

Halen birçok laboratuvarında analitlerin ayrılması ve tayini için klasik teknikler kullanılmasına rağmen günümüzde enstrümantal analize dayalı teknikler çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Numunenin çözünür hale getirilmesi, bazı bozucu türlerin çöktürücü ve kompleksleştirici ile uzaklaştırılması gibi teknikleri içeren Titrimetrik ve Gravimetrik metotlar; analitin kantitatif olarak tespit edilmesinin yanında iyi bir el becerisi ve ilgili konuda derin bir kimya anlayışına sahip olmayı gerektirmektedir. Göreceli olarak analitin miktarının veya yüksek derişiminin belirlenmesini kapsayan bu teknikler; eser analiz yeteneğine sahip olmasına rağmen oldukça fazla zaman almaktadır. Örnek sayısının artması ile birlikte klasik tekniklerin kullanılması; analiz sürelerinin uzaması ve ciddi bir iş yükünün oluşması gibi sorunlar doğurmaktadır.

Dolayısıyla klasik analizin altın çağında, eser analiz ölçüm sayısı oldukça sınırlı sayıda gerçekleşmiştir.

Ancak 1930’larda bu analitik sorunların çözümü için enstrümantasyona dayalı birkaç araç geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Eser analiz için spektroskopiye dayalı teknikler özellikle metalurji gibi alanlarda oldukça geniş kabul görmüş ve 1950’lerde etkin hale gelmiştir. Benzer şekilde, organik bileşiklerin kromatografik ayırım teknikleri geliştirilmiş ve birçok önemli türün spektroskopik, elektrokimyasal ya da diğer dedektörler kullanarak hassas bir şekilde belirlenmesine olanak sağlanmıştır.

Enstrümantal analizdeki bu gelişmeler çok küçük derişimdeki analitin rutin olarak belirlenmesini ve çok karmaşık karışımları çözmek ya da ayırmak için analizi yapan kişiye imkanlar tanımıştır. Bu olanaklarla endüstrideki birçok faaliyetin yanında, tüketicilerin korunması, çevre, adli tıp ve klinik analiz gibi uygulamalarla bağlantılı olan eser analiz taleplerini gündeme getirmiştir.

Analitik kimyaya dayalı ölçümler günlük hayatın hemen her alanında uygulanma imkanı bulmuştur. Bu tür ölçümler çok sayıda iş sektörünün başarısı, kritik olan kamu hizmetlerinin etkinliği, koruyucu sağlık, güvenlik ve tüketilen ürünlerin kalitesinin korunması gibi konularda etkin bir rol almıştır. ng/ml veya daha düşük derişim aralığındaki bu tür uygulamalar, malzemelerin önemli bileşenlerinden kirleticilere kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Analitik ölçümlerin büyük bir çoğunluğu giderek artan oranda eser analiz olarak tarif edilmektedir (Prichard *et al.* 1996).

Tuz (NaCl) insan besin kaynakları arasında en çok tüketilen gıda maddesi olmasının yanında bakteriyel aktiviteleri engellemesi sayesinde çok sayıda gıda ürününün muhafazası için katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Sağlık, tekstil, boya endüstrisi gibi birçok alanda da tuz kullanılmaktadır.

Piyasalarda deniz tuzu, göl tuzu ve kaya tuzu gibi değişik kaynaklardan elde edilen tuzlar; farklı süreçler ile işlenmekte ve bu süreçler boyunca değişik amaçlarla birçok katkı maddesi içerisine eklenmektedir. Bu nedenlerden dolayı tuz içerisinde çok düşük miktarlarda bulunan diğer bileşenlerin güvenilir bir şekilde tayin edilmesi önem kazanmıştır.

ICP-MS düşük derişimdeki iyonların tayininde öne çıkan çoklu element analizine uygun bir tekniktir. Ancak tuz içeriği yüksek örneklerde analiz yapmanın bir takım sakıncaları vardır. Bunlar; tuzun yüksek korozif özelliğinden dolayı örnekleme, analizör konileri ve diğer cihaz kısımlarında yaptığı tahribat, konilerde birikme gibi sıkıntılardır. Hazırlanan tuz çözeltilerinin yeterince seyreltildiği durumlarda ise derişimi çok düşük olan elementlerin tayin edilememesi, seyrelme hataları veya aşırı miktarda atık çözeltilerin ortaya çıkması gibi problemlerle karşılaşılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, sofr tuzu örneklerdeki eser ve eser-altı düzeydeki elementlerin ICP-MS ile güvenilir ve pratik tayinine yönelik bir yöntem geliştirilmesidir.

1.1 Eser Element

Analitik kimya ve bağlantılı olduğu diğer sahalarda yaygın olarak kullanılan eser element, çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. Numune içerisindeki bileşenlerin derişiminin $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ - 100 mg kg^{-1} aralığında olanlara eser bileşenler, $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'dan daha düşük derişimde olanlara ise ultra-eser bileşen denilmiştir (Skoog *et al.* 2003).

Çizelge 1.1 Analit derişimine bağlı olarak analitik tekniklerin sınıflandırılması (Namiesnik 2002)

Analitin genel adı	Analit derişimi	Kimyasal analiz
Sub-mikro eser bileşen	$< 1 \text{ pg/g} (< \% 10^{-8})$	Eser analiz
Ultra-mikro eser bileşen	$< 1 \text{ ng/g} (< \% 10^{-6})$	
Mikro eser bileşen	$< 1 \mu\text{g/g} (< \% 10^{-4})$	
Eser bileşen	$< 100 \mu\text{g/g} (< \% 0.01)$	
İkincil bileşen	$< \% 1$	Yarı mikro analiz
Birincil bileşen	$\% 1-100$	Mikro analiz

Numune içerisindeki analit derişimine bağlı olarak analitik yöntemler ve teknikler sınıflandırılmıştır. Çizelge 1.1'de bu sınıflandırmaya ilişkin bilgiler verilmiştir (Namiesnik 2002).

Eser element ifadesi insan, hayvan, bitki sağlığı ve çevresel konular ile ilişkisinden dolayı büyük önem kazanmıştır. Eser elementlerin toksisiteleri ve yararlılıkları elementin derişimi, oksidasyon basamağı, ortam pH'sı gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir.

Eser elementlerin biojeokimyasal döngü içerisinde sürekli liği antropojenik ve doğal kaynaklar tarafından sağlanmaktadır. Doğal kaynaklar kayaçların ayırırması, volkanik emisyon, kaplıcalar, gl ve nehir okelteleri, bitki örtüsü ve orman yangınlarını içermektedir. Antropojenik kaynaklar ise metal, madencilik ve eritme, kömür, petrol, ahşap, endüstriyel işlemler, atık bertarafı, tarımsal faaliyetler, lastik sanayi, makine sanayi gibi alanları kapsamaktadır. Biojeokimyasal döngü içerisinde atmosfer de dahil olmak üzere dünyanın çeşitli yerlerindeki elementlerin hareketi, özellikle çevresel önemlerinin anlaşılması için eser elementlerin genel rollerinin tespit edilmesi gerekmektedir (Swaine 2000).

Sadece matriks içerisindeki düşük derişimdeki analitin yanı sıra diğer faktörlerle birlikte, güvenilir sonuçlar elde etmek önemli hale gelmiştir. Analit kayıpları, bulaşma, düşük derişimdeki analitin belirlenme zorluğu gibi faktörler göz önüne alındığında, eser analizin gerçekleşmesi zor hale gelmektedir. Genel olarak, örnek miktarının bol olması analiz verimini artırmaktadır. Başlangıçta analitin derişimi oldukça yüksek olsa bile klinik ve adli analiz uygulamalarda numunenin sadece küçük bir miktarının kullanımı, dedektöre sunulan analit miktarını sınırlamaktadır. Alınacak zel önlemler sayesinde bu konuda yapılan çalışmalar eser analiz kapsamında kabul edilmektedir (Prichard *et al.* 1996).

1.2 Eser Elementlerin Sınıflandırılması

Günümüzde doğada bulunan 94 adet elementin yaklaşık üçte birinin yaşam için gerekli olduğu bilinmektedir. Canlı doku, yiyecek ve gıda destek ürünlerinde ortaya çıkan küçük miktardaki birçok mineral elementleri tanımlamak için ‘‘eser’’ve‘‘eser element’’ ifadeleri kullanılmaktadır.

İnsan vücudunun kütlesi 6 temel elementten ve 6 minör elementten meydana gelmektedir. Temel elementler; oksijen, karbon, hidrojen, azot, fosfor ve kalsiyum, minör elementler ise sülfür, potasyum, sodyum, klor, magnezyum ve silisyum'dur. Çizelge 1.2'de referans bir insanda temel ve minör elementlerin yüzde oranları belirtilmektedir.

Çizelge 1.2 Toplam vücut ağırlığındaki temel ve minör elementlerin yüzdesi (Ataman and Aras 2006)

Temel elementler	Yüzde (%)	Minör Elementler	Yüzde(%)
Oksijen	61	Sülfür	0.2
Karbon	23	Potasyum	0.2
Hidrojen	10	Sodyum	1.4
Azot	2.6	Klor	1.2
Kalsiyum	1.4	Magnezyum	0.03
Fosfor	1.1	Silisyum	0.03

Doğadaki elementlerin neredeyse hepsi canlılarda düşük derişimde bulunmaları nedeniyle eser element olarak tanımlanmaktadır. Canlı dokularında temel ve minör elementlerin derişimi, kilogram başına gram olarak ifade edilmektedir. Diğer yandan canlı dokularında eser elementlerin derişimi 0.01 ile 100 mg kg⁻¹ arasındadır. Çizelge 1.3'te eser element aralıkları verilmektedir (Ataman and Aras 2006).

Eser elementleri esansiyel veya toksik olarak sınıflandırmak uygun olmamakla birlikte genel anlamıyla herhangi bir element toksik etkiye sahip olabilir. Çünkü insanların maruz kaldığı derişim seviyesi önemlidir. Güvenli ve yeterli dozun altındaki seviyelerde alım gerçekleştiği zaman, bir fizyolojik fonksiyonun tekrarlanabilir ve sürekli bozukluğu ile sonuçlanan durumlar meydana gelmektedir Bu durum ise eser elementlerin esansiyel özellikleri ile ilişkilendirilmektedir.

Çizelge 1.3 İnsan vücudundaki eser elementlerin derişim aralığı (Ataman and Aras 2006)

Element	mg kg⁻¹
Fe, F, Zn	100
Rb, Sr, Cu, Pb, Br	10
Sn, Sc, Cd, Mn, Ba, Al	1
Cs, Co, Cr, Mo, Au, Ni	0.1

Son yıllarda biyolojik sistemlerde eser elementlerin öneminin anlaşılmasına yönelik çalışmalarda bir artış gözlenmektedir. Canlı organizmalar üzerine yapılan çalışmalar, pek çok hayati fonksiyonun belirli bir iz elementin varlığına bağlı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle eser elementler, insan ve hayvan organizmasının onarımı ve büyümesi için önemli besin faktörlerinden biridir. Sağlıklı insanlar tarafından alınan hava ve su hariç sadece yemekler, toplam eser element alımının önemli bir bölümünü karşılamaktadır. 1950'lerin sonlarından bu yana insan aktivitelerinin sonucunda çevreye salınan eser elementler ve diğer birçok bileşen büyük ölçüde artmıştır. Artan oranda kimyasal, sprey, koruyucu madde kullanımı ve tarım faaliyetlerinin mekanik hale gelmesi ile toprak ve suyun yanı sıra gıdalarda da eser elementlerin neden olduğu kirlenme artmıştır.

