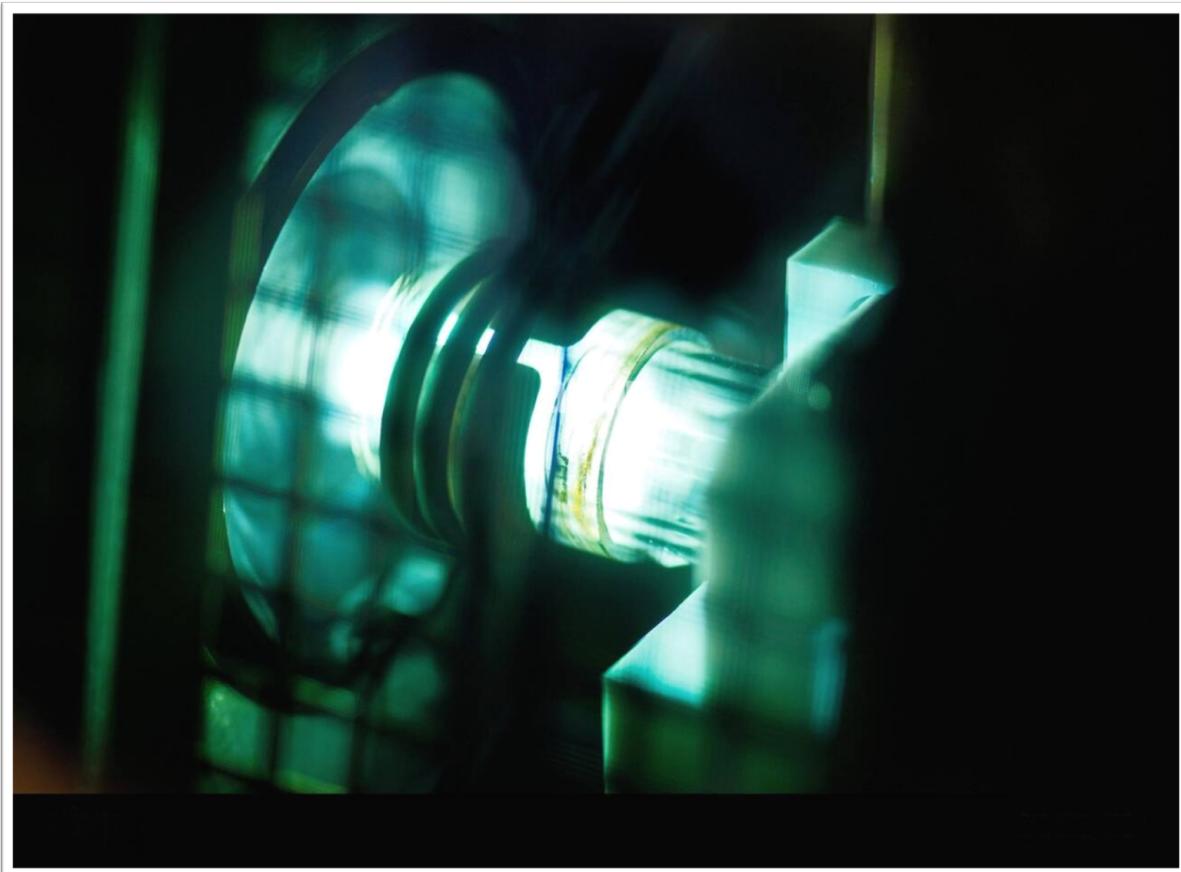


# ICP-MS Yöntemi Staj Raporu

Kadir Yıldız

14 Eylül 2025

[github.com/lavrensiyum/MTA-Staj](https://github.com/lavrensiyum/MTA-Staj)



# İçindekiler

<b>1 Giriş ve Teorik Temeller</b>	<b>3</b>
1.1 Elementel Analiz ve ICP-MS'in Yeri . . . . .	3
<b>2 MTA ve ICP-MS</b>	<b>4</b>
2.1 MTA'nın Çalışma Yöntemleri . . . . .	5
2.1.1 Numune Hazırlama ve Çözme İşlemleri . . . . .	5
2.1.2 Akreditasyon ve Kalite Güvencesi . . . . .	5
<b>3 Kütle Spektrometresinin Temelleri</b>	<b>7</b>
3.1 Kütle Spektrometrisinin Temelleri . . . . .	7
3.2 <i>m/z</i> Oranının Anlamı . . . . .	7
3.3 Kütle Analizörleri ve Çözünürlük . . . . .	7
<b>4 ICP-MS Yötemi Cihazlarının Yapıları</b>	<b>8</b>
4.1 Baştan Sona Analize Genel Bakış . . . . .	8
4.2 ICP-MS Yötemi Cihazına Genel Bakış . . . . .	9
4.3 ICP-MS Yötemi Cihazının Parçaları . . . . .	11
4.3.1 Plazma Kaynağı . . . . .	11
4.3.2 Cone: Sampler Cone & Skimmer Cone . . . . .	14
4.3.3 İyon Lensi(Ion lens) & Çarpışma/Reaksiyon Hücresi (Collision/reaction Cell) . . . . .	17
4.3.4 Quadrupole Mass Filter (Kuadrupol Kütle Filtresi) . . . . .	20
4.3.5 Elektron Çoğaltıcı Dedektör (Electron Multiplier Detector) . . . . .	24
4.4 Cone: ICP-OES vs ICP-MS . . . . .	28
4.5 ICP-MS Yötemi ve Avantajları . . . . .	30
<b>5 Numune Analizi</b>	<b>31</b>
5.1 Analiz Numunesini Hazırlama . . . . .	31
5.2 MassHunter Workstation Programının Kullanılması . . . . .	32
5.2.1 MassHunter Workstation'ın Başlatılması . . . . .	33
5.2.2 Donanım Ayarlarının Kontrol Edilmesi . . . . .	36
5.2.3 Analiz Öncesi Hazırlık . . . . .	38
5.2.4 Plazma Açıma ve Başlangıç İşlemlerinin Gerçekleştirilmesi . . . . .	39
5.2.5 Cihaz Durumunun Kontrol Şeması . . . . .	41
5.2.6 Batch Oluşturma . . . . .	42
5.2.7 Kuyruğun Çalıştırılması . . . . .	53
5.2.8 Analiz Sonuçlarının Kontrolü . . . . .	55
5.2.9 Kalibrasyon Grafiklerinin İncelenmesi . . . . .	56
5.2.10 Sonuçlar ve incelenmesi . . . . .	58
5.2.11 Numune Analizi Bölümünde Kullanılan Kaynaklar . . . . .	59
<b>6 Önceden Ayarlanmış Yötem Türleri</b>	<b>60</b>
6.0.1 İçme Suyu (He ile) . . . . .	60
6.0.2 Yüksek Matris . . . . .	60
6.0.3 Düşük Matris . . . . .	60

# 1 Giriş ve Teorik Temeller

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), modern analitik kimyamın en güçlü ve en baba elemental analiz tekniklerinden (ICP-QQQ dan sonra) biridir. Bu yöntem, indüktif eşleşmiş plazmanın (ICP) yüksek iyonlaşma kapasitesini (10.000 Kelvin) kütle spektrometrisinin seçici ayırmayı ile birleştirerek, çok geniş bir konsantrasyon aralığında (1 ppt'den 1000 ppm'e kadar)[34] hassas ölçümler yapabilmektedir. ICP-MS ile periyodik tablonun 86[34] elementini eş zamanlı olarak analiz etmek mümkündür ve günde 1200'e[34] kadar numunenin 50'den fazla element için analiz edilebilmesi sağlanır. Sistemin çalışması için %99.99[34] saflıkta argon gazı gereksinimi bulunmakta olup, bu gaz hem plazma oluşumu hem de taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır.

ICP-MS ile H, He, N, O, Ne, Ar gibi hafif elementler ile doğal olmayan ve radyojenik izotoplar ölçülemez.[33]

Bu bölümde, ICP-MS'in temel çalışma prensipleri, diğer analitik tekniklerle karşılaştırması ve uygulama alanları detaylı olarak inceleneciktir.

## 1.1 Elementel Analiz ve ICP-MS'in Yeri

Elementel analiz, çevresel izleme (su, toprak, hava), gıda ve tarım, jeoloji ve madencilik, biyomedikal ve klinik araştırmalar, ilaç endüstrisi, ileri malzemeler ve yarı iletken sektörü gibi geniş bir uygulama yelpazesinde; yüksek hassasiyet oranlarında analiz yeteneğiyle öne çıkmaktadır. Bu alanlarda gereksinimler farklılaşsa da ortak hedef, doğru (bias'ı düşük), kesin (tekrarlanabilirliği yüksek) ve izlenebilir sonuçlar elde etmektir.

Geleneksel atomik spektroskopı teknikleri ile karşılaştırıldığında ICP-MS'in konumu şu şekilde özetlenebilir:

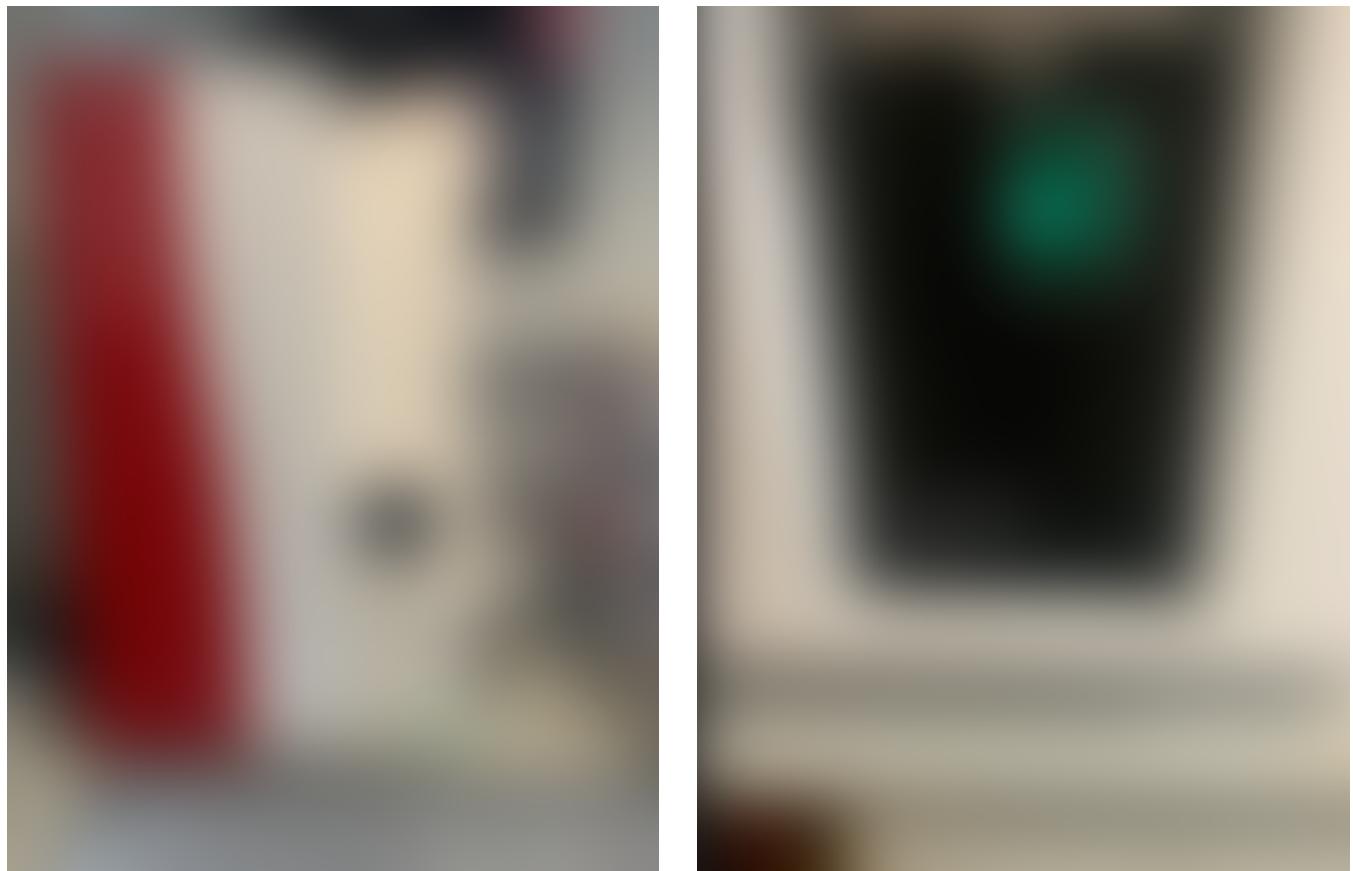
- Alev AAS (FAAS): Tek element ve orta duyarlılık, düşük yatırım maliyeti, matris toleransı görece yüksektir ancak çoklu element analizi ve alt-nanogram seviyeleri için uygun değildir.
- Grafit Fırın AAS (GF-AAS): Çok daha yüksek duyarlılık, tek element ve nispeten düşük numune geçiş hızı, matris etkilerine yüksek duyarlılık ve zaman alan metot geliştirme.
- ICP-OES (& ICP-AES): Eş zamanlı çoklu element analizi, geniş dinamik aralık ve iyi doğruluk, iz düzeyi ( $\mu\text{g/L}$ ) altına inmeyeceğinden güvenilir. Spektral girişimler dikkat gerektirir.
- XRF: Numunesiz hazırlık ve yüzey/katı analizlerinde avantajlı ancak çözünmüştür iz düzeyleri için duyarlılığı sınırlıdır.
- ICP-MS: Çoklu element, iz-ultra-iz duyarlılığı, geniş dinamik aralık, izotop oranı ölçümü ve yüksek numune geçiş hızı ile diğer teknikleri tamamlayıcı bir konumdadır.
- ICP-QQQ: Üçlü kuadrupol teknolojisi ile en yüksek duyarlılık ve girişim giderme kapasitesi, çoklu element analizi, ultra-iz düzeyi ölçümü ve karmaşık matris analizlerinde altın standart, yüksek yatırım maliyeti ve işletim karmaşıklığı ile birlikte en gelişmiş ICP-MS teknolojisidir.

ICP-MS, özellikle içme suyu, ultra saf kimyasallar, biyolojik sıvılar ve yarı iletken proses kimyaları gibi çok düşük konsantrasyon gereksinimi olan matrislerde tercih edilir. Bununla birlikte, yüksek toplam çözünmüş madde (TDS) içeren matrislerde (ör. deniz suyu, sindirilmiş kaya/cevher) matris baskılanması ve taşıma hatlarında tuz birikimi gibi özgün zorluklar söz konusudur.

## 2 MTA ve ICP-MS

MTA<sup>1</sup>-MAT<sup>2</sup> birimine bağlı olan Jeokimya ve Analitik birimlerinde bulunan analytic-jena ve Thermo Fisher marka ICP-MS yöntemi cihazları bulunmaktadır.

ICP-MS yöntemi, MTA bünyesinde gelen iş emri koduna veya gerekli görülmesi halinde kurum-içi istek üzerine numunelerin analiz edilmesinde kullanılır.



(a) analytic-jena,  
PlasmaQuant-MS

(b) Thermo Fisher,  
iCAP MSX - ICP-MS

Şekil 1: İki farklı marka ve ICP-MS yöntemi cihazları

---

<sup>1</sup>Mudent Tetkik ve Arama

<sup>2</sup>Maden Analizleri ve Teknolojisi

## 2.1 MTA'nın Çalışma Yöntemleri

MTA bünyesinde ICP-MS analizi için aşağıdaki çalışma yöntemleri uygulanmaktadır:

### 2.1.1 Numune Hazırlama ve Çözme İşlemleri

Numune için istenen çözme işlemi/analiz, numunenin yapısına, istenen element/bileşiklerin dedeksiyon limitlerine ve/veya mevcut standartlara/cihaz programlarına uygun bir biçimde olacak şekilde bu yöntem ile çalışılabilir.<sup>[25]</sup>

**Cözme Yöntemleri:**

### 2.1.2 Akreditasyon ve Kalite Güvencesi

(\*) Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) tarafından TS EN ISO/IEC 17025 Standardı'na göre akredite edilen analiz/test yöntemleri uygulanmaktadır.<sup>3</sup>

MTA-MAT biriminde MS ile analiz edilecek numunelerin Analiz/Test kodları "35-30-AJ-\*\*" ile başlar.

**35-30-AJ-44 — Toprak, Sediman, Kayaç ve Kömür Külü Numunelerinde Nadir Toprak Elementleri<sup>4</sup>**

**Analiz Edilen Elementler:**

- $^{140}\text{Ce}$  (Seryum),  $^{141}\text{Pr}$  (Praseodim),  $^{144}\text{Nd}$  (Neodim),  $^{147}\text{Sm}$  (Samaryum),  $^{149}\text{Eu}$  (Europium),  $^{157}\text{Gd}$  (Gadolinyum),  $^{159}\text{Tb}$  (Terbiyum),  $^{163}\text{Dy}$  (Disprosyum),  $^{165}\text{Ho}$  (Holmiyum),  $^{167}\text{Er}$  (Erbiyum),  $^{169}\text{Tm}$  (Tuliyum),  $^{173}\text{Yb}$  (İterbiyum),  $^{175}\text{Lu}$  (Lutesyum),  $^{89}\text{Y}$  (İtriyum),  $^{45}\text{Sc}$  (Skandiyum),  $^{232}\text{Th}$  (Toryum),  $^{238}\text{U}$  (Uranyum),  $^{115}\text{In}$  (Indiyum)

**Dedeksiyon Limiti:** 0.1 - 2000 ppm

**Metot:** Özütle asitte çözme + ICP-MS analizi

**Hizmet Süresi:** 15 iş günü

**Numune Miktarı:** Öğütülmüş 5 g veya öğütülmemiş 0.5-2 kg

**Hizmet Bedeli:** Tümü 1.350 TL / Tek element 350 TL + her ek element 150 TL

<sup>3</sup>[https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat\\_id=3&id=8](https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=8)

<sup>4</sup>[https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat\\_id=3&id=8](https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=8)

### **35-30-AJ-45 — Toprak, Sediman ve Kayaç Numunelerinde Eser Elementler<sup>5</sup>**

#### **Analiz Edilen Elementler:**

- $^{111}\text{Cd}$  (Kadmiyum),  $^{59}\text{Co}$  (Kobalt),  $^{52}\text{Cr}$  (Krom),  $^{63}\text{Cu}$  (Bakır),  $^{69}\text{Ga}$  (Galyum),  $^{72}\text{Ge}$  (Germanyum),  $^{95}\text{Mo}$  (Molibden),  $^{60}\text{Ni}$  (Nikel),  $^{208}\text{Pb}$  (Kurşun),  $^{85}\text{Rb}$  (Rubidyum),  $^{121}\text{Sb}$  (Antimon),  $^{88}\text{Sr}$  (Stronsiyum),  $^{51}\text{V}$  (Vanadyum)

**Dedeksiyon Limiti:** 0,1 - 2.000 ppm

**Metot:** TS ISO 14869-1 Standardı'na göre çözme işlemi  
veya Üçlü asitte çözme işlemi + ICP-MS analizi  
(Numunelerin matriksine göre alt ve üst dedeksiyon limitleri değişebilir.)

**Hizmet Süresi:** 10 iş günü

**Numune Miktarı:** Öğütülmüş 5 g veya öğütülmemiş 0,5-2 kg

**Hizmet Bedeli:** Tümü 1.600 TL / Tek element 300 TL + her ek element 175 TL

### **35-30-AJ-53 — Toprak, Sediman ve Kayaç Numunelerinde Niobyum, Tantalyum, Zirkonyum, Nikel ve Bakır<sup>6</sup>**

#### **Analiz Edilen Elementler:**

- $^{93}\text{Nb}$  (Niobyum),  $^{181}\text{Ta}$  (Tantalyum),  $^{91}\text{Zr}$  (Zirkonyum),  $^{60}\text{Ni}$  (Nikel),  $^{63}\text{Cu}$  (Bakır)

**Dedeksiyon Limiti:** 0,1 - 2.000 ppm (Nb, Ta, Zr için)  
1 - 2.000 ppm (Ni için)  
3 - 2.000 ppm (Cu için)

**Metot:** TS ISO 14869-1 ve TS ISO 14869-2 Standardı'na göre  
Alkali Eritme ile çözme + ICP-MS analizi  
(Numunelerin matriksine göre alt ve üst dedeksiyon limitleri değişebilir.)

**Hizmet Süresi:** 15 iş günü

**Numune Miktarı:** Öğütülmüş 5 g veya öğütülmemiş 0,5-2 kg

**Hizmet Bedeli:** Tek element 700 TL / İki element 400 TL

### **35-30-AJ-56 — Kömür Külü Numunelerinde Mangan, Vanadyum ve Arsenik<sup>7</sup>**

#### **Analiz Edilen Elementler:**

- $^{55}\text{Mn}$  (Mangan),  $^{51}\text{V}$  (Vanadyum),  $^{75}\text{As}$  (Arsenik)

**Dedeksiyon Limiti:** 0,4 - 2.000 ppm (Mn için)  
0,8 - 2.000 ppm (V için)  
0,3 - 2.000 ppm (As için)

**Metot:** Kurum İçi Metot + ICP-MS analizi

**Hizmet Süresi:** 10 iş günü

**Numune Miktarı:** Öğütülmüş 250 g (numune en az 2 kg)

**Hizmet Bedeli:** 1.700 TL

<sup>5</sup> [https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat\\_id=3&id=8](https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=8)

<sup>6</sup> [https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat\\_id=3&id=8](https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=8)

<sup>7</sup> [https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat\\_id=3&id=8](https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=8)

### 3 Kütle Spektrometresinin Temelleri

#### 3.1 Kütle Spektrometrisinin Temelleri

Kütle spektrometrisi, iyonların kütle-yük oranına ( $m/z$ ) göre ayrılmasına dayanır. Ölçülen büyülüçük çoğunlukla tek yüklü iyonlar için kütle numarası ile yakından ilişkilidir. Genel bileşenler zinciri, iyon oluşumu, iyonların vakuma aktarımı, iyon optiği ile odaklama ve aktarım, kütle analizörü ile ayrılm ve son olarak dedeksiyon adımlarından oluşur.

#### 3.2 $m/z$ Oranının Anlamı

Kütle spektrometrisinde (MS) "m" harfi Dalton (Da veya u) cinsinden atomun gerçek kütle numarasını, "z" harfi ise iyonun taşıdığı pozitif yük sayısını temsil eder.

ICP koşullarında, argon plazması yaklaşık 10.000 K sıcaklığında gelen numuneyi atomize eder ve çoğunlukla bir elektron kaybederek tek yüklü iyon ( $M^+$ ) oluşturur. Bu nedenle ICP-MS koşullarında plazma, çoğu element için baskın iyonunu ürettiğinden " $z$ " değeri genellikle 1 alır. Bu durumda  $m/z \approx m$  eşitliği geçerli olur ve spektrumda pik konumu doğrudan elementin kütle numarası olarak okunur.[32]

Ancak bazı elementler (örneğin Sr, Ba) ikinci veya üçüncü yüklenmiş iyonlar ( $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ) da oluşturabilir. Normalde çift artı yüklü iyonlar ( $M^{2+}$ ) çok azdır, sıkıntı yaratmaz. Ancak örnekte çok fazla baryum veya nadir toprak elementi varsa, bu iyonlar başka elementlerin yerine geçerek "yanlış alarm" verdirebilirler.[35] Bu soruna çözüm için Agilent 7800 ve 7900 serili ICP-MS cihazları için programı ile beraber gelen MassHunter  $\Rightarrow$  "REE $2^+$  Correction" fonksiyonu kullanılabilir.[35]

#### 3.3 Kütle Analizörleri ve Çözünürlük

ICP-MS sistemlerinde yaygın kütle analizörü türleri Kuadrupol (Q), Uçuş Süresi (TOF) ve yüksek çözünürlüklü manyetik sektör (SF/HR) kütle analizörleridir.

- Kuadrupol (Quadrupole)[Q-ICP-MS]: Quadrupole kütle analizörü (mass analyzer), istenmeyen iyonları filtreler ve sadece belirli kütle-yük oranına ( $m/z$ ) sahip iyonların dedektöre ulaşmasını sağlar. Dört paralel çubuktan oluşur ve bu çubuklara uygulanan elektriksel potansiyeller sayesinde iyonları kütle numaralarına göre ayırr. Voltajları değiştirerek farklı elementleri sırayla ölçebilir veya tüm kütle aralığını tarayabilir. [20]
- Uçuş Süresi (Time-of-Flight, TOF)[TOF-ICP-MS]: İyonların belirli bir mesafeyi kat etme sürelerine göre kütle ayrimi yapar. Hafif iyonlar daha hızlı, ağır iyonlar daha yavaş hareket eder. Çok hızlı veri toplama kapasitesi sayesinde tüm kütle aralığını aynı anda ölçebilir. Yüksek çözünürlük gücü ile girişimleri ayırt edebilir.[27]
- Yüksek çözünürlüklü manyetik sektör (SF/HR-ICP-MS):

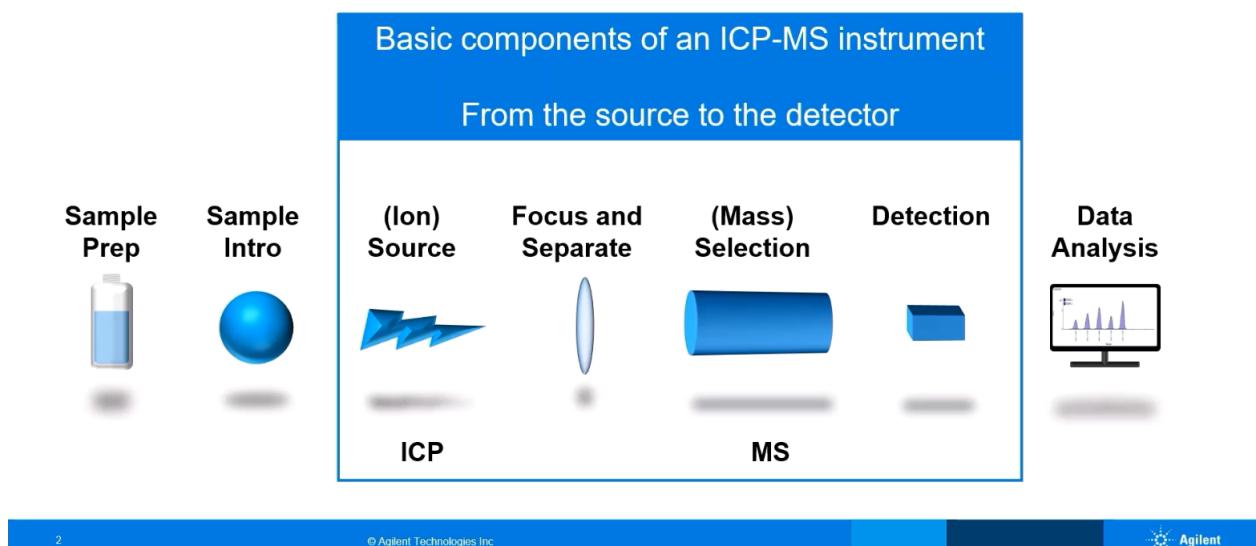
Terim	Açıklama	Vurgu
SF-ICP-MS (Sector-Field)	Manyetik sektör + elektrostatik analizör içeren <b>duble odaklı</b> (double-focusing) sistem[28]	"Sektör alanlı" donanım
HR-ICP-MS (High-Resolution)	Aynı SF donanımının <b>yüksek çözünürlük modunda</b> ( $R \approx 10.000$ ) çalıştırılması[28]	"Yüksek çözünürlük" performansı
Pratik sonuç	SF cihazları düşük, orta veya yüksek çözünürlükte çalışabilir. "HR-ICP-MS" ifadesi genellikle SF cihazın yüksek çözünürlük moduna atıfta bulunur.	-

## 4 ICP-MS Yötemi Cihazlarının Yapıları

### 4.1 Baştan Sona Analize Genel Bakış

#### Instrumentation

#### Building blocks of an ICP-MS



Şekil 2: Building blocks of an ICP-MS [33]

Basitçe analizi yapılacak olan numuneden başlanıp raporlamaya kadar olan bütün süreç, yukarıda göründüğü aşamalardan geçer.

**Sample Prep (Örnek Hazırlama):** Örnek hazırlama aşamasında, analiz edilecek numune uygun bir sıvı formuna getirilir. Bu süreç, numunenin çözülmesi,filtrelenmesi veya asitlerle pH'ının düşürülmesi gibi adımları içerir. Hazırlanan numune, sonraki aşamalarda doğru sonuçlar elde etmek için uygun konsantrasyona ve saflığa ulaşılır.

**Sample Intro (Örnek Girişi):** Örnek girişi, hazırlanan numunenin ICP-MS yöntemi cihazına tanıtıldığı aşamadır. Bu adımda, numune bir Nebulizatör yardımıyla ince bir aerosol haline getirilerek plazmaya yönlendirilir. Bu, numunenin iyonlaşma için uygun bir forma dönüşmesini sağlar ve plazmanın sönmesini/kararsızlaşmasını engeller.

**Ion Source (İyon Kaynağı):** İyon kaynağı, numuneyi iyonize ederek analiz için hazır hale getiren ICP (Inductively Coupled Plasma) sistemidir. Plazma, yüksek sıcaklıkta (10.000 K) argon gazı ile oluşturulan bir enerji alanı sayesinde numuneyi iyonlara ayırır. Bu iyonlar, kütle spektrometresine gönderilmeden önce odaklanmak üzere sonraki aşamaya ilerler.

**Focus and Separate (Odaklama ve Ayırma):** Bu aşamada iyonlar bir elektromanyetik alan yardımıyla toplanır ve istenmeyen parçacıklardan ayırtırılır. Ayırma, analizde interferansları en aza indirmek için önemli bir adımdır.

**Mass Selection (Kütle Seçimi):** Kütle seçimi, iyonların kütlelerine göre ayrıldığı MS (Mass Spectrometry) aşamasıdır. Manyetik veya elektrostatik alanlar kullanılarak iyonlar belirli kütle-yük ( $m/z$ ) oranlarına göre filtrelenir. Bu, her bir elementin veya izotopun tespit edilmesini sağlar. ICP-MS yönteminin gücü de burada yatar.

