

Atık Sularda ICP-MS Cihazı ile Cıva Tayini ve Geçerli Kılınması

Determination and Application of Mercury with ICP-MS Device in Waste Water

Osman TANER¹ - Ahmet Furkan KAYIŞ² - Özcan YALÇINKAYA³

Öz:

Bu çalışmada uygulanan validasyon yaklaşımı, ISO / IEC 17025 standardı ve Eurachem yönergeleri ile uyumlu olarak gerçekleştirilmiştir. Validasyon parametrelerinden Seçicilik, çalışma aralığı, doğrusallık, geri kazanım, tekrarlanabilirlik , yeniden üretilebilirlik çalışmaları gerçekleştirildi.Geri kazanım çalışmasında numune üzerine katkı yapılarak % 95 ile % 110 arasında, tekrarlanabilirlik çalışmasında çalışma aralığının alt, orta,üst noktalarında % 0,35 ile % 5,95 Tayin Sınırı (LOQ) tespit ve teyit çalışmasında 0,02-0,60 µg/L arasında, Genişletilmiş Ölçüm Belirsizliği tespit çalışmalarında k=2 % 0,68- % 3,31 arasında sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kapsamında atıksular da ICP-MS de cıva analizleri geçerli kılınmıştır.

Anahtar Sözcükler: Ateşleme sistemi, ateşleme kontrol sistemi, elektronik kontrol ünitesi, mikro denetleyicili kontrol

Abstract:

The validation approach applied in this study was carried out in accordance with the ISO / IEC 17025 standard and Eurachem directives. Selectivity, working range, linearity, recovery, reproducibility, reproducibility studies were carried out from the validation parameters. Between 95% and 110% by making contribution to the sample in the study, the lower, middle and upper points of the working range in the reproducibility study were determined as 0.35% and 5%. , 95 Determination Limit (LOQ) detection, confirmation studies with 0,02-0,60 tespitig / L, Extended Measurement Uncertainty detection studies k = 2 between 0,68% -3,31% results were obtained. Based on the results obtained, mercury analyzes in ICP-MS were also validated in wastewater.

Key words: Ignition system, ignition control system, electronic control unit, control with micro controller

¹ Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, osmantanerr@gmail.com

² Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, ahmetfurkankayis@gazi.edu.tr

³ Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, oyalcinkaya@gazi.edu.tr

Giriş

Günümüzde birçok alanda kullanılmakla olan eser element analizleri, analitik kimyanın en önemli konularından biridir. Yüzeysel su, atıksu da spektrometri ile eser analizi, literatürde en sık rastlanan çalışma konuları arasında yer almaktadır. Bununla birlikte, bir su kütlesinde analizi yapılmak istenen elementlerin çok düşük derişimlerde bulunması ve örnek bileşenlerinin farklı girişim etkilerinden dolayı doğrudan tayin yapmak çok zordur. Doğal çevrede bulunan ağır metallerin çok büyük bir kısmı birikme eğilimi göstermesinden dolayı toksik özellikli elementlerdir ve belli konsantrasyonların üzerinde buldukları takdirde insan, hayvan ve bitki sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Toksik özelliklerinden dolayı ağır metal analizlerinin yapılması insan ve çevre sağlığı açısından hayati önem arz etmektedir (Yüksel ve Arıca 2018).

Ağır metallerin kirletici olarak en önemli kaynağı endüstridir. Sanayiden kaynaklı atıklardaki ağır metaller organik veya inorganik bileşikler halinde bulunabilmektedir. Bu bileşiklerin çözünür hale gelip ve küçük partikül şeklinde atmosfere karışma ihtimalleri daha yüksektir. Doğal sularda olduğu gibi topraklar için de ağır metaller ve iz elementler önemli kirletici maddeler arasındadır. Toksik etki gösteren maddeler, sudaki düşük derişimleri bile insan sağlığına zarar vererek, hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir (Gray ve Ark. 2019).

