

AKÜ FEMÜBİD 18 (2018) 011202 (112-117)

AKU J. Sci. Eng. 18 (2018) 011202 (112-117)

DOI: 10.5578/fmbd.66832

Laboratuvar Yeterlilik Testi Biber Tozu Örneğinde ICP-MS ile Element Analizi

Serpil KILIÇ¹, Murat KILIÇ¹¹Akdeniz Üniversitesi, Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi, Antalya.

e-posta: serpilkilic@akdeniz.edu.tr

Geliş Tarihi:30.11.2017

; Kabul Tarihi:10.04.2018

Özet

Bu çalışma, biber tozu örneğinde arsenik, kadmiyum ve kurşunun üç eser elementi üzerinde uluslararası yeterlilik testi (07217, Lab ID 53) içermektedir. Yeterlilik testi, katılan laboratuvarların başarılarının bağımsız bir değerlendirmesini sağlamayı amaçlamaktadır. Doğrulanmış yöntemlerin kullanımı ile birlikte, yeterlilik testi, laboratuvar kalite güvencesinin temel unsurudur. Bu yeterlilik testi çalışmasına toplam 55 laboratuvar katılmıştır. Performans değerlendirmesi için analitlerin atanan referans değerleri organizatörler tarafından sağlanmıştır. Katılımcıların yetkinliğini yorumlamak için sayısal gösterge olarak z-skor kullanılmıştır. Mümkün olduğu yerlerde, PT katılımcıları tarafından kullanılan analitik yöntemlere genel bir bakışla performans ve yöntem seçimi arasındaki korelasyonlar sağlandı. Sertifikalı referans materyali (NIST Domates Yaprağı 1573a ve ERM-BC084 Domates ezmesi) bir mikrodalgada nitrik asit ve hidrojen peroksit ile çözgünleştirildi. Kalibrasyon, matrikse 10 mgL⁻¹ stok standart solüsyondan 0.5, 1, 2, 5, 10, 25 ve 50 µgL⁻¹ konsantrasyonlarında hazırlanan standartların eklenmesiyle gerçekleştirildi. Sonuçlara göre sırasıyla As, Cd ve Pb için z skoru 0.9, 0.3 ve 1.1 olarak bulundu.

Anahtar kelimeler

Biber tozu; Ağır metal;
ICP-MS; Kapalı
mikrodalga sistemi.

Elemental Analysis in the Proficiency Testing Chilli Powder Sample by ICP-MS

Abstract

This study presents an international proficiency testing (07217, Lab ID 53) on three trace elements, arsenic, cadmium and lead in chilli powder. Proficiency testing aims to provide an independent assessment of the competence of participating laboratories. Together with the use of validated methods proficiency testing is essential element of laboratory quality assurance. This proficiency-test exercise was registered with a total of 55 laboratories. The assigned reference values of the analytes for performance assessment were provided by the organizers. z-Score was used as the numerical indicator to interpret participants' competence. We have assessed an overview of analytical methods used by PT participants, where possible looking for correlations between performance and choice of method. The certified reference material (NIST Tomato Leaves 1573a and ERM-BC084 Tomato paste) was digested with nitric acid and hydrogen peroxide in a microwave oven. The calibration was accomplished by adding the standards prepared in the concentrations of 0.5, 1, 2, 5, 10, 25 and 50 µgL⁻¹ from the 10 mgL⁻¹ stock standard solution on the matrix. The procedure follows that recommended in the IUPAC International Harmonised protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. According to the results was found z score 0.9, 0.3 and 1.1 for As, Cd and Pb, respectively.

Keywords

Chilli powder; Heavy
metals; ICP-MS; Closed
microwave digestion.

1. Giriş

Yeterlilik Testi Programları, Avrupa'da çeşitli organizasyon şirketler tarafından yönetimi sağlanmaktadır. Bu programların çoğu uluslararası olarak hizmet vermektedir. Laboratuvarlar arası karşılaştırmalar yoluyla yeterlilik testi, özel laboratuvarların özel testler veya ölçümler için performansını belirlemek ve laboratuvarların devam eden performansını izlemek için kullanılır. Bu testin amacı, laboratuvarlar arası karşılaştırma testi olarak bilinmektedir (ISO 13528:2005).