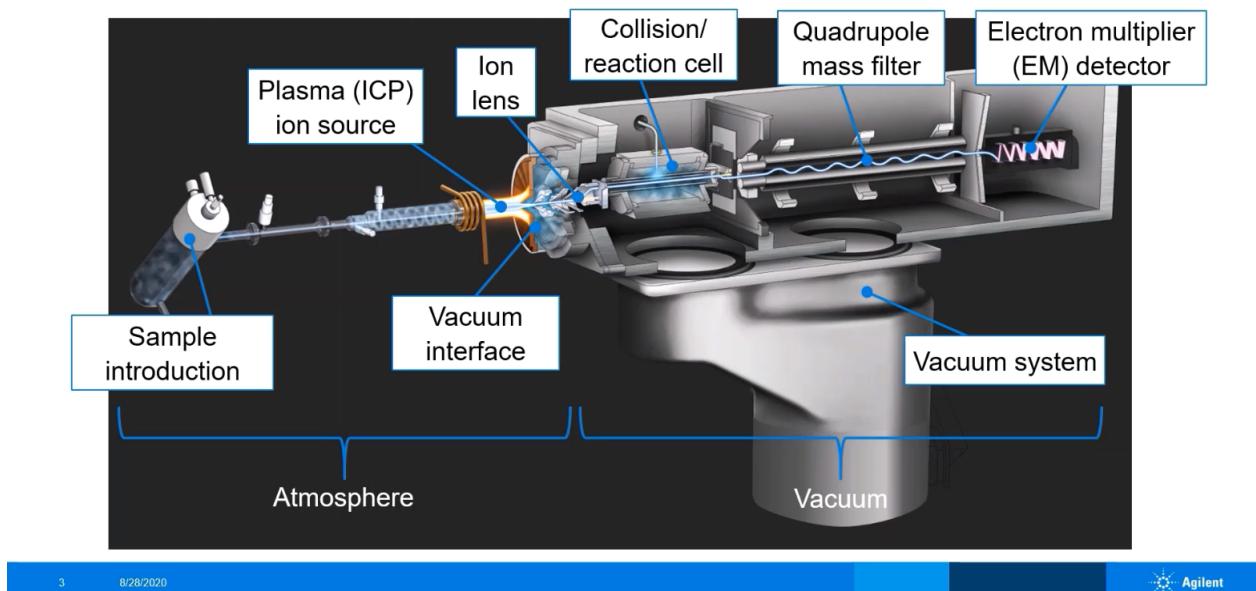
**Detection (Tespit):** Tespit aşamasında, ayrılmış iyonlar bir detektör tarafından algılanır ve elektrik sinyallerine dönüştürülür. Bu sinyaller, her iyonun yoğunluğunu ve miktarını belirlemek için kullanılır. Detektör, yüksek hassasiyetle elementlerin varlığını ve konsantrasyonlarını ölçer.

**Data Analysis (Veri Analizi):** Veri analizi aşamasında, detektörden gelen sinyaller işlenerek sonuçlar yorumlanır. Analiz öncesi içeriği belirli CRM'ler ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuş elementler daha sonra bu aşamada yüksek hassasiyet ile miktarları belirlenmiş olur. Bu süreç, yazılım yardımıyla grafikler ve raporlar halinde sunulur. Analiz, numunenin kimyasal bileşimini detaylı bir şekilde ortaya koyar.

## 4.2 ICP-MS Yöntemi Cihazına Genel Bakış

ICP-MS yöntemi cihazları, numuneyi iyonize etmek ve vakum altında analiz etmek için birlikte çalışan bir dizi bileşenin içerir.

### Key Components of an ICP-MS (from ion source to detector)



Şekil 3: Key Components of an ICP-MS [33]

- **Plazma (ICP) İyon Kaynağı**

Numuneyi iyonize etmek için endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP) kullanır. Bu yüksek sıcaklıktaki plazma, numuneyi iyonlara dönüştürerek daha ileri analiz için hazırlar.

- **İyon Lensi / Ion Lens**

Plazma tarafından üretilen iyonları odaklar. İyon ışığını bir sonraki aşamaya hassasiyetle yönlendirir. Bu bileşen, iyon akışının bütünlüğünü korumak için gereklidir.

- **Vakum Arayüzü / Vacuum Interface**

Numuneyi atmosfer basıncından vakuma geçirir. Nötr parçacıkları uzaklaştırmaya ve vakum ortamını korumaya yardımcı olur.

- **Çarpışma/Reaksiyon Hücresi - Collision/Reaction Cell**

Çarpışma/reaksiyon hücresi, iyon akışındaki girişimleri azaltır. İyon ayrimını artıran reaksiyonları kolaylaştmak için gazlar kullanır. Bu adım, kütle spektrometresi analizinin doğruluğunu artırır.

- **Dört Kutuplu Kütle Filtresi / Quadrupole Mass Filter**

Dört kutuplu kütle filtresi, iyonları kütle-yük oranlarına göre ayırır. İyonları etkili bir şekilde filtrelemek için elektrik alanları kullanır.

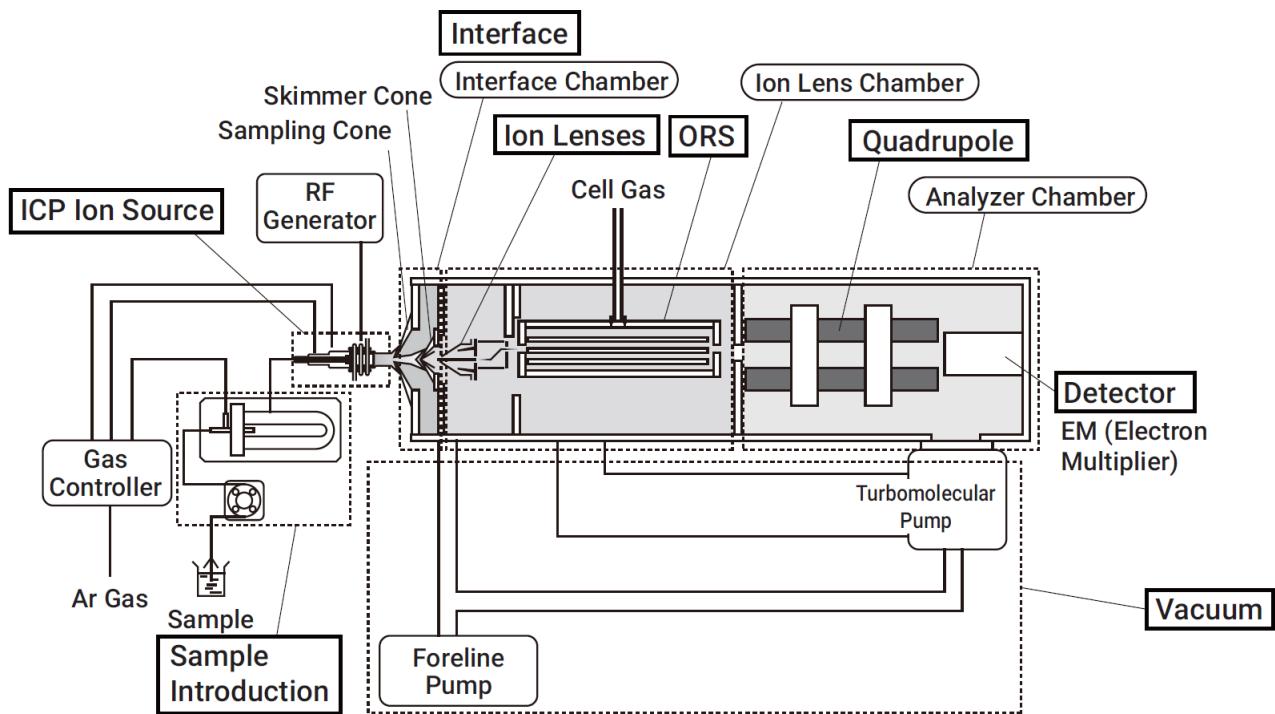
- **Vakum Sistemi / Vacuum System**

Vakum sistemi iyon hareketi için düşük basınçlı ortamı korur, atmosferik girişimi önlüyor ve kütle filtresinin çalışmasını destekler.

- **Elektron Çoğaltıcı (EM) Detektörü / Electron Multiplier Detector**

Ölçüm için iyon sinyalini güçlendirir. İyonları yüksek hassasiyetle elektrik sinyallerine dönüştürür. Bu işlem elementlerin eser miktarlarının bile tespitini mümkün kılar.

## Agilent ICP-MS Sistem Diyagramı



Şekil 4: System Diagram of an ICP-MS [14]

Önceki sayfada açıklananlar dışında:[14]

- **RF Jeneratörü / RF Generator**

Bu sistem, plazma oluşturmak için çalışma bobinine RF gücü sağlar.

- **Örnekleme Konisi / Sampling Cone**

Vakum odasının ön plakasındaki delik olarak tanımlanan Sampling Cone, analit iyonlarının ilk vakum aşamasına çıkarılmasını sağlar. İyonlar, Ar gazı ile birlikte Sampling Cone'dan geçerek arayüz bölgesine ulaşır.

- **Ayırıcı Koni / Skimmer Cone**

Skimmer Cone, arayüz ile ara vakum aşaması arasında diferansiyel açılık görevi gören ikinci bir delik sağlar. İyonlar bu ikinci delikten geçerek ara vakum aşamasına yönlendirilir.

- **Arayüz Odası / Interface Chamber**

Arayüz odası, Sampling Cone ile Skimmer Cone arasında yer alır. Foreline pompası arayüz odasını boşaltır.

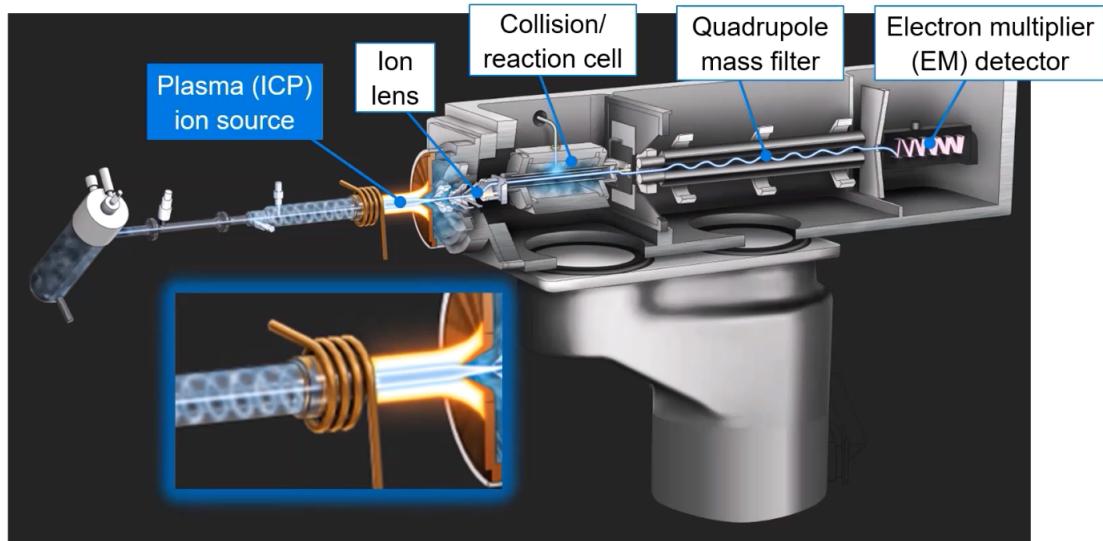
- **ORS (Oktapol Reaksiyon Sistemi)**

ORS, metal bir kap içinde bulunan ve genellikle He veya H<sub>2</sub> gazı ile basınçlandırılan bir oktapol iyon yönlendiricisidir. ORS, iyon lens düzeneği ile dört kutuplu kütleye滤resi arasında konumlandırılır. Nümuneden gelen iyonlar bu hücreye girdiğinde gaz ile etkileşime girerek spektral girişimlerin azalmasını sağlar.

## 4.3 ICP-MS Yöntemi Cihazının Parçaları

### 4.3.1 Plazma Kaynağı

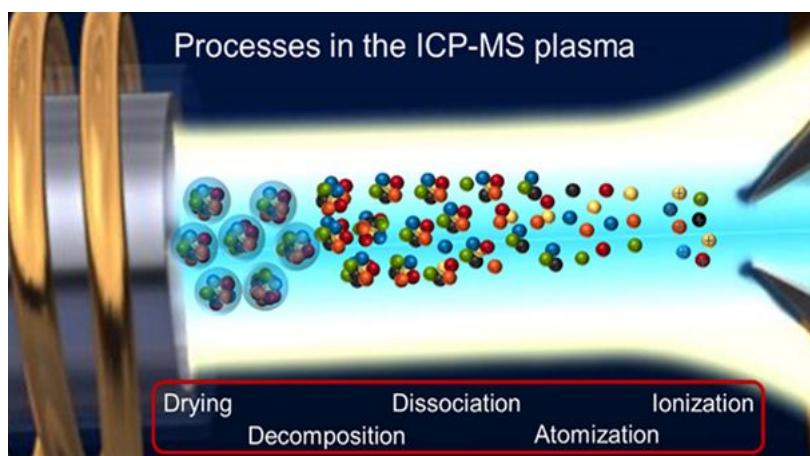
Aynı ICP-OES yöntemi cihazlarında kullanılan plazma kaynağı gibi ICP-MS'de de aynı şekilde sıcaklığı 10.000 K'e çıkan ve Fassel[28] tasarımına dayanan \*Meşale\*(Torch) kullanılır.



Sekil 5: Plasma (ICP) ion source [33]

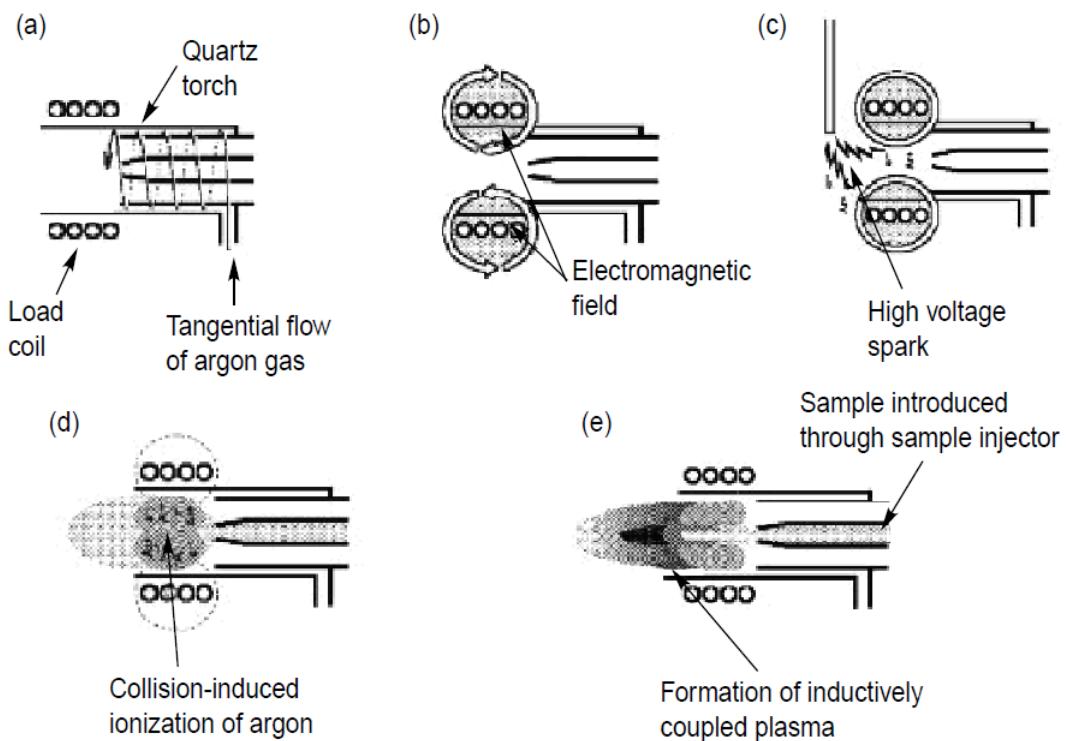
Plazma, yoğun şekilde iyonize olmuş gazi ifade eder. ICP-MS'de quartz tüp içinden akan argon gazı, yaklaşık 1.5 KW'da çalışan radyo frekansı (RF) jeneratörü ile iyonize edilir. RF enerjisi, quartz tüp etrafındaki yük bobini aracılığıyla argon gazına aktarılır. RF alanı, argon gazındaki serbest elektronların salımını yapmasını sağlar ve bunlar argon atomları ile çarpışarak elektronları koparıp atomları iyonize eder.[36]

Dış quartz tüpten argon gazı dakikada 15 litre hızla geçer. Bu gaz plazmayı oluşturur ve tüpün erimesini önler. İçte iki küçük tüp daha vardır. Orta tüp plazmanın konumunu ayarlar. En içteki tüp numune damlacıklarını plazmaya taşıır. Damlacıklar plazma içinde kurutur, atomlara ayrılır ve iyonlaşır.[36]



Sekil 6: Processes to convert aerosol droplets to ions in the plasma.[36]

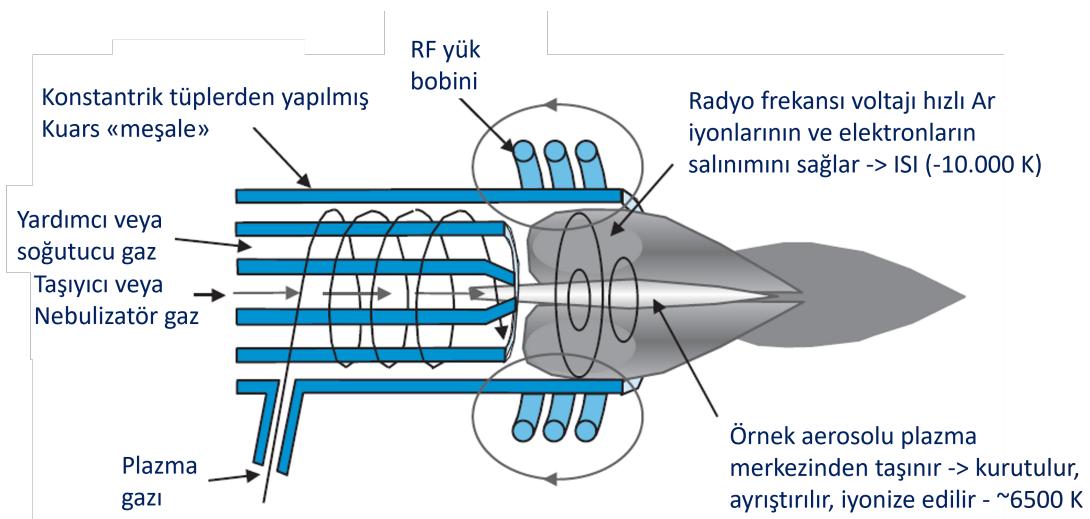
Kurutma  $\Rightarrow$  Ayrışma  $\Rightarrow$  Dissosiyasyon  $\Rightarrow$  Atomizasyon  $\Rightarrow$  İyonizasyon



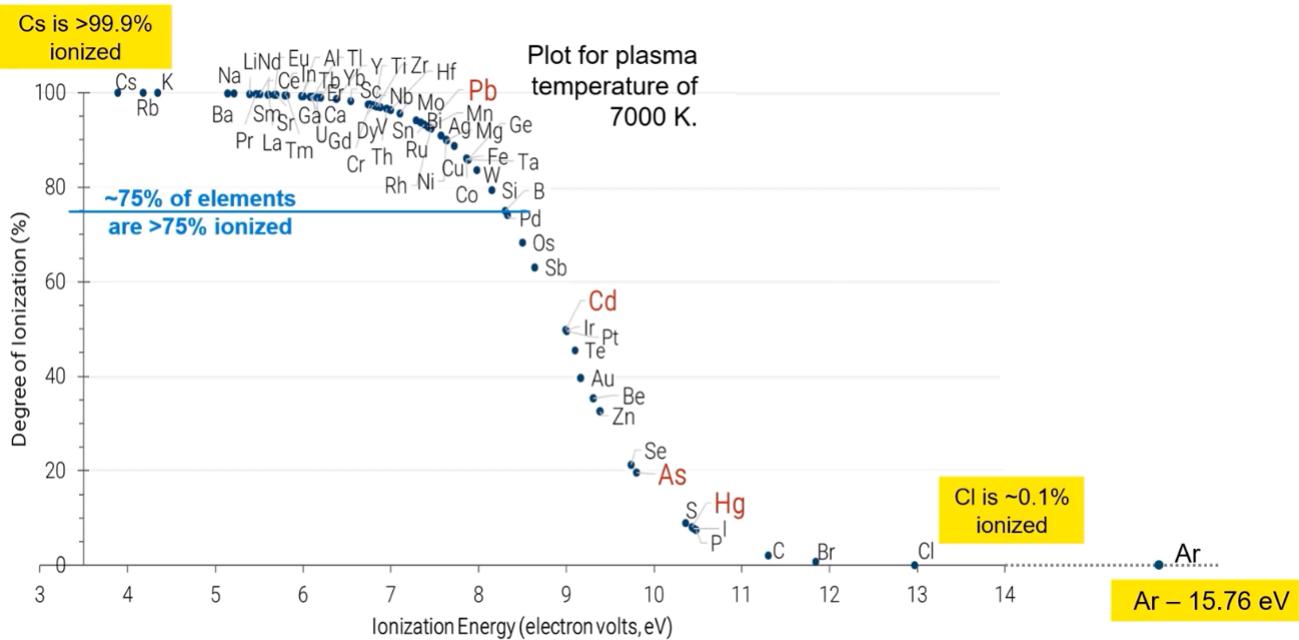
Şekil 7: Schematic of an ICP torch and load coil showing how the inductively coupled plasma is formed.[31]

İndüktif eşleşmiş plazmanın oluşma şeması:[31]

- Quartz meşalenin dış ve orta tüpü arasından teğetsel bir argon gazı geçirilir.
- Yük bobinine RF gücü uygulanarak yoğun bir elektromanyetik alan üretilir.
- Yüksek voltajlı kıvılçım serbest elektronlar üretir.
- Serbest elektronlar RF alanı tarafından hızlandırılarak argon gazının çarpışması ve iyonizasyonu sağlanır.
- ICP, quartz meşalenin açık ucunda oluşur. Numune, numune enjektörü aracılığıyla plazmaya verilir.



Şekil 8: ICP-MS plasma torch based on the Fassel design [28]



Sekil 9: Farklı kimyasal elementlerin iyonlaşma davranışları [36]

Grafik, 7000 K sıcaklığındaki plazma ortamında elementlerin iyonlaşma enerjileri ile iyonlaşma dereceleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. [36]

**X-Eksen:** İyonlaşma Enerjisi (eV) - Bir atomdan elektron koparmak için gereken minimum enerji  
**Y-Eksen:** İyonlaşma Derecesi (%) - Plazma içindeki atomların yüzde kaçının iyonlaşlığı

**Kolay İyonlaşan Elementler (Sol):** Cs, K, Rb gibi alkali metaller düşük iyonlaşma enerjisine sahiptir. Sezyum (Cs) %99.9'dan fazla iyonlaşma derecesi gösterir ve ICP-MS ile çok hassas tespit edilebilir.

**Elementlerin Çoğunluğu:** Periyodik tablodaki elementlerin yaklaşık %75'i, %75'in üzerinde verimlilikle iyonlaşır. Bu durum ICP-MS'in iz düzeylerde analiz yapabilme kapasitesini gösterir.

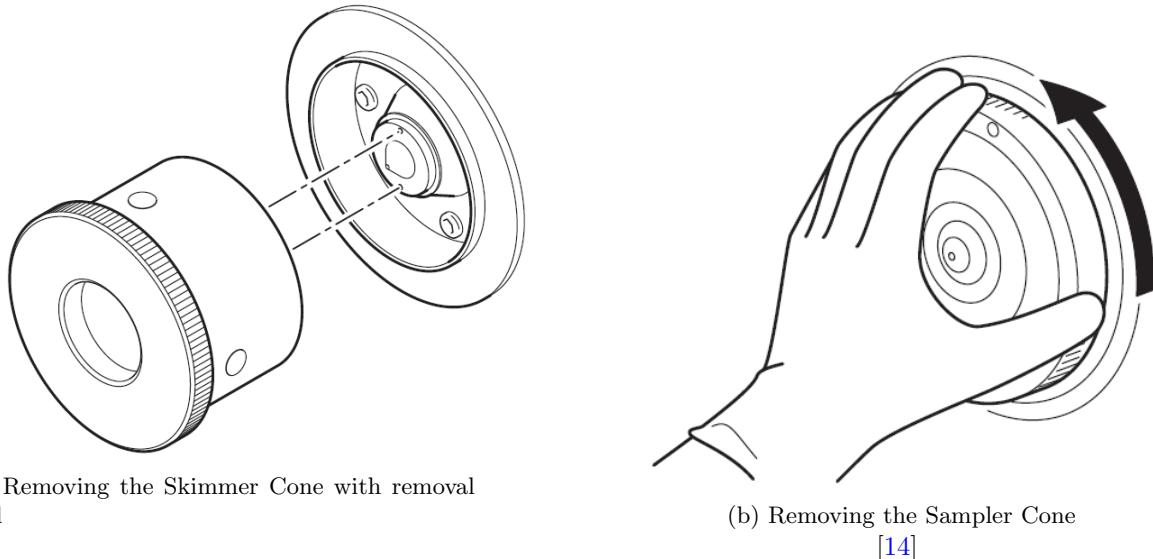
**Zor İyonlaşan Elementler (Sağ):** Cl, Br, C gibi halojenler ve ametaller yüksek iyonlaşma enerjisine sahiptir. Klor (Cl) sadece %0.1 iyonlaşma derecesi gösterir ve standart ICP-MS ile analizi zordur. Argon (Ar) en yüksek iyonlaşma enerjisine (15.76 eV) sahip olup plazma gazı olarak kullanılmasının avantajını sağlar.

### ICP-MS Yöntemi Açısından Önemi

- Güçlü Yönleri:** Düşük iyonlaşma enerjisine sahip elementlerin (çoğu metal) analizinde son derece hassastır, çünkü bu elementler plazmada verimli bir şekilde iyonlaşır.
- Zayıf Yönleri:** Yüksek iyonlaşma enerjisine sahip elementlerin (F, Cl, Br, O, N ve soy gazlar) analizinde standart modda verimsizdir. Çözüm olarak analiz cihazlarının yazılımlarında negatif iyon modu (Negative Ion Mode) spesifik elementler için ayarlanabilir.

#### 4.3.2 Cone: Sampler Cone & Skimmer Cone

ICP-MS sistemlerinde **Sampling Cone** ve **Skimmer Cone** olmak üzere iki kritik koni bulunur. Bu koniler, atmosferik basınçtaki plazma ile yüksek vakum sistemi arasında kontrollü iyon transferini sağlayan temel bileşenlerdir.



Şekil 10: Sampling Cone and Skimmer Cone

#### Sampling Cone (Örnekleme Konisi)

- Plazmadan iyonları ilk vakum aşamasına çeken birincil bileşendir.
- Genellikle **1.0–1.2 mm** çapında açılığa sahiptir.
- Atmosferik basınçtan (760 Torr) yaklaşık **1–2 Torr** basıncı geçişini sağlar.
- Plazmanın merkezi kanalından gelen iyonları seçici olarak alır.

#### Skimmer Cone (Ayırıcı Koni)

- İkinci aşama konisi olup, daha küçük açılığa sahiptir (**0.4–0.8 mm**).
- İyonları yüksek vakuma ( **$10^{-6}$  Torr**) yönlendirir.
- Sampling cone'dan gelen iyon demetinin merkezi kısmını secer.
- Nötral atomları ve molekülleri ayırarak sadece iyonların geçişine izin verir.

**Sogutma Sistemi** Her iki koni de **su soğutmalıdır**. Bu soğutma sistemi:

- Plazmanın yüksek sıcaklığından (6000-8000 K) konileri korur.
- Termal genleşmeyi önleyerek açılık boyutlarının sabit kalmasını sağlar.
- Koni malzemesinin erimesini ve deformasyonunu engeller.