Çeşitli gıdalarda, yiyeceklerin toplamında, suda ve solunan havadaki olumsuz etkiyi en aza indirmek için sürekli ölçüm yapılması ve eser element seviyelerinin izlenmesi önemli hale gelmiştir. Gıda içerisindeki eser element derişimi; beslenme alışkanlıkları, bireylerin sağlık durumu ve elementlerin orijini hakkında önemli bilgi vermektedir. Bu nedenle günlük besin alımının belirlenmesi için eser elementlerin derişimi ve kaynaklarının tespit edilmesi gerekmektedir. Beslenme alanındaki eser element araştırmaları sayesinde gıdaların içerisindeki mikro besinlerin doğru ve hassas belirlenmesi her geçen gün daha da önemli hale gelmektedir.

Yokluğunda ölümler ya da kalıcı ciddi hasarlar ile sonuçlanan, hayati fonksiyonların sürdürülebilmesi için az miktarda olsa bile gerekli olan elementlere esansiyel elementler denilmektedir.

Toksik elementler ise çok küçük derişimler de dahi alındığında biyolojik sistemde büyük hasarlara neden olmaktadır. Tüm temel ve minör elementler canlı organizma için olmazsa olmaz bir öneme sahiptir. Eser düzeylerde bulunan elementler ise birçok biyolojik faaliyetin düzenlenmesinde hayati rollere sahiptir. Eser elementlerin bazıları Çizelge 1.4’ de sınıflandırılmıştır (Ataman and Aras 2006).

Çizelge 1.4 Eser elementlerin sınıflandırılması (Ataman and Aras 2006)

Element özelliği	Elementler
Büyük miktarda var olan esansiyel elementler	H, Na, K, Mg, Ca, C, N, P, S, O ve Cl
Esansiyel eser elementler	Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo ve I
Muhtemelen esansiyel eser elementler	Mn, Si, Ni, B, V ve Sn
Potansiyel toksik elementler	F, As, Cd, Pb, Al ve Hg

1.3 Eser Elementlerin Roller ve Etkileri

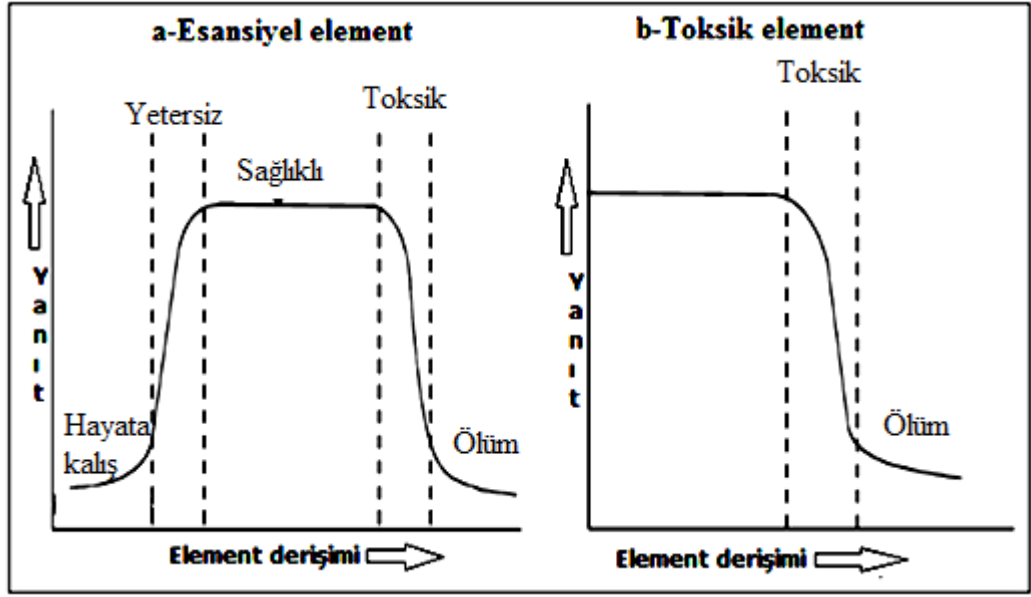
Sağlık ve gıda alanlarında eser elementlerin önemine yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Literatürde eser element eksikliği ile ilişkili birkaç hastalık ve semptom rapor edilmiştir. Örneğin 100 yılı aşkındır Çin’in bazı bölgelerinde yaygın ve endemik olarak bilinen miyokard fibrozis ve nekroza yol açan “Keshan” hastalığı görülmektedir. 1970’li yıllarda bu hastalığın temel belirleyici faktörünün selenyum eksikliği olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin bu bölgede yetişen mahsullerde düşük miktarda selenyum bulunmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Endemik hastalıkların gıdalardaki mineral durumları ve dağılımlarına bağlı olduğu, Tıbbi Jeokimya çalışmalarında rastlanmaktadır. Çin’deki sularda aşırı flor ile dış florzisinin oluşması, gelişmekte olan tropikal ülkelerde iyot eksikliği ile guatr ve kretinizm hastalıklarının görülmesi, farklı ülkelerde kronik arsenik zehirlenmeleri, gıdalardaki mineral durumlarına örnek gösterilmiştir (Prasad 2008).

Çizelge 1.5 Bazı eser elementlerin işlevleri (Ataman and Aras 2006)

Element	Biyokimyasal rolü
Kalsiyum	Kemik ve dişlerin temel yapı taşı, kan pıhtılaşması, kan basıncı, sinir fonksiyonu, kasların kasılması ve gevşemesi
Fosfor	Her hücrede yer alır, pH tamponlama
Magnezyum	Kasların kasılması, sinir iletimi, protein sentezi, enzim faaliyetleri,
Sodyum	Vücut sıvılarının iyonik şiddetini belirli düzeyde tutmak
Klorür	Uygun sindirim
Potasyum	Kasların kasılması, sinir iletimi, protein sentezi, birçok reaksiyonda görev almak
Kükürt	Bazı aminoasitlerin bileşeni, biotin, tiamin ve insülinin parçasıdır.
iyot	Tiroksinde yer alır. Metabolizmanın düzenlenmesi
Demir	Hemoglobin oluşumu, miyoglobinin bir parçası, enerji kullanımı
Çinko	Normal cenin gelişimi, bağışıklık sistemi, vitamin A'nın taşınımı, sperm yapımı, birçok enzimin yapısında, genetik ve protein yapımında
Bakır	Çeşitli enzimlerin yapısında, demir emilimi
Florür	Kemik ve diş oluşumu
Selenyum	Vücut bileşenlerinin oksidasyondan korunması
Krom	İnsülin ile ilişkili, glikozdan enerji salınımı için gerekli
Molibden	Birçok hücre faaliyetleri ve enzim fonksiyonlarının yürütülmesi
Mangan	Birçok hücre faaliyetleri ve enzim fonksiyonlarının yürütülmesi
Kobalt	B12'nin bir parçası olarak kan oluşumu ve sinir fonksiyonları
Vanadyum	ATPase, p-transferases'in inhibasyonu, sodyum pompasının kontrolü
Nikel	Haemopoiesis'in azaltılması, urease bileşeni
Kadmiyum	Ribozomlarda Betois uzamayı uyarır
Kalay	Riboflavin ile Etkileşimler
Kurşun	Birçok enzim etkileri
Lityum	Sodyum pompasının kontrolü
Silisyum	Bağ dokusu ve osteojenik hücrelerinde yapısal rol
Arsenik	Artan arginin üre + ornitin, Meto, metil bileşiklerin metabolizması
Bor	Membran fonksiyonu, nükleik asit biyosentezi ve linyin biyosentezinin kontrolü

Eser elementlerin çoğu, vücut dokuları ve sıvılarındaki konumlarına, kimyasal formlarına bağlı olarak çeşitli fonksiyonları yerine getirmektedir. Minör ve eser elementler iki temel göreve sahiptirler. Bunlardan ilki vücut içerisinde yapı malzemesi olarak görev almalarıdır. Demir'in kırmızı kan hücrelerinde oksijeni taşıyan proteinin yapısında bulunması, diğer element bileşenleriyle birlikte kalsiyum ve fosforun diş ve kemik kütlelerinin büyük bir kısmını oluşturması, hücre içi ve hücre dışı sıvılarının önemli bileşenleri arasında sodyum, potasyum, fosfat ve sülfatın olması bunlara örnek olarak verilebilir. Eser elementlerin ikinci rolü ise biyolojik aktiviteleri düzenlemeleridir. Kalsiyum kanın normal pıhtılaşması için gerekli bir element olması, magnezyumun birçok enzim aktivitesini uyarması, birçok eser elementin kas kasılmalarını ve sinir hücreleri tarafından uyarıların iletimini kontrol etmeleri, eser elementlerin biyolojik aktiviteleri düzenleme rollerine örnek verilebilir. Eser elementlerin biyolojik temel görevleri hakkında bazı örnekler Çizelge 1.5' de verilmiştir (Ataman and Aras 2006).

Tüm esansiyel elementler uzun bir süre zarfında yeteri kadar yüksek düzeyde yutulduklarında insanlar ve hayvanlarda toksik olabilmektedir. Şekil 1.1'de element derişimine bağlı olarak canlı organizmanın verdiği yanıt ifade edilmiş ve dozun önemli olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 1.1 Faydalı ve toksik elementlerin canlılar üzerindeki etkileri

1.4 Eser Element Analizinin Sağlanması İçin Karşılaşılan Zorluklar

Genel olarak eser element analizi kapsamlı bilgi, beceri ve deneyim gerektiren son derece titiz bir faaliyettir. Eser analizde karşılaşılan problemler aşağıda ifade edilmektedir.

- Matris içerisinde mevcut olan diğer bileşenler arasında belirlenecek analitin derişimi çok daha düşük olması.
- Reaktiflerden, aparatlar veya laboratuvar ortamından kaynaklı bulaşmalardan dolayı yanlış sonuçlar ortaya çıkmaktadır.
- Adsorpsiyon, bozulma veya analitik işlemler sırasındaki analit kayıplarının çok düşük derişimde daha kritik olmaktadır. Beklenen tayin sınırları üzerinde dahi matris içerisinde mevcut maddelerin derişiminin tespiti bazen başarısızlıkla sonuçlanabilmektedir.

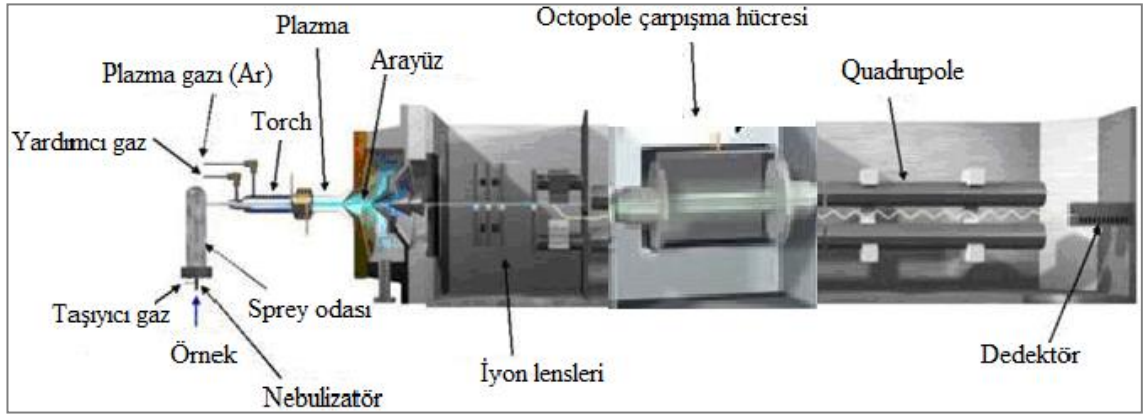
- Genel olarak eser analiz uygulamalarının büyük ölçüde yaygın olmasına karşın az sayıda referans malzemenin olması metodun güvenilirliğinin kontrolünü zorlaştırmaktadır (Prichard *et al.* 1996).