ISO/IEC 17025: 2005, numune alma da dahil olmak üzere test ve/veya kalibre etme yeterliklerinin genel gerekliliklerini belirtir. Standart yöntemler, standart dışı yöntemler ve laboratuvarlarda geliştirilen yöntemler kullanılarak yapılan test ve kalibrasyonları kapsar. Yani bir laboratuvara ait çalışmaların kontrolünü yaparak, bunun geliştirilmesi için bir altyapı oluşturmaktır.

ISO/IEC 17043: 2010 ise yeterlilik testine katılım sağlayıcılarının genel yeterlilikleri ve yeterlik geçiş şartlarının geliştirilmesi ve işletilmesi için genel şartları belirtir. Bu gereksinimler, her türlü yeterlilik testi şemaları için genel olarak tasarlanmıştır ve belirli uygulama alanları için belirli teknik gereksinimler için bir temel olarak kullanılabilir. Özellikle laboratuvarların sonuçlarının güvenilir olması ile ilgilenen bir kalite ölçütüdür.

Laboratuvar performansının bu yönlerinin düzenli olarak değerlendirilmesi önemlidir. Bundan dolayı, bu tür katılan testlerin sonuçlarını kullanarak sonuç vermek, oldukça önemlidir. Bu testlere katılmak validasyon çalışmalarının önemini açığa çıkarmaktadır. Bu anlamda bu yeterlilik testlerine katılım sıklığı metodun ve laboratuvar çalışanlarının performansına göre değişiklik gösterir. Kullanılan metodun doğruluğu ispatlamak açısından uluslararası testlere katılım oldukça önem arz etmekte, bunun sonucunda ise katılan bu testlerden başarılı sonuçlar elde etmek gerekir. Herhangi bir gıda örneğinde metal analizi esnasında birçok sorunla karşılaşmaktadır. Örneğin, olması gerekenden fazla sonuç verilmesine neden olan mevcut kontaminasyonlar, kullanıcı hataları gibi sorunların çözümü için metodun düzgün çalışmasının

ispatı olarak da karşımıza çıkmaktadır. Bu testlere katılım sağlanarak yapılan analizler sonrasında alınan sonuçlara göre istatistiksel değerlendirmeler yapılır (Lawn et al. 1997; Thompson et al. 2006).

Gıda analizlerinde özellikle kurşun, kadmiyum ve arsenik sonuçlarının güvenilir olması ve bu analizleri yapan kuruluşların kesinlikle bu testlere katılım sağlaması verdikleri sonuçlar doğrultusunda oldukça önemlidir ki çıkan sonuçlar bazen tartışma yaratmaktadır. Validasyonu yapılmış metodların devamlılığı açısından yılda en az 2 kere bu testlere katılım sağlanması çalışmaların güvenilirliği açısından önem arz etmektedir. Düşük konsantrasyonların analizinde doğru sonuçlar verilmesi bu gıdaların izlenebilirliği açısından oldukça önemlidir (Boyer, 1985; Millour et al. 2011; Skyes, 2012).

Bu dönem için hazırlanan numune çalışmasında, katılım sağlayanların biber tozu örneğinde arsenik (As), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) tayini yapmaları istenmiştir. Bu çalışmaya katılmayı isteyen ve başvuran 55 laboratuvara numuneler 14 Ağustos 2014 tarihinde kargo ile uygun koşullarda gönderim yapılmıştır. Katılan her bir laboratuvara farklı bir numara verilerek numune çalışmasının sonuçlarını takip edebilmesi sağlanmıştır. Katılan laboratuvarlardan analiz edilen örneğin sonuçlarını en geç 12 Eylül 2014 tarihine kadar bildirmeleri istenmiştir.

Bu çalışmada, analizi yapılacak test örneğinde ağır metal (As, Cd ve Pb) tayini yapacak katılımcıların çalışma performanslarını karşılaştırmaktır. Sağladıkları bu performansın güvenilirliği için kullanılan yöntemin doğruluğunu ispatlamak amacıyla uluslararası yeterlilik testlerine katılım sağlanması hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Kimyasallar

Gönderilen örneklerin hazırlanması sırasında Suprapur Grade % 65 HNO₃ (Merck) ve % 30 H₂O₂ (Merck) kimyasallar kullanıldı. Kullanılan distile su Millipore Elix 10 UV, Milli-Q Syntesis sistem ile sağlanmıştır. Kullanılan argon gazı % 99.99 safliktadır (Habaş). Standart madde olarak olarak

sertifikalı VHG Multi element 100 mgL⁻¹ kullanılmıştır.