(a) Analyzer Chamber'a girmeden önce Sampler Cone (turuncu parlaklı) ve bir sağındaki Skimmer Cone (mavi parlaklı)

[37]

(b) Sırayla, Sampler - Skimmer Cones

[37]

Sekil 11: Sampling Cone and Skimmer Cone

### Koni Malzemeleri

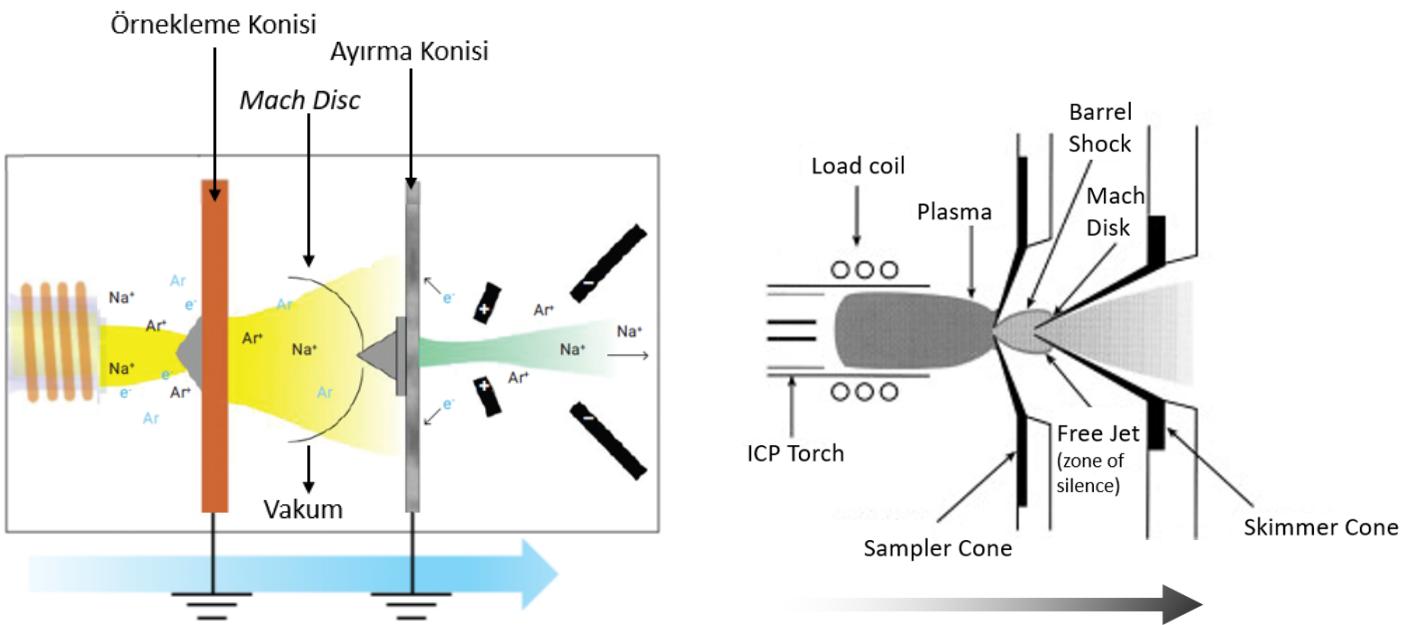
- **Nikel Koniler:**

- Standart uygulamalar için ekonomik bir seçenekir
- Rutin analizlerde yeterli performans sağlar
- Düşük maliyet avantajı vardır

- **Platin Koniler:**

- Organik çözücüler içeren örnekler için gereklidir
- Agresif asitler ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) ile çalışırken zorunludur
- Yüksek matris derişimli örneklerde üstün performans gösterir
- Korozyon direnci çok yüksektir
- Uzun ömürlü ve kimyasal olarak inert yapıdadır

Akılda daha kolay kalması için: küçük koni = skimmer, büyük koni = sampler



(a) Schematic of the plasma/vacuum interface for the ICP-MS instrument[5]

(b) Sample Cone – Mach Disk – Skimmer Cone [23]

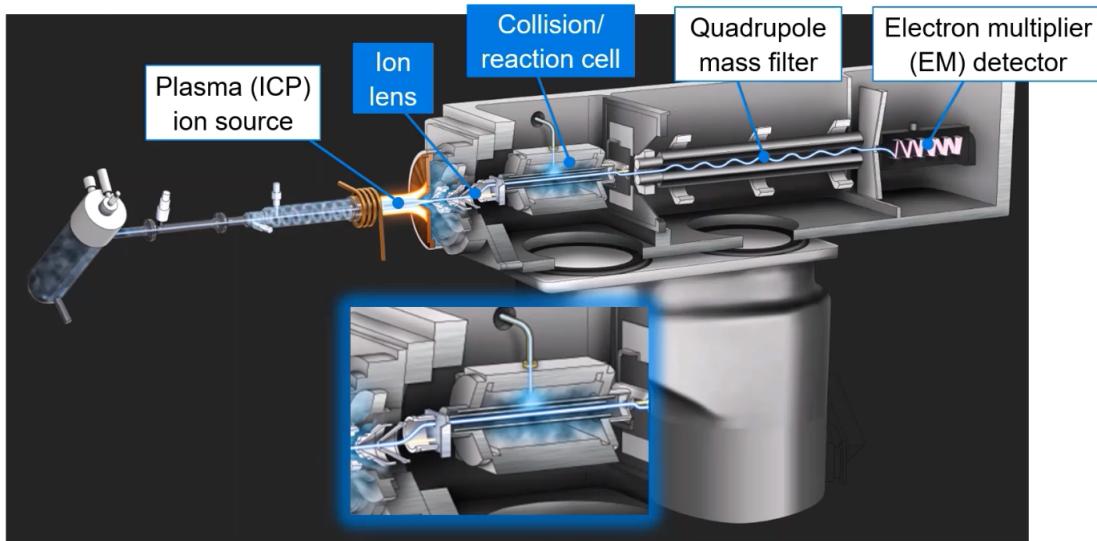
Şekil 12: Sampling Cone and Skimmer Cone

- **Örnekleme Konisi (Sampler Cone):** 760 Torr'daki plazmadan küçük bir delikle akış çekilir. Delikten çıkar çıkmaz birinci vakum kademesinde ( $\approx 3\text{--}4$  Torr) gaz/ion karışımı **supersonik serbest jete**[38] dönüşür ve hızla genişler.
- **Mach Disk:** Bu genişleyen süpersonik jet, düşük basınçlı ilk vakum kademesine açıldığında jet ekseni üzerinde belirli bir mesafede normal bir şok dalgası oluşur. Mach disk olarak adlandırılan bu yapı akışı ani olarak yavaşlatır, sıkıştırıp ıstır ve çekirdek akışı kısmen termalize eder. Mach diskinin sampler konisinin çıkışından itibaren konumu ağız açıklığı çapı  $d$  ve basınç oranı ile ölçeklenir ve yaklaşık  $x_M \approx 0.67 d \sqrt{P_0/P_1}$  ile verilir. Burada  $P_0$  plazma tarafındaki basınç ( $\approx 760$  Torr),  $P_1$  ise birinci vakum kademesinin basıncıdır ( $\approx 3\text{--}4$  Torr). Tipik ICP-MS koşullarında  $d \approx 1$  mm için Mach disk samplerlerden yaklaşık  $x_M \approx 9\text{--}11$  mm uzaklıktta oluşur ve bu bölge jetin yoğunluk, sıcaklık ve hız alanlarını yeniden düzenleyerek aşağı akıştaki demet odaklanması ile türbülans eğilimlerini belirgin biçimde etkiler. [29]
- **Ayırma Konisi (Skimmer Cone):** Mach disc'in hemen önünde konumlandırılırken, süpersonik jetin eksenindeki "temiz çekirdeği" secer ve ikinci vakum kademesine ( $\approx 10^{-4}\text{--}10^{-9}$  mbar)[30] aktarır. Bu işlem sırasında:
  - **Basınç kademelendirme:** Atmosfer basıncındaki plazma ile kütle analizörün  $10^5\text{--}10^9$  mbar vakumu arasındaki basınç farkının dengelenmesi gereklidir. Yüksek vakum, iyon-molekül çarpışmalarının kütle ayırmını bozmasını önler. Skimmer konisi ikinci dar boğaz görevi görür ve fazla plazma gazi vakum sistemi tarafından uzaklaştırılır.[30]
  - **Akış kalitesi kontrolü:** Mach disk bölgesindeki türbülans ve şok etkilerinden önce daha temiz bir çekirdek akışı seçerek, daha kararlı ve odaklanabilir bir iyon demeti elde edilir.
- **Skimmer sonrası:** İyon akışı artık çok düşük basınçdadır ve belirgin bir serbest-jet genişlemesi yoktur. Burada iyonlar, elektrostatik lenslerle toplanır/ivmelendirilir. Uzakta görülen siyah  $\pm$  işaretli bloklar (Yukardaki, soldaki grafik) (Electrostatic Lenses[17]), elektronları uzaklaştırıp/iyonları çeken alanları temsil eder.

#### 4.3.3 İyon Lensi(Ion lens) & Çarpışma/Reaksiyon Hücresi (Collision/reaction Cell)

##### İyon Lensi (Ion lens)

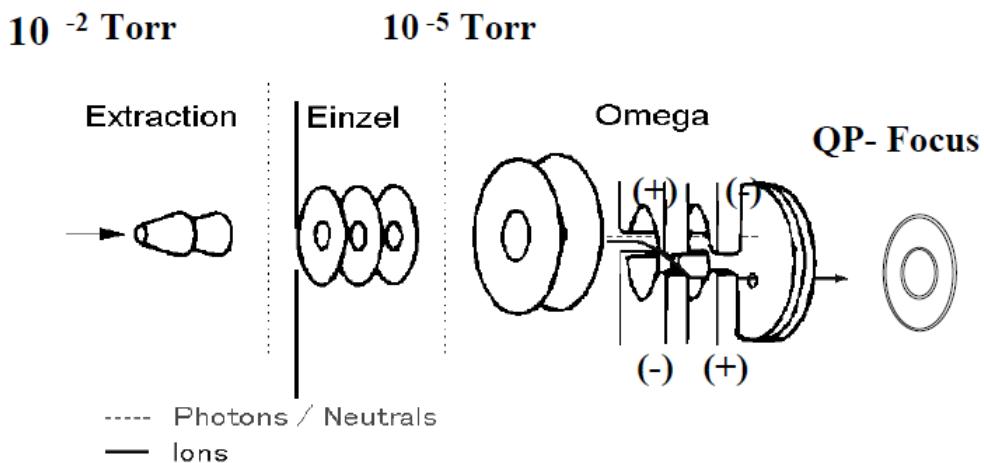
Plazmadan çıkan iyonlar, kütle spektrometresine ulaşmadan önce iki önemli aşamadan geçerler. İyon lensi sistemi, plazma tarafından üretilen iyonları odaklayarak iyon demetini bir sonraki aşamaya hassas bir şekilde yönlendirir. Çarpışma/reaksiyon hücresi ise iyon akışındaki girişimleri azaltarak analiz doğruluğunu artırır.



Şekil 13: Ion Lens & Collision/reaction cell[33]

Ion Lens sistemi, skimmer'dan gelen iyonları kütle filtresine odaklamak için kullanılır. Nötr atomları reddeder ve ICP'den (Inductively Coupled Plasma) gelen fotonların geçişini en aza indirir.

- **Extraction (Çekim):** Plazmadan iyonları çıkarır ve hızlandırır.
- **Einzel:** İyon demetini kolime eder (paralel hale getirir) ve odaklar.
- **Omega:** İyon demetini büker, böylece fotonları ve nötr parçacıkları elimine eder.
- **QP Focus:** İyon demetini yeniden odaklar.

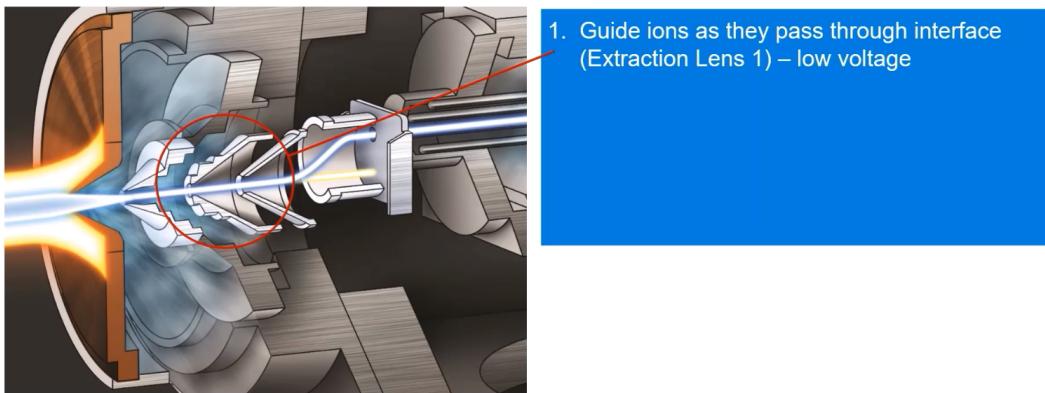


Şekil 14: Agilent 7500 Ion Lens System[8]

Extraction aşaması yaklaşık  $10^{-2}$  Torr basınç altında çalışırken Einzel'den sonra  $10^{-5}$  Torr bölgesine geçilir. İyon akışı soldan sağa doğru ilerler.

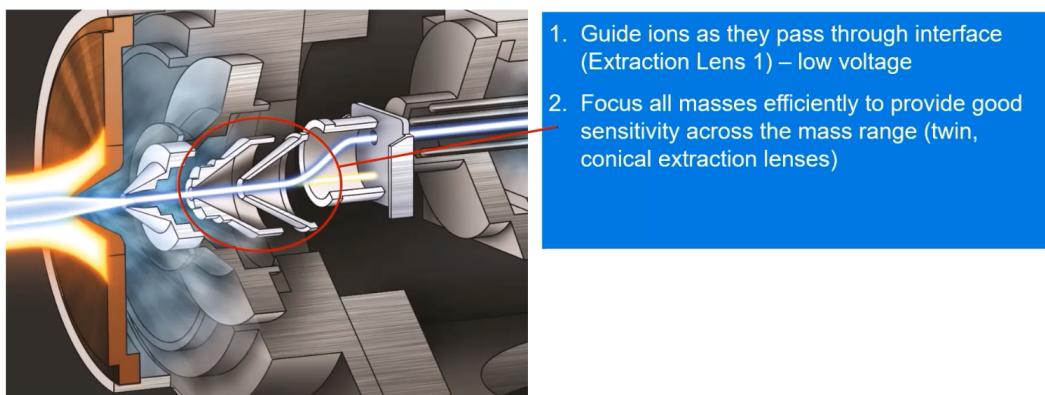
İyon kaynağından çıkan iyonların kütle analizörüne iletilmesi süreci:

- 1 — İyonlar kaynaktan kütle analizörüne geçerken ara bölgede yönlendirilir. Burada kullanılan Extraction Lens 1, düşük voltajlı bir mercek olup iyonların düzgün bir şekilde ilerlemesini sağlar.



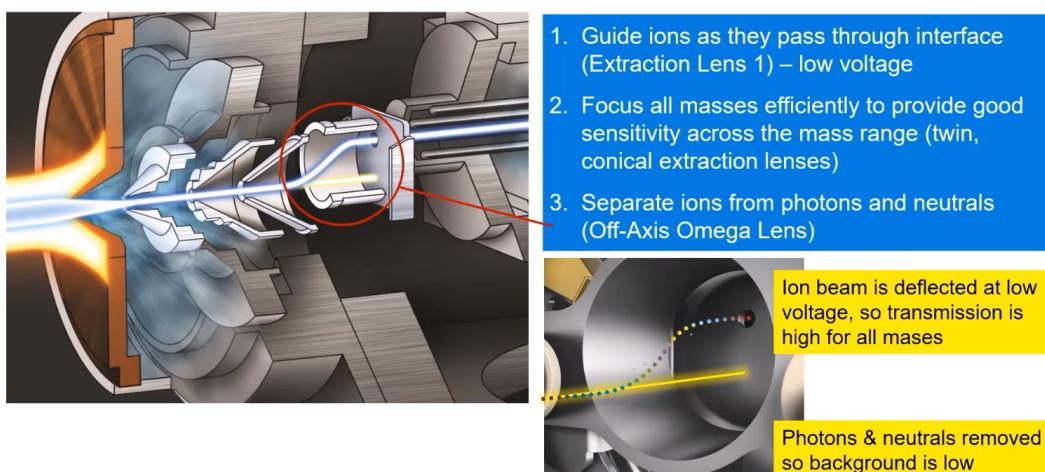
Şekil 15: Ion Lens - 1[33]

- 2 — İyonların kütelerine bakılmaksızın hepsi aynı şekilde odaklanır. Böylece kütle aralığının tamamında (hafif ve ağır iyonlar dahil) iyi hassasiyet elde edilir. Bunun için ikili, konik yapıda extraction lensleri kullanılır.



Şekil 16: Ion Lens - 2[33]

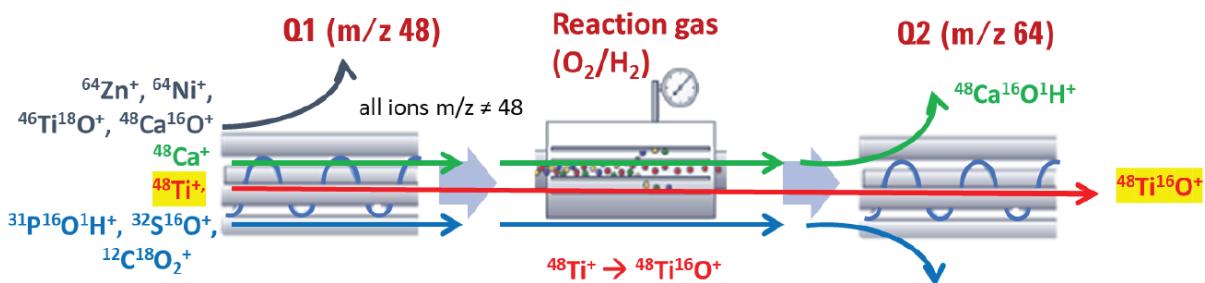
- 3 — İyonlarla beraber istenmeyen fotonlar (ışık sinyalleri) ve yüksüsüz parçacıklar (nötr türler) de oluşur. Off-Axis Omega Lens, iyonları sinyale katkı sağlayacak şekilde geçirirken, foton ve nötrleri uzaklaştırır.



Şekil 17: Ion Lens - 3[33]

## Çarpışma/Reaksiyon Hücresi (Collision/Reaction Cell)

- Reaksiyon Modu:** Reaktif gazlar ( $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ) kullanarak girişim yapan poliatomik iyonları kimyasal reaksiyonla farklı m/z değerlerine dönüştürür veya nötralize eder. Bu sayede daha doğru ölçümler elde edilir. [11]
- Çarpışma Modu:** Reaktif olmayan gaz ve kinetik enerji ayırmı (KED) kullanarak poliatomik girişimleri seçici olarak zayıflatır. Poliatomik iyonlar analit iyonlarından daha büyük olduğu için hücre gazı ile daha sık çarpışır ve düşük enerji ile çıkar. Bu düşük enerjili iyonlar hücre çıkışındaki voltaj ile iyon işinminden dışlanır. [11]



Şekil 18: Determination of  $^{48}\text{Ti}^+$  as  $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$  product ion using the 8900 ICP-QQQ operating in MS/MS mass-shift mode with  $\text{O}_2/\text{H}_2$  as the reaction cell gases.[13]

Sırayla: 1st Quad (Q1)  $\Rightarrow$  Reaction Cell  $\Rightarrow$  2nd Quad (Q2)

### Sistem Bileşenleri ve İşleyiş:

- Q1 (Birinci Quadrupole):** Sadece  $m/z = 48$  kütlesindeki iyonları geçirir, diğer tüm kütleleri reddeder. Bu sayede hem  $^{48}\text{Ti}^+$  iyonu hem de  $^{48}\text{Ca}^+$  iyonu, ayrıca  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  ve diğer girişim yapan mavi renkteki iyonlar da seçilir.
- RC (Reaksiyon Hücresi):**  $\text{O}_2$  ve  $\text{H}_2$  karışım gazları içerir. Bu hücrede  $^{48}\text{Ti}^+$  iyonları oksijen ile reaksiyona girerek  $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z = 64$ ) ürün iyonunu oluşturur. Ti iyonu dışında gelen diğer iyonlar da reaksiyon gazıyla etkileşerek kütle/yük oranları değişir.
- Q2 (İkinci Quadrupole):** Sadece  $m/z = 64$  kütlesindeki hedef ürün iyonunu ( $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ ) geçirir, diğer tüm kütleleri reddeder. Ti ile beraber gelen iyonların kütleleri değiştiği için 2. quadrupolde onlar da elenir ve yüksek hassasiyet ile hedef iyonun seçici geçirgenliği sağlanmış olur.

### Çalışma Koşulları:

- Gaz Akış Hızları:**  $\text{O}_2$ : 0,15 mL/dk,  $\text{H}_2$ : 7,0 mL/dk
- Ölçüm Modu:** MS/MS (Q1: m/z 48, Q2: m/z 64)

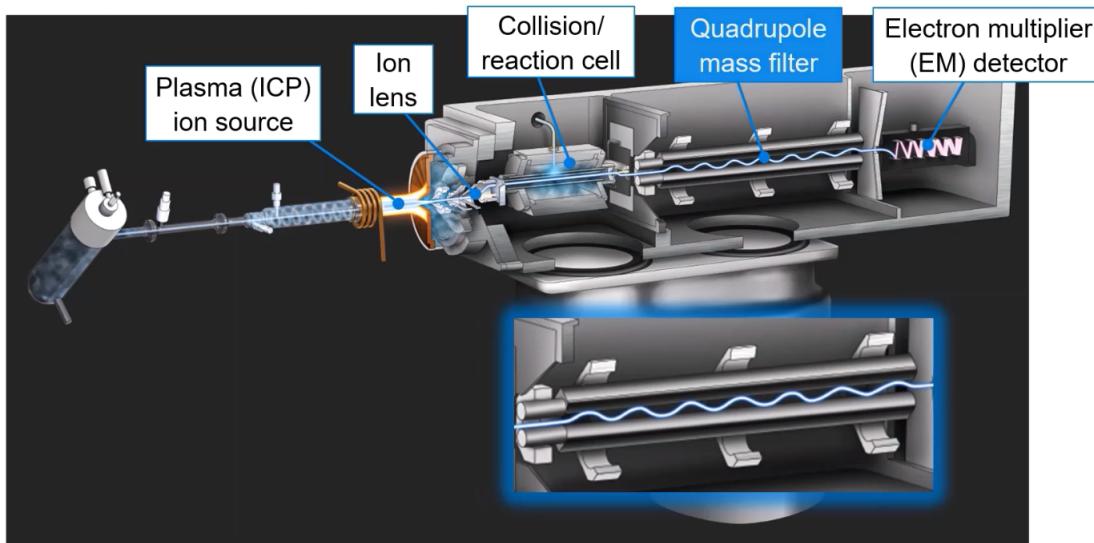
**Yöntemin Avantajları:** Bu sayede  $^{48}\text{Ti}$  analizinde karşılaşılan başlıca girişim sorunları çözülür:

- $^{48}\text{Ca}$ 'dan kaynaklanan izobarik girişimleri ortadan kaldırır.
- C, S ve P'den türetilen matris tabanlı poliatomik girişimleri giderir.
- $\text{O}_2$  gazi  $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$  ürün iyonunun oluşumunu destekler.
- $\text{H}_2$  gazi  $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  oluşumuna yardımcı olarak  $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$  tarafından  $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$  üzerindeki girişimi önler.

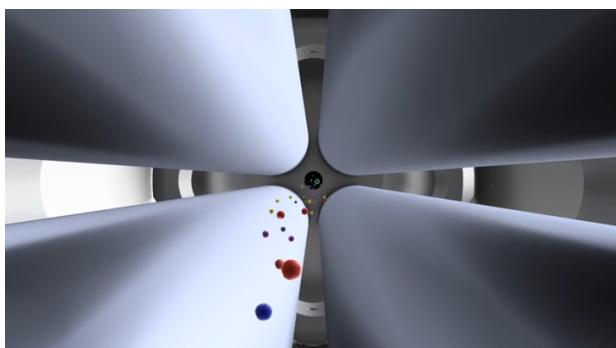
Bu sistemde her çalışma sonrasında numune giriş sistemi ultra saf su (UPW), seyreltik asitler ve Triton X-100 kullanılarak temizlenir. [13]

#### 4.3.4 Quadrupole Mass Filter (Kuadrupol Kütle Filtresi)

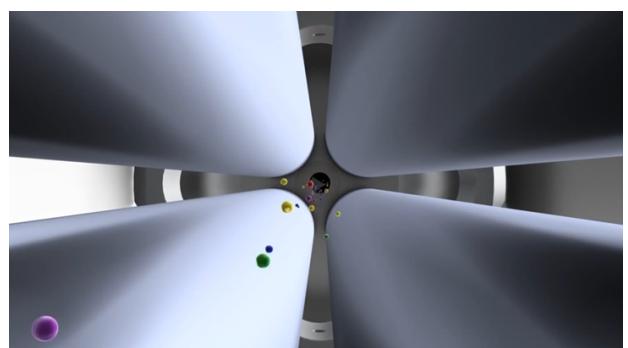
Quadrupole kütle filtresi, dört paralel metal çubuktan oluşur. Bu çubuklara RF ve DC voltajları uygulanır. Belirli voltaj değerlerinde sadece istenen kütle-yük oranındaki iyonlar merkezi geçebilir, diğerleri çubuklara çarparak elenir. Voltajlar hızla değiştirilerek (örneğin 10ms'de 2-260 amu arası) tüm elementler için spektrum elde edilir. [14]



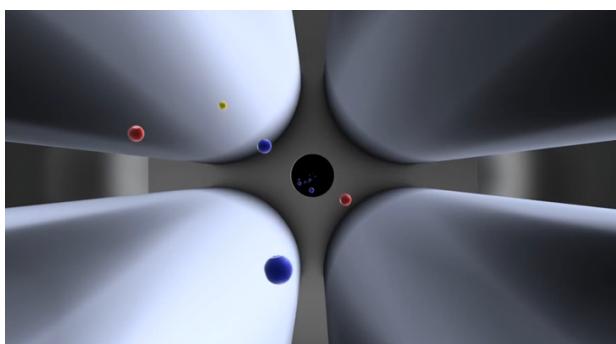
Sekil 19: Quadrupole mass filter[33]



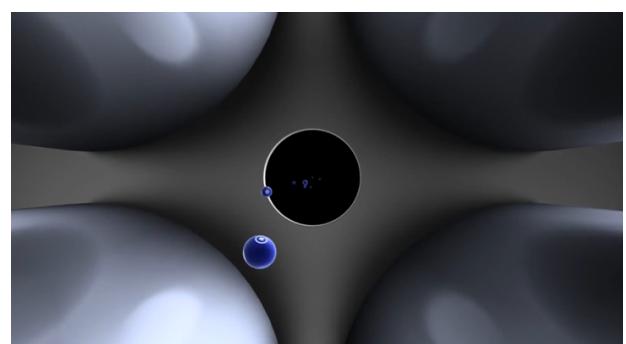
(a) 1. İyonların Quadrupole'e ilk defa girişi. Hedef iyon dışındaki iyonlar salınım hareketiyle ilrlyrlar.



(b) 2. Hedef iyon dışındaki iyonlar elektrik ve manyetik alanlar yrdimıyla Rod'lara çarptırılıyor.

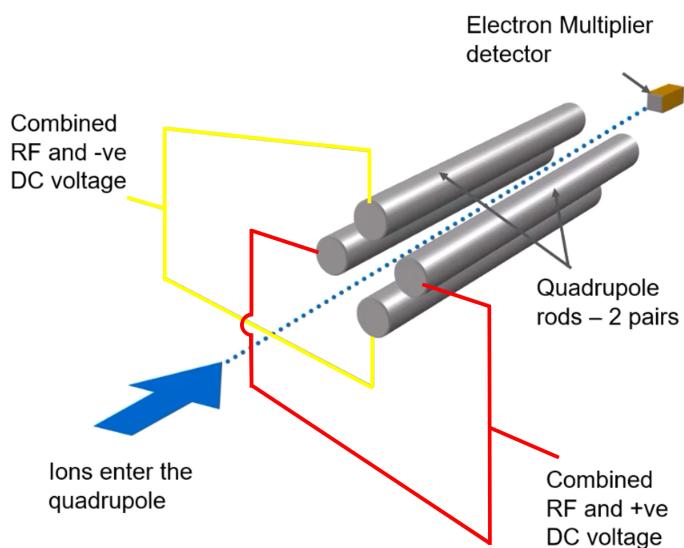


(a) 3. aşamada çok az iyon kaldı. Kalanlar da Rod'lara çarptırılıyor.



(b) 4. Sadece istenilen m-z oranına sahip iyon kalarak yüksek hassasiyetle Quadrupole'den çıkış sağlanıyor.

Sekil 21: İyon paketinin Quadrupole'e girişi ve çıkışı[2]



Şekil 22: İyonların Quadrupole'e girişi ve çıkışı[33]

- İyonların giriş kısmı (Ions enter the quadrupole)

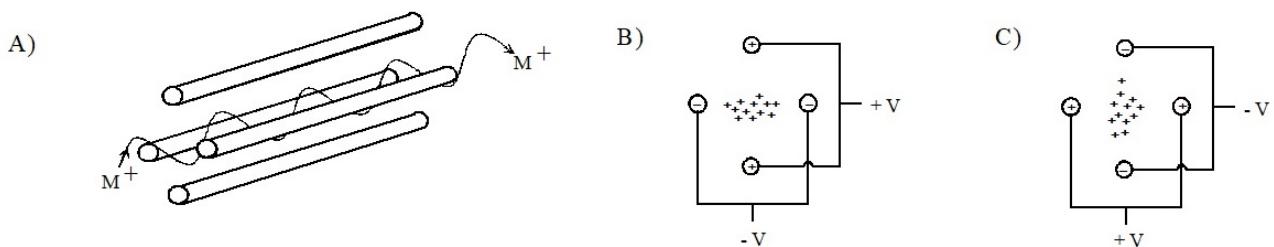
- Collision/Reaction Cell'den çıkan iyonlar Quadrupole'e girerler.
- Quadrupole'e girmeden önce iyonlar elektriksel ve manyetik alanlar yardımıyla hızlandırılırak Quadrupole'e gönderilirler.[19]

- Kuadrupol çubukları (Quadrupole rods – 2 pairs)

- Birbirine zit olarak düzenlenmiş dört çubuk veya elektrottan oluşur.
- Bu elektrotlara Radyo Frekansı (RF) ve Doğru Akım (DC) voltajları uygulanır.
- Böylelikle iyonlar dört kutuplu Quadrupole'den geçerken  $m/z$  değerlerine göre filtrelenir ve sadece tek bir  $m/z$  değerine sahip iyon dedektöre doğru gider. [24]

- Uygulanan voltajlar (Combined RF and ±ve DC voltage)

- Dört elektrot çiftler halinde bağlanmıştır ve RF potansiyeli bu iki elektrot çifti arasında uygulanır. [24]
- RF döngüsünün ilk kısmında üst ve alt çubuklar pozitif potansiyelde, sol ve sağ çubuklar ise negatif potansiyelde. Bu, pozitif iyonları yatay düzleme sıkıştırır. [24]
- RF cycle'nin ikinci yarısı sırasında çubukların kutupları tersine çevrilir. Bu işlem elektrik alanını değiştirir ve iyonları dikey düzlemede odaklar. [24]
- İyonlar kütle analizörü boyunca ilerlerken kuadrupol alanı değiştmeye devam eder. [24]
- Quadrupole'den çıkan iyonlar Electron Multiplier Detector'a giderler.

