

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI NUMUNELERDE BAKIR VE ÇİNKO’NUN EŞ ZAMANLI OLARAK
İYON SEÇİCİ ELEKTROT İLE TAYİNİ**

Cemil Can EYLEM

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2016**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Cemil Can EYLEM tarafından hazırlanan “**Bazı Numunelerde Bakır ve Çinko’ nun Eş Zamanlı Olarak İyon Seçici Elektrot ile Tayini**” adlı tez çalışması 18.08.16 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Adnan KENAR

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı



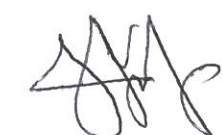
Üye : Prof. Dr. Adnan KENAR

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

18.08.2016



Cemil Can EYLEM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI NUMUNELERDE BAKIR VE ÇİNKO'NUN EŞ ZAMANLI OLARAK İYON SEÇİCİ ELEKTROT İLE TAYİNİ

Cemil Can EYLEM

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Adnan KENAR

Bu çalışmada bakır ve çinko iyonlarının birlikte tayini için çoklu iyon seçici elektrot dizini ve çoklu kalibrasyon teknikleri kullanılarak bir yöntem geliştirilmiştir. İyon seçici elektrot dizini, sekiz elektrot ve bir pH elektrottan oluşturulmuştur. Sekiz elektrot yüzeyine bakır ve çinko seçici iyonoforlardan yola çıkılarak hazırlanan kokteyl membranlar uygulanmıştır. Çoklu kalibrasyon tekniklerinden CLS, PCR ve PLS1 teknikleri kullanılmıştır. Bu yöntem 5 seviyeli tasarıma uygun olarak hazırlanmıştır. Ölçümler pH=10 tamponu (amonyak/amonyum klorür) varlığında gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile sentetik numunelerin içerisinde var olan bakır ve çinko iyonları tayin edilmiştir. Aynı şekilde çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile pirinç numunesindeki bakır ve çinko iyonları da tayin edilmiştir. Öte yandan pirinç numunesi gravimetrik olarak analiz edilmiş olup bakır için ($63,52 \pm 1,38$), çinko için ($25,92 \pm 1,65$) değerleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar % 95 güven seviyesi için istatistiki olarak hesaplanmıştır. PCR yöntemiyle sentetik numunelerde elde edilen yüzde geri kazanım değerleri, bakır için: % ($98,8 \pm 4,55$), çinko için: % ($100,3 \pm 12,18$) ; PLS1 yöntemiyle, bakır için: % ($98,5 \pm 5,13$), çinko için ($91,73 \pm 22,34$) olarak bulunmuştur. Pirinç numunelerinde sonuçlar PCR yöntemiyle gerçek numunelerde, bakır için: % ($62,64 \pm 3,29$), çinko için: % ($24,29 \pm 3,45$); PLS1 yöntemiyle, bakır için: % ($60,37 \pm 5,41$), çinko için: % ($20,04 \pm 6,83$) elde edilmiştir. Pirinç numunelerinden PCR ve PLS1 yönteminden elde edilen sonuçlar ile gravimetrik yöntemle elde edilen sonuçlar arasında % 95 ve % 99 güven seviyelerinde anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür.

Ağustos 2016, 125 sayfa

Anahtar Kelimeler: İyon seçici elektrot, çoklu kalibrasyon teknikleri, kemometri, bakır, çinko, çok değişkenli regresyon, temel bileşen regresyonu, kısmi en küçük kareler yöntemi, pirinç numunesi analizi

ABSTRACT

Master Thesis

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF COPPER ZINC SAME SAMPLES USING ION SELECTIVE ELECTRODE

Cemil Can EYLEM

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Adnan KENAR

In this study, a method for determination of copper and zinc simultaneously using an ion selective electrode array system and multivariate calibration techniques was developed. Ion selective electrode array which includes eight ion selective and one pH electrode was formed using commercial ionophores which sensitive mainly copper and zinc. Multivariate calibration techniques such as CLS, PCR and PLS1 were used for calibrating electrode array system using five level multivariate calibration design. The measurements was performed at pH 10 with ammonia/ammonium chloride buffer. Calibrated electrode array system was used for analysis of copper and zinc mixtures which were synthetically prepared from pure constituents. Electrode array system was also used for determining copper and zinc content of a brass sample. The composition of brass sample was also determined by gravimetric method. On the other hand, it has been analyzed by gravimetric brass samples for copper ($\% 63,52 \pm 1,38$) , zinc ($\% 25,92 \pm 1,65$) values were found. The obtained results have been calculated for % 95 confidence level. This results in synthetic samples obtained by the PCR method for copper : $\% (98,8 \pm 4,55)$, zinc $\% (100,3 \pm 12,18)$; with PLS1 method for copper: $\% (98,5 \pm 5,13)$, zinc ($91,73 \pm 22,34$), respectively . The results obtained in real samples by PCR method for copper: $\% (62,64 \pm 3,29)$, zinc $\% (24,29 \pm 3,45)$; with PLS1 method for copper : $\% (60,37 \pm 5,41)$, zinc $\% (20,04 \pm 6,83)$, respectively. It is shown that there is no significant difference between the results obtained from gravimetric method and PCR, PLS1 method for brass sample at % 95 and % 99 confidence levels.

August 2016, 125 pages

Key Words: Ion selective electrode, multivariate calibration techniques, chemometrics, copper, zinc, multivariate regression, principal component regression, partial least squares regression method, brass sample analysis

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca çalışmalarında bana her türlü yardımı yaparak, tecrübesini, bilgisini esirgemeyerek çalışmamda bana yol gösterici olan, tüm öğrenme isteğim ve çabalarımın sabır ve bilgileriyle saygı duyarak emek veren ve gerekli desteği sağlamaktan çekinmeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Adnan KENAR'a, (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Çalışmamın her aşamasında, değerli görüşlerini, önerilerini ve desteğini hiç esirgemeyen, çalışmalarımın önemli katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Mustafa Taştekin'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

Çalışmalarında her zaman benim yanımda olan ve hayallerimin peşinden koşmamı sağlayan, maddi ve manevi her türlü desteği veren dünyadaki en değerli varlıklarım sevgili eşim Ayça EYLEM'e, annem Muazzez EYLEM'e, babam Mustafa EYLEM'e ve en değerli arkadaşlarım Selçuk GÜRGÜR ve Onur YILDIZ'a binlerce kere teşekkürler. İyi ki varsınız.

Öte yandan çalışmalarında bilgi ve tecrübesinden yaralandığım çalışma arkadaşlarım sayın Ayşen KARAGÖZ'e ve Elif TUNA'ya sonsuz teşekkürler.

Kendileri her ne kadar bilmesede bana müzikleriyle hayatıma önemli katkılar veren, her düştüğümde beni yerden kaldıran Ege ERKURT'a (PATRON), Aytuğ Tunal'a (HAYKİ), Ufuk Yıkılmaz'a (ŞEHİNŞAH) ve Güney ERKURT'a (SAİAN), Server URAZ'a ve Ekinan ARSLAN'a (Sansar Salvo) ayrı ayrı teşekkür ederim.

Cemil Can EYLEM

Ankara, Ağustos 2016

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tez Çalışmasının Önemi	1
1.2 Tez Çalışmasının Amacı	3
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Kaynak Özetleri	5
2.2 Potansiyometri	17
2.3 Referans Elektrotlar	20
2.4 İyon- Seçici Elektrotlar	20
2.4.1 İyon- Seçici elektrot tipleri	21
2.4.2 İyon seçici elektrotların performansını etkileyen faktörler	22
2.4.2.1 Doğrusal çalışma aralığı	22
2.4.2.2 Gözlenebilme sınırı	22
2.4.2.3 Cevap süresi	22
2.4.2.4 Duyarlılık	23
2.4.2.5 Kullanım ömrü	24
2.4.2.6 Uygun pH	24
2.4.2.7 Tekrarlanabilirlik	25
2.4.2.8 Seçicilik	25
2.5 Kemometri	26
2.6 Deneysel Tasarım	28
2.6.1 Tasarım çeşitleri	29
2.6.1.1 Tam faktöriyel tasarım	29
2.6.1.2 Kısmi faktöriyel tasarım	32
2.6.1.3 Plackett-Burman tasarımı	33
2.6.1.4 Beş seviyeli tasarım	35
2.7 Kalibrasyon Teknikleri	36
2.7.1 Tek değişkenli kalibrasyon	36
2.7.2 Çok değişkenli kalibrasyon	36
2.7.2.1 Klasik en küçük kareler yöntemi (CLS)	37
2.7.2.2 Temel bileşen regresyonu yöntemi (PCR)	38
2.7.2.3 Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS)	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1 Kullanılan Cihaz ve Cihaz Donanımları	45
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
3.2.1 Su	46
3.2.2 Kullanılan diğer kimyasal maddeler	46
3.2.3 Gerçek numuneler	47

3.3 Kullanılan Çözeltiler.....	47
3.3.1 Asetik asit/Sodyum asetat çözeltisi	47
3.3.2 Amonyum asetat çözeltisi.....	48
3.3.3 Amonyum sülfosiyanür (rodanür)	48
3.3.4 Amonyak/Amonyum klorür çözeltisi	48
3.3.5 Diamonyum fosfat çözeltisi	49
3.3.6 Diğer katyon çözeltileri.....	49
3.3.7 Katyonlar için kalibrasyon çözeltileri.....	49
3.3.8 Metil oranj çözeltisi.....	49
3.3.9 Stok bakır nitrat çözeltisi	50
3.3.10 Stok çinko nitrat çözeltisi	50
3.3.11 Sodyum hidroksit çözeltisi	50
3.3.12 Sodyum bisülfid çözeltisi.....	50
3.3.13 Sülfüröz asit çözeltisi	50
3.3.14 Yıkama çözeltisi 1	51
3.3.15 Yıkama çözeltisi 2	51
3.3.16 Yıkama çözeltisi 3	51
3.3.17 Kalibrasyon (Training set) çözeltileri	51
3.3.18 Sentetik numunenin hazırlanması.....	55
3.3.19 Gerçek numunenin hazırlanması	55
3.3.20 Gerçek numunenin gravimetrik olarak analize hazırlanması.....	55
3.4 Yöntem	58
3.4.1 İyon-Seçici elektrot gövdesinin hazırlanması.....	58
3.4.2 İyon-Seçici katyon membranların hazırlanması.....	59
3.4.3 Çoklu iyon-seçici elektrotun hazırlanması	60
3.4.4 Elektrotların kalibrasyon eğrileriyle, eğimlerinin ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi	60
3.4.5 Ortamın pH'sının elektrot cevabına etkisi	61
3.4.6 Şartlandırma çözeltisinin elektrotların cevabına etkisi.....	61
3.4.7 pH'nın çoklu iyon seçici elektrot sisteminin performansına etkisi	61
3.4.8 Şartlandırma çözeltisinin çoklu iyon seçici elektrot sisteminin performansına etkisi.....	62
3.4.9 Membran ömrünün çoklu iyon seçici elektrot sisteminin performansına etkisi.....	62
3.4.10 Bozucu etki yapan türlerin belirlenmesi.....	63
3.4.11 Alt tayin sınırının belirlenmesi	63
3.4.13 Çoklu iyon seçici elektrot sisteminin gerçek numunelere uygulanması	64
3.4.14 Pirinç numunesindeki, çinko ve bakır iyonlarının derişimlerinin, çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile analizi.....	65
3.4.15 Kullanılan stok çözeltilerinin gerçek derişimlerinin belirlenmesi (Faktör hesabı).....	65
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	67
4.1 Bakır ve Çinko Katyonlarına Duyarlı Tekli İyon Seçici Elektrotlar	68
4.1.1 Elektrotların kalibrasyon eğrileri, eğimleri ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi	68
4.1.2 Elektrotların cevabına ortamın pH'ının etkisi	69
4.1.3 Farklı şartlandırma çözeltilerinin elektrot cevabına olan etkileri	74
4.2 Çoklu İyon-Seçici Elektrot Sistemi.....	80

4.2.1 Çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile numune analizleri.....	80
4.2.2 8'li elektrot sistemi kullanılarak PCR ve PLS1 yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi	81
4.2.3 Çoklu iyon seçici elektrot sistemine pH' nın etkisi	85
4.2.4 Şartlandırma çözeltilerinin çoklu iyon seçici elektrot sistemine etkisi	91
4.2.5 Çoklu iyon seçici elektrotta kullanılan membranların ömürlerinin belirlenmesi	97
4.2.6 Ortamda bulunabilecek diğer türlerin çoklu iyon seçici elektrot sistemine etkisi	102
4.2.7 Elektrotların alt tayin sınırlarının belirlenmesi.....	105
4.2.8 Gerçek numuneden gravimetrik yöntemle elde edilen bakır ve çinko miktarları	106
4.2.9 Faktör hesabı.....	106
4.2.10 Tek elektrotlu sistem kullanılarak bakır ve çinko iyonu tayinleri	107
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	111
5.1 Sonuç	121
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	125

SİMGELER DİZİNİ

a_i	Aktiflik katsayısı
E^*	Elektrot potansiyeli
N	Analiz sayısı
ppm	Milyonda bir kısım
t_d	Deneyisel t değeri
t_k	Kritik t değeri

Kısaltmalar

ANN	Yapay sinir ağları
AS	Anyon seçici sensör
BBPA	(Bis (1bütıl pentil) adipat)
CLS	Klasik en küçük kareler
DOS	(Bis (2-etilhekzil) sebakat)
EMK	Elektromotor kuvveti
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
ETH 129	Kalsiyum iyonofor 2
GC	Camsı karbon elektrot
İSE	İyon seçici elektrot
KS	Katyon seçici sensör
LCPT	Thieno (3,2-b) tiyofen
MLR	Çoklu lineer regresyon
NaTFPB	Sodyum tetrakis (3,5- bis(triflorometil)fenil)) borat
OA	Oleik Asit
o- XBDiBDTC	o- ksilen bis(diisobütıl 1ditiyokarbamat)
o- NPOE	2- nitrofenil oktil eter
PC	Temel bileşen
PCR	Temek bileşen regresyonu
PLS	Kısmi en küçük kareler
PRESS	Tahmini artık hata kareler toplamı
PTCPB	Potasyum tetrakis-4-klorofenil borat
PVC	Poli (vinil klorür)
TBTDS	Tetra-n-bütıl tiuram disülfıt
TDMAC	Tridodesilmetil amonyum klorür
THF	Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Yüzeydeki impedans ölçümleri	6
Şekil 2.2 Cu^{2+} -ISE(yüzeyi LCPT kaplı)'un kalibrasyon grafiği	6
Şekil 2.3 Tetra-n-butyl thiuram disulfide (TBTDS)	7
Şekil 2.4 Entegre elektronik dil.....	9
Şekil 2.5 A. Şematik gösterim B. Görsel	10
Şekil 2.6 Ölçümlerden elde edilen ham veriler	11
Şekil 2.7 Numune (1), 7'li elektrot sistemi (2), çok kanallı analizör (3), kanallar (4), kumanda (5), ph metre (6), referans elektrotun ph metreye bağlanma noktası (7), ph metreye elektrot girişi (8), ph metre RS232 port(9), bilgisayar (10), seri port(11)	12
Şekil 2.8 PCA tekniğiyle sonuçlar değerlendirildiğinde meyve suyu markalarının dağılımı	15
Şekil 2.9 PLS tekniğiyle sonuçlar değerlendirildiğinde meyve suyu markalarının dağılımı	16
Şekil 2.10 Basit bir elektrokimyasal hücre	18
Şekil 2.11 IUPAC tarafından belirtilen cevap zamanı (t_{95}).....	23
Şekil 2.12 Üç farklı türün pH çalışma aralığının belirlenmesi.....	24
Şekil 2.13 Bir türe ait seçici bir elektrotun 0.001 M ve 0.0001 M aralığındaki çözeltilerinde elde edilen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği.....	25
Şekil 2.14 Kemometrinin ilişkili olduğu alt disiplinler	28
Şekil 2.15 PCR tekniğinin temeli.....	40
Şekil 2.16 PLS1 tekniğinin temeli	42
Şekil 3.1 Pirinç numunesinin bileşenlerinin gravimetrik olarak tayini.....	57
Şekil 3.2 8'li elektrot dizini (çoklu iyon seçici elektrot).....	58
Şekil 4.1 Bakır seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı, eğimi ve korelasyon değeri.	69
Şekil 4.2 Çinko seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı, eğimi ve korelasyon değeri	69
Şekil 4.3 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponu (pH= 4) varlığında Cu^{2+} için elde edilen kalibrasyon grafiği	70
Şekil 4.4 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponu (pH= 5) varlığında Cu^{2+} için elde edilen kalibrasyon grafiği	70
Şekil 4.5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponu (pH= 6) varlığında Cu^{2+} için elde edilen kalibrasyon grafiği	71

Şekil 4.6	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ tamponu (pH=7) varlığında Cu^{2+} için elde edilen kalibrasyon grafiği	71
Şekil 4.7	$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu (pH=9) varlığında Zn^{2+} için elde edilen kalibrasyon grafiği	72
Şekil 4.8	$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu (pH=10) varlığında Zn^{2+} için elde edilen kalibrasyon grafiği	72
Şekil 4.9	Yirmi dört saat saf suda şartlandırılan bakır seçici elektrot.....	75
Şekil 4.10	Yirmi dört saat saf suda şartlandırılan çinko seçici elektrot.....	75
Şekil 4.11	Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=7 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) şartlandırılan bakır seçici elektrot.....	76
Şekil 4.12	Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) şartlandırılan çinko seçici elektrot	76
Şekil 4.13	Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=7 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) ve 0,01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ içeren çözeltide şartlandırılan bakır seçici elektrot	77
Şekil 4.14	Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) ve 0,01 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ içeren çözeltide şartlandırılan çinko seçici elektrot.....	77
Şekil 4.15	Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=7 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) ve 0,001 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ içeren çözeltide şartlandırılan bakır seçici elektrot	78
Şekil 4.16	Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) ve 0,001 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ içeren çözeltide şartlandırılan çinko seçici elektrot.....	78
Şekil 4.17	Kalibrasyon setinde elektrot numarasına karşı elde edilen potansiyel değerleri	81
Şekil 4.18	PRESS değerlerine göre faktör sayısının grafiği	81
Şekil 4.19	PCR yöntemi uygulanarak hesaplanan Cu^{2+} derişim sonuçlarının, bilinen sonuçlara karşı grafiği.....	82
Şekil 4.20	PCR yöntemi uygulanarak hesaplanan Zn^{2+} derişim sonuçlarının, bilinen sonuçlara karşı grafiği.....	82
Şekil 4.21	PRESS değerlerine göre faktör sayısının grafiği (temel bileşen sayısı Cu^{2+} için 2).....	83
Şekil 4.22	PRESS değerlerine göre faktör sayısının grafiği (temel bileşen sayısı Zn^{2+} için 2).....	83
Şekil 4.23	PLS1 yöntemi uygulanarak hesaplanan Cu^{2+} derişim sonuçlarının, bilinen sonuçlara karşı grafiği.....	84
Şekil 4.24	PLS1 yöntemi uygulanarak hesaplanan Zn^{2+} derişim sonuçlarının, bilinen sonuçlara karşı grafiği.....	84
Şekil 4.25	pH=7 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ varlığında, Cu^{2+} için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	86
Şekil 4.26	pH=7 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ varlığında, Zn^{2+} için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	86

Şekil 4.27 pH=8 NH ₃ /NH ₄ Cl varlığında, Cu ²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği.....	87
Şekil 4.28 pH=8 NH ₃ /NH ₄ Cl varlığında, Zn ²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği.....	87
Şekil 4.29 pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl varlığında, Cu ²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği.....	88
Şekil 4.30 pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl varlığında, Zn ²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği.....	88
Şekil 4.31 pH=10 NH ₃ /NH ₄ Cl varlığında, Cu ²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği.....	89
Şekil 4.32 pH=10 NH ₃ /NH ₄ Cl varlığında, Zn ²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen, bilinen-bulunan grafiği.....	89
Şekil 4.33 Saf su kullanılarak şartlandırılan çoklu iyon- seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki bakır için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	92
Şekil 4.34 Saf su kullanılarak şartlandırılan çoklu iyon- seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki çinko için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	92
Şekil 4.35 pH=10 tamponu kullanılarak (NH ₃ /NH ₄ Cl) kullanılarak şartlandırılan çoklu iyon- seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki bakır için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	93
Şekil 4.36 pH=10 tamponu kullanılarak (NH ₃ /NH ₄ Cl) kullanılarak şartlandırılan çoklu iyon- seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki çinko için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	93
Şekil 4.37 0,01 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu kullanılarak (NH ₃ /NH ₄ Cl) şartlandırılan çoklu iyon- seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki bakır için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	94
Şekil 4.38 0,01 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu kullanılarak (NH ₃ /NH ₄ Cl) şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki çinko için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	94
Şekil 4.39 0,001 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu kullanılarak (NH ₃ /NH ₄ Cl) şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki bakır için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	95
Şekil 4.40 0,001 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu kullanılarak (NH ₃ /NH ₄ Cl) şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki çinko için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen- bulunan grafiği.....	95
Şekil 4.41 Birinci gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen bakır için bilinen bulunan grafiği.....	98