1.5 ICP-MS

İndüktif eşleşmiş plazma, inorganik kütle spektrometresi için ideal bir iyon kaynağı olma özelliğinden dolayı kütle spektrometri tekniği ile birleştirilmesi sonucunda indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri tekniği meydana gelmiştir. ICP’de yüksek sıcaklıklara (8000-10000 Kelvin) çıkılması sayesinde numunenin tamamen ayrışması sağlanarak önce atomlaşma sağlanmakta sonrasında ise periyodik tablodaki birçok elementin yüksek verimlilikte tek yüklü iyonlarının oluşumu gerçekleşmektedir. Günümüzde ICP-MS’in mevcut farklı tasarımları bulunmaktadır. Bu tasarımlardaki birçok benzer bileşenlere nebulizatör, sprej odası, plazma torçu ve dedektör örnek olarak verilmektedir. Bununla birlikte arabirim, iyon odaklama sistemi, kütle ayırma ünitesi ve vakum odası kısımlarının tasarımında önemli ölçüde farklılıklara sahip bileşenlerde bulunmaktadır. Örnekler sıvı halde 1 ml/min hızla sisteme peristaltik pompa yardımıyla iletilmekte ve nebulizatör tarafından argon gazıyla karıştırılarak örnek aerosolü oluşmaktadır. Sprej odasında büyük tanecikli sıvı damlacıkları uzaklaştırılarak ortamdaki en küçük sıvı damlacıkları sprej odasından geçerek iyon kaynağına (plazma) ulaşmaktadır. Plazmada aerosolün buharlaşmasının ardından iyonlar oluşmaktadır. Oluşan iyonlar, arabirim bölmesindeki ekstraksiyon lensleri tarafından plazmadan ekstrakte edilmektedirler (Ebdon *et al.* 1998, Thomas 2008).

Örnek giriş kısmı ile analizör (spektrometre) arasındaki izolasyon kapağı sayesinde vakumlu bölgenin örnek giriş kısmından etkilenmeden çalışması ile bakım işlemleri kolay hale gelmekte ve vakum sorunları oluşmamaktadır. İyonların odaklanması ve yönlendirilmesi, iyon lensleri ve octopole tarafından gerçekleştirilmektedir. Omega lensler iyon akışının eksenini değiştirerek fotonların dedektöre ulaşmasını engellemektedirler.

Quadrupole kütle spektrometresi, iyonları kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayırır. Seçilen iyonlar dedektöre doğru yoluna devam ederler. İyonlar 10^9 seviyesinde dinamik aralık sağlayan bağımsız dinot dedektör vasıtası ile ölçülür. Şekil 1.2’de ICP-MS sistemini oluşturan genel bileşenler verilmiştir (URL-1).



Şekil 1.2 ICP-MS cihazının şematik gösterimi

Eser element tayinlerinde çok hassas ve güçlü bir teknik olan ICP-MS çoklu element analizlerinin hızlı bir şekilde düşük tayin sınırlarında bile gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Birçok element için düşük derişimler de gözlenebilme sınırlarına sahip olması, tayin edilen elemente özgü sade spektrumlar sunması, atomlara ait izotop oranlarının ölçülebilmesi gibi üstünlükleri sayesinde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.3’de periyodik tabloda yer alan elementlere ait gözlenebilme sınırları verilmektedir.

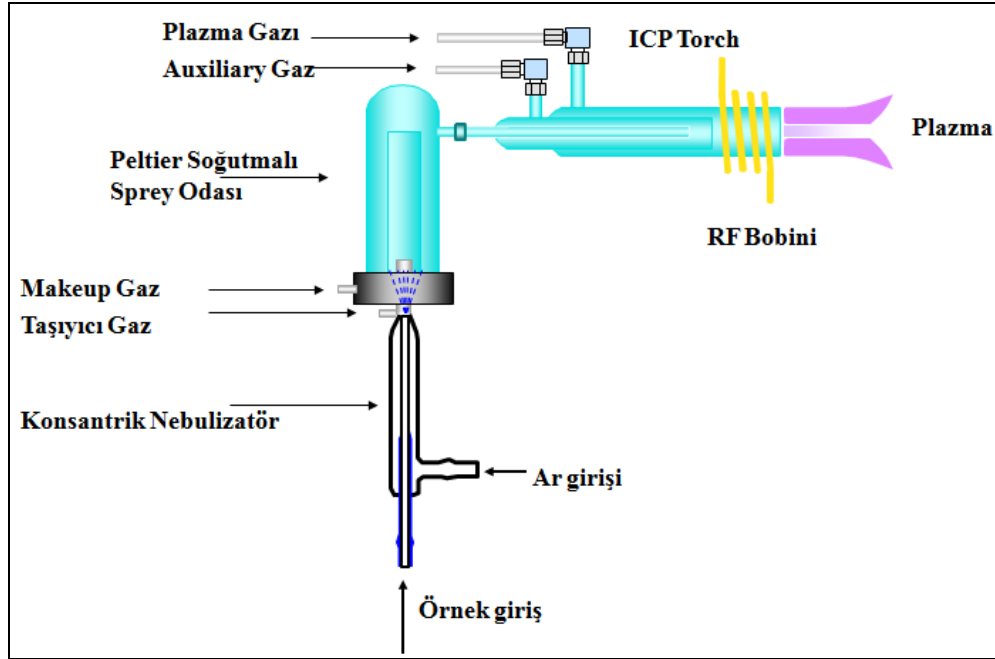
		Legend																	
		Yellow	<0.1 ppt	Cyan	0.1 - 1ppt	Green	1 - 10 ppt	Red	>10 ppt										
•H																			•He
•Li	•Be																		
•0.8	•0.2																		
•0.05																			
•Na	•Mg																		
•15	•1																		
•0.04	•0.04																		
•K	•Ca	•Sc	•Ti	•V	•Cr	•Mn	•Fe	•Co	•Ni	•Cu	•Zn	•Ga	•Ge	•As	•Se	•Br	•Kr		
•200	•300	•3	•4	•0.7	•2	•0.2	•100	•1	•6	•6	•1	•0.7	•0.9	•2	•20	•100			
•0.2	•0.5				•0.08		•0.3	•0.3	•0.1	•0.02	•5								
•Rb	•Sr	•Y	•Zr	•Nb	•Mo	•Tc	•Ru	•Rh	•Pd	•Ag	•Cd	•In	•Sn	•Sb	•Te	•I	•Xe		
•0.1	•0.06	•0.09	•0.08	•0.1	•0.3		•0.3	•0.1	•0.4	•0.1	•0.4	•0.06	•0.2	•0.6	•1	•0.8			
•Cs	•Ba	•LA	•Hf	•Ta	•W	•Re	•Os	•Ir	•Pt	•Au	•Hg	•Tl	•Pb	•Bi	•Po	•At	•Rn		
•0.05	•0.4		•0.2	•0.09	•0.3	•0.3		•0.3	•0.5	•0.2	•1	•0.05	•0.3	•0.1					
•Fr	•Ra	•AC																	
Standart pnömatik nebulizör 3 sec/mass integrasyon süresi * Class 1000 Temizoda, ShieldTorch																			
•LA	•La	•Ce	•Pr	•Nd	•Pm	•Sm	•Eu	•Gd	•Tb	•Dy	•Ho	•Er	•Tm	•Yb	•Lu				
	•0.07	•0.08	•0.06	•0.08		•0.1	•0.1	•0.1	•0.07	•0.2	•0.07	•0.2	•0.03	•0.2	•0.04				
•AC	•Ac	•Th	•Pa	•U	•Np	•Pu	•Am	•Cm	•Bk	•Cf	•Es	•Fm	•Md	•No	•Lr				
		•0.03		•0.03															

Şekil 1.3 Agilent 7500-3 sigma dedeksiyon limitleri

1.6 Temel Prensipler ve Cihaz Üniteleri

Örnek giriş sistemi; katı örneklerin doğrudan analizi için lazer aşındırma sistemi sayesinde örneğin iyonlaşması sağlanır ve oluşan iyonlar yüksek saflıktaki argon gazı ile plazmaya iletilir. Lazer aşındırma sistemi kullanılmadığında ise katı örnekler çözünürleştirme işleminin ardından % 2'lik HNO₃ son derişimde berrak ve içerisinde herhangi bir partikül içermeyen çözeltiler haline getirilir ve sıvı örneklerde de olduğu gibi sisteme sıvı halde iletilirler. Nikel konilerinde tuz birikimini önlemek için genellikle % 0.1-0.2'lerden az çözülmüş katı içermelidir. Peristaltik pompa yardımıyla sıvı örnek nebulizatöre iletilir. Konsantrik nebulizatör, babington tasarımı nebulizatör, çapraz akış nebulizatör gibi farklı tipte sisleştirme ekipmanları bulunmaktadır. Burada argon gazı ile karışan örnek, aerosol halinde sprey odasına püskürtülmektedir. Oda sıcaklığındaki büyük değişikliklerden dolayı kaynaklanan sinyal kaymasının engellenmesi ve plazmaya iletilen çözücü yükünün azaltılması için sprey odasının sıcaklığı termoelektrik (Peltier) cihazı ile korunmaktadır.

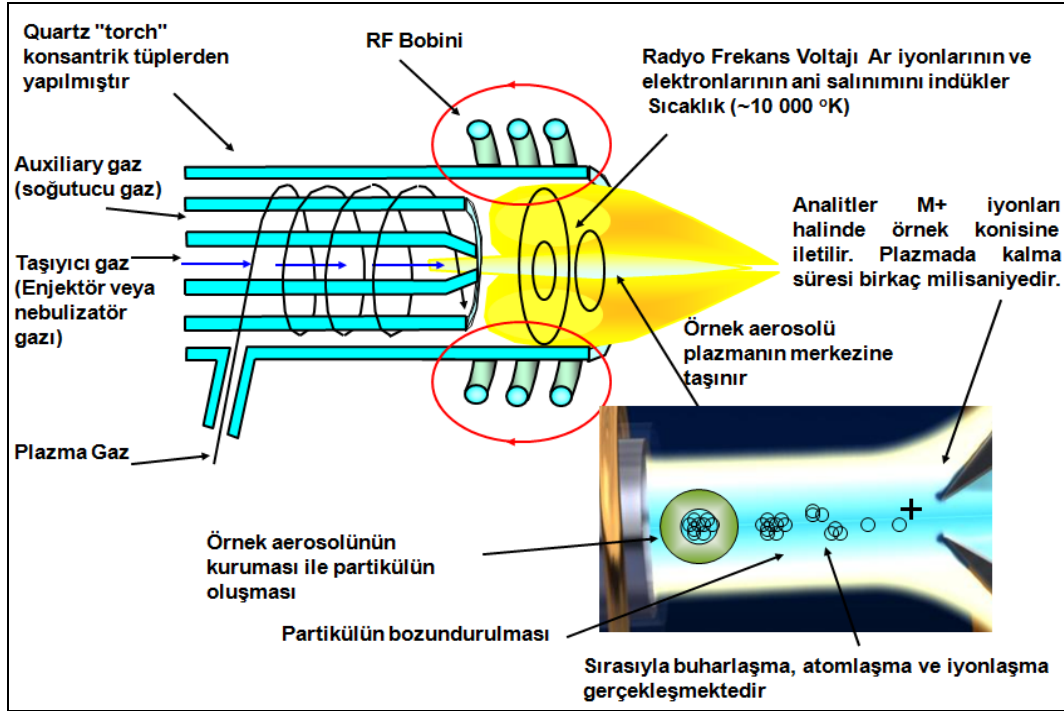
Bu sayede yüksek sıcaklıkta plazmanın oluşması ile matriksin ayrışması, iyonlaşma etkinliğinin artması ve oksit girişimlerinin azaltılması sağlanmıştır. Şekil 1.4’de örneğin plazmaya iletilmesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Örnek giriş sistemi

İyon kaynağı; sprey odasında en küçük damlacıklar halinde oluşan örnek aerosolü quarz torch kısmından plazmaya ulaşır. İndüktif eşleşmiş plazma, içerisinden soğutma suyu geçirilen bakır bobinlerin merkezine yatay bir şekilde yerleştirilmiş quarz torch'un merkezinde oluşmaktadır. Bakır bobinlere bağlı RF jeneratörü (750-1600 W gücünde ve 27-40 MHz frekansında) sayesinde yüksek radyo frekansı oluşturulmaktadır. Hızlı salınan bu yoğun manyetik alan içinde yüksek voltajlı kıvılcım ile mevcut elektronlar ve torch içerisinden sürekli geçirilen argon gazı molekülleri arasında çarpışmalar meydana gelmektedir. Bu etki ile eşleşmiş zincir reaksiyonları sayesinde iyonlar ve daha fazla elektron üretilerek kararlı yüksek sıcaklıkta plazma oluşmaktadır. ICP boşalımı, torch ve yük bobini içinde RF enerjisinin sürekli olarak indüktif eşleşme sürecine aktarılması sayesinde sürdürülmektedir. Önemli derişimde katyon ve elektron içeren fakat bu ikisinin derişimi net elektrik yükü sıfır olacak şekildeki iletken gaz karışımına plazma denilmektedir.