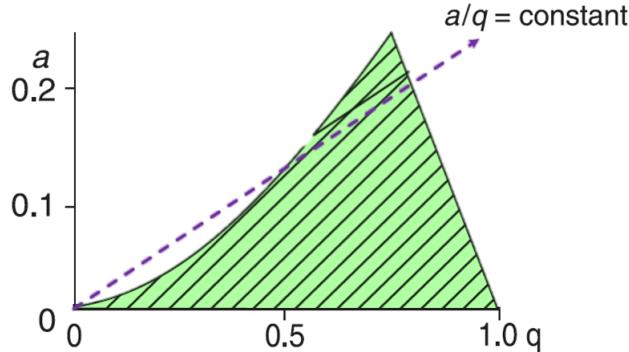


Şekil 23: Quadrupole Mass Analyzer.[24]

- A) İyonların quadrupole içindeki yörüngesi, B) RF döngüsünün ilk yarısında iyon odaklanması,  
C) RF döngüsünün ikinci yarısında iyon odaklanması.[24]

## Bir Quadrupole Kütle Spektrometresinin Stabilite Bölgesinin İncelenmesi

Bu bölümde, quadrupole kütle spektrometresinin nasıl çalıştığını anlamak için stabilite diyagramı anlatıldı. Bu diyagram, iyonların quadrupole içinde hangi koşullarda stabil kalabileceğini ve hangi koşullarda elektrotlara çarparak kaybolacağını gösterir. "a" ve "q" parametreleri, uygulanan voltajlar ve iyon özelliklerine bağlı değerlerdir.



Şekil 24: Stability diagram of quadrupole mass spectrometer[22]

**"a" Değeri:** Bu, kuadrupol sistemindeki sabit DC voltajın ( $u$ ) ve değişken RF voltajın ( $v$ ) maksimum değerine bağlı bir parametredir. Matematiksel olarak:[22]

$$a = \frac{8eu}{mr^2\omega^2}$$

Burada:

- $e$ : İyonun elektrik yükü
- $m$ : İyonun kütle numarası
- $u$ : DC voltaj
- $r$ : Elektrik alanının yarıçapı
- $\omega$ : Açısal frekans ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  frekans)

**"q" Değeri:** Bu, değişken RF voltajın  $v$  etkisiyle ilişkilidir ve şu şekilde ifade edilir:[22]

$$q = \frac{4ev}{mr^2\omega^2}$$

Burada aynı değişkenler geçerlidir ancak  $v$ , RF voltajın maksimum değerini temsil eder.

**Yeşil Taralı Alan:** Bu bölge, iyonların stabil yörüngelerde hareket edebileceği "a" ve "q" parametrelerinin kombinasyonlarını temsil eder. Eğer "a" ve "q" değerleri bu alanın dışına çıkarsa, iyonlar yörüngelerini kaybeder ve elektrotlara çarparak filtreden çıkar. Bu alan, quadrupole'ün kütle filtersi olarak işlev görmesi için kritik bir bölgedir.[22]

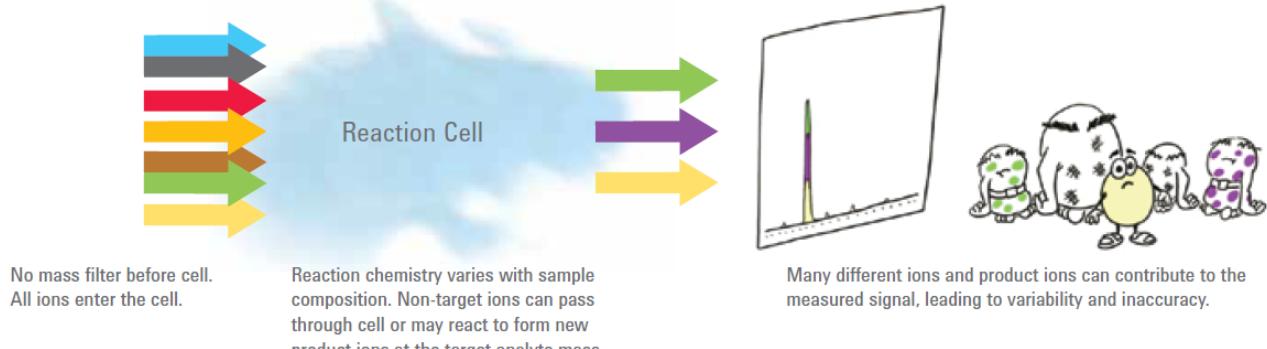
**Mor Tireli Ok ( $a/q = \text{sabit}$ ):** Mor renkteki tireli ok,  $a$  ile  $q$  arasındaki oranın sabit olduğu bir çizgiyi gösterir. Bu oran, frekans ( $f$ ) ve  $u/v$  (DC/RF voltaj oranı) sabit tutulduğunda sabit kalır. Bu çizgi, farklı kütledeki iyonların stabilite diyagramındaki konumlarını temsil eder ve sıfırdan geçerek  $u/v$  oranına bağlı bir eğime sahiptir. Çizginin taralı alanın tepesine ne kadar yakınsa, filtreden geçen iyonların kütle aralığı o kadar daralır ve filtreden daha yüksek hassasiyetle hedeflenen kütledeki iyon geçirilir.[22]

**Stabilite ve Çözünürlük:**  $u/v$  oranı artırıldığında, stabil bölge daralır ve yalnızca belirli bir kütledeki iyonlar filtreden geçebilir. Bu, kuadrupolun çözünürlüğünü artırır. Çizginin gradienti (eğimi) ne kadar düşükse, çözünürlük o kadar yüksektir. Çünkü bu,  $a/q$  çizgisinin taralı alanın tepesine daha yakın geçtiğini gösterir.[22]

Özet olarak cihaz, quadrupole'lerin voltajlarını ayarlayarak gelen iyonları yüksek hassasiyette filtre eder ve hedeflenen kütledeki iyonları seçici bir şekilde geçirir.

## ICP-MS vs ICP-QQQ: Quadrupole Önemi

### Conventional quadrupole ICP-MS (ICP-QMS)



Şekil 25: Conventional quadrupole on ICP-QMS [9]

Geleneksel ICP-MS sistemlerinde hücre öncesinde kütlefiltresi bulunmadığından tüm iyonlar reaksiyon hücresinde girer. Reaksiyon kimyası numune bileşimine göre değişir ve hedef olmayan iyonlar hücreden geçebilir veya hedef analit kütlesinde yeni ürün iyonları oluşturabilir. Bu durum birçok farklı iyon ve ürün iyonunun ölçülen sinyale katkıda bulunmasına neden olur. Sonuç olarak analiz sonuçlarında değişkenlik ve yanlışlık meydana gelir. [9]

### Agilent triple quadrupole ICP-MS (ICP-QQQ)



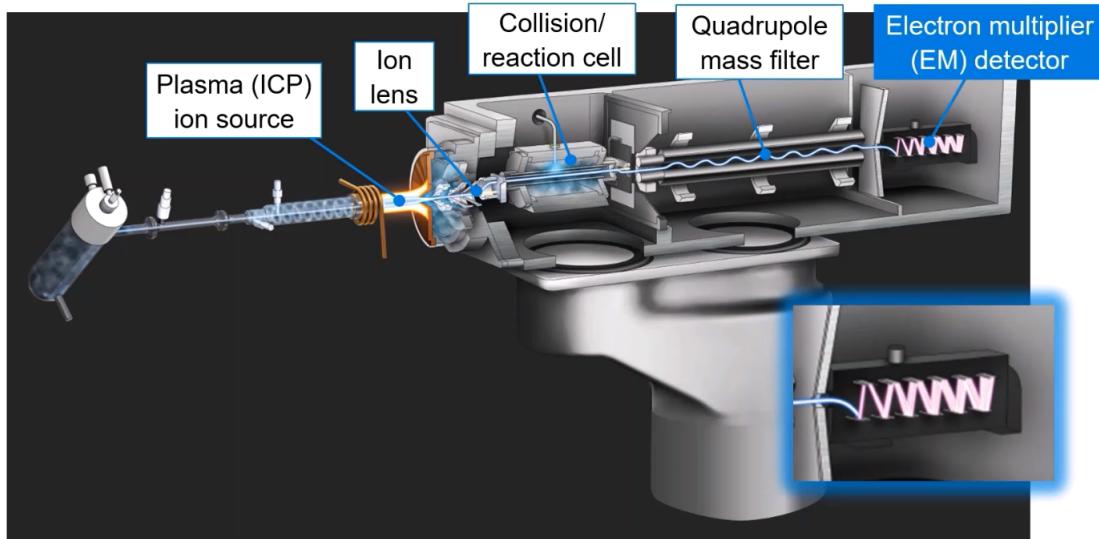
Şekil 26: Conventional quadrupole on ICP-QMS [9]

ICP-MS sistemlerinde quadrupole kütlefiltresi (Q1) hücre öncesinde hedef olmayan kütleleri reddederken sadece istenen iyonların reaksiyon hücresinde girmesini sağlar. Bu sayede analit ve aynı kütle girişimleri tutarlı ve öngörlülebilir reaksiyon kimyası ile etkili bir şekilde ayrıılır. Sonuç olarak sadece hedef analit iyonları ölçülen sinyale katkıda bulunarak analiz sonuçlarının doğruluğu ve güvenilirliği önemli ölçüde artar. [9]

ICP-MS sistemlerinde tek bir Quadrupole kütlefiltresi bulurken, ICP-QQQ sistemlerinde ICP-MS sistemlerine ek olarak +1 Quadrupole daha bulunur.

#### 4.3.5 Elektron Çoğaltıcı Dedektör (Electron Multiplier Detector)

Quadrupole'dan geçen iyonlar elektron çoğaltıcı dedektör tarafından ölçülür. Bu dedektör birçok dinoda (dynode) sahiptir ve iyonlar ilk dinoda çarparak elektronlar üretir. Bu elektronlar sırayla diğer dinodalarla çarparak daha fazla elektron oluşturur ve sonunda elektriksel sinyal olarak algılanır. Quadrupole ve dedektör, vakum pompası ile boşaltılan analizör bölümünde yer alır.[14]

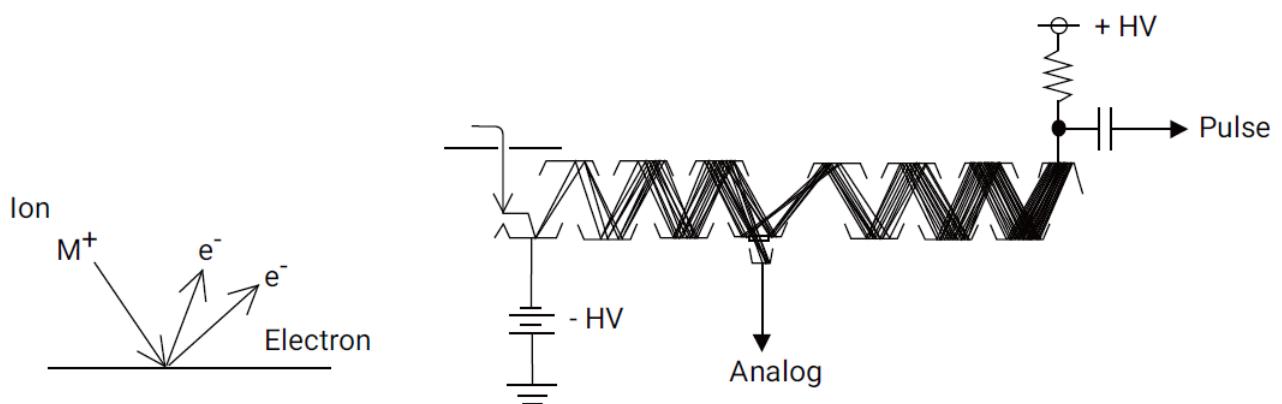


Şekil 27: Electron Multiplier (EM) Dedector[33]

Elektron çoğaltıcı dedektör, numunedeki analitlerin konsantrasyon seviyesine göre iki farklı ölçüm modunda çalışabilir:

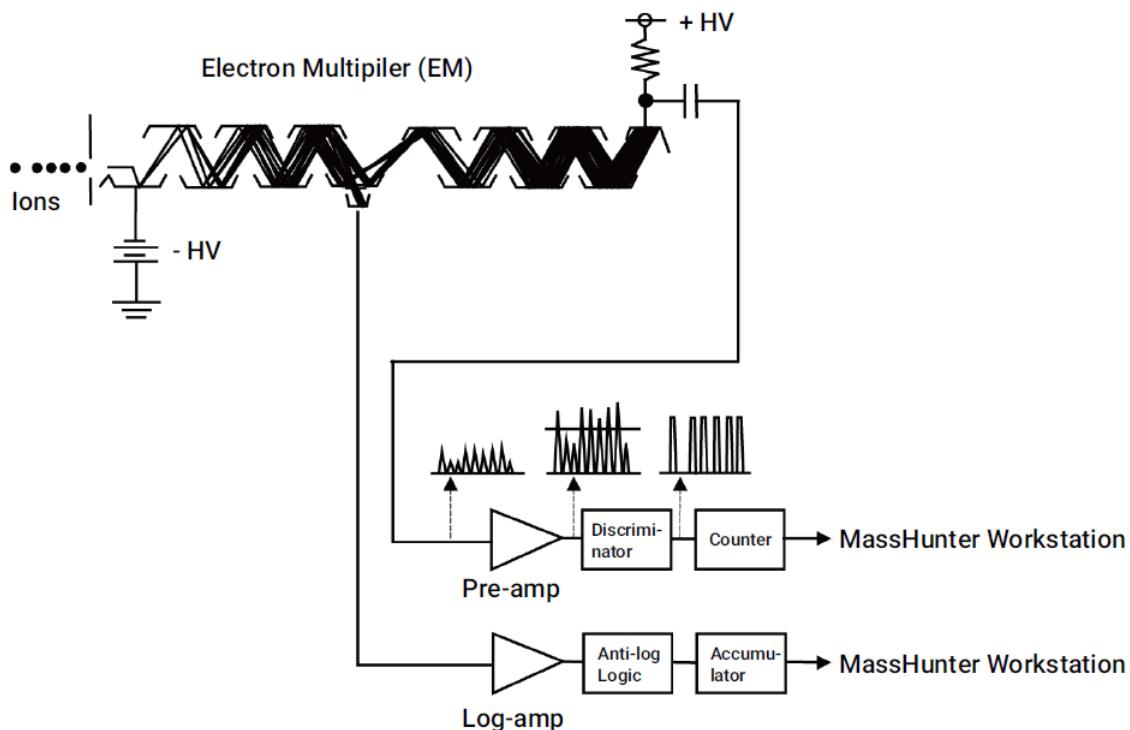
**Pulse Counting Modu:** Düşük konsantrasyonlarda kullanılır (sub-ppt'den 100 ppb'ye kadar). İyonlar tek tek sayılır.[7]

**Analog Modu:** Yüksek konsantrasyonlarda kullanılır (100 ppb'den yüzlerce ppm'e kadar). Sürekli sinyal ölçümü yapılır.[7]



Şekil 28: Electron Multiplier[14]

Görsel, Quadrupole'den gelen iyonların ilk dinoda çarparak elektron üretmesini ve o elektronların da sırayla diğer dinodalara çarparak daha fazla elektron oluşturmasını ve sonuç olarak da elektriksel sinyal oluşturmasını (pulse) açıklar.



Şekil 29: Ion dedection system[14]

Bu şemada bir önceki görseldeki elektron çoğaltıcının (EM) ürettiği sinyalin nasıl işlendiğini ve bir kütle spektrometresi yazılımına (Agilent MassHunter Workstation) nasıl aktarıldığı gösterildi. Bu sistem, çift modlu (dual-mode) bir dedektör sistemidir (Pulse Counting / Analog Mode).

### 1. Elektron Çoğaltıcı (Electron Multiplier - EM)

- **Ions (İyonlar):** Kütle analizöründen gelen ayrılmış iyonlar EM'nin girişine çarpar.
- **-HV (Negatif Yüksek Voltaj):** İyonları EM'nin girişine doğru çekmek ve ilk elektronları koparmak için uygulanır.
- **Elektron Çoğalması:** EM içerisinde, her bir iyonun dinodlara çarparak katlanarak daha fazla elektronun oluşmasına sebep olur. Sonuç olarak sinyal  $10^6$ [14] kata kadar güçlendirilir.
- **Çıkış Sinyali:** EM'nin çıkışından, gelen iyon akısıyla orantılı bir elektron akımı elde edilir. Bu akım, iki farklı elektronik devreye yönlendirilerek işlenir.

## 2. İki Farklı Sinyal İşleme Yolu

EM'den çıkan sinyal, gelen iyonların sayısına (yani analit konsantrasyonuna) bağlı olarak iki farklı yoldan işlenir. Bunun amacı, hem çok düşük (iz seviye) hem de çok yüksek konsantrasyonları doğru bir şekilde ölçebilen geniş bir dinamik aralık (wide dynamic range) sağlamaktır. Şemaya göre ya ilk kapıdan Log-amp devam eder (yüksek konsantrasyonlar için) ya da Pre-amp dan (iz seviyedeki konsantrasyonlar için) devam eder.

### A. Üst Yol: Darbe Sayım Modu (Pulse Counting Mode)

Bu mod, düşük konsantrasyonlar için kullanılır. Analitten gelen iyon sayısı az olduğunda, iyonlar dedektöre tek tek ve aralıklı olarak ulaşır.

- **Sinyal Ayrımı:** EM çıkışındaki sinyal, bir kondansatör aracılığıyla darbeler (pulse) halinde alınır. Her bir darbe, tek bir iyonun EM'ye çarpması sonucu oluşan elektron bulutunu temsil eder.
- **Pre-amp (Ön Yükselteç):** Bu küçük elektrik darbeleri, daha rahat işlenebilmeleri için bir ön yükselteç tarafından biraz daha güçlendirilir.
- **Discriminator (Ayrıştırıcı):** Burada gelen sinyallerin arasında elektronik gürültü (noise) de olabileceğiinden sonuca küçük de olsa etkisi olabileceğinden; Discriminator, belirli bir eşik değerinin (threshold) altındaki tüm küçük sinyalleri (gürültüler) filtreler ve sadece bu eşigi aşan yani gerçek bir iyondan geldiği ihtimali yüksek olan sinyallerin geçmesini izin verir.
- **Counter (Sayıcı):** Ayrıştırıcıdan geçen temizlenmiş dalgalar basitçe satılır. Belirli bir zaman aralığında (MassHunter programından ayarlanır) sayılan darbe sayısı, o anda dedektöre ulaşan iyon sayısıyla, doğayla analitin konsantrasyonuna doğru orantılıdır.
- **MassHunter Workstation:** Sayım sonucu, Agilent'in bilgisayar yazılımına gönderilir.

### B. Alt Yol: Analog Mod

Bu mod yüksek konsantrasyonlar için kullanılır. Analit konsantrasyonu yüksek olduğunda, iyonlar EM'ye o kadar sık ve sürekli bir şekilde ulaşır ki, bunları tek tek darbe olarak saymak imkansız hale gelir ("pulse pile-up" denilen darbelerin üst üste binmesi sorunu yaşanır).[18]

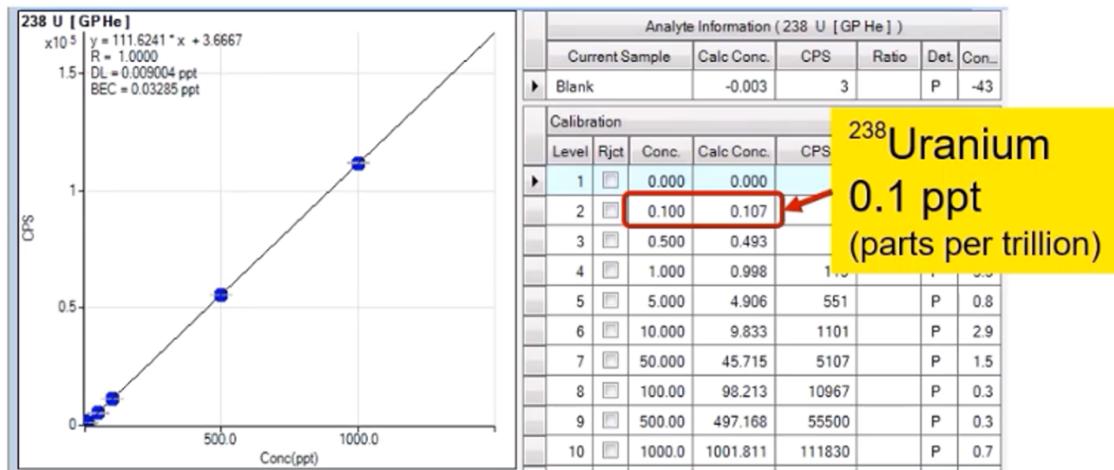
- **Sinyal Ayrımı:** EM'nin daha erken bir noktasından (ortasından) alınan sinyal, sürekli bir akım (current) olarak ölçülür. Bu akımın şiddeti, gelen iyon akısının yoğunluğuyla orantılıdır.
- **Log-amp (Logaritmik Yükselteç):** Bu sürekli akım, bir logaritmik yükselteçten geçirilir. Bunun sebebi, sinyal yoğunluğunun çok geniş bir aralıkta değişimnesidir. Sinyalin logaritmasını almak, bu çok geniş aralıktaki sinyali daha yönetilebilir bir voltaj aralığına sıkıştırır.
- **Anti-log Logic (Anti-logaritma Devresi):** Logaritmik olarak sıkıştırılan sinyal, daha sonra dijital işleme için tekrar doğrusal (linear) bir ölçüye dönüştürülür.
- **Accumulator (Biriktirici/Toplayıcı):** Bu devre, belirli bir ölçüm süresi boyunca gelen analog sinyali entegre eder veya biriktirir. Sonuç, toplam sinyal yoğunluğunu temsil eden bir değerdir.
- **MassHunter Workstation:** Elde edilen bu dijital veri de analiz yazılımına gönderilir.

## Elektron Multiplier (EM) Dedektörünün Dedeksyon Limitleri

ICP-MS cihazlarında kullanılan Elektron Multiplier (EM) dedektörü, **10 veya 11 mertebe büyülükteki bir aralıkta iyonları sayabilir**, yani çok çok küçük miktarları (örneğin 1 birim) ve çok çok büyük miktarları (örneğin 10.000.000.000 birim) aynı anda ve doğru bir şekilde ölçebilir.[33]

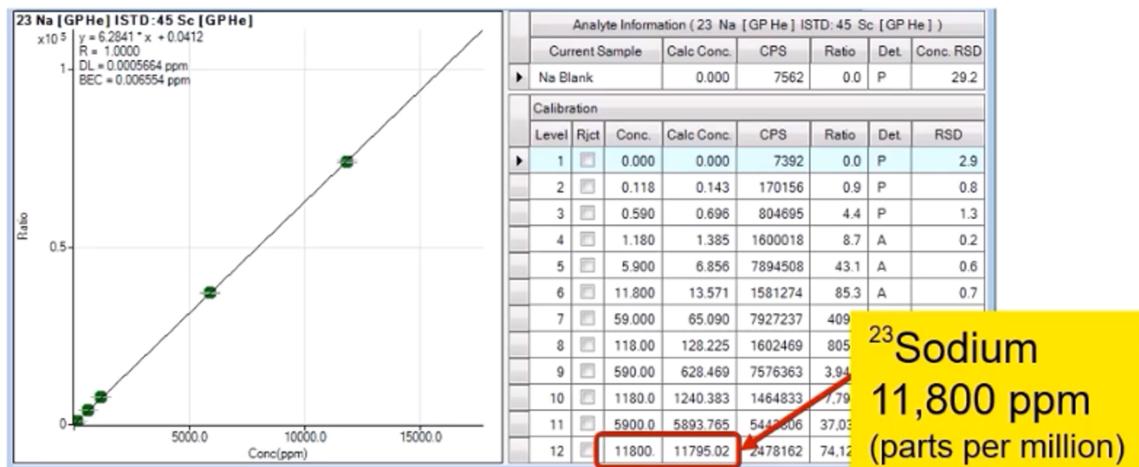
Bu yeteneği somut olarak göstermek için iki farklı elementin ölçümü örnek verilebilir:

- Uranyum ( $^{238}\text{U}$ ) - İz Element:** 0.1 ppt (parts per trillion, trilyonda bir) gibi inanılmaz düşük derişimlerde güvenilir ölçüm yapabilir. Bu, 0.0000001 ppm'e eşdeğerdir.



Şekil 30: Uranium concentrate using ICP-MS[33]

- Sodyum ( $^{23}\text{Na}$ ) - Ana Element:** 11,800 ppm (parts per million, milyonda bir) gibi çok yüksek derişimlerde de aynı hassasiyetle ölçüm yapabilir.



Şekil 31: Sodium concentrate using ICP-MS[33]

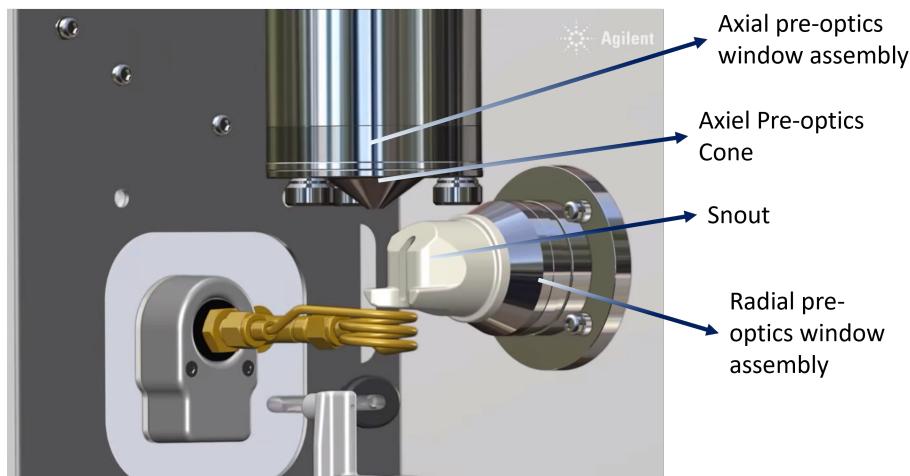
**Ölçek Benzetmesi:** Bu dinamik aralığı daha iyi anlamak için şu benzetme yapılabilir: Elektron Multiplier dedektörü, **0.1 mm'den 11,800 km'ye kadar** olan bir mesafeyi doğru bir şekilde ölçebilmekle aynı yeteneğe sahiptir. Bu, **bir insan saçının kalınlığından neredeyse dünyyanın çapına kadar** olan bir mesafeyi aynı cihazla ölçebilmek demektir.[33]

#### 4.4 Cone: ICP-OES vs ICP-MS

ICP tabanlı cihazlarda "cone" terimi, plazmadan çıkan iyonların vakum altındaki kütle analizörüne aktarılmasını sağlayan ve genelde nikel ya da platinden oluşan arayüz parçalarını ifade eder. Bu arayüz, yalnızca ICP-MS cihazlarında bulunur. ICP-OES cihazlarında aynı anlamda bir arayüz konisi yoktur. ICP-OES'te ışık, torch arkasındaki optik sisteme doğrudan taşınır. Numune girişinde ise nebulizer ve sprey odası, torch ve optik sistemin ışığı hangi açıdan (aksiyel veya radyal) toplayacağını belirler.

**ICP-MS'te koni mimarisи ve görevleri.** ICP-MS arayüzü tipik olarak iki koniden oluşur: *sampling cone* ve *skimmer cone*. Sampling cone, atmosfer basıncındaki plazmanın merkezinden küçük bir orifis aracılığıyla iyonları çeker ve basıncı ilk vakum kademesine düşürür. Hemen arkasındaki skimmer cone, iyon demetini daha düşük basınç kademesine ileterek çarpışmaları azaltır ve demeti kütle analizörüne yönlendiren lenslere aktarır.

**ICP-OES'te durum.** Özellikle Agilent marka ICP-OES cihazlarında "pre-optics cone" adı verilen bir **cone** (koni) parçası bulunur. **Pre-optics cone** (ön optik konisi), plazma ile optik sistem arasında bir arayüz görevi görerek cihazın performansını korumaya yardımcı olur.



Şekil 32: Agilent ICP-OES: Snout and Axiel pre-optics Component[3]

Agilent marka ICP-OES 5000 serisi cihazlarında hem aksiyel hem de radyal okuma yapabildiği için, plazma ile optik sistem arasında arayüz görevi görecek iki parça bulunur. Bunlardan aksiyel (dikey) okuma için "Axiel Pre-optics Cone" ve radyal (yatay) okuma için "Snout".

Snout tam olarak koni parçası olmasa da yine de plazma ile optik sistem arasında koruyucu bir arayüz görevi görerek, radyal okuma açısından ışığın optik sisteme ulaşmasını optimize eder.

Snout, Axiel Cone'a göre plazma ile optik yol arasındaki oksijensiz ortamı sağlamaya yararken; Axiel Cone, koninin ucundaki delik aracılığıyla plazma ve optik sistem arasındaki oksijensiz[3] ışık yolunu oluşturmayı sağlar (argon gazi ile).