Eser miktarda bile olsa toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Al, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler örnek olarak verilebilir. Söz konusu elementlerin birçoğu ağır metal grubuna girmektedir. Bu elementlerin kanserojen ve toksik etkilerinin yanı sıra, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Doğada bulunan krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller saf olarak değil ilgili metallerin sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bu metallerin suda çözünürlükleri oldukça düşük olmakla birlikte, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bu durum kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de bu suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler (Vasilleva ve Ark. 2019).

ICP-MS ağır metal analizlerinde çok sık olarak kullanılan bir cihazdır. AAS, ICP-OES gibi Ağır metal analizlerinde kullanılan diğer sistemlerine göre sağladığı dedeksiyon limiti değerleri bakımından çok avantajlı konumdadır. ICP-MS cihazı ile doğrusal olarak ppt-ppm aralığında çalışılabilir. Bu çalışma aralığı çok geniş bir aralık olmakla birlikte benzer analizleri yapan

AAS, ICP-OES gibi cihazlarında önünde yer almaktadır. ICP-MS de yapılan analiz süresinde diğer cihazlarla yapılan analiz süresi bakımından da önemli derecede üstündür(Guhuniem ve Ark. 2019, Guhuniem ve Groshed 2019).

Geçerli kılma çalışması, kullanılan yöntemin gerekli performans kriterlerine uygun olup olmadığının belirlemek için metot parametrelerinin tespit edilerek incelendiği bir geçerlilik çalışmasıdır. Bu çalışmalar tek bir laboratuvar veya pek çok laboratuvarın katıldığı laboratuvarlar arası çalışma ile gerçekleştirilebilir(da Silva ve Ark. 2006, Guide 2016, Luna ve Ark. 2019).

Eurachem, Nordest vb. diğer bir çok kaynakta metot validasyonunda çalışma yapılması gereken performans kriterleri, çalışma aralığı, doğruluk, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğruluk, kesinlik, seçicilik, sağlamlık başlıklarından oluşmak üzere sekiz ana parametreden oluşmaktadır(Elison ve Ark. 2003, Marcher ve Ark. 2019).

Bu çalışmada atık su numunelerinde ağır metal analizlerinin çevre mevzuatındaki limit değerleri karşılayabilen ve ölçüm aralıklarına uygun ulusal/uluslararası geçerli metotları uygulayarak geçerli kılınmış bir çalışma ile metodun performansının yanı sıra belirsizlik tahmininde kullanılacak her bir faktörün etkisini de ortaya koyan, bir ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek kanıtlanmasıdır.

3

Materyal ve Metot

Bu çalışmada ilk önce cihaz optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. ICP-MS cihaz kullanım talimatı göz önüne alınarak işlemler gerçekleştirilir. Numune ve standartlar hazırlandıktan sonra Chiller ünitesi, Autosampler ve ICP-MS cihazı açılır. Gereken TUNE kontrolü – günlük kontroller yapılarak cihazın performansı kontrol edilir.

Analize başlamadan önce metot ve batch oluşturulur. Batch bölümünde “ Sample List” kısmında okutulacak numunelerin bilgileri girilir, sıralanır ve düzenlemesi yapılır. İnternal Standart sisteme bağlanır tune işlemi yapılırken internal standart kesinlikle sisteme bağlanmaz.“ Sample List” oluşturulurken şu sıra izlenir:

- Kalibrasyon Blank ; % 2 HNO₃ + %1 HCl içeren saf su
- Kalibrasyon Standartları ; Validasyon kriterlerine uygun en az 5 kalibrasyon standardı

seyreltikten derişige göre sıralanır.

- Sample Blank; ultra saf su
- Kalite Kontrol Noktası; Başka bir multimiks standardından hazırlanan 50 ppb lik çözelti kalite kontrol noktası olarak okutulur.

Cihaz hazır hale getirildikten sonra toplanan örneklerde analizler gerçekleştirilir. Aşağıda lokasyonları verilen yerlerden alınan örnekler yöntem geçerliliği sağlandıktan sonra analiz edilerek sonucular hesaplanmıştır.