Bu süreçte argon iyonları oluşturmak için gerekli olan enerji miktarı 15.8 eV mertebesindedir. Periyodik tablodaki elementlerin birinci iyonlaşma enerjisi argonun birinci iyonlaşma enerjisinden düşük olması sayesinde neredeyse tüm elementler ICP'de yüksek oranda iyonlaşmaktadır. Şekil 1.5'de iyonlaşma basamakları ve plazma oluşum süreci ifade edilmektedir.



Şekil 1.5 İndüktif eşleşmiş plazma

Örnek arabirimi, plazmada üretilen pozitif yüklü iyonlar örnek konisi ve skimmer konisinden geçerek çok düşük basınç altında olan kütle spektrometre kısmına doğru taşınmaktadır. Dış kısmı bakır ve iç kısmı nikel olan örnek konisi mükemmel ısı iletkenliği sayesinde plazma etkilerinden kütle spektrometre kısmını korumaktadır. Sistemde dolaşan soğutma suyu ile örnek konisi soğutulmaktadır. 1.0 mm'lik delik çapına sahip örnek konisi, mükemmel elektrik iletkenliği sayesinde plazma topraklaması sağlamaktadır. Ekstraksiyon lensleri tarafından nikelden yapılmış ve 0.4 mm delik çapına sahip skimmer konisinden iyon demeti halinde $< 10^{-7}$ bar basıncındaki iyon lensleri kısmına iletilmektedir.

Örnek giriş kısmı ile analizör (spektrometre) arasındaki izolasyon kapakçığı, vakumlu bölgeyi ayırarak bakım işlemlerini kolaylaştırmaktadır.

İkili ekstraksiyon lensi, skimmer konisinin arkasında iyonları oldukça etkin bir şekilde toplamakta ve tasarımı sayesinde iyonların çoğunun (özellikle hafif kütleli olanların) toplanmadan ve spektrometreye iletilmeden kaybedilmesini engellemektedir.

Düşük voltajlı omega lensler, hafif ve ağır kütleli iyonların kolay bir şekilde kontrolünün sağlanması ile iyon demeti içerisindeki nötral ve foton yapıları saptırılır ve $< 5 \times 10^{-9}$ bar vakum ortamındaki kütle analizör kısmına girişleri engellenmektedir. Sadece tek yüklü iyonlar kütle analizörüne iletilmektedir.

Omega lensler tarafından yönlendirilen iyonlar kütle analizörüne girmeden önce çarpıştırma hücresinden geçer. Bu hücrede girişim yapan çok atomlu iyonlar inert bir ortam sayesinde ve bir çarpıştırma gazı varlığında uzaklaştırılır. Çarpışma gazı olarak helyum veya hidrojen kullanılmaktadır.

ICP-MS'de üç farklı tip kütle analizörü kullanılmaktadır. Quadrupole, manyetik sektör ve uçuş zamanlı analizörlerdir. En yaygın kullanılan kütle analizörü, tez deneylerinde kullanılan Agilent 7700x marka ICP-MS cihazında da kullanılan quadrupole kütle analizörüdür. Bu kütle analizöründe alternatif ve doğru akım birleşimini içeren elektriksel alanda kütle/yük oranlarını temel alarak iyonlar ayrılmaktadır. DC ve AC elektrik oranlarınının sabit olmasına karşın voltajları değiştirmektedir. Uygulanan voltaj ayarları ile sadece tek bir m/z oranı kararlıdır. Kararsız iyonlar yörüngeden saparak sadece kararlı iyonlar iyon yolu boyunca dedektöre iletilirler. Kütle analizörü 2-260 amu aralığında ve üzerindeki kütleleri hızlı bir şekilde taramaktadır.

Elektron çoğaltıcı dedektör, iyonun bir dinota çarpması sonucu elektronlar oluşturulur ve birbiri ardına dizilmiş dinot serisi içerisindeki seri çarpışmalarla bir elektron yağmuru oluşması ile sinyal çoğaltılır. Quadrupole kütle analizöründen çıkan her bir iyon ölçülebildiğinden Sinyal/gürültü oranı mükemmeldir.

Her bir kütle (m/z) ait toplam sinyalin sayılması ve depolanması sonucunda bu verilerin elektronik kısımlar ile bir çıktı haline dönüştürülmesi ile kütle spektrumları elde edilmektedir (Hill 2007, Thomas 2008, URL-2).

1.7 Girişimler

ICP-MS'deki girişimler spektral ve spektral olmayan girişimler olarak ikiye ayrılmaktadır. Spektral girişimler plazmadaki analit iyonunun m/z değeri ile iyonik türün m/z değerinin örtüşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Aynı nominal kütleyle sahip türler birbirini etkilemektedir. Spektral girişimler; izobarik, çift yüklü, çok atomlu, oksit ve hidroksit oluşumundan kaynaklı girişimler olarak sınıflandırılmaktadır. Spektral olmayan girişimler (matriksten kaynaklı girişimler), sinyal artışı ile atom kütlelerinin bastırılması sonucunda oluşmaktadır. Bozucu madde derişimi 500-1000 mg/ml'den daha büyük olduğu durumlarda matriks etkisi görülmektedir. Kirletici elementin derişiminin yüksek olduğu durumda analit sinyali zayıflamaktadır. Birbirini etkileyen türlerin ayrılması, daha seyreltik çözelti kullanımı, numune sunma işlemindeki değişiklikler ve uygun bir iç standart kullanımı ile matriks etkileri giderilebilmektedir. İzobarik girişimler; periyodik tablodaki elementlerin % 70'ine yakınının birden fazla izotopunun bulunması sonucunda analite ait atomik kütlelerin farklı elementlerin bu kütleyle aynı kütlede olması sonucunda pozitif hataların ortaya çıkmasıdır. Örneğin nikelin % 67.9 bolluktaki atomik kütleleri 58'dir. Paslanmaz çelikteki nikel analizinde % 0.31 bolluktaki demirin atomik kütlelerinin 58 olması izobarik engellemelere neden olmaktadır. Bu analizde nikelin % 26.2 bolluktaki 60 atomik kütleleri seçilerek bu sorun engellenmektedir. Fakat nikelin daha düşük bolluktaki atomik kütlelerinin seçilmesi sonucunda intensite kayıpları yaşanmaktadır. Analiz öncesi izobarik girişimler göz önünde tutularak analite ait izotoplar, doğal bolluk çizelgelerinden gerekli düzeltmeler yapılarak seçilmektedir.

82 m/z değerinden daha küçük değerlerde çok atomlu iyon girişimleri daha çok görülmektedir. Bu girişimler plazma içindeki matriks ya da atmosferdeki türlerin etkileşmelerinden dolayı çok atomlu girişimler oluşmakta ve izobarik girişimlere oranla daha ciddi sorunlar meydana getirmektedir. Başlıca girişim yapan türler $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{ArH}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$, $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^+$ dir. Çok atomlu girişimlere örnek olarak $^{14}\text{N}_2^+$ ile $^{28}\text{Si}^+$, NOH^+ ile $^{31}\text{P}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$ ile $^{32}\text{S}^+$, $^{40}\text{ArO}^+$ ile $^{56}\text{Fe}^+$ ve $^{40}\text{Ar}_2^+$ ile $^{80}\text{Se}^+$ verilebilir. Analitlerin farklı izotopları kullanılarak ve bir tanık kullanımı ile bu girişimler düzeltilebilmektedir.

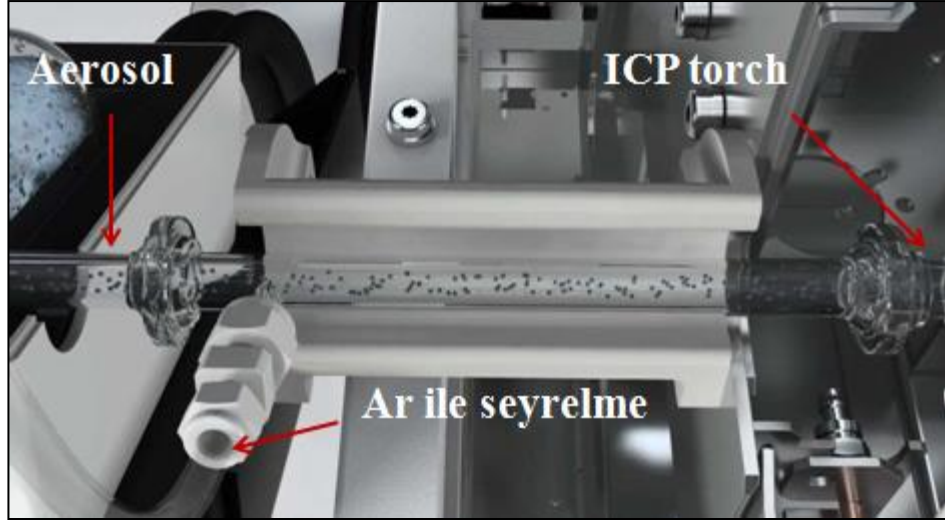
Oksit ve hidroksitlerin sebep olduğu girişimler; matriks bileşenleri, analitin kendisi, çözücü ve plazma gazlarından kaynaklı engellemelerdir. Analit ve matriks bileşenlerinde oksit ve hidroksit varlığı bu girişimleri arttırmaktadır. Genellikle analit iyonuna ait pik ile üst üste çakışan MO^+ ve MOH^+ türlerinden kaynaklı piklerdir. M ile analit ifade edilmektedir. Bu tür engellemelerin önüne geçmek için plazma içerisinde oksit ve hidroksit oluşumlarının azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Skoog *et al.* 2003, Dean 2005, Hill 2007).

1.8 Aerosol Seyrelme Yöntemi

Etkin iyonlaşma için plazmanın yüksek sıcaklıklarda kararlı tutulması gerekmektedir. Geleneksel seyrelme yöntemiyle hazırlanan yüksek matriksli örneğin plazmaya sunulması ile aşırı miktarda su buharının plazmaya verilmesi sonucunda plazma sıcaklığı düşmekte ve CeO/Ce oranında yükselmeler meydana gelmektedir. Bunun yanında matrikse bağlı girişimler artmaktadır. Yüksek matriksli örnek, giriş sisteminde argon gazı ile seyreltilerek plazmaya sunulmakta ve su buharı azaltılmaktadır. Şekil 1.6'da sprej odasından çıkan örneğe ait aerosole bir T bağlantısından argon gazı gönderilerek seyreltikten sonra plazmaya sunulmaktadır (URL-3).

Bu sistemin üstün özellikleri şunlardır.

- i. % 2 ve daha yüksek değerlerde toplam çözünmüş madde içeren örnekler ile çalışılmaktadır.
- ii. Örnek hazırlama basamaklarının ve zamanının azalması.
- iii. Plazmaya sunulan matriks miktarının düşürülmesi.
- iv. Matriks miktarının azalması sonucunda arabirim konilerindeki bakım işlemlerinin azalması.
- v. Plazmanın uzun süreler boyunca kararlı olması.



