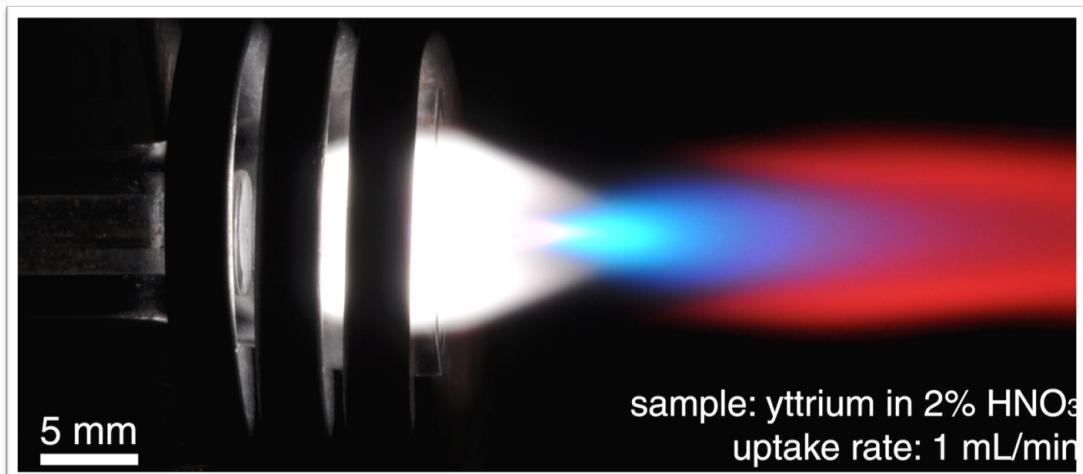


ICP-OES Yöntemi Staj Raporu

Kadir Yıldız

September 14, 2025

github.com/lavrensiyum/MTA-Staj



Contents

1 Giriş ve Teorik Temeller	3
1.1 Elementel Analiz ve ICP-OES'in Yeri	3
1.2 Atomik Emisyon Spektroskopisinin Temelleri	3
1.3 ICP-OES'in Temel Prensipleri	3
2 Atomik Emisyon Spektroskopisi – Teorik Temeller	4
2.1 Termal eksitasyon ve radyatif gevşeme mekanizmaları	4
2.1.1 Termal eksitasyon / Termal Uyarım	4
2.1.2 Radyatif gevşeme	4
2.1.3 Enerji Seviyeleri ve Atomik Geçişler	4
2.1.4 Uyarılma Süreci	4
2.1.5 Gevşeme ve Foton Emisyonu	4
2.2 Temel Spektral Terimler	5
2.2.1 LOD (Limit of Detection - Tespit Limiti)	5
2.2.2 LOQ (Limit of Quantification - Tayin Limiti)	5
2.2.3 RSD (Relative Standard Deviation - Bağlı Standart Sapma)	5
2.2.4 EIE (Easily Ionizable Elements - Kolay İyonlaşan Elementler) Etkisi	5
2.3 Temel fiziksel yasalar ve matematiksel ilişkiler:	6
2.3.1 Beer-Lambert Yasası ve ICP-OES'teki Uygulaması	6
2.3.2 Planck Yasası ve ICP-OES'te Foton Enerjisi	6
2.3.3 Boltzmann Dağılımı	7
3 ICP-OES Cihazının Tanıtımı ve Yapısı	8
3.1 ICP-OES Cihazının Genel Tanıtımı	8
3.2 Kullanılan cihazın marka/modeli ve teknik özeti	9
3.3 Parçalar ve Tamamlamaları	10
3.3.1 Nebulizer	11
3.3.2 Spraychamber	11
3.3.3 Torch	12
3.3.4 Work Coil / RF Coil	13
3.3.5 Snout	14
4 Cihaz Operasyonu ve Periyodik Bakımlar	15
4.1 Açılmış – kapanış prosedürleri	15
4.1.1 Açılmış Prosedürleri ve Numune Analizine Hazır Hale Getirme	15
4.1.2 Kapanış Prosedürleri	16
4.2 Kontrol prosedürleri	17
4.2.1 Kullanıcı Bakım Sayaçları	18
4.3 Rutin Bakım Zaman Çizelgesi	19
5 Numune Hazırlama ve Kalibrasyon	20
5.1 Numune Kabul Süreci	20
5.1.1 Analiz Yöntemleri ve Kodları	20
5.2 Çözme Yöntemleri	20
5.3 Numune Hazırlama Birimi İş Akışı	21
5.4 Jeokimyasal Analizlerde Çözme Yöntemleri	21
5.5 Kalibrasyon Çözeltileri: Seri Hazırlama, İç Standart Kullanımı, Matrix Matching	22
5.5.1 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	22
5.5.2 Dahili Standart (Internal Standard)	22
5.5.3 Matrix Matching (Matris Eşleştirme) ve Önemi	23
5.5.4 Sertifikalı Referans Malzemeler (CRM) ile Validasyon	23
6 Pilot Numune Analizi – Deneysel Çalışma	24
6.1 Analiz konfigürasyonları ve analizi	25
6.1.1 Elementlerin seçimi	25
6.1.2 Conditions/Kosullar	26
6.1.3 Standarts	28
6.1.4 Sequence/Sira	30
6.1.5 Autosampler	31
6.1.6 Analysis/Analiz	32

1 Giriş ve Teorik Temeller

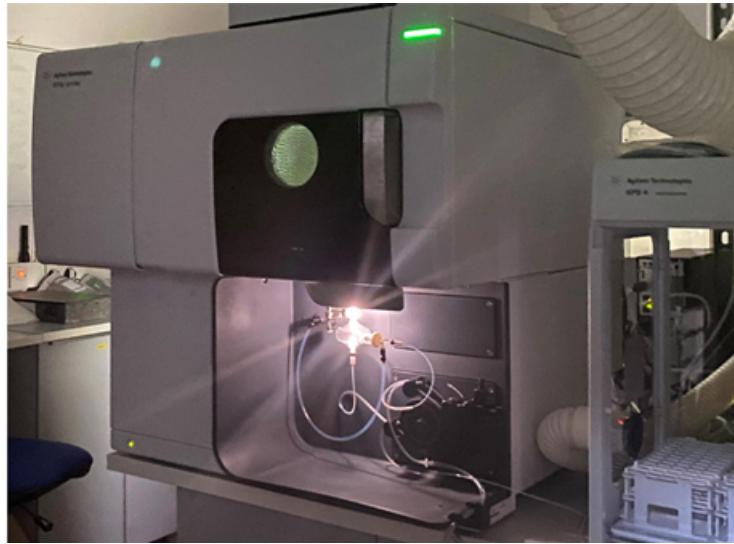


Figure 1: ICP-OES Yöntemiyle çalışan bir cihaz [21]

1.1 Elementel Analiz ve ICP-OES'in Yeri

Elementel analiz, bir maddenin içeriğinde bulunan elementlerin türünü ve miktarını belirlemeye yönelik yapılan kimyasal analizlerin genel adıdır. Bu analizler, çevre, gıda, metalurji, biyoloji ve tip gibi birçok alanda kritik öneme sahiptir. Özellikle iz elementlerin hassas ve doğru bir şekilde tespit edilmesi, modern teknolojinin ve bilimsel araştırmaların vazgeçilmez bir parçası olmuştur. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry), çoklu element analizini hızlı, hassas ve güvenilir bir şekilde gerçekleştirebilmesi sayesinde günümüzde laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. ICP-OES, özellikle düşük tespit limitleri, geniş dinamik aralığı ve matris etkilerine karşı dayanıklılığı ile öne çıkar. Bu nedenle çevresel numunelerden endüstriyel atıklara, biyolojik örneklerden gıda analizlerine kadar geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

1.2 Atomik Emisyon Spektroskopisinin Temelleri

Atomik emisyon spektroskopisi (AES), bir numunedeki atomların yüksek sıcaklıkta uyarılması sonucu yayılan karakteristik ışımaların ölçülmesine dayanan bir analiz yöntemidir. Bu yöntemde, atomlar enerji kazandıklarında daha yüksek enerji seviyelerine çıkarlar ve tekrar temel enerji seviyelerine dönerken belirli dalga boylarında ışık yayarlar. Her elementin yaydığı ışığın dalga boyu ve şiddeti, o elementin kimliğini ve miktarını belirlemeye olanak tanır. AES, özellikle çoklu element analizlerinde, hızlı ve eşzamanlı ölüm yapabilme avantajı ile tercih edilir. ICP-OES ise, AES'in bir uygulaması olarak, plazma kaynağı ile atomları uyarır (ICP) ve optik emisyonlarını hassas bir şekilde ölçer (OES).

1.3 ICP-OES'in Temel Prensipleri

ICP-OES'in temelinde, numunenin bir plazma kaynağı (genellikle argon gazı ile oluşturulan induktif olarak eşleşmiş plazma) enjekte edilmesi yatar. Plazma, yaklaşık 10.000 K sıcaklığı ulaşabilen, iyonize bir gaz ortamıdır. Numune, aerosol haline getirilerek plazmaya verildiğinde, içindeki atomlar ve iyonlar yüksek enerjiyle uyarılır. Bu uyarılmış atomlar ve iyonlar, temel enerji seviyelerine dönerken karakteristik dalga boylarında ışık yayarlar. Cihazın optik sistemi, yayılan bu ışığı toplar ve bir dedektör aracılığıyla ölçer. Her elementin kendine özgü emisyon çizgileri olduğundan, bu çizgilerin şiddeti ve dalga boyu analiz edilerek numunedeki elementlerin türü ve miktarı belirlenir.

2 Atomik Emisyon Spektroskopisi – Teorik Temeller

2.1 Termal eksitasyon ve radyatif gevşeme mekanizmaları

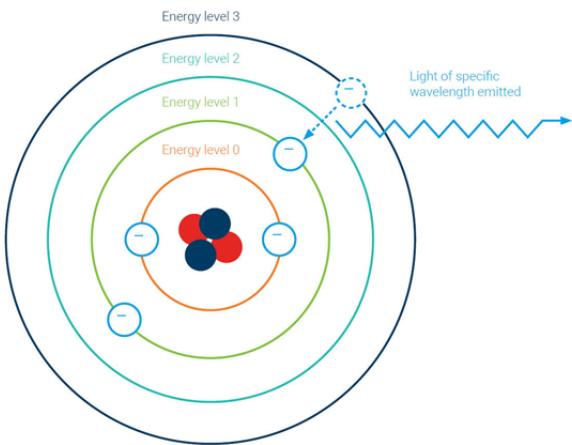


Figure 2: Atomik emisyon spektroskopisinde enerji seviyesi geçişleri ve foton emisyonu [3]

2.1.1 Termal eksitasyon / Termal Uyarım

ICP-OES'de termal eksitasyon, atomların yüksek sıcaklıktaki plazma ortamında enerji alarak elektronlarını daha yüksek enerji seviyelerine çıkarması sürecidir. Plazma, argon gazının ionize edilmesiyle oluşturulur ve 10.000 K sıcaklıklara ulaşır. Bu yüksek sıcaklık, atomların elektronlarını uyararak analiz için gerekli enerji seviyelerine geçişini sağlar. [3]

2.1.2 Radyatif gevşeme

Uyarılmış atomların, kararlı hale dönerken fazla enerjilerini elektromanyetik radyasyon (foton) olarak yaymasıdır. Bu yayılan ışık, elementin karakteristik spektrumunu oluşturur. Bu olaya radyatif gevşeme denir.

2.1.3 Enerji Seviyeleri ve Atomik Geçişler

Atomlar, elektronlarının bulunabileceği belirli enerji seviyelerine sahiptir. Bu enerji seviyeleri kuantize olup, elektronlar yalnızca bu belirli seviyelerde bulunabilirler. En düşük enerji seviyesi temel hal (ground state) olarak adlandırılırken, daha yüksek enerji seviyeleri uyarılmış haller (excited states) olarak tanımlanır. ICP-OES yöntemi analizlerinde, plazma ortamındaki yüksek termal enerji sayesinde atomların elektronları bu enerji seviyeleri arasında geçiş yaparlar.

Kuantum mekaniği kurallarına göre, elektronların enerji seviyeleri arasındaki geçişler belirli seçim kurallarına tabidir. Bu kurallar, hangi geçişlerin izinli (allowed) ve hangilerinin yasaklı (forbidden) olduğunu belirler. Yasaklı geçişler, kuantum sayılarındaki değişimlerin belirli koşulları sağlamadığı durumlar olup, bu geçişler çok düşük olasılıkla gerçekleşir veya hiç gerçekleşmez. Buna karşın izinli geçişler, yüksek olasılıkla gerçekleşir ve güçlü spektral çizgiler oluşturur. ICP-OES spektrumlarda gözlenen ana emisyon çizgileri genellikle izinli geçişlerden kaynaklanır, ancak bazı durumlarda yasaklı geçişlerden kaynaklanan zayıf çizgiler de gözlenebilir.

2.1.4 Uyarılma Süreci

ICP-OES'de plazmadaki yüksek sıcaklık (10.000 K), atomları uyarmak için gerekli enerjiyi sağlar. Bu sıcaklık değerleri, çoğu elementin uyarılması için yeterli termal enerjiyi içerir. Termal enerji etkisiyle atomların elektronları, temel halden daha yüksek enerji seviyelerine (uyarılmış haller) geçiş yaparlar. Bu süreç, atomların kararsız hale gelmesine neden olur ve elektronlar mümkün olan en kısa sürede temel hale dönme eğilimi gösterirler.

2.1.5 Gevşeme ve Foton Emisyonu

Uyarılmış elektronlar, kararlı temel hale dönmek için fazla enerjilerini foton şeklinde yayarlar. Bu radyatif gevşeme sürecinde yayılan fotonun enerjisi, elektronun bulunduğu uyarılmış seviye ile döndüğü alt seviye arasındaki enerji farkına eşittir. Her elementin kendine özgü enerji seviye yapısı olduğundan, yayılan fotonların dalga boyları da elemente özgüdür. Bu karakteristik dalga boyları, elementlerin tanımlanmasında temel parametreler olarak kullanılır ve ICP-OES'in analitik gücünün kaynağını oluşturur. [3]

2.2 Temel Spektral Terimler

ICP-OES analizlerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği ve kalitesi, çeşitli spektral parametreler ile değerlendirilir. Bu parametreler cihazın performansını ve analiz sonuçlarının doğruluğunu belirlemekte kritik rol oynar. Analitik kimyada yaygın olarak kullanılan bu terimler, laboratuvar kalite kontrol süreçlerinin temelini oluşturur ve akreditasyon standartlarının karşılanmasında önemli rol oynar.

