

Eşzamanlı Elementel Analiz Uygulamaları (ICP-OES)

Son yıllarda elementel analizlere yönelik enstrümantal analiz teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Sulu veya organik bazlı numuneler enstrümantal analizde elementel ölçüm teknikleri kullanılan, en bilinen test ortamlarıdır. Bununla birlikte Shimadzu AA-7000 (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi, AAS) veya ICPE-9800 (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi, ICP-OES) gibi modern enstrümanlar oldukça fazla uygulama imkanı sunmaktadır.



Şekil 1. Shimadzu ICPE-9800 ICP-OES

Herhangi bir uygulama için, aynı anda 70'den fazla elementi mümkün olan en kısa sürede analiz edebilen ICPE-9800 için bazı uygulama örneklerine yer verilmektedir. ICPE-9800'ün yüksek dinamik ölçüm aralığı sebebiyle, analiz edilecek elementlerin düşük ppb ($\mu\text{g/L}$) veya yüksek ppm (mg/L) aralığında olup olmadığının bir önemi yoktur. Opsiyonel üniteler ile oluşturulan farklı sistem konfigürasyonları sayesinde ICPE-9800 gerçek bir multi cihazdır. Örneğin, yazılım üzerinden

hidrür ve ultrasonik nebülizer sistemi arasında, ilaveten su ve organik numune gibi çeşitli numune tipleri arasında geçiş yapılabilmektedir.

Bazı özel uygulamalar için Sülfürik Asit Kalite Kontrolü

Sülfürik asit (H_2SO_4), sentetik olarak üretilen bir kimyasal olarak önemli bir rol oynar. Uygulama aralığı oldukça geniştir. H_2SO_4 'ün fosfat ve amonyum sülfat gübre üretimi gibi bazı uygulamalarında her zaman yüksek saflıkta olması şartı aranmaz. Ancak, enstrümantal analiz öncesi örnek hazırlama gibi birçok özel uygulama alanı yüksek saflıkta sülfürik asit kullanımı gerektirmektedir. Bu aşamalarda sülfürik asit, numunede polimerlerin, yağların veya alüminyum oksit gibi jeolojik numunelerin parçalanması gibi amaçlar için kullanılmaktadır.



ICPE-9800 kullanılarak, sülfürik asit örneği 1:10 ve 1:20 oranında seyreltmeyle analiz edilmiştir. Kalibrasyon yöntemi olarak standart ekleme metodu kullanılarak, matriks etkileri maskelenebilmiştir. Her iki seyreltme sonucu benzer olduğunda, metodun doğru olduğu varsayılabilir. Valide edilmiş metoda uygun olması için, ilaveten sertifikalı referans materyal analiz edilebilir. Sonuçlar Tablo 1 de verilmiş, çeşitli analitik

dalgaboylarında her element için belirtilmiştir. Seyreltilmiş sülfürik asit çözeltisinin hala oldukça kuvvetli olmasına ve viskozitesinin sudan farklılık göstermesine rağmen, ölçüm standardı konfigürasyonda yer alan minitorch kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı seyreltmelerdeki sonuçlara ek olarak, örnekler standart eklenmesi ile örnekler için geri kazanım değerleri için iyi sonuçlar elde edilmiştir. ($100 \pm 3 \%$).

	Dilution factor	Cadmium, Cd	Chromium, Cr	Copper, Cu	Magnesium, Mg	Nickel, Ni	Zinc, Zn
H ₂ SO ₄ Sample A	20	n.d.	2.62 ppm	0.052 ppm	0.056 ppm	1.68 ppm	0.032 ppm
Spike Recovery		98 %	102 %	99 %	100 %	100 %	99 %
H ₂ SO ₄ Sample A	10	n.d.	2.62 ppm	0.073 ppm	0.038 ppm	1.79 ppm	0.033 ppm
Spike Recovery		97 %	97 %	99 %	98 %	98 %	97 %

Tablo 1. Sülfürik asit için analiz sonuçları. Geri kazanım için, 0.5 mg/L (ppm) ilave edilmiştir. n.d. = Dedekte edilememiştir.