Şekil 1.6 Aerosol seyrelme sistemi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Falk ve ark.' ları (1997) farklı derişimdeki NaCl içeren çözeltilerde ultra eser elementlerin ICP-MS ile direkt belirlenmesine yönelik yaptıkları çalışma ile ön deriştirme işlemleri ve örnek hazırlama işlemine gerek duymadan hızlı bir şekilde eser element analizini gerçekleştirmiştir. ICP-MS optimizasyonu ardından 30 g/L ve daha yüksek derişimlerdeki NaCl çözeltilerde ng/L ve mg/L seviyelerinde bulunan 24 elementin (Li, Be, Mg, Al, Cr, Mn, Co, Zn, Cu, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi, U) ICP-MS ile tespitine yönelik metod geliştirmiştir.

NaCl çözeltisi ve deniz suyunda berilyum (II), krom (III), manganez (II), demir (III), kobalt (II), nikel (II), bakır (II), çinko (II), arsenik (V), selenyum (IV), kadmiyum (II), antimon (III), ve kurşun (II) iyonları, iterbiyum(III), galyum(III), magnezyum(II) hidroksitleri yardımıyla birlikte çöktürülmesi sonucunda biriktirmiştir. Bu yöntemde; hızlı bir şekilde çöktürme tekniği, iç standartlaştırmanın birleşmesi ile işlemleri basitleştirmiştir. İterbiyumu iç standart olarak kullanmış ve birlikte çöktürme sonrasında toplanan 13 element hızlı bir şekilde ICP-AES ile tespit etmiştir (Kagaya *et al.* 2006).

Çocuk, genç, erkek, kadın ve yaşlılar için kullanılan, ticari olarak temin edilebilir 35 adet farklı multivitamin (sıvı, kapsül, tablet) derişik nitrik asit ve hidroklorik asit (8:2) ile MW sisteminde çözünürleştirmiştir. Na, Mg, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, ve Pb inorganik elementleri içeren multivitamin bileşimlerinin belirlenmesi için çarpışma reaksiyon hücreli ICP-MS ile analiz etmiştir. Uygulanan yöntemin doğruluğunu SRM 3280, SRM 1566b referans malzemeler ve ekleme geri kazanım ile değerlendirmiştir (Avula *et al.* 2011).

Sofra tuzu örneklerindeki bakır, kobalt, kurşun, demirin violuric asit ile şelatlarının oluşturulmasının ardından katı faz ekstraksiyonda çok duvarlı karbon nano tüp kullanmıştır. Zenginleştirme işlemi ardından analitleri FAAS ile tayin etmiştir (Soylak and Murat 2012).

Sofra tuzu örneklerinde arsenik ve antimonun hidrür oluşturma atomik absorpsiyon spektrometri ile belirlenmesinden önce farklı çözünürleştirme metotlarını değerlendirmiştir. Tuz örneklerinin çözünürleştirilmesi için mikrodalga asit çözünürleştirme, klasik yaş çözünürleştirme, kuru yakma, füzyon uygulanmış ve optimum koşulları araştırmıştır. Yapılan deneyler sonucunda mikrodalga asit çözünürleştirmenin kısa sürelerde ısıtma ve reaktif maddelerin küçük miktarlarda kullanılması sayesinde klasik çözünürleştirme tekniğine göre daha üstün yanlarının olduğu sonucuna varmıştır. Prosedürün doğruluğunu gölet sediment sertifikalı referans materyal kullanarak kontrol etmiştir. Antimon ve arsenik belirlenmesi için İzmir'den birkaç sofra tuzu örneği toplandıktan sonra önerilen yöntemi uygulamıştır. Numuneler içerisindeki Arsenik içeriği azami izin verilen sınırların altında olduğunu tespit etmiştir (Aksuner *et al.* 2011).

Özetlenen metotlar tuz örneklerindeki bazı elementlerin eser düzeyde tayinine ilişkin olmakla birlikte analiz öncesi mutlaka bir ayırma/zenginleştirme basamağı içermektedir. Sunulan tezde ise tuz örnekleri sadece sulu çözeltilerde çözünürleştirme işleminden sonra ICP-MS ile doğrudan tayin edilebilmektedir. Tuz örneklerinin ultra-eser düzeyde çok elementli analizi mümkün olabilmektedir. Geliştirilen yöntemin hızlı, basit ve duyarlı olmasından dolayı avantajlı olduğu söylenebilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Cihazlar

Tuz örnekleri içerisindeki eser elementlerin derişimlerinin tespiti için kullanılan cihazlar; Agilent 7700x CRC-ICP-MS, CETAC ASX-520 Autosampler, Mettler Toledo XP6 Hassas Terazi, Milipore Milli-Q Advantage A10 Su arıtma sistemidir.

3.2 Kimyasallar

Bu çalışma sırasında kullanılan kimyasal maddeler, saflık dereceleri ve temin edildikleri firmalar belirtilerek Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın ismi	Temin edildiği firma	Saflık
Nitrik asit	Sigma-fluka	TraceSELECT
ICP-MS tune çözeltisi	Agilent	Yüksek saflıkta
ICP-MS Standard stok çözeltisi	Agilent	Kalibrasyon Standardı
Argon gazı	Lindegaz	99.998%
İç standart	Agilent	Yüksek saflıkta
Sodyum klorür	Sigma-Aldrich	Max 0.00002% Al
Sertifikalı referans malzeme (CWW-TMG)	High-Purity Standards	
Sertifikalı referans malzeme SEM-2011	SEM	

3.3 Çözelti ve Örneklerin Hazırlanması

Öncelikle örnek hazırlama işlemlerinde kullanılan cam ve plastik kaplar % 10’luk nitrik asit çözeltisinde bir gece bekletildi. Sonrasında bu malzemeler deiyonize su ile yıkandı. Analiz öncesi %5’lik nitrik asit içerisindeki 10 mg/L çoklu element standart stok çözeltisinden seyreltilerek 0.5, 1, 5, 10, 20, 50 ve 100 µg/L derişimde % 2’lik nitrik asit içerisinde ICP-MS kalibrasyon standart çözeltileri hazırlandı. Kör çözeltisi olarak, yüksek saflıktaki nitrik asitten seyreltilerek %2’lik nitrik asit çözeltisi hazırlandı.

İç standart çözeltisi yaklaşık 200 µg/L civarında olacak şekilde 10 mg/L derişimdeki stok çözeltiden seyreltilerek hazırlandı. Tüm bu işlemler sırasında kullanılan yüksek saflıktaki su Milli-Q sisteminden alındı. Model tuz çözeltilerin hazırlanması şu şekilde yapılmıştır; Yüksek tuz matriksine sahip çözelti: % 0.5 (a/h)'lik tuz çözeltisi hazırlamak için terazide hassas bir şekilde tartılan 0.5 g tuz örnekleri, içerlerinde bir miktar % 2'lik yüksek saflıkta nitrik asit çözeltisi olan balon jodelere alındı ve 100 ml'ye % 2'lik yüksek saflıkta nitrik asit çözeltisi ile tamamlandı. Yüksek tuz matriksine sahip ve 10 µg/L analit ilavesi yapılan çözelti: % 0.5 (a/h)'lik tuz çözeltisi hazırlamak için terazide hassas bir şekilde tartılan 0.5 g tuz örnekleri, içerlerinde bir miktar % 2'lik yüksek saflıkta nitrik asit çözeltisi olan balon jodelere alındı. 100 ml'lik çözeltide analit derişimi 10 µg/L olacak şekilde ana çözeltiden uygun seyrelme yapılarak analit ilavesi yapıldı ve 100 ml'ye % 2'lik yüksek saflıkta nitrik asit çözeltisi ile tamamlandı.

3.4 ICP-MS Cihazının Çalışma Parametreleri

Tuz örneklerindeki eser ve eser altı elementlerin analizi için CRC-ICP-MS (Agilent, 7700x, Tokyo, Japonya) cihazı kullanılmış ve cihaza ilişkin çalışma parametreleri Çizelge 3.2'de verilmiştir (Döker and Uslu 2014).

Çizelge 3.2 CRC-ICP-MS çalışma parametreleri

	Geleneksel seyrelme	Aerosol seyrelme
Plazma parametreleri		
Plazma gücü, W	1600	1600
Plazma gazı, l/min	15	15
Seyrelme gaz akış oranı, ml/min	0	0.68
Taşıyıcı gaz akış oranı, ml/min	1.05	0.37
Toplam akış, ml/min	1.05	1.05
Örnek derinliği, mm	8	10
Örnek alınımlı oranı, ml/min	0.4	0.4
Koniler	Nikel	Nikel
Nebulizatör	Micromist	Micromist
ORS parametreleri		
Helyum akış oranı, ml/min	4.7	4.7
Octopole bias, V	-18	-18
Quadropole bias, V	-15	-15
Analit belirleme parametreleri		
Belirleme modu	Peak hopping	Peak hopping
izotoplar	52Cr, 55Mn, 56Fe, 59Co, 60Ni, 63Cu, 66Zn	52Cr, 55Mn, 56Fe, 59Co, 60Ni, 63Cu, 66Zn
	100	100
Entegrasyon zamanı, ms	100	Full quant(3)
Pik modeli	Full quant(3)	3
Örneğin tekrar okuma sayısı	3	

3.5 Metot Geliştirme

Hızlı ve yüksek algılama gücü, geniş doğrusal aralık (örnek içerisinde düşük ve yüksek derişime karşılık bağımsız sinyal yanıtı), eş zamanlı ve çoklu element analizi gibi özelliklerinden dolayı çeşitli tipteki birçok örnek içerisinde bulunan elementlerin belirlenmesinde ICP-MS tercih edilen etkili bir yöntem olmuştur. Ancak ICP-MS ile tuz örneklerinin direk çoklu element analizinde analit ile aynı kütleyle sahip çok atomlu iyonların oluşması bir sorun teşkil etmektedir. Enstrümantal koşullar düzgün ayarlandığında çok atomlu engellemeleri ortadan kaldırmak için CRC teknolojisi ile yapılandırılmış ICP-MS cihaz kullanımı etkili bir yol olmaktadır.

ICP-MS ile tuz örneklerinin direkt analizinde karşılaşılan diğer bir zorluk ise tuz örnek çözeltilerinin TDS'sidir. Bir örnek içerisindeki aşırı miktardaki tuz, MS ara yüzü ve iyon lensleri üzerinde birikintiler oluşturması sonucunda analitler için sürekli bir iyon salınım ortamının oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle TDS % 0.1 ile % 0.2 sevipleri arasında olmalıdır. ICP-MS cihazının yüksek hassasiyeti ve cihaz parçalarının korunması nedeniyle tuz matriks etkisinden kurtulmak için çeşitli sulu çözeltiler kullanılması ile geleneksel seyrelme yöntemi uygulanmasıdır. Ancak geleneksel seyrelme yönteminin kullanılması sonucunda analit kayıpları, bulaşma, seyrelme faktörü hataları, yüksek atık hacmi gibi ikincil sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu sorunların çözümü için % 1 ve daha yüksek TDS yüzdesine sahip yüksek matriksli örneğin doğrudan analizine imkan tanıyan aerosol seyrelme tekniğinin uygulanmasıdır. Aerosol seyrelme tekniğinde yüksek TDS'ye sahip matriksin plazmaya iletilmeden önce sprej odası ile torch arasındaki T bağlantısından argon gazı gönderilmesi ile taşıyıcı gaz akışının azalması sonucu aerosol oluşumu azalmaktadır.