Şekil 4.42 Birinci gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen çinko için bilinen bulunan grafikleri.....	98
Şekil 4.43 İkinci gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen bakır için bilinen bulunan grafikleri.....	99
Şekil 4.44 İkinci gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen çinko için bilinen bulunan grafikleri.....	99
Şekil 4.45 Üçüncü gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen bakır için bilinen bulunan grafikleri.....	100
Şekil 4.46 Üçüncü gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen çinko için bilinen bulunan grafikleri.....	100
Şekil 4.47 Cu^{2+} için $\log C_{\text{bilinen}} / \log C_{\text{bulunan}}$ grafiği	105
Şekil 4.48 Zn^{2+} için $\log C_{\text{bilinen}} / \log C_{\text{bulunan}}$ grafiği	105
Şekil 4.49 Kullanılan 8'li elektrot sisteminde sentetik numuneden bakır için 1 numaralı elektrottan elde edilen kalibrasyon grafiği	108
Şekil 4.50 Kullanılan 8'li elektrot sisteminde sentetik numuneden çinko için 5 numaralı elektrottan elde edilen kalibrasyon grafiği	108
Şekil 4.51 Kullanılan 8'li elektrot sisteminde gerçek numuneden bakır için 1 numaralı elektrottan elde edilen kalibrasyon grafiği	109
Şekil 4.52 Kullanılan 8'li elektrot sisteminde gerçek numuneden çinko için 5 numaralı elektrottan elde edilen kalibrasyon grafiği	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 İyon seçici membran bileşimleri	8
Çizelge 2.2 Kullanılan sensörlerin çalışma aralıkları ve eğimleri	10
Çizelge 2.3 İyon seçici membran bileşimleri	12
Çizelge 2.4 7'li elektrot sistemi kullanılarak Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ag^{+} iyonlarının su numunesindeki iyon konsantrasyonları tahmini	13
Çizelge 2.5 İyon seçici elektrot membran bileşimleri	14
Çizelge 2.6 Yapay sinir ağları yöntemine göre 25'li sensör dizininde elde edilen % hata	17
Çizelge 2.7 Yaygın olarak kullanılan referans elektrot türleri	20
Çizelge 2.8 İyon ve molekül seçici elektrotların sınıflandırılması	21
Çizelge 2.9 İki seviyeli ve iki faktörlü (2^2) tam faktöriyel tasarım	30
Çizelge 2.10 İki seviyeli ve üç faktörlü (2^3) tam faktöriyel tasarım	31
Çizelge 2.11 İki seviyeli ve dört faktörlü (2^4) tam faktörlü tasarım	31
Çizelge 2.12 Üç faktörlü ve iki seviyeli bir sistem için tasarım matrisi	32
Çizelge 2.13 Placket- Burman tasarımı	33
Çizelge 2.14 11 faktör ve 12 deneyden oluşan Placket-Burman tasarımı	34
Çizelge 2.15 R.Brereton'un "Çok değişkenli kalibrasyonda çok faktörlü ve çok seviyeli tasarımlar" için önerdiği 5 seviyeli tasarım	35
Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan diğer kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	46
Çizelge 3.2 Training set çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan seviye değerleri	51
Çizelge 3.3 Farklı derişimlerde stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için seviye ve derişim değerleri	52
Çizelge 3.4 Farklı stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan 25 ml' lik stok training set çözeltileri için alınması gereken çözelti hacimleri	53
Çizelge 3.5 Çalışmada kullanılan iyonoforlar ve açık formülleri	59
Çizelge 3.6 Kullanılan iyon seçici elektrotların optimum membran bileşimleri	60
Çizelge 3.7 Pirinç numunesinin hazırlanmasında kullanılan miktarlar	64
Çizelge 4.1 Tekli katyonları içeren İSE'lerin cevabı	68
Çizelge 4.2 Farklı pH değerlerinde bakır ve çinko seçici elektrotların eğimleri ve korelasyon değerleri	73
Çizelge 4.3 Farklı çözeltilerde şartlandırılan elektrotların eğim ve korelasyon değerleri	79
Çizelge 4.4 PCR ve PLS1 yöntemlerinden elde edilen sonuçlar	85

Çizelge 4.5 Farklı pH değerlerinde PCR yönteminden elde edilen sonuçlar.....	90
Çizelge 4.6 Farklı kalibrasyon çözeltilerinde şartlandırılan çoklu elektrotun çoklu kalibrasyon yöntemlerinden PCR ile bilinen- bulunan grafiklerinden elde edilen eğim, kesim noktası, R^2 değerleri ile sentetik numunelerden elde edilen derişimler	96
Çizelge 4.7 Birbirini takip eden 3 gün boyunca çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile alınan ölçümlerden elde edilen kalibrasyon grafiklerinden (PCR yöntemi ile) elde edilen eğim, kesim noktası, R^2 ve sentetik numunelerde elde edilen derişim değerleri	101
Çizelge 4.8 Farklı derişimlerde bozucu iyon varlığında sentetik numunelerdeki analit derişimleri	104
Çizelge 4.9 Pirinç numunesinden gravimetrik analiz için başlangıçta alınan miktarlar ve bulunan % bakır ve çinko değerleri, stok gerçek numune derişimleri ve test çözeltileri derişim değerleri.....	106
Çizelge 4.10 Bakır için bulunan ortalama faktör değeri	106
Çizelge 4.11 Çinko için bulunan ortalama faktör değeri.....	107
Çizelge 4.12 Sentetik numuneler için tekli elektrottan elde edilen denklemler ve potansiyel değerleri	110
Çizelge 4.13 Gerçek numuneler için tekli elektrottan elde edilen denklemler ve potansiyel değerleri	110
Çizelge 5.1 Bakır ihtiva eden sentetik numunelerde 8'li elektrot sistemi ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle analizi ve istatistiki olarak karşılaştırılması	112
Çizelge 5.2 Çinko ihtiva eden sentetik numunelerde 8'li elektrot sistemi ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle analizi ve istatistiki olarak karşılaştırılması	114
Çizelge 5.3 Bakır ihtiva eden pirinç numunesinde 8'li elektrot sistemi ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle analizi ve istatistiki olarak karşılaştırılması	116
Çizelge 5.4 Çinko ihtiva eden pirinç numunesinde 8'li elektrot sistemi ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle analizi ve istatistiki olarak karşılaştırılması	118
Çizelge 5.5 Tek elektrotlu sistemden, sentetik numuneden elde edilen % bakır geri kazanım değerleri ve istatistiksel olarak karşılaştırılması	119
Çizelge 5.6 Tek elektrotlu sistemden, sentetik numuneden elde edilen % çinko geri kazanım değerleri ve istatistiksel olarak karşılaştırılması	120
Çizelge 5.7 Tek elektrotlu sistemden, gerçek numuneden elde edilen % bakır geri kazanım değerleri ve istatistiksel olarak karşılaştırılması.....	120
Çizelge 5.8 Tek elektrotlu sistemden, gerçek numuneden elde edilen % çinko geri kazanım değerleri ve istatistiksel olarak karşılaştırılması.....	121

1. GİRİŞ

1.1 Tez Çalışmasının Önemi

Bu tez çalışmasında amaç çeşitli numunelerde var olan Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının iyon seçici elektrotlar kullanarak eş zamanlı olarak kemometrik olarak tayin edilmesidir.

Çözelti içerisinde analiz işlemleri içerisinde matriks ortamında pek çok tür bir arada bulunur. Ortamda bulunan bozucu türler nedeniyle analiz sonuçları hatalı çıkabilir. Bu durumun önüne geçebilmek için bozucu etki oluşturan tür veya türler ortamdan uzaklaştırılmalı veya ortamda maskelenmelidir. Bu işlem analiz işleminde hatanın en çok olduğu kısımdır. Ayırma ve maskeleyme sırasında bozucu tür yapan iyonlarla beraber bir miktar analitte uzaklaştırılabilir. Sonuç olarak hata kaçınılmazdır (Zarei 2005). Tek değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak analiz gerçekleştirilebilir. Fakat bu durum fazladan maliyet ve zaman kaybı demektir. Ayrıca işlem sayısı arttıkça sistematik hata yapma olasılığı da artar.

Geçmişten günümüze kimyasal sensör yapımında daha düşük derişimlere duyarlı ve sadece belli bir türe seçicilik gösteren sensörler geliştirmek amaç edinilmişken, yukarıda bahsedilen zorluklar ve uygun seçicilik elde etme güçlüğü yeni yöntemlerin gelişmesini sağlamıştır. Böylelikle çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ortaya çıkmıştır. Bu sayede ortamdaki pek çok tür bir aradayken aynı anda tayin edilebilmiştir.

Özellikle analitik kimyada birden çok iyon içeren numunelerin analizinde sonuçlara hızlı, doğru ve kesin olarak ulaşmak önemlidir. Bir analitik kimyacı bir gün içerisinde yaptığı deneyler sonucunda yüzlerce veri elde edebilir. Bu sebeple bir analitik kimyacının ölçme ve değerlendirme bilimlerinden olan kemometriyi biliyor olması gerekir.

Literatürde çok değişkenli kalibrasyon teknikleri ile ilgili çok sayıda çalışma vardır. Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi bir çok metal katyonları gerçek örnekte bir arada bulunur. Bir

örnekteki bu iyonların birlikte tayini için X ışınları floresansı, atomik floresans spektrofotometresi, atomik absorpsiyon spektrofotometresi gibi teknikler kullanılmaktadır. Ancak klasik spektrofotometrik yöntemler kullanılarak bu iyonların birlikte tayini zor olmakla birlikte doğru ve kesin sonuçlar almak pek mümkün değildir. Çünkü absorpsiyon spektrumları belli bir bölgede çakışır ve üst üste biner. Elektrokimyasal olarak ise voltametrik çalışmalara yer verilmiştir. Bu çalışmalar için kullanılan cihazların maliyeti yüksek olmakla beraber, karmaşıktır. Bu sebeple çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalarda daha çok potansiyometrik yöntemlerin kullanımı artmaktadır (Pretsch 2002). Birden fazla iyon duyarlı potansiyometrik sensörler ile analizi yapılmak istenen türler bir arada tayin edilebilmektedir.

1960'lı yıllardan bu yana çeşitli iyon seçici sensörler geliştirilmiş ve pek çok alanda uygulaması yapılmıştır. Geçmiş yıllarda sensör alanında çok önemli bir gelişme yaşanmıştır. Elektronik dil ya da yapay dil (Vlasov 1998) olarak adlandırılan sistemlerde birden fazla türe duyarlı sensör ile, analizi yapılacak çözeltide bir seri ölçümler alınır. Daha sonra bir takım veri değerlendirme yöntemleri ile sensörlerden gelen karmaşık sonuçlar birlikte yorumlanır, değerlendirilir ve çözelti ortamında bulunan türler hakkında bilgi edinilir. Bu sistemi iyon seçici elektrot sistemine uyarlayacak olursak; analizi yapılmak istenen birden fazla türün içinde bulunduğu çözeltiye bir dizi iyon seçici elektrot sisteminden oluşan bir sensör sistemi daldırılır ve elde edilen değerler çoklu kalibrasyon teknikleri ile değerlendirilir. Böylelikle çözelti içerisinde bulunan birden fazla türün eş zamanlı tayini yapılmış olur.

Kompleks bir çözelti içerisinde çeşitli iyonlara dayalı kimyasal sensörlerden elde edilen sonuçlar matematiksel olarak bir araya getirilmiş ve analit içerisinde birden fazla türün tayin edilmesi sağlanmıştır. Bu alanda ilk çalışma çeşitli iyonların bulunduğu bir çözeltide her bir iyon spesifik olarak davranan iyon seçici elektrotlar ile kantitatif olarak yapılan analiz olmuştur. İlk çalışma Otto ve Thomas tarafından 1985 yılında birden çok iyon duyarlı kompleks sensörün geliştirilmesi olmuştur (Vlasov 1998). Beebe ve Kowalski çoklu kalibrasyon yöntemi kullanarak 5 tane iyon seçici elektrot

içeren kompleks bir elektrot kullanarak Na^+ ve K^+ iyonlarını sırasıyla % 0,4 ve % 5,3 hata oranıyla analiz etmeyi başarmışlardır.

1.2 Tez Çalışmasının Amacı

Bu tez çalışmasında amaç, değişik numunelerdeki iyonları, analit içerisinde bozucu etki gösteren türleri ortamdan uzaklaştırmadan tayin etmektir. Amacımız belirli fazdaki numunelerde iyon seçici elektrot kullanarak; Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını eş zamanlı olarak tayin etmektir. Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarına duyarlı elektrotlar ile içerisinde birçok iyonun bulunduğu numunede, istediğimiz türleri birlikte tayin etmektir.

Çinko ve bakırın birlikte tayini metalürji ve çevre analizleri konularında oldukça önemlidir. Bakır ve çinkonun birlikte tayinine giderek artan bir ihtiyaç doğmaktadır. Bakır insan vücudu için temel bir elementtir. Bakırın fazla miktarda vücuda alınması hastalıklara ve ölüme neden olabilmektedir. Günlük bakır ihtiyacı yaklaşık 2 mg civarındadır. Günde 15 mg üzerinde bakır alımı toksik etkiye neden olmaktadır. Çinko ise kaplama sanayinde çok önemli bir yer almaktadır. Korozyonu önlemesi ve çeşitli elementlerle alaşım oluşturması sebebiyle sanayide çok önemli bir yere sahiptir. Bakır ve çinko doğada beraber olarak bulunan elementlerin başında gelmektedir (Arvand 2007). Bir çok yöntem ile bakır ve çinkonun tayini mümkündür. Ancak literatürde iyon seçici elektrot sistemi kullanılarak yapılan çalışmalara rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasında bakır ve çinko metallerinin bir alaşımı olan pirinç numunelerinde bulunan bakır ve çinkonun çoklu iyon seçici elektrot sistemi kullanılarak eş zamanlı olarak tayin edilebilmesi için bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada birden fazla iyon seçici elektrota ihtiyaca duyulacak ve ticari iyonoforlar kullanılarak iyon seçici membran kokteylleri hazırlanacaktır. Literatürde yer alan bu iyonoforlar kullanılarak hazırlanan bu kokteyller çoklu iyon seçici elektrot gövdelerindeki iletken bakır yüzeylere uygulanacaktır.

Bu çalışmada öncelikle kullanılan elektrotların literatürde yer aldığı gibi uygun Nernstian davranış gösterip gösterilmediği kontrol edilecek ve her bir iyon seçici elektrot için en uygun optimum çalışma şartları, doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri incelenecektir. Daha sonra hazırlanan iyon seçici membranlar 8 elektrottan oluşan çoklu iyon seçici elektrot gövdesindeki iletken bakır yüzeylere uygulanacak, bir pH elektrot ve bir referans elektrotta sisteme dahil edilerek 9 elektrottan oluşan bir sistem elde edilecektir. Toplamda var olan bu 9 elektrotlu sistem kalibrasyon (training set) zeltilerine daldırılacak ve alınan sinyaller bir multipleksr cihazı kullanılarak bilgisayara kaydedilecektir. Elde edilen bu veriler Matlab veri işleme programı kullanılarak derlenecek ve çok değişkenli kalibrasyon teknikleriyle (CLS, PCR, PLS1) kalibrasyon grafikleri oluşturulacaktır.

Bu yöntemi doğrulamak için son olarak analitik amaçla kullanılıp kullanılmayacağı araştırılacaktır. Pirinç numunesi içerisinde bulunan bakır ve çinko miktarları gravimetrik olarak tayin edilecek ve yukarıda bahsedilen çoklu iyon seçici elektrot sistemi kullanılarak gravimetrik yöntemle elde edilen değerler arasında anlamlı bir fark olup olmadığı araştırılacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

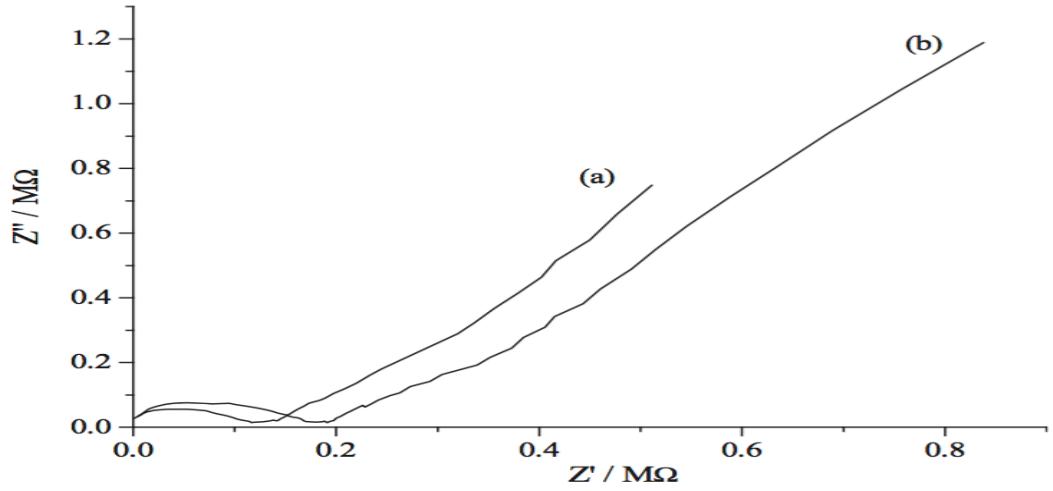
2.1 Kaynak Özetleri

Çalışmamızda 2 adet ticari iyonofor kullanıldı. Bakır elektrotların yüzeyi hazırlanan membran kokteylleri ile kaplandı. Daha sonra çoklu kalibrasyon teknikleri kullanılarak elde edilen veriler değerlendirildi. Bu doğrultuda, çeşitli literatürler incelendi ve yapılan çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlendi.

Shun- Yang Yu vd. (2013) yaptığı bir çalışmada, iletken bir polimer olan thieno [3,2-b] thiophene (LCPT)'ni iyon ve elektron aktarımı yapan bir madde olarak kullanarak Cu^{2+} ya duyarlı bir elektrot geliştirmiştir. Elektrot sonuçları elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kronopotansiyometri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki iyon ve elektron aktarımına LCPT'nin olumlu yönde etkisi olmuştur ve hazırlanan membran yüzeyinde oluşabilme ihtimali olan zararlı sulu tabaka etkisini yok ettiği görülmüştür. Bu membran için kullanılan kimyasalların tamamı Sigma- Aldrich' ten sağlanmıştır. Membran bileşimi için % 32,8 poly (vinyl chloride) (PVC), % 56,0 2-nitrophenyl octyl ether (o-NPOE), % 7,0 copper ionophore “ o-xylylene bis(diisobutyl dithiocarbamate)” (o-XBDiBDTC) ve % 4,2 sodium tetrakis [3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (NaTFPB)' dir. Hazırlanan bu membran karışımı 3 ml tetrahydrofuran(THF)'da çözülmüştür. Daha sonra LCPT GC (camı karbon elektrot) yüzeyine uygulanmıştır. Hazırlanan membran kokteyli ise, LCPT'nin yüzeyine kaplayacak şekilde eklenmiştir.

Ölçümlerde $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ çift temaslı referans elektrot kullanılmıştır. Yapılan ölçümler sonrasında LCPT'nin iletkenliği arttırarak iyon- elektron transferine katkıda bulunduğu görülmüştür. GC elektrot yüzeyine LCPT kaplıyken uygulanmış olan membran kokteyli ile sadece GC yüzeyine membran kokteyli kaplıyken yapılan impedans ölçümleri şekil 2.1'de gösterilmiştir. Bu ölçümlere göre GC elektrot yüzeyinde LCPT kaplıyken membran direncinin daha düşük olduğu görülmüştür. LCPT ve membran kokteyli kaplı GC elektrot yüzeyinde ölçülen direnç sadece membran kaplı GC elektrot yüzeyine göre 0,8 $\text{M}\Omega$ 'luk bir azalma görülmüştür. LCPT kullanıldığında 0,19 $\text{M}\Omega$ 'dan 0,11 $\text{M}\Omega$ 'a bir

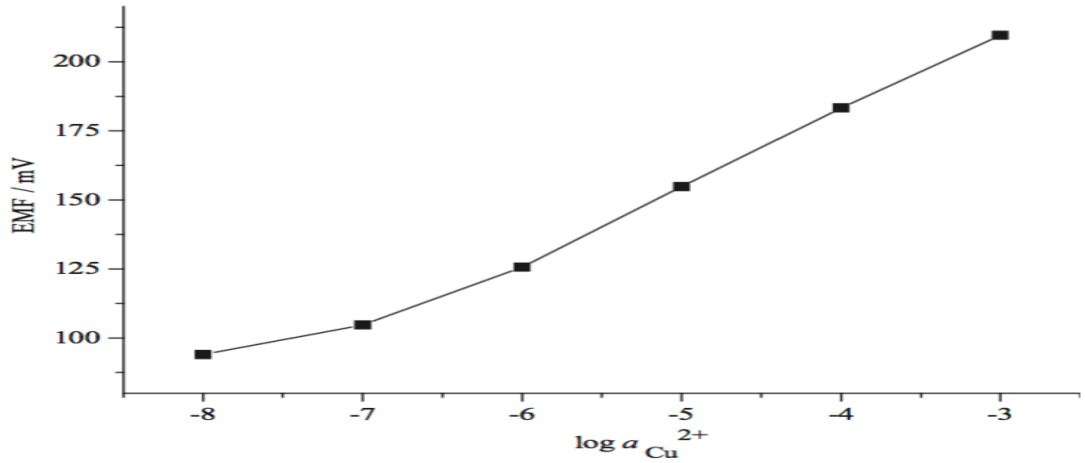
düşüş görülmüştür.