2.2.1 LOD (Limit of Detection - Tespit Limiti)

LOD, bir analitik yöntemle güvenilir bir şekilde tespit edilebilen en düşük analit konsantrasyonudur. ICP-OES'de LOD değeri, genellikle blank çözeltimin standart sapmasının 3 katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplanır. Bu değer, elementin varlığının tespit edilebileceği minimum konsantrasyonu gösterir ancak kesin bir nicel sonuç vermez.

ICP-OES analizlerinde LOD değerinin belirlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır:

- **Blank Standart Sapması/Eğim Yöntemi (Standard Deviation of Blank/Slope Method):** En yaygın kullanılan yaklaşım olup, LOD değeri blank ölçümelerinin standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplanır ($LOD = 3\sigma_{\text{blank}} / \text{Eğim (Slope)}$) [26]. Bu yöntem, çoklu validasyon çalışmalarında referans alınmış olup rutin ICP-OES analizleri için güvenilir kabul edilmektedir.
- **Ön Konsantrasyon Teknikleri (Preconcentration Techniques):** Sulu bifazik ekstraksiyon (aqueous biphasic extraction) [35], matris uçuculaştırma (matrix volatilization) [20] ve dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (dispersive liquid–liquid microextraction)(DLLME) [28] gibi yöntemler, ölçümden önce analitleri konsantre ederek LOD'leri önemli ölçüde düşürebilir

2.2.2 LOQ (Limit of Quantification - Tayin Limiti)

LOQ, bir elementin güvenilir bir şekilde nicel olarak tayin edilebileceği en düşük konsantrasyondur. Genellikle blank (boş) ölçümelerin standart sapmasının 6 ila 10 katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplanır. Uyumlaştırılmış yaklaşımlarda ise LOQ, yaklaşık olarak LOD'un 3,3 katı olarak alınır.[18]

2.2.3 RSD (Relative Standard Deviation - Bağıl Standart Sapma)

RSD, tekrarlanabilirlik ve kesinliğin bir ölçüsüdür. Yüzde olarak ifade edilen bu değer, standart sapmanın ortalamaya bölünüp 100 ile çarpılmasıyla elde edilir. ICP-OES analizlerinde RSD değerinin %5'in altında olması, analizin tekrarlanabilir ve güvenilir olduğunu gösterir. Ancak, tespit limitlerine yakın konsantrasyonlarda (örneğin Se için 5 µg/L civarında) RSD değerleri önemli ölçüde artabilir ve analiz güvenilirliği azalabilir. Bu durumda, elementlerin tespit limitlerinin çok üzerindeki konsantrasyonlarda çalışılması önerilir. Örneğin, Se analizi için minimum 10 µg/L seviyesinde çalışılması, daha düşük RSD değerleri ve dolayısıyla daha güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar. Tespit limitinin altındaki konsantrasyonlarda nicel analiz gerektiğinde ICP-MS yada ICP-QQQ gibi daha hassas tekniklerin tercih edilmesi uygun olacaktır. Yüksek RSD değerleri, sistematik hatalar, cihaz performans sorunları veya tespit limitine yakın konsantrasyonlarda çalışmasına işaret edebilir.[10]

2.2.4 EIE (Easily Ionizable Elements - Kolay İyonlaşan Elementler) Etkisi

EIE etkisi, kolay iyonlaşan elementlerin (Na, K, Ca gibi) plazmada diğer elementlerin iyonlaşma derecesini etkilemesi olayıdır. Bu elementler plazmada kolayca elektron vererek plazmanın elektron yoğunluğunu artırır, bu da diğer elementlerin iyonlaşma derecesini değiştirir ve spektral girişimlere neden olabilir. EIE etkisini minimize etmek için iyonizasyon tamponu eklenebilir. Genellikle sezyum, iyonizasyon tamponu olarak kullanılır ve plazmadaki dengeyi stabilize edecek şekilde fazlaca eklenebilir.[32]

Sıcak plazma koşulları, özellikle düşük kütleli analitlerin (örneğin K, Ca) argon kaynaklı girişimlerden arındırılmasında etkili olmakla birlikte, plazma sıcaklığının ve enerjisinin düşmesi nedeniyle EIE etkisine karşı daha duyarlı hale gelir. Bu tür zayıflatılmış plazmalarda, numunedeki yüksek konsantrasyondaki kolay iyonlaşan elementler, plazmanın elektron dengesini kolayca bozarak diğer elementlerin iyonizasyonunu baskılatabilir. Bu durum, özellikle yüksek matrisli numunelerde sinyal kararsızlığına ve analitik hatalara neden olabilir. Bu nedenle, sıcak plazma uygulamalarında EIE içeriği yüksek numunelerin önceden seyreltilmesi veya plazma dengesini korumak amacıyla sezyum gibi iyonizasyon tamponlarının eklenmesi büyük önem taşır. [34]

2.3 Temel fiziksnel yasalar ve matematisel ilişkiler:

ICP-OES teknolojisinin temelinde, atomik emisyon spektroskopisinin fiziksnel prensiplerini açıklayan çeşitli temel yasalar bulunmaktadır. Bu yasalar, cihazın çalışma prensibini anlamak başta olmak üzere, analitik performansını değerlendirmede de yardımcı olabilir.

2.3.1 Beer-Lambert Yasası ve ICP-OES'teki Uygulaması

Lambert ve Beer yasaları, elektromanyetik ışının (genellikle görünür veya UV ışığı) bir soğurucu ortamdan geçen şiddetindeki azalmayı açıklar. Bu yasalar, ışık şiddetinin azalmasını hem ışığın kat ettiği yol uzunluğu hem de ortamda bulunan soğurucu türün derişimi ile ilişkilendirir. Kombine halde Beer-Lambert yasası şu şekilde ifade edilir [31]:

$$A = -\log_{10} \frac{P}{P_0} = a \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Burada A absorbans, P geçen ışığın gücü, P_0 başlangıçtaki ışık gücü, a absorptivite katsayısı, b yol uzunluğu ve c soğurucu maddenin derişimidir.

ICP-OES'de ise doğrudan absorbans ölçülmez. Bunun yerine plazmada uyarılan atomlardan yayılan ışığın *emisyon şiddeti* (I) ölçülür. Deneyel olarak, belirli bir dinamik aralıktı bu şiddetin analit derişimi (C) ile yaklaşık doğrusal olduğu bulunmuştur. Bu ilişki genellikle kalibrasyon eğrisi olarak şu şekilde ifade edilir:

$$I = a \cdot C + b \quad (2)$$

Burada a , kalibrasyon doğrusunun eğimi (cihaz ve analiz koşullarına bağlı hassasiyet), b ise y-ekseni kesimidir (arka plan sinyali). Bu ifade, cihazın sinyalini analit derişimine dönüştürmek için kullanılır. Ancak bu ilişkinin tamamen matematisel bir model olduğunu ve ICP tabanlı tekniklerde matriks etkileri, spektral örtüşmeler ve diğer girişimlerin sonucu hataların oluşabileceğini unutmamak gereklidir. Bu nedenle, kalibrasyon sonuçları dikkatle değerlendirilmelidir.

2.3.2 Planck Yasası ve ICP-OES'te Foton Enerjisi

ICP-OES yöntemi cihazında, yüksek sıcaklıkta uyarılan atom ve iyonlar, daha düşük enerji seviyelerine geçerken karakteristik dalga boylarında elektromanyetik radyasyon (ışık) yayarlar. Bu sürecin fiziksnel temelini oluşturan Planck Yasası, bir fotonun taşıdığı enerjinin frekansıyla doğru orantılı olduğunu belirtir: [30]

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Burada:

- E : Fotonun enerjisi (J)
- h : Planck sabiti, $6,62607015 \times 10^{-34}$ J·s
- ν : Frekans (Hz)
- c : Boşluktaki ışık hızı, $2,99792458 \times 10^8$ m/s
- λ : Dalga boyu (m)

ICP-OES'de her element, enerji seviyeleri arasındaki sabit farktan dolayı yalnızca kendine özgü dalga boylarında ışırma yapar. Bu durum, cihazın elemente özgü tayinini mümkün kılar. [3]

Planck Yasası aynı zamanda, gözlemlenen dalga boyundan foton enerjisinin hesaplanması ve dolayısıyla elementin atomik enerji seviyeleri hakkında bilgi edinilmesine olanak tanır.

2.3.3 Boltzmann Dağılımı

Boltzmann dağılımı, sistemin belirli bir durumunun olasılığını, o durumun enerjisi ve dağılımin uygulandığı sistemin sıcaklığına bağlı olarak veren bir olasılık dağılımidir. Şu şekilde ifade edilir: [30]

$$p_i = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_{j=1}^M \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)} \quad (4)$$

Burada:

- $\exp()$: Üstel fonksiyondur
- p_i : i durumunun olasılığıdır
- ε_i : i durumunun enerjisidir
- k : Boltzmann sabitidir
- T : Sistemin mutlak sıcaklığıdır
- M : İlgili sistem için erişilebilir olan tüm durumların sayısıdır
- Q : Kanonik bölme (canonical partition) fonksiyonu olan normalizasyon paydasıdır (normalization denominator)

ICP-OES'te ölçülen ışık şiddeti, bu enerji seviyelerinde bulunan atomların sayısıyla doğru orantılıdır. Bu nedenle Boltzmann dağılımı, ICP-OES'te gözlenen çizgi yoğunluklarının anlaşılması ve kantitatif analizin yapılması için kullanılır.

Sıcaklık arttıkça, üst enerji seviyelerindeki atomların oranı Boltzmann dağılımına göre üstel olarak artar. Bu da ICP-OES'te daha yüksek ışık şiddetleri ve güclü emisyon çizgileri anlamına gelir. Düşük sıcaklıklarda ise atomların çoğu temel durumda kalır. Bu nedenle duyarlılık azalır.

3 ICP-OES Cihazının Tanıtımı ve Yapısı

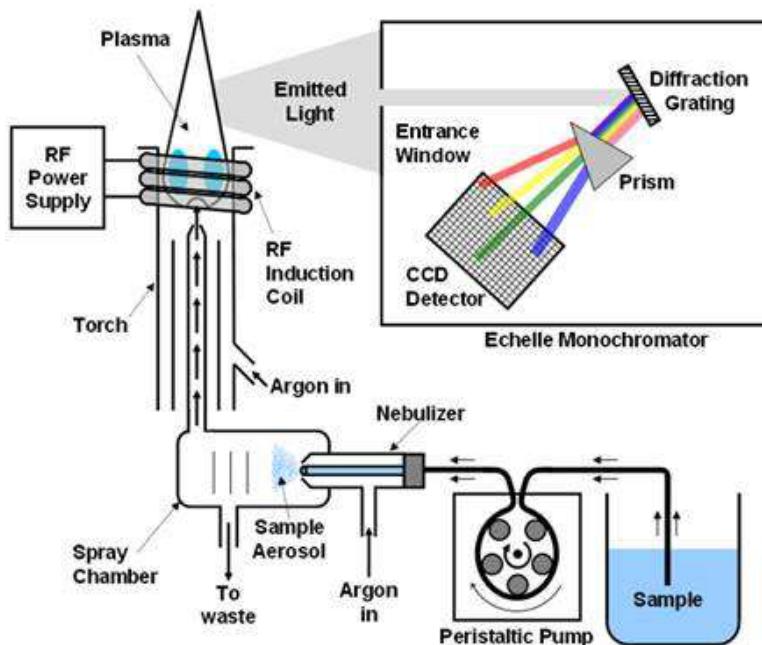


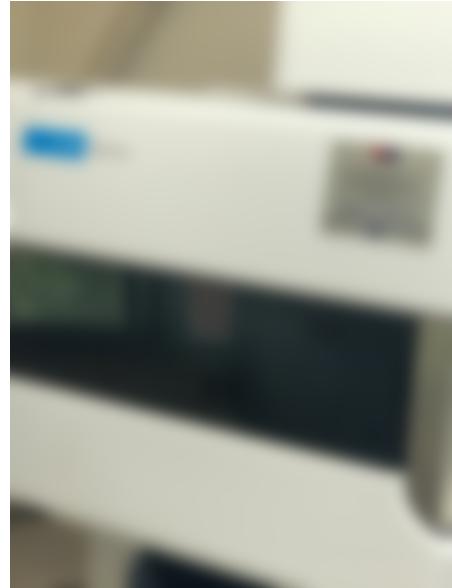
Figure 3: Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-AES) [29]

3.1 ICP-OES Cihazının Genel Tanıtımı

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry), elementlerin nitel ve nicel analizini gerçekleştirmek için kullanılan, yüksek sıcaklıklı argon plazması ile çalışan bir spektroskopi cihazıdır. Bu cihaz, çoklu element analizini hızlı, hassas ve güvenilir bir şekilde yapabilmesiyle öne çıkar. ICP-OES, çevre, gıda, metal, biyolojik ve endüstriyel numunelerde iz elementlerin tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin temel avantajları arasında düşük tespit limitleri, geniş dinamik aralık ve matris etkilerine karşı dayanıklılık yer almaktadır.



(a) Agilent 5900 ICP-OES



(b) Agilent 5800 ICP-OES

Figure 4: Agilent ICP-OES sistemlerine ait iki farklı görsel.

3.2 Kullanılan cihazın marka/modeli ve teknik özetı

Bu çalışmada örnek olarak Agilent 5900 ICP-OES sistemi ele alınmıştır. Agilent 5900 ICP-OES, yüksek verimlilik ve hassasiyet sunan gelişmiş bir sistemdir.