Çizelge 1. Ergene Havzası Örnekleme Noktası

Ergene Nehir Havzasında Örnekleme Noktaları

NO	İL	İSTASYON NO	İSTASYON ADI	ÖRNEKLEME NOKTASI	İZLEME NOKTASI KOORDİNATLARI	
					X	Y
1	TEKİRDAĞ	ERG-01	ERGENE DERESİ	UZUNHACI KÖYÜ ŞEHİR ER KAMİL ÜNAL KÖPRÜSÜ	N41°34'548", E027.83096	
2	TEKİRDAĞ	ERG-02	ERGENE DERESİ	BALLI HOCA KÖYÜ ERGENE KÖPRÜSÜ	N41°21598, E027°52607	
3	TEKİRDAĞ	ERG-03	ERGENE NEHRİ	İNANLI KÖYÜ İNANLI KÖPRÜSÜ, ERGENE VE ÇORLU DERESİ BİRLEŞİM SONRASI	N41°20240, E027°47631	
4	TEKİRDAĞ	ERG-04	ERGENE NEHRİ	İNANLI KÖYÜ ÇIKIŞI KARIŞIM ÖNCESİ	N41°19637, E027°47036	
5	TEKİRDAĞ	ERG-05	ÇORLU DERESİ	DERİ OSB SONRASI SAĞLIK MAH. KÖPRÜ ÜSTÜ	N41°17548, E027°76403	
6	TEKİRDAĞ	ERG-07	ÇORLU DERESİ	ÇORLU VELİMEŞE GİRİŞİ KÖPRÜSÜ	N41° 24514, E027°88267	
7	KIRKLARELİ	ERG-08	ERGENE NEHRİ	KIRKLARELİ GİRİŞİ SEYİTLER	N41° 25342, E027°45250	

				KÖYÜ KÖPRÜ ÜSTÜ	
8	KIRKLARELİ	ERG-09	EVRENSEKİZ DERESİ	E5 KARAYOLU ÜZERİ	N41°. 34106, E027°.45604
9	KIRKLARELİ	ERG-10	KÖPRÜALTI DERESİ	LÜLEBURGAZ ALT TARAFI, ORMAN İŞLETME ŞEFLİĞİ YAKINI	N41°. 35613, E027°.32110
10	KIRKLARELİ	ERG-11	ERGENE NEHRİ	KIRKLARELİ ÇIKIŞI PEHLİVANKÖY ERGENE KÖPRÜSÜ	N41°. 33504, E027°.92238
11	EDİRNE	ERG-12	ERGENE NEHRİ	UZUNKÖPRÜ ÇİFTLİKKÖY MEVKİİ	N41°. 24595, E027°.61794
12	EDİRNE	ERG-13	ERGENE NEHRİ	ADASARHANLI KÖPRÜSÜ MERİÇ NEHRİ İLE BİRLEŞİM ÖNCESİ	N41°. 06646, E027°.36193
13	EDİRNE	ERG-14	ERGENE NEHRİ	İPSALA SINIR KAPISI MERİÇ ERGENE BİRLEŞİM SONRASI	N40°. 94041, E026°.32030

Bulgular ve Tartışma

Gözlenebilme ve Tayin Sınırı (LOD ve LOQ) Belirlenmesi: Bu yöntem ile tespit edilebilen en düşük derişim değeri, yani Gözlenebilme sınırı (LOD) ve rapor edilebilecek tayin sınırı (LOQ) tespit etmek amacıyla tek operatör ile bütün elementlerde 10 tekralanabilirlik çalışması yapılmıştır. 10 Ölçüm sonuçlarının standart sapma değerleri hesaplanarak LOD ve LOQ değerleri tespit edilmiştir.