Şekil 2.1 Yüzeydeki impedans ölçümleri

(a) Membran kokteyli ve LCPT kaplıyken (b) Sadece membran kokteyli kaplıyken

Şekil 2.2’de LCPT kaplı GC elektrotun derişime karşı potansiyel ölçümlerinin yer aldığı grafik görülmektedir. $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L ile $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L aralığında $26,75 \pm 0,75$ mV Nerstian eğimi görülmüştür ($R^2 = 0,998$). Cevap verme süresi 30 s’den azdır.

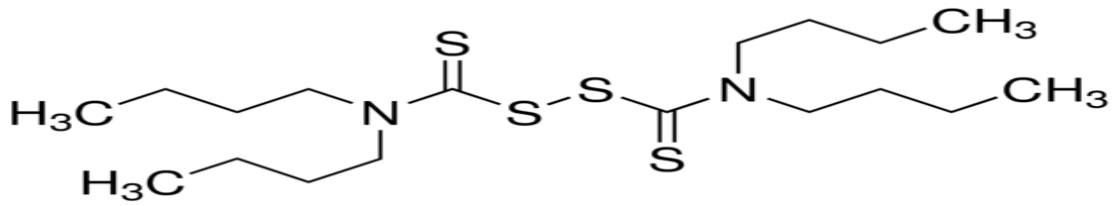


Şekil 2.2 Cu^{2+} -ISE(yüzeyi LCPT kaplı)’ un kalibrasyon grafiği

Bu çalışmada pH çalışma aralığı ile ilgili bir bilgi verilmemiştir. Sonuç olarak ise thieno [3,2-b] thiophene (LCPT) bir konjuge polimer olarak iyon elektrot aktarımı iyi bir

iletken polimer olduğu görölmüş ve bu polimer Cu^{2+} iyonlarına duyarlı bir membran ile GC elektrot yüzeyine uygulandığında $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L ile $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L aralığında $26,75 \pm 0,75$ mV Nerstian eğimi verdiği görölmüştür.

Kojima vd (1994) yaptığı bir çalışmada tetra-n-butyl thiuram disulfide(TBTDS)'i iyonofor olarak kullanarak Zn^{2+} iyonlarına duyarlı bir ISE geliştirmişlerdir. Zn^{2+} iyonlarına duyarlı elektrot için kullanılan iyonoforun yapısı şekil 2.3'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Tetra-n-butyl thiuram disulfide (TBTDS)

Bazı ligandlardaki kükürt atomlarıyla geçiş metallerinden bazıları kompleks oluşturabildiğinden yola çıkılarak ve TBTDS'nin Zn^{2+} iyonlarına duyarlı bir iyonofor olabileceği ihtimali üzerine gidilerek uygun bir membran bileşiminde Zn^{2+} iyonlarına duyarlı bir elektrot geliştirilmiştir. Yapıdaki kükürt atomlarının çinkoya karşı seçicilik göstereceği tahmin edilmiş ve çinkonun yapıda hapsedilerek Zn^{2+} iyonlarına duyarlı olması beklenmiştir.

PVC membran kokteyli için 20 mg TBTDS, 200 mg NPOE, 3 mg Potassium tetrakis(p-chlorophenyl) borate (KTCBP) ve 150 mg PVC kullanılmıştır. Bu karışımın 5 ml THF içinde çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan bu membran kokteyli 24 saat boyunca bekletilmiş ve daha sonra elektrot yüzeyine uygulanmıştır. Referans elektrot olarak Ag-AgCl çift temaslı elektrotu kullanılmıştır. 10^{-1} ve 10^{-7} konsantrasyon aralığında pH 10 tamponu ile çalışılmıştır. pH 10 için $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu kullanılmış ve ISE 10^{-1} - 10^{-6} aralığında $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 28,0 mV Nerstian eğimi göstermiştir. Alt tayin sınırı ise, $4,2 \times 10^{-7}$ olarak bulunmuştur.

Nery vd. (2015) yılında yaptığı bir çalışmada, kağıt tabanlı potansiyometrik bir çalışma yaparak elektronik bir dille bira ve şarap numunelerinin analizini yapmıştır. Çalışmada elektronik dil sistemlerinin son yıllarda sık sık alkollerin sınıflandırmasında kullanılmakta olduğunu, ürünün sahte olup olmadığının belirlenmesinin yanı sıra örneklerin tat faktörlerine ve elde edildikleri coğrafi bölgenin özelliklerine göre kolayca sınıflandırılabilirdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca bira ve şarap sanayinin gitgide artan bir öneme sahip olduğunu belirtmiş ve tüm bunlardan yola çıkarak bira ve şarap numunelerini elektronik bir dil kullanarak analiz etmişlerdir.

Çalışmada referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Sensör olarak bira ve şarabın bileşiminde bulunan kimyasallara dayalı bir İSE sistemi geliştirilmiştir. Bira numunelerinde en iyi ayrımı yapabilmek için 3 tane katyon (Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+) seçici(KS) ve 1 tanede anyon seçici(AS) sensör kullanılmıştır. Şarap numunelerinin analizi içinse anyona duyarlı sensör ve 4 tanede katyona ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, K^+/Na^+) duyarlı sensör ile şarap numunelerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Her bir sensör için gerekli olan kimyasallar ve miktarları çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

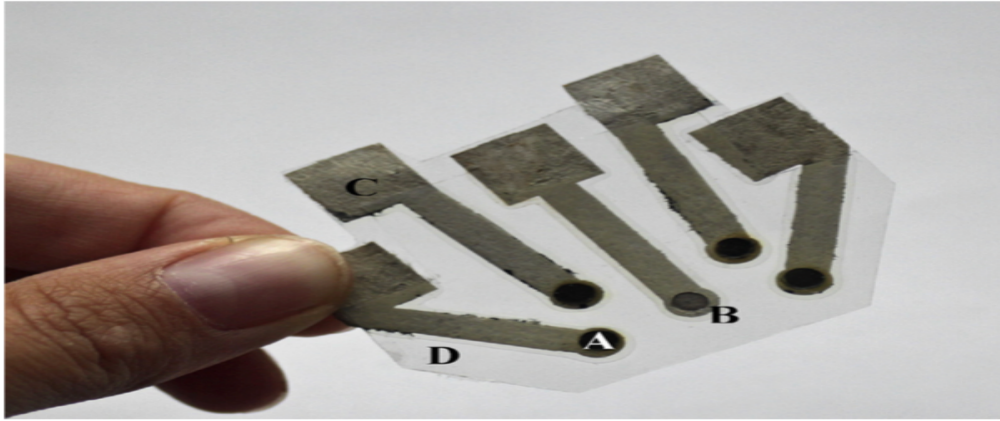
Çizelge 2.1 İyon seçici membran bileşimleri

Elektrot	Plastikleştirici [mg]		İletkenlik artırıcı [mg]		Polimer [mg]	İyonofor [mg]
Na^+	o-NPOE	66,0	KTPCIPB	0,15	PVC 32,85	Ionophore X 1,00
Ca^{2+}	DOS	64,8	KTPCIPB	0,85	PVC 33,00	ETH129 2,15
NH_4^+	BBPA	64,7	KTPCIPB	1,00	PVC 32,30	Nonactin 2,00
AS	o-NPOE	64,3	TDMAC	3,50	PVC 32,20	-
KS	DOS	66,0	KTFPB	1,00	PVC 33,00	-
Na^+/K^+	o-NPOE	62,0	KTFPB	2,05	PVC 30,70	Valinomycin 0,20; Ionophore X 5,15
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	o-NPOE	63,8	KTFPB	0,60	PVC 30,40	ETH 129 1,30; ETH 1117 1,00

NH_4Cl 0,01 mmol L^{-1} , CaCl_2 0,01 mmol L^{-1} , KH_2PO_4 0,05 mmol L^{-1} , KCl 0,02 mmol L^{-1} bira analizlerinde kullanılmıştır. NaNO_3 0,01 mmol L^{-1} , KNO_3 0,01 mmol L^{-1} , CaCl_2 0,01 mmol L^{-1} , MgCl_2 0,01 mmol L^{-1} , NaCl 0,01 mmol L^{-1} şarap içeren numuneler için kullanılmışlardır.

Ölçümleri alabilmek için Wattman kağıdından belli bir kısım kesilmiş ve şekil 2.4'teki gibi bölümlere ayrılmıştır. Gerekli işlemler yapıldıktan ve deney düzeneği hazırlandıktan sonra bir multimetre cihazı ile ölçümler alınmıştır. Multipleksör cihazından gelen veriler VISUAL BASIC 4.0 programına kaydedilmiştir. Katyonlar için katyonlara uygun nitrat tuzları seçilirken, anyonlar için ise, anyonlara uygun sodyum tuzları seçilmiştir.

Bu çalışma için 33 farklı bira ve 11 farklı çeşit şarap kullanılmıştır. Ölçümler şu şekilde gerçekleştirilmiştir. Elektronik dil üzerinde 2 tane boş katman vardır. Diğer katmanlar yukarıda da anlatıldığı gibi doludur. Bu katmanlara kullanılmak istenen membranlar eklenmiştir ve şekil 2.5'te görüldüğü gibi ölçümler alınmıştır. Ölçümlerden sonra sistem distile saf su ile yıkanmış ve yeni membranlar ile kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Yüzeye kaplanan yeni membranlar 1 gün şartlandırma çözeltisinde bekletildikten sonra yeni ölçümler alınmıştır. Sensörlerin duyarlılığı Çizelge 2.2 de görülmektedir. A ile gösterilen kısımlara (diğer 2 yüzey) membranlar uygulanmıştır. B ile gösterilen kısma ise, referans elektrot tutturulmuştur. C ile gösterilen kısım kullanılarak elektriksel iletkenlik ölçülmüştür. D ile gösterilen kısma çalışma elektrotu tutturularak ölçümler alınmıştır.

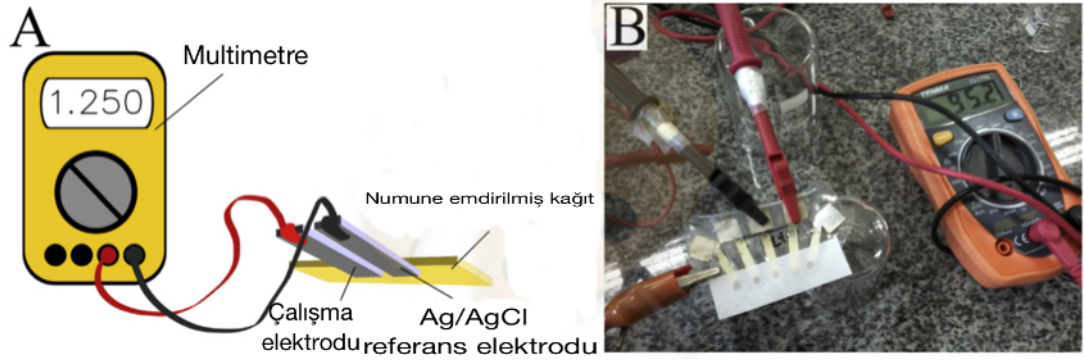


Şekil 2.4 Entegre elektronik dil;

A. Çalışma elektrotu B. Ag/AgCl referans elektrotu C. Elektrik kontağı D. Katmanlı yapı(folyo)

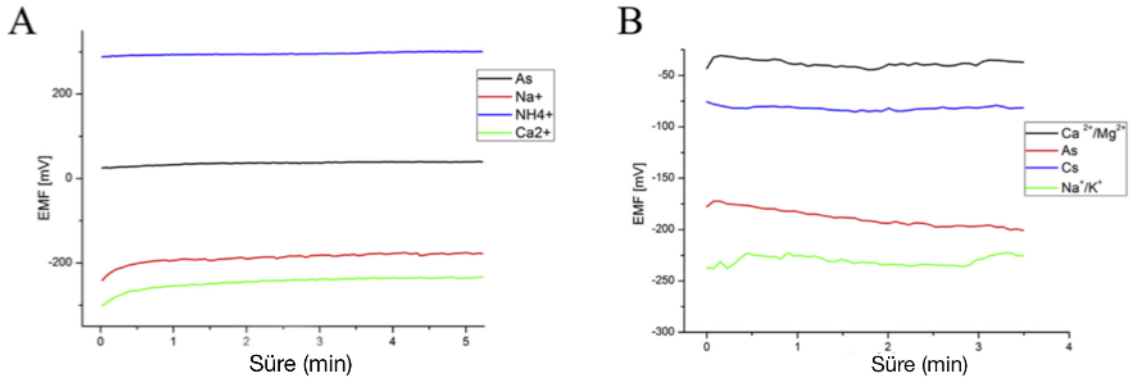
Çizelge 2.2 Kullanılan sensörlerin çalışma aralıkları ve eğimleri

İyon	Aralık [mol L ⁻¹]	Eğim [mV]
Bira numunelerinin analizi için sensör matrisi		
Na ⁺	$4,0 \times 10^{-5} - 2,3 \times 10^{-2}$	57,7
Ca ²⁺	$2,0 \times 10^{-6} - 4,0 \times 10^{-3}$	23,8
NH ₄ ⁺	$1,2 \times 10^{-5} - 1,3 \times 10^{-3}$	54,9
AS	$4,0 \times 10^{-5} - 2,3 \times 10^{-2}$	-50,2
Şarap numunelerinin analizi için sensör matrisi		
AS	$1,3 \times 10^{-4} - 2,3 \times 10^{-2}$	-47,9
CS	$1,2 \times 10^{-5} - 2,3 \times 10^{-2}$	46,1
Na ⁺	$4,0 \times 10^{-5} - 2,3 \times 10^{-2}$	56,5
K ⁺	$1,2 \times 10^{-5} - 1,3 \times 10^{-2}$	49,9
Ca ²⁺	$1,2 \times 10^{-5} - 1,3 \times 10^{-2}$	22,9



Şekil 2.5 A. Şematik gösterim B. Görsel

şekil 2.6’da bira ve şarap numunelerine içerisinde daldırılmış olan sensörlerden elde edilen EMF [mV] değerleri görülmektedir.



Şekil 2.6 Ölçümlerden elde edilen ham veriler

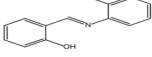
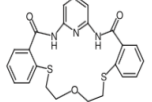
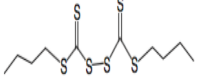
A. Bira örneklerinde B. Şarap örneklerinden

Yapılan bu ölçümlerin ardından sonuçlar kemometrik yöntemlerle analiz edilmiş ve kullanılan sistem ile gerçek sonuçlar arasında anlamlı bir fark olup olmadığına bakılmıştır. Bu işlem kemometrik yaklaşımla yapılmıştır. Temel bileşen regresyonu (PCR) ve kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) ile bilinmeyen numuneler içerisindeki alkol oranları % 5'ten az bulunmuştur.

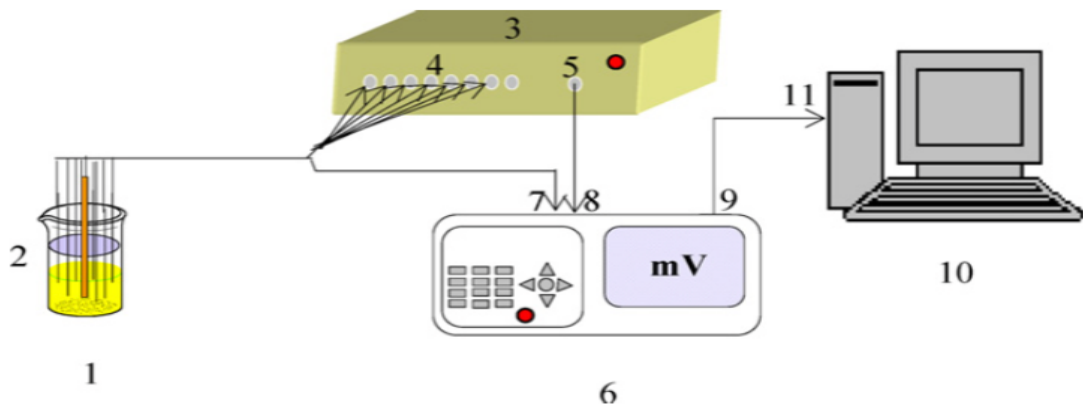
Shimardi- Dezaki vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada, bir potansiyometrik sensör dizisi kullanarak bakır, gümüş ve kadmiyum bulunan numune içindeki iyonların birlikte tayinini gerçekleştirmiştir. Bu işlem için 7'li elektrot sistemi kullanmıştır. Potansiyometre ve 7'li elektrot sistemi kullanılarak ölçülen potansiyeller bilgisayara kaydedilmiştir. Yapay sinir ağları yöntemi kullanılarak su numunesi içindeki Cd²⁺, Cu²⁺ ve Ag⁺ iyonlarının konsantrasyonları değerlendirilmiştir. Gümüş, kadmiyum ve bakır iyonlarının suyun kalitesini en çok etkileyen iyonlar olduğu belirtilmiştir.

Elektrotlar çizelge 2.3'te gösterildiği gibi hazırlanmıştır. Bu işlemler için çift temaslı Ag/AgCl/ 3 M KCl referans elektrotu, 7'li iyon seçici elektrot, Metrohm markalı (Metrohm 780 pH/ potansiyometre) pH ve potansiyel ölçen çok kanallı bir analizör ve verileri yapay sinir ağları yöntemi ile değerlendirebilmek için Visual Basic 6.0 programı kullanılmıştır. Kullanılan sistem şekil 2.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 İyon seçici membran bileşimleri

Elektrot	İyonofor (% Kütlece)	PVC (% Kütlece)	Plastikleştirici (% Kütlece)	İletkenlik Arttırıcı
Cu^{2+} - ISE	3,4 	29,4	58,9 (o-NPOE)	8,3 (NaTFB)
Cd^{2+} - ISE	3,8 	28,1	56,1 (o-NPOE)	12 (OA)
Ag^{+} - ISE	7,0 	32,6	67,4 (o-NPOE)	1,3 (KTpCIPB)

Membranlar hazırlandıktan sonra 2 saat kurumaya bırakılır ve daha sonra elektrot yüzeyine kaplanır. Hazırlanan 7'li elektrot sistem yukarıda belirtilen katyonların tuzlarının bulunduğu 10^{-2} M'lık çözelti içerisinde şartlanmaya bırakılmıştır. $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-2}$ konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Ölçümler tamamlandıktan sonra elde edilen çok sayıda veri Visual Basic 6.0 programıyla yapay sinir ağları yöntemine göre değerlendirilmiştir. Elektrotların 4-7 s içerisinde cevap verdiği görülmüştür.



Şekil 2.7 (1) Numune, (2) 7'li elektrot sistemi, (3) Çok kanallı analizör, (4) Kanallar, (5) Kumanda, (6) pH metre, (7) Referans elektrotun pH metreye bağlanma noktası, (8) pH metreye elektrot girişi, (9) pH metre RS232 port, (10) Bilgisayar, (11) Seri port

İçeriği bilinen numune kullanılarak bir seri ölçüm elde edilmiş ve elde edilen çok sayıda veri yapay sinir ağları yöntemiyle değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda bilinen ve bulunan değerler arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmüş ve değerler %100'e yakın doğru çıkmıştır. Sonuçlar çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 7'li elektrot sistemi kullanılarak Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ag^{+} 'nın su numunesindeki iyon konsantrasyonları tahmini.