- **Synchronous Vertical Dual View (SVDV) teknolojisi:** Plazmanın hem aksiyel hem de radyal görüntüsü tek bir okumada alınabilir; bu da daha hızlı ve düşük maliyetli analiz imkânı sunar. [4]
 - **Aksiyel görüntü:** Plazmanın üst kısmından bakış, düşük konsantrasyonlardaki elementler için yüksek duyarlılık sağlar çünkü ışık yolu daha uzundur ve daha fazla foton toplanır. Ancak matris etkilerine daha duyarlıdır. Axiel Pre-optics Cone bulunur.
 - **Radyal görüntü:** Plazmanın yan tarafından bakış, yüksek konsantrasyonlardaki elementler için idealdir ve matris etkilerine karşı daha dayanıklıdır, ancak duyarlılığı aksiyel görüntüye göre daha düşüktür. Snout parçası bulunur.
 - **SVDV avantajı:** Her iki görüntü de aynı anda alınabilir, böylece geniş konsantrasyon aralığında optimum performans elde edilir ve farklı element konsantrasyonları için en uygun ölçüm modu otomatik olarak seçilebilir.
- **Advanced Valve System (AVS):** Analiz süresini kısaltırken argon gazı tüketimini önemli ölçüde azaltır ve yüksek analitik hassasiyet sağlar. [4]
- **IntelliQuant akıllı yazılımı:** Tüm dalga boyu aralığından veri toplayarak örnekler hakkında daha fazla bilgi edinilmesini, spektral girişimlerin tespitini ve doğru sonuçlar için öneriler sunulmasını sağlar. [4]
- **Early Maintenance Feedback (EMF) sistemi:** Cihaz sağlığını izleyen 100'den fazla sensör ile bakım ihtiyacını önceden bildirir, böylece arıza ve gereksiz servis maliyetleri azaltılır. [4]
- **Neb Alert özelliği:** Nebulizerin sızıntı veya temizlik ihtiyacını sürekli izler ve kullanıcayı uyarır. [4]
- **Akıllı araçlar:** Fitted Background Correction (FBC), Fast Automated Curve-fitting Technique (FACT), Inter Element Correction (IEC), IntelliQuant ve Intelligent Rinse gibi akıllı araçlar, metot geliştirme ve sorun giderme süreçlerini otomatikleştirir. [4]
- **ICP Expert Pro yazılımı:** Cihazla birlikte gelen yazılım, canlı veri aktarımı, otomatik seyreltici entegrasyonu ve gelişmiş analiz fonksiyonları sunar [4].

3.3 Parçalar ve Tanımlamaları

Nebulizer



Spraychamber



Sample Cone



Torch



Work Coil



Snout



Figure 5: ICP-OES Temel Parçalar
[14]

3.3.1 Nebulizer

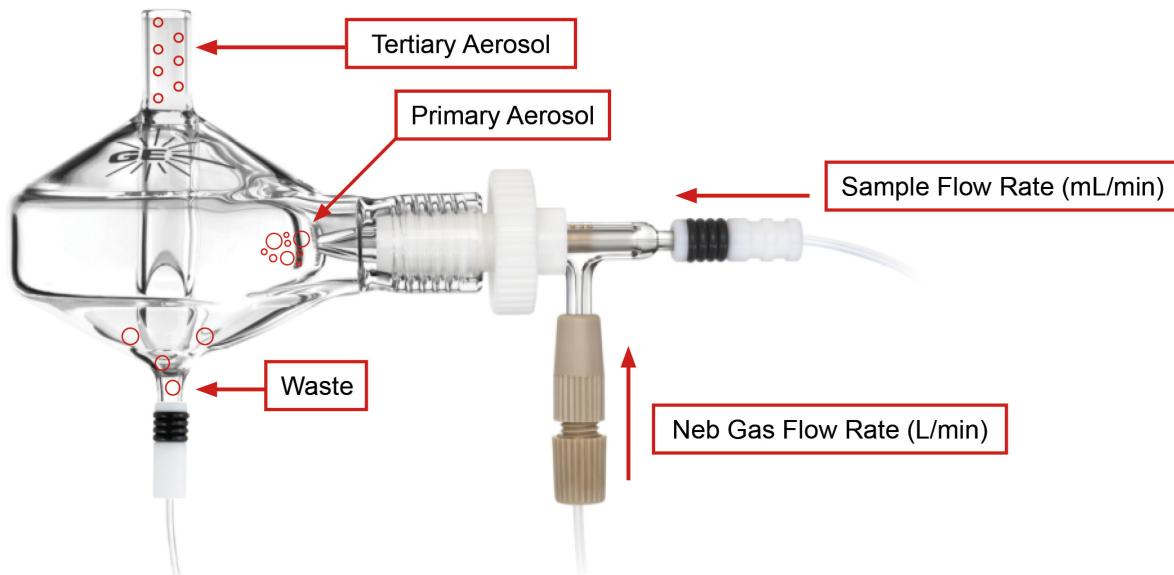


Figure 6: Soldan sağa, Spraychamber ve Nebulizer
[23]

Diger ismiyle "atomizer", numunenin ilk kez aerosole dönüştürüldüğü yerdir. Daha sonra Spraychamber'a iletir.

- Sıvı numuneyi ince aerosol haline getirir: Yüksek hızlı argon gazi, nebulizer içindeki numune örneğini parçalayarak ortalama damlacık boyutu $<10 \mu\text{m}$ [33] olan homojen bir aerosol oluşturur; böylece plazmaya taşınan parçacık sayısı artar ve duyarlılık yükselsir. [6]

3.3.2 Spraychamber

Diger ismiyle "püskürme odası", numune aerosolünün yalnızca ince damlacıklar halinde (bir kısmını) plazmaya taşınmasını sağlar.

Nebulizer ile Spraychamber arasındaki fark, Nebulizer'in ilk aerosoli üretirken Spraychamber'in ise bu aerosoli "ince damlacık filtresi" gibi işleyip plazmaya yalnızca uygun boyuttaki parçacıkları iletmesidir.

- Agilent ICP-OES sistemleri standart olarak inert nebülizör adaptörlü borosilikat cam siklonik çift geçişli püskürme haznesi (bazen pyrex hazne olarak da adlandırılır) kullanır.[8]
- $<10 \mu\text{m}$ den büyük parçacıkları atık olarak atar, daha küçük boyuttaki aerosollerleri plazmaya yollar.[22]
- Aerosolün kalitesi ile makinenin sonuçları arasında doğru orantı vardır.[22]

3.3.3 Torch

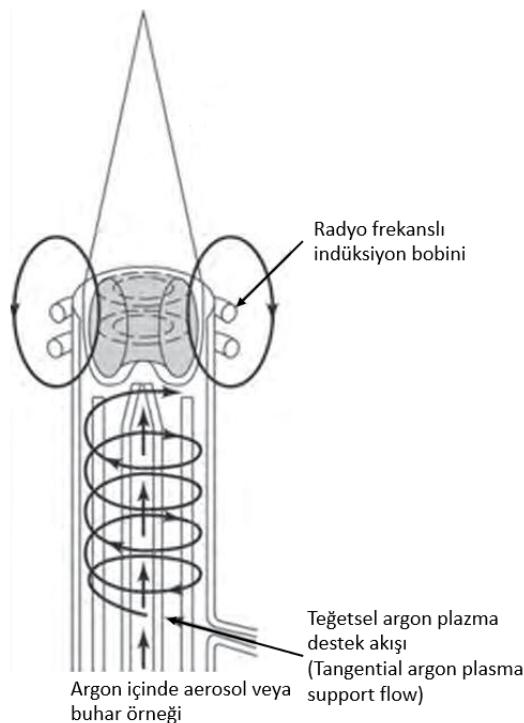


Figure 7: İndüktif olarak eşleşmiş plazma, (ICP), torcunun şematik diyagramı. [27]

Bir ICP-OES torcu, üç eş merkezli kuvars tüpten oluşur. Plazma, torcun etrafına sarılmış bir bobinden geçen radyo frekansı (RF) enerjisiyle induktif olarak üretilir. Dış ve ara tüpler arasından teğetsel olarak verilen argon gazi, plazmanın şeklini korur ve torcun soğutulmasını sağlar. Merkezdeki enjektör tübünden geçen argon ise, numune aerosolünü plazmaya taşır. Bu bölgede numunenin atomlaşması ve uyarılması gerçekleşir. Ayrıca, enjektör ile ara tüp arasından verilen ek bir argon akışı, plazmayı yukarı kaldırarak enjektörün ucunda birikinti olmasını öner.[5]

Geleneksel olarak, ICP-OES sistemlerinde cihaz konfigürasyonuna bağlı olarak 2 torç konfigürasyonu kullanılmaktadır. Eksenel olarak görüntülenen ICP-OES sistemleri tipik olarak yatay olarak yönlendirilmiş ve uçtan görüntülenen bir torca sahiptir, bu da daha fazla hassasiyet sunar. Radyal olarak görüntülenen ICP-OES sistemleri ise tipik olarak yandan görüntülenen dikey bir torca sahiptir. Bu genellikle karmaşık yüksek matrisli numuneler ve uçucu organik çözücüler için tercih edilir, çünkü dikey yönlendirme torç üzerinde matris veya karbon birikimini azaltarak daha az torç temizliği ve daha uzun torç ömrü sağlar. [9]

3.3.4 Work Coil / RF Coil



Figure 8: Agilent 5000 serisi ICP-OES için altın çalışma bobini parçası[7]

ICP-OES cihazlarındaki “Work Coil” (çalışma bobini / induksiyon bobini), argon plazmasını oluşturan RF enerjisini taşıyan birkaç tur bakır veya alüminyum-bakır alaşımındaki düzlemsel helis parçadır.

Görevi, RF jeneratöründen gelen yüksek frekanslı alternatif akımı taşıyarak torç etrafında değişken manyetik alan oluşturur. Bu alan indüklenen akımlarla argon gazını iyonize ederek 6.000–10.000 K sıcaklığındaki plazmayı meydana getirir. [1]

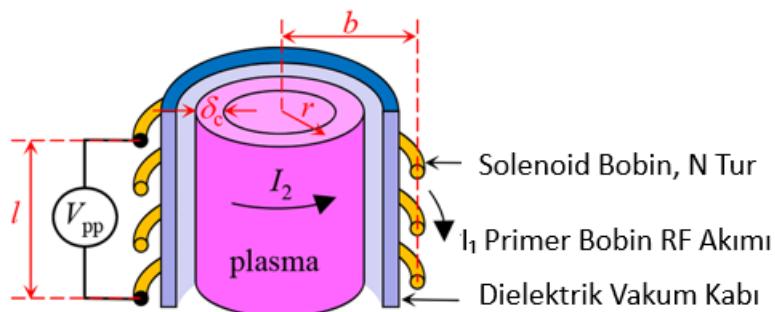


Figure 9: Plazma üretim sisteminin şematik bir diyagramı. [25]

Sistemin merkezinde yer alan plazma, yüksek frekanslı (RF) akımlarla iyonize edilmiş gazdır ve dielektrik vakum kabı içinde bulunur. Plazmayı saran solenoid bobin, içinden geçen I_1 akımı ile değişken manyetik alan oluşturur ve bu alan plazmada indüklenen akım (I_2) meydana getirerek Joule ısınmasıyla plazmayı sürdürülebilir kılabilir.

Başlangıçta argon gazi geçirilirken, belirli bir süre sonra arka arkaya elektrik deşarjları (spark)/(çakmak) uygulanarak plazmanın başlatılması sağlanır. Bu andan sonra plazmanın güç kontrolü RF bobini (RF Coil) tarafından yönetilir. RF Coil, plazmayı başlatmaz.

Enerji, V_{pp} ile ifade edilen tepe-tepe gerilimli RF kaynağından sağlanır. l (bobin uzunluğu), b (bobin kalınlığı), r (plazma yarıçapı) ve δ_c (bobin ile plazma arası mesafe) gibi parametreler sistem gücünü belirler.

3.3.5 Snout



Figure 10: Agilent ICP-OES'ler için Snout parçasının çıkartılmış hali.[2]

Agilent ICP-OES cihazındaki “Snout” (radial görüş hattı koruma kapağı), plazma ile optik yol arasındaki oksijensiz ortamı sağlayan koni şeklinde bir bileşendir.

Snout'un ana işlevi, argon gazının geçmesine izin vererek optiklere oksijensiz bir ışık yolu sağlamaktır. Bu, özellikle düşük UV dalga boylarında analiz edilen elementler için ölçüm doğruluğunu korumak için kritik öneme sahiptir. Oksijen varlığı, optik yolu bozulmasına ve ölçüm hatalarına yol açabilir.

Snout'un haftada bir ila aylık olarak temizlenmesi önerilir, çünkü rutin işlem sırasında kontaminasyona maruz kalabilir.

4 Cihaz Operasyonu ve Periyodik Bakımlar

4.1 Açılmış – kapanış prosedürleri

4.1.1 Açılmış Prosedürleri ve Numune Analizine Hazır Hale Getirme

Eğer cihaz daha önce hiç açılmadı veya tamamen kapatıldıysa:

- **Ortam Sıcaklığı:** Ortam sıcaklığının $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ derece olması ve bağıl nemin %70'in altında olması kontrol edilir. [17]
- **Argon Gazi:** Cihaza Argon gazının geldiğinden emin olunur. Bu noktada bir sorun olması durumunda cihaz yazılımı zaten alarm verecektir. [16]

Bu aşamadan sonra yapılacaklar cihaza güç verildikten sonra da yapılabilir.