Neden radyal açıda Cone değil de Snout kullanılır:

- **Aksiyel Mod Özellikleri:**

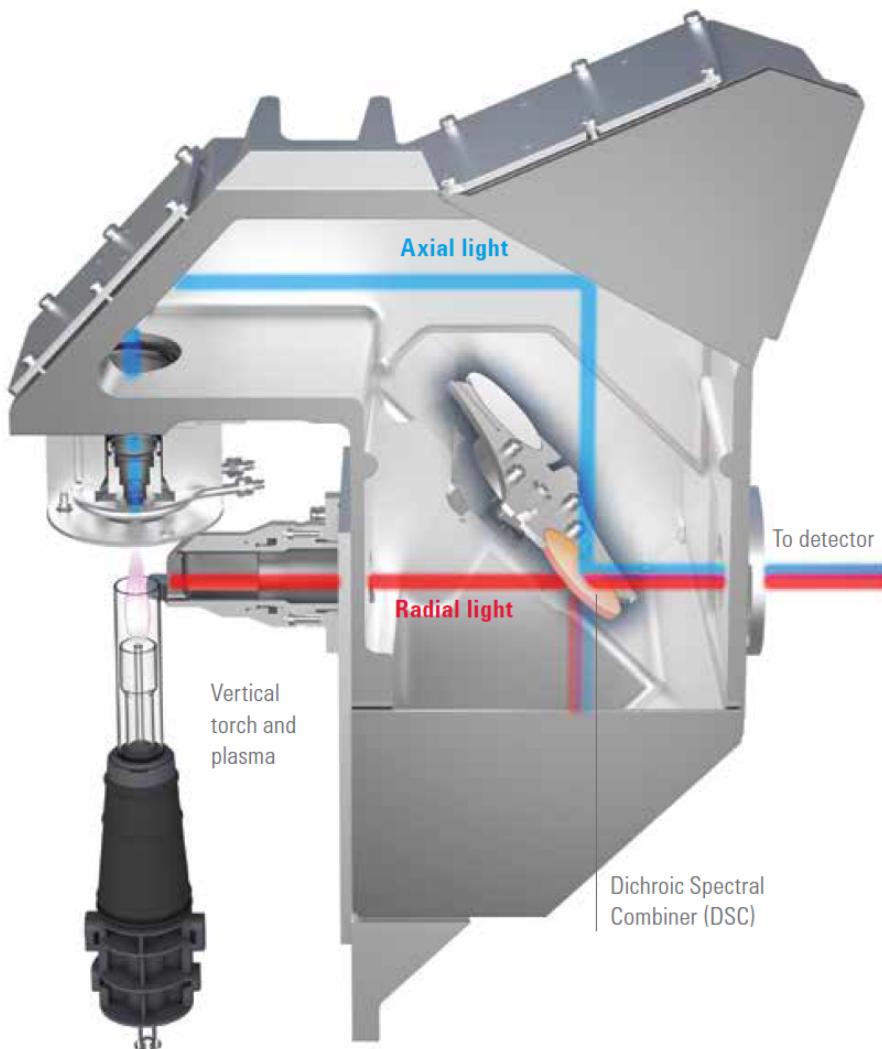
- Işık yolu, plazmanın tam ortasından optik hatta uzunlamasına (tepeyi boyunca) uzanır.
- Işığın dar bir demet hâlinde toplanabilmesi için konik bir deliğe (cone) ihtiyaç vardır.
- Hem uzaklık azaltılır hem de argon akışıyla oksijensiz yol sağlanır.

- **Radyal Mod Özellikleri:**

- Plazma yan taraftan izlenir.
- Optik sistem plazmanın yaklaşık  $90^\circ$  açıyla kenarından bakar.
- Cone'un dar deliğine gerek kalmadan daha geniş bir alan üzerinden ışık toplamayı mümkün kılar.

- **Hangi Durumda Hangi Mod Kullanılır:**

- **Aksiyel Mod:** Konsantrasyonları düşük düzeydeki analizler için tercih edilir. Radyal moda kıyasla tipik olarak 3-10 kat daha düşük tespit sınırı (LOD) sağlar.
- **Radyal Mod:** Yüksek matris içerikli numuneler ve geniş dinamik aralık gerektiren analizlerde kullanılır. Tuzlu/karmaşık matrislerde daha dayanıklı olup, doyma ve self-absorption sorunları daha azdır.



Şekil 33: Agilent ICP-OES: Axial-Radial light path[4]

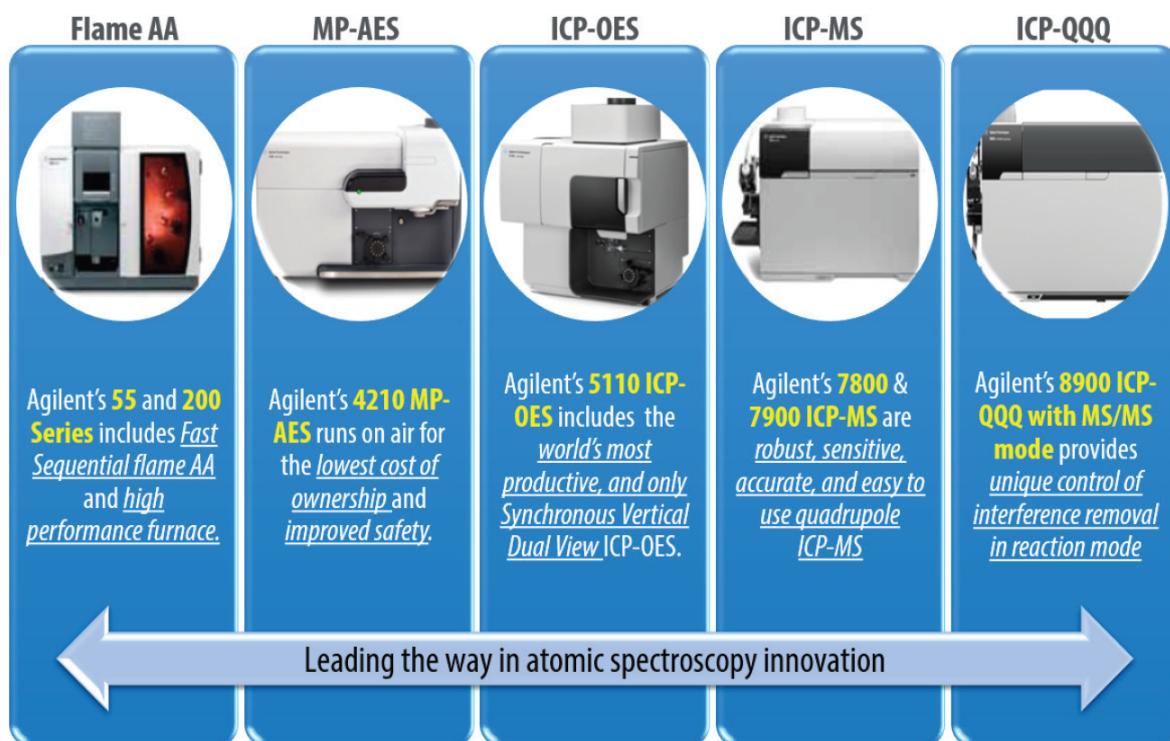
## 4.5 ICP-MS Yöntemi ve Avantajları

Özellikle MTA bünyesinde, gelen numunelerin çoğunlukla jeolojik araştırmalar veya madencilik endüstrilerinden gelmesinden dolayı, gerek zorlu matriks koşullarından gerekse de kayaç çözeltilerinin yüksek toplam çözümleme katı madde (TDS) içeriği yüzünden geleneksel yöntemler bu teknik için zorlayıcıdır. İçeriğin analit konsantrasyon aralığının istenilen derecede olabilmesi için, diğer yöntemler olan yaş yöntemler, AAS, XRF ve ICP-OES yöntemleri dışında işin içine artık ICP-MS yöntemi girer.

ICP-MS, analiz cihazları arasında skalanın en sağında (ICP-QQQ'dan önce) yer alır ve analizin limitlerini sonuna kadar zorlayarak en verimli, en geniş analit konsantrasyon aralığında ve en düşük girişim çözümüyle istenilen işi en iyi şekilde yerine getirir.



Şekil 34: Agilent'in Atomik Spektroskopı cihazları, soldan sağa doğru işlevsellik artışı[37]



Şekil 35: Agilent'in kapsamlı atomik spektroskopi portföyü: alev AA'dan yüksek performanslı ICP-QQQ'ya kadar[1]

## 5 Numune Analizi

Bu bölümde MTA-MAT bünyesinde yapılan rutin analiz konusu olan nadir toprak elementlerinin baştan sona analizi ve sonuçlarının yorumlanması anlatılacaktır. Şirket içi gizlilik nedeniyle bire bir cihaz-program-sonuç çıktısı eklenemediği için, başta Agilent'in halka açık yayınladığı makaleler, program kullanım kılavuzları ve Youtube/Reddit/forum siteleri kullanarak bilgi sarmalı oluşturulmuş ve bu bölüm tamamlanmıştır.

Tekrar hatırlatmak gerekirse, bu bölümde kullanılan BÜTÜN veriler/görseller/tablolar/şemalar/yazilar/yöntemler internetten, halka açık dökümanlardan ve benim kendi oluşturduğum hayali verilerden oluşmaktadır. Belirli bir kısmı gerçek değildir ya da değiştirilmiştir. Bunların dışında kullanılacak materyaller için gerekiğinde kaynakça belirtilmiştir.

### 5.1 Analiz Numunesini Hazırlama

MTA-MAT bünyesinde ICP-MS yöntemi analizi için 4 analiz kodu bulunmaktadır.<sup>8</sup>

- **35-30-AJ-45**

**Toprak, Sediman ve Kayaç Numunelerinde Ağır Metaller ve İz Elementler**

As (Arsenik), Ba (Baryum), Be (Berilyum), Bi (Bizmut), Cd (Kadmiyum), Co (Kobalt), Cr (Krom), Cu (Bakır), Ga (Galyum), Ge (Germanyum), Mo (Molibden), Ni (Nikel), Pb (Kurşun), Rb (Rubidyum), Sb (Antimon), Sr (Stronsiyum), V (Vanadyum)

- **35-30-AJ-53**

**Toprak, Sediman ve Kayaç Numunelerinde Nb (Niobyum), Ta (Tantal), Zr (Zirkonyum)**  
Nb (Niobyum), Ta (Tantal), Zr (Zirkonyum)

- **35-30-AJ-56**

**Kömür Külü Numunelerinde Ni (Nikel), Cu (Bakır), Mn (Mangan), V (Vanadyum), As (Arsenik)**

Ni (Nikel), Cu (Bakır), Mn (Mangan), V (Vanadyum), As (Arsenik)

Bu bölüm kapsamında aşağıdaki 35-30-AJ-44 analiz kodlu nadir toprak elementleri analizi anlatılacaktır:

- **35-30-AJ-44**

**Toprak, Sediman, Kayaç ve Kömür Külü Numunelerinde Nadir Toprak Elementleri**

Ce (Seryum), Cs (Sezyum), Dy (Disprosiyum), Er (Erbiyum), Eu (Evropyum), Gd (Gadolinyum), Hf (Hafniyum), Ho (Holmiyum), In (Indiyum), La (Lantan), Lu (Lutesyum), Nd (Neodim), Pr (Paraseodim), Sc (Skandiyum), Sm (Samaryum), Th (Toryum), Tl (Talyum), Tm (Tulyum), Y (İtriyum), Yb (İterbiyum), Tb (Terbiyum), U (Uranyum)

<sup>8</sup>[https://www.mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat\\_id=3&id=8](https://www.mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=8)

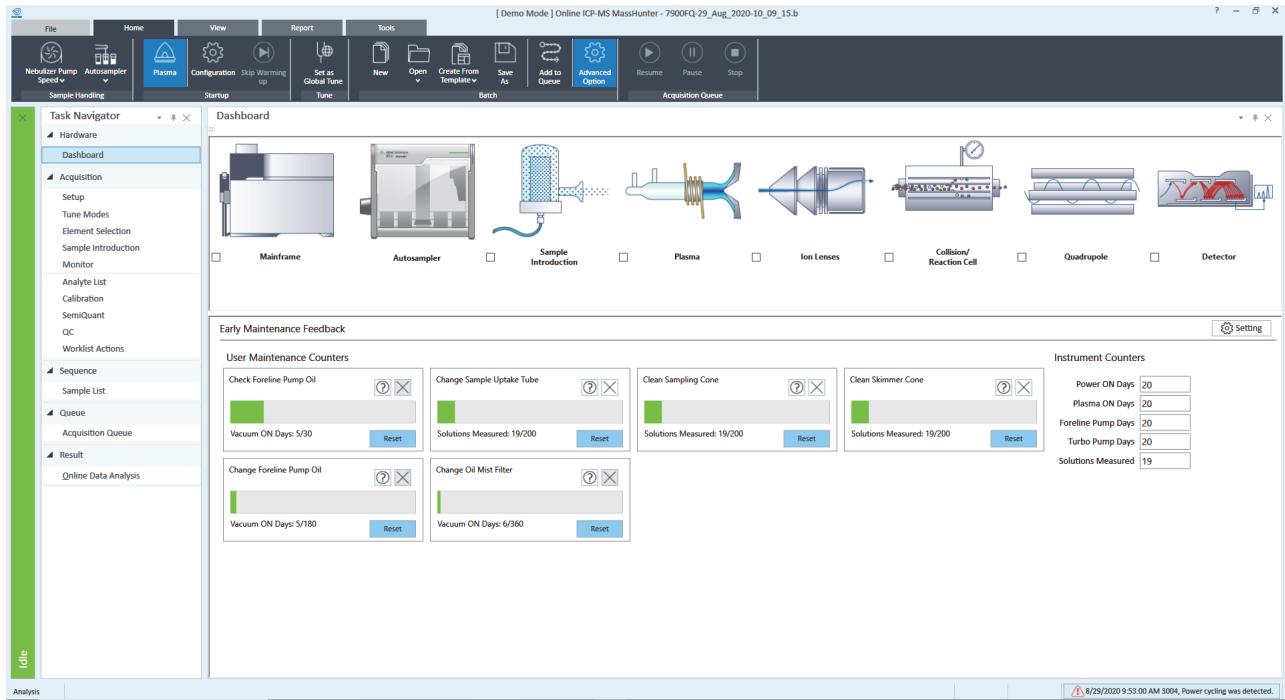
## **5.2 MassHunter Workstation Programının Kullanılması**

MassHunter Workstation, Agilent tarafından geliştirilen ve ICP-MS cihazlarının kontrolü, veri toplama ve analiz işlemlerinin gerçekleştirilmesi için kullanılan kapsamlı bir yazılım paketidir. Bu yazılım, cihaz parametrelerinin ayarlanması ve sensörlerinin kontrol edilmesi, Labbook oluşturulması, kalibrasyon işlemlerinin yapılması ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesi gibi tüm analiz ve cihaz ayarlarının tek bir platform üzerinden yönetmeyi sağlar.

Bu bölümde de genel olarak çalışma sırası şu şekilde olacaktır:

1. MassHunter Workstation’ın Başlatılması
2. Donanım Ayarlarının Kontrol Edilmesi
3. Analiz Öncesi Hazırlık
4. Plazma Açma ve Başlangıç İşlemlerinin Gerçekleştirilmesi
5. Cihaz Durumunun Kontrol Şeması
6. Batch Oluşturma
7. Kuyruğun Çalıştırılması
8. Analiz Sonuçlarının Kontrolü
9. Kalibrasyon Grafiklerinin İncelenmesi
10. Sonuçlar ve İncelenmesi

### 5.2.1 MassHunter Workstation'ın Başlatılması

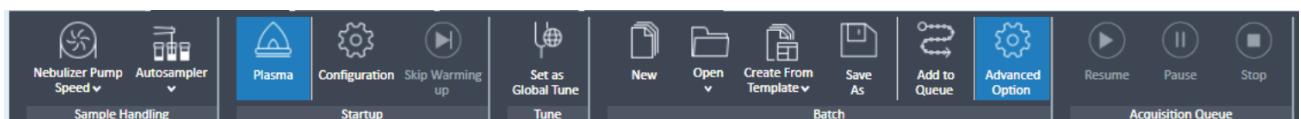


Şekil 36: MassHunter ana ekranı

[6]

### Üst bölüm

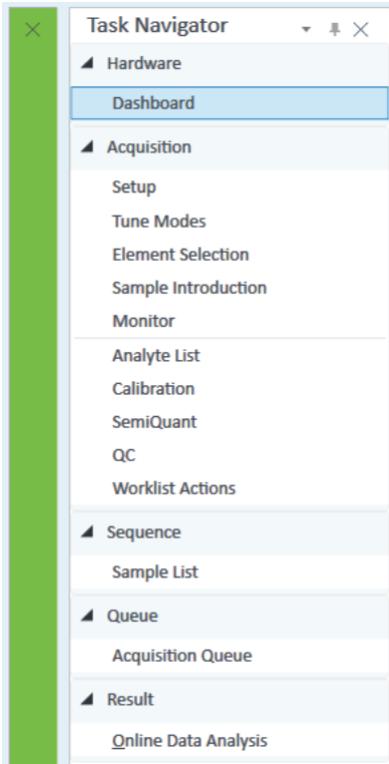
File tab: Batch klasörü seçme, import etme, mevcut batch'i kayıt etme gibi işlemler.



Şekil 37: MassHunter Home sekmesi

- Sample Handling grubu:** Nebulizer pompa hızı ve otomatik örnekleyici kontrol komutları: Nebulizer Pump Speed, Autosampler commands.
- Startup grubu:** Plazma başlatma, konfigürasyon ayarları ve ısınma atlama komutları: Plasma, Configuration, Skip Warming up commands.
- Tune grubu:** Global ayarlama parametrelerini belirleme.
- Batch grubu:** Yeni batch oluşturma, mevcut batch'i açma, şablondan oluşturma, doğrulama, kaydetme ve kuyruğa ekleme komutları.
- Acquisition Queue grubu:** Analiz kuyruğunu devam ettirme, duraklatma ve durdurma komutları.

## Sol bölüm

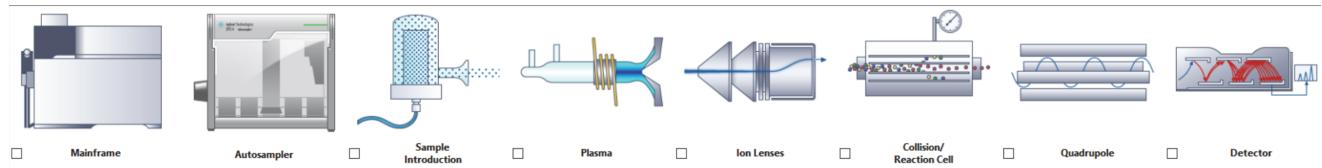


Şekil 38: Kontrol yazılımı sol panel görünümü.

[6]

- **Hardware grubu:** Dashboard komutu - Cihaz durumu ve performans izleme.
- **Startup grubu:** Startup Configuration (başlangıç yapılandırması), User Tune Configuration (kullanıcı ayarlama yapılandırması) komutları - Cihaz başlatma ve kişisel ayar yönetimi.
- **Acquisition grubu:** Setup (kurulum), Tune Modes (ayarlama modları), Element Selection (element seçimi), Sample Introduction (numune girişi), Monitor (izleme), Analyte List (sadece İzotop Seyrektme Analizi için analit listesi), Calibration (kalibrasyon), SemiQuant (yarı kantitatif analiz), Isotope Ratio (izotop oranı), QC (kalite kontrol), Worklist Action (çalışma listesi eylemleri) komutları - Analiz parametrelerinin ayarlanması ve veri toplama işlemleri.
- **Sequence grubu:** Sample List komutu - Numune sıralama ve organizasyon.
- **Queue grubu:** Acquisition Queue komutu - Analiz kuyruğu yönetimi.
- **Result grubu:** Online Data Analysis komutu - Gerçek zamanlı veri analizi ve değerlendirme.

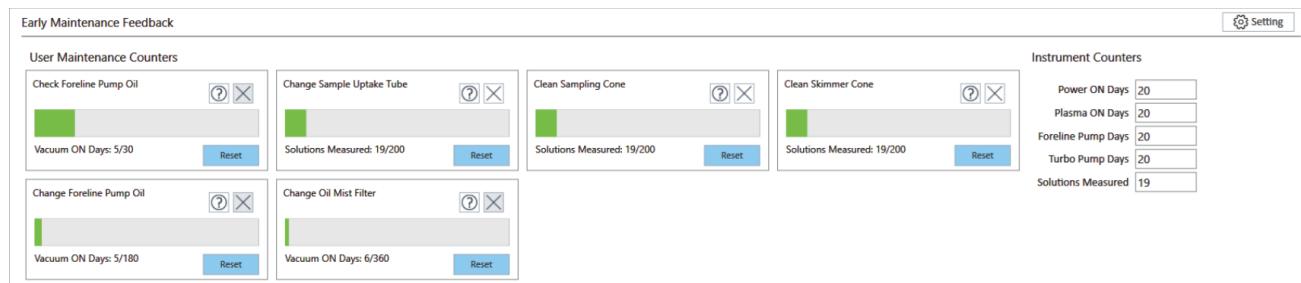
## Dashboard - Orta Bölüm



Şekil 39: MassHunter Dashboard bölge seçimi

[6]

Yukarıdaki görsel, aşağıdaki görseldeki sensörlerin filtrelenmesini sağlamakta. Özellikle bir bölgedeki sensörleri filtrelemek için ilgili bölgenin altındaki checkbox işaretlenir ve aşağıda filtrelenmiş şekilde sensörler ya da kullanıcının manuel eklediği sayaçlar gözükmektedir.



Şekil 40: MassHunter Dashboard sensör görünümü

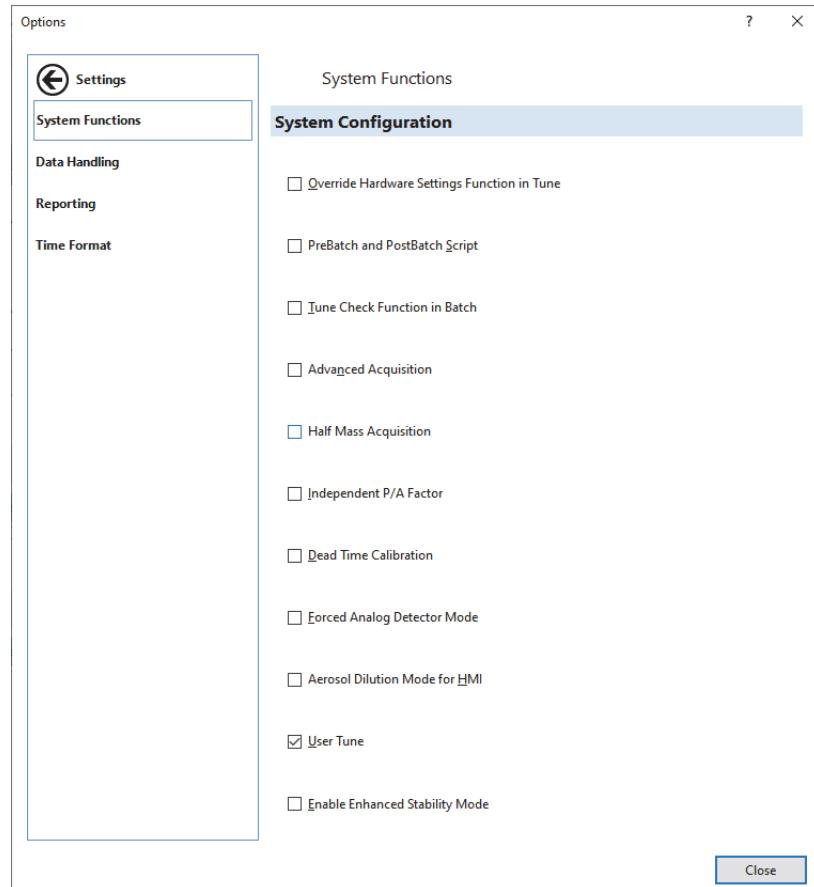
[6]

Görseldeki sayıç/sensör göstergeleri:

- Check Foreline Pump Oil:** Vacuum ON Days 5/30 - Foreline pompa yağı kontrolü için 30 günlük periyot, henüz erken aşama.
- Change Sample Uptake Tube:** Solutions Measured 19/200 - Örnek alım tüpü değişimi için 200 ölçüm sınırı, henüz değişim zamamı gelmedi.
- Clean Sampling Cone:** Solutions Measured 19/200 - Örnekleme konisi temizliği için 200 ölçüm periyodu, temizlik için erken.
- Clean Skimmer Cone:** Solutions Measured 19/200 - Skimmer konisi temizliği için 200 ölçüm sınırı, henüz temizlik için erken.
- Change Foreline Pump Oil:** Vacuum ON Days 5/180 - Foreline pompa yağı değişimi için 180 günlük periyot, henüz değişim için erken.
- Change Oil Mist Filter:** Vacuum ON Days 6/360 - Yağ buhar滤resi değişimi için 360 günlük periyot, henüz değişim için erken.

### 5.2.2 Donanım Ayarlarının Kontrol Edilmesi

Agilent ICP-MS cihazının donanım ayarlarının yapılandırılması ve kontrolü, otomatik örnekleyici varlığı, nebulizer ve lens türleri gibi kritik parametrelerin doğru şekilde ayarlanması operatöre bırakacak kadar esnektir. Cihaz konfigürasyonunda değişiklik yapıldığında veya ICP-MS'e bağlı cihazlar değiştirildiğinde, donanım ayarlarının buna göre güncellenmesi gerekmektedir.



Şekil 41: ICP-MS donanım ayarları yapılandırma ekranı  
[6]

Donanım ayarlarının kontrolü ve yapılandırması için aşağıdaki prosedür izlenmelidir:

**Sistem Ayarları Kontrolü:** Settings (Ayarlar) iletişim kutusunun System (Sistem) kategorisinde görüntülenen çevresel ekipman ayarları kontrol edilir. Gerekli durumlarda Hardware (Donanım) yanındaki sağ ok tuşuna tıklanarak ayarlar değiştirilebilir.

#### Örnek Giriş Sistemi (Sample Introduction):

- Otomatik örnekleyici kullanılırken "Use Autosampler" seçeneği işaretlenir ve Edit butonuna tıklanır.
- Configure Autosampler iletişim kutusunda otomatik örnekleyici ayarları yapılandırılır ve OK butonuna tıklanır.
- Sample Introduction: Örnek giriş türünü gösterir.
- Nebulizer: Nebulizer türünü gösterir. Genellikle MicroMist kullanılır. Eğer s-lens konfigürasyonu kullanılıyorsa Microflow (200) tercih edilir.

### **Plazma Ayarları:**

- Ignition Mode: Ateşleme sırasında gönderilecek çözelti türü ayarlanır. Analiz edeceğimiz örnek sıvı olduğu için "Aqueous Solution" (Sulu Çözelti) seçilir.

### **İyon Lensleri (Ion Lenses):**

- Model: Lens konfigürasyonu seçilir. Genellikle x-Lens seçilir. Eğer s-Lens konfigürasyonu kullanılacaksa s-Lens seçilir (evet).

### **Cihazın Hazırlanması**

Tablo 1: Kullanılan cihaz koşulları

ICP-MS		ISIS	
Parametre	Ayar	Parametre	Ayar
RF power (W)	1700	Load time (s)	6
Sampling depth (mm)	11	Load speed (%)	41
Carrier gas flow (L/min)	0,84	Stabilization time (s)	9
Dilution gas flow (L/min)	0,30	Rinse time (s)	10
Nebulizer pump (rps)	0,4	Rinse speed (%)	65
Spraychamber temp (°C)	3		
Extract 1 (V)	-1		
Acquisition			
Points per peak	1	Replicates	3
Sweeps/replicate	10	Total acquisition time (s)	50

### **5.2.3 Analiz Öncesi Hazırlık**

#### **Analiz Öncesi Kontrol Edilmesi Gereken Parametreler**

##### **Yardımcı Sistemler (Utilities):**

- Argon gaz basıncı: 500 - 700 kPa aralığında olmalıdır. Bu çalışmada da argon gazı kullanılacak.
- Egzoz kanalının çalışır durumda olduğu kontrol edilir.
- Soğutma suyu sisteminin aktif olduğu doğrulanır.
- Drenaj ve yıkama tanklarının hazır durumda olduğu kontrol edilir.

#### **Kalibrasyon Çözeltisi ve Numunelerin Hazırlanması**

##### **Kantitatif Analiz:**

- Kalibrasyon çözeltisi ve numunelerin hazırlanması:
  - Kalibrasyon çözeltisi, standart çözeltilerin seyreltilmesiyle hazırlanır.
  - Tüm numuneler yaklaşık %1 nitrik asit konsantrasyonu içerecek şekilde hazırlanır.
  - Temizlik çözeltisi olarak %1-5 nitrik asit kullanılır.
- Autosampler kullanıldığı için çözeltiler rack üzerinde uygun yerlere yerleştirilir.

##### **Yarı-Kantitatif Analiz:**

- SemiQuant faktör düzeltmesi için standart çözelti ve numunelerin hazırlanması:
  - Her çözelti yaklaşık %1 nitrik asit içermelidir.
  - SemiQuant faktör düzeltmesi için standart çözelti olarak ayarlama çözeltisi (tuning solution) kullanılabilir.
  - Temizlik çözeltisi (%1-5 nitrik asit) hazırlanmalıdır.
- Autosampler kullanılıyorsa, her çözeltinin şişesi otomatik örnekleyiciye yerleştirilmelidir.

#### **5.2.4 Plazma Açma ve Başlangıç İşlemlerinin Gerçekleştirilmesi**

Analiz işlemlerine başlamadan önce, cihazın temel performansını optimize etmek için başlangıç (Startup) işlemi yapılır.

##### **Başlangıç İşlem Adımları:**

###### **1. Cihazın Bekleme Modunda Olduğundan Emin Olunur**

- Bekleme modunda, durum çubuğunda "Standby" yazısı görüntülenir.
- Status Viewer dialog kutusundaki gösterge ve Instrument Status panelinde de bu durum kontrol edilebilir.

###### **2. Başlangıç Yapılandırması Açıılır**

- Task Navigator'daki Startup grubundan "Startup Configuration" seçeneğine tıklanılır.

###### **3. Donanım Ayarları Yapılandırılır**

- Donanım ayarlarında ayarlanacak öğeler için onay kutuları seçilir ya da çıkartılır.

###### **4. Ayarlama Çözeltisini Yerleştirilir**

- Tuning solution'ı otomatik örnekleyiciye (autosamplers) yerleştirilir.