Örnek No	Bilinen konsantrasyon (mol dm^{-3})			Bulunan konsantrasyon (mol dm^{-3})		
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ag^{+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ag^{+}
1	$1,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
2	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$
3	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$
4	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-3}$
5	$7,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-4}$
6	$3,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-2}$
7	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
8	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
9	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-3}$
10	$3,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-3}$

Ciosek vd. (2004) yaptığı bir çalışmada 5 farklı portakal suyu numunesinin analizini gerçekleştirip, fermante edilen madde miktarını PCA ve yapay sinir ağları (YSA) yöntemleriyle sonuçlar değerlendirmiştir. Bu işlemler için 16'lı bir iyon seçici elektrot sistemi (IS 561, Philips) ve 1 adet pH elektrotu (Mettler Toledo Inlab 407) kullanılmıştır. Toplamda 17 sensörlük bir dizi oluşturulmuş ve 16'lı iyon seçici elektrot sisteminde 8 farklı membran kullanılmıştır. 4 sensör örnekler içerisindeki mevcut olan iyonik türlere karşı seçiciyken diğer geliştirilen 4 sensör çapraz seçicilik göstermiştir. Membranlar hazırlanırken uygun iyonofor, iletkenlik artırıcı, % 61 plastikleştirici ve % 31- 33 oranında ise PVC kullanılmıştır. Membran bileşimi oranları çizelge 2.5' te gösterilmiştir. Membran bileşiminde kullanılan kimyasallar Fluca'dan temin edilmiştir

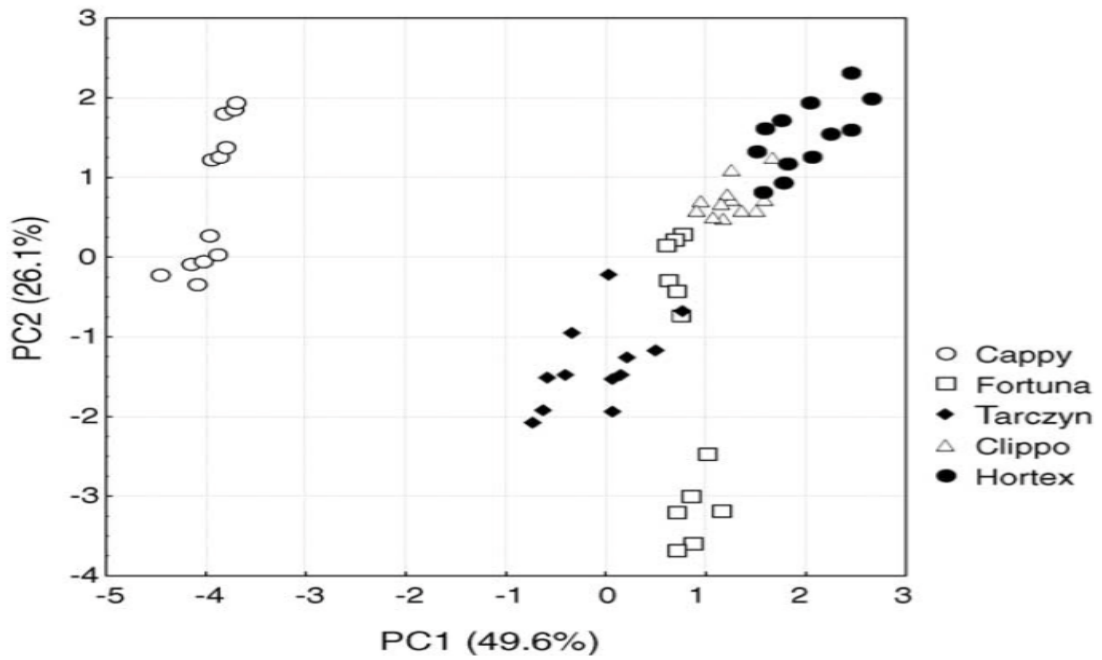
Çizelge 2.5 İyon seçici elektrot membran bileşimleri

Elektrot No	Elektrot tipi	Plastikleştirici	İletkenlik arttırıcı	İyonofor
1, 2	Ca ²⁺	o-NPOE	KTFPB	%2 ETH 1001
3, 4	NH ₄ ⁺	BPPA	KTPCIPB	%2 nonactine
5, 6	Na ⁺ /K ⁺	o-NPOE	-	%5,15 ionophore X %0,2 valinomycin
7, 8	Cl ⁻	o-NPOE	-	%1 TPPCIMn
9, 10	HCO ₃ ⁻	o-NPOE	TDMAC	%1 ETH 6010
11, 12	KS	DOS	KTPFPB	-
13, 14	F ⁻ / H ₂ PO ₄ ⁻	o-NPOE	TDAB	%1,5 ionophore H ₂ PO ₄ ⁻ %0,05 ionophore F ⁻
15, 16	AS	o-NPOE	TDMAC	-

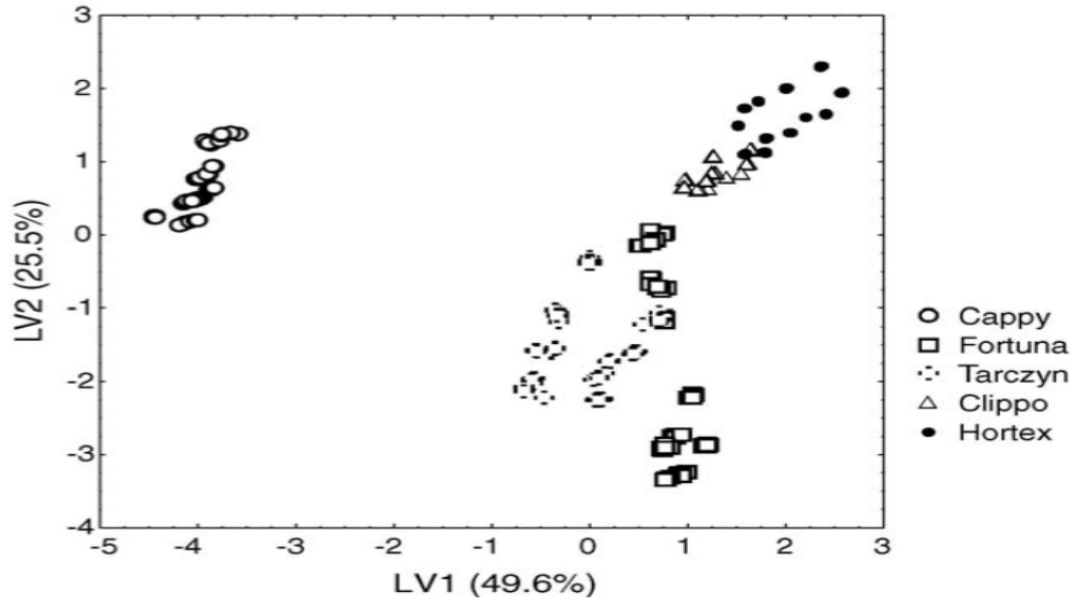
Bütün ölçümler 20°C ta yapılmıştır. Potansiyel ölçümleri için multipleksör cihazı (EMF 16, Lawson Labs Inc.) kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. Polonyada satılan 5 farklı tür meyve suyu; Cappy, Fortuna, Tarczyn, Clippo, Hortex markaları analiz edilmiştir. Farklı üretim günlerinde birbirinden farklı lot numaralarına sahip olan örnekler kullanılmıştır. Test seti için farklı lot numarasıyla üretilen numune kullanılırken, kalibrasyon seti için iki farklı lot numunesinden gelen numuneler kullanılmıştır. Her bir marka ve her bir lot için 6'lı numune seti hazırlanmış ve ölçüm alınmıştır.

Her bir elektrot için 5 s'de bir değerler alınmış ve toplam 15 dakika boyunca ölçümler devam etmiştir. Her bir sensör için kalibrasyon seti için 2 (farklı lot numarası) x 5 (marka) x 6 (numune) x 10 (ölçüm) = 600 ve test seti için 1 (lot numarası) x 5 (marka) x 6 (numune) x 10 (ölçüm) = 300 tane sonuç anlamına geldiği belirtilmiştir. Kalibrasyon seti içeriği bilinen iki farklı lot numarasına sahip ürünlerden hazırlanmış ve kalibrasyon işlemi bunların ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Test seti ise, üç farklı lot numarasına sahip ürünlerden hazırlanmıştır.

Elde edilen bu veriler Matlab programı kullanılarak PCA ve PLS tekniklerine göre değerlendirildiğinde şekil 2.8-2.9'daki gibi grafikler elde edilmiştir. PCA ve PLS yöntemiyle elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve anlamsız olanlar atılmıştır. İki veya üç boyutlu uzayda önemli verilen görselleştirilmesi sağlanmıştır. Çeşitli üreticilerden gelen portakal suyu örnekleri PLS ve PCA teknikleriyle kümelanmış ve sonuçlar bunlara göre yorumlanmıştır. PLS yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre konsantrasyonu bilinen numunenin geri kazanım değeri % 100 bulunurken, konsantrasyonu bilinmeyen numunenin geri kazanım değeri (validasyon) ise % 93'e yakın bulunmuştur. PCA ve YSA tekniği uygulanarak konsantrasyonu bilinen numunenin geri kazanım değeri % 100 bulunurken, konsantrasyonu bilinmeyen numunenin derişimi % 92 bulunmuştur. Validasyon yani doğrulama işlemi yapılarak bu yöntemin doğruluğu ispatlanmıştır.



Şekil 2.8 PCA tekniğiyle sonuçlar değerlendirildiğinde meyve suyu markalarının dağılımı



Şekil 2.9 PLS tekniğiyle sonuçlar değerlendirildiğinde meyve suyu markalarının dağılımı

Di Natale vd. (1996) yaptıkları bir çalışmada, seçici olmayan kalgojenit (chalcogenide) cam sensörleri kullanarak sıvılarda bulunan anyonlar ve ağır metal katyonlarını çoklu bileşen analizleri yaparak tayin etmiştir. Böylelikle iyon seçici elektrotlarda kullanılmaya yönelik olan çoklu sensör sistemine girişin ilk adımı atılmıştır. Bu çalışmada toplamda 20 adet sensör kullanılmıştır. Çok bileşenli analizde bakır içerikli cam elektrot kullanılmıştır. Yapılan çalışmada 7 farklı iyonik türün analizi gerçekleştirilmiştir. Bu iyonik türler Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , F^- ve SO_4^{2-} dir.

Elde edilen verilere çoklu bileşen analizleri uygulanmıştır. Çoklu lineer regresyon, kısmi en küçük kareler ve yapay sinir ağları kullanılmıştır. Yapay sinir ağları kullanılarak elde edilen sonuçlar en iyi sonucu vermiştir.

7'li sensör sisteminde sülfat ve çinko iyonlarına karşı özel bir iyonofor kullanılmamış, bu türlerin tayini için çapraz seçicilik etkisi kullanılmıştır. En yüksek hata Zn^{2+} iyonunda çıkmıştır (yaklaşık % 10).

Rudniskaya vd. (2001) yaptıkları bir çalışmada, yeraltı suyu örneklerindeki kirleticilerin belirlenmesi için çoklu elektrot sistemi kullanmıştır. Çoklu elektrot sistemi 13 PVC membran sensöründen ve 12 katı hal sensöründen oluşturulmuş ve sonuçlar yapay sinir ağları yöntemiyle değerlendirilmiştir. Yeraltı suyundan alınan örneklerde çeşitli katyonların ve anorganik anyonların verileri elde edilmiştir. Sadece PVC membran kullanılarak, sadece katı hal sensör dizini kullanılarak ve tüm sensör dizini kullanılarak elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve değerlendirme sonucunda Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} anyonları ve katyonlarının verileri elde edilmiştir. PVC ve katı-hal sensör dizini beraber kullanıldığında en iyi sonuçların elde edildiği görülmüştür. Yapay sinir ağları yöntemiyle elde edilen % hata sonuçları çizelge 2.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6 Yapay sinir ağları yöntemine göre 25'li sensör dizininde elde edilen % bağlı hata

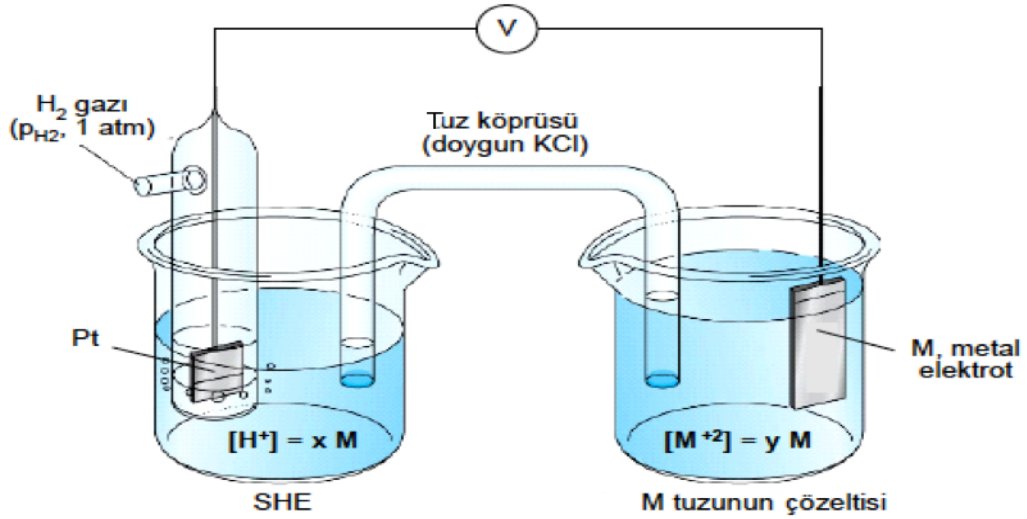
İyonik tür	% Hata
Cu^{2+}	% 0,7
Zn^{2+}	% 0,7
Fe^{3+}	% 1,1
Ca^{2+}	% 3,6
Mg^{2+}	% 5,7
SO_4^{2-}	% 4,5
Na^+	% 4,5
Cl^-	% 4,7

Not: Mn^{2+} için en düşük hata yapay sinir ağları yöntemiyle sadece PVC sensör sistemi kullanıldığında bulunmuştur. Mn^{2+} için en düşük hata % 2,6'dır.

2.2 Potansiyometri

Hemen hemen hiç akım geçmeyen, bir referans elektrot ile uygun bir indikatör elektrottan oluşan elektrokimyasal hücrede yapılan potansiyel ölçümüne dayanan

elektro analitik yöntemle potansiyometri denir. Referans elektrot; analit çözeltisinin bileşiminden etkilenmeyen, sabit bir elektrot sistemine sahip bir yarı hücre iken, indikatör elektrot tayini yapılacak türe duyarlı olan ve tekrarlanabilir cevap veren elektrottur (Keskin 2014). Şekil 2.10’da potansiyometrik bir sistem görülmektedir.



Şekil 2.10 Basit bir elektrokimyasal hücre

20. yy ortalarına kadar potansiyometreden sadece titrimetrik analizlerde dönüm noktası belirlenirken, bu yöntem ile son yıllarda belli bir türe duyarlı iyon veya moleküle karşı seçicilik gösteren bir elektrotun potansiyelinin ölçülmesiyle o türe ait konsantrasyon ve aktivite tayini yapılmaktadır (Evans 1991).

Bir iyon seçici elektrotta iyonlar veya iyonun yüklü kompleksleri membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözelti vasıtasıyla taşınırlar. Böylelikle bir elektrostatik potansiyel (EMF) oluşur. EMF değeri referans elektrot yarı hücresi, indikatör elektrot yarı hücresi ve sıvı temas potansiyelinin birleşimi ile ölçülür.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{indikatör elektrot (İSE)}} + E_{\text{Referans Elektrot}} + E_{\text{Sıvı Temas Potansiyeli}} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte referans elektrot potansiyeli sabittir. Aynı şekilde iyi bir şekilde tasarlanmış ölçüm sistemlerinde sıvı temas potansiyeli genelde sıfıra yakın çıkar ve sıfır kabul edilir. Bu durumda indikatör elektrotun potansiyeli doğrudan hücre potansiyeli ile

ilişkilidir. Derişim ile elektrot potansiyeli arasındaki doğrusal ilişki tersinir yarı reaksiyon (Eşitlik 2.2) ele alındığında genel olarak Nerst eşitliğiyle (Eşitlik 2.3) ifade edilir.



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E° = Standart elektrot potansiyeli

R= Gaz sabiti (8,314 J x mol⁻¹ x K⁻¹)

T= Sıcaklık (0° C için 273.15 K)

F= Faraday sabiti (96486 J x V⁻¹)

[A], [B], [C], [D] = İyon aktiviteleri

a,b,c ve d = Yarı reaksiyonda yer alan türlerin ayrı ayrı mol sayısı

n= Alınıp verilen elektrot sayısı

a_i iyon aktivitesi ise, iyon aktivitesi a₁ ‘den a₂ ‘ye değiştiği zaman potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur (Eşitlik 2.4).

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2.4)$$

Bu eşitliğe göre, çözeltide iyon aktivitesi artması durumunda elektrot cevabı logaritmik olarak değişir (Eşitlik 2.5).

$$E = E^0 \pm \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.5)$$

Ölçümler 25° C’ta yani 298.15 K’de alınırsa, sabit sayılar yazıldığında Nerst eşitliği eşitlik 2.6’ daki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.6)$$

İyon seçici elektrot kullanılarak oluşturulan bir ölçüm hücresi şematik olarak şu şekilde gösterilir.

İç referans elektrot / İç referans çözelti / İyon seçici membran / Test çözeltisi // Dış referans elektrot

2.3 Referans Elektrotlar

İdeal bir referans elektrot Nerst eşitliğine uymalıdır, tersinir olmalıdır ve zamanla potansiyeli değişmemelidir. Çizelge 2.7’de en çok kullanılan referans elektrotlar gösterilmektedir (Skoog 1997).

Çizelge 2.7 Yaygın olarak kullanılan referans elektrot türleri

Hücrenin Şematik Gösterimi	Hücre reaksiyonu
KCl (doygun), AgCl (doygun) Ag	$\text{AgCl (k)} + e^- \leftrightarrow \text{Ag (k)} + \text{Cl}^-$
KCl (doygun) Hg ₂ Cl ₂ (doygun) Hg	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (k)} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg (k)} + 2\text{Cl}^-$
K ₂ SO ₄ (doygun) Hg ₂ SO ₄ Hg	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (k)} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg (s)} + 2\text{SO}_4^{2-}$

2.4 İyon-seçici Elektrotlar

Analit ortamındaki çeşitli iyonlara karşı duyarlı ve seçici davranan elektrotlara iyon seçici elektrot adı verilir. İyon seçici elektrotlarda membranın özellikleri membranın bileşimine bağlı olmakla beraber aynı zamanda çeşitli iyonları geçirme hızına da bağlıdır. Bir iyon seçici elektrot, membranın seçici olarak davrandığı türe duyarlı bir

çözelti içerisine daldırıldığında, iyonlar yani membrana duyarlı olan tür yüksek derişimden düşük derişime geçmek için membrana doğru hareket eder (Ma ve Hassan 1982). Böylelikle sınır potansiyeli olarak bilinen bir potansiyel ortaya çıkar ve membran yüzeyinde elektriksel çift tabaka oluşur.

2.4.1 İyon-Seçici elektrot tipleri

Analit ortamındaki bir türe duyarlı olarak davranan iyon seçici elektrotların membranları membranı oluşturan maddelerin fiziksel durumuna göre iyon seçici (anyon veya katyon) veya molekül seçici olarak sınıflandırılırlar.

İyonlara duyarlı olan elektrotlar iyon seçici elektrotlar olarak adlandırılırken, CO₂, H₂, glikoz gibi bazı moleküllerin tayininde kullanılan elektrotlara ise molekül seçici elektrotlar adı verilmektedir. Çizelge 2.8’de iyon ve molekül seçici elektrotların sınıflandırılması görülmektedir.

Çizelge 2.8 İyon ve molekül seçici elektrotların sınıflandırılması

İyon Seçici Elektrotlar	Molekül Seçici Elektrotlar
Katı Membran Elektrotlar	Gaz (duyarlı) Membran Elektrotlar
- Tek Kristalli Membran Elektrotlar	Enzim- Substrat Elektrotlar
- Poli kristal Membran Elektrotlar	
Heterojen Katı Membran Elektrotlar	
Sıvı Membran Elektrotlar	
Cam Membran Elektrotlar	

Katı membran elektrotlar homojen ve heterojen olmak üzere iki tiptir ve kristalin olarak adlandırılır.. Heterojen kristal membran elektrotlar katı maddelerin PVC, parafin gibi inert bir madde içerisinde dağılması ile oluşmaktadır. Homojen kristal membranlar ise iyonik bir bileşikten hazırlanan membranlardır ve disk şeklinde kesilerek kullanılırlar. Tek kristalden oluşan membranlara örnek olarak F⁻ için LaF₃, poli kristalden oluşan

membranlara örnek ise S^{2-} ve Ag^+ için Ag_2S 'dir. Kristal olmayan membranlardan oluşan elektrotlar ise cam membran elektrotlara örnek (Na^+ ve H^+ için silikat) ve sıvı membran (K^+ için iyonoforlar) elektrotlardır (Bakker vd.1997).

2.4.2 İyon seçici elektrotların performansını etkileyen faktörler

2.4.2.1 Doğrusal çalışma aralığı

Bir elektrokimyasal hücrede, elektrotların potansiyel değişimlerine karşı çizilen analit çözeltisinin eksi logaritmasına karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğrinin doğrusal kısmına IUPAC tarafından doğrusal çalışma aralığı adı verilir. Doğrusal çalışma aralığı ne kadar geniş konsantrasyon aralığında olursa elektrotun kullanım alanı o kadar genişler ve iyonların düşük derişimlerde ölçümü mümkün olur. Bu parametre elektrotun kalitesi açısından oldukça önemlidir.

2.4.2.2 Gözlenebilme sınırı

Düşük derişimlerde hücre potansiyelinin ortalama potansiyel değerinden saptığı şartlar altındaki derişimdir (Anonymous 1994). Elde edilen eğrinin doğrusal bölgelerinin ekstrapolasyonunun alınması ile elde edilen kesişme noktasından ilgili türe ait gözlenebilme sınırı bulunabilmektedir. Çoğu İSE sistemlerinde alt tayin limiti yaklaşık olarak 1×10^{-5} civarındadır. Bazı çalışmalarda ise 1×10^{-7} civarına düştüğü görülmüştür.

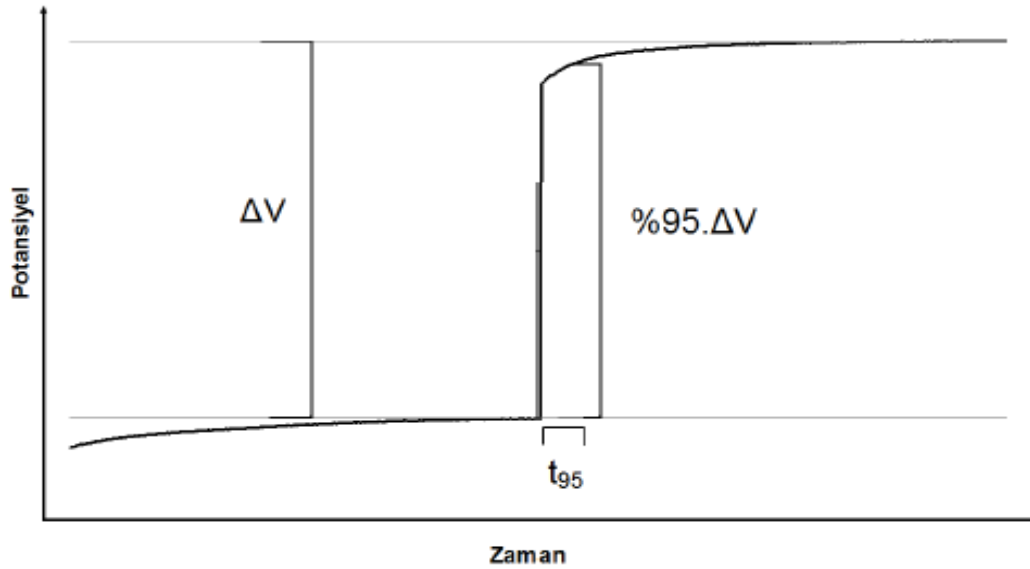
2.4.2.3 Cevap süresi

İyon seçici elektrot ile referans elektrotun analit içeren bir çözeltiye daldırıldıktan sonra potansiyel değerinin kararlı bir değere ulaşana kadar geçen süre IUPAC tarafından cevap süresi olarak tanımlanmaktadır. IUPAC tarafından belirtilen bir hesaplama yöntemine göre cevap süresi, potansiyel değişiminin % 95'e ulaşması için geçen süre olarak ifade edilmektedir ve t_{95} şeklinde simgelenir. Ancak bazı spesifik durumlarda beklenen değer % 63'üne veya % 90'ına ulaşılması, kararlı bir değere ulaşıldığı

anlamına gelebilir ve sırasıyla belirtilen değerler t_{63} ve t_{90} olarak gösterilir. Şekil 2.11’de IUPAC’ a göre cevap süresi gösterilmektedir. Bir iyon-seçici elektrotun analit içerisindeki herhangi bir karşı spesifik olarak gösterdiği cevap süresi, elektrotun performans özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametredir (Ganjali vd. 2010).