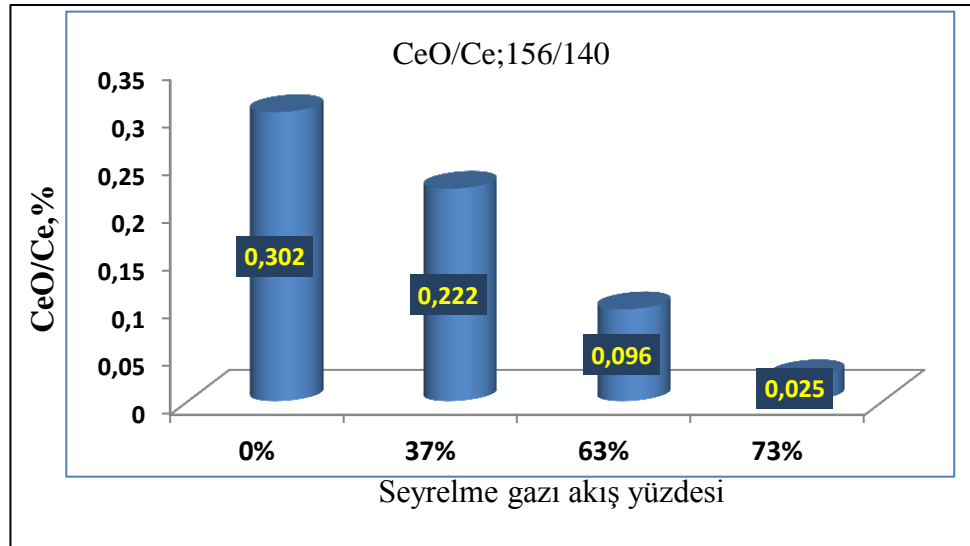
Literatürde tuz örneklerindeki metallerin CRC-ICP-MS ile doğrudan analizine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez kapsamında tuz örneklerindeki eser ve ultra eser düzeydeki elementlerin seviyelerini belirlemek için CRC-ICP-MS cihazı ile aerosol seyrelme metodunun uygulanması sonucu hızlı ve kolay bir analiz yöntemi geliştirilmiştir.

Bu kapsamda % 2'lik yüksek saflıkta nitrik asit çözeltisi kullanılarak % 0.5'lik model tuz çözeltileri hazırlandı. Daha sonrasında seyrelme gazı akış oranı, he akış hızı (ml/min) gibi parametrelerin iyileştirilmesine ve cihazın uygun analiz şartlarına ayarlanmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Metot geliştirme başlığı altında metoda ilişkin çalışmalar verilmiştir (Döker and Uslu 2014).

3.5.1 Uygun aresol seyrelme (Aerosol dilution) oranı

Metot geliştirme başlığı altında aerosol seyrelme yönteminin geleneksel seyrelme yönteminden üstünlükleri ifade edilmiştir.

Aerosol seyrelme yönteminde argon ile seyrelme sonucunda plazmaya iletilen örnek miktarı azaltılmış ve bu sayede analit iyonları az iyon baskısı ile karşılaşmıştır. ICP-MS cihazının performansını ve ölçümün sağlamlığını tanımlamak için kullanılan parametrelerden bir tanesi de 156/140 ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^{+140}\text{Ce}^{+}$) sinyal oranıdır. Model tuz çözeltileri için Çizelge 3.2'deki aerosol seyrelme koşullarının uygulanması ile seryum oksit oranı % 0.096 oranında düşük seviyelerde elde edildi. CeO/Ce oranının düşük yüzdede olması analitin plazmada etkin iyonlaştığını göstermektedir. Seyrelme gazı akış oranı 0.68 ml/min olarak tespit edilmiştir. Daha yüksek akışlarda ise örneğin aşırı seyrelmesi sonucu analitin tespiti zorlaşmaktadır. Şekil 3.1'de geleneksel yöntem, aerosol seyrelme yöntemi ve farklı seyrelme oranlarına karşılık seryum oksit yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Geleneksel seyrelme yönteminde seyrelme gazı kullanılmamış ve seryum oksit oranı % 0.302 tespit edilmiştir. Çizelge 3.2'de aerosol seyrelme ve geleneksel seyrelme yöntemlerindeki CRC-ICP-MS cihazı çalışma parametreleri verilmiştir. Çalışmalarda uygulanan geleneksel seyrelme yöntemi ise % 2'lik yüksek saflıkta nitrik asit çözeltisi kullanılarak hazırlanan % 0.5'lik model tuz çözeltilerinin ddH₂O ile on kat seyreltilmesidir (Döker and Uslu 2014).



Şekil 3.1 Seryum oksit yüzdesine bağlı olarak seyrelme gazı akış yüzdesinin tespiti

3.5.2 ICP-MS’de girişim yapacak iyonların etkisi

Yüksek NaCl matrisinde analitlerin belirlenmesini engelleyen çok atomlu girişimler (en çok bildirilen) Çizelge 3.3’te özetlenmiştir. Koyu renkle ifade edilenler tuz matrisinden kaynaklı çok atomlu girişimlerdir (Döker and Uslu 2014).

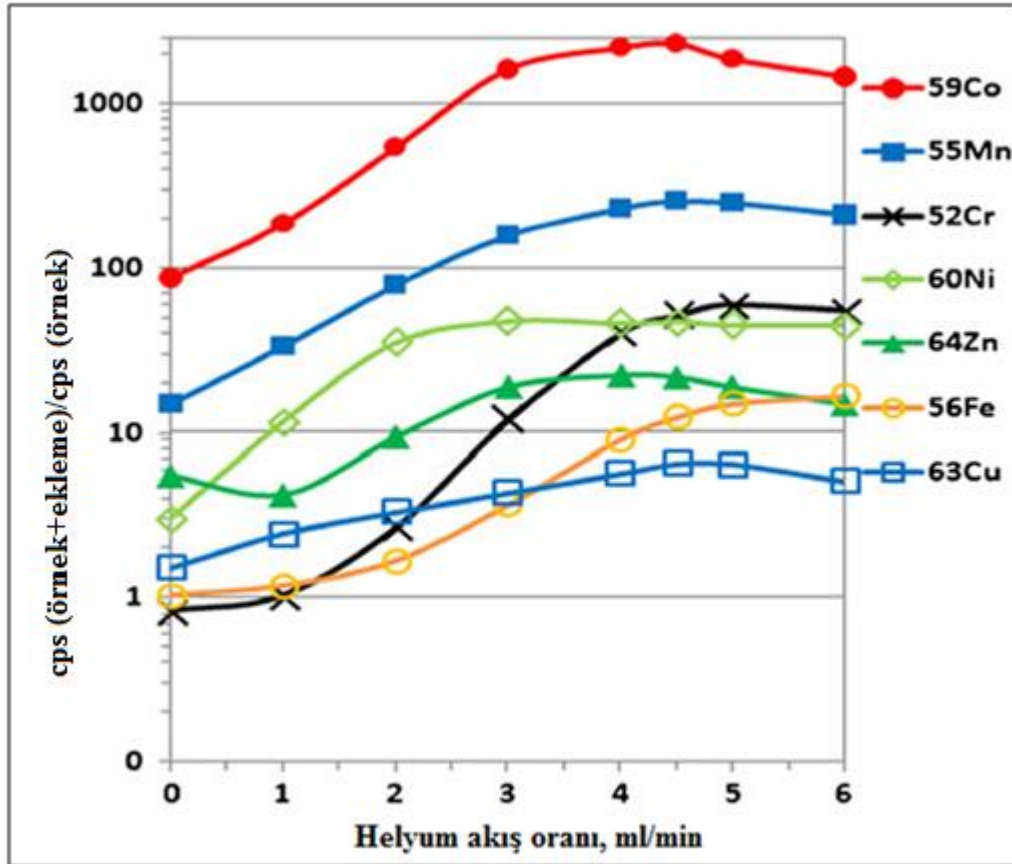
Çizelge 3.3 ICP-MS ile belirtilen elementlerin tespitinde girişim yapan çok atomlu türler

İzotop	Girişim yapan türler
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁴ NH, ³⁸ Ar ¹⁴ N, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁴ S ¹⁸ O
⁵⁵ Mn	⁴⁰ Ar ¹⁴ NH, ⁴⁰ Ar ¹⁵ N, ³⁹ K ¹⁶ O, ²³ Na ³² S, ³⁷ Cl ¹⁸ O, ³⁷ Cl ¹⁶ O ² H, ²³ Na ³¹ PH
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³³ S
⁵⁹ Co	²³ Na ³⁵ ClH, ³⁶ Ar ²³ Na, ²⁴ Mg ³⁵ Cl, ⁴³ Ca ¹⁶ O, ⁴² Ca ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ar ¹⁸ OH
⁶⁰ Ni	²³ Na ³⁷ Cl, ²⁵ Mg ³⁵ Cl, ⁴⁴ Ca ¹⁶ O
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ⁴⁰ Ca ²³ Na, ²³ Na ²³ Na ¹⁶ OH, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl, ¹² C ¹⁴ N ³⁷ Cl, ³¹ P ³² S, ³¹ P ¹⁶ O ₂
⁶⁶ Zn	⁴⁰ Ar ²⁶ Mg, ³⁴ S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³⁴ S, ³³ S ₂ , ⁴⁸ Ca ¹⁸ O

3.5.3 Uygun helyum akış oranı

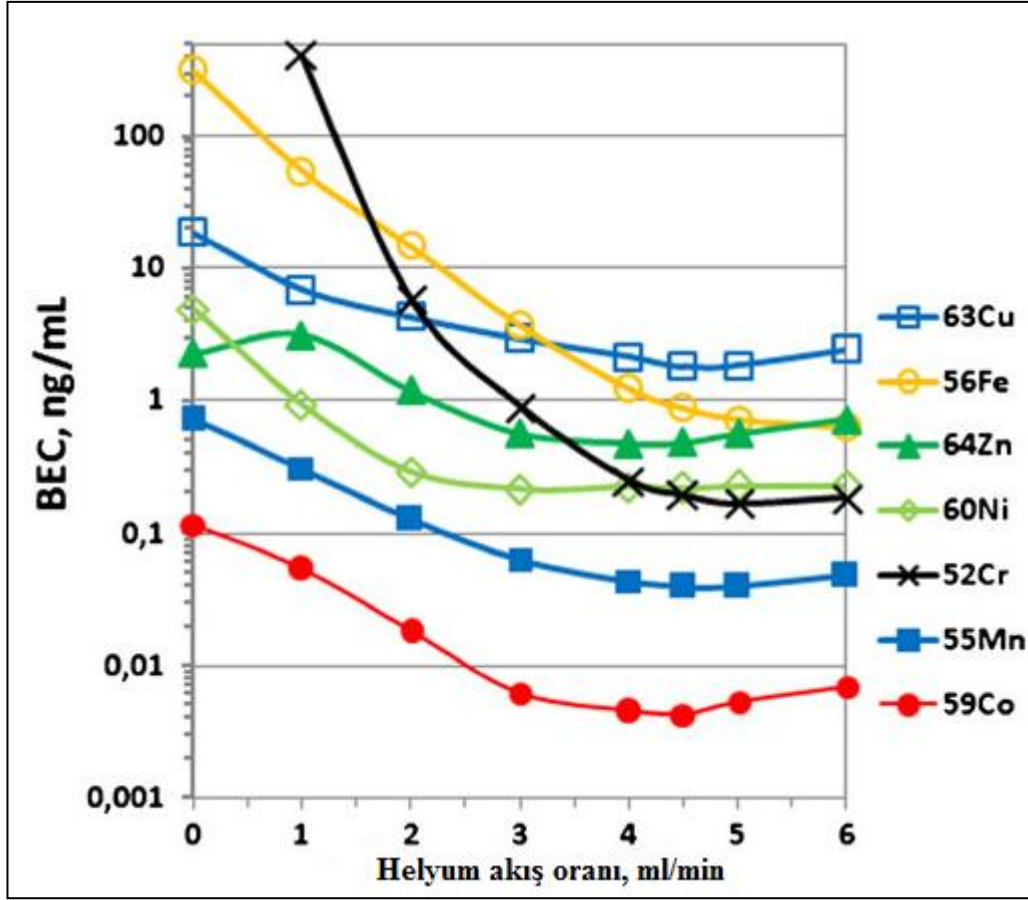
Şekil 3.2’de çok atomlu girişimlerin giderilmesinde helyum akış oranlarının etkisi görülmektedir. Y ekseninde; analit ilavesi yapılmış model tuz çözeltisinin, analit ilavesi yapılmamış model tuz çözeltisinin cps oranı verilmiştir. X ekseninde ise helyum akış oranı ml/min olarak ifade edilmiştir. Artan helyum akış oranına karşın cps oranları da artmaktadır. Böyle bir artışın ardındaki gerçek aynı nominal kütledeki çok atomlu türlerden çok daha düşük analitin, iyon sayımlarının azalması ile ifade edilmektedir. Şekil 3.2’de verilen elementlere ait helyum akış oranına karşın cps oranları grafiğinde plato değerine, belirtilen tüm elementler için optimum 4.7 ml/min helyum akış oranında ulaşılmıştır. Daha yüksek helyum akış oranlarında ise cps oranları azalmaktadır. Bunun nedeni girişimlerin olmamasına karşın ortamda aşırı miktarda helyum atomları ile analit iyonlarının çarpışma olasılığının yüksek olmasıdır. Normalde BEC değerleri bulaşma olmamış örnek içerisindeki analitin gerçek derişimi vermektedir.