###### **5. Plazmayı Başlatın**

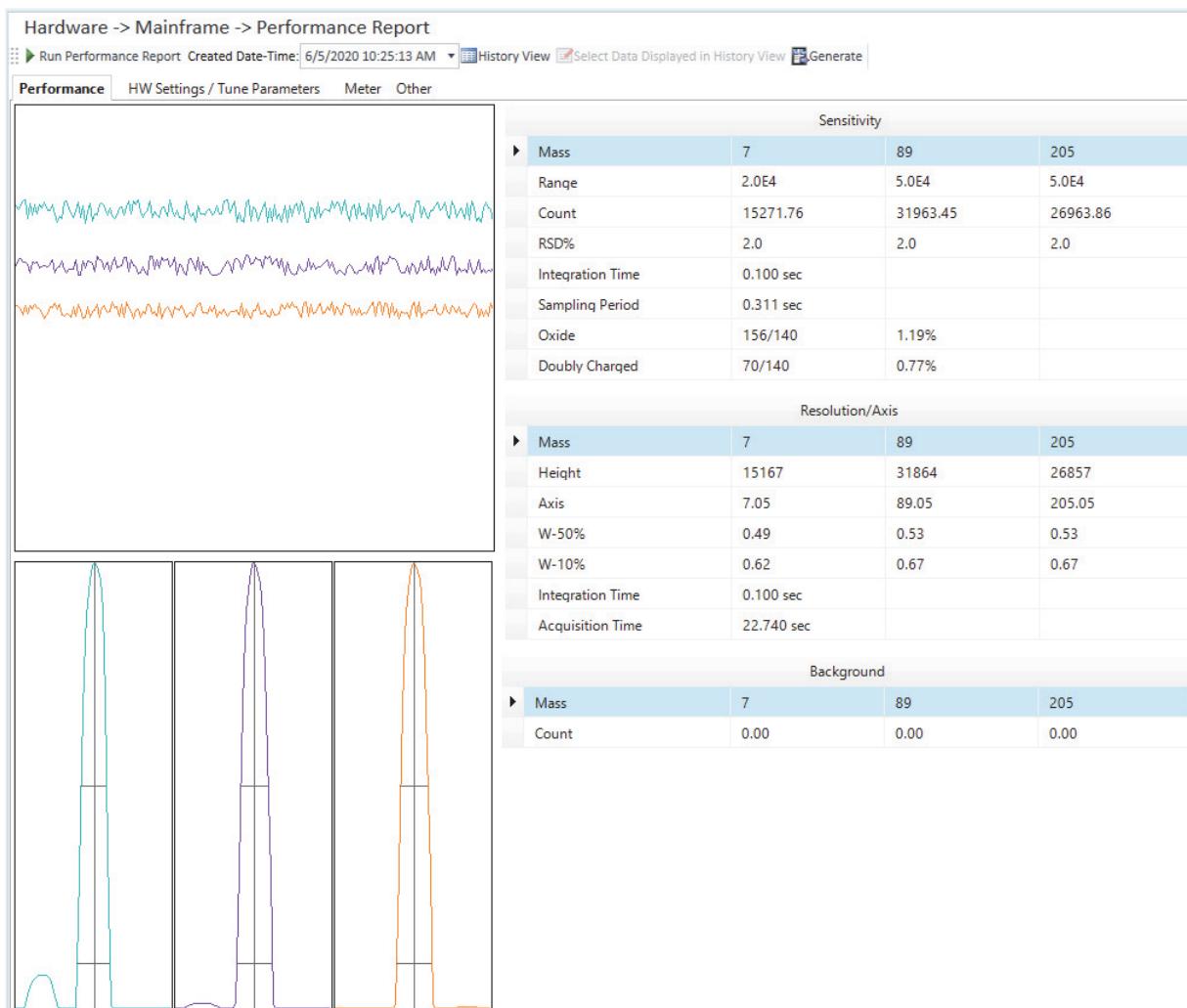
- Home sekmesindeki Startup grubundan "Plasma" seçeneğine tıklanılır.

###### **6. Analiz Kuyruğunu Açın**

- Task Navigator'daki Queue grubundan "Acquisition Queue" seçeneğine tıklanılır.

###### **7. Performans Kontrolü Yapın**

- Tüm "Startup" işlemleri tamamlandıktan sonra performansı kontrol edilmesi gereklidir.
- Report sekmesindeki Hardware grubundan "Performance Report" seçeneğine tıklanılır.
- Performance Report panelindeki her sekmeden performans bilgileri, ayarlama durumu ve ölçüm değerleri incelenir.



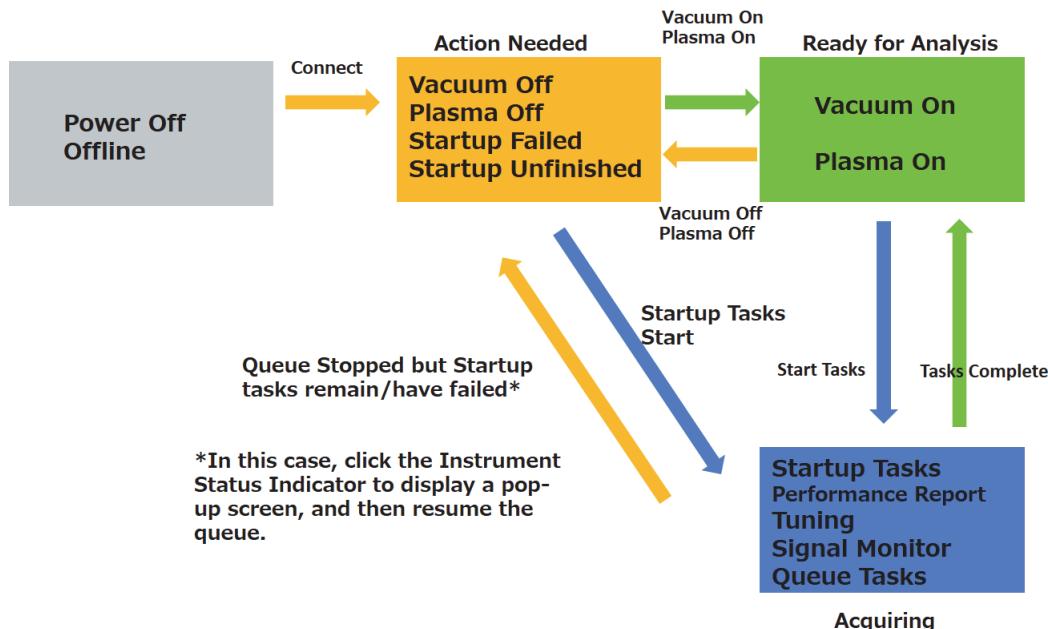
Şekil 42: Performance Report  
[6]

Bu başlangıç işlemlerinin tamamlanmasının ardından elde edilen Performance Report, plazmayı da içeren tüm ICP-MS sisteminin analitik performansının kapsamlı bir değerlendirmesini sunar. Bu raporda yer alan temel parametreler şunlardır:

- Plazma Kararlılığı:** 7 (Li), 89 (Y) ve 205 (Tl) kütelerine ait sinyallerin zaman içindeki kararlılığı grafiksel olarak gösterilir. Düşük RSD değerleri (%2 civarı) plazmanın kararlı çalıştığını ve yüksek tekrarlanabilirlik sağladığını kanıtlar.
- Plazma Hassasiyeti:** Her kütle için elde edilen sensitivite değerleri, plazmanın ionlaştırma verimliliğinin kabul edilebilir sınırlar içinde olduğunu gösterir.
- Plazma Spektral Girişim Kontrolü:** Oksit oranı (%1.19) ve çift yüklü iyon oranı (%0.77) gibi değerler, plazma koşullarının spektral girişimleri minimum düzeyde tuttuğunu gösterir.
- Plazma Temizliği:** Tüm kütelerde sıfır olan arka plan gürültüsü, plazmanın temiz ve kontaminasyon olmadığını (çok düşük seviyede) gösterir.
- Plazma Çözünürlük Performansı:** W-50% değerlerinin düşük olması (0.49-0.53 arası), plazma koşullarının yüksek çözünürlük sağladığını ve spektral profillerinin dar, simetrik ve Gaussian benzeri şekillerde olduğunu gösterir.

Bu performans raporu, ICP-MS cihazının plazma dahil tüm sisteminin kalibrasyon ve ayar işlemlerinin başarılı olduğunu ve analitik ölçümler için uygun koşullarda hazır olduğunu doğrular.

### 5.2.5 Cihaz Durumunun Kontrol Şeması



Şekil 43: MassHunter cihaz durum diyagramı

[6]

Bu şekil, ICP-MS cihazının farklı çalışma durumlarını ve bu durumlar arasındaki geçişleri gösteren bir durum diyagramıdır. Sistemin beş temel durumu bulunmaktadır:

- **Power Off Offline (Gri Kutu):** Sistem tamamen kapalı ve çevrimdışı durumdadır. Bu, başlangıç noktasıdır. Buradan "Connect" (Bağlan) ile bir sonraki aşamaya geçilir.
- **Action Needed (Turuncu Kutu):** Sistem, "Vacuum Off" (Vakum Kapalı) ve "Plasma Off" (Plazma Kapalı) durumundadır ve "Startup Failed Startup Unfinished" (Başlatma Başarısız, Başlatma Tamamlanmamış) hatası almıştır. Bu durum, bir aksiyon gerektirir. İki yönlü oklar ile:
  - "Queue Stopped but Startup tasks remain/have failed" (Kuyruk Durduruldu ama Başlatma Görevleri Kaliyor/Başarısız Oldu) notıyla bir geri bildirim döngüsü oluşturulmuştur. Bu durumda, "Instrument Status Indicator" (Alet Durum Göstergesi) tıklanarak bir açılır ekran görüntülenip kuyruk yeniden başlatılabilir.
  - "Vacuum On Plasma On" (Vakum Açık Plazma Açık) durumuna geçiş yapılabilir.
- **Ready for Analysis (Yeşil Kutu):** Sistem, "Vacuum On" (Vakum Açık) ve "Plasma On" (Plazma Açık) durumundadır ve analiz için hazırlıdır. Bu ideal çalışma durumudur. "Tasks Complete" (Görevler Tamamlandı) ile bu durumdan çıkışılabilir.
- **Startup Tasks (Mavi Kutu):** Sistem, "Start Tasks" (Başlatma Görevleri) ile başlar ve "Tasks Complete" (Görevler Tamamlandı) ile sona erer. Bu aşamada "Performance Report" (Performans Raporu), "Tuning" (Ayarlama), "Signal Monitor" (Sinyal İzleyici) ve "Queue Tasks" (Kuyruk Görevleri) gibi alt görevler yer alır.

#### Genel Akış:

1. Sistem, "Power Off Offline" durumundan "Connect" ile "Action Needed" durumuna geçer.
2. "Action Needed"den, ya "Queue Stopped" geri bildiriminiyle sorun giderilir ya da "Vacuum On Plasma On" ile "Ready for Analysis" durumuna ulaşılır.
3. "Ready for Analysis"den "Startup Tasks" ve "Acquiring" süreçleri üzerinden görevler tamamlanarak sistem döngüsünü sürdürülür.

## 5.2.6 Batch Oluşturma

Batch oluşturma işlemi, analiz sürecinin temel yapı taşlarından biridir ve toplama yöntemi, veri analiz yöntemi ile numune listesinin organize edildiği bir çalışma alanı sağlar.

Her batch, bu üç bileşeni tek bir klasör yapısında barındırarak analiz sürecinin düzgün bir şekilde yürütülmeyi sağlar. Analiz işlemlerine başlamadan önce uygun bir batch oluşturulması gerekmektedir.

### Batch oluşturma adımları:

1. Ana sekmedeki Batch grubundan Yeni'ye tıklanır.

2. Oluştur listesinden seçim yapılır:

- **Önceden Ayarlanmış Yöntem:** Hazır yöntem yükler.
- **Mevcut Batch:** Mevcut batch içeriğini kopyalar.
- **Boş Şablon:** Boş şablondan oluşturur.
- **Yöntem Sihirbazı:** Cihaz konfigürasyonuna uygun yöntem sihirbazı sekmesini açarak batch oluşturur.

Genellikle Yöntem Sihirbazı veya önceden ayarlanmış yöntem kullanılması önerilir.

Oluşturulan batch'te toplama yöntemi, veri analiz yöntemi ve numune listesi yapılandırılır.

**Not:** Numune alma ve durulama süreleri kullanılan tüplerin iç çapı ve uzunluğundan etkilenir. Önceden ayarlanmış yöntemler aşağıdaki konfigürasyon içindir:

- **Prob tüpü:** İç çap 0,5 mm, uzunluk 1,4–1,6 m.
- **Peristaltik pompa tüpü:** İç çap 1,02 mm, uzunluk 130–140 mm.

## Bir Edinim Yöntemi (Acquisition Method) Oluşturma

Edinim yöntemi, ICP-MS cihazının numuneleri nasıl analiz edeceğini belirleyen temel parametreleri içerir. Bu yöntem, analiz edilecek elementleri, ölçüm koşullarını, kalibrasyon ayarlarını ve veri toplama parametrelerini tanımlar.

Bir edinim yöntemi oluşturmak için, Task Navigator'daki Acquisition grubundan 3 farklı menü sırayla ayarlanır.

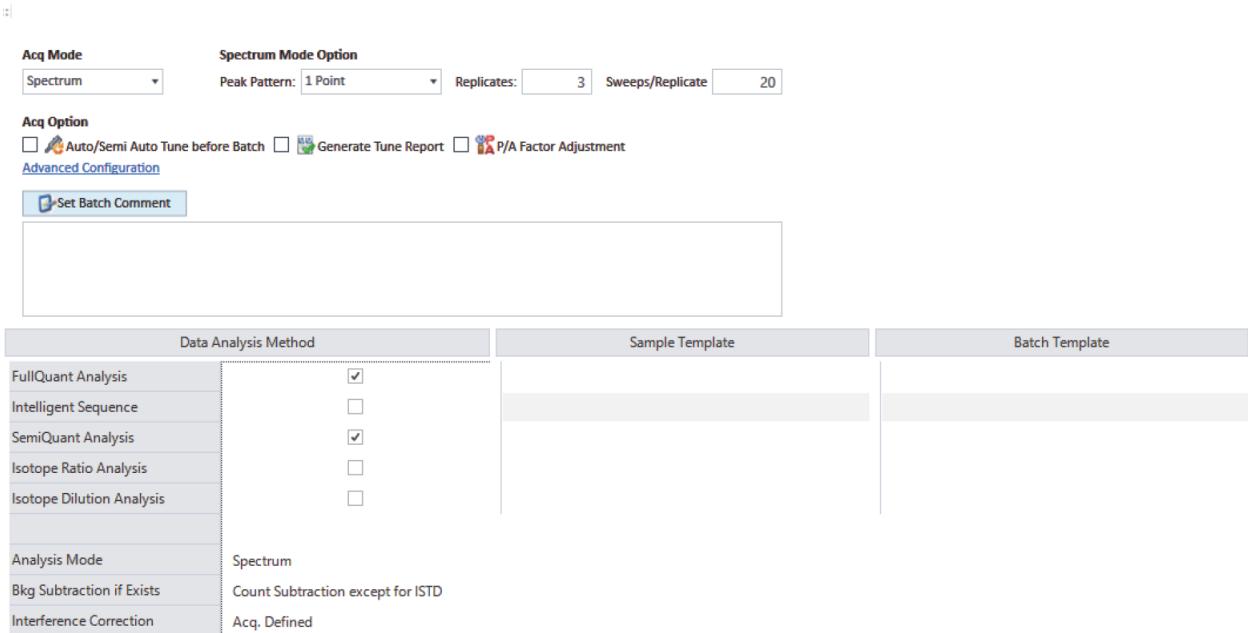
Bunlar:

- **Setup:** Setup paneli - Genel analiz parametrelerini, edinim modunu ve spektrum ayarlarını yapılandırır.
- **Tune Modes:** Tune Modes paneli - Cihazın optimizasyon ayarlarını ve ayarlama modlarını belirler.
- **Element Selection:** Element Selection paneli - Analiz edilecek elementleri ve bunların ölçüm parametelerini seçer.

## Setup Paneli

Bu panelde, analiz türü, analiz modu, girişim düzeltmesi, rapor şablonu ve benzeri ayarları yapmak için kullanılır.

Batch - 7900FQ-24\_May\_2022-14\_18\_50.b



Şekil 44: Acquisition Method, Setup window

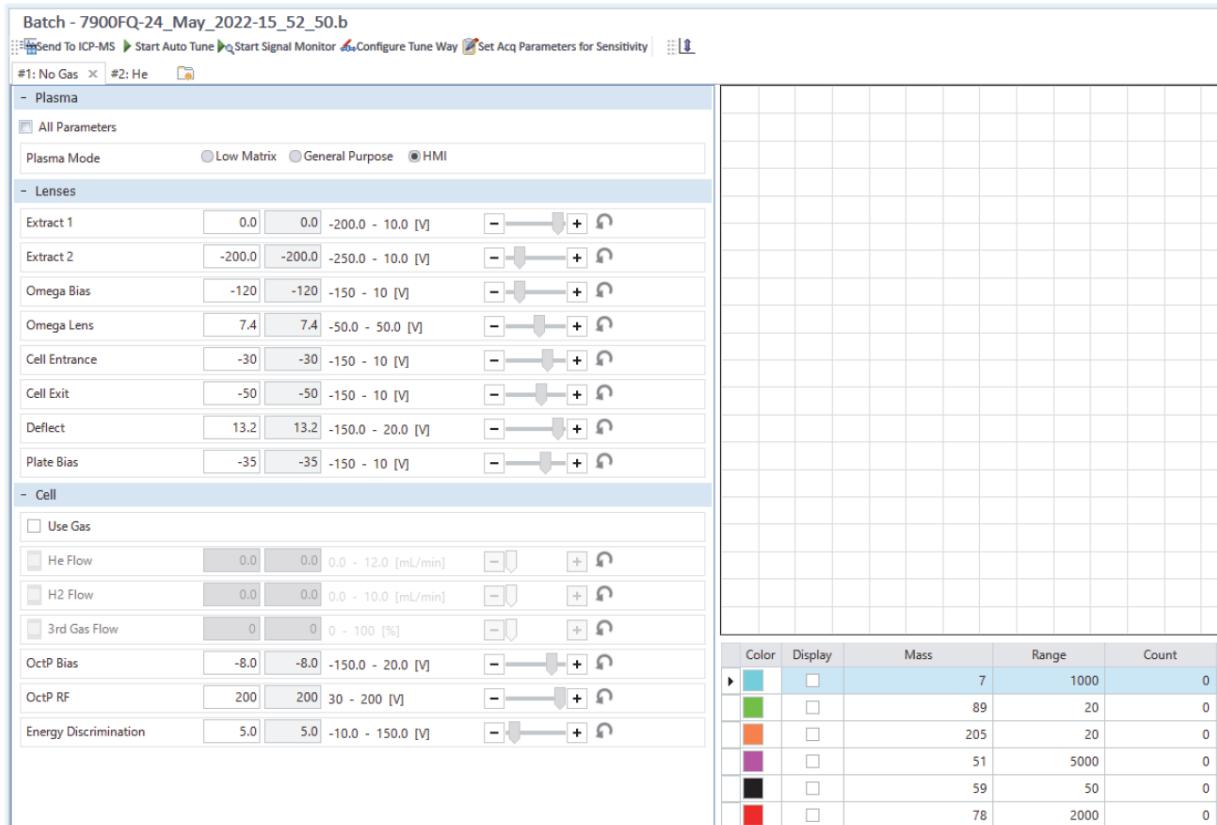
[6]

### Setup Paneli Parametreleri:

- **Acq Mode:** Genel kantitatif veya yarı-kantitatif analizler için Spectrum seçilir. GC veya LC kullanan analizler için kromatogramları işlemek üzere TRA (Time Resolved Analysis) seçilebilir.
- **Spectrum Mode Options:**
  - **Peak Pattern:** Kantitatif analiz için 1 nokta veya 3 nokta, yarı-kantitatif analiz için 6 nokta seçilir.
  - **Replicates:** Normal kantitatif analizler için yaklaşık 3 kez replika seçilir.
  - **Sweeps/Replicate:** Tekrarlanan ednimler için ednim başına tarama sayısını (1 ile 1000 arasında tam sayı) ayarlayın. Genellikle spektrum analizi için "100" olarak ayarlanır. İzotopik bilgilerin (izotopik oran ve izotop seyrelmesi dahil) hassasiyeti gereğinde "1000" olarak ayarlanabilir (yaş belirleme için radyoaktif izotop analizi gibi).
- **Acq Option:**
  - **Auto/Semi Auto Tune before Batch:** Kuyrukta bir batch çalıştırılmadan önce otomatik ayarlama veya özel ayarlama işlemini otomatik olarak yürütür.
  - **Print Tune Report:** Ayarlama raporunu yazdırma için seçilir.
  - **P/A Factor Adjustment (Pulse/Analog Faktör Ayarlaması):** P/A faktörü, ICP-MS detektörünün pulse (darbe) ve analog modları arasındaki geçiş noktasını belirleyen kalibrasyon faktörüdür. Yüksek konsantrasyonlarda analog mod, düşük konsantrasyonlarda pulse mod kullanılır. Bu seçenek, batch çalışırken P/A faktörünü otomatik olarak ayarlamak için seçilir.
  - **Advanced Configuration:** Batch edinimi için ayrıntılı ayarlar yapılabildiği Configure Batch Acquisition iletişim kutusunu görüntülemek için bu bağlantıya tıklanır.
- **Total Acq Time:** Belirtilen koşullar altında tahmini edinim süresini saniye cinsinden görüntüler.
- **Data Analysis Method:**
  - Kantitatif analiz yapmak için FullQuant Analysis seçilir.
  - Yarı-kantitatif analiz yapmak için SemiQuant Analysis seçilir.

## Tune Modes Paneli

Bu panel, bu Batch ile yapılacak analiz için cihazı optimize edecek tuning ayarlarını yapılandırmak amacıyla kullanılır.



Şekil 45: Acquisition Method, Tune Modes window

[6]

Ekran iki ana moda ayrılrı:

- **No Gas (Gazsız Mod):** Girişimi az olan elementler için standart mod.
- **He (Helyum Modu):** Kütle girişimi olan elementler için, helyum gazı girişim moleküllerini çarpışma ile yok eder. Analizde helyum modu kullanılacaktır.

### Ana Bölümler:

1. **Plasma (Plazma):** 10.000K'deki ionize Argon gazı. Plasma Mode seçenekleri:
  - Low Matrix: Temiz numuneler için.
  - General Purpose: Standart kullanım.
  - HMI (High Matrix): Karmaşık numuneler için.
2. **Lenses (Mercekler):** İyonları kütle analizörüne odaklayan elektrostatik mercek sistemi. Her parametre bir merceğe uygulanan voltajı temsil eder. Varsayırlarda bırakılması önerilir.
3. **Cell (Hücre):** Çarpışma/Reaksiyon Hücresi - moleküler girişimleri ortadan kaldırır:
  - He/H2 Flow: Gaz akış hızları.
  - OctP Bias/RF: Oktopol voltaj ayarları.
  - Energy Discrimination: Girişim iyonlarını eleme bariyeri.
4. **Sinyal Monitörü:** Ayarlama sırasında belirli kütlelerin sinyal şiddetini canlı izleme tablosu.

## Element Selection Paneli

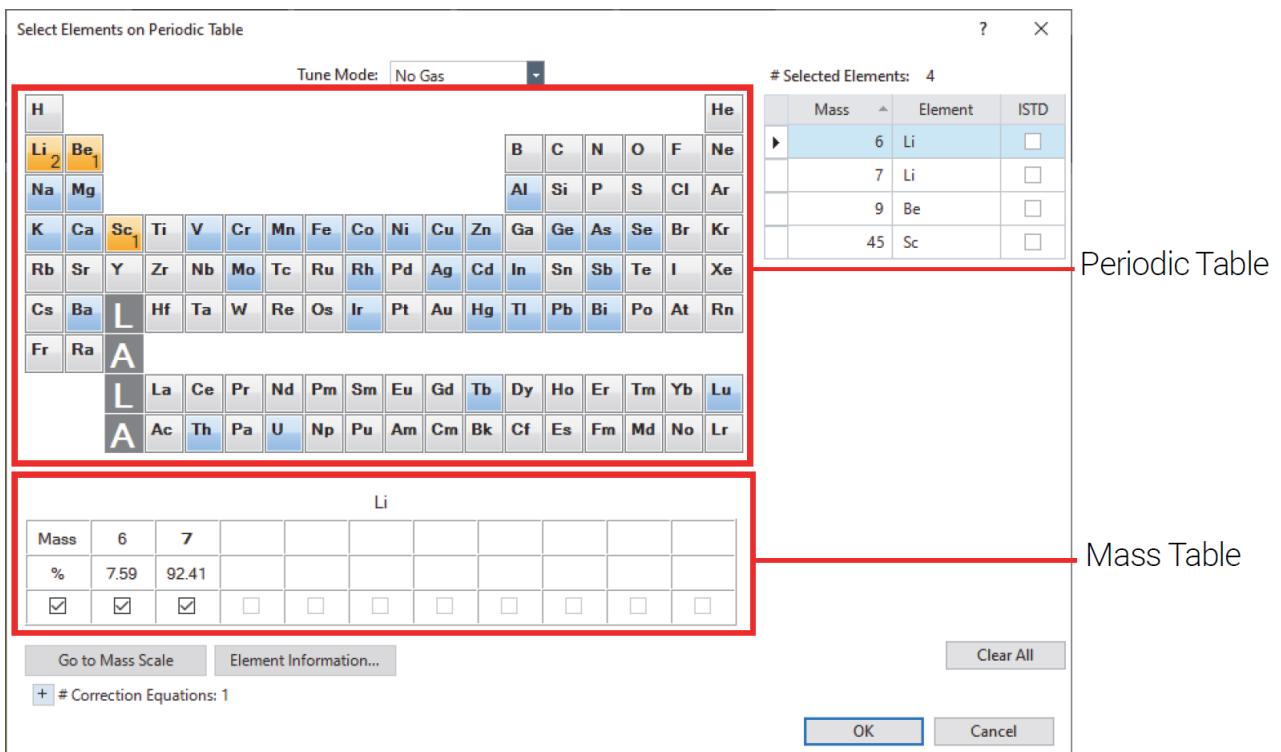
Bu panel, ayarlama modunu ve kütle numaralarını belirlemek için kullanılır. Böylelikle analiz edilecek elementlerin kütle spektrometresi ayarları yapılandırılabilir.

Batch - 7900FQ-24_May_2022-14_26_30.b				
Select Elements Tune Mode: <All> ▾				
Tune Mode	#1: No Gas	x	#2: He	x
Quick Scan	<input type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>	
Stabilization Time [sec]		0		5
Total Acq Time: 47.110 sec				
Mass	Element Name	Monitor	IntegTime /Mass [sec]	IntegTime /Mass [sec]
6	Li	<input checked="" type="checkbox"/>	0.1000	N/A
7	Li	<input checked="" type="checkbox"/>	0.1000	N/A
9	Be	<input checked="" type="checkbox"/>	0.5000	N/A
23	Na	<input type="checkbox"/>	N/A	0.1000
24	Mg	<input type="checkbox"/>	N/A	0.1000
27	Al	<input type="checkbox"/>	N/A	0.1000
39	K	<input type="checkbox"/>	N/A	0.1000
44	Ca	<input type="checkbox"/>	N/A	0.1000
45	Sc	<input checked="" type="checkbox"/>	0.1000	0.1000

Şekil 46: Acquisition Method, Element Selection window  
[6]

## Element Seçim Paneli Ayarları:

- Aşağıdaki parametreler ayarlanır:
  - **Quick Scan (Hızlı Tarama):** Tüm kütleler boyunca tam spektrumu hızlıca elde etmek için bir ayarlama modu (genellikle He modu). Hızlı tarama verileri, kantitatif değerlerde hata oluştduğunda analiz yapmak veya yarı-kantitatif analizler için kullanışlıdır.
  - **Stabilization Time (Stabilizasyon Süresi):** Ayarlama koşulları değiştiğinde, veri toplama öncesi sinyalin stabilize olması beklenilecek süre (5 saniye).
- Analiz edilecek elementleri ayarlama.
  - Periyodik Tabloda Element Seçimi dialog kutusu açılır.
  - Önceden ayarlanmış elementler tabloda görülür (sonraki sayfaya bakın).



Şekil 47: Acquisition Method, Select Elements on Periodic Table window

- **Ayarlama Modu Seçimi:**

- Tune Mode (Ayarlama Modu) listesinden seçilen elementler için kullanılacak ayarlama modları seçilir.
- Bu mod, analiz koşullarını ve dedektör ayarlarını belirler.

- **Element ve Kütle Ekleme İşlemleri:**

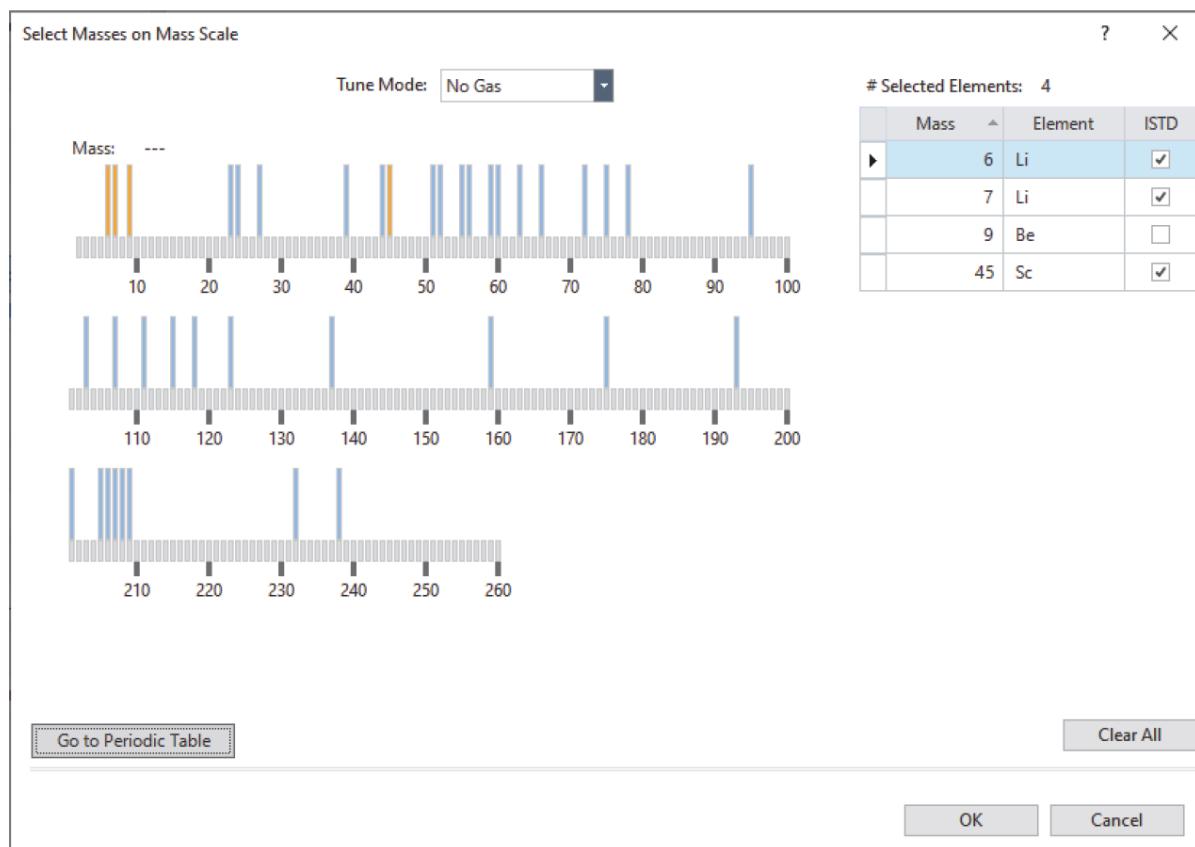
- **Element Ekleme:** Periyodik tabloda analiz edilecek elemente tıklanarak seçilmiş olur.
- **Kütle Seçimi:** Mass (Kütle) tablosunda analiz edilecek kütleler için onay kutuları işaretlenir.
- **Kütle Silme:** Silmek istenilen kütleye sağ tıklayarak silinebilir.
- **İç Standart (Internal Standard - ISTD):** İç standart kullanımı için ISTD sütunlarını işaretlenir.