Girişim yapan türler cevap zamanını etkiler. Elektrotların cevap sürelerini kısaltmak için;

- Hızlı karıştırma,
- Membran yüzeyinde var olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması,
- Potansiyel ölçümlerinin düşük derişimli çözeltilerden yüksek derişimli çözeltilere doğru yapılması gerekmektedir.



Şekil 2.11 IUPAC tarafından belirtilen cevap zamanı (t_{95})

2.4.2.4 Duyarlılık

Çeşitli derişimlerdeki potansiyel ölçümlerine karşı çizilen kalibrasyon eğrisinden elde edilen eğim ile elektrotun o türe ait duyarlılığı belirlenir. Potansiyometrik olarak cevap verdiği doğrulanan elektrotlar, Nernst eşitliğine göre cevap verirler. Tek yüklü iyonlar için her 10 katlık konsantrasyon değışikliği sonucunda 59 mV’luk bir EMK değışmesi

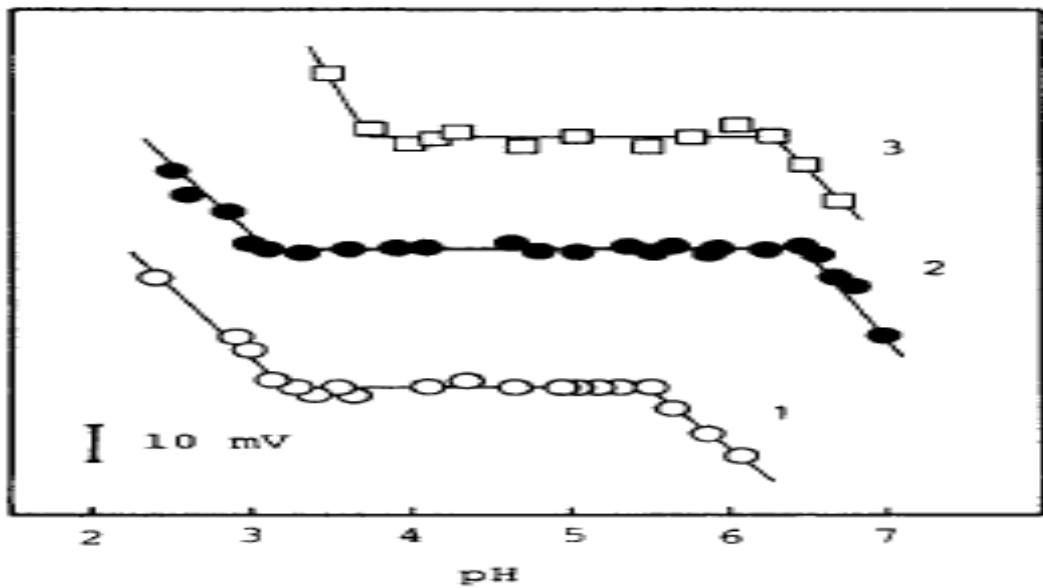
gözlemlenmesi gerekirken, iki yüklü iyonlar için bu değer 59/2 olmalıdır (Amemiya vd. 1998).

2.4.2.5 Kullanım ömrü

İSE’larda potansiyometrik davranışın uzun süre süre aynı kalması arzu edilir. Ancak elektrotun kullanım ömürleri, membranın yapısına, kullanım sıklığına ve şartlarına ve saklama koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Elektrot ömrü ilk kullanımdaki eğimin % 70’ine indiği süre olarak kabul edilir. PVC membran elektrotlarda elektrotun ömrü genellikle birkaç gün sonra membranın içerisine çözeltinin sızması ile son bulmaktadır.

2.4.2.6 Uygun pH

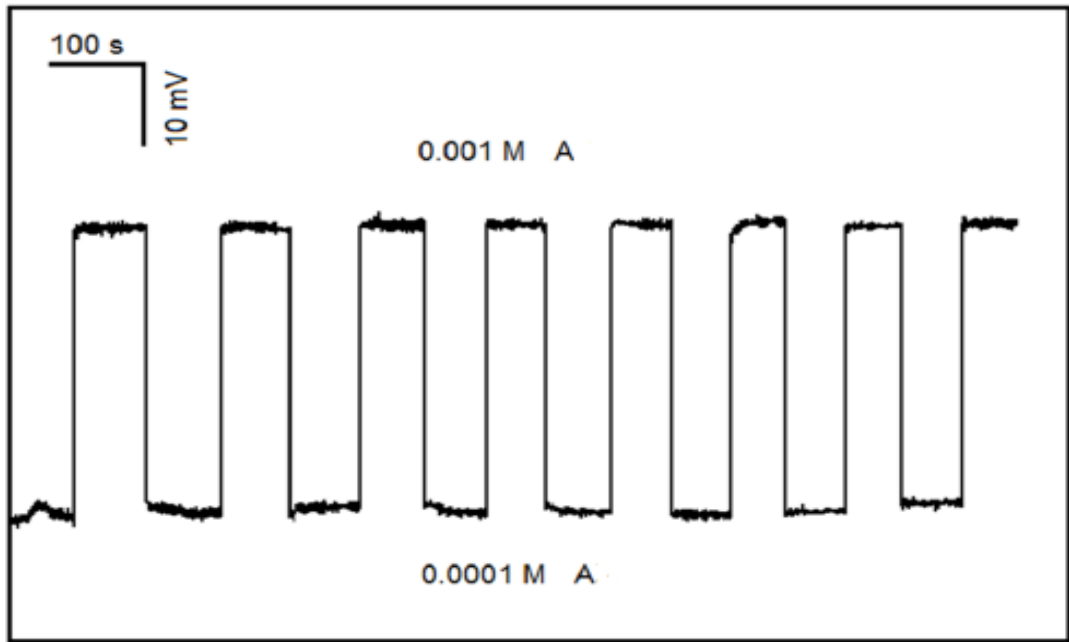
Elektrotlar için uygun pH seçilirken elektrotun seçici olduğu türün belli derişimini ihtiva eden tampon çözeltiler kullanılır. Tampon çözeltilerin pH’ları genelde 2-12 arasındadır. Her pH değerinde potansiyel değerleri okunur ve potansiyel değerinin önemli ölçüde değişmediği pH aralığı uygun çalışma aralığı olarak seçilir. Şekil 2.12’de 3 farklı türe ait temsili çalışma aralıkları görülmektedir (Kamata vd. 1988).



Şekil 2.12 Üç farklı türün pH çalışma aralığının belirlenmesi

2.4.2.7 Tekrarlanabilirlik

İSE elektrotların tekrarlanabilir potansiyel değerleri vermesi elektrotun güvenilirliği açısından önemli bir fonksiyondur. Tekrarlanabilirlik bir seri kalibrasyon çözeltisinde ölçülen seri potansiyel değerlerinin standart sapması olarak tanımlanmaktadır (Buck ve Linder 1994). Şekil 2.13'te bir türe ait ölçülen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği görülmektedir.



Şekil 2.13 Bir türe ait seçici bir elektrotun 0,001 M ve 0,0001 M aralığındaki çözeltilerinde elde edilen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği

2.4.2.8 Seçicilik

İyon seçici elektrotların performansını etkileyen en önemli parametrelerden biride ortamda bulunan diğer türlere karşı elektrotun seçiciliğidir. Bazı durumlarda elektrotun spesifik olarak davrandığı türün dışında ortamda bulunan diğer türlere de cevap verdiği görülmüştür. Bu durum ortamdaki türlerin kimyasal ve fiziksel olarak birbirine benzemelerinden kaynaklanmaktadır. Bu durumda önemli olan aslında bozucu etki yapan iyonların varlığında tayini yapılacak olan türün verdiği potansiyometrik cevaptır.

Elektrot ortamdaki diğer iyonlara karşı seçicilik göstermediği durumda en yüksek seçiciliğe sahiptir. Seçicilik ilk kez Nikolskii- Eisenman eşitliği (Eşitlik 2.7) ile ifade edilmiştir.

$$E = \text{sabit} + \frac{RT}{z_i} F \ln(a_i + \sum (k_{ij}^{pot} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}})) \quad (2.7)$$

a_i = Analit iyonlarının aktiviteleri

a_j = Bozucu iyonlarının aktiviteleri

z_i = Analit iyonlarının yükleri

z_j = Bozucu iyonlarının yükleri

R = Gaz sabiti

T = Mutlak sıcaklık

F = Faraday sabiti

İSE elektrotlarda seçicilik katsayıları üç yöntemle hesaplanmaktadır.

- Ayrı çözelti yöntemi
- Karışık çözelti yöntemi
- Sabit bozucu yöntemi

Nikolskii- Eisenman eşitliğine göre elektrotlar sadece seçici türe karşı değil, ortamda bulunan diğer türlere karşıda Nerst cevabı verir. Seçicilik katsayılarının belirlenmesinde çoğu zaman bu eşitlik kullanılır.

2.5 Kemometri

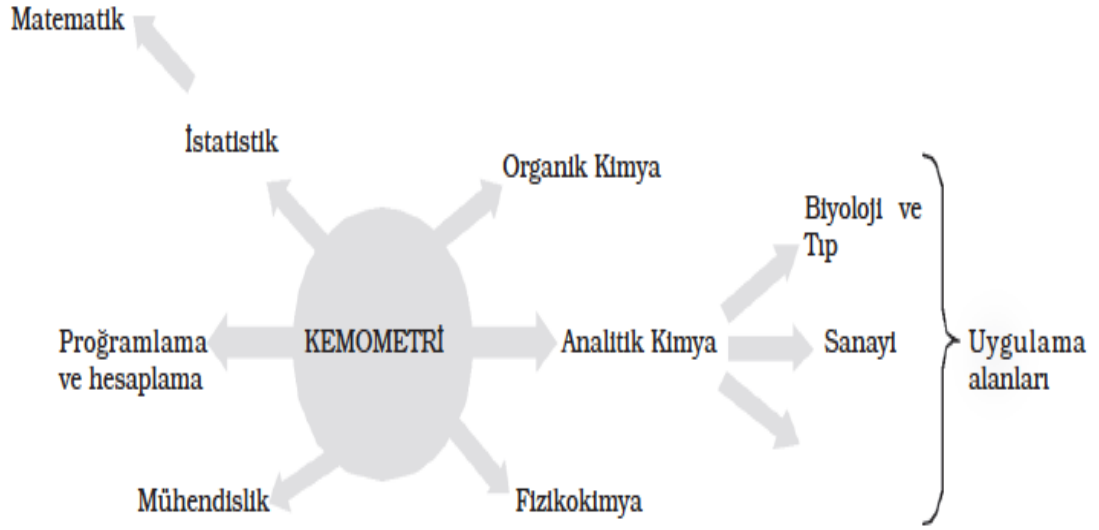
Kemometri, istatistik ve matematik biliminin işbirliği sonucu bilgisayar kullanarak kimyasal verilerin işlenmesini sağlayan bir kimya disiplini. Buna ek olarak

kemometri, kimyasal analizlerde kimyasal veriler içersindeki gerçek bilginin alınması veya saklı bilgilerin ortaya çıkmasını sağlayan güçlü bir araç ve tekniktir. Kemometrinin en yaygın kullanım alanı analitik kimyadır (Dinç 2007).

Kemometri ilk olarak 1972 yılında İsveçli Svante Wold ve Amerikalı Bruce R. Kowalski tarafından öne sürülmüş ve 1974 yılında uluslararası kemometri derneği kurulmuştur. Günümüzde kemometri disiplinin tanımı, konuları ve çözüm getirdiği problemlere yönelik olarak çok sayıda kitap ve derleme makaleler yayınlandığı görülmüştür.

Kemometrik yöntemler kimya ve analitik kimyada kompleks numunelere uygulandığında analizde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlara ulaşmak için çok yönlü çözümler sunmaktadır. Son yıllarda görülmüştür ki gelişmiş analitik cihazlardan elde edilen çok değişkenli ve çok boyutlu verilerin işlenmesi için kemometri analitik kimyacılar için çok yaygın olarak kullanılmıştır.

Kemometri ile ilgili olarak çok sayıda bakış açısı mevcuttur. Bunlar içerisinde en çok kabul görülen davranış, kemometrinin, deneysel tasarım, kalibrasyon ve sinyal analizi gibi uygulamalı istatistiği içeren bir bilim dalı olduğu yönündeki yaklaşımdır (Gemperline 2006). Kemometrik çalışmalarda analitik kimyacıların temel matematik ve istatistik bilgisine sahip olmaları gerekmektedir. Kemometri alanında programlama ve hesaplama çok önemlidir. Yapılması gereken hesaplamalar elle veya hesap makinesiyle yapılamadığından bilgisayar programlarına ihtiyaç vardır. Bu yüzden kemometrik hesaplamalarda genellikle EXCEL, MATLAB, MİNİTAB gibi çok fonksiyonlu programlar kullanılmaktadır (Dinç 2007). Aşağıdaki şekil 2.14'te görüldüğü gibi kemometriyi kullananların uygulamalı matematik ve istatistik bilgisine sahip olmaları gerektiği açıktır (Brereton 2003).



Şekil 2.14 Kemometrinin ilişkili olduğu alt disiplinler

2.6 Deneysel Tasarım

Bir çok deney amacına ulaştırılmadan sonlandırılır. Çünkü, bu deneyler üzerinde yeterince düşünülmemiş ve deneyler tasarlanmamıştır. Bir deney uygun bir şekilde tasarlanamaz ise eksik sonuçlar elde edilecek veya gerekenden daha fazla sayıda ölçüm yapılacak demektir. Hatta bir tür ölçüm çok sayıda alınırken, diğer tür ölçüm yeterli sayıda alınmayabilir. Her iki durumda da verilerden çıkarılacak sonuçların kalitesi düşecek, zaman, madde vb. israf edilecektir (Massart vd. 1997).

Deneysel tasarım terimi genellikle şu aşamaları tanımlar;

- Deney sonuçlarını etkileyebilecek şekilde faktörlerin belirlenmesi,
- Kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini azaltacak şekilde deneyin tasarlanması,
- Mevcut çeşitli faktörlerin etkisini değerlendirmek için istatistiksel analiz yapılması (Miller 2009).

Faktör, bir deneyden elde edilen sonuçları etkileyen herhangi bir deneysel koşula verilen isimdir. Araştırmacı tarafından değiştirilebilen faktörlere ise, kontrollü faktör denilmektedir. Olası değerlerin sayısal olarak düzenlenebildiği, örneğin sıcaklık veya

pH gibi, faktörlere ise nicel faktörler denir. Bir faktörün aldığı farklı değerlere ise seviye adı verilmektedir. Basit bir potansiyometri deneyi için çevre sıcaklığı, pH, iyonik şiddet, kullanılan tampon çözelti, deneyin yapıldığı tarih, saat ve deneyleri yapan personel gibi bir çok faktör vardır. Bu faktörlerden herhangi biri, sonuçları etkileyebilir. Örnek olarak sadece çevre sıcaklığının deney sonucunu etkilediği düşünülerek bir deneysel tasarım hazırlanırsa hata yapılmış olma ihtimali muhtemeldir.

Bir deneyden mümkün olduğu kadar doğru sonuçların elde edilmesi için, sonucu etkileyecek faktörler önceden belirlenmeli ve mümkünse hepsi kontrol edilmelidir. Sıcaklık gibi faktörler kontrollü faktörlere örnekken, ışığın etkisi, deneyin yapan analizcinin psikolojisi ise kontrolsüz faktörlerdir. Çünkü dışardan yapılan etkilerle değiştirilemez (Morgan 1991).

Genellikle bir kemometrik çalışmayı etkileyen çok sayıda faktör vardır ve bunları ihmal etmek hatalara neden olacaktır. Deney sayısını azaltmak için kısmi faktöriyel tasarımlar kullanılabilir. Yapılan tasarım sonucu her bir faktörün etkisi matematiksel modelle ifade edilebilir ve deneysel sonucun yanında hesaplanan tahmin sonucu da bulunmuş olur. Beklenen değer deneysel çalışma sonucunda elde edilip edilmediği böylelikle kontrol edilmiş olur (Demir 2011).

2.6.1 Tasarım çeşitleri

2.6.1.1 Tam faktöriyel tasarım

Belirli bir uygulamada, kullanılan sistemin mümkün olan en iyi sonuçları verebilmesi için faktörlerin seviyelerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. En uygun faktör seviyesinin belirlendiği sürece optimizasyon denir. Fakat optimizasyon süreci başlamadan önce hangi faktörlerin ve bunların arasındaki hangi etkileşimlerin yanıtı önemli derecede etkileyeceğinin belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca gereksiz deneylerle zaman ve kaynakların kaybını önlemek açısından hangi faktörlerin yanıtı etkilemediği veya çok az etkilediğini bilmek de çok değerlidir.

Yanıt değişkeninin seçilen F faktör seviyesinde tüm mümkün kombinasyonları kullanılarak ölçüldüğü bir deney tam faktöriyel tasarım olarak adlandırılır. Bu deneysel tasarımın, sırasıyla her bir faktör incelenirken diğer faktörlerin sabit seviyede tutulduğu ve her seferinde bir yaklaşımın tamamen farklı olduğu konusuna dikkat edilmelidir (Morgan 1991).

Genelde k adet faktör içeren bir durumda, faktöriyel bir yaklaşımla aynı kesinliği elde etmek için, her seferinde tekli yaklaşımında k kez fazla ölçüm yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte, eğer faktörlerin sayısı oldukça fazlaysa, tam faktöriyel tasarım hala çok sayıda deney yapılmasını gerektirecektir.

Bir kimyasal reaksiyonda sonuçlar pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişiyorsa, iki seviyeli iki faktörlü deney tasarımı yapılabilir. Deney sayısı 2^k eşitliği ile hesaplanır. Burada var olan 2 seviye sayısıdır ve +1 ve -1 olarak kodlanır. k ise faktör sayısı olmakla beraber burada 2 faktör vardır. Tam faktöriyel tasarımda 2 faktör için 4 deney, 3 faktör için 8 deney, 4 faktör için 16 tane deney yapmak gerekmektedir. Tam faktöriyel tasarım bir tablo ile gösterilir ve yüksek ve düşük seviyeler çizelge 2.9'daki gibi belirtilir.

Çizelge 2.9 İki seviyeli ve iki faktörlü (2^2) tam faktöriyel tasarım

Deney	x_1	x_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

Çizelge 2.10 İki seviyeli ve üç faktörlü (2^3) tam faktöriyel tasarım

Deney	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Çizelge 2.11 İki seviyeli ve dört faktörlü (2^4) tam faktörlü tasarım

Deney	x_1	x_2	x_3	x_4
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

Tablo hazırlandıktan sonra +1 ve -1 gibi kodlanmış değerler yerine faktörlerin asıl olan değerleri koyularak deneysel çalışmaya geçilir. Bu kısımda faktörler arasındaki etkileşimlerin de dikkate alınması gerektiği unutulmamalıdır. Oluşturulan tasarımın tüm basamakları seviyelerin tüm kombinasyonlarını kapsayacak şekildedir ve hiçbir basamak birbiri ile aynı değildir.

Çizelge 2.12 Üç faktörlü ve iki seviyeli bir sistem için tasarım matrisi

Deney	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1	1

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+b_{123}x_1x_2x_3+e \quad (2.8)$$

Tam faktöriyel deneyde ortaya çıkan önemli bir soru, faktör sayısının artmasıyla yapılacak deney sayısının da hızla artmasıdır. k adet faktörün iki seviyede bulunduğu ve her bir kombinasyon seviyesi için 2 tekrarın yapıldığı bir tasarımda 2^{k+1} adet deneye gerek duyulacaktır. 5 faktör için 64 tane deney yapılması anlamına gelmektedir. Böyle bir iş yükü kabul edilemeyeceği için daha uygulanabilir başka yöntemler kullanılmaktadır.

2.6.1.2 Kısmi Faktöriyel Tasarım

Verilen bir faktör sayısı için, kısmi faktöriyel tasarım, tam bir faktöriyel tasarımda kullanılacak deney sayısının yarısı, dörtte biri, sekizde biri vb. kadar deney sayısı kullanılır. Kısmi tasarımda bireysel deneyler en fazla bilgiyi sağlayacak şekilde dikkatlice seçilmelidir. Daha öncede belirtildiği gibi 3 faktörden oluşan bir tasarımda toplamda 8 deney yapılması gerekmektedir. Üç faktörlü yarım bir faktöriyel tasarım için $2^{k-1} = 4$ deney içerir. Yarım faktöriyel tasarım faktörlerin ana etkileri konusunda bilgi verir, faktörler arasında herhangi bir etkileşim konusunda bilgi vermez.