Biodizel için Kanola Yağı- Fosfor, Sodyum ve Potasyum Tayini

Yakıtlarda bitkisel yağlar yanmalı motorların sürdürülebilir kullanımına katkı sağlamaktadır. Ancak, bitkisel yağlar biyoyakıtların çevre dostluğunu garanti etmek için, motor performansını ve katalizör verimliliğini etkilememelidir. Kanola yağında fosfor tayini bu sebeple önemli olup, fosfor katalizörlerin işleyişini zayıflatmaktadır. Ayrıca kalsiyum ve magnezyumun da yüksek miktarları zararlıdır çünkü her ikisinin de miktarı partikül filtrelerinde artan

kül kalıntıları ile ilişkilidir. ICP-OES ile analiz için, örneği sadece seyreltmek yeterlidir. İlave olarak yakma gazı (oksijen) kullanımına gerek yoktur. Buna rağmen yüksek hassas aksiyal plazma modunda çalışılabilmektedir. Ölçüm sonuçları ve dedeksiyon limitleri Tablo 2'de verilmiştir. Daha hassas bir çalışma aralığı seçerken, ilave ve daha hassas dalga boyları da kullanılabilir. Böylece dedeksiyon limitleri daha da azaltılabilir. Analiz sonuçları için ölçüm değerleri kararlılığı $100 \pm 2\%$ olarak elde edilmiştir. (Ölçüm aralığı 1 saat)

Element	Limit value to DIN 51627-6	Detection limit* [mg/kg]	Analysis result* [mg/kg]
Phosphorus	3.0 mg/kg	0.085 [177.499 nm]	13.6
Calcium	1.0 mg/kg	0.025 [183.801 nm]	17.4
Magnesium	1.0 mg/kg	0.005 [285.213 nm]	1.80

Tablo 2: ICPE-9800 ile elde edilen sonuçlar. Kanola yağı analiz sonuçlarının yanı sıra, dedeksiyon limitleri ve DIN 51627-6'ya göre maksimum kabul edilebilir değerler.

Sonuçlar göstermiştir ki, ICPE-9800 kullanılarak limit değerler tatmin edici şekilde tayin edilebilmektedir ve geniş ölçüm aralığı, yüksek konsantrasyonların ölçümünün kesin ve güvenilir olmasını mümkün kılmaktadır. Örnek analiz sonuçlarına göre değerlendirildiğinde, biyoyakıt kullanımı için açıkça uygun olmadığı görülmüştür. Bu üç elementin önemli ölçüde yüksek konsantrasyonunun nedeni üretimde kullanılan yüksek olgunlaşmamış tohum oranı olabilir. Yüksek konsantrasyonu etkileyen diğer faktörler, tohum tanelerinin dökülmesi ve kırık tanelerin oranının yanı sıra basınç başlığının sıcaklığı gibi presleme parametreleridir.

Diğer çeşitli organik numunelerin analizi için ICPE-9800 kullanılırken, örneğin petrokimya endüstrisinden numunelerle çalışırken, Ar/O₂ karışımı gaz kiti kullanımı tavsiye edilmektedir. Örneği taşımak ve plazma bakımı için, standart argon taşıyıcı gaz ile birlikte ilave bir gaz daha, torch içerisinden ge-

çirilir. Bu sayede matriks ayrışması artırılır böylece background gürültüsü azaltılır. Bu konfigürasyonu kullanarak, karbon bakımından zengin numunelere rağmen, aksiyal ve radyal konumda çalışılabilmekte ve daha düşük ppb aralığında tespit limitleri elde edilebilmektedir. Örneğin, toluen içinde kalay, 2.0 ppb dedeksiyon limiti ile analiz edilmiştir. Ayrıca bazı diğer numunelerde [kerosene, xylene, methyl isobutyl ketone (MIBK), isopropyl alcohol (IPA), ethyl alcohol veya uçucu tetrahydrofuran (THF) vb.] bu konfigürasyonda çalışılabilmektedir.

Ayrıca, ICPE-9800 sadece minitorch özelliği ile argon gazı tüketimini azaltmaz, aynı zamanda diğer yönleri ile de verimliliği sağlar. CCD dedektörü ile sürekli olarak tüm spektrumu dedekte eder, böylece sıralı ICP-OES tekniğine göre, örnekte bulunan tüm elementleri hızlı bir şekilde tayin eder. Uygulamalara bağlı olarak ICPE-9800 için alışlagelmiş 5 - 10 mL örnek hacimlerinin aksine, sadece 1 ml veya daha az örnek hacmi

yeterlidir. Bu şekilde, küçük numune miktarları seyreltme gereği kalmadan çalışılabilmektedir.