- **Element Renk Kodları:**

- **Turuncu Elementler:** Mevcut ayarlama modunda seçilen elementler.
- **Açık Mavi Elementler:** Önceki modda seçilen elementler (şablon ile yeni bir batch açıldıysa).

- **Toplu Kütle Seçimi (Yarı-Kantitatif Analiz için):**

- **Kütle Ölçeği Moduna Geçiş:** "Select Elements on Periodic Table" dialog kutusunda "Go to Mass Scale" butonuna tıklanılır.
- "Select Masses on Mass Scale" dialog kutusu açılır (sonraki sayfaya bakın).
- **Toplu Seçim İşlemi:**
  - \* Tüm kütle numaralarını seçmek için üst, orta ve alt satırlara çift tıklanılır.
  - \* Bu yöntem özellikle yarı-kantitatif analizlerde kullanışlıdır.



Şekil 48: Select Elements on Periodic Table, Select Masses on Mass Scale window  
[6]

- **Periyodik Tabloya Geri Dönüş:**

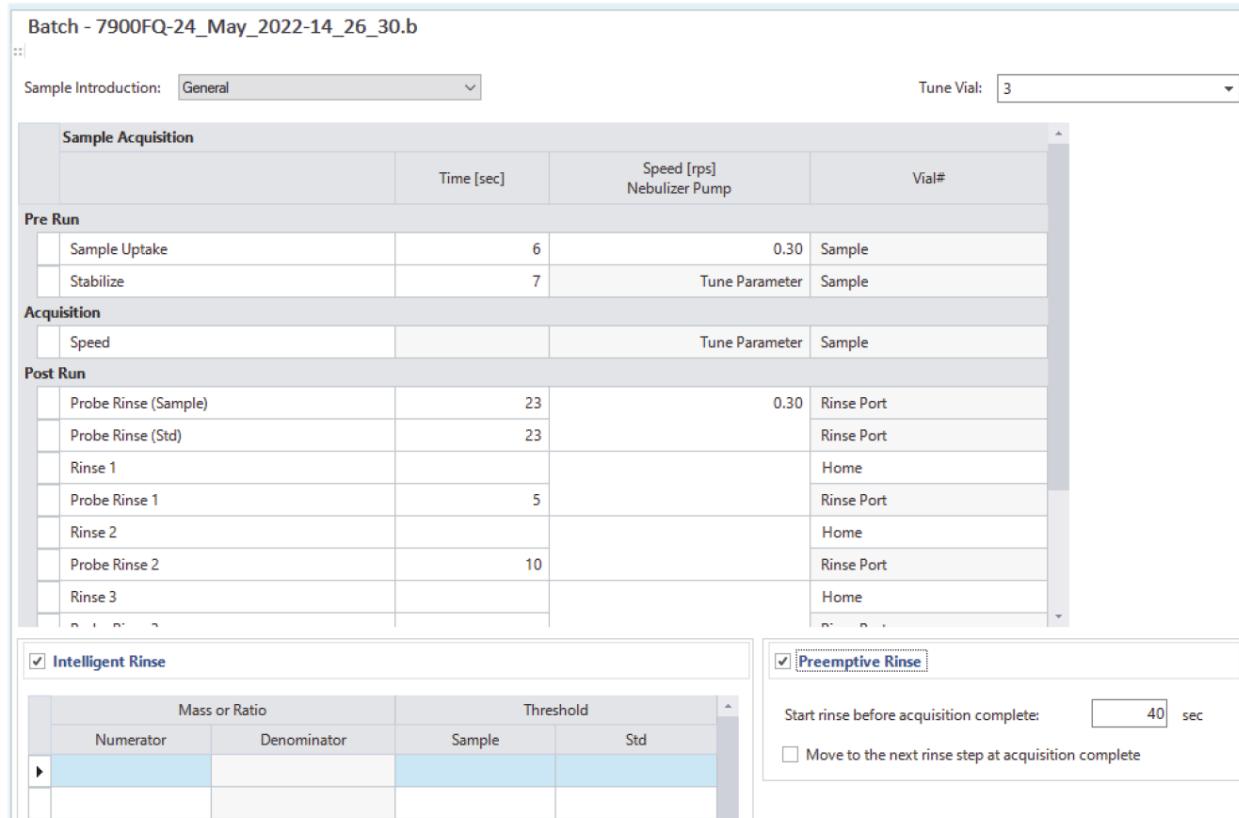
- "Select Elements on Periodic Table" dialog kutusuna geri dönmek için "Go to Periodic Table" butonuna tıklanılır.

- **Element Seçimini Tamamlama:**

- Analiz edilecek elementleri seçtikten sonra "Select Elements on Periodic Table" veya "Select Masses on Mass Scale" dialog kutusunda "OK" butonuna tıklanılır.
- Seçilen elementler ve küteler "Element Selection" panelindeki "Monitored Masses" tablosunda görüntülenir.
- Bu tablo, analiz sırasında izlenecek tüm elementleri ve bunların kütelerini listeler.

## Sample Introduction Paneli

Bu panel peristaltik pompa/ISIS (Integrated Sample Introduction System - Entegre Numune Giriş Sistemi) ayarlarını yapmak için kullanılır.



Sekil 49: MassHunter, Sample Introduction window

[6]

- **Sample Introduction (Numune Giriş Sistemi):**

- Listededen kullanılacak numune giriş sistemini seçilir.
- ISIS 3 kullanılmadığında sadece "General" seçeneği kullanılabilir.
- Bu ayar, numunenin cihaza nasıl verileceğini belirler.

- **Tune Vial (Ayarlama Viali):**

- Bu vial, Otomatik Ayarlama (Semi-Otomatik Ayarlama dahil) ve Ayarlama Raporu Oluşturma işlemleri için kullanılır.
- PeriPump programı ve ISIS programındaki PreRun ve PostRun işlemleri de otomatik ayarlama ve rapor oluşturma için kullanılır.

- **PreRun (Ön Çalıştırma):**

- Ölçüm öncesi çalıştırılacak program ayarlanır.
- Numune alma süresini, alma sırasında nebulizer pompasının artan hızını ve pompanın orijinal hızına dönmesi gereken stabilizasyon süresini belirlenebilir.

- **PostRun (Son Çalıştırma):**

- Ölçüm sonrası çalıştırılacak program, genellikle numune hattını yıkamak için kullanılır.
- "Time" sütununa numune hattını temizlemek için istenilen süre girilir (saniye).

- **Preemptive Rinse (Önleyici Yıkama):**

- Bu seçenek işaretlendiğinde, Önleyici Yıkama için kurulum tablosu görüntülenir.
- Toplam analiz süresini azaltmak için, ölçüm bitmeden önce yıkamanın başlatılacağı zaman seçilebilir.

## Veri Analizi Yönteminin Ayarlanması

Bir veri analizi yöntemi ayarlamak için Task Navigator içindeki Acquisition grubundaki ilgili panellere gidilir ve aşağıdaki ayarlar yapılır:

- **Calibration:** Calibration paneli
- **SemiQuant:** SemiQuant paneli

### Calibration Paneli:

- Bu panel, kantitatif analiz için kalibrasyon eğrisi parametrelerini ayarlamak amacıyla kullanılır.

The screenshot shows the 'Calibration Parameters' section with 'External Calibration' selected. Below it are two large tables: 'Analyte' and 'ISTD'. The 'Analyte' table lists 15 elements with their respective tuning modes, masses, names, curve fits, origins, ISTDs, minimum concentrations, units, and detection limits across five levels. The 'ISTD' table lists three elements used as internal standards.

Analyte													Level			
	Tune Mode	Mass	Name	Curve Fit	Origin	ISTD	Min Conc.	Units	Outlier	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5	QC1	
1	1: No Gas	9	Be	Linear	Blank offset	6	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
2	2: He	23	Na	Linear	Blank offset	45	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	100	1000	5000	10000		
3	2: He	24	Mg	Linear	Blank offset	45	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	100	1000	5000	10000		
4	2: He	27	Al	Linear	Blank offset	45	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
5	2: He	39	K	Linear	Blank offset	45	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	100	1000	5000	10000		
6	2: He	44	Ca	Linear	Blank offset	45	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	100	1000	5000	10000		
7	2: He	51	V	Linear	Blank offset	115	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
8	2: He	52	Cr	Linear	Blank offset	115	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
9	2: He	55	Mn	Linear	Blank offset	115	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
10	2: He	56	Fe	Linear	Blank offset	115	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	100	1000	5000	10000		
11	2: He	59	Co	Linear	Blank offset	115	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
12	2: He	60	Ni	Linear	Blank offset	115	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
13	2: He	63	Cu	Linear	Blank offset	115	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
14	2: He	66	Zn	Linear	Blank offset	115	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		
15	2: He	75	As	Linear	Blank offset	72	<None>	ppb	<input checked="" type="checkbox"/>	0	1	10	50	100		

ISTD			
	Tune Mode	Mass	Name
1	1: No Gas	6	Li
2	1: No Gas	7	Li
3	1: No Gas	45	Sc

Şekil 50: MassHunter, Calibration window

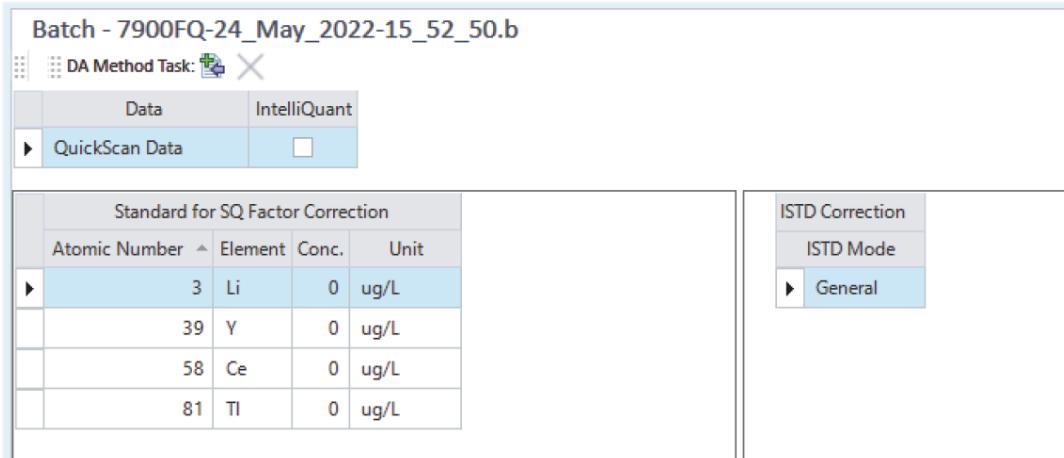
[6]

Kalibrasyon eğrisi parametrelerini tabloda ayarlayın:

- **Kalibrasyon yöntemi:** External Calibration (Dış Kalibrasyon) veya Standard Addition (Standart Ekleme) yöntemlerinden biri seçilir. External Calibration genel analizler için, Standard Addition ise matris etkilerinin yoğun olduğu karmaşık numuneler için tercih edilir.
- **Eğri uyumu türü:** Linear (Doğrusal), Quadratic (İkinci derece), Excluded (Hariç tutulmuş) veya Average Response Factor (Ortalama Yanıt Faktörü) seçeneklerinden uygun olan seçilir. Genel tercih Linear'dır.
- **Orijinin ele alınışı:** Ignore (Yoksay), Force (Zorla) veya Blank offset (Blank kayması) seçeneklerinden birini tercih edin. Bu ayar kalibrasyon eğrisinin sıfır noktasından geçip geçmeyeceğini belirler.
- **Düzeltilmede kullanılan ISTD elementleri:** Internal standart olarak kullanılacak elementleri seçin.
- **Konsantrasyon birimi:** Analiz sonuçlarının raporlanacağı birimi (ppb, ppm, mg/L vb.) belirlenir.
- **Her kalibrasyon seviye konsantrasyonu:** Kalibrasyon eğrisi için kullanılacak her standart çözeltinin konsantrasyon değerleri girilir.

## SemiQuant Paneli

Bu panel, yarı-kantitatif analiz için ilgili parametrelerin ve ayarların yapılandırılması amacıyla kullanılır. SemiQuant analizi, önceden bilinmeyen elementlerin varlığını ve yaklaşık konsantrasyonlarını hızlı bir şekilde belirlemek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu analiz türü, tam kantitatif analize göre daha az zaman alır ve geniş bir element taraması yapılmasına olanak sağlar.



Şekil 51: MassHunter, SemiQuant window  
[6]

SemiQuant panelinde yapılandırılması gereken temel parametreler şunlardır:

- **Data (Veri Seçimi):**
  - Genellikle **Quick Scan** verisi tercih edilir çünkü hızlı tarama için optimize edilmiştir.
  - **IntelliQuant** seçildiğinde, yarı-kantitatif hesaplama otomatik olarak Quick Scan verisi kullanılarak gerçekleştirilir.
  - Edinim yönteminde (acquisition method) tüm kütleler seçilmişse **Main** verisini tercih edilir.
  - Bu bölümde aynı zamanda **Tune mode** (ayarlama modu) da belirtilir ve cihazın hangi ayarlama parametreleriyle çalışacağı belirlenir.
- **Standard for SQ Factor Correction (SQ Faktör Düzeltmesi için Standart):**
  - SemiQuant faktör düzeltmesi için kullanılacak standart elementlerin konsantrasyonları bu bölümde tanımlanır.
  - Yeni bir element eklemek için "DA Method Task" yazısının sağındaki butona tıklanır ve element listesinden uygun element seçilir.
  - Her seçilen element için kesin konsantrasyon değeri girilmelidir.
  - Konsantrasyon birimi (ppb, ppm, mg/L vb.) seçilir.
  - Bu standart çözeltiler, bilinmeyen numunelerdeki element konsantrasyonlarının doğru hesaplanması için referans olarak kullanılır.
  - Genellikle çoklu element standart çözeltileri (multi-element standards) bu amaç için tercih edilir.

## Sample List'in Ayarlanması

Sample List'in ayarlanması için aşağıdaki adımlar izlenmelidir:

- Task Navigator içindeki Sequence grubundan Sample List'e tıklayarak Sample List panelini açılır.
- Numunelerin ölçüm sırasını ve vial konumlarını burada girilir.
- Numuneler listedeki sıraya göre alınırlar.
- Autosampler kullanılmasa bile Sample List burada yapılandırılmalıdır.

The screenshot shows the 'Batch - 7900FQ-24\_May\_2022-15\_52\_50.b' sample list configuration. It includes sections for 'Acquisition Order', 'Periodic Block', 'Available Block List', and 'Unknown Samples'. The 'Unknown Samples' section contains 19 rows of data with columns for Skip, Sample Type, Sample Name, Comment, and Vial#.

Unknown Samples					
	Skip	Sample Type	Sample Name	Comment	Vial#
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Sample	Blank		1101
2	<input type="checkbox"/>	CalBlk	Std 1		1102
3	<input type="checkbox"/>	CalStd	Std 2		1103
4	<input type="checkbox"/>	CalStd	Std 3		1104
5	<input type="checkbox"/>	CalStd	Std 4		1105
6	<input type="checkbox"/>	CalStd	Std 5		1106
7	<input type="checkbox"/>	Sample	Blank		1201
8	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 1		1301
9	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 2		1302
10	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 3		1303
11	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 4		1304
12	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 5		1305
13	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 1		1301
14	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 2		1302
15	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 3		1303
16	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 4		1304
17	<input type="checkbox"/>	Sample	Sample 5		1305
18	<input type="checkbox"/>				
19	<input type="checkbox"/>				

Sekil 52: MassHunter, Sample List window  
[6]

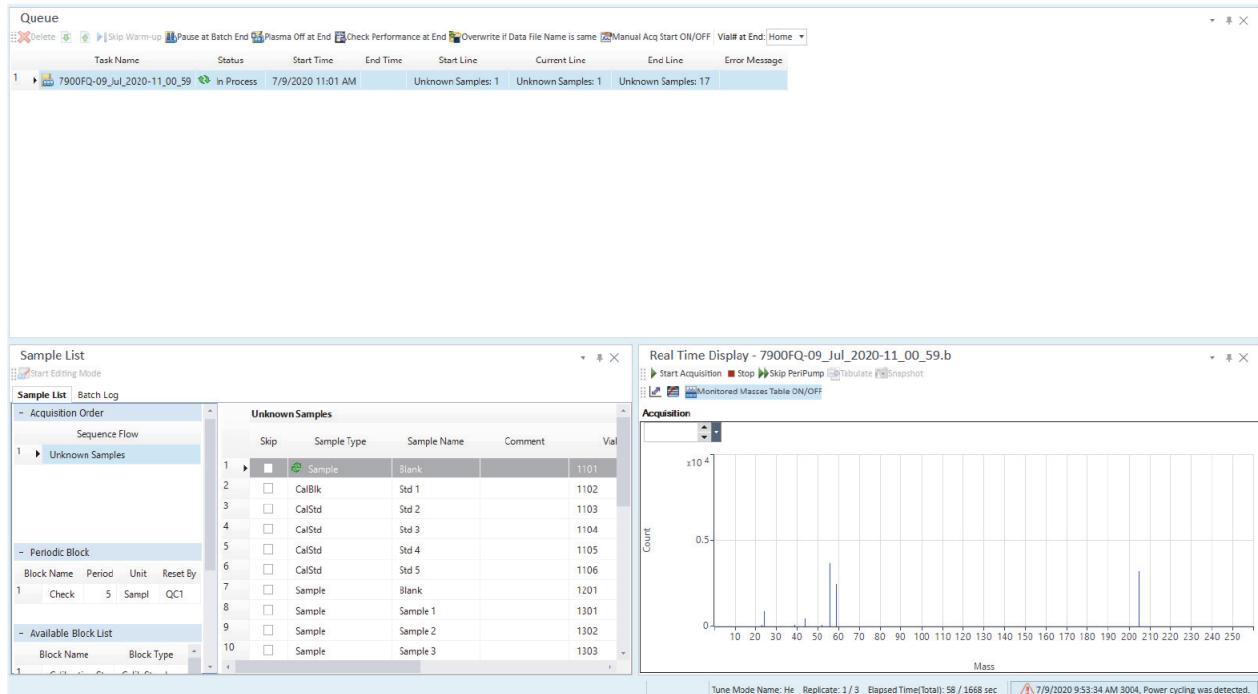
Öğe	Açıklama
<b>Block List Table</b>	Numunelerin genel sınıfını ayarlar.
<b>Estimated Time for Batch Acquisition</b>	Batch edinimi için tahmini süreyi gösterir. Vial pozisyonuna hareket süreleri dahil değildir. Gerçek edinim süresi daha uzun olabilir.
<b>Sample List Table</b>	Her satır bir numuneye karşılık gelir ve edinim ilk satırdan başlayarak sıralı yürütülür. Her numune için türü ve vial numarasını ayarlanır.

Öğe	Açıklama
Skip	Yok saymak istenilen satırlar seçilir.
Sample Type	Numune türü ayarlanır. • Kantitatif analiz için: <b>CalBlk</b> (kalibrasyon blank), <b>CalStd</b> (kalibrasyon standartı), <b>Sample</b> (bilinmeyen numune) ayarlanır. • Yarı-kantitatif analiz için: <b>SQStd</b> (SQ Factor Correction çözeltisi), <b>SQBlk</b> (blank, nitrik asit vb.), <b>Sample</b> (bilinmeyen numune) ayarlanır.
Sample Name	Gerekirse bir numune adı girilir.
Comment	Gerekirse bir yorum girilir.
Vial#	Autosampler kullanıldığında bu öğeyi mutlaka ayarlanır. Hücrenin sağındaki ↓ ile vial pozisyonu seçilir.
File Name	İstenirse dosya adı girilir. Boş bırakılırsa otomatik üretilir.
Level	Listeden kalibrasyon eğrisi seviyesini seçilir. CalBlk (kalibrasyon blank): <b>Level 1</b> CalStd (kalibrasyon standartı): Konsantrasyon artan düzende <b>Level 2</b> , <b>Level 3</b> , ...

### Yöntemin Doğrulanması

Edinim yöntemi, veri analizi yöntemi ve Sample List ayarlandıktan sonra yöntem ayarlarının doğruluğu kontrol edilmelidir. Tüm panellerdeki ayarları yaptıktan sonra Home sekmesindeki Batch grubundan Validation'a tıklanılır. Hata bulunursa Method Error List panelinden incelenebilir. Hata satırına gitmek için o mesaja çift tıklanılır. Edinime başlamadan önce tüm hatalar düzeltilmelidir.

## 5.2.7 Kuyruğun Çalıştırılması



Şekil 53: MassHunter, Queue window

[6]

### Kuyruğun Başlatılması:

#### 1. Batch'i Kuyruğa Ekleme

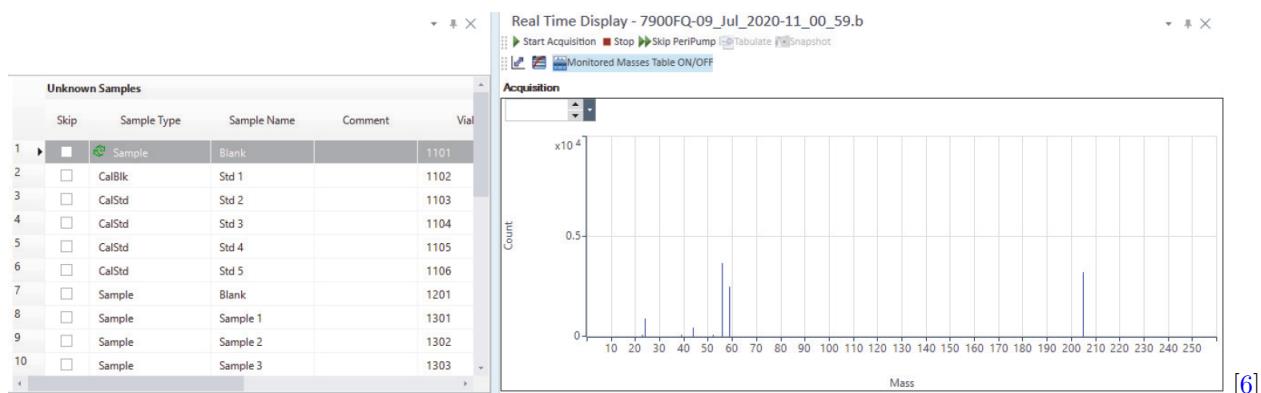
- Home sekmesindeki Batch grubundan "Add to Queue"'a tıklanır.
- Yapilandırılan Batch kuyruğa eklenir.
- Başka bir görev çalışmayıorsa edinim otomatik başlar.
- Edinim başladığında ICP-MS Data Analysis penceresi otomatik açılır.

#### 2. Veri Analizi Yöntemi Kısıtlamaları

- Kuyruğa eklenmiş Batch için veri analizi yöntemi değiştirilemez.
- Geçmişte kuyruğa alınmış Batch'ler için de aynı kısıtlama geçerlidir.
- Degisiklik gerekiyorsa: ICP-MS Data Analysis penceresinde veri analizi yöntemini değiştirip Batch'i yeniden işlenmelidir.

#### 3. İlerleme Durumunu Kontrol Etme

- Task Navigator'daki Queue grubundan "Acquisition Queue"'ya tıklanır.
- Acquisition Queue paneli görüntülenir.
- Otomatik edinimin ilerleme durumu bu panelden takip edilebilir.



### İlerleme Durumu Takibi:

- İlerleme durumu ekranın sağ altındaki durum çubuğuunda görüntülenir.
- Örnek durum çubuğu görünümü:

```
"Tune Mode Name: No Gas      Replicate 2/3      Elapsed Time(Total):637/2060 sec"
"Ayar Modu Adı: Gazsız      Tekrar 2/3      Geçen Süre (Toplam): 637/2060 saniye"
```

### Çalışan Batch'i Düzenleme:

- Kuyrukta çalışan Batch'i değiştirmek için:
  - Batch paneli araç çubuğundan "Start Editing Mode"'a tıklanılır.
  - Kuyruğa yeniden eklemek için "Requeue"yu kullanılır.
- Sample List'e numune eklemek/silmek için:
  - Acquisition Queue paneli araç çubuğundan "Start Editing Mode"'a tıklanılır.
  - Devam etmek için "End Editing Mode"'a tıklanılır.

### Otomatik Plazma Kapatma:

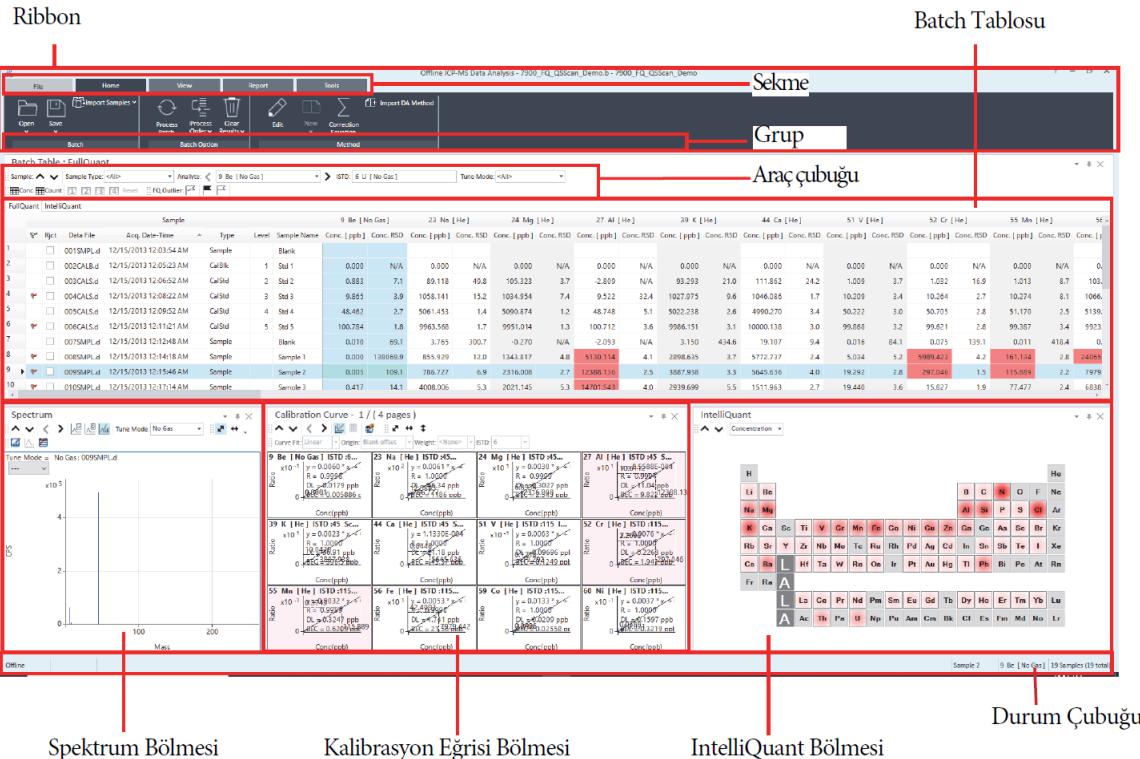
- Acquisition Queue panelindeki araç çubuğunda "Plasma Off at the End" seçeneği açıksa, kuyruktaki tüm görevler bittikten sonra Plasma otomatik kapanır ve cihaz Standby moduna geçer.

## 5.2.8 Analiz Sonuçlarının Kontrolü

Analiz sonuçları ICP-MS Data Analysis penceresindeki panellerde incelenebilir.

### Kantitatif Analiz

ICP-MS Data Analysis penceresinde numune listesi, veri analizi sonuçları, kütle spektrumları ve kalibrasyon eğrileri görüntülenir.



Şekil 54: MassHunter kantitatif analiz görünümü

[6]

#### • Batch Table Pane:

- Numunelerdeki her element için konsantrasyon ve sayımları kontrol edilebilir.
- Aykırı değer olarak belirtilen veriler için konsantrasyonlar ve sayımlar, her aykırı değer türü için farklı arka plan rengiyle görüntülenir.
- Verilerin nasıl görüntüleneceği, örneğin bir sütundaki elementleri sıralama veya diğer özellestirmeler yaparak değiştirilebilir.