Çalışılan faktörlerin sayısı arttıkça, daha başka zorluklar da ortaya çıkar. A- B- C- D gibi dört faktör yine iki seviyede çalışılıyorsa bu durumda tam bir faktöriyel tasarım 16 deney içerecek ve yarım bir faktöriyel tasarımda 8 deneye gerek duyulacaktır. Burada da görüldüğü gibi faktör sayısı arttıkça deney sayısı da artmakta ama bu yöntem kullanılırsa oldukça pratik bir yöntem geliştirilmiş olacaktır.

Kısmi faktöriyel tasarımda deney sayısı azaltılırken (yarım tasarım, çeyrek tasarım vb.) bütün faktörler arasındaki etkileşimler incelenmez. Tam faktöriyel tasarım ve kısmi faktöriyel tasarım kullanım amacına göre seçilmelidir. Kısmi faktöriyel tasarımın avantajları yanında dezavantajları da vardır ve bunlar;

- İki seviyeli olmasından dolayı parabolik terimlerin incelenememesi,
- Tekrar deneyleri olmadığı için hata hesabı yapılamamasıdır.

2.6.1.3 Plackett-Burman tasarımı

Deneyisel çalışmada çok sayıda faktör varsa ve bu faktörlerin etkileri incelenmek isteniyorsa tam faktöriyel ve kısmi faktöriyel tasarımların uygulanması zorlaşmaktadır. Sadece faktörlerin etkileri incelendiğinde bir diğer deyişle faktörler arasındaki etkileşimlerin etkili olmadığı durumlarda Plackett-Burman tasarımı uygulanabilir. Bu tasarımda adı geçen deney sayısı, faktörler ve üreteç kavramları çizelge 2.13'te gösterilmektedir (Demir 2011).

Çizelge 2.13 Plackett- Burman tasarımı

Deney Sayısı	Faktörler	Üreteç
8	7	+++--+
12	11	++-++++-+
16	15	++++-+---+---
20	19	++-++++-+---++-
24	23	+++++--+---++-+---

Bu tasarımın spesifik özellikleri vardır. Birinci satır +1 veya -1 olmak üzere aynı seviyeye sahiptir. İkinci satır ise üreteç satırı olarak adlandırılmaktadır. çizelge 2.13'te verilen üreteçlerden biri kullanılır ve faktör sayısı her zaman tek sayı olmakla beraber deney sayısı faktör sayısından bir fazladır. Üçüncü satır ve ardı ardına gelen diğer sayılar bir önceki satırda yer alan işaretlerle aynı şekilde devam eder (Çizelge 2.13).

Yüksek ve düşük seviye sayıları eşit olduğundan dolayı bütün kolonlar birbirine göre ortogondur. Placket – Burman tasarımında faktör sayısı = deney sayısı – 1' dir (Demir 2011).

Çizelge 2.14 11 faktör ve 12 deneyden oluşan Placket- Burman tasarımı

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	-	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
3	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-	+
4	+	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-
5	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-	-
6	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-
7	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+
8	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+
9	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+
10	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-
11	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+
12	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-

2.6.1.4 Beş seviyeli tasarım

Deneyisel sonuçları birden çok faktör etkileyebilmektedir. Burada önemli olan uygulama seviyelerinin seçiminde ayrıntılı çalışmalar gerek duyulmasıdır (Miller 2009). Tasarımda kullanılacak veri dizininin deney başarısı açısından önemli olduğu aşıkardır. Beş seviyeli bir tasarımda $5^2 = 25$ deneyle faktörlerin etkisi çalışılabilmektedir. 25 deney ile en fazla N-1 tane yani 24 tane faktörün çalışılması sağlanır (Brereton 2003).

Bu tasarım çizelge 2.15’ te gösterilmektedir. Kolonlar faktörleri gösterirken, satırlar ise deneyleri göstermektedir. Beş seviyeli tasarımda kaç faktörle çalışılıyor ise o kadar kolon dikkate alınmalıdır. Yapılan bu çalışmada R. Brereton’un 5 seviyeli tasarım şablonu kullanılmış olup bakır ve çinko olmak üzere iki faktör olduğundan tasarımın sadece ilk iki kolonu kullanılabilmektedir.

Çizelge 2.15 R.Brereton’un “Çok değişkenli kalibrasyonda çok faktörlü ve çok seviyeli tasarımlar” için önerdiği 5 seviyeli tasarım

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1
-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0
-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2
2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2
-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2
2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1
0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2
-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0
-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1
1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1
2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1
1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2
0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1
2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0
2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2
-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2
1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2
-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1
-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1
0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	0
1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	0	1
1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	0	1	1
-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	0	1	1	-1
-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	0	1	1	-1	-2

2.7 Kalibrasyon Teknikleri

2.7.1 Tek değişkenli kalibrasyon

Tek değişkenli kalibrasyon, tek bir analit derişiminin belirlenmesi için kullanılır ve basit bir tekniktir. Bu kalibrasyon metodunda cihazdan elde edilen sinyalin hiçbir şekilde girişim yapan türlerden etkilenmediği ve sadece ilgili bileşene ait olduğu kabul edilir. Ancak bu gerçekte pek mümkün bir durum olmamakla beraber, gerçek örnekler içerisinde birden fazla tür bir arada bulunur ve bu türlerden bazıları girişim etkisi ve ya bozucu etki yapabilmektedir (zdemir 2009).

Tek değişkenli kalibrasyonda iki basamak vardır. Bunlar; kalibrasyon ve tahmin basamaklarıdır. Kalibrasyon basamağında derişimleri bilinen standart numuneler ile cihazdan alınan sinyaller grafiğe geçirilir ve bir kalibrasyon modeli oluşturulur. Tahmin basamağında ise, içeriği bilinmeyen örnek için cihazdan sinyal alınır ve bu sinyal neticesinde kalibrasyon modeli kullanılarak analit derişimi hesaplanır.

2.7.2 Çok değişkenli kalibrasyon

Çok değişkenli kalibrasyonda her bir örnek için birden fazla veri vardır. Çok değişkenli kalibrasyon tekniğinde ortamda girişim ve bozucu etki yapan türlerin de var olabileceği kabul edilir.

Çok değişkenli kalibrasyonda birden fazla seçilen kritik değerde alışılabilmesinden dolayı hatalı verilerin elimine edilmesi mümkündür. İki veya daha fazla türün analizinin beraber yapılabilmesi gibi önemli bir avantajı vardır. Kalibrasyon setlerinin hazırlanmasının zorluğu, karmaşık matris hesaplamaları gibi nedenler ise bu tekniğin dezavantajlarıdır (stndağ 2003).

Çok değişkenli kalibrasyon tekniklerinden bazıları aşağıda verilmiştir;

- Temel bileşen regresyonu (principal component regression, PCR)
- Klasik en küçük kareler yöntemi (classical least-squares, CLS)
- Kısmi en küçük kareler yöntemi (partial least-squares, PLS)

2.7.2.1 Klasik en küçük kareler yöntemi (CLS)

Klasik en küçük kareler kalibrasyon yöntemi Lambert-Beer yasasına dayanmaktadır. Lambert-Beer yasasına göre absorbans değerleri derişime bağılı olarak değişmektedir.

Lambert-Beer yasasına göre;

$A = K \times C$ denklemini lineer bir şekilde ifade edersek ,

$$A_1 = K_{11}C_1 + K_{12}C_2 + \dots K_{1C}C_C$$

$$A_2 = K_{21}C_1 + K_{22}C_2 + \dots K_{2C}C_C$$

$$A_3 = K_{31}C_1 + K_{32}C_2 + \dots K_{3C}C_C$$

...

...

$$A_w = K_{w1}C_1 + K_{w2}C_2 + \dots K_{wC}C_C \quad (2.9)$$

Burada;

A = Ölçülen sinyal

K = Ölçüm için seçilen noktalardaki katsayılar

C = Analiz edilen bileşimin konsantrasyonu

Yukarıdaki denklem daha basit bir şekilde gösterilecek olursa;

$A = K \cdot C + E$ şeklindedir ve yöntemin basit algoritması ise aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibidir.

$$A_{pxq} = K_{pxj} \cdot C_{jxq} \quad (2.10)$$

$$K = (A_{pxj} C_{qxj}) \times (C_{pxj} C_{qxj}^T)^{-1} \quad (2.11)$$

$$K^* = (K_{jxp}^T K_{pxj})^{-1} K_{jxp}^T \quad (2.12)$$

$$C_{jxp} = K^* \cdot A_{\text{örnek}} \quad (2.13)$$

Burada;

K^* = CLS kalibrasyon kat sayısı

E= Matristeki hatalardır.

Bütün bu hesapların yapılabilmesi için C matrisindeki tüm bileşenlerin bilinmesi gerekmektedir. Genelde türlerin tam olarak bilinemediğinden, cihaz sinyali girişim yapan türlerle beraber modellenir. Bu sebepten dolayı bu teknikte hatalar oldukça yüksektir. Bu özellik CLS için önemli bir dezavantajdır. Türlerin derişimlerinin tam olarak bilindiği durumlarda CLS önemli avantajlar sunmaktadır. Ayrıca diğer yöntemlere göre (PCR, PLS) basit bir matematiğe sahiptir. Bu yöntem her karışıma uygulanmaz ve bilinmeyen bir örneğin bileşenlerini bilmediğimizden bu metotta hata oranı yüksek çıkmaktadır. Ayrıca bu yöntem girişim yapan türler bir arada bulunduğu kullanılamamaktadır (Brereton 2007).

2.7.2.2 Temel bileşen regresyonu yöntemi (PCR)

Temel bileşen analizi (PCA), birbirleriyle ilişkili ve büyük olan vektörleri, küçük boyutlu ve ilişkisiz vektörlere dönüştürme işlemi yapar. Buradaki temel amaç, deneyler sonucunda elde edilen verilerin daha az sayıda değişkenle ifade edilebilmesini sağlamaktır. Temel bileşen analizi, değişkenlerden oluşan çok sayıdaki veri kümesinin, boyutsal düzeyde yorumlanmasını sağlayan çok değişkenli bir yöntemdir (Jackson 1991). Değişkenlerden oluşan veri kümesinin varyans-kovaryans yapısını inceler.

Bu teknik ile, birbirleriyle bağlantılı çok sayıda değişken barındıran veri setlerinin boyutları daha az sayıda boyuta indirgenerek bir dönüşüm sağlanmaktadır. Bu indirgenme işlemi yapılırken veri seti içerisinde var olan değişimler mümkün olduğunca korunmaktadır. Yapılan dönüşüm işlemi sonrasında elde edilen değişkenler ilk değişkenlerin temel bileşenleridir. Varyans değeri en büyük olan ilk temel bileşen olarak adlandırılırken, diğer temel bileşenler varyans değerleri azalacak şekilde sıralanmaktadır. Temel bileşenler birbirlerine diktir. PCA işlemi uygulandığında p boyutlu uzayın gerçek boyutu belirlenebilmektedir ve belirlenen gerçek boyuta temel bileşen adı verilmektedir.

Temel bileşen regresyon yöntemi kemometrik kalibrasyon yöntemlerinden bir diğeridir. Konsantrasyon seti ile ölçülen absorbans verilerinin birbirine dik doğrular elde edilmesi temeline dayanmaktadır. Bu doğrular bir koordinat sistemi oluşturmaktadır. Veri matrisinde faktörleri hesaplamada birbirinden farklı çok sayıda algoritma kullanılabilmektedir. Bunlar içerisinde en önemlileri, NIPALS (nonlinear iterative partial least squares) ve SVD (singular value decomposition) algoritmalarıdır.

NIPALS genelde temel bileşen analizi için kullanılan bir algoritmayken, SVD, NIPALS'e göre daha geniş kullanım alanı bulan bir algoritmadır (Saygılı 2009).

PCR iki basamakta yapılmaktadır. Bunlar kalibrasyon basamağı ve bilinmeyen tahmini basamaklarıdır. Kalibrasyon basamağında, standart derişim numunelerinde miktarları nicel olarak belirlenen bileşenler bir y matrisinde toplanırken standartların potansiyelleri ölçülür ve x matrisi olarak adlandırılan bir matriste toplanır ve bu matrislere SVD algoritması uygulanır. Kalibrasyon potansiyelleri d temel bileşeni olarak toplanır ve kalibre edilmiş bileşenlerin derişimlerini tahmin etmede kullanılır.

PCR yöntemi Martens ve Naes tarafından (1984) verilen şemaya göre açıklanmaktadır. PCR kalibrasyonu şu şekilde kurulur;

- Analiz edilecek maddenin absorbans ve konsantrasyon verilerinin varyans ve kovaryans değerleri bulunur.

- Bu işlem sonucunda bir matriks elde edilir ve bu matriksin öz vektörleri ve öz değerleri hesaplanır.
- Seçilen öz değere karşılık gelen öz vektör kalibrasyonun lineer bileşenidir.

PCR algoritmasında genel denklem şu şekilde yazılır;

Elde edilen veriler 3 matrise ayrılır (Gemperline 2006).

$$X_d = U_d \cdot S_d \cdot V_d^T \quad (2.14)$$

$U \cdot S = T$ matrisi (Scores)

$V^T = P$ matrisi (Loadings)

$$I \begin{matrix} y \\ X \end{matrix} = I \begin{matrix} pc \\ T \end{matrix} \cdot \begin{matrix} y \\ P \end{matrix} pc$$

Şekil 2.15 PCR tekniğinin temeli

Hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen sonuçlar kullanılarak regresyon vektörü bulunur.

$$b = X_d^{-1} \cdot y = V_d \cdot S_d^{-1} \cdot U_d^T \cdot y \quad (2.15)$$

Daha sonra tahmin basamağı için şu eşitlik kullanılır.

$$y = X_d \cdot b \quad (2.16)$$

Bilinmeyen örnek için ise tahmin basamağı aşağıdaki şekildedir.

$$Y_{\text{Bilinmeyen}} = X_{\text{Bilinmeyen}} \cdot b \quad (2.17)$$

Yöntemin avantajları;

- Dalga boyu seçimi gerektirmez ve genellikle geniş bir spektral alan kullanılabilir,
- Çok bileşenli analiz için kullanılabilir,
- Analiz edilecek bileşenler biliniyorsa çok kompleks karışımlar için kullanılabilir
- Cihazdan gelen gürültünün eliminasyonuna olanak sağlar.

Yöntemin dezavantajları,

- Hesaplamalar klasik yöntemlerle karşılaştırıldığında daha yavaştır,
- Genellikle çok sayıda kalibrasyon çözeltisi kullanılması gereklidir,
- Kalibrasyon numunelerinin hazırlanması zordur.

2.7.2.3 Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS)

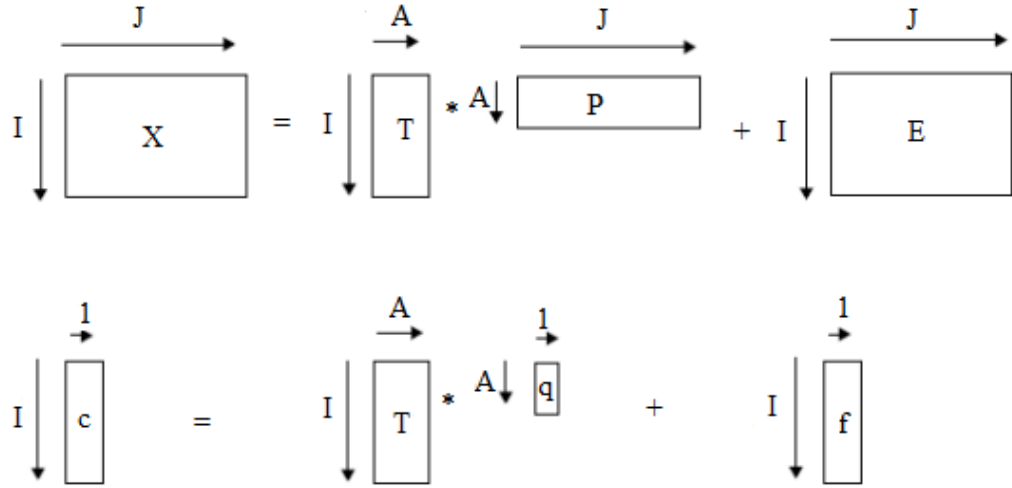
Kemometrik kalibrasyon teknikleri içerisinde en çok kullanılan yöntem kısmi en küçük kareler yöntemidir. PLS kalibrasyonunda iki tip vardır. Bunlar;

- PLS1 metodu: Bileşenleri tek tek inceler.
- PLS2 metodu: Bütün bileşenleri aynı anda inceler.

PLS1 ve PLS2 metodu karşılaştırıldığında bileşenlerin hepsini ayrı ayrı incelediği için PLS1 metodunun daha iyi sonuçlar verdiği ve daha çok kullanıldığı görülmüştür (Dinç 2007).

Metodları uygulamadan önce veri ön düzenleme ve merkezileştirme işlemi yapılırken, merkezileştirme işlemi kalibrasyon spektrumuna ve analit konsantrasyonuna uygulanır ve bunun sonucunda ortalama spektrum ve konsantrasyon değerleri bulunur. Ortalama değerler her bir spektrumdan ve konsantrasyondan çıkarılarak değerlerin sıfırın etrafında toplanması sağlanır (Brereton 2003).

Wold ve Martens tarafından verilen PLS algoritması en genel olanlardandır. PLS kalibrasyonu sayı vektörleri vasıtasıyla şekil 2.16’da da görüldüğü gibi X ve Y blokları arasındaki ilişki ile bağlantılıdır. Bu yaklaşıma göre X-değişken matrisi ve Y-değişken matrisinin sıfır etrafında merkezileştirilmesi şekil 2.16’da ayrıntılı bir şekilde gösterilmektedir (Brereton 2003).



Şekil 2.16 PLS1 tekniğinin temeli

Burada;

X= Bağımlı değişken (Absorbans değerleri)

C= Bağımsız değişken (Konsantrasyon)

T= X ve C için sayı matrisi (Scores)

P= X için yükleme matrisi (Loadings)

q= C için yük matrisi

E= X için kalıntı matrisi

F= C için kalıntı matrisi

Yukarıdaki şekilden de görüleceği üzere PLS1 aşağıdaki eşitliklerden elde edilir.

$$X = T \times P + E$$

$$C = T \times q + f$$

Burada;

$T \times P$ = Deneysel ölçüm tahmini

$T \times q$ = Konsantrasyon tahmini

T = Ortak bileşen

PLS1' in en önemli özelliği konsantrasyon (c) ve ölçümler (x) için ortak bir matris (T matrisi) verebilmesidir. PLS de sayılar ortagonal iken yüklemeler ortagonal değildir. PLS' de her bileşen için ayrı matrisler bulunur. Bu durum PCR için ise farklıdır ve tüm bileşenler için tek bir matris vardır (Dinç 2013).

PLS1 algoritması şu şekilde çalışmaktadır;

- Merkezileştirme işlemi: Matriste bulunan her bir kolonun ortalaması kolon elemanlarından çıkarılarak bu işlem yapılır. Böylelikle elde edilen her bir değer ortalama etrafında toplanır.

- Vektörlerin hesaplanması:

$$h = x'.c$$

- Sayı matrisi:

$$t = \frac{x.h}{\sqrt{\sum h^2}}$$

- X yükleme matrisi:

$$p = \frac{t'.x}{\sum t^2}$$

- C yükleme matrisi:

$$q = \frac{c'.t}{\sum t^2}$$

- Bileşen ve kalıntıları hesaplama: Kalıntı matrisi veri matrisinden yeni PLS

bileşeni çıkarılarak bulunur.

$$x_{\text{kalıntı}} = x - t.p$$

- Tahmini $\hat{c}$ için bütün bileşenler toplanır.

$$\hat{c}_{\text{yeni}} = \hat{c}_{\text{ilk}} + t.q$$

$$c_{\text{kalıntı}} = c_{\text{asıl}} - \hat{c}_{\text{yeni}}$$

PCR ve PLS yöntemi de faktör sayılarını belirlemek için cross validasyon denen çapraz bir işlem uygulanır. Bu işlemde kalibrasyon çözeltilerinden bir tanesi numune olarak değerlendirilir kalan çözeltilerle kalibrasyon yapılır. Örnek olarak 25 tane kalibrasyon çözeltimiz varsa 24 tanesine temel bileşen uygulanır ve artık numunelerin tahmini gözlenir. Her bir örnek için gerçek ile tahmin edilen değerler arasındaki fark hesaplanır ve bu farkların toplamı PRESS olarak tanımlanır (Brereton 2003, Miller 2009).

Yöntemin avantajları;

- CLS hesap tekniğini kapsamaktadır.
- Daha güvenilirdir.
- Yalnızca analiz edilecek bileşenlerin bilinmesi ile kompleks karışımlar için kullanılabilir.
- Tahmin gücü daha yüksektir ve PCR yöntemine göre daha iyi sonuçlar verir.

Yöntemin dezavantajları;

- PLS yönteminde hesaplamalar klasik metotlara göre daha yavaştır.
- PLS modelinin algoritması anlaşılma açısından oldukça zordur.
- Çok sayıda numune için doğru kalibrasyon gereklidir.
- Kalibrasyon numunelerinin hazırlanması bileşenlerin konsantrasyon değerleri doğrusallıktan uzaklaştığı için zordur (Üstündağ 2003).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Cihaz ve Cihaz Donanımları

Bu çalışmada aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır.