Bu özellik, kazanılan zamana ek olarak, seyreltme kaynaklı kontaminasyon riskini ve hassasiyet kaybını da ortadan kaldırır. Mümkün olan en kısa süre içerisinde, axial veya radial modda, üç tekrarlı tayinlerden anlamlı sonuçlar elde etmek mümkündür. Elektronik Atıklarda Nadir Toprak Elementleri (NTE) Hammaddeler için alternatif kaynak olabilir mi? Son yıllarda nadir elementlerin temini konusundaki çıkmaz medyada önemli başlıklar halinde yer almaktadır. Nadir toprak elementleri (NTE), lantanitlerle birlikte Neodimyum, Disprozyum veya Seryum elementlerinin oluşturduğu bir grubu kapsamaktadır. Bu elementler genellikle elektronik malzemelere eklendiklerinde farklı özellikler katarlar. Örneğin, küçük ve kompakt, aynı zamanda oldukça güçlü cep

telefonlarının üretilmesine imkan sağlarlar. Ayrıca bu elementler yeşil enerji sektöründe modern rüzgar türbinlerinin jeneratörleri olarak tonlarca kullanılmaktadır. Günümüzde hammaddelerin sınırlı miktarları ve sürekli artan tüketimleri sonucunda, geri dönüşüm olanakları daha fazla ilgi odağı haline gelmektedir. 2010 yılında AB, nadir toprak elementlerini hammadde olarak yüksek temin riski grubunda sınıflandırmıştır. Bugün NTE geri dönüşüm oranı yalnızca %1 civarındadır.

Elektronik atıktan değerli elementlerin geri dönüşüm mümkün mü? Bu soruya cevap için; yapılan çalışmada çeşitli elektronik malzemeler parçalanıp, homojenize edilmiş ve mikrodalga yakma ünitesinde parçalandı. Parçalanma sonucu elde edilen çözelti ICP-OES kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3' de verilmiştir.

Sample	Nd	La	Pr	Dy	Y	Er	Ce
Mobile phone	1.040	107	88	48	4,6	4,6	n.d.
LCD (Display)	33	51	n.d.	n.d.	7,8	n.d.	86
Printed circuit board	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3	n.d.	32

Tablo 3. Elektronik atıklarda nadir toprak elementlerin analizine ilişkin sonuçlar (mg/kg)
n.d. = Dedekte edilememiştir.

Bu çalışma, katıların ICPE-9800 kullanarak analizinin mümkün olduğunu ve günümüz atıklarının uluslararası hammadde pazarında yüksek talep gören birçok elementi içerdiğini göstermiştir. Her örnek nadir toprak elementlerini veya bu elementlerin büyük miktarlarını içermeyebilir ancak Tablo 3 incelendiğinde kullanılmış telefonların geri dönüşüm (>1 g/kg Nd) sonuçlarının kayda değer olduğu görülmektedir. NTE'lerin atıklardan analizine ilişkin daha fazla bilgi için lütfen literatür notunu inceleyiniz.



**Dr. Kimyager
Süleyman SEYHAN**
Ant Teknik Cihazlar - Satış Mühendisi

Ant Teknik Hakkında

Ant Teknik, kuruluş yılı olan 1999'dan bu yana Kalite Kontrol ve Ar-Ge laboratuvarlarına yönelik analitik cihaz satışı, servis ve yedek parça temini; validasyon, aplikasyon ve eğitim hizmetleri sunuyor; anahtar teslim laboratuvar projeleri gerçekleştiriyor. İstanbul, Ankara, İzmir, Adana ve Bakü'deki ofisleri; 90'ın üzerinde çalışanı ve bölge bayileriyle çevre, ilaç, gıda ve kimya gibi birçok farklı alanda yenilikçi analitik çözümler sunuyor.

Konularında dünyanın en saygın üreticileri arasında yer alan Shimadzu Corporation, Kratos, Rudolph Research, JeioTech, Hitachi, Restek, GLSciences, AccuStandard gibi firmaları Türkiye'de temsil eden Ant Teknik; analitik ve laboratuvar cihazlarının yanı sıra kromatografi ve spektroskopik sarf malzemeleri de tedarik ediyor.