Gözlenebilme Sınırı (LOD) = 3 x Standart Sapma Değeri

Tayin Sınırı (LOQ)= 10 x Standart Sapma Değeri

Çizelge 2. LOD-LOQ tespit verileri

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
LOD-LOQ TESPİT	0,151	0,063	0,143	0,210	1,121	0,024	0,040	0,019	0,048
LOD-LOQ TESPİT	0,157	0,060	0,140	0,208	1,218	0,021	0,036	0,020	0,049
LOD-LOQ TESPİT	0,157	0,057	0,140	0,209	1,179	0,022	0,036	0,018	0,049
LOD-LOQ TESPİT	0,165	0,062	0,141	0,198	1,155	0,026	0,039	0,017	0,051
LOD-LOQ TESPİT	0,161	0,058	0,150	0,198	1,225	0,025	0,031	0,017	0,049
LOD-LOQ TESPİT	0,156	0,054	0,140	0,212	1,061	0,019	0,027	0,016	0,048
LOD-LOQ TESPİT	0,147	0,051	0,150	0,212	1,135	0,025	0,041	0,017	0,047
LOD-LOQ TESPİT	0,150	0,053	0,152	0,196	1,077	0,022	0,043	0,015	0,049
LOD-LOQ TESPİT	0,158	0,057	0,148	0,202	1,256	0,021	0,037	0,018	0,044
LOD-LOQ TESPİT	0,157	0,046	0,149	0,210	1,152	0,022	0,031	0,014	0,035
ortalama	0,156	0,056	0,145	0,205	1,158	0,023	0,036	0,017	0,047
% RSD	3,41	9,33	3,34	3,12	5,46	9,27	13,90	10,63	9,49
STD	0,0053	0,0052	0,0049	0,0064	0,0632	0,0021	0,0050	0,0018	0,0045
LOD	0,016	0,016	0,015	0,019	0,190	0,006	0,015	0,005	0,013
LOQ	0,050	0,052	0,049	0,064	0,632	0,021	0,050	0,018	0,045

LOQ Tespit çalışmasının ardından teyit çalışması yapılmış olup, tespit edilen LOQ derişiminde numuneler hazırlanmış, ICP-MS cihazında analizleri yapılarak aşağıda sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 3. LOQ teyit verileri

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
LOQ TEYİT	0,044	0,051	0,050	0,068	0,650	0,026	0,051	0,022	0,043
LOQ TEYİT	0,052	0,049	0,043	0,064	0,641	0,025	0,057	0,021	0,044
LOQ TEYİT	0,045	0,051	0,044	0,068	0,635	0,022	0,056	0,020	0,037
LOQ TEYİT	0,051	0,052	0,053	0,064	0,628	0,025	0,051	0,021	0,052
LOQ TEYİT	0,056	0,056	0,048	0,064	0,629	0,026	0,052	0,020	0,042
LOQ TEYİT	0,055	0,059	0,053	0,066	0,635	0,023	0,052	0,018	0,047
LOQ TEYİT	0,052	0,058	0,055	0,062	0,631	0,021	0,049	0,019	0,049
LOQ TEYİT	0,046	0,065	0,059	0,065	0,626	0,022	0,050	0,021	0,049
LOQ TEYİT	0,055	0,065	0,057	0,075	0,629	0,019	0,051	0,020	0,050
LOQ TEYİT	0,050	0,059	0,061	0,068	0,630	0,019	0,055	0,028	0,056
LOQ TEYİT ortalama	0,051	0,056	0,052	0,066	0,633	0,023	0,052	0,020	0,047
LOQ Tespit ortalama	0,050	0,052	0,049	0,064	0,632	0,021	0,050	0,018	0,045
% hata (LOQ tespit ve LOQ Teyit)	2,00	7,69	6,12	1,52	0,16	9,52	4,00	11,11	4,44
standart sapma	0,004	0,006	0,006	0,004	0,007	0,003	0,003	0,001	0,005
% RSD	8,537	10,109	11,727	5,477	1,151	11,659	5,038	6,667	11,631

$$\% \text{ hata} = (\text{LOQ tespit} - \text{LOQ Teyit}) / \text{LOQ Tespit} * 100$$

Çalışma Aralığı ve Ölçüm tekrarlanabilirliği (Repeatability): Bu yöntem ile karışım kalibrasyon çözeltisi kullanılarak 5,0-10-25-50-100-500 µg/L de kalibrasyon grafiği çizdirilip çalışma aralığı belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik testi için 5,0-50-500 ug/L (alt-orta-üst noktalarda) derişim değerlerinde okumalar yapılmıştır. Okunan verileri ve elde edilen sonuçları içeren tablolar aşağıda verilmiştir.