2.1 Örnek Hazırlama ve Elementel Analiz

As, Cd, Pb elementlerin analizi sırasında Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer Elan-DRC model ICP-MS (İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) cihazı kullanılmıştır. Bu cihaza ait nikel cone, standart nebulizer, torch, spray chamber tercih edilerek, ICP-MS Standart mod seçilmiştir. Oto sampler olarak CETAX ASX-520 tercih edilmiş, girişimler göz önüne alınarak Corrections değerleri ise Perkin Elmer Software'den yüklenmiştir (Kilic *et al.* 2015).

Yeterlilik Testine başvurularak laboratuvara gönderilen FAPAS test örneklerinin analizine geçmeden önce mevcut NIST-1573a Tomato leaves, Erm-BC 084 tomato paste sertifikalı referans maddeler ile ön çalışmalar yapıldı. Fapas test çalışması öncesinde NIST Tomato Leaves 1573A, ERM-BC084 Tomato paste SRM örnekleri çalışıldı. Fapas testine uygulanan analitik yöntemler kullanıldı. Yaklaşık 0.3 gram tartılan SRM örnekleri mikrodalga işleminden sonra 15 ml ve 0.5 gram tartılan SRM örnekleri 20 ml tamamlanarak analiz edildi. NIST Tomato Leaves 1573A SRM'de ise As elementi, ERM-BC084 Tomato paste SRM'sinde ise Pb, Cd takip edildi.

Çıkan sonuçlara göre FAPAS (chilli powder) örneklerinin analizine geçildi. Bunun için farklı miktarlarda 0.3 ve 0.5 g örneklerden tartıldı ve mikrodalga kaplarına aktarıldı. Üzerlerine 6 mL HNO₃, 2 mL H₂O₂ and 2 mL ultra saf su ilave edildi. Son hacimleri 25 mL ve 50 mL'ye tamamlandı.

3. Bulgular

Cihaz performans değerleri ise Çizelge 1'de verilmiştir. As, Cd ve Pb elementlerini içeren SRM'ler 2 farklı günde ve 14 tekrarlı çalışmalar yapıldı ve çıkan sonuçlar ise Çizelge 2'de verilmiştir.

FAPAS test örneği 3 farklı günde 10 tekrarlı olarak çalışıldı ve ortalamaları alınarak her bir elementin sonucu ise Çizelge 3 ve Çizelge 4'de verilmiştir.

Teste katılan laboratuvarların z-skoru değerleri ise eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır (ABNT ISO/IEC GUIA 43, 1999; Farrant, 2003; Thompson *et al.* 2006; Nogueira and Guimarães, 2009).

$$z = (x - X) / \sigma \quad (1)$$

Bu eşitlikte,

X : referans değer

x : katılan laboratuvarların sonucu

σ : Yeterlilik testinin değerlendirmesi için standart sapma

Hesaplama sonrasında z skoru için aşağıdaki açıklamalar kullanılır.

$|z| \leq 2,0$ ise analiz uygundur, yapılabilir.

Eğer $2,0 < |z| < 3,0$ ise arası kabul edilebilir, fakat problemin araştırılması gerekir.

Ancak $|z| \geq 3,0$ ise analiz kabul edilemez, düzeltici faaliyet uygulanması gerekir.

Yeterlilik testlerine katılım sonrasında Laboratuvarların sonuçları Çizelge 5'de, z-skorumlarının grafiksel değişimleri ise arsenik, kadmiyum ve kurşun için sırasıyla Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir.

Çizelge 1. ICP-MS çalışma şartları.