Çok atomlu girişimlerin etkili bir şekilde uzaklaştırılması, seçilen elementler için BEC değerlerindeki azalma ile kanıtlanmıştır. Şekil 3.3'te analitlerin BEC değerleri model tuz örneğindeki gerçek seviyeleri helyum akış oranının 4.7 ml/min düzeyinde iken yatay hale geldiği tespit edilmiştir (Döker and Uslu 2014).



Şekil 3.2 Çok atomlu girişimlerin giderilmesinde helyum akış oranı etkisi

Not: Çizelge 3.2'deki aerosol seyrelme metoduna ilişkin ICP-MS çalışma parametreleri ayarlanarak bu etki tespit edilmiştir

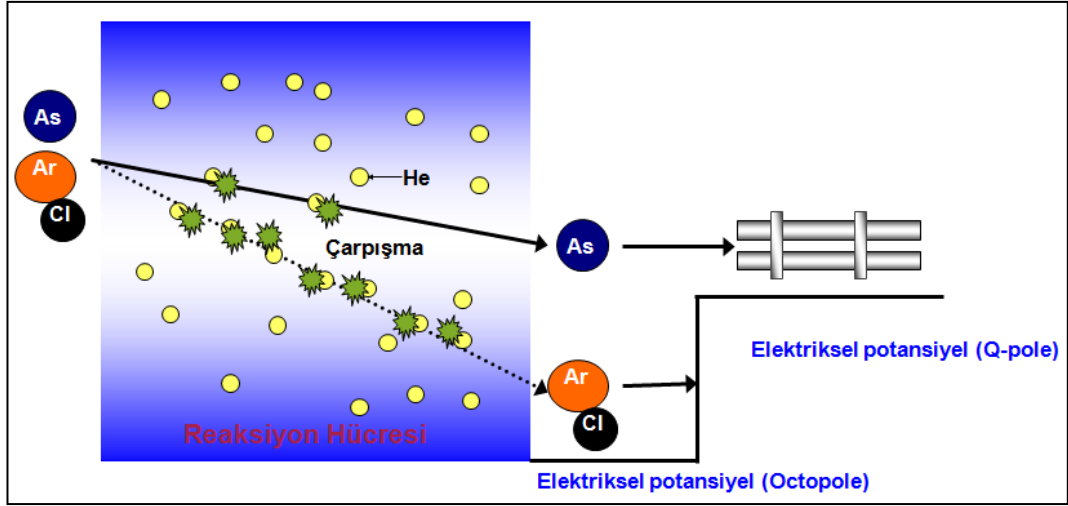


Şekil 3.3 Elementlerin BEC değerlerine helyum akış oranı etkisi

Not: Çizelge 3.2'deki aerosol seyrelme metoduna ilişkin ICP-MS çalışma parametreleri ayarlanarak bu etki tespit edilmiştir

3.5.4 Uygun kinetik enerji ayırımı (Kinetic energy discrimination)

Çok atomlu girişim yapan türler analite oranla daha geniş geçiş alanına ihtiyaç duyarlar. Helyum ile çarpışma olasılıkları yüksek olan çok atomlu girişimlerin kinetik enerjilerinde analite göre önemli ölçüde azalmalar meydana gelir. Enerji kaybeden türler octopole ve quadropole arasındaki +3 voltluk enerji bariyerini aşamaz ve quadropole sadece analitin ulaşması sağlanmaktadır. Şekil 3.4'deki reaksiyon hücresi kısmında kullanılan helyum akış oranı 3.5.3 başlığı altında 4.7 ml/min olarak tespit edilmiş ve bu oranda CRC-KED uygulaması gerçekleştirilmiştir (URL-2).



Şekil 3.4 Çok atomlu girişimlerin uzaklaştırılması için kullanılan CRC-KED sistemi

4. BULGULAR

4.1 Metoda İlişkin Analitik Başarı

Çizelge 3.2’de tanımlanmış aerosol seyrelme metoduna ilişkin parametreler kullanılarak CRC-ICP-MS cihazı analize hazır hale getirilmiş ve model tuz çözeltilerindeki çalışılan elementlerin düşük düzeyde olmasından dolayı tayin sınırının LOQ (10 s) tespiti için standart sapmanın hesaplanması gerekmektedir. Bunun için % 2’lik yüksek saflıkta nitrik asit çözeltisi kullanılarak % 0.5’lik 10 adet model tuz çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu model tuz çözeltilerine herhangi bir analit eklemesi olmamıştır. On adet model tuz çözeltisi Çizelge 3.2’de belirtilen aerosol seyrelme şartlarında CRC-ICP-MS ile art arda tayin edilmiştir. Çizelge 4.1’de metoda ilişkin gözlenebilme sınırları ve tayin sınırları verilmiştir (Döker and Uslu 2014).

Çizelge 4.1 LOD ve LOQ değerleri

Element	LOD (3s) (ng/L)	LOQ (10s) (ng/L)
Cr	12	40
Mn	6	20
Fe	18	60
Co	2	7
Ni	34	113
Cu	68	227
Zn	87	290

Tuz örneklerindeki metallerin (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) CRC-ICP-MS cihazı ile aerosol seyrelme metodu uygulanarak direk tayin edilmiştir. Geliştirilen metodun sertifikalı referans malzemeler ile doğruluğunun kanıtlanmasına yönelik çalışmalarda eser element düzeyinde bir sertifikalı tuz referans malzemenin olmaması büyük bir zorluktur. Bu gibi durumlarda sertifikalı referans malzeme ve tayin edilecek gerçek örnekten bir karışım çözeltisi hazırlanarak yöntemin doğruluğu kontrol edilmektedir.

Bu zorluğu giderilmesine yönelik örnek bir çalışmada; 1 ml'lik sirke örneği ile 1 ml SRM NIST 1643e sertifikalı su referans malzemesi karıştırılmış ve 10 ml'ye su ile seyreltikten sonra CRC-ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir (Salazar *et al.* 2011).

Yukarıda ifade edilen işleme göre CWW-TMG atık su ve SEM-2011 su numuneleri % 2'lik yüksek saflıkta nitrik asit çözeltisi kullanılarak hazırlanan % 0.5'lik model tuz çözeltisi ile karıştırılıp iki adet tuz referans malzemesi hazırlanmış ve Çizelge 3.2'de verilen aerosol seyrelme parametreleri uygulanarak CRC-ICP-MS cihazı ile direkt analiz edilmiştir. Bu uygulamaya ilişkin sonuçlar Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir (Döker and Uslu 2014).

Çizelge 4.2 Referans atık su örneği CWW-TMG ve % 0.5'lik NaCl çözeltisi karışımındaki elementlerin tespiti

Element	C_{CRM}	$C_{CRM}/100$	C_{tuz}	Hesaplanan ($C_{CRM}/100$)+ C_{tuz}	Bulunan ($C_{CRM}/100$)+ C_{tuz}	% RSD	% RE
Cr	25	0.25	0.21	0.46	0.50	2	9
Mn	1000	10	0.072	10.072	10.19	5	1
Fe	1000	10	2.264	12.264	12.62	7	3
Co	1000	10	0.016	10.016	10.15	1	1
Ni	250	2.5	0.175	2.675	2.65	8	-1
Cu	25	0.25	1.705	1.955	2.579	4	32
Zn	25	0.25	0.493	0.743	0.808	7	9

Not: (C: $\mu\text{g/l}$) (n=4, k=3). Çizelge 4.2'de ifade edilen ($C_{CRM}/100$) sertifikalı referans malzemenin (CWW-TMG) 100 kat seyreltilmesi sonucunda tespit edilen konsantrasyondur. C_{tuz} ifadesi ise % 0.5'lik model tuz çözeltisinin tespit edilen analit derişimi. RE= ((bulunan-hesaplanan) / bulunan) x100 eşitliği ile bulunur.

Çizelge 4.3 Referans su örneği SEM-2011 ve % 0.5'lik NaCl çözeltisi karışımındaki elementlerin tespiti

Element	C_{CRM}	$C_{CRM}/50$	C_{tuz}	Hesaplanan ($C_{CRM}/50$)+ C_{tuz}	Bulunan ($C_{CRM}/50$)+ C_{tuz}	% RSD	% RE
Cr	23.19±2.24	0.464	0.21	0.674	0.689	3	2
Fe	150.2±14.50	3.004	2.26	5.268	7.337	8	39
Ni	20.57±3.08	0.411	0.175	0.586	0.663	7	13
Cu	46.96±5.02	0.939	1.705	2.118	2.07	2	-2
Zn	100.4±13.20	2.008	0.493	2.501	2.304	6	-8

Not: (C: µg/l) tespiti. (n=4, k=3). Çizelge 4.3'te ifade edilen ($C_{CRM}/50$) referans malzemenin (SEM-2011) 50 kat seyreltilmesi sonucunda tespit edilen derişimdir. C_{tuz} ifadesi ise % 0.5'lik model tuz çözeltisinin tespit edilen analit derişimdir

4.2 Model Tuz Örnekleri ve Sofra Tuzu Örneklerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi.

Çizelge 3.2'deki aerosol seyrelme metoduna göre ICP-MS parametreleri ayarlanarak cihaz hazır hale getirildikten sonra sigma-aldrich marka NaCl kullanılarak % 0.5'lik model tuz çözeltileri ve marketlerden toplanan sofr tuzu örneklerinden de % 0.5'lik sofr tuzu çözeltileri hazırlandı. Daha sonrasında model tuz çözeltilerinde ve sofr tuzu çözeltilerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn derişimi bu tez kapsamında geliştirilen metot uygulanarak ICP-MS ile tayin edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Sofra tuzu ve model tuz örnekleri için bağıl standart sapma, ekleme geri kazanım ve elementlerin derişim değerleri

Element	Model tuz örneği				Sofra tuzu örneği			
	C _{NaCl} (µg/L)	RSD	Geri kazanım (0.2 µg/L)	Geri kazanım (1 µg/L)	C _{NaCl} (µg/L)	RSD	Geri kazanım (0.2 µg/L)	Geri kazanım (1 µg/L)
Cr	0.21	4	98±3	99±2	0.047	4	99±2	100±1
Mn	0.072	7	98±2	98±1	0.239	3	97±2	99±1
Fe	2.264	1	97±3	95±3	0.650	1	99±2	96±2
Co	0.016	5	96±3	99±1	0.018	3	96±2	99±1
Ni	0.175	2	101±2	97±2	0.109	2	102±3	99±2
Cu	1.705	2	96±4	97±3	0.213	3	99±3	98±3
Zn	0.493	11	96±3	99±3	1.024	4	99±2	98±1

Not: .(n=4, k=3).