Numune öncesi hazır hale getirme:

- **Argon Humidifier:** Her kullanımından önce Argon Nemlendiricideki su seviyesi kontrol edilir (eğer varsa). [11]
- **Cihaz Temizliği:** ICP-OES ve aksesuarların yüzeyi temizlenir. [11]
- **Torch Kontrolü:** Torcun temizliği kontrol edilir. Eğer bir karartı veya eğiklik/çatlaklık varsa değiştirilir. [11]
- **Pump Tubing:** Pompa hortumları kontrol edilir ve esnekliğini kaybetmişse değiştirilir. Eğer kullanılabacaksa tubing'ler kısaça peristaltik pompa üzerine oturtulur. [11]
- **Cone ve Snout:** Kapak açılarak bu parçalarda bir sorun olup olmadığı ve temiz olduğu kontrol edilir. [11]
- **Spray Chamber:** Kullanıma bağlı aylık ya da haftalık kontrolü önerilse de, cihaz test edilirken Spray Chamber içi kontrol edilir. Kötü durumdaki bir Spray Chamber genellikle parçanın iç yüzeylerinde büyük damlacıkların görülmesiyle anlaşılır. [11]
- **Nebulizer:** Düzgün püskürtme yapıp yapmadığı için cihaz saf su çekerken Nebulizer dışarı çıkartılarak (Spray Chamber'dan) bir peçete yardımıyla püskürtme simetrisi gözlenir. [11]

Son Aşamalar[11]

- Autosampler açılarak bilgisayar programından kontrolleri sağlanır.
- CCD(Charge-coupled device)'nin ve Torch'un stabil çalışması için Chiller (soğutucu) açılır ve 2-3 dk beklenir (ayarlı dereceye gelebilmesi için daha fazla da beklenilebilir).
- Bilgisayar programından son kontroller yapılır (arayüzde bir sorun olup olmadığı veya göstergelerin sağlıklı olup olmadığı kontrol edilir) ve Torch çakılır.
- Torch sağlıklı bir şekilde yakıldıktan sonra 10 dk stabil konuma gelmesi beklenir.
- Artık cihaz numune analizine hazırlıdır.

4.1.2 Kapanış Prosedürleri

Cihazın kısa süreli kapatılacağı durumlarda, aşağıdaki kapanış prosedürleri uygulanır: [12]

- **Numune Giriş Sistemi Temizliği:** Örnek giriş sistemi seyreltik asit veya deiyonize su ile durulanır.
- **Sıvı Tahliyesi:** Sistemdeki sıvılar tamamen boşaltılır.
- **Plazma Kapatma:** Plazma güvenli bir şekilde kapatılır.
- **Pompa Hortumlarının Çıkarılması:** Peristaltik Pump üzerine kıskaçlanmış Tubing'ler boş alınırlar.
- **Soğutucu Kapatma:** Chiller (soğutucu) sistemi kapatılır.

Cihazın uzun süreli kapatılacağı durumlarda, aşağıdaki prosedürler uygulanır: [12]

- Argon gazi tamamen kapatılır.
- PC güvenli bir şekilde kapatılır.
- Cihazın ana güç kaynağı kapatılır.
- Egzoz sistemi kapatılır.
- Autosampler sistemi kapatılır.
- Asit buharlarından kaynaklanan paslanmayı önlemek için atık konteyner boşaltılır.
- Mükünse cihaz toz birikimini önlemek için örtülür.

4.2 Kontrol prosedürleri

İstenildiği anda da yapılabildiği gibi, cihazın kurulum ya da yeniden başlatılması gibi durumlar sonrasında tüm sistemin çalışıp çalışmadığı kontrol edilmek amacıyla bilgisayar yazılımı üzerinden yapılabilecek bir grup test prosedürü vardır.

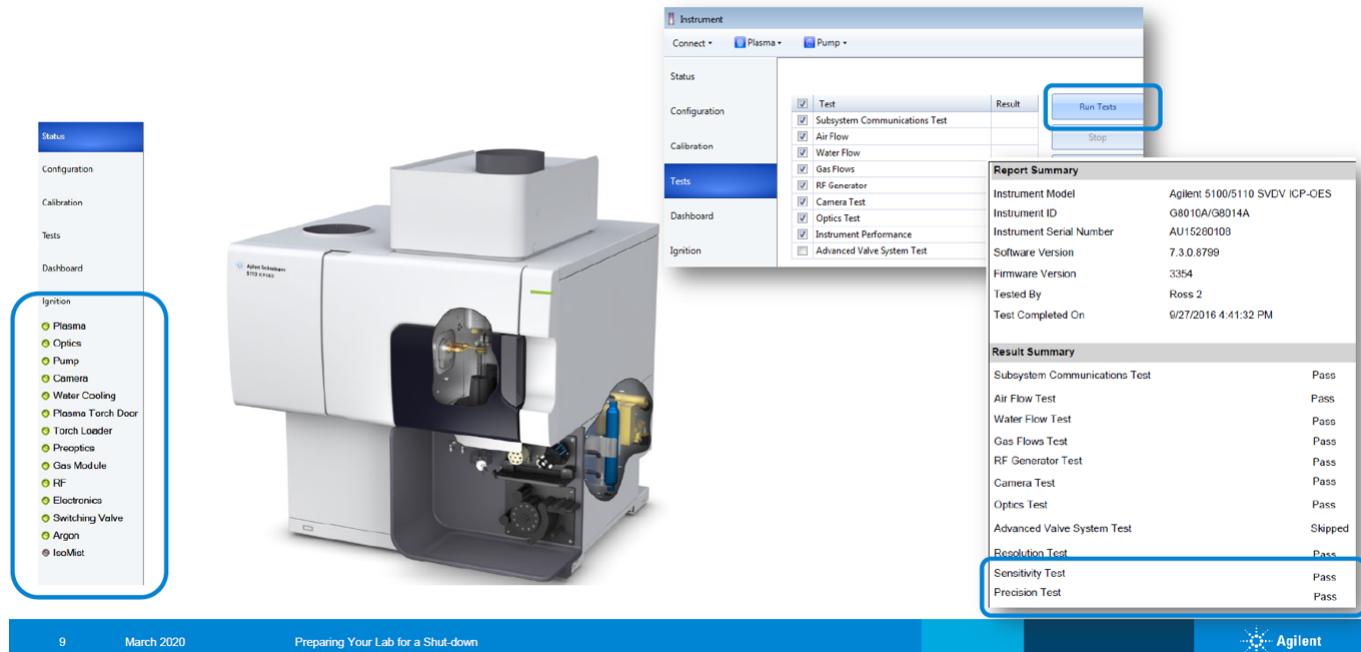


Figure 11: Kontrol yazılımı üzerinden ICP-OES. [12]

Cihaz programının Maintenance kısmından kullanılan parçaların ne kadar saat ya da kez kullanıldığı ve önerilen değişim periyotlarına ulaşıp ulaşmadığı incelenebilir. Sayaçlar sıfırlanabilir veya yeni bir sayaç tanımlanabilir.

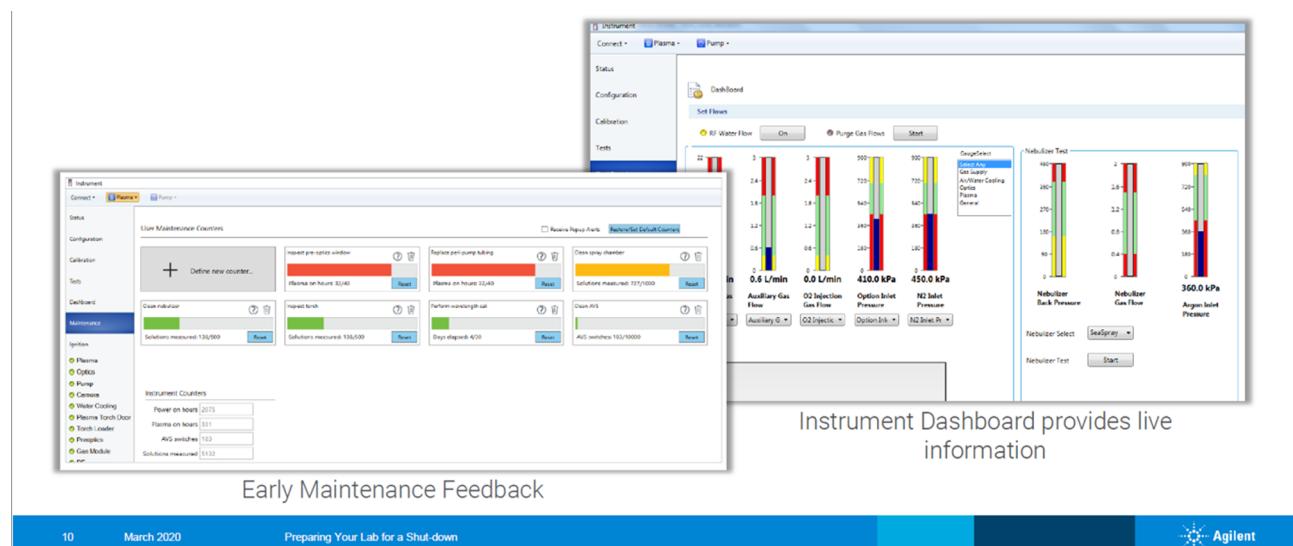


Figure 12: Kontrol yazılımı üzerinden ICP-OES. [12]

Ayrıca Dashboard sekmesi üzerinde gaz basınç oranları, Air/Water Cooling, Gas Supply, Optics, Plasma, General alt sekme ile diğer sensörlerin ölçüdüğü parametreler incelenebilir. Ayri olarak sağ sekmeden Nebulizer hakkında sensör okumaları ve püskürtme testi (Nebulizer parçası ile) gerçekleştirilebilir.

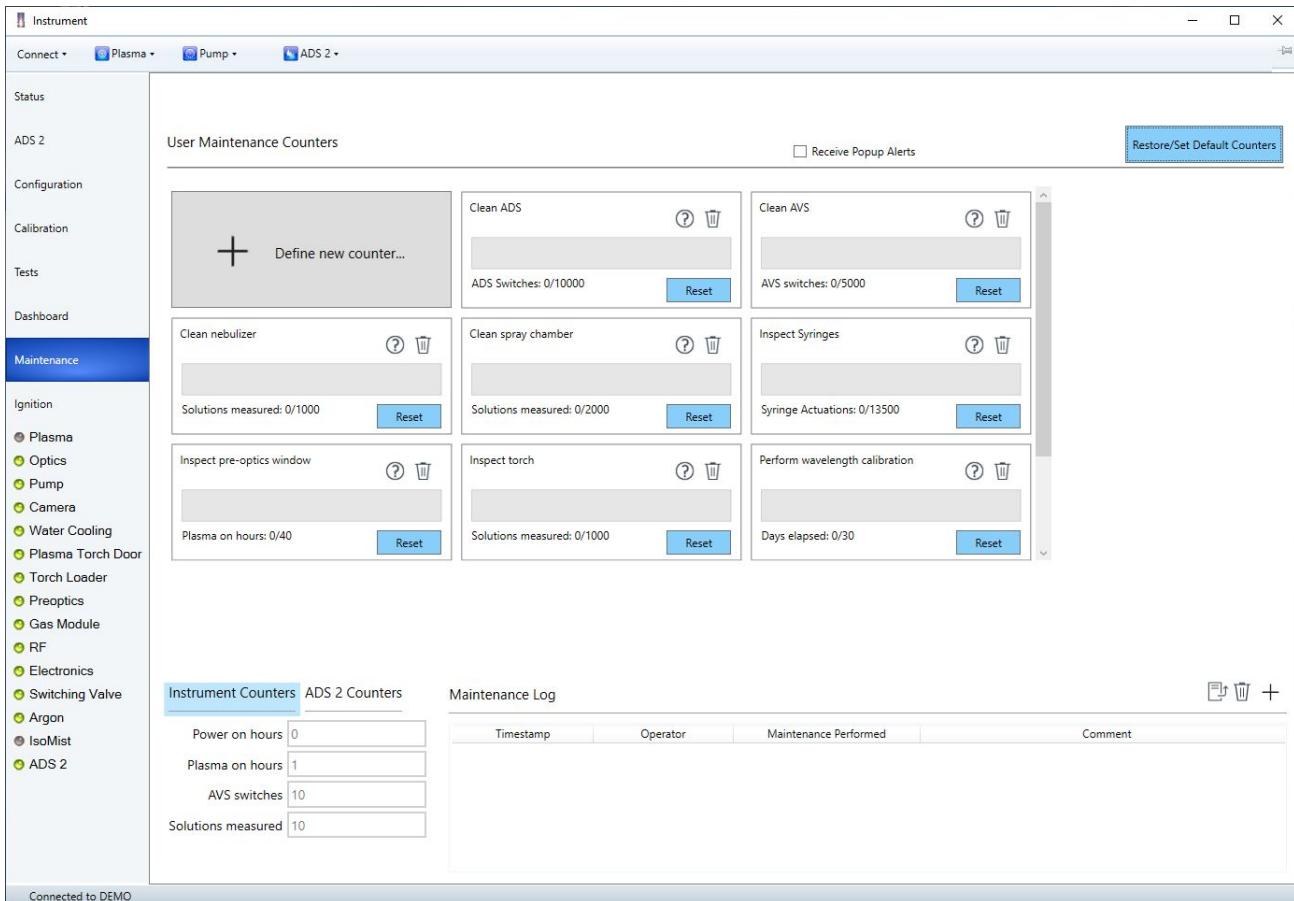


Figure 13: Kontrol yazılımı üzerinden ICP-OES.[12]

4.2.1 Kullanıcı Bakım Sayaçları

Kullanıcı bakım sayıçları, cihazın düzenli bakımını takip etmek için tasarlanmıştır. İncelenen başlıklar ve detaylar şunlardır:

- **Clean ADS (Auto Dilution System):** Otomatik seyreltme sistemi anahtarlarının temizlik sayacı.
- **Clean AVS (Auto Valve System):** Otomatik vana sistemi anahtarlarının temizlik sayacı.
- **Clean nebulizer:** Nebulizer (püskürtücü) temizlik sayacı.
- **Clean spray chamber:** Püskürtme odası (Spray Chamber) temizlik sayacı.
- **Inspect Syringes:** Şırınga hareketleri izleme sayacı. Bu sayıç, otomatik şırıngaların ne kadar süredir kontrol edildiğini gösterir ve mekanik aşınmayı takip eder.
- **Inspect pre-optics window ve Inspect torch:** Ön optik pencere ve meşale (torch) kontrol sayıçları.
- **Perform wavelength calibration:** Dalga boyu kalibrasyonu için geçen gün sayısı.
- **Plasma on hours:** Plazmanın açık olduğu toplam süre.
- **Solutions measured:** Ölçülen toplam çözelti sayısı.

Operatör, buradaki değerlere göre neyi temizlemesi ya da kontrol etmesi gerektiğini saptayabilir.