Tüm elemetler için doğrusal çalışma aralığı belirlenen LOQ değerleri ile çalışılan en yüksek derişim olan 500 µg/L aralığı olduğu belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik çalışmalarında düşük orta ve yüksek noktalar için %geri kazanım değerleri sırasıyla % 98,6-107,3 ; % 99,5-100,6 ve %99,8-110,8 arsındadır. Bağlı standart sapma değerleri düşük değerler için % 3-5 arasında, orta değerler için %0,5-1,7 arsında ve yüksek değerlerde ise %0,5-%3 arsındadır.

Geri Kazanım (Recovery): Ölçüm sonucunun teorik değere oranının yüzdesi % Geri Kazanım değerini verir. Geri Kazanım Testi için gerçek numune ve gerçek numune üzerine

alt-orta-üst noktalarda spike yapılarak 5-50-500 ppb derişim değerlerinde tekrarlanabilirlik testi yapılmıştır. Bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4. Gerçek numune katkılı analiz geri kazanım sonuçları

Elementler	Katkı ppb	Analiz sonucu	% Geri kazanım	Baęıl standart sapma
Cu	-	8,61	-	0,52
	5	13,69	100,62	1,23
	50	58,63	100,05	1
	500	542,05	105,5	1,4
Zn	-	219,87	-	0,61
	5	225,22	100,16	0,5
	50	269,67	99,93	0,66
	500	779,98	107,6	1,46
Cd	-	TSA	-	-
	5	4,89	97,83	2,88
	50	50,13	100,25	0,87
	500	540,77	107,11	4,92
Cr	-	1,05	-	1,1
	5	6,14	101,47	1,69
	50	52,84	103,51	1,27
	500	557,43	110,11	1,18
Pb	-	0,94	-	4,53
	5	5,95	100,21	2,77
	50	54,79	107,56	1,55
	500	528,99	104,55	4,93
Ni	-	11,82	-	0,47
	5	16,77	99,71	1,68
	50	61,84	100,04	0,58
	500	548,75	106,19	0,89
Se	-	TSA	-	0,47
	5	5,04	100,84	1,24
	50	51,93	103,86	1,57
	500	505,12	106,19	1,09
Co	-	TSA	-	-
	5	4,79	95,74	1,88
	50	50,05	100,09	1,25
	500	541,67	107,3	1,05

*TSA: Tayin Sınırı Altında

Gerçek numune çalışmalarına ilave olarak aşağıda örnekleme koordinatları verilen ve ülkemizde sınırları içerisinde yer alan, endüstrinin çok yoğun olduğu Ergene havzasında ilkbahar, yaz, sonbahar dönemlerinde 13 farklı noktadan örnekleme yapılmış numunelerin ağır metal analizleri yapılmıştır.

Çizelge 5. Ergene Havzası İlkbahar-Yaz-Sonbahar Dönemi Analiz Sonuçları

		İLKBAHAR											
PARAMETRE	BİRİM	ERG-01	ERG-02	ERG-03	ERG-04	ERG-05	ERG-07	ERG-08	ERG-09	ERG-10	ERG-11	ERG-12	ERG-13
Kadmiyum (Cd)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Kurşun (Pb)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Arsenik (As)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	12	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Bakır (Cu)*	µg/L	<5	17	20	27	131	283	<5	<5	<5	11	9	5
Krom (Cr)*	µg/L	<5	8	47	52	94	26	<5	<5	<5	22	13	15
Kobalt (Co)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Nikel (Ni)*	µg/L	<5	6	15	16	41	25	<5	<5	<5	9	5	7
Çinko (Zn)*	µg/L	<5	34	49	45	310	81	<5	<5	2	37	16	20
Selenyum (Se)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