- Exper marka masaüstü bilgisayar,
- Multiplekser EMF 16 cihazı- Lawson marka,
- Mes mpMinipure Basic saf su cihazı,
- Orion Ag/ AgCl çift temaslı referans elektrot,
- Sentek pH elektrot,
- Eppendorf mikropipetler,
- Pioneer 4 haneli analitik terazi,
- Sonorex Bandelin ultrasonik banyo,
- Torrey Pines Scientific,
- FreeMat yazılımı,
- Laboratuvarda poliesterden hazırlanan 8' li (çoklu) elektrot,
- Arçelik marka buzdolabı,
- Multipoint marka manyetik karıştırıcı

Çoklayıcı (Multipleksör)

Birden fazla analog veya sayısal veri kaynağından birini seçerek o kaynağı çıktı olarak tek bir kanala ileten sistemdir. Multipleksör (çoklayıcı), yüksek hızdaki tek bir iletişim devresini daha düşük hızdaki birkaç devreye bölerek birkaç cihazın aynı anda o devreden yararlanmasına olanak sağlar. Bu işlemin en önemli faydası iletişim hattı masraflarını önemli oranda azaltmasıdır. Bir çoklayıcı birden fazla girişten tek bir çıkışı sağlayan bir anahtar işlevi görür. Çoklayıcıya bağlanan seçici, girdilerden yalnızca bir tanesini seçerek çıkışa yönlendirir (www.wikipedia.org 2014). Bu tez çalışmasında çoklayıcı olarak Lawson marka EMF 16 model çoklayıcı kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.2.1 Su

Bütün çözeltiler için Mes mpMinipure Basic saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı. Kullanılan ultra saf suyun iletkenliği 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir.

3.2.2 Kullanılan diğer kimyasal maddeler

Bakır ve çinko iyon seçici elektrotların yapımında, gravimetrik yöntem kullanılarak yapılan çalışmalarda, kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması ve bozucu etki yapan türlerin belirlenmesi ile ilgili yapılan tüm çalışmalarda kullanılmış olan kimyasal maddeler çizelge 3.1'de ayrıntılı olarak (temin edildikleri firma ve saflık dereceleri) verilmiştir.

Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan diğer kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık derecesi
Asetik asit	Sigma Aldrich	% 99,8 - % 100,5
Amonyak	Merck	% 25
Amonyum klorür	Sigma Aldrich	% 99,5- % 100,5
Amonyum asetat	Riedel-de Haen AG	% 98
Amonyum sülfosiyanür (rodanür)	Riedel-de Haen AG	% 97,5- % 99
Bakır nitrat	Riedel-de Haen AG	% 99
Baryum nitrat	Merck	% 99
Cıva (II) nitrat	Sigma Aldrich	% 98
Çinko nitrat	Sigma Aldrich	% 98
Diamonyum fosfat	Riedel-de Haen AG	% 99
Etil alkol	Sigma Aldrich	% 99,8
Hidroklorik asit	Sigma Aldrich	% 36,5- % 38

Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan diğer kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri (devam)

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık derecesi
Kalsiyum nitrat	Riedel-de Haen AG	% 99
Magnezyum nitrat	Merck	% 99
Metil Oranj	Schering	% 95
Nitrik asit	Sigma Aldrich	% 64- % 66
o – Nitrofenil oktil eter	Fluka	%99
PVC	Fluka	Selectophore
Potasyum tetrakis (4-klorofenil) borat	Fluka	Selectophore
Sodyum bisülfid	Akkim	% 99,9
Sodyum hidroksit	Sigma Aldrich	% 98- % 100,5
Sodyum klorür	Sigma Aldrich	analitik saflıkta
Sodyum asetat	Merck	analitik saflıkta
Tetrahidrofuran (THF)	Fluka	% 99,5
İyonoforlar:		
o- xylylene bis (diisobutyl dithiocarbamate)	Fluka	Selectophore
Tetra - n- butyl thiuram disulfide	Fluka	Selectophore

3.2.3 Gerçek Numuneler

Geliştirilen çoklu iyon- seçici elektrot sistemi ile yapılan analizlerde gerçek numune olarak piyasadan alınan ve bir bakır ve çinko alaşımı olan pirinç numunesi kullanılmıştır.

3.3 Kullanılan Çözeltiler

3.3.1 Asetik asit/ Sodyum asetat çözeltisi

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'sını sabit tutmak için analitik derişimi 0,1 M sodyum asetat ve 0,1 M asetik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Sırasıyla aşağıdaki pH değerleri şu şekilde elde edilmiştir;

- pH = 4 Asetik asit/Sodyum asetat tamponu: 16,6 mL sodyum asetat ve 83,4 mL asetik asit alınarak 100 mL'lik tampon çözelti hazırlandı.

- pH = 5 Asetik asit/Sodyum asetat tamponu: 67,8 mL sodyum asetat ve 32,2 mL asetik asit alınarak 100 mL'lik tampon çözelti hazırlandı.
- pH = 6 Asetik asit/Sodyum asetat tamponu: 94,6 mL sodyum asetat ve 5,4 mL asetik asit alınarak 100 mL'lik tampon çözelti hazırlandı.

3.3.2 Amonyum asetat çözeltisi

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'sını 7'de sabit tutmak için derişimi 1 M olan amonyum asetat hazırlandı.

3.3.3 Amonyum sülfosiyanür (rodanür)

Gravimetrik analizde kullanılmak üzere çizelge 3.1' de gösterilen rodanürden gerekli miktarda alınarak 25 mL % 10'lik bir çözelti hazırlandı.

3.3.4 Amonyak / Amonyum klorür çözeltisi

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'sını sabit tutmak için analitik derişimi 1 M olacak şekilde amonyum klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Gerekli miktarda amonyum klorür alınmış ve 250 mL 1 M amonyum klorür çözeltisi hazırlanmış son olarak ise, aşağıdaki pH değerlerine amonyak kullanılarak çıkılmıştır.

- pH = 8 Amonyak/Amonyum klorür tamponu: 250 mL hazırlanmış olan 1M amonyum klorür çözeltisi üzerine kafi miktarda kontrollü bir şekilde ORION pH elektrotu varlığında amonyak eklenerek hazırlanmıştır.
- pH = 9 Amonyak/Amonyum klorür tamponu: 250 mL hazırlanmış olan 1M amonyum klorür çözeltisi üzerine kafi miktarda kontrollü bir şekilde ORION pH elektrotu varlığında amonyak eklenerek hazırlanmıştır.
- pH = 10 Amonyak/Amonyum klorür tamponu: 250 mL hazırlanmış olan 1M amonyum klorür çözeltisi üzerine kafi miktarda kontrollü bir şekilde ORION pH elektrotu varlığında amonyak eklenerek hazırlanmıştır.

3.3.5 Diamonyum fosfat çözeltisi

Gravimetrik analizde kullanılmak üzere çizelge 3.1’de gösterilen diamonyum fosfat çözeltisinden 7,5 gram alındı ve 100 mL’ye seyreltildi.

3.3.6 Diğer katyon çözeltileri

Çoklu iyon seçici elektrot sisteminde bazı katyonların bozucu etkisini araştırmak için nikel (II), baryum (II), cıva (II), kalsiyum (II), kurşun (II), kobalt (II) katyonlarının çizelge 3.1’ de verilen nitrat tuzlarından gerekli miktarda alınarak 100 mL 0,1 M’lık stok çözeltiler hazırlandı.

3.3.7 Katyonlar için kalibrasyon çözeltileri

Hazırlanan bakır ve çinko iyon seçici elektrot sistemi için, Nernstian cevaplarını kontrol etmek amacıyla tekli kalibrasyon grafikleri çizilmek üzere bir dizi kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri bakır ve çinko katyonları için ayrı ayrı hazırlanmıştır. $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5}$ derişim aralığında hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin her biri, bölüm 3.3.8 ve 3.3.9 da hazırlanan stok katyon çözeltilerinden gerekli miktarda alınmış ve üzerine 2,5 mL pH = 10 amonyak/amonyum klorür tamponu eklenmiş ve hacim 25 mL’ye tamamlanmıştır. Aynı işlemler pH = 4, pH = 5, pH = 6, pH = 7, pH = 8, pH = 9, pH = 10 tamponları kullanılarak yapılmıştır. Her bir pH değeri için bakır ve çinko seçici elektrotların cevapları kayıt altına alınmıştır.

3.3.8 Metil oranj çözeltisi

Gravimetrik analizde kullanılmak için 0,1 g metil oranj tartılarak 100 mL’ye saf su ile seyreltildi.

3.3.9 Stok bakır nitrat çözeltisi

Çoklu iyon seçici elektrot sisteminde, training test çözeltilerinde ve tekli elektrotlarda elektrot eğiminin belirlenmesi için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan bakır nitrat çizelge 3.1’de verilen bakır nitrattan yeterli miktarda alınarak 250 mL 1 M olacak şekilde hazırlandı.

3.3.10 Stok çinko nitrat çözeltisi

Çoklu iyon seçici elektrot sisteminde, training test çözeltilerinde ve tekli elektrotlarda elektrot eğiminin belirlenmesi için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan çinko nitrat çizelge 3.1’de verilen çinko nitrattan yeterli miktarda alınarak 250 mL 1 M’lık çözelti hazırlandı.

3.3.11 Sodyum hidroksit çözeltisi

Gravimetrik analizde kullanılmak üzere Çizelge 3.1’de gösterilen NaOH’ten gerekli miktarda alınarak 0,1 M’lık 25 mL’lik bir çözelti hazırlandı.

3.3.12 Sodyum bisülfid çözeltisi

Gravimetrik analizde kullanılmak üzere çizelge 3.1’ de gösterilen sodyum bisülfitten gerekli miktarda alınarak 25 mL % 5’lik bir çözelti hazırlandı.

3.3.13 Sülfüroz asit çözeltisi

Gravimetrik analizde kullanılmak üzere çizelge 3.1’de gösterilen derişik hidroklorik asitten 2 mL alındı ve 275 mL’ye seyreltildi. Bunun üzerine 25 mL % 5’lik sodyum bisülfid (NaHSO_3) çözeltisi kondu.

3.3.14 Yıkama çözeltisi 1

Gravimetrik analizde kullanılmak üzere litresinde 1 gram amonyum sülfosiyanür ve 0,1 gram sodyum bisülfid ihtiva eden yıkama çözeltisi hazırlandı.

3.3.15 Yıkama çözeltisi 2

Gravimetrik analizde kullanılmak üzere çizelge 3.1’de gösterilen etil alkol çözeltisinden 25 mL alınarak 100 mL’ye seyreltildi ve yıkama çözeltisi olarak kullanıldı.

3.3.16 Yıkama çözeltisi 3

Gravimetrik analizde kullanılmak üzere 50 mL’lik bir balon joje içerisine 1 hacim amonyak ve 30 hacim saf su konularak bir diğer yıkama çözeltisi hazırlandı.

3.3.17 Kalibrasyon (Training set) çözeltileri

Yapılan bu çalışmada training set çözeltilerinin hazırlanması için beş seviyeli bir deneysel tasarım kullanılmıştır. Birbirinden farklı 25 kalibrasyon çözeltisinin seviye değerleri, 0, 00010; 0, 00032; 0, 00100; 0, 00320; 0,0100 olarak belirlendi. Seviye değerleri çizelge 3.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2 Training set çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan seviye değerleri

Seviye değeri	Cu ²⁺	Zn ²⁺
-2	0, 00010	0, 00010
-1	0, 00032	0, 00032
0	0, 00100	0, 00100
1	0, 00320	0, 00320
2	0, 01000	0, 01000

Tez çalışmasının bu aşamasında 0,1 M; 0, 032 M; 0,01 M; 0, 0032 M; 0, 001 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltileri kullanıldı. 25 adet kalibrasyon çözeltilerinin her birinin hazırlanmasında 2,5 mL stok kalibrasyon çözeltisi ve 2,5 mL tampon çözelti 25 mL'lik balon jojeye alınarak geri kalan kısım ultra saf su ile tamamlandı. Değerler çizelge 3.3'te ayrıntılı şekilde gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Farklı derişimlerde stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için seviye ve derişim değerleri

Çözelti No	Seviye Değerleri		Çözelti Derişimleri (M)	
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1	0	0	0, 00100	0, 00100
2	0	-2	0, 00100	0, 00010
3	-2	-2	0, 00010	0, 00010
4	-2	2	0, 00010	0, 01000
5	2	-1	0, 01000	0, 00032
6	-1	2	0, 00032	0, 01000
7	2	0	0, 01000	0, 00100
8	0	-1	0, 00100	0, 00032
9	-1	-1	0, 00032	0, 00032
10	-1	1	0, 00032	0, 00320
11	1	2	0, 00320	0, 01000
12	2	1	0, 01000	0, 00320
13	1	0	0, 00320	0, 00100
14	0	2	0, 00100	0, 01000
15	2	2	0, 01000	0, 01000
16	2	-2	0, 01000	0, 00010
17	-2	1	0, 00010	0, 00320
18	1	-2	0, 00320	0, 00010
19	-2	0	0,00010	0, 00100
20	0	1	0, 00100	0, 00320
21	1	1	0, 00320	0, 00320
22	1	-1	0, 00320	0, 00032
23	-1	-2	0, 00032	0, 00010
24	-2	-1	0, 00010	0,00032
25	-1	0	0, 00032	0, 00100

Çizelge 3.4 Farklı stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan 25 mL’lik stok training set çözeltileri için alınması gereken çözelti hacimleri

Çözelti No	Seviye Değerleri		Çözelti Derişimleri (M)		Farklı Derişimlerdeki Stok Çözeltilerden Alınan Hacimler (mL)			
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺		Zn ²⁺	
1	0	0	0, 00100	0, 00100	0, 0100 M	2,5	0, 0100 M	2,5
2	0	-2	0, 00100	0, 00010	0, 0100 M	2,5	0, 0010 M	2,5
3	-2	-2	0, 00010	0, 00010	0, 0010 M	2,5	0, 0010 M	2,5
4	-2	2	0, 00010	0, 01000	0, 0010 M	2,5	0, 1000 M	2,5
5	2	-1	0, 01000	0, 00032	0, 1000 M	2,5	0, 0032 M	2,5
6	-1	2	0, 00032	0, 01000	0, 0032 M	2,5	0, 1000 M	2,5
7	2	0	0, 01000	0, 00100	0, 1000 M	2,5	0, 0100 M	2,5
8	0	-1	0, 00100	0, 00032	0, 0100 M	2,5	0, 0032 M	2,5
9	-1	-1	0, 00032	0, 00032	0, 0032 M	2,5	0, 0032 M	2,5
10	-1	1	0, 00032	0, 00320	0, 0032 M	2,5	0, 0032 M	2,5
11	1	2	0, 00320	0, 01000	0, 0320 M	2,5	0, 1000 M	2,5
12	2	1	0, 01000	0, 00320	0, 1000 M	2,5	0, 0032 M	2,5
13	1	0	0, 00320	0, 00100	0, 0320 M	2,5	0, 0100 M	2,5
14	0	2	0, 00100	0, 01000	0, 0100 M	2,5	0, 1000 M	2,5
15	2	2	0, 01000	0, 01000	0, 1000 M	2,5	0, 1000 M	2,5
16	2	-2	0, 01000	0, 00010	0, 1000 M	2,5	0, 0010 M	2,5
17	-2	1	0, 00010	0, 00320	0, 0010 M	2,5	0, 0032 M	2,5
18	1	-2	0, 00320	0, 00010	0, 0320 M	2,5	0, 0010 M	2,5

Çizelge 3.4 Farklı stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan 25 mL’lik stok training set çözeltileri için alınması gereken çözelti hacimleri (devamı)

Çözelti No	Seviye Değerleri		Çözelti Derişimleri		Farklı Derişimlerdeki Stok Çözeltilerden Alınan Hacimler (mL)			
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺		Zn ²⁺	
19	-2	0	0,00010	0, 00100	0, 0010 M	2,5	0, 0100 M	2,5
20	0	1	0, 00100	0, 00320	0, 0100 M	2,5	0, 0032 M	2,5
21	1	1	0, 00320	0, 00320	0, 0320 M	2,5	0, 0032 M	2,5
22	1	-1	0, 00320	0, 00032	0, 0320 M	2,5	0, 0032 M	2,5
23	-1	-2	0, 00032	0, 00010	0, 0032 M	2,5	0, 0010 M	2,5
24	-2	-1	0, 00010	0, 00032	0, 0010 M	2,5	0, 0032 M	2,5
25	-1	0	0, 00032	0, 00100	0, 0032 M	2,5	0, 0100 M	2,5

3.3.18 Sentetik numunenin hazırlanması

Training set çözeltileri kullanılarak yapılan kalibrasyon işleminin sonrasında elde edilen sonuçların doğruluğunu test etmek için derişimi yaklaşık olarak bilinen her bir katyonu 2×10^{-3} M ve 5×10^{-3} M olacak şekilde iki farklı sentetik numune serisi hazırlandı. Bu amaçla bölüm 3.3.8 ve bölüm 3.3.9’da hazırlanan stok katyon çözeltileri kullanıldı ve bunlar kullanılarak $2,0 \times 10^{-2}$ M ve $5,0 \times 10^{-2}$ M 100 mL’lik stok sentetik numune çözeltileri hazırlandı. Daha sonra 25 mL’lik balon jojelere 2,5 ml sentetik numune çözeltisi ve 2,5 mL pH= 10 amonyak/amonyum klorür tamponu koyuldu ve hacim 25 mL’ ye tamamlandı.

3.3.19 Gerçek numunenin hazırlanması

Geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanıp uygulanamayacağını araştırmak amacıyla piyasadan satın alınan pirinç numunesi ile çalışıldı. Pirinç numunesi küçük parçalara ayrıldıktan sonra (5 ayrı deney numunesi tartılarak) kafi miktarda nitrik asit eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde çözüldü ve 25 mL’lik balon joje içerisine alınarak ultra saf su ile 25 mL seviyesine tamamlandı. Hazırlanan stok gerçek numune çözeltilerinden 2,5 mL, tampon çözeltiden 2,5 mL alındı ve 25 mL’lik bir balon joje içerisine konulduktan sonra ultra saf su ile geri kalan kısım tamamlandı. Toplamda 5 farklı derişimde çözeltiler hazırlandı.

3.3.20 Gerçek numunenin gravimetrik olarak analize hazırlanması

Pirinç numunesinin içerisinde ihtiva eden bakır ve çinko miktarını bulmak içinse, gravimetrik analiz yapıldı. Bu amaçla bakır ve çinko iyonları ihtiva eden pirinç numunesi bir miktar nitrik asitte çözüldükten sonra 600 mL’lik bir behere alındı ve üzerine hacmi 60 mL olana kadar saf su eklendi.

Hacmi yaklaşık 60 mL olan çözeltiye hafif bir bulanma olana kadar damla damla %5’lik sodyum hidroksit çözeltisi ondan sonra ise 300 mL sülfüröz asit (H_2SO_3) çözeltisi

konuldu. Bir müddet oda sıcaklığında bekletilen çözelti kaynatıldı ve üzerine 15 mL % 10'luk amonyum sülfosiyanür (rodanür) azar azar ilave edildi. Beherin ağzı bir saat camıyla kapatıldı ve 1-2 saat dinlenmeye bırakıldı. Oluşan çökelek bir Gooch krozesinden süzüldü ve önce litresinde 1 gram amonyum sülfosiyanür ve 0,1 gram sodyum bisülfid ihtiva eden yıkama suyuyla 10 defa yıkandı, ondan sonra ise % 20'lik alkolle yıkandı. Çökelek önce havada kurutuldu ve 100-110° C de sabit tartıma getirildi. Oluşan çökelek ise $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ 'idi. 0,5226 faktörüyle çarpılarak Cu miktarı bulundu.

Bakır tayininden elde edilen süzüntüler ise bir araya toplandı ve hacim 150-200 mL kalana kadar buharlaştırıldı. Üzerine ise 100 mL'sinde 7,5 gram diamonyum fosfat ihtiva eden çözeltiden 25 mL ve 10 damla kadar da metiloranj konuldu. Çözelti tuz buz karışımında 15 dakika kadar soğutuldu ve indikatörün rengi sarıya dönene kadar damla damla amonyak çözeltisi konuldu. Bundan sonra 5 mL daha amonyak konup bir gece bekletildi. Daha sonra çökelek buzlu suda tekrar soğutuldu ve süzüldü. 1:30 amonyak çözeltisiyle yıkandı ve elde edilen süzüntü süzgeç kağıdıyla beraber bir kroze alını. Önce düşük sıcaklıkta kurutulan süzgeç kağıdı daha sonra bek alevinde kömürleştirildi. Sonra 900°C'ta sabit tartıma getirildi. Elde edilen madde ise $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ idi. 0,4291 faktörüyle çarpılarak pirinç numunesi içerisindeki çinko miktarı bulundu. Şekil 3.1'de gravimetrik olarak tayin yöntemi gösterilmiştir. Gravimetrik analiz 5 ayrı deney numunesi kullanılarak 5 defa tekrarlanmıştır.