4.3 Rutin Bakım Zaman Çizelgesi

Günlük Bakım

- Her kullanımından önce Argon Nemlendiricideki (Argon Humidifier) su seviyesi kontrol edilir (eğer varsa).
- ICP-OES ve aksesuarlarının yüzeyleri temizlenir.
- Torch kontrol edilir, gerekirse temizlenir.
- Pompa hortumları (Tubing, vs.) kontrol edilir, esnekliğini kaybetmişse değiştirilir. Pompa kullanılmıyorsa hortumlar kıskaçtan çıkarılır.

Haftalık Bakım

- Torch temizlenir.
- Cone temizlenir.
- Snout temizlenir.
- Spray chamber temizlenir.
- Nebulizer temizlenir.

Aylık Bakım

- ICP-OES'in üst kısmındaki soğutma hava girişi滤resi temizlenir.
- ICP-OES cihaz kalibrasyonu yapılır.
- RF induksiyon bobininin durumu kontrol edilir. Bakım gerekiyorsa yetkili servise başvurulur.
- Cihaza bağlı harici gaz besleme sistemi ve hortumlar sızıntı açısından kontrol edilir. Hasarlı, sızdırılan veya aşınmış parçalar değiştirilir.
- Cihazın sağ tarafındaki su filtresi çıkarılıp temizlenir.
- Aksiyal ve radyal pre-optik pencerelerin temizliği kontrol edilir, gerekirse değiştirilir.
- Su soğutucusundaki su seviyesi kontrol edilir.
- Soğutma sisteminin (Chiller) ısı değiştiricisi (radyatör), toz ve kir birikimine karşı kontrol edilir/temizlenir.
- Eğer gerekiyorsa, soğutma sistemindeki (Chiller) soğutucu sıvı boşaltılır ve uygun bir algisit ile yeniden doldurulur/islemden geçirilir.

5 Numune Hazırlama ve Kalibrasyon

5.1 Numune Kabul Süreci

ICP-OES analizlerinde numune hazırlama süreci, müşterinin analiz talebi ile başlar. Müşteri, analizini istediği numunenin tanımını ve raporunda istediği analizleri belirleyerek Numune Kabul Birimi ile iletişime geçer. Bu süreçte müşteriden aşağıdaki bilgiler istenir:

- Numune Sayısı
- Numune Tanımı
- İstenilen Analiz/Test Kodları

5.1.1 Analiz Yöntemleri ve Kodları

Jeokimya birimi için kullanılan analiz kodları "AJ" ile başlar ve toplam 19 adet yöntem kodu bulunmaktadır. Örnek analiz kodları:

Toprak, Sediman ve Kayaç Numunelerinde Element Tayini - Kod: 35-30-AJ-41

- **Analiz/Test Adı:** Cu, Pb, Zn, Mo, Fe, Co, Cd, Ni, As, Sb, Se, Mn
- **Dedeksiyon Limiti:** 5 ppm (alt) - 15 ppm (üst)
- **Metot/Açıklama:** TS ISO 14869-1 Standardı'na göre çözme işlemi ve SM 3120 B Standardı'na göre ICP-OES Cihazı ile analiz (ICP-OES Metodu)
- **Hizmet Süresi:** 15 Gün
- **Numune Miktarı:** Öğütülmüş en az 5g veya öğütülmemiş 0.5-2kg

Çoklu Element Analizi - Kod: 35-30-AJ-11

- **Analiz/Test Adı:** Ag, As, Bi, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn
- **Dedeksiyon Limiti:** Ortalama 5 ppm - 30.000 ppm (alt-üst)
- **Metot/Açıklama:** Modifiye Kral Suyu'nda çözme işlemi ve As, Bi, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn elementleri ICP-OES Cihazı ile, Ag elementi ise ICP-OES veya AAS Cihazı ile analiz
- **Hizmet Süresi:** 7 Gün
- **Numune Miktarı:** Öğütülmüş en az 50g veya öğütülmemiş 0.5-2kg

5.2 Çözme Yöntemleri

İkili Asit (Modifiye Kral Suyu) Çözme ile ICP-OES Analizi Bu yöntem aşağıdaki elementlerin analizi için kullanılır: Ag, As, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Bi, Co, Mn, Ni, V, B, Cr, Li, Ti, Se, Sm, Ba, Be, Sr

Amaç: ICP-OES için yukarıdaki elementleri analize hazır hale getirmek.

Uygulama: Toz halindeki numunenin çözeltiye alınıp ICP-OES cihazı kullanılarak belirtilen elementlerin analizine dayanır.

Üçlü Asit Çözme ile ICP-OES Analizi Bu yöntem aşağıdaki elementlerin analizi için kullanılır: Ag, As, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Bi, Cd, Co, Mn, Ni, V, B, Cr, Li, Ti, Ce, Ga, Gd, La, Se, Sm, Sn, Y, Ba, Be, Sr, Al, Ca, Mg, Fe, K, S, P

Amaç: Numunelerin üçlü asit çözme yöntemi ile çözücü ortama alınmasında uygulanacak prosedür ve bu yöntemle çözülmüş numunelerde belirtilen elementlerin ICP-OES cihazı kullanılarak tayininin yapılması.

Uygulama: Toz halindeki numunenin çözeltiye alınıp ICP-OES cihazı kullanılarak belirtilen elementlerin analizine dayanır.

5.3 Numune Hazırlama Birimi İş Akışı

5.4 Jeokimyasal Analizlerde Çözme Yöntemleri

¹

¹<https://eksisozluk.com/entry/162749476>

5.5 Kalibrasyon Çözeltileri: Seri Hazırlama, İç Standart Kullanımı, Matrix Matching

ICP-OES yöntemi cihazlarında doğru ve güvenilir sonuçlar alabilmek için kalibrasyon çözeltilerinin dikkatli bir şekilde hazırlanması gereklidir. Kalibrasyon işlemi, cihazın verdiği sinyaller ile numunedeki element miktarları arasındaki ilişkinin kurulmasını sağlar.

5.5.1 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Kalibrasyon çözeltilerini doğru hazırlamak, ICP-OES cihazından doğru sonuçlar alabilmek için önemlidir. Baştı, bu işlem cihaza "hangi sinyal hangi elemente ve miktarına karşılık geliyor" ilişkisini öğretir ve örnek numunenin analizi öncesi cihazı doğru sonuçlar verebilmesi için kalibre eder.

- **Konsantrasyon Aralığı:** Kalibrasyon çözeltileri, analitlerin beklenen konsantrasyon aralığını kapsayacak şekilde hazırlanır. Genellikle 5-7 ayrı konsantrasyon seviyesi hazırlanır. (0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 100 ppm vb.)
- **Çözücü Uyumluluğu:** Kalibrasyon çözeltileri, numune matrisi ile uyumlu çözücüler kullanılarak hazırlanırlar.
- **Stok Çözeltiler:** Yüksek saflikta stok çözeltiler kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanabilir. Bu çözeltiler, sertifikali referans materyallerinden (CRM) hazırlanabilir.
- **Seyreltme Teknikleri:** Hassas pipetler ve kalibrasyonlu cam eşya kullanılarak seyreltme işlemleri gerçekleştirilebilir. Bu işlem personel tarafından yapılabileceği gibi makineler tarafından da (MTA-MAT birimi için SimPrep microLab 600 series) yapılabilir.

5.5.2 Dahili Standart (Internal Standard)

Dahili standart, numuneye bilinçli olarak eklenen ve numunedeki bulunmayan/çok az bulunan elementlerden hazırlanır. [15]

- **Matris Etkilerinin Telafisi:** Numune matrislerindeki farklılıklar nedeniyle plazmaya ulaşan çözelti yüzdesi değişimlere neden olabilir ve bu durum yanlış sonuçlara neden olabilir.
- **Telafi Yöntemleri:** Bu sorun matris eşleştirme, standart ekleme yöntemi veya dahili standart kullanımı ile çözülebilir.
- **Dahili Standart Seçimi ve Kullanımı:** Numunedeki doğal olarak bulunmayan veya çok düşük konsantrasyonda bulunan elementler (genellikle Sc, Y, In, Bi gibi) dahili standart olarak seçilir. Bu elementler, tüm numune ve kalibrasyon çözeltilerine sabit konsantrasyonda eklenerek, cihaz performansındaki değişimlerin ve matris etkilerinin düzeltilmesini sağlar.

5.5.3 Matrix Matching (Matris Eşleştirme) ve Önemi

ICP-OES analizlerinde "matris" terimi, numunenin içindeki tüm bileşenleri (su, tuz, asit, organik maddeler vb.) ifade eder. Bu matris bileşenleri, plazmanın nasıl çalıştığını ve elementlerin verdiği sinyallerin şiddetini doğrudan etkiler.

Örneğin, numunede çok fazla tuz varsa veya çözelti çok koyu ise, bu durum plazmanın sıcaklığını değiştirir ve elementlerin iyonlaşma (elektron kaybetme) sürecini etkiler. Ayrıca, numune çözeltisinin viskozitesi farklı ise, cihazın numune besleme sistemi tarafı farklı çalışır ve bu da farklı sonuçlara neden olur.

İşte bu noktada "matris eşleştirme" devreye girer. Bu yöntemde, kalibrasyon standartları hazırlanırken, gerçek numuneyle olabildiğince benzer bir ortamda hazırlanır. Böylece hem standartlar hem de numune aynı koşullarda analiz edilmiş olur ve matris etkilerinden kaynaklanan hatalar büyük ölçüde ortadan kaldırılmış olur. [13] [19]

Avantajları:

- Plazma sıcaklığı ve iyonlaşma verimindeki farklılıklarını dengeler.
- Nebulizatör ve sprey odası verimindeki matris kaynaklı sapmaları azaltır.
- Özellikle yüksek tuz, asit veya organik içerikli örneklerde doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar sağlar.
- Dış kalibrasyona göre daha az bias (sistematik hata) ile sonuç verir.

Bunun yerine sadece CRM kullanılamaz mı?

CRM'ler yalnızca belirli miktarda analit içerir, fakat cihazdan alınan sinyal sadece analit miktarına değil, aynı zamanda örneğin matrisine (yani ortamına) de bağlıdır. CRM'ler genellikle yüksek saflikta ve iyi tanımlanmış bir matris içinde hazırlanır (örneğin suda çözünmüş metal, mineralde veya yağda çözünmüş küükürt gibi). Ancak MTA'da analiz edilen örnekler yoğunlukla kayaç, toprak veya maden gibi karmaşık matrlisler sahip olduğundan; mineraloji, tanecik boyutu ve bağlayıcı fazlar gibi faktörler CRM'lerden farklılık gösterebilir ve bu farklılıklar ölçüm sonuçlarını etkileyebilir.

Örneğin:

- Yüksek tuz içeren bir numune plazma sıcaklığını değiştirir, dolayısıyla aynı elementin sinyali farklı çıkar.

Bu yüzden matris eşleştirilmesi yapılmış kalibrasyon standartları kullanılabilir. Mممكünse CRM + matris eşleştirilmiş standart kombinasyonu tercih edilir.

5.5.4 Sertifikalı Referans Malzemeler (CRM) ile Validasyon

CRM'ler (Certified Reference Materials - Sertifikalı Referans Malzemeler), içerisindeki elementler ve miktarları kesin olarak bilinen (\pm sapma miktarları ile) çözeltilerdir. Cihaz kalibrasyonlarının doğrulanması ve matris etkilerinin incelenmesi için kullanılabilir.

MTA-MAT'da kullanılan CRM'ler arasında Inorganic Ventures firmasının IV-STOCK-29 standarı bulunmaktadır. Bu standart 10 ppm konsantrasyonunda B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, Zr elementlerini içermekte ve %5 v/v HNO₃ ortamında 125 mL hacimde temin edilmektedir.[24]

6 Pilot Numune Analizi – Deneysel Çalışma

Bu bölümde örnek bir maddenin baştan sona analizi anlatılacaktır. Veriler, yöntemler, cihaz ayarları ve gerekli görülen yerler **kurum içi gizlilik sebebiyle değiştirilmiştir ve gerçek değildir.**

Kullanılan cihaz çalışma koşulları

Table 1: 5110 VDV ICP-OES operating parameters.

Parameter	Setting	Parameter	Setting
Read time (s)	3	Fast pump (rpm)	80
Replicates	3	RF power (kW)	1.40
Sample uptake delay (s)	12	Auxiliary flow (L/min)	1.0
Stabilization time (s)	5	Plasma flow (L/min)	12.0
Rinse time (s)	5	Nebulizer flow (L/min)	0.7
Pump speed (rpm)	12	Viewing mode	Radial
Viewing height (mm)	8	Sample pump tubing	White/White
Waste pump tubing	Blue/Blue	Background correction	Fitted

Standart ve Sample çözeltilerinin hazırlanması

Analiz edilecek örnekler (Sample), 6. Ünitedeki (Numune Hazırlama ve Kalibrasyon) proseslerden geçtikten sonra $2.5 \mu\text{m}$ filtre kağıdından süzülmüş ve damıtılmış su ile 1:1 oranında seyreltilmiştir.

Numunede istenen Analiz/Test Kodu 35-30-AJ-41 olarak belirlenmiştir bu örnek için. Bu yöntem Toprak ve Kayaç Numunelerinde çalışılması içindir.