		YAZ											
PARAMETRE	BİRİM	ERG-01	ERG-02	ERG-03	ERG-04	ERG-05	ERG-07	ERG-08	ERG-09	ERG-10	ERG-11	ERG-12	ERG-13
Kadmiyum (Cd)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Kurşun (Pb)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Arsenik (As)*	µg/L	<5	<5	23	28	26	<5	32	17	<5	14	14	13
Bakır (Cu)*	µg/L	<5	22	35	45	30	17	37	27	<5	3	<5	<5
Krom (Cr)*	µg/L	<5	11	158	186	35	24	92	<5	<5	35	7	6
Kobalt (Co)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Nikel (Ni)*	µg/L	<5	4	19	27	20	14	22	11	<5	3	<5	<5
Çinko (Zn)*	µg/L	<5	38	148	205	165	100	220	147	<5	43	3	<5
Selenyum (Se)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

		SONBAHAR											
PARAMETRE	BİRİM	ERG-01	ERG-02	ERG-03	ERG-04	ERG-05	ERG-07	ERG-08	ERG-09	ERG-10	ERG-11	ERG-12	ERG-13
Kadmiyum (Cd)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Kurşun (Pb)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Arsenik (As)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Bakır (Cu)*	µg/L	<5	<5	10	15	41	20	46	<5	<5	<5	<5	<5
Krom (Cr)*	µg/L	<5	<5	27	36	53	15	51	2	<5	<5	<5	<5
Kobalt (Co)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Nikel (Ni)*	µg/L	<5	<5	8	11	31	11	16	10	12	<5	<5	<5
Çinko (Zn)*	µg/L	<5	4	16	25	77	95	46	47	<5	8	<5	<5
Selenyum (Se)*	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

Kalite Kontrol(QC): Çevre örneklerinde ağırmetal parametreleri metod Verifikasyon çalışması sonucu 50 µg/L derişim değeri kalite kontrol değeri olarak belirlenmiştir. Metod Verifikasyon çalışmaları sonucu uyarı limitleri ve kontrol limitleri belirlenerek her bir bileşen için kalite kontrol grafiğı hazırlanmıştır. Her çalışma öncesi kalite kontrol için 50 µg/L okutulur ve bulunan sonuçlar kalite kontrol grafiğine işlenir. Limitlerin hesaplanması amacıyla 50 µg/L derişim değeriyle sahip 20 adet numunenin her bir bileşen bazında analizi yapılmıştır. Ölçüm değerlerinden tekrarlanabilirlik standart sapmaları (σ) hesaplanmıştır.

Alt ve Üst Uyarı Sınırı = Ortalama $\pm 2\sigma$ Alt ve Üst Kontrol Sınırı= Ortalama $\pm 3\sigma$

AUS: Alt Uyarı Sınırı AKS: Alt Kontrol Sınırı

ÜUS: Üst Uyarı Sınırı ÜKS: Üst Kontrol Sınırı

Çizelge 6. Kalite Kontrol Sonuçları

Adı	Gerçek (ug/L)	Ortalama (ug/L)	StdS	AUS		ÜS		AKS		ÜKS	
				-2s	+2s	-3s	+3s	-3s	+3s		
Arsenik	50	49,333	3,382	42,569	56,097	39,187	59,479	39,187	59,479	39,187	59,479
Bakır	50	49,966	3,850	42,266	57,666	38,416	61,516	38,416	61,516	38,416	61,516
Çinko	50	47,672	2,931	41,810	53,534	38,879	56,465	38,879	56,465	38,879	56,465
Kadmiyum	50	50,667	5,629	39,409	61,925	33,780	67,554	33,780	67,554	33,780	67,554
Kobalt	50	49,864	3,746	42,372	57,356	38,626	61,102	38,626	61,102	38,626	61,102
Krom	50	50,617	3,603	43,411	57,823	39,808	61,426	39,808	61,426	39,808	61,426
Kurşun	50	56,415	5,265	45,885	66,945	40,620	72,210	40,620	72,210	40,620	72,210
Nikel	50	49,821	3,523	42,775	56,867	39,252	60,390	39,252	60,390	39,252	60,390
Selenyum	50	47,850	3,427	40,996	54,704	37,569	58,131	37,569	58,131	37,569	58,131

Sonuç

Geçerli kılma, kullanılan metodun kendisi (örnekleme dahil) , metodun uygulanacağı örnek ortamı ve metodun uygulanacağı derişim aralığı gibi bileşenlerden oluşan bir analitik sistem çalışması demektir.