4.3 Geliştirilen Metodun Mevcut Metotlarla Karşılaştırılması

Literatür araştırmalarında bilindiği kadarıyla tuz numunelerinin direkt CRC- ICP-MS ile analizine yönelik bir çalışma bildirilmemiştir. Ancak sirke ve karma gıda gibi gıda maddelerinin CRC-ICP-MS ile analizine yönelik bazı çalışmalar bulunmaktadır. Çizelge 4.5’te tuz örneklerindeki eser elementlerin örnek ön işlem uygulanarak çeşitli enstrümantal teknikler ile belirlenmesine yönelik çalışmalar ve bu tez kapsamındaki çalışma ile karşılaştırılmasına ilişkin analitin LOD değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 Geliştirilen metodun mevcut metotlar ile karşılaştırılması ve analiz edilen eser elementlerin LOD değerleri

Örnek	Örnek hazırlama	Yöntem	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Referans
Sofra tuzu	SPE	FAAS			0.38	0.15		0.36		Soylak and Murat 2012
Sofra tuzu	Birlikte çöktürme	ICP-OES	0.005 a	0.014 a	0.061 a	0.008 a	0.050 a	0.048 a	0.11 a	Kagaya <i>et al.</i> 2009
Sofra tuzu	Birlikte çöktürme	ICP-OES	0.005 b	0.001 b	0.029 b	0.005 b	0.017 b	0.080 b	0.22 b	Kagaya <i>et al.</i> 2006
Sofra tuzu	EC-SPME	ETAAS					3.1			Tamer <i>et al.</i> 2005
Sofra tuzu	Birlikte çöktürme	FAAS		25.3		22.2	24	22		Peker <i>et al.</i> 2007
Sofra tuzu	Biosorption	FAAS		0.55	1.6	1.43	1.33	1.29		Mendil <i>et al.</i> 2008
Sirke	-	CRI-ICP-MS	1.08 d							Salazar <i>et al.</i> 2011
Diyet ek ürün	MW çözünürleştirme	CRC-ICP-MS	0.007	0.15	0.36	0.12	0.074	0.07	0.07	Avula <i>et al.</i> 2011
Sofra tuzu	-	CRC-ICP-MS	0.012	0.006	0.018	0.002	0.034	0.068	0.087	Döker and Uslu 2014

Not: a- $\mu\text{g}/300\text{ ml}$, b- $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, d- BEC $\mu\text{g}/\text{l}$

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tuz örnekleri içerisinde çok düşük seviyelerde bulunan metallerin tespiti için atomik spektrometre ve elektro analitik teknikler gibi modern enstrümantal teknikler kullanılmıştır. Eser ve ultra eser elementlerin belirlenmesinde tuz matrisi bileşenlerinin yaptığı girişim ciddi bir sorun olmuştur. Bu nedenle tuz matrisi içerisinde çok düşük seviyelerde bulunan analitin ayrılması ve zenginleştirilmesi zorunlu hale gelmektedir. Bu kapsamda çeşitli prosedürler tuz örneklerindeki eser elementlerin tespiti için uygulanmıştır. Bunlar; induktif eşleşmiş plazma (ICP) atomik emisyon spektrometrisi ile analitin tespitinden önce indiyum fosfat ve itriyum hidroksit kullanılarak birlikte çöktürme prosedürlerinin uygulanması, FAAS ile analitin tayin edilmesinden önce SPE, birlikte çöktürme, biyosorpsiyon prosedürlerinin uygulanması, arsenik ve antimonun AAS ile tespit edilmesi için hidrür oluşturma tekniğinin uygulanması, gibi prosedürlerdir. Fakat yukarıda ifade edilen prosedürlerde numune hazırlama yöntemlerinin zaman alması ve çok aşamalı olması sonucunda her adımda analit kayıpları ve bulaşma gibi zorluklar ile karşılaşmaktadır (Narin and Soylak 2003, Tamer *et al.* 2005, Kagaya *et al.* 2006, Peker *et al.* 2007, Mendil *et al.* 2008, Okçu *et al.* 2008, Kagaya *et al.* 2009, Aksuner *et al.* 2011, Avula *et al.* 2011, Soylak and Murat 2012).

Bu tez kapsamında sofrata tuzu örneklerinin CRC-ICP-MS ile analizi için yeni bir yöntem belirlenmiştir. Bu metodoloji ultra eser düzeydeki Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn' nin güvenilir bir şekilde belirlenmesi için KED teknolojisi ve aerosol seyrelme yaklaşımının birleştirilmiş kullanımını gerektirmektedir. Bu yöntem sayesinde tuz örneklerinin basit bir şekilde çözme işlemi dışında her hangi bir ek örnek hazırlama basamağına ihtiyaç duyulmamaktadır. Ayrıca hızlı, basit ve çevreci bir yöntemdir. Bu nedenlerden dolayı analitik laboratuvarlarında tuz örneklerinin rutin analizi için bu yöntem uygulanabilmektedir (Döker and Uslu 2014).

KAYNAKLAR

- Aksuner, N., Tirtom, V. N. and Henden, E. 2011. Arsenic and antimony determination in refined and unrefined table salts by means of hydride generation atomic absorption spectrometry–comparison of sample decomposition and determination methods. *Turk J Chem*, 35; 871-880.
- Aras, N.K. and Ataman, O.Y. 2006. Trace element analysis of food and diet. The Royal Society of Chemistry, 362 p., UK.
- Avula, B., Wang, Y-H., Duzgoren-Aydin, N.S. and Khan, I.A. 2011. Inorganic elemental compositions of commercial multivitamin/mineral dietary supplements: Application of collision/reaction cell inductively coupled-mass spectroscopy. *Food Chemistry*, 127; 54-62.
- Dean, R.J. 2005. Practical inductively coupled plasma spectroscopy. Wiley, 208 p., England.
- Döker, S. and Uslu, M. 2014. Aerosol dilution technique for direct determination of ultra-trace levels of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn in edible salt samples by Collision/Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (CRC-ICP-MS). *Food Analytical Methods*, 7; 683-689.
- Ebdon, L., Evans, E.H., Fisher, A.S. and Hill, S.J. 1998. An introduction to analytical atomic spectrometry. Wiley, 193 p., UK.
- Falk, H., Geerling, R., Hattendorf, B., Krenzel-Rothensee, K. and Schmidt, K.P. 1997. Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces in saline solutions. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 359; 352-356.
- Hill, S.J. 2007. Inductively coupled plasma spectrometry and it applications. Wiley-Blackwell, 448 p., UK.
- Kagaya, S., Sagisaka, T., Miwa, S., Morioka, K. and Hasegawa, K. 2006. Coprecipitation technique with hybrid hydroxide system using Ytterbium(III), Gallium(III), and Magnesium(II) for simultaneous concentration of 13 elements in concentrated salt solution prior to their inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. *Bull Chem Soc Japan*, 79:717.
- Kagaya, S., Mizuno, T. and Tohda, K. 2009. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of 27 trace elements in table salts after coprecipitation with indium phosphate. *Talanta*, 79; 512–516.
- Mendil, D., Tuzen, M. and Soylak, M. 2008. A biosorption system for metal ions on *Penicillium italicum*–loaded on sepabeads sp 70 prior to flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 152; 1171–1178.
- Narin, İ. and Soylak, M. 2003. Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration–flame atomic absorption spectrometry combination. *Analytica Chimica Acta*, 493; 205–212.
- Namiesnik, J. 2002. Trace analysis-challenges and problems. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 32(4); 271–300.

- Okçu, F., Ertaş, H. and Ertaş, F.N. 2008. Determination of mercury in table salt samples by on-line medium exchange anodic stripping voltammetry. *Talanta*, 75; 442-446.
- Peker, D.S.K., Turkoglu, O. and Soylak, M. 2007. Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 143; 555–560.
- Prasad, M.N.V. 2008. Trace elements as contaminants and nutrients: Consequences in ecosystems and human health. Wiley-Interscience, 778 p., Canada.
- Prichard, E., MacKay, G.M. and Points, J. 1996. Trace analysis: A structured approach to obtaining reliable results. The Royal Society of Chemistry, 420 p., UK.
- Salazar, F.S., Guerra, M.B.B., Pereira-Filho, E.R. and Nóbrega, J.A. 2011. Performance evaluation of collision–reaction interface and internal standardization in quadrupole ICP-MS measurements. *Talanta*, 86; 241– 247.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., West, M.D. and Crouch, R.S. 2003. Fundamentals of analytical chemistry. Cengage Learning, 1176 p., USA.
- Soylak, M. and Murat, İ. 2012. Determination of Copper, Cobalt, Lead, and Iron in table salt by FAAS after separation using violuric acid and multiwalled carbon nanotubes. *Food Analytical Methods*, 5; 1003-1009.
- Swaine, D.J. 2000. Why trace elements are important. *Fuel Processing Technology*, 65-66; 21-23.
- Tamer, U., Ertaş, N., Udum, Y.A., Şahin, Y., Pekmez, K. and Yildiz, A. 2005. Electrochemically controlled solid-phase microextraction (EC-SPME) based on overoxidized sulfonated polypyrrole. *Talanta* 67; 245–251.
- Thomas, R. 2008. Practical guide to ICP-MS: A tutorial for beginners. CRC press, 376 p., USA.
- URL-1. <http://www.agilent.com/chem/icpms>, Erişim Tarihi: 10.06.2014.
- URL-2. <http://www.agilenticpms.com/primer/ICP-MS%20Primer.pdf>, Erişim Tarihi: 10.06.2014.
- URL-3. <https://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/7700%20final%20slides.pdf>, Erişim Tarihi: 10.06.2014.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Musa USLU
Doğum Tarihi : 12.03.1982
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Bekar
E-Posta : musauslu@gmail.com
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon Nu : 0555 612 98 95
Adres : Barıştepe Mah. Piri Cad. Nur apt. Nu:33/11
Yenimahalle/ANKARA

Eğitim Durumu

Lise : Mehmet Rüştü Uzel Ankara Kimya Teknik Lisesi, 2000
Önlisans : Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksekokulu Kimya Bölümü, 2003
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 2011
Yüksek Lisans : Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2014

Yayınları (SCI ve diğer)

- Döker, S. and Uslu, M. 2014. Aerosol dilution technique for direct determination of ultra-trace levels of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn in edible salt samples by Collision/Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (CRC-ICP-MS). Food Analytical Methods, 7; 683-689.
- Döker, S., Hazar, M., Uslu, M., Okan, İ. and Bosgelmez, İ.İ. 2014. Influence of training frequency on serum concentrations of some essential trace elements and electrolytes in male swimmers. Biological Trace Element Research, 158(1); 15-21.
- Uslu, M., Ulutürk, H., Yartaşı, A. and Döker, S. 2014. A sensitive method for selective determination of vanadium species by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) with spectrophotometric detection. Toxicological & Environmental Chemistry, 95(10); 1638.
- Döker, S., Aydemir, O. and Uslu, M. 2014. Evaluation of digestion procedures for trace element analysis of Cankiri, Turkey honey by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Analytical Letters, DOI:10.1080/00032719.2014.895908.

Ulusal Bildiriler

- Uslu, M. ve Döker, S. 2013. Sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon ve Uv-viz/ spektrofotometri kombinasyonu kullanarak Vanadyum türlemesi. 13. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Burdur.
- Döker, S. ve Uslu, M. 2013. Kan serumu örneklerindeki bazı eser elementlerin ICP-MS İle güvenilir ve hızlı tayini. 13. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Burdur.
- Uslu, M. ve Döker, S. 2012. Kaya tuzu ve sofr tuzu örneklerindeki bazı eser elementlerin ICP-MS İle tayini, 6. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Hatay.
- Uslu, M. ve Döker, S. 2014. HPLC-ICP-MS hibrit tekniği ile balıklardaki Cıva türlerinin hızlı tayini, 3. Eser Analiz Çalıştay, Tokat.
- Uslu, M. ve Döker, S. 2014. Bal örneklerinin ICP-MS ile ultra-eser analizine yönelik alternatif çözünürleştirme metotları, 3. Eser Analiz Çalıştay, Tokat.
- Yılmaz, M., Uslu, M. ve Döker, S. 2014. Çankırı ilinde toplanan sebze örneklerinde selenyum tayini, 3. Eser Analiz Çalıştay, Tokat.