35-30-AJ-41		
Toprak ve Kayaç Numunelerinde		
Element	Alt Dedeksiyon	Üst Dedeksiyon
Cu (Bakır)	7 ppm	20.000 ppm
Pb (Kurşun)	15 ppm	20.000 ppm
Zn (Çinko)	10 ppm	20.000 ppm
Mo (Molibden)	7 ppm	20.000 ppm
Fe (Demir)	15 ppm	20.000 ppm
Co (Kobalt)	5 ppm	20.000 ppm
Cd (Kadmiyum)	6 ppm	20.000 ppm
Ni (Nikel)	6 ppm	20.000 ppm
As (Arsenik)	10 ppm	20.000 ppm
Sb (Antimon)	10 ppm	20.000 ppm
Se (Selenyum)	8 ppm	20.000 ppm
Mn (Mangan)	10 ppm	20.000 ppm

²https://www.mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=9

6.1 Analiz konfigürasyonları ve analizi

6.1.1 Elementlerin seçimi

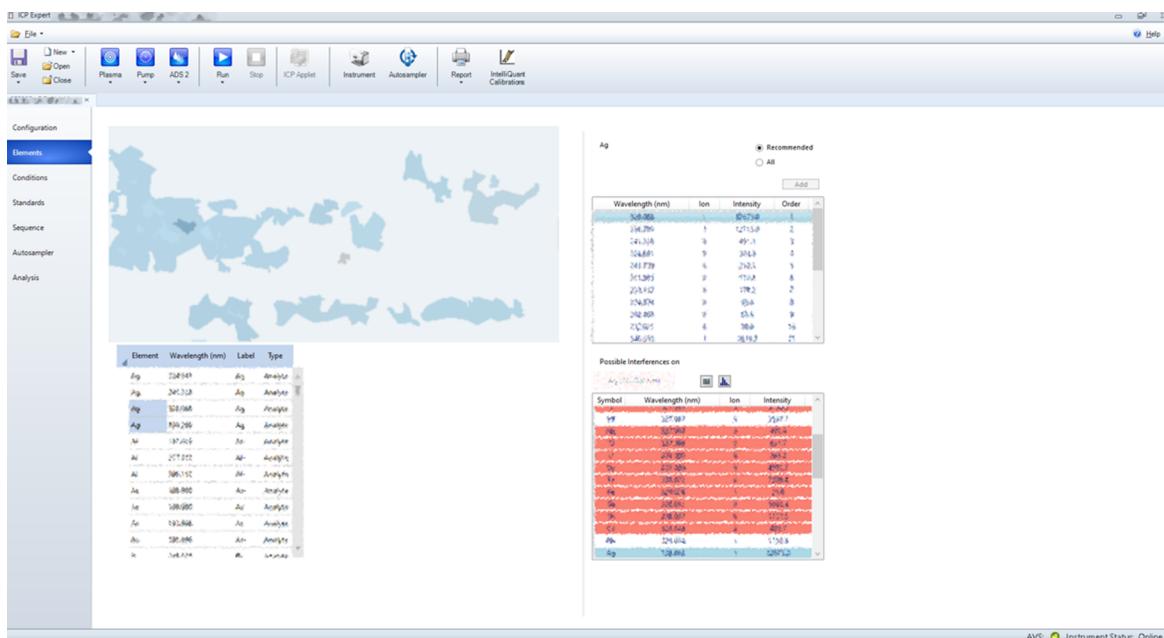


Figure 14: Kontrol yazılımı üzerinden, Element Seçimleri

Buradan, analizde ölçülmek istenen elementler seçilir. Her bir elementin, analizde dikkate alınacak izotoplari veya izotopik formları da ayrıca seçilebilir. Bu sayede, özellikle izotopik ayrılmın önemli olduğu durumlarda, ölçüm hassasiyeti artırılabilir.

Ekranın sol alt kısmında, seçilen elementin hangi dalga boyunda işeaya yapacağı belirtilir. Burada, "label" kısmında elementin iyonlaşmış halleri (örneğin Ag I veya Ag II gibi) açıkça isimlendirilir. "Type" kısmında ise, ilgili satırın analiz edilen maddeyi (analyte), iç standartı (internal standard) veya arka planı (background) temsil edip etmediği belirtilir.

Sağ üst köşede, örnek olarak Ag (Gümüş) elementi için bir tablo yer alır. Bu tabloda, 328.068 nm başta olmak üzere toplam 11 farklı dalga boyunda gümüşün ölçüm verileri listelenmiştir. Her bir satırda, dalga boyu, iyon durumu (örneğin I: nötr atom, II: bir kez iyonlaşmış atom) ve ölçülen yoğunluk değeri gibi bilgiler bulunur. Analizcinin çalışma yöntemine bağlı olarak her element için 3-4 ayrı dalga boyunda okuması için emir girilebilir.

Sağ alt köşede ise, "Olası interferanslar" başlıklı bir bölüm yer alır. Burada, örneğin 328.068 nm dalga boyunda gümüş ölçümü yapılrken, bu dalga boyunda sinyal verebilecek diğer elementler (örneğin Hf, Nb, Ti, U, Dy, Er, Fe, Tb, Ce, Rh gibi) listelenir. Her bir interferans için, dalga boyu, iyon durumu ve yoğunluk değeri belirtilir. Bu bölüm, ölçüm doğruluğunu artırmak için potansiyel spektral interferansların dikkate alınması gerektiğini gösterir. Analiz sırasında, bu interferansların etkisi minimize edilmeye çalışılır veya uygun düzeltmeler yapılır.

6.1.2 Conditions/Kosullar

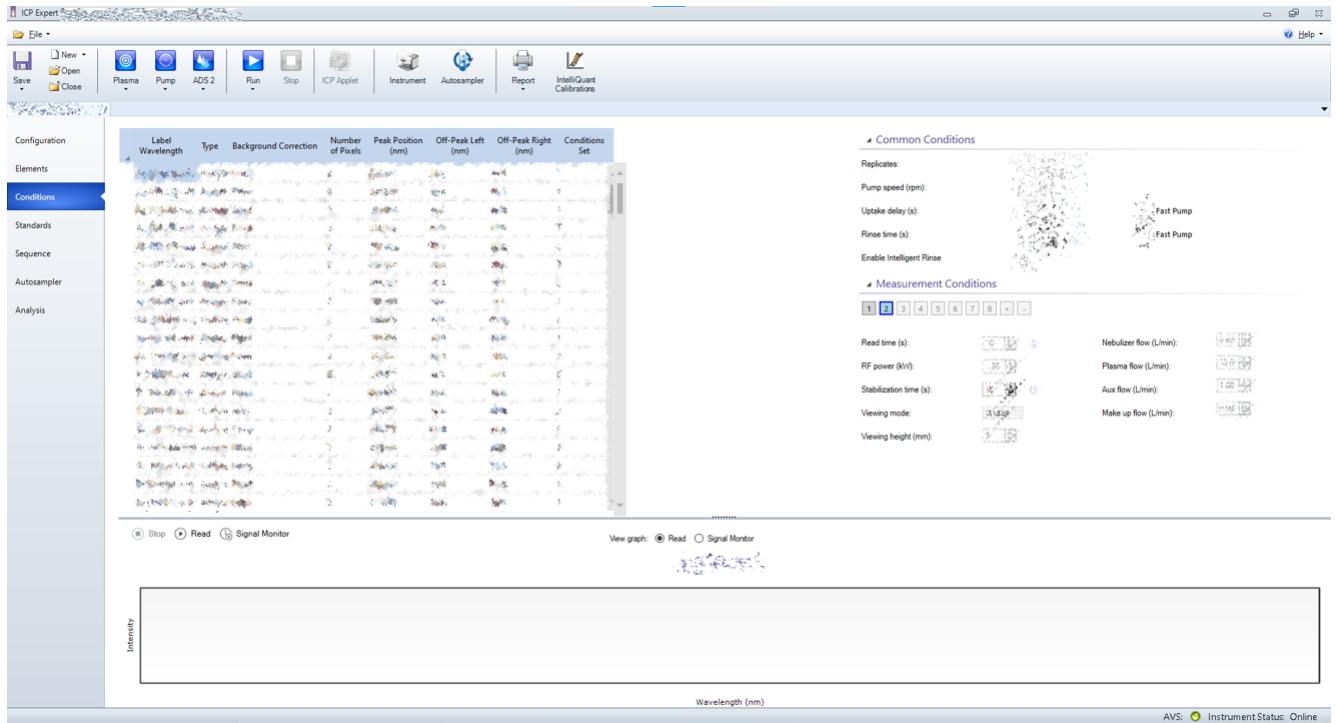


Figure 15: Kontrol yazılımı üzerinden, Conditions/Kosullar

Ana Tablo (Orta Sol): Bu bölümde, analiz edilecek elementlere ve ilgili spektral çizgilere ait detaylı parametreler tablo halinde sunulur. Tablo sütunları şunlardır:

- **Label Wavelength:** Elementin ve iyonlaşma durumunun (ör. Ag I, Ag II) belirtildiği kısım ile ölçümde dikkate alınan dalga boyu (nm cinsinden).
- **Type:** Satırın analiz edilen maddeyi (*analyte*), iç standartı (*internal standard*) veya arka planı (*background*) temsil edip etmediği.
- **Background Correction:** Arka plan düzeltme yönteminin seçildiği alan.
- **Number of Pixels:** Spektral çizginin ölçümünde kullanılan dedektör piksel sayısı.
- **Peak Position:** Pik maksimumunun bulunduğu konum.
- **Off-Peak Left/Right:** Pik dışında, sol ve sağda arka plan ölçümü için seçilen noktalar.
- **Conditions Set:** İlgili ölçüm için tanımlanan koşul seti.

Bu parametreler, ölçümün doğruluğu ve hassasiyeti açısından önemlidir. Özellikle arka plan düzeltme ve pik pozisyonu, matris etkilerinin ve spektral interferansların minimize edilmesinde rol oynar.

Sağ Panel (Common Conditions): Bu bölümde, ölçümün genel koşulları ve cihaz ayarları yer alır:

- **Replicates:** Her numune için yapılacak tekrar (tekrarlı ölçüm) sayısı.
- **Pump Speed:** Numunenin cihaza ilettilme hızını belirler.
- **Uptake Delay:** Numune alımı öncesinde beklenen gecikme süresi.
- **Rinse Time:** Numuneler arası durulama süresi.
- **Enable Instrument Rinse:** Cihazın otomatik olarak durulanıp durulanmayacağı belirler.

Bu ayarlar, ölçümün tekrarlanabilirliğini ve cihazın uzun ömürlü, stabil çalışmasını sağlamak için optimize edilir.

Measurement Conditions (1-2): Farklı ölçüm koşullarını tanımlamak için kullanılan sekmelerdir. Her bir sekmede aşağıdaki parametreler ayarlanabilir:

- **Nebulizer Flow:** Numunenin aerosol haline getirilip plazmaya taşınmasında kullanılan gazın akış hızı.
- **RF Power:** Plazmanın oluşmasını sağlayan bobinlerden geçen radyo frekansının gücü.
- **Stabilization Time:** Ölçüm öncesi sistemin dengeye gelmesi için beklenecek süre.
- **Viewing Mode:** Plazmanın hangi eksenden (aksiyel veya radyal) gözlemleneceği. Bu kısım elementler için ayrı ayrı seçilebilir bir parametredir.
- **Viewing Height:** Plazma içinde ölçümün yapıldığı yükseklik.
- **Aux Flow:** Yardımcı argon gazının akış hızı.

Bu parametreler, plazma koşullarını ve sinyal kalitesini doğrudan etkiler. Doğru ayarlamalar, hassas ve güvenilir analiz sonuçları elde edilmesini sağlar. Genellikle değiştirilmez, böylelikle yapılan analizler çapraz kontrol edilebilir.

Alt Kısıم (Grafik Alanı): Bu bölümde, ölçüm sırasında elde edilen spektrumun grafiksel gösterimi yer alır. Yatay eksende dalga boyu (*Wavelength*), dikey eksende ise sinyal yoğunluğu (*Intensity*) gösterilir. Bu grafik, analiz edilen elementin karakteristik emisyon piklerinin görselleştirilmesini sağlar ve olası interferansların tespitinde yardımcı olur.

6.1.3 Standards

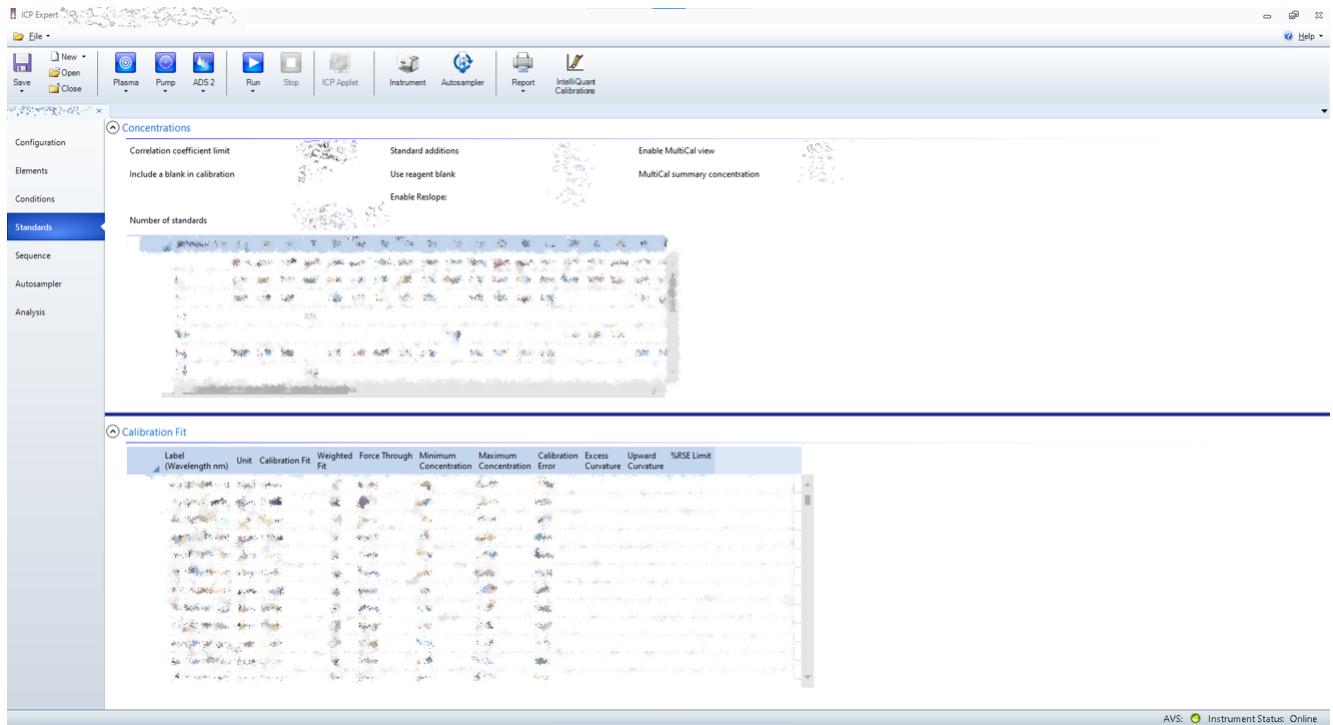


Figure 16: Kontrol yazılımı üzerinden, Standards

Bu kısımda, analizlererde kalibrasyon ve konsantrasyon ayarlarının nasıl yapıldığını ve bu ayarların ölçüm sonuçlarının doğruluğu ile güvenilirliğini sağlamak için hangi parametrelerin ve seçeneklerin ayarlandığı gösterilmektedir.