Cihaz	Elan DRC-e (Perkin Elmer SCIEX. Norwalk. CT. USA)
Örnek girişi	Quartz CYCLONIC DRC Spray Chamber
RF Gücü	1100
Skimmer Cone	Nikel
Sampler Cone	Nikel
Nebulizer	Micromist Nebulizer 0.4 mL dak ⁻¹
Gaz akış oranı (L min ⁻¹)	Nebulizer gaz akış:0.81 Auxillary gaz akış:1.20 Plazma gaz akış:19
Tarama modu	Peak hopping
Analitik kütleler (amu)	Standart mod: ⁷⁵ As, ¹¹¹ Cd, ²⁰⁷ Pb
Tekrar sayısı	3
Oto örnekleyici	CETAX ASX-520
Analitik kütle başına Dwell time (ms)	50

Çizelge 2. Kullanılan SRM'lerin geri kazanım sonuçları.

Elementler	Geri kazanım NIST -1573a Tomato Leaves, (N=14)	Geri kazanım ERM-BC 084 Tomato Paste (N=14)	Geri kazanım (5 µg L ⁻¹) (N=10)	Geri kazanım (25 µg L ⁻¹) (N=10)	Geri kazanım (50µg L ⁻¹) (N=10)
Pb	-	99±1.4	101±1.0	102±0.2	101±0.4
Cd	-	102±2.5	99±1.2	102±1.2	97±0.5
As	99±1.7	-	99±1.6	99±0.7	98±0.6

Çizelge 3. Fapas testi için metot performans parametreleri.

Elementler	Kalibrasyon denklemi	R ² değerleri	LOD(µgkg ⁻¹)	LOQ(µgkg ⁻¹)
Pb	y=11293x+2738.9	0.9992	0.14	0.46
Cd	y=1440.7x-29.974	0.9999	0.18	0.60
As	y=1012.3x-737.02	0.9990	0.23	0.78

Çizelge 4. FAPAS Proficiency Test 07217 chilli powder (biber tozu) analiz sonuçları.

Elementler	FAPAS Proficiency Test 07217 (10 tekrarlı ortalama)	FAPAS Proficiency Test 07217 (10 tekrarlı ortalama)	FAPAS Proficiency Test 07217 (10 tekrarlı ortalama)	FAPAS Proficiency Test 07217 (10 tekrarlı ortalama)	Verilen Sonuç (µgkg ⁻¹)	Gerçek Değer (µgkg ⁻¹)
Pb	318	315	313	317	315	399
Cd	480	481	480.5	479.5	480	502
As	1156	1167	1165	1177	1160	1012

Çizelge 5. Teste katılan laboratuvarların sonuçları ve z-skorları.

Laboratuvar No	Arsenik		Kadmium		Kurşun	
	Sonucu	z Skoru	Sonucu	z Skoru	Sonucu	z Skoru
001	974	-0.2	513	0.1	310	-1.2
002	1090	0.5	560	0.6	360	-0.5
003	1021	0.1	573	0.8	477	1.1
004	1079	0.4	567	0.7	396	0
005	-		400	-1.1	380	-0.3
006	978.1	-0.2	541.8	0.4	431.6	0.4
007	674	-2.1	485	-0.2	367	-0.4
008	844	-1	481	-0.2	458	0.8
009	-		493	-0.1	347	-0.7
010	1071	0.4	487	-0.2	463	0.9
011	1033	0.1	548	0.5	316	-1.1
012	1050	0.2	500	0	370	-0.4
013	936.00		342.9	-1.8	1715.9	18
014		-0.5	496.50	-0.1	441.3	0.6
015	1080.97	0.4	536.37	0.4	402.8	0
016	1005	0	386	-1.3	327	-1
017	985	-0.2	487	-0.2	414	0.2
018	940	-0.4	548	0.5	423	0.3
019			760	2.9	180	-3
020			312	-2.1	458	2
021	1060	0.3	540	0.4	370	-0.4
022					200.0	-2.7
023			475	-0.3	458	0.8
024	1322.6	1.9	525.50	0.3	274.5	-1.7
025	897	-0.7	461	-0.5	437	0.5
026	1385	2.3	174	-3.7	280	-1.6
027	1148	0.8	490	-0.1	1336	12.8
028	800	-1.3	400	-1.1	900	6.8
029	1043.5	0.2	513.5	0.1	378.2	-0.3
030					417	0.2
031	944.25	-0.4	344.33	-1.8	367.6	-0.4
032	1038	0.2	514.8	0.1		
033	1123	0.7	555	0.6	368	-0.4
034	1396.3	2.4				
035	925	-0.5	535	0.4	233	-2.3
036	547.7651	-2.9	25.56516	-5.3	62.34986	-4.6
037	920	-0.6	490	-0.1	307	-1.3
038	1080	0.4	608	1.2	484	1.2
039	1040	0.2	525	0.3	405	0.1
040	1036	0.1	503	0	472	1
041	1.01	-6.3	0.545	-5.6	0.403	-5.4
042	941.854	-0.4	494.481	-0.1	415.023	0.2
043	996.9	-0.1	539	0.4	545.2	2
044	990	-0.1	240	-2.9	230	-2.3
045	1009	0	677	2	627	3.1
046	-		<2000.00			
047	1009.222	0	602.575	1.1	330.023	-0.9
048	882.765	-0.8	525.502	0.3	401.784	0
049			482	-0.2	438.0	0.5
050	1003	-0.1	457	-0.5	512	1.5
051	1230	1.3	601	1.1	482	1.1
052	-	-	-	-	339.0	-0.8
053 (Merkezimiz)	1160	0.9	480	-0.3	315	-1.1
054	923	-0.6	480	-0.3	587	2.6
055	-	-	-	-	336.9	-0.8