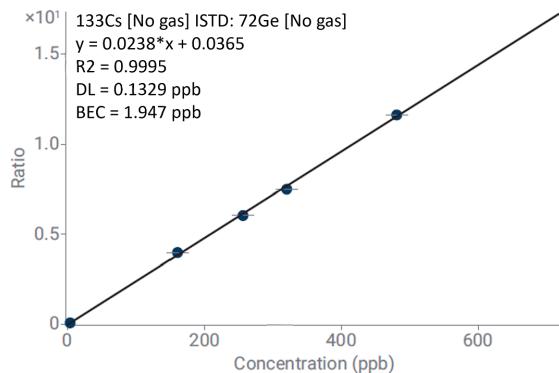
#### • Spectrum Pane:

- Kütle spektrumlarını görüntüler.
- Bir spektrumu yakınlaştırmak için spektrum üzerinde sağ tıklanır ve fare imlecini istenen kütle numarası etrafında sürüklenilir.
- Bu panelde aşağıdaki işlemleri yapılabilir:
  - \* Logaritmik ölçek ve doğrusal ölçek arasında geçiş yapmaç
  - \* Yatay ölçüği değiştirme (1 satır veya 3 satır).
  - \* Yorum ekleme.
  - \* Bilinmeyen spektrumları element veritabanına karşı tanımlama.
  - \* Arka plan spektrumlarını çıkarma.
- \* **Birden fazla spektrumu üst üste bindirme.**
- \* Spektral bilgileri tablolama.

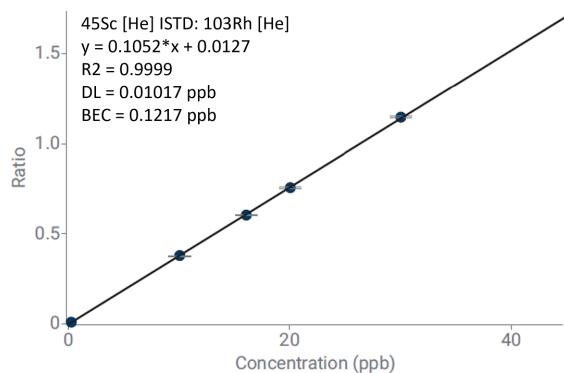
- Calibration Curve Pane:

- Numunelerdeki her element için kalibrasyon eğrilerini kontrol edilebilir.
- Sorunlu kalibrasyon eğrileri (aykırı değerler) pembe arka planla görüntülenir.
- Bu panelde kalibrasyon eğrisi seviyesini yok sayma, kalibrasyon eğrisi seviyesinin konsantrasyonunu değiştirme, kalibrasyon eğrisi türünü değiştirme, orijinin nasıl ele alınacağını değiştirme veya kalibrasyon eğrisinin ağırlıklandırmamasını değiştirme gibi işlemler yapılabilir.

### 5.2.9 Kalibrasyon Grafiklerinin İncelenmesi



(a) Calibration curves from Cs, obtained on the Agilent 7900 ICP-MS



(b) Calibration curves from Sc, obtained on the Agilent 7900 ICP-MS

Şekil 55: Calibration Curves, Cs - Sc

DL (Detection Limit)(Tespit Sınırı): Bir analitik yöntemin, analitin numunede sıfırdan farklı olduğunu güvenle belirleyebildiği en düşük konsantrasyondur. Bu değer yöntemin ne kadar hassas olduğunu gösterir. Düşük bir DL değeri, yöntemin çok az miktardaki analiti bile tespit edebildiğini gösterir.[26]

BEC (Background Equivalent Concentration)(Eşdeğer Arka Plan Konsantrasyonu): Bir analitik yöntemde, numunede analit bulunmadığında (yani saf bir çözücüde) ölçülen sinyal seviyesinin eşdeğer olduğu konsantrasyon değeridir. BEC değeri ne kadar düşükse, yöntem o kadar az arka plan gürültüsüne sahip demektir.[26]

Soldaki grafik,  $^{133}\text{Cs}$  elementinin konsantrasyonuna bağlı olarak sinyal oranının nasıl değiştigini gösteren bir kalibrasyon eğrisidir. Eğri, mükemmel bir doğrusallık sergilemektedir ( $R^2 = 0.9995$ ) ve bu da ölçümlerin analize ve raporlama standartlarına uygun olduğunu gösterir. Ancak, diğer eğriye göre daha yüksek bir tespit sınırına ( $DL = 0.1329 \text{ ppb}$ ) ve arka plan sinyaline ( $BEC = 1.947 \text{ ppb}$ ) sahiptir. Bu,  $^{133}\text{Cs}$  analizinin daha yüksek konsantrasyon aralıklarında hassas sonuçlar verdiği ancak çok düşük konsantrasyonlar için daha az duyarlı olduğunu belirtir.

Sağdaki grafik,  $^{45}\text{Sc}$  elementinin kalibrasyon eğrisini göstermektedir ve genel olarak  $^{133}\text{Cs}$  eğrisinden daha üstün bir performans sergilediği görülmektedir. Eğrinin eğimi daha diktir, bu da konsantrasyon değişimlerine daha duyarlı bir sinyal alındığını gösterir. Oldukça düşük bir tespit sınırına ( $DL = 0.01017 \text{ ppb}$ ) ve arka plan konsantrasyonuna ( $BEC = 0.1217 \text{ ppb}$ ) sahip olması, yöntemin çok düşük konsantrasyonlarda bile son derece hassas olduğunu gösterir.

## Yarı-Kantitatif Analiz

Yarı-kantitatif analiz tek bir tune mode için yapılır. Birden fazla tune mode ile edinilmiş verilerde her tune mode için ayrı yarı-kantitatif analiz uygulanmalıdır.



Şekil 56: MassHunter yarı-kantitatif analiz görünümü

[6]

- Batch Table Paneli:** Her numunedeki elementlerin konsantrasyon ve sayımlarını kontrol edilebilir.
- Spectrum Paneli:** Kütle spektrumlarını kontrol edilebilir. Her elementi ayırt etmek için spektrum üzerinde sağ tıklayıp ilgili kütle numarası etrafında yakınlaştırılır.
- SemiQuant Factor Paneli:** Her numune için SemiQuant faktör grafiğini incelenebilir. Grafikte bir noktaya yaklaşıncaya element adları ve düzeltme ayrıntıları otomatik görüntülenir.
- ISTD Stability Graph Paneli:** Her ISTD elementinin geri kazanımını (%) gösterilir.
- IntelliQuant paneli:** Periyodik tabloda IntelliQuant tarafından hesaplanan element konsantrasyonlarını ve (varsayılarak) değerleri görüntülenir.

## 5.2.10 Sonuçlar ve incelenmesi

Sample	RSD (%)	Ce	Cs	Dy	Er	Eu	Gd	Hf	Ho	In	La	Lu
Rinse	-	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD
Blank	0.8	0.05	0.06	0.05	0.04	0.03	0.05	0.05	0.03	0.05	0.04	0.02
Std Low (10 ppm)	0.3	10.2	10.1	9.8	10.0	9.9	10.1	10.0	9.8	10.2	10.3	10.0
Std Mid (100 ppm)	0.2	101.5	99.8	100.3	100.1	99.7	100.5	100.2	100.0	100.4	101.0	99.9
Std High (500 ppm)	0.4	502.3	498.7	501.2	500.8	499.5	501.0	500.5	500.2	501.8	503.1	500.0
QC Check (*****)	1.2	142.0	12.1	5.9	4.3	1.8	6.8	4.6	0.9	1.1	115.3	0.7
Rinse	0.7	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD
S1-1	0.9	185.3	12.4	5.8	4.2	1.9	6.7	4.5	0.9	1.1	142.6	0.7
S1-1-Dup	1.0	187.1	12.2	5.7	4.3	1.8	6.6	4.4	0.8	1.0	144.0	0.6
Rinse	0.6	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD
S1-2	1.1	210.5	9.7	6.2	4.6	2.1	7.1	5.0	1.0	0.9	165.4	0.8
Rinse	0.8	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD
Blank 2 (Drift)	1.0	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.06	0.03	0.06	0.05	0.03
Std Mid (Drift Check)	0.3	100.8	99.9	100.1	100.3	99.8	100.2	100.0	100.1	100.3	100.9	99.8
S1-3	0.7	35.6	5.4	1.5	1.1	0.5	1.3	0.9	0.2	0.3	28.4	0.1
Rinse	0.9	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD
QC Repeat (*****)	1.3	143.2	12.3	6.0	4.4	1.9	6.9	4.7	0.9	1.2	116.1	0.7
Rinse	0.8	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD
S1-4	1.0	156.2	13.8	6.8	5.0	2.0	7.2	5.1	1.1	1.0	125.4	0.8
Rinse	-	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD
Rinse	-	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD
Rinse	-	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD	BLOD

Tablo 2: Bilinmeyen 4 numunede 35-30-AJ-44 yöntemi sonuçları, ppm cinsinden.

Bu analiz, sistem stabilitesi, kalibrasyon doğruluğu ve çarraz bulaşmanın önlenmesi amacıyla yukarıdaki gibi bir sıra izlenmiştir. Toplamda 22 analiz adım içeren bu analiz, detaylıca aşağıda incelenmiştir.

- Sistem Başlangıcı ve Yıkama (Startup Rinse):** Cihazın plazma başlatma sonrası, sistem borularının temizlenmesi amacıyla %2 nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) çözeltisi ile yıkama yapılmıştır. Bu aşamada tüm elementler için sinyal seviyeleri alt tespit limitinin altında (BLOD) olup, sistem temizliğini doğrulamıştır.
- Blank (Boş Numune) Ölçümleri:** Arka plan kontaminasyonunu belirlemek amacıyla, saf distile su ve %2  $\text{HNO}_3$  karışımından oluşan blank numuneler analiz edilmiştir. Tüm blank değerleri 0.1 ppm (100 ppb) alt limitinin altında kalmıştır ve bu, sistemin kontaminasyonsuz çalıştığını göstermektedir.
- Kalibrasyon Standartları:** Üç noktalı kalibrasyon (10 ppm, 100 ppm, 500 ppm) ile cihazın kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Standartların RSD değerleri %0.2–0.4 arasında kalmış olup, cihazın yüksek tekrarlanabilirlik ile çalıştığını doğrulamıştır.
- Kalite Kontrol (QC) Numunesi:** \*\*\*\*\* CRM (bozulmuş toprak CRM – Certified Reference Material) sertifikalı referans malzemesi kullanılarak analiz doğruluğu kontrol edilmiştir. Elde edilen değerler sertifika aralığı içinde kalmış ve yüksek doğruluk sağlanmıştır.
- Gerçek Numuneler ve Duplikatlar:** Toplam 4 farklı toprak numunesi (S1-1, S1-2, S1-3, S1-4) analiz edilmiş, S1-1 numunesinin duplikatı (S1-1-Dup) ile tekrarlanabilirlik test edilmiştir. Duplikatlar arasındaki RSD değerleri %1 ile %2 arasında kalmıştır, bu da analizlerin yüksek iç tutarlılığa sahip olduğunu göstermiştir.
- Drift Kontrolü:** Uzun süreli analizde kalibrasyon kaymasının (drift) önüne geçmek amacıyla, orta seviye standart (100 ppm) ve ikinci blank sonrası tekrar bir QC numunesi analiz edilmiştir. Ölçülen değerler başlangıç standartlarından %2'den daha düşük sapma göstermiştir.
- Final Yıkamalar:** Analiz sonrası, sistem çapraz bulaşmayı önlemek için üç kez %2  $\text{HNO}_3$  ile yıkanmıştır. Son yıkama adımlarında tüm elementler BLOD seviyesinde kalmıştır.

### 5.2.11 Numune Analizi Bölümünde Kullanılan Kaynaklar

- **Agilent ICP-QQQ Uygulamaları El Kitabı:** Agilent 8800 ve 8900 serisi cihazlar için kapsamlı uygulama rehberi [13]
- **Farmasötik ve Kişisel Bakım Ürünlerinin Suda Yüksek Hassasiyetli Tespiti:** Agilent 6495 Triple Quadrupole Kütle Spektrometresi kullanılarak su örneklerinde PPCP analizi [15]
- **Çevresel Sularda Nadir Toprak Elementlerinin Doğrudan Ultra-İz Analizi:** ICP-QQQ teknolojisi ile çevresel su örneklerinde nadir toprak elementlerinin belirlenmesi [12]
- **Mineral Referans Malzemelerinde Metallerin Ultra-İz ICP-MS Analizi:** Madencilik sektöründe kullanılan referans malzemelerde metal analizi [16]
- **Yapay Gözyası Damlalarında Elementel Safsızlık Analizi:** Oftalmik ürünlerde elementel kontaminantların belirlenmesi [10]
- **Agilent 7850 ICP-MS: Veri Kalitesi, Yönetimi ve İncelemesi:** Veri işleme ve kalite kontrol prosedürleri [21]

### Ek Video Kaynakları:

- MassHunter ile Veri Analizi: <https://youtu.be/Yctzlho9Ljs>
- ICP-MS Veri İndirgeme Kapsamlı Açıklaması: <https://youtu.be/PJM1YBpvKLo>

## 6 Önceden Ayarlanmış Yöntem Türleri

Aşağıdaki önceden ayarlanmış yöntem türleri mevcuttur. Analiz edilecek numune için başlangıç şablonu olarak kullanılabilir.[6]

### 6.0.1 İçme Suyu (He ile)

Öge	Açıklama
Özet	ORS ile İçme Suyu için 7850/7900/7800 Uygulama Yöntemi
Uyumlu Numune Türleri	Düşük matrisli sulu veya asidik numuneler için uygulama yöntemi (%0,1'e kadar Toplam Çözünmüş Katı), deniz suyu hariç içme suyu, musluk suyu, endüstriyel su dahil. Ayrıca kapalı kap asit çözündürme veya ekstraksiyon sonrası numuneler için de uygundur, %0,1'den az Toplam Çözünmüş Katı'ya seyreltme sonrası.
Önceden Tanimlı Analitler	Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Rh, Ag, Cd, Sn, Ba, Hg, Tl, Pb, Th, U
Yorum	Yöntem sadece 7850/7900/7800 için uygundur, kısa önceden tanımlı hücre gazı stabilizasyon süresi nedeniyle. Düşük Matris plazma koşulları ve gaz yok, He hücre modları kullanır
Gerekli Donanım	7850/7900/7800, x-Lens, Micro Mist Nebulizer

### 6.0.2 Yüksek Matris

Öge	Açıklama
Özet	Yüksek matrisli numuneler için 7850/7900/7800 Genel Yöntemi
Uyumlu Numune Türleri	Yüksek matrisli sulu veya asit çözündürülmüş numuneler için genel yöntem ve istisnai yüksek matris toleransının gerekliliği durumları.
Önceden Tanimlı Analitler	Belirtilmemiş
Yorum	Yöntem sadece 7850/7900/7800 için uygundur, HMI aerosol seyreltme kullanımı ve kısa önceden tanımlı hücre gazı stabilizasyon süresi nedeniyle.
Gerekli Donanım	7850/7900/7800, HMI, x-Lens, Micro Mist Nebulizer

### 6.0.3 Düşük Matris

Öge	Açıklama
Özet	Düşük matrisli numuneler için 7850/7900/7800 Genel Yöntemi
Uyumlu Numune Türleri	Düşük matrisli sulu veya asit çözündürülmüş numuneler için genel yöntem (%0,1'den az Toplam Çözünmüş Katı) ve yüksek hassasiyetin gerekliliği durumları.
Önceden Tanimlı Analitler	Belirtilmemiş
Yorum	Yöntem sadece 7850/7900/7800 için uygundur, kısa önceden tanımlı hücre gazı stabilizasyon süresi nedeniyle.
Gerekli Donanım	7850/7900/7800, x-Lens, Micro Mist Nebulizer

## Şekil Listesi

1	İki farklı marka ve ICP-MS yöntemi cihazları	4
2	Building blocks of an ICP-MS [33]	8
3	Key Components of an ICP-MS [33]	9
4	System Diagram of an ICP-MS [14]	10
5	Plasma (ICP) ion source [33]	11
6	Processes to convert aerosol droplets to ions in the plasma.[36]	11
7	Schematic of an ICP torch and load coil showing how the inductively coupled plasma is formed.[31]	12
8	ICP-MS plasma torch based on the Fassel design [28]	12
9	Farklı kimyasal elementlerin iyonlaşma davranışları[36]	13
10	Sampling Cone and Skimmer Cone	14
11	Sampling Cone and Skimmer Cone	15
12	Sampling Cone and Skimmer Cone	16
13	Ion Lens & Collision/reaction cell[33]	17
14	Agilent 7500 Ion Lens System[8]	17
15	Ion Lens - 1[33]	18
16	Ion Lens - 2[33]	18
17	Ion Lens - 3[33]	18
18	Determination of 48Ti+ as 48Ti16O+ product ion using the 8900 ICP-QQQ operating in MS/MS mass-shift mode with O2/H2 as the reaction cell gases.[13]	19
19	Quadrupole mass filter[33]	20
21	İyon paketinin Quadrupole'e girişi ve çıkışları[2]	20
22	İyonların Quadrupole'e girişi ve çıkışları[33]	21
23	Quadrupole Mass Analyzer.[24]	21
24	Stability diagram of quadrupole mass spectrometer[22]	22
25	Conventional quadrupole on ICP-QMS [9]	23
26	Conventional quadrupole on ICP-QMS [9]	23
27	Electron Multiplier (EM) Dedector[33]	24
28	Electron Multiplier[14]	24
29	Ion dedection system[14]	25
30	Uranium concentrate using ICP-MS[33]	27
31	Sodium concentrate using ICP-MS[33]	27
32	Agilent ICP-OES: Snout and Axiel pre-optics Component[3]	28
33	Agilent ICP-OES: Axiel-Radial light path[4]	29
34	Agilent'in Atomik Spektroskopı cihazları, soldan sağa doğru işlevsellik artışı[37]	30
35	Agilent'in kapsamlı atomik spektroskopı portföyü: alev AA'dan yüksek performanslı ICP-QQQ'ya kadar[1]	30
36	MassHunter ana ekramı	33
37	MassHunter Home sekmesi	33
38	Kontrol yazılımı sol panel görünümü.	34
39	MassHunter Dashboard bölge seçimi	35
40	MassHunter Dashboard sensör görünümü	35
41	ICP-MS donanım ayarları yapılandırma ekramı	36
42	Performance Report	40
43	MassHunter cihaz durum diyagramı	41
44	Acquisition Method, Setup window	43
45	Acquisition Method, Tune Modes window	44
46	Acquisition Method, Element Selection window	45
47	Acquisition Method, Select Elements on Periodic Table window	46
48	Select Elements on Periodic Table, Select Masses on Mass Scale window	47
49	MassHunter, Sample Introduction window	48
50	MassHunter, Calibration window	49
51	MassHunter, SemiQuant window	50
52	MassHunter, Sample List window	51
53	MassHunter, Queue window	53
54	MassHunter kantitatif analiz görünümü	55
55	Calibration Curves, Cs - Sc	56
56	MassHunter yarı-kantitatif analiz görünümü	57

## **Tablo Listesi**

1	Kullanılan cihaz koşulları . . . . .	37
2	Bilinmeyen 4 numunede 35-30-AJ-44 yöntemi sonuçları, ppm cinsinden. . . . .	58

## Kaynaklar

- [1] Agilent Technologies. Aa troubleshooting and maintenance guide. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AA) için sorun giderme ve bakım rehberi. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/troubleshootingguide/public/20190226-AA-education-article-en-global.pdf>.
- [2] Agilent Technologies. Agilent 8800 triple quadrupole icp-ms animation. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=oaBQ7izIgVs>.
- [3] Agilent Technologies. Cleaning the agilent icp-oes cone. Agilent Community Knowledge Base. ICP-OES cihazlarında koni temizliği için teknik prosedürler ve bakım rehberi. URL: <https://community.agilent.com/knowledge/icp-oes-portal/kmp/icp-oes-articles/kp326.cleaning-the-agilent-icp-oes-cone>.
- [4] Agilent Technologies. Synchronous vertical dual view (svdv) for superior speed and performance. Agilent 5110 ICP-OES sisteminde üstün hız ve performans için Senkron Dikey Çift Görüş (SVDV) teknolojisi. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-4853EN.pdf>.
- [5] Agilent Technologies. *This is How You ICP-MS: Mastering the Art of Cone Performance*, 2023. ICP-MS koni performansı ve optimizasyonu için teknik rehber. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/troubleshootingguide/public/technicaloverview-ICP-MS-guide-5994-0860EN-agilent.pdf>.
- [6] Agilent Technologies. 7850 masshunter workstation user guide, 2024. Agilent 7850 ICP-MS sistemi Mass-Hunter Workstation yazılımı kullanım kılavuzu. URL: <https://dnas.dukekunshan.edu.cn/wp-content/uploads/2024/04/7850-MassHunter-Workstation-User-Guide.pdf>.
- [7] Agilent Technologies. *Agilent 7500 ICP-MS ChemStation (G1834B) Operator's Manual*, 2024. Agilent 7500 ICP-MS ChemStation yazılımı operatör kılavuzu.
- [8] Agilent Technologies. *Agilent 7500 ICP-MS Student Manual*, 2024. Agilent 7500 ICP-MS cihazı öğrenci kullanım kılavuzu.
- [9] Agilent Technologies. Agilent 8900 triple quadrupole icp-ms: Leave interferences behind with ms/ms, 2024. Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS sistemi ile MS/MS tekniği kullanarak girişimlerin giderilmesi. URL: <https://sem.com.tr/wp-content/uploads/5991-6900EN.pdf>.
- [10] Agilent Technologies. Analysis of artificial tear eye drops for elemental impurities, 2024. Yapay gözyası damaları içindeki element safsızlıklarının ICP-MS ile analizi. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-elemental-impurity-sated-7900-icp-ms-5994-1561en-agilent.pdf>.
- [11] Agilent Technologies. Collision/reaction cells in icp-ms: Cell design considerations for optimum performance in helium mode with ked, 2024. ICP-MS'de çarpışma/reaksiyon hücreleri: Helyum modu ve KED ile optimum performans için hücre tasarım kriterleri. URL: [https://www.agilent.com/cs/library/article\\_reprints/public/5990\\_5955EN%20HR.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/article_reprints/public/5990_5955EN%20HR.pdf).
- [12] Agilent Technologies. Direct analysis of ultratrace rare earth elements in environmental waters by icp-qqq, 2024. ICP-QQQ kullanarak çevresel sularda ultra iz nadir toprak elementlerinin doğrudan analizi. URL: [https://www.agilent.com/cs/library/applications/application\\_ultratrace\\_ree\\_icp-qqq-5994-1785en\\_us\\_agilent.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/applications/application_ultratrace_ree_icp-qqq-5994-1785en_us_agilent.pdf).
- [13] Agilent Technologies. Handbook of icp-qqq applications using the agilent 8800 and 8900, 2024. Agilent 8800 ve 8900 ICP-QQQ sistemleri kullanarak uygulama el kitabı. URL: [https://www.agilent.com/cs/library/appcompendium\\_icp-qqq-5991-2802en-us-agilent.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/appcompendium_icp-qqq-5991-2802en-us-agilent.pdf).
- [14] Agilent Technologies. *Hardware Maintenance Manual: Agilent 7800/7850/7900 ICP-MS*, 2024. Agilent 7800/7850/7900 ICP-MS sistemleri donanım bakım kılavuzu.
- [15] Agilent Technologies. Highly sensitive detection of pharmaceuticals and personal care products (ppcps) in water using an agilent 6495 triple quadrupole mass spectrometer, 2024. Agilent 6495 Triple Quadrupole kütle spektrometresi kullanarak suda ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin (PPCP) yüksek hassasiyetle tespiti. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5425EN.pdf>.
- [16] Agilent Technologies. Ultra-trace icp-ms analysis of metals in mineral reference materials, 2024. Mineral referans materyallerinde metallerin ultra-iz ICP-MS analizi. URL: [https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-6406EN\\_AppNote\\_ICP-MS\\_MS-7900\\_mining.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-6406EN_AppNote_ICP-MS_MS-7900_mining.pdf).

- [17] Alpha Resources. A look at the most critical component of icp-ms, Oct 2022. ICP-MS'in en kritik bileşeni: Sample ve skimmer cone'ların önemi ve performanstan ödün vermeden işletme maliyetlerini azaltma yolları. URL: <https://www.labmanager.com/a-look-at-the-most-critical-component-of-icp-ms-28969>.
- [18] Hamamatsu Photonics K.K. *PHOTOMULTIPLIER TUBES: Basics and Applications*, 4 edition. Fotomultiplier tüplerin temel prensipleri ve uygulamaları - Bölüm 5.3.2: Coupling kapasitörün etkisi. URL: [https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99\\_SALES\\_LIBRARY/etd/PMT\\_handbook\\_v4E.pdf](https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/etd/PMT_handbook_v4E.pdf).
- [19] Hiden Analytical. How a quadrupole mass spectrometer works, 2024. Quadrupole kütle spektrometresi çalışma prensipleri ve işleyışı. URL: <https://www.hidenanalytical.com/blog/how-quadrupole-mass-spectrometer-works>.
- [20] Jackson School of Geosciences, University of Texas at Austin. Icp-ms guide, 2024. ICP-MS teknigi hakkında kapsamlı rehber ve uygulama bilgileri. URL: <https://www.jsg.utexas.edu/icp-ms/icp-ms/>.
- [21] Jones. Data quality, management, and review, 2024. Agilent 7850 ICP-MS sistemi için veri kalitesi, yönetimi ve inceleme rehberi. URL: <https://www.scribd.com/document/748412397/8-5-21-Data-Quality-Management-and-Review-12-01-Jones>.
- [22] R S Khandpur. *Handbook of Analytical Instruments*. McGraw Hill Education (India) Private Limited, New Delhi, 3 edition.
- [23] Huub Klinkenberg, Sjoerd van der Wal, Chris de Koster, and Jan Bart. On the use of inductively coupled plasma mass spectrometry as an element specific detector for liquid chromatography: optimization of an industrial tellurium removal process. *Journal of Chromatography A*, 794(1):219–232, 1998. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967397010996>, doi:10.1016/S0021-9673(97)01099-6.
- [24] LibreTexts Chemistry. Quadrupole mass analyzers, 2024. Quadrupole kütle analizörleri: Çalışma prensipleri ve kütle spektrometrisindeki uygulamaları. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/An\\_Introduction\\_to\\_Mass\\_Spectrometry\\_\(Van\\_Bramer\)/04%3A MASS\\_ANALYZERS/4.01%3A\\_Quadrupole](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/An_Introduction_to_Mass_Spectrometry_(Van_Bramer)/04%3A MASS_ANALYZERS/4.01%3A_Quadrupole).
- [25] MTA Genel Müdürlüğü. Icp-ms ile eser element analizleri. [https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat\\_id=3&id=8](https://mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=8), 2024. Erişim tarihi: 14 Eylül 2025.
- [26] MTOZ Biolabs. What do ratio, dl, and bec mean in icp-ms trace element analysis. ICP-MS iz element analizinde Ratio, DL ve BEC terimlerinin açıklamaları. URL: <https://www.mtoz-biolabs.com/what-do-ratio-dl-and-bec-mean-in-icp-ms-trace-element-analysis.html>.
- [27] Nu Instruments. Vitesse - high resolution multi-collector icp-ms, 2024. Yüksek çözünürlüklü çoklu toplayıcı ICP-MS sistemi - Vitesse. URL: <https://www.nu-ins.com/products/hr-mc-icp-ms/vitesse>.
- [28] PostNova Analytics. Introduction to icp-ms, 2024. ICP-MS teknigine giriş ve temel prensipler. URL: [https://www.postnova.com/images/pdf/Introduction\\_to\\_ICP-MS.pdf](https://www.postnova.com/images/pdf/Introduction_to_ICP-MS.pdf).
- [29] W. Neil Radicic, Jordan B. Olsen, Rebecca V. Nielson, Jeffrey H. Macedone, and Paul B. Farnsworth. Characterization of the supersonic expansion in the vacuum interface of an inductively coupled plasma mass spectrometer by high-resolution diode laser spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(6):686–695, 2006. Special Honor Issue. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854705002788>, doi:10.1016/j.sab.2005.09.004.
- [30] Maria Schönbächler. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*, pages 723–727. Springer International Publishing, Cham, 2018. doi:10.1007/978-3-319-39312-4\_111.
- [31] Scientific Solutions. Beginner's guide to icp-ms, 2024. ICP-MS teknigine yeni başlayanlar için kapsamlı rehber. URL: <http://www.scientificsolutions1.com/Beginners%20guide%20to%20ICP-MS.pdf>.
- [32] Shimadzu. Gas chromatograph mass spectrometry faq - what does m/z mean?, 2024. m/z oranı (kütle/yük oranı) hakkında açıklamalar. URL: <https://www.shimadzu.com.au/service-support/faq/gas-chromatograph-mass-spectrometry/mz/index.html>.
- [33] Agilent Technologies. A 10-minute guide to icp-ms, 2024. ICP-MS teknigine 10 dakikalık hızlı giriş rehberi. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/icp-ms-instruments/a-10-minute-guide-to-icp-ms>.

- [34] Agilent Technologies. Icp-oes vs icp-ms: Which technique is right for your lab?, 2024. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/icp-oes-vs-icp-ms>.
- [35] Agilent Technologies. Simplifying correction of doubly charged ion interferences with agilent icp-ms masshunter, 2024. Çift yüklü iyon girişimlerinin düzeltilmesi ve Zn, As, Se elementleri için veri doğruluğunun artırılması. URL: [https://www.agilent.com/cs/library/applications/technical\\_overview\\_M2\\_interferences\\_icp-ms-7800\\_5994-1435en\\_us\\_agilent.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/applications/technical_overview_M2_interferences_icp-ms-7800_5994-1435en_us_agilent.pdf).
- [36] Agilent Technologies. What is icp-ms? icp-ms faqs, 2024. ICP-MS nedir? Sıkça sorulan sorular ve temel bilgiler. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/what-is-icp-ms-icp-ms-faqs>.
- [37] Eric Vanclay. *Guidelines for Trouble Shooting and Maintenance of ICP-OES Systems*. Agilent Technologies, May 2012. ICP-OES sistemlerinin arıza giderme ve bakım kılavuzu - Spektroskopi sarf malzemeleri ürün müdürü.
- [38] N.F. Zahran, A.I. Helal, M.A. Amr, A. Abdel-Hafez, and H.T. Mohsen. Formation of polyatomic ions from the skimmer cone in the inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226(2):271–278, 2003. Skimmer cone malzemelerinin ICP-MS'te poliatomik iyon oluşumuna etkisi ve bu iyonların analiz interferansları. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138738060300023X>, doi:10.1016/S1387-3806(03)00023-X.