Laboratuvarların en önemli akreditasyon işlem basamaklarından birisi olan geçerli kılma çalışmasını, akreditasyon ön koşulu olarak yerine getirmesi gerekir. Bu ön koşul ile laboratuvar yaptığı işin ulusal veya uluslararası standartlara uygunluğunu göstermiş olur.

Kullanılan metodun başka bir yere aktarılması, yani analitik sistemin bir laboratuvardan diğerine devredilmesi, ancak uygun bir şekilde geçerli kılınmış yöntemler için mümkündür.

Bazı durumlarda tek laboratuvarın yaptığı işi, hali hazırdaki kullanıcılarını ve müşterilerini desteklemek amacıyla geçerli kılma süreci tasarlanabilir fakat diğer durumlarda geçerli kılma sürecinin kapsamı ve önemi daha geniş olmakla birlikte bu kapsamda verilebilecek örnekler, yasal gereklilikleri karşılaması gereken ve belirli bir derişim sınır değerleri olan çevre, gıda analizlerini, mahkemelere delil olarak sunulabilecek adli çalışmalarda kullanılan yöntemleri, yeni sentezlenen ilaç maddelerinin resmi kurumlara sunulmasını destekleyen yöntemleri veya üretimi kabul edilmiş ilaçların kalitesinin izlenmesinde kullanılan yöntemleri kapsamaktadır.

Bu çalışmada en düşük derişim değeri yani gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) tespit çalışması yapılmıştır. Tespit edilen LOQ değerlerinde numuneler hazırlanarak analizi

yapılmış ve tespit edilmiş olan LOQ değerleri teyit edilmiştir. Tespit ve teyit çalışmalarının ardından ölçüm aralığının alt, orta ve üst derişim noktalarında (5-50-500 ppb) ölçüm tekrarlanabilirliği çalışmaları 10 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Sonrasında gerçek numune üzerine çalışma yapılmış olup gerçek numune üzerine 5-50-500 ppb derişim değerinde spike işlemi yapılarak geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Gerçek numune çalışmalarına ilave olarak ülkemizde sınırları içerisinde yer alan ve endüstrinin çok yoğun olduğu Ergene havzasında ilkbahar, yaz ve sonbahar dönemlerinde 13 farklı noktadan örnekleme yapılmış numunelerin ağır metal analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda Ergene Havzasının membaından denize döküldüğü mansap noktasına kadar yapılan örnekleme kapsamında yapılan analiz çalışmalarında membaa noktasında sanayi kaynaklı kirlenmenin olmadığından analiz sonuçlarının hepsinin $< 5 \text{ ug /L}$ olarak görüldüğü sanayileşmenin başladığı noktalarda ise ağırmetal derişimlerinde yüksek artışların olduğu gözlenmiş olup Ergene Nehrine yan kol akarsuların ve sanayileşmenin olmadığı denize yakın bölgelerde ise ağır metal konsantasyonlarında tekrar düşüşün olduğu gözlenmiştir. Geri kazanım çalışmalarından sonra yeniden üretilebilirlik çalışmaları kapsamında farklı günlerde ölçüm aralığının alt noktasında 5 ppb derişim değerinde ölçümler yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonuçları F testi ile günler arası anlamlı bir fark olmadığı gösterilmiştir.F testi hesaplamalarının ardından kullanılan metodun ve cihazın kalibrasyon uygunluğunun kontrolü için 50 ppb derişim değerinde 20 tekrarlı ölçümler yapılarak ölçüm sonuçlarının standart sapma değerlerinin 2 katı ve 3 katı alınıp 50 ppb değerinde alt ve üst uyarı limitleri ile alt ve üst kontrol limitleri belirlenmiştir.

Kalite kontrol limitleri belirlenmesinden sonra her bir parametre için ölçüm belirsizliği hesaplamaları yapılmış olup her bir parametre için ölçüm aralığının alt, orta ve üst noktalarında ölçüm belirsizlik değerleri hesaplanarak geçerli kılma çalışması tamamlanmıştır.