*Sarı ile belirtilenler z skorunun dışında kalan katılımcılardır.

4. Tartışma ve Sonuç

Yeterlik testi, genellikle analitik çalışmanın akreditasyonunun ön şartı olarak kabul edilen analitik çalışmada beklenmedik sorunları tespit etmede oldukça etkilidir. Dolayısıyla, yeterlilik testi, laboratuvar içi çalışmaların doğru bir şekilde uygulamasını sağlamanın temel araçlarından biridir. Yöntemin doğrulamasında, bilinmeyen etkenler sonuçları etkileyebilir. Bir yeterlilik testi katılımının amacı da katılan laboratuvarlarının kullandığı metodunun doğruluğunu test etmektir.

Çıkan sonuçlara göre Fapas testine katılım sağlayan 55 laboratuvarlar arasında bulunmuş olduğumuz sonuçlara (Lab ID No:53) göre; As elementi için z-skorumuz 0.9, Cd elementi için z-skoru -0.3, Pb elementi için -1.1 olarak hesaplanmış ve kullanılan metodun doğruluğu ispatlanmıştır.

5. Kaynaklar

ABNT ISO/IEC GUIA 43, 1999. Ensaios de Proficiência por Comparação Interlaboratoriais-Parte 1: Desenvolvimento e Operação de Programas de Ensaios de Proficiência. Rio de Janeiro, Brazil.

Boyer, K.W., Horwitz, W. and Albert, R., 1985. *Analytical Chemistry*, **57**, 454-459.

Farrant, T. J., 2003. *Practical Statistics for the Analytical Scientist*. Royal Society of Chemistry. Cambridge, Cambs.

ISO 13528: 2005, Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons.

ISO/IEC 17025: 2005, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories.

ISO/IEC 17043: 2010, Conformity assessment - General Requirements for Proficiency Testing

Kilic, S, Yenisoay-Karakaş, S. and Kilic, M., 2015. Metal Contamination in Fruit Juices in Turkey: Method Validation and Uncertainty Budget. *Food Anal. Methods*. **8**, 2487–2495.

Lawn, R.E., Thompson, M. and Walker, R. F., 1997. *Proficiency Testing in Analytical Chemistry*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Millour, S., Noel, L., Kadar, A., Chekri, R., Vastel, C., Guerin, T., 2011. Simultaneous analysis of 21 elements in food stuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: method validation. *J Food Compos Anal* **24**, 111–120.

Nogueria, A.R.A., Guimarães, E., 2009. Proficiency testing of animal nutrition laboratories. *Accred Qual Assur*. DOI 10.1007/s00769-009-0562-3.

Skyes, M., 2012. Proficiency testing for the improvement of analytical practice. *Accred Qual Assur*. **17**, 467-47.

Thompson, M., Ellison, S.R. and Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure & Appl. Chem*. **78 (1)**, 145-196.