- **Correlation coefficient limit:** Kalibrasyon eğrisinin doğruluğunu değerlendirmek için kullanılan korelasyon katsayısı (R^2) için belirlenen alt sınımdır. Bu değer 1'e ne kadar yakınsa, kalibrasyon eğrisi ile ölçüm verileri arasındaki uyum o kadar iyidir. MTA-MAT biriminde değerin 0.999 ile başlaması yeterlidir.
- **Standard additions:** Numuneye bilinen miktarlarda standart eklenerek yapılan kalibrasyon yöntemidir. Özellikle matris etkilerinin önemli olduğu durumlarda, doğru sonuçlar elde etmek için tercih edilir.
- **Use reagent blank:** Reaktifin boş bir örnekini (blank) kullanarak arka plan sinyalinin ölçülmesini ve bu değerin analizden düşülmesini sağlar. Böylece reaktif kaynaklı sapmalar minimize edilir.
- **Enable Reslope:** Kalibrasyon eğrisinin eğiminin (slope) yeniden hesaplanması ve güncellenmesini sağlar. Bu özellik cihazda zamanla oluşabilecek değişikliklerin kalibrasyona yansıtılması için kullanılır.
- **Enable MultiCal view:** Birden fazla kalibrasyon eğrisinin aynı anda görüntülenmesini ve karşılaştırılmasını sağlayan bir ayardır.
- **MultiCal summary concentration:** Çoklu kalibrasyon uygulamalarında özet konsantrasyon sonuçlarını gösterir.
- **Number of standards:** Kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılan standart çözeltisi sayısıdır. Yeterli sayıda ve uygun aralıkta standart kullanılması kalibrasyonun doğruluğunu artırır.

Calibration Fit (Kalibrasyon Uyumu):

- **Label:** Kalibrasyonun tanımı veya etiketi (örneğin, analiz edilen element ve dalga boyu).
- **Wavelength (nm):** Ölçümün yapıldığı dalga boyu, nanometre cinsinden.
- **Unit:** Sonuçların birimi (ppm).
- **Calibration Fit:** Kalibrasyon verilerinin uyum tipi; doğrusal (linear) veya karesel (quadratic) olarak seçilir.
- **Weighted:** Kalibrasyonun ağırlıklandırılmış olup olmadığını belirtir. Ağırlıklandırma, düşük konsantrasyonlardaki hata payını azaltmak için kullanılır.
- **Force Through:** Kalibrasyon eğrisinin belirli bir noktadan (genellikle orijin/sıfır) geçmesini zorunlu kılar.
- **Minimum/Maximum Concentration:** Kalibrasyonun geçerli olduğu konsantrasyon aralığını belirler.
- **Calibration Error:** Kalibrasyon sırasında oluşan hata miktarıdır, düşük olması istenir.
- **Excess Curvature:** Kalibrasyon eğrisindeki aşırı eğrilik miktarını gösterir. Doğrusal kalibrasyonlarda düşük olması beklenir.
- **Upward Curvature:** Eğrinin yukarı doğru eğilme derecesini belirtir.
- **%RSE Limit:** Relatif standart hata yüzdesi için belirlenen üst sınırıdır. Kalibrasyonun güvenilirliğini ve doğruluğunu değerlendirmek için kullanılır.

6.1.4 Sequence/Sıra

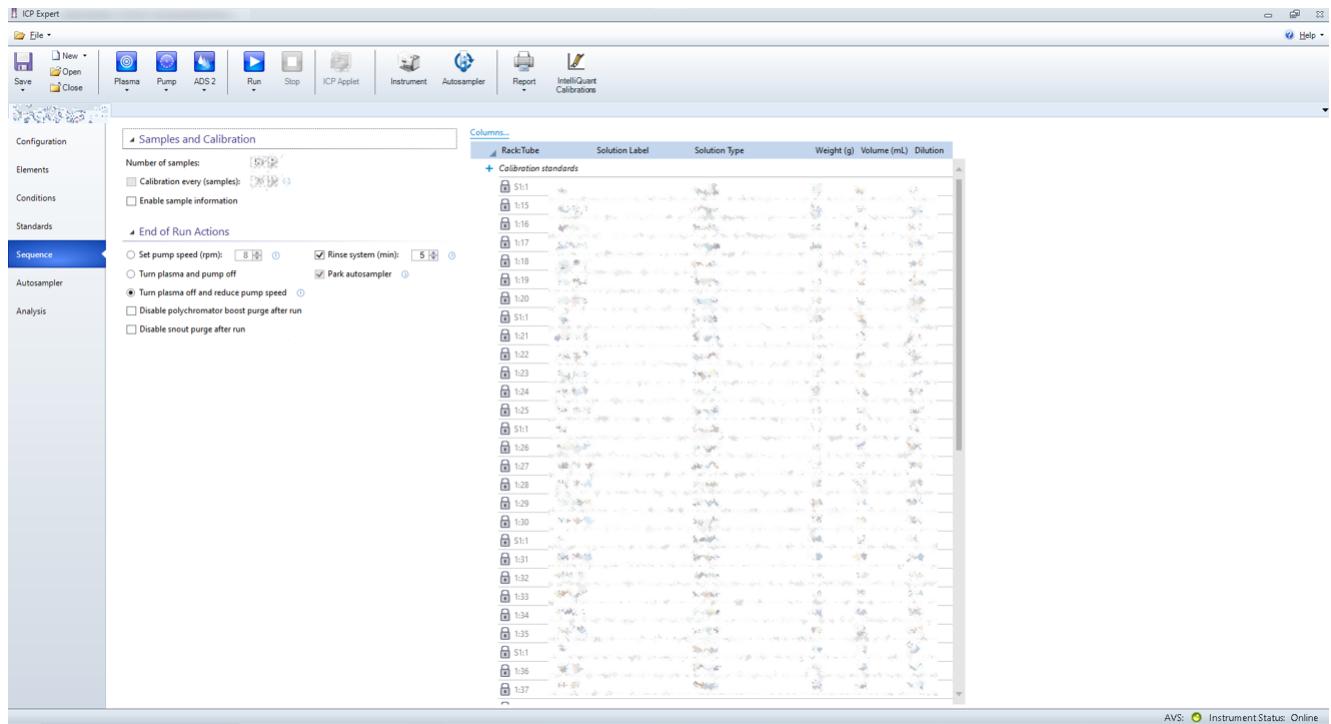


Figure 17: Kontrol yazılımı üzerinden, Sequence/Sıra

Bu bölümde, analiz sırasında kaç numunenin ölçüleceği ve kaç numunede bir kalibrasyon yapılmakacağı belirlenir.

- **Number of samples:** Analiz edilecek toplam numune sayısını ifade eder.
- **Calibration every (samples):** Belirli aralıklarla (örneğin her 10 numunede bir) kalibrasyonun tekrarlanması sağlanır. Böylece cihazın doğruluğu sürekli kontrol edilir.
- **Enable sample information:** Numune bilgilerini (örneğin isim, tip, konsantrasyon) kaydetme seçenekidir. Aktif edilmemişse bu bilgilerin girilmesine gerek yoktur.

End of Run Actions (Çalışma Sonu İşlemleri):

Analiz tamamlandığında cihazın ve sistemin nasıl davranışacağını belirleyen ayarlardır.

- **Rinse system (min):** Sistemin belirli bir süre boyunca durulanmasını (temizlenmesini) sağlar. Bu, bir sonraki analiz için temiz bir başlangıç sunar. Cihazın sonraki analize kadar temiz tutulmasını sağlar.
- **Turn plasma and pump off:** Analiz sonunda plazma ve pompanın otomatik olarak kapatılmasını sağlar.
- **Park autosampler:** Otomatik numune alıcının park pozisyonuna dönmesini sağlar (0 noktası).
- **Turn plasma off and reduce pump speed:** Plazmanın kapatılıp pompa hızının düşürülmesini sağlar.
- **Disable polychromator boost purge after run:** Analiz sonrası polikromatörün temiz hava akışının devre dışı bırakılması seçenekidir.
- **Disable snout purge after run:** Analiz sonrası snout (koruyucu başlık) temiz hava akışının devre dışı bırakılması seçenekidir.

Columns (Sıra Tablosu):

Her bir numunenin veya standardın konum ve özelliklerinin belirtildiği tablodur.

- **Rack, Tube:** Numunenin yer aldığı raf ve tüp konumu.
- **Solution Label, Solution Type, Weight/Volume/Dilution:** Numunenin etiketi, tipi, ağırlığı/hacmi ve seyreltme oranı gibi bilgiler.
- **Calibration standards:** Kalibrasyon için kullanılan standart çözeltiler ve bunların sıralaması.

6.1.5 Autosampler

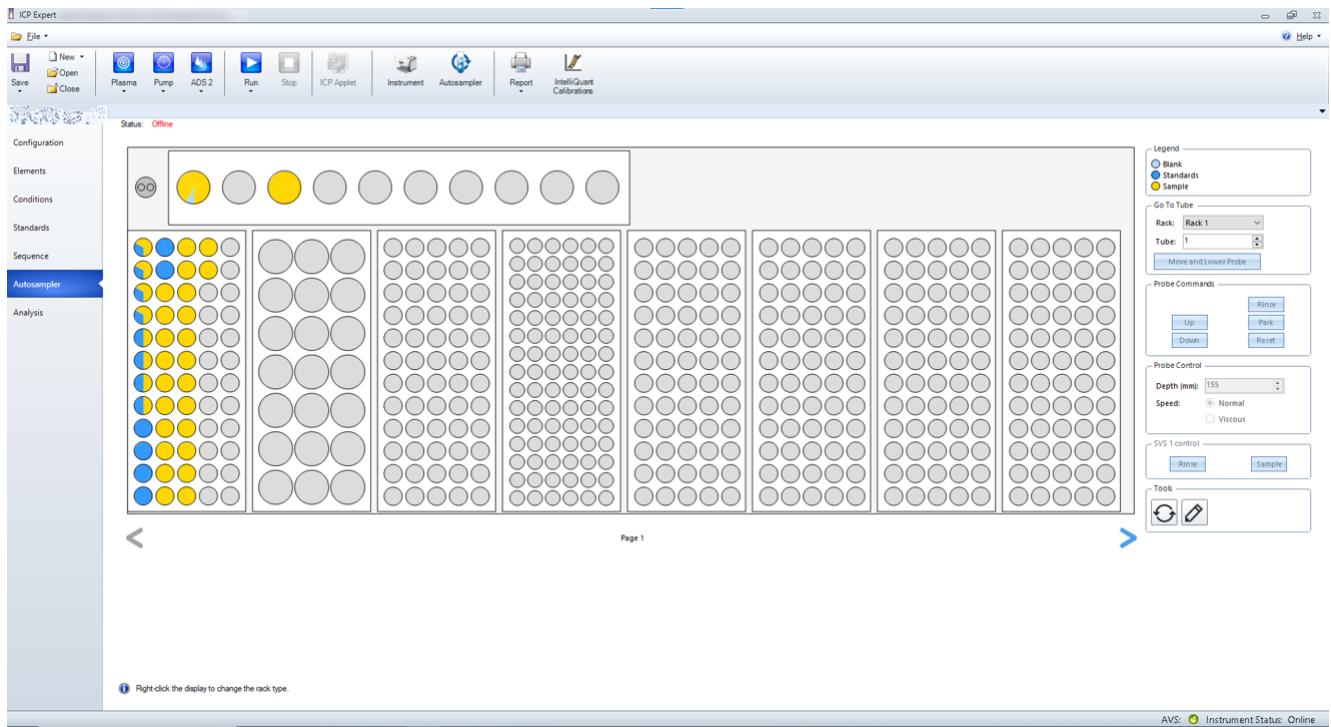


Figure 18: Kontrol yazılımı üzerinden, Autosampler

Üst Kısım (Standart bölmesi): Bu bölümde, bir laboratuvar döngüsünde her tüpün kaç kez farklı amaçlarla kullanıldığı görsel olarak temsil edilir. Örneğin, 12 adet su örneği kullanıldığında, tüpün 1/12'si açık mavi renkte gösterilir. Bu renk kodlaması, tüpün kaç kez özelliğinin değiştiğinin göstergesidir (örneğin su-su-asidikÇözeltisi = 1/4). Standart bölmesinde genellikle su, yıkama çözeltileri, çeşitli asitler gibi numune ya da kalibrasyon çözeltileri dışında kalan ve nispeten az değiştirilen/müdahale edilen çözeltiler durur. Aynı zamanda bunların tüp hacimleri de yüksektir.

Alt Kısım (Rack grubu): Bu bölümde, toplam 30 tüpten 14'ü kalibrasyon çözeltisi olarak, kalan 16 tüp ise analiz edilecek numuneler olarak belirlenmiştir. Ancak, farklı operasyonlar sırasında bazı tüplerin kullanım amacı değiştiğinde, bu durum görsel olarak yansıtılır. Örneğin, bir tüp başlangıçta kalibrasyon çözeltisi olarak belirlenmiş ancak sonraki bir operasyonda analiz numunesi olarak kullanılmışsa, tüpün 1/2 veya 1/3'ü sarı renkte gösterilir. Bu renk değişimi, tüpün farklı amaçlarla kullanıldığı gösterir. Olası değişiklikler, imlecin ilgili tüpün üzerine getirilmesiyle kullanıcıya belirtilir.

Bu kısımda da analiz edilecek numuneler ve kalibrasyon çözeltileri gibi düşük hacimli tüplerin kullanıldığı kısımdır. Resimde de görüldüğü gibi Rack'ın x*y miktarları özelleştirilebilir.