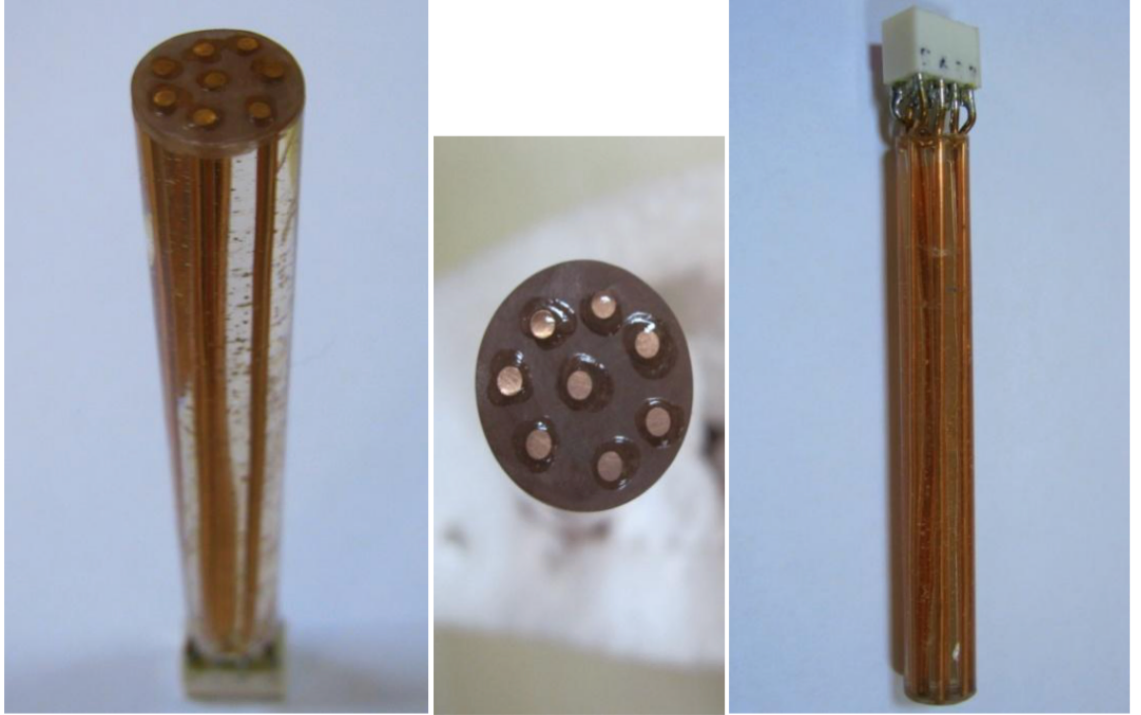


Şekil 3.1 Pirinç numunesinin bileşenlerinin gravimetrik olarak tayini

3.4 Yöntem

3.4.1 İyon-seçici elektrot gövdesinin hazırlanması

8 adet 15 cm uzunluğunda bakır tel kesildi ve zımpara ile düzeltildi. 8 adet bakır telin birbirine temasını engelleyecek şekilde bir kalıba yerleştirildi. Yaklaşık 30 mL poliester, 8 damla katılaştırıcı, 1 baget ucu ile katalizör alındı ve plastik kapta hızlı bir şekilde karıştırıldı. Hazırlanan karışım bakır telleri kaplayacak şekilde kalıba döküldü. Polimer malzemenin katılaşması için bir gün beklendi. Kalıptan çıkarılan elektrot gövdesinin uç kısmı kesildi ve zımparalanarak pürüzsüz hale getirildi. Bakır tellerin dış kısmına ise, elektrik bağlantısını sağlaması için bir soket lehimlendi.

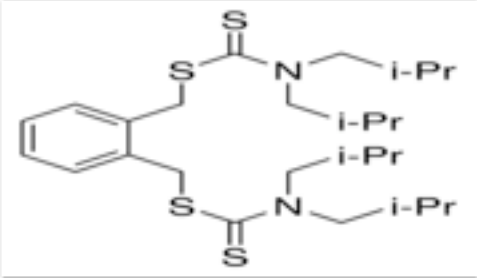
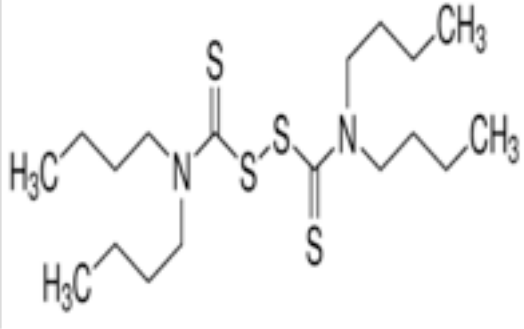


Şekil 3.2 8' li elektrot dizini (çoklu iyon seçici elektrot)

3.4.2 İyon- seçici katyon membranların hazırlanması

Bakır ve çinko seçici elektrotların yapımında iyonofor olarak Sigma- Aldrich'ten temin edilen ticari iyonoforlar kullanılmıştır. Kullanılan iyonoforların yapıları çizelge 3.5'te ayrıntılı şekilde gösterilmiştir. Bu iyonoforlara ait en uygun membran bileşimleri (Çizelge 3.6) literatürde yer alan kaynaklardan yararlanılarak bulunmuştur. Bakır seçici elektrot için Shun-Yang Yu vd. (2013)'nin yaptığı çalışma baz alınmış, çinko seçici elektrot için ise Kojima vd. (1994)'nin yaptığı çalışma baz alınmıştır.

Çizelge 3.5 Çalışmada kullanılan iyonoforlar ve açık formülleri

İSE	İyonofor	Açık Formül
Bakır	o-Xylylenebis(N,N-diisobutyldithiocarbamate)	
Çinko	Tetrabutylthiuram disulfide	

Çizelge 3.6 Kullanılan iyon seçici elektrotların optimum membran bileşimleri

İSE	Nötral Taşıyıcı	Plastikleştirici	İyonofor	İletkenlik Arttırıcı	Çözücü
Cu	PVC	o- NPOE	o-XBDiBDTC	NaTFPB	THF
	8,2 mg	14 mg	1,75 mg	1,05 mg	0,75 mL
Zn	PVC	o- NPOE	TBTDS	KTCPB	THF
	37,5 mg	50 mg	5 mg	0,75 mg	1,25 mL

3.4.3 Çoklu iyon- seçici elektrotun hazırlanması

Bölüm 3.4.2’de anlatıldığı üzere hazırlanan homojen katyon membran çözeltilerinden 8’li elektrot gövdesinde yer alan dört bakır yüzeyine bakır membran diğer dört bakır yüzeyine ise, çinko membran karışımı olacak şekilde öncelikle 2 μL damlatılmıştır. THF’nin uzaklaşması için yaklaşık 20 dakika beklendikten sonra bu işlemler yeniden aynı bakır yüzeylerine aynı membran ve aynı miktar gelecek şekilde tekrarlanmıştır. Bu işlem toplamda 3 kere yapılmış ve her bir bakır elektrot yüzeyine toplamda 6 μL olacak şekilde uygulanmıştır. Hazırlanan bu çoklu iyon seçici elektrotlar Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının analizinde kullanılmıştır.

3.4.4 Elektrotların kalibrasyon eğrileriyle, eğimlerinin ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi

Tez çalışmasında, kalibrasyon eğrilerini çizmek, eğimler ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi için hazırlanan çoklu iyon seçici elektrot sistemi, çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ve pH elektrot ile bir elektrokimyasal hücre oluşturuldu.

Hazırlanan bakır ve çinko seçici elektrot sistemi kullanılarak $1 \times 10^{-1} \text{ M} - 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ aralığında kullanılmak üzere bir seri kalibrasyon çözeltisi hazırlandı. Düşük derişimden başlanarak her bir çözeltinin potansiyel değeri ölçüldü. Kaydedilen potansiyel değerleri, bakır ve çinko iyonlarının derişiminin logaritmasına ($\log C_{\text{Cu}}$, $\log C_{\text{Zn}}$) karşı grafiğe

geçirildiğinde elde edilen eğrinin doğrusal kısmı çalışma aralığı; doğrusal kısmın eğimi ise, elektrotun eğimi olarak belirlendi.

3.4.5 Ortamın pH' ının elektrot cevabına etkisi

Tekli iyon seçici elektrotlar kullanılarak bakır ve çinko iyonlarının ortamın pH değerine karşı göstereceği değişiklikler incelendi. Bu amaçla bölüm 3.3.1, 3.3.2 ve 3.3.4'te belirtilen tampon çözeltilerinin hepsi hem bakır seçici hem de çinko seçici elektrotlar için ayrı ayrı incelendi. Kalibrasyon çözeltileri 1×10^{-1} – 1×10^{-7} M derişim aralığında belirtilen tampon çözeltilerin ilavesi ile hazırlandı. Kalibrasyon çözeltilerinin hücre potansiyelleri okundu ve kalibrasyon eğrileri oluşturuldu.

3.4.6 Şartlandırma çözeltilisinin elektrotların cevabına etkisi

Tekli iyon seçici elektrotun cevabının şartlandırma çözeltisi ile ne ölçüde değiştiğini görmek amacı ile elektrotlar farklı şartlandırma çözeltileri ile şartlandırıldı. İlk olarak elektrotlar kullanılarak bakır ve çinko iyonlarının farklı şartlandırma çözeltilerine olan cevapları incelendi. Bu çözeltiler saf su, 10^{-2} M ve 10^{-3} Cu^{2+} iyonu ve tampon içeren çözelti, 10^{-2} ve 10^{-3} Zn^{2+} iyonu ve tampon içeren çözeltiler ile sadece tampon içeren çözeltiler idi. İyon seçici elektrotlar bir gece önceden (24 saat) şartlandırma çözeltisine daldırıldı. İyon seçici elektrot ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ve pH elektrot kalibrasyon çözeltilerine daldırılarak potansiyel ölçümleri yapıldı. Ölçümler sonucunda elde edilen potansiyel değerleri ve derişim değerleri grafik geçirildi ve kalibrasyon eğrileri elde edildi.

3.4.7 pH'nın çoklu iyon seçici elektrot sisteminin performansına etkisi

Çoklu iyon seçici elektrotların performansına pH'nın etkisinin incelenmesi için pH = 7; 8; 9 ve 10'da sabit tutularak deneyler yapıldı. Bu deneyler için 25 adet stok training set çözeltisi ve 10 adet sentetik numune çözeltisi pH = 7 için amonyum asetat, pH = 8; 9; 10 için amonyak/amonyum klorür kullanılarak hazırlanmıştır. Çoklu iyon seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot bu çözeltilere daldırıldı ve potansiyel

değerleri okundu. Okunan potansiyel değerleri multipleksör aracılığı ile bilgisayara kaydedildi ve elde edilen veriler çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirildi.

3.4.8 Şartlandırma çözeltisinin çoklu iyon seçici elektrot sisteminin performansına etkisi

Tekli iyon- seçici elektrotlarda yapılan işleme benzer şekilde, çoklu iyon- seçici elektrot sistemi için de şartlandırma çözeltisinin elektrot performansına olan etkisi incelenmiştir. Tekli elektrotlarda optimum koşul belirlendikten sonra aynı işlemler bu sefer saf su, 10^{-2} ve 10^{-3} M Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren katyon karışımı ve tampon çözeltiler (amonyum asetat, amonyak/amonyum klorürü) kullanılarak çoklu iyon seçici elektrotlar için yapıldı. Çoklu iyon seçici elektrotlar bir gece önceden (24 saat) şartlandırma çözeltisine daldırıldı. Çoklu iyon seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ve pH elektrot training set çözeltilerine ve sentetik numune çözeltilerine daldırılarak potansiyel ölçümleri yapıldı. Elde edilen veriler bir multipleksör aracılığı ile bilgisayara kaydedildi. Daha sonra veriler çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirildi.

3.4.9 Membran ömrünün çoklu iyon seçici elektrot sisteminin performansına etkisi

Elde edilen potansiyel sonuçlarının yani veri sayılarının sonuçlarını arttırmak için 25 adet training set çözeltisi ve sentetik numuneler kalibrasyon işlemi sırasında ardı ardına okundu. Birbirini tekrar eden günlerde (toplamda 3 gün) potansiyel okumaları yapıldı. Çalışma şu şekilde yapıldı; çoklu iyon- seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot training set çözeltilerine ve sentetik numunelere daldırıldı ve potansiyel okumaları yapıldı. Sonuçlar bir multipleksör ile bilgisayara kaydedildi ve elde edilen veriler çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirildi. Bu işlem her 24 saatte bir tekrarlandı. Elektrot 24 saatlik süreçte 0,001 M katyon karışımı ve pH= 10 tamponu içeren çözeltide bekletildi.

3.4.10 Bozucu etki yapan türlerin belirlenmesi

Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının, iyon seçici elektrotlar kullanılarak birlikte tayininde ortama eklenen diğer katyonların elektrotta olan etkisini incelemek amacıyla Ca(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Hg(II), Ba(II), Mg(II) katyonların her birinin derişimleri ortamda sabit derişimde bulunan Cu(II) ve Zn(II) miktarlarının yarısı kadar, iki katı kadar ve eşit olacak şekilde eklendi ve sonuçlar değerlendirilerek ve bozucu etki yapan türler belirlendi. Değerlendirme işlemi için çoklu kalibrasyon yöntemleri kullanıldı.

3.4.11 Alt tayin sınırının belirlenmesi

Alt tayin sınırının belirlenmesi için aynı tasarım daha düşük derişimleri içerecek şekilde farklı seviyeler ile tekrarlandı. Bu işlem için bin kat daha seyreltik bir training set çözeltisi daha hazırlanmıştır. Çalışılan derişim seviyeleri aşağıda belirtilen şekilde seçildi.

- 0,0100000 M
- 0,0032000 M
- 0,0010000 M
- 0,0003200 M
- 0,0001000 M
- 0,0000320 M
- 0,0000100 M
- 0,0000032 M
- 0,0000010 M

Çoklu iyon seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot sırası ile seyreltik ve derişik training set çözeltilerine daldırıldı. Potansiyel okumaları yapıldı ve elde edilen potansiyel değerleri bir multipleksör aracılığı ile bilgisayara kaydedildi. Daha sonra veriler çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirildi. Çapraz

validasyon işlemiyle, bilinen derişimlere karşı hesaplanan derişimler grafiğe geçirildi ve bakır ve çinko iyonları için en küçük derişim değerleri bulundu.

3.4.13 Çoklu iyon seçici elektrot sisteminin gerçek numunelere uygulanması

Yapılan bütün deneysel çalışmalar sonucunda çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile laboratuvarda hazırlanan sentetik numuneler ve gerçek numunelerle bu sistemin doğruluğunu ispatlamak amacı ile çalışmalar yapıldı. Gerçek numune olarak piyasadan temin edilen pirinç numunesi kullanıldı.

Hazırlanan training set çözeltilerinin potansiyelleri okunduktan sonra, gerçek numuneden hazırlanan çözeltilerin potansiyelleri okundu. Deneyler için hazırlanan training set çözeltileri ve pirinç numuneleri bölüm 3.3.16 ve 3.3.18’de gösterildiği üzere hazırlandı. Elektrot potansiyelleri bir multipleksör cihazı ile bilgisayar kaydedildi. Toplam 5 farklı derişimde 5’er adet hazırlanan gerçek numune serisinden 5’er kez tekrar ölçümleri alındı ve çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile bakır ve çinko derişimleri tahmin edildi. Son olarak ise, tahmin edilen derişim değerlerinden pirinç numunesi içerisindeki tahmini % Cu ve % Zn değerleri bulundu. Elde edilen sonuçlar gravimetrik yöntemler elde edilen sonuçlar ile daha sonra karşılaştırıldı ve istatistiki olarak değerlendirildi. Çizelge 3.7’de bu çalışma boyunca kullanılan her bir pirinç numunesinin nitrik analizde çözülmesi sonucu hazırlanan seri gerçek numune çözeltilerinin (25 mL’lik) derişimleri ve sentetik numune çözeltilerinin derişimleri M cinsinden verilmiştir.

Çizelge 3.7 Pirinç numunesi örneklerinin hazırlanmasında kullanılan miktarlar

Çözelti No	Tekrar Sayısı	Pirinç Numunesi		
		Alınan Miktar	Stok çözelti Hacmi	Stok çözeltilerden alınan miktar
1	5	0,1655 g	25 ml	- 2,5 mL
2	5	0,1436 g	25 ml	- 2,5 mL
3	5	0,1847 g	25 ml	- 2,5 mL
4	5	0,1902 g	25 ml	- 2,5 mL
5	5	0,1954 g	25 ml	- 2,5 mL

3.4.14 Pirinç numunesindeki, çinko ve bakır iyonlarının derişimlerinin, çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile analizi

Training setinin ve gerçek numunelerin potansiyelleri bölüm 3.4.12’de anlatıldığı şekilde bilgisayara kaydedildi. Freemat adlı bilgisayar programı yardımıyla elde edilen matrislerin çözümü yapıldı.

- Cross validasyon: 25 adet training set çözeltisinden biri numune olarak sayıldı ve kalan 24 çözelti ile de kalibrasyon işlemi yapıldı. 24 çözelti ile yapılan kalibrasyon işleminde 25. çözeltinin içeriği tayin edilmiş oldu. Her bir çözelti için bu işlemler tekrarlandı. Bu işlem genel anlamda cross validasyon işlemi olarak bilinmektedir.
- Press değerlerinin hesaplanması: Gerçek ve tahmin edilen değerlerinin hata karelerinin farkından hesaplanmaktadır. Bir diğer deyişle tahmini artık kareler toplamı olarak da bilinmektedir. Bu değer ne kadar sıfıra yakın olursa o kadar modelin tahmin gücü artmaktadır.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (3.1)$$

Bu işlem için training set çözeltilerine cross validasyon işlemi yapıldı ve press değerlerine karşılık faktör sayısı grafiğinden temel bileşen sayısı bulundu. Bulunan temel bileşen sayısına tekrardan bir cross validasyon işlemi uygulandı ve çoklu kalibrasyon tekniklerinden olan PCR ve PLS1 yöntemleriyle sentetik ve gerçek numune setlerinde bakır ve çinko derişimleri tahmin edildi.

3.4.15 Kullanılan stok çözeltilerinin gerçek derişimlerinin belirlenmesi (Faktör hesabı)

Tez çalışmasında kalibrasyon çözeltilerinin hazırlamada kullanılan stok çözeltiler primer standart maddelerden hazırlanmadığı için bu çözeltilerden belirli miktarda alındı ve gravimetrik analiz (Bölüm 3.3.19) yapıldı. Gravimetrik analiz sonucunda bir faktör

değeri belirlendi. Faktör değerinin belirlenmesi için stok çözeltinin gravimetri ile bulunan derişimi stok çözeltinin bildiğimiz derişimine bölündü. Bulunan bu faktör değeri elektrot sistemi ile gerçek numuneler için bulunan sonuçlar ile çarpıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında pirinç numunesi gibi değişik alaşımların içindeki Cu^{2+} ve Zn^{2+} miktarının, bu türlere duyarlı çoklu iyon seçici elektrot geliştirilmesi ve tayin edilmesi ile ilgili bir teknik geliştirilmeye çalışıldı. Çalışmada, iki tür iyon seçici elektrota ihtiyaç duyuldu. Bunun için iki farklı katyona duyarlı toplamda 2 farklı iyon seçici membran hazırlandı. İyon seçici membranlar için ticari iyonoforlar kullanıldı. Bu iyonoforların kullanımında literatürde yer alan çalışmalardan faydalanılmıştır (Shun-Yang Yu vd. 2013 – Kojima vd. 1994). Membran bileşimleri literatürde belirtilen en uygun membran bileşimi seçilerek hazırlandı.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, kullanılmak istenen elektrotlar literatürdeki örneklerle göre hazırlandı ve uygun Nerstian eğimi verip vermediği gözlemlendi. Her bir iyon seçici elektrot için en uygun doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri ve çalışma şartları (pH, şartlandırma çözeltisi) belirlendi.

İkinci aşamada, en iyi şartların sağlandığı membran bileşimleri ve en uygun elektrot şartları kullanılarak iyon seçici membran kokteylleri daha önceden hazırlanmış olan çoklu iyon seçici elektrot gövdesinde yer alan bakır tellerin uçlarına uygulandı. Toplamda 8'li elektrot gövdesinde yer alan dört bakır telin ucuna bakıra duyarlı membran damlatılırken, diğer dört bakır tele ise çinkoya duyarlı membran damlatıldı. Hazırlanan 8'li elektrot sistemi, Ag/AgCl referans elektrot ve pH elektrot training set çözeltilerine daldırıldı ve elde edilen sinyaller bir multipleksör cihaz ile bilgisayara kaydedildi. Elde edilen veriler, Freemath adı verilen veri işleme programında çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri (CLS, PCR, PLS1) kullanılarak değerlendirildi. Değerlendirme sonucunda kalibrasyon grafikleri elde edildi. Çoklu iyon seçici elektrot sistemi için optimum çalışma şartları (pH, şartlandırma çözeltisi, alt tayin sınırı, bozucu iyon etkisi ve membran ömrü) belirlendi.

Son aşamada ise, en uygun şartlar belirlenerek hazırlanan çoklu iyon seçici elektrot sisteminin doğruluğunu tayin etmek ve analitik amaçla kullanılıp kullanılmayacağını belirlemek üzere piyasadan temin edilen pirinç numunesi ile çalışma yapıldı. Bu amaçla

sentetik numunelerde ve pirinç numunelerinde var olan bakır ve çinko miktarlarının tayinleri gerçekleştirildi. Çoklu iyon seçici elektrot sistemlerinden elde edilen sonuçlar gravimetrik yöntemle karşılaştırıldı ve istatistiki testler ile sonuçlar irdelendi.

4.1 Bakır ve Çinko Katyonlarına Duyarlı Tekli İyon Seçici Elektrotlar