Anlatılanlar doğrultusunda ICP-MS cihazı ile ağır metal testlerinde geçerli kılma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Kaynakça

- Allan, M. M., Yardley, B. W., Forbes, L. J., Shmulovich, K. I., Banks, D. A., and Shepherd, T. J. J. A. M. 2005. Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. 90(11-12), 1767-1775.
- Caner, M. (2014). Icp-ms İle Demir Analizlerindeki Girişim Etkilerinin Gıda, Cam Ve Su Örneklerinde İncelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Chudzinska, M., Debska, A., Baralkiewicz, D. J. A., and Assurance, Q. 2012. Method validation for determination of 13 elements in honey samples by ICP-MS. 17(1), 65-73.
- da Silva, R. J., Santos, J. R., Camões, M. J. A., and assurance, q. 2006. A new terminology for the approaches to the quantification of the measurement uncertainty. 10(12), 664-671.
- Ellison, S., King, B., Rösslein, M., Salit, M., and Williams, A. 2008. Eurachem/CITAC Guide Traceability in chemical measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement, Eurachem, 2003. In.
- Ghuniem, M. M., Khorshed, M. A., and Souaya, E. R. J. I. J. o. E. A. C. 2019. Method validation for direct determination of some trace and toxic elements in soft drinks by inductively coupled plasma mass spectrometry. 1-26.
- Ghuniem, M. M., Souaya, E. R., and Khorshed, M. A. J. J. o. A. I. 2019. Optimization and Validation of an Analytical Method for the Determination of Some Trace and Toxic Elements in Canned Fruit Juices Using Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. 102(1), 262-270.
- Gray, P. J., & Cunningham, W. J. J. o. A. I. 2019. Inductively Coupled Plasma Collision Cell Quadrupole Mass Spectrometric Determination of Extractible Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave-Assisted Digestion: Results from an FDA Interlaboratory Study. 102(2), 590-604.
- Guide, I. Reference Materials–Good practice in using reference materials.

- Guide, I. J. I. O. f. S., Geneva. 2006. 35 2006 Reference materials—general and statistical principles for certification. 64.
- Luna, D., Miranda, M., Minervino, A. H. H., Piñeiro, V., Herrero-Latorre, C., and López-Alonso, M. J. P. o. 2019. Validation of a simple sample preparation method for multielement analysis of bovine serum. 14(2), e0211859.
- Marschner, K., Pétursdóttir, Á. H., Bücker, P., Raab, A., Feldmann, J., Mester, Z., Musil, S. J. A.. 2019. Validation and inter-laboratory study of selective hydride generation for fast screening of inorganic arsenic in seafood. 1049, 20-28.
- Mlangeni, A. T., Vecchi, V., Norton, G. J., Raab, A., Krupp, E. M., & Feldmann, J. J. F. c. 2018. Comparison of on-site field measured inorganic arsenic in rice with laboratory measurements using a field deployable method: Method validation. 263, 180-185.
- Normalización, O. I. d. 1994. Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results: ISO.
- Standardization, I. O. f. 1994. Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results-Part 2: Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method: International Organization for Standardization.
- Standardization., I. O. f. 2006. Statistics—Vocabulary and Symbols—Part 1: General Statistical Terms and Terms Used in Probability. In: ISO Geneva.
- Tarverniers, I., Loose, M., & Bockstaele, E. J. T. A. C. 2004. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. 23, 535-552.
- Vassileva, E., Wysocka, I., Orani, A. M. ve Quételet, C. J. S. A. P. B. A. S. 2019. Off-line preconcentration and inductively coupled plasma sector field mass spectrometry simultaneous determination of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn mass fractions in seawater: Procedure validation. 153, 19-27.
- Wolle, M. M., Conklin, S. D. J. A., and chemistry, B. 2018. Speciation analysis of arsenic in seafood and seaweed: Part II—single laboratory validation of method. 1-14.

Yılmaz, A. J. T. K. v. D. L. D., TURKLAB Rehber. 2013. Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu. 1.

Yuksel, B., & Arica, E. J. A. S. 2018. Assessment of Toxic, Essential, and Other Metal Levels by ICP-MS in Lake Eymir and Mogan in Ankara, Turkey: An Environmental Application. 39(5), 179-184.