6.1.6 Analysis/Analiz

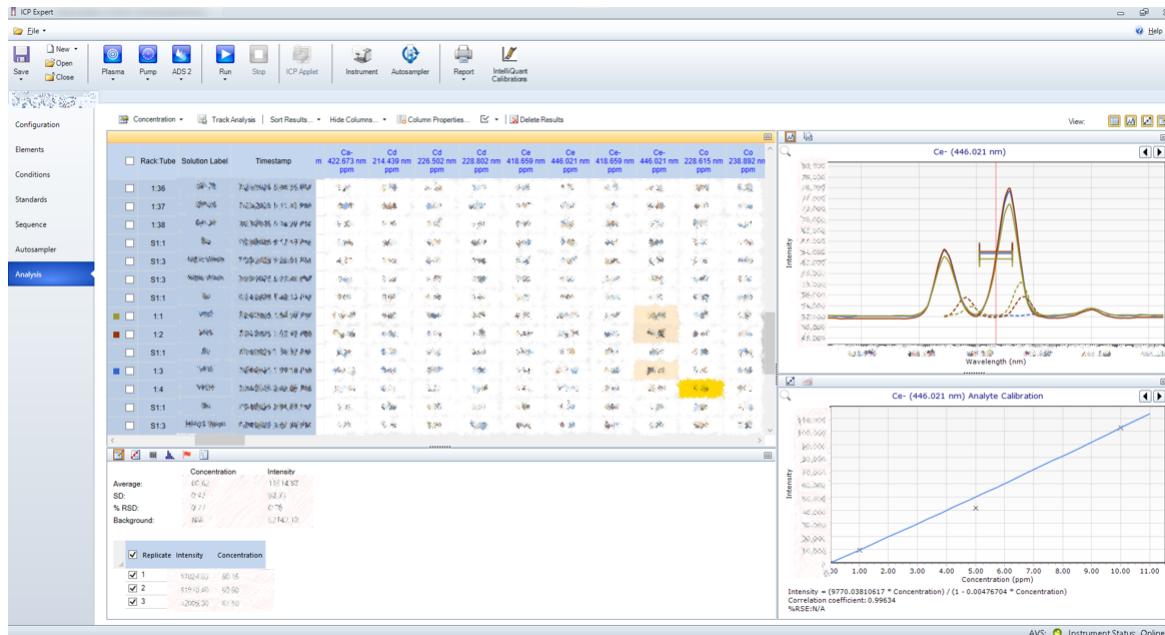


Figure 19: Kontrol yazılımı üzerinden, Analysis/Analiz

Bu kısımda cihaz okuma yaptııkça, Rack:Tube kısmında ne adlandırıldıysa (örneğin 1:12, 1. Rack’ın 12. sıradaki örneği) onu Solution Label adlandırılmasıyla beraber (örneğin su, 1-1, 1-2, 1-3, vs.) yeni bir kayıt açar. ICP-OES yöntemi, tek seferde belirtilen bütün elementlerin Intensity-Concentration miktarlarını okuyabilir. Daha sonra ilgili elementin kalibrasyon grafiğindeki (sağ altta) denklemine göre ppm cinsinden konsantrasyon miktarını raporlar.

Sağ üst köşedeki resim, solda seçilen 3 farklı Ce- elementinin farklı numunelerdeki belirli dalga boyu aralığındaki Intensity çıktılarının bir arada çizildiği bir tablodur (mavi-kırmızı-acık yeşil).

”H“ çubuğu, ICP-OES spektrumunda analit elementinin karakteristik emisyon piki için yoğunluk ölçümünün hangi dalga boyu aralığında hesaplanacağını belirleyen bir parametredir. Sağ ve sol uçları başlangıç ve bitiş dalga boylarını gösterir. Çubukun genişliği, hem pik şiddetini hem de arka plan gürültüsünü etkiler, bu nedenle her element için dikkatli bir şekilde ayarlanması gereklidir.

Bu pik ve ”H“ çubuğu, referans çözeltilerinin işime yaptığı dalga boylarına göre ayarlanmaktadır.

- ICP-OES cihazında, ölçüm yapılacak elementin emisyon çizgisi seçildikten sonra, sinyalin hangi dalga boyu aralığında entegre edileceği belirlenir.
- Bu aralık, pikin altındaki alanın alınacağı bölgедir (sinyal yoğunluğunu hesaplamak için).
- Dikey kırmızı çizgi ise pik merkezini (peak center) işaret eder.

Bu kısımdaki kırmızı çizgi hareket ettirilebilir ancak bu, o çalışma boyunca bütün örneklerin o element kalibrasyonlarını da etkileyeceği için, çok büyük değişiklikler yapılmaması analizcinin yararına olacaktır. Genellikle pikin en üst kısmının alınması (eğer çok fazla oynatılmayacaksa) yararlıdır.

Analiz bittikten sonra personel tarafından hangi kalibrasyon çözeltileri kullanıldığı, yukarıdaki resimdeki orta kısımda bulunan değerler ile beraber uygun formata dönüştürülp sisteme girilir.

Analizci, elindeki numunenin nasıl hazırlandığını bilmediği için, sadece ”ne kadar örnekte ne kadar“ element/ion var onu söyleyebilir. Daha sonra analizi isteyen taraf, sonuçlara göre örneğin ”1 kg numune 1 g bakır içeriyor“ şeklinde bir yorum yapabilir.

List of Figures

1	ICP-OES Yöntemiyle çalışan bir cihaz [21]	3
2	Atomik emisyon spektroskopisinde enerji seviyesi geçişleri ve foton emisyonu [3]	4
3	Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) [29]	8
4	Agilent ICP-OES sistemlerine ait iki farklı görsel.	9
5	ICP-OES Temel Parçalar	10
6	Soldan sağa, Spraychamber ve Nebulizer	11
7	İndüktif olarak eşleşmiş plazma, (ICP), torcunun şematik diyagramı. [27]	12
8	Agilent 5000 serisi ICP-OES için altın çalışma bobini parçası[7]	13
9	Plazma üretim sisteminin şematik bir diyagramı. [25]	13
10	Agilent ICP-OES'ler için Snout parçasının çıkartılmış hali.[2]	14
11	Kontrol yazılımı üzerinden ICP-OES. [12]	17
12	Kontrol yazılımı üzerinden ICP-OES. [12]	17
13	Kontrol yazılımı üzerinden ICP-OES.[12]	18
14	Kontrol yazılımı üzerinden, Element Seçimleri	25
15	Kontrol yazılımı üzerinden, Conditions/Koşullar	26
16	Kontrol yazılımı üzerinden, Standarts	28
17	Kontrol yazılımı üzerinden, Sequence/Sıra	30
18	Kontrol yazılımı üzerinden, Autosampler	31
19	Kontrol yazılımı üzerinden, Analysis/Analiz	32

List of Tables

1	5110 VDV ICP-OES operating parameters.	24
---	--	----

References

- [1] Agilent. Agilent 5100 and 5110 icp-oes user manual. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G8010-90002.pdf>.
- [2] Agilent. Cleaning snout. URL: https://icp-oes.help.agilent.com/en/Videos/Cleaning_Snout/story_html5.html.
- [3] Agilent. Icp-oes faq - the icp-oes principle. URL: <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-faq>.
- [4] Agilent. *ICP-OES: Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*. PhD thesis. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-instruments/5900-icp-oes>.
- [5] Agilent. Icp-oes torch selection guide. URL: <https://www.agilent.com/en/products/icp-oes/icp-oes-supplies/torches/icp-oes-torch-selection-guide>.
- [6] Agilent. Nebulizers for icp-oes. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-nebulizers-accessories/nebulizers-for-icp-oes>.
- [7] Agilent. Rf coils for icp-oes. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-torches-rf-coils/rf-coils-for-icp-oes>.
- [8] Agilent. Spray chambers for icp-oes. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-spray-chambers-accessories/spray-chambers-for-icp-oes>.
- [9] Agilent. Torches for 5100, 5110, 5800, 5900 icp-oes. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-torches-rf-coils/torches-for-5100-5110-5800-5900-icp-oes>.
- [10] Agilent Community. High rsd in low levels of se with icp-oes 5800. Forum discussion on RSD issues at low Se concentrations. URL: <https://community.agilent.com/technical/atomic-spec/f/forum/5874/high-rsd-in-low-levels-of-se-with-icp-oes-5800>.
- [11] Agilent Technologies. Maintenance checklist - icp-oes help. ICP-OES bakım kontrol listesi ve rutin bakım prosedürleri. URL: <https://icp-oes.help.agilent.com/en/index.htm#t=Maintenance%2FMaintenanceChecklist.htm>.
- [12] Analytical Instruments. Shutdown procedures of icp and icp-ms products. ICP ve ICP-MS cihazlarının kapatma prosedürleri ve güvenli sonlandırma adımları. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/seminars/public/shutdown-procedures-of-icp-and-icpms-products.pdf>.
- [13] ASI Standards. What is matrix matching and how is it affecting your results? Matris eşleştirme yöntemi ve analiz sonuçları üzerindeki etkileri. URL: <https://info.asistandards.com/blog/what-is-matrix-matching-and-how-is-it-affecting-your-results>.
- [14] Volkan Bağran. Agilent 5x00 series icp-oes: Icp temel bilgiler. Agilent 5x00 serisi ICP-OES cihazları için temel bilgiler ve operasyon rehberi.
- [15] Deborah K. Bradshaw. Key points to remember when using internal standards for sample analysis by icp-oes. *Spectroscopy*, 38(8). ICP-OES analizlerinde dahili standart kullanımı için önemli noktalar. URL: <https://www.spectroscopyonline.com/view/key-points-to-remember-when-using-internal-standards-for-sample-analysis-by-icp-oes>, doi:10.56530/spectroscopy.gb4767c3.
- [16] Colby College Chemistry Department. Icp start-up procedure. ICP-OES cihazı açılış prosedürleri ve başlangıç kontrolleri. URL: https://www.colby.edu/chemistry/CH332/ICP/start_up.html.
- [17] Drawell Analytical. Inductively coupled plasma emission spectrometer (icp-aes/icp-oes). ICP-OES cihazları ve teknik özellikleri hakkında genel bilgiler. URL: <https://tr.drawellanalytical.com/spectrophotometer/inductively-coupled-plasma-emission-spectrometericp-aes-icp-oes>.

- [18] European Commission. Guidance document on the estimation of lod and loq for measurements in the field of contaminants in feed and food. Section 6. Limit of Quantification. URL: https://food.ec.europa.eu/system/files/2017-05/animal-feed-guidance_document_lod_en.pdf.
- [19] Paul Gaines. Calibration curves - icp operations guide: Part 10. ICP kalibrasyon eğrileri ve matris eşleştirmenin kalibrasyondaki rolü hakkında detaylı rehber. URL: <https://www.inorganicventures.com/icp-guide/calibration-curves>.
- [20] T. Ya. Guselnikova, A. R. Tsygankova, and N. S. Medvedev. Matrix volatilization in a flow reactor for multi-element analysis of high purity germanium by icp-ms. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 197. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854722001884>, doi:10.1016/j.sab.2022.106544.
- [21] Impact Solutions. Icp-oes: Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy. URL: <https://www.impact-solutions.co.uk/icp-oes/#>.
- [22] Inorganic Ventures. Clearing the way. URL: https://www.inorganicventures.com/pub/media/wysiwyg/files/ClearingTheWay_FinalCopy.pdf.
- [23] Inorganic Ventures. Clearing the way: Icp washout & spray chamber tactics. ICP yıkama ve sprey odası takтикleri rehberi. URL: https://www.inorganicventures.com/pub/media/wysiwyg/files/ClearingTheWay_FinalCopy.pdf.
- [24] Inorganic Ventures. Iv-stock-29-125ml: 10 ppm 12 element icp calibration/quality control standard. 10 ppm konsantrasyonunda 12 elementli ICP kalibrasyon/kalite kontrol standartı, %5 v/v HNO₃ / iz HF matrisi, Perkin Elmer cihazları için uygun. URL: <https://www.inorganicventures.com/icp-ms-calibration-std-125ml>.
- [25] IOP Science. Rf coil structure. URL: <https://iopscience.iop.org/book/mono/978-0-7503-5296-3/chapter/bk978-0-7503-5296-3ch5>.
- [26] N. P. Kalogiouri, N. Manousi, I. Mourtzinos, and G. A. Zachariadis. Multielement inductively coupled plasma – optical emission spectrometric (icp-oes) method for the determination of nutrient and toxic elements in wild mushrooms coupled to unsupervised and supervised chemometric tools for their classification by species. *Analytical Letters*, 55(13). Alıntı: Results and discussion, Figures of merit. doi:10.1080/00032719.2022.2046020.
- [27] R S Khandpur. *Handbook of Analytical Instruments*. PhD thesis. Sayfa 191.
- [28] David Martínez-Rubio, Guillermo Grindlay, Mauricio Llaver, Rodolfo G. Wuilloud, and Juan Mora. Development of preconcentration strategies for the simultaneous ultratrace determination of as, cd and pb in foods by icp-oes: knotted-reactor vs. dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(5). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C9JA00427K>, doi:10.1039/C9JA00427K.
- [29] Nakach Mostafa. *Stabilization and comparison of manufacturing technologies for production of nanocrystalline suspensions*. PhD thesis.
- [30] SPECTRO Analytical Instruments. Icp-oes principle. ICP-OES çalışma prensibi ve temel kavramlar. URL: <https://www.spectro.com/icp-oes-principle>.
- [31] D. F. Swinehart. The beer-lambert law. University of Oregon, Eugene. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed039p333>, doi:10.1021/ed039p333.
- [32] Thermo Fisher Scientific. Interference removal on icp-oes - what is meant by the term interference? Specification Sheet SN-43351, iCAP 7000 Series. URL: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/SN-43351-ICP-OES-Interference-iCAP-7000-SN43351-EN.pdf>.
- [33] Michael Thompson and J. Neville Walsh. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Blackie Academic & Professional.
- [34] D. Wollenweber, S. Straßburg, and G. Wünsch. Determination of li, na, mg, k, ca and fe with icp-ms using cold plasma conditions. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 364. doi:10.1007/s002160051363.
- [35] Tian Yao, Cailing Feng, Shuangzhuo Yang, and Yi Hu. Isolation and purification of aloe polysaccharides through thermo-sensitive magnetic fluid based aqueous biphasic extraction. *Journal of Molecular Liquids*, 434. Bölüm 3.4, Monosakkarit Analizi (Analysis of monosaccharides). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732225011596>, doi:10.1016/j.molliq.2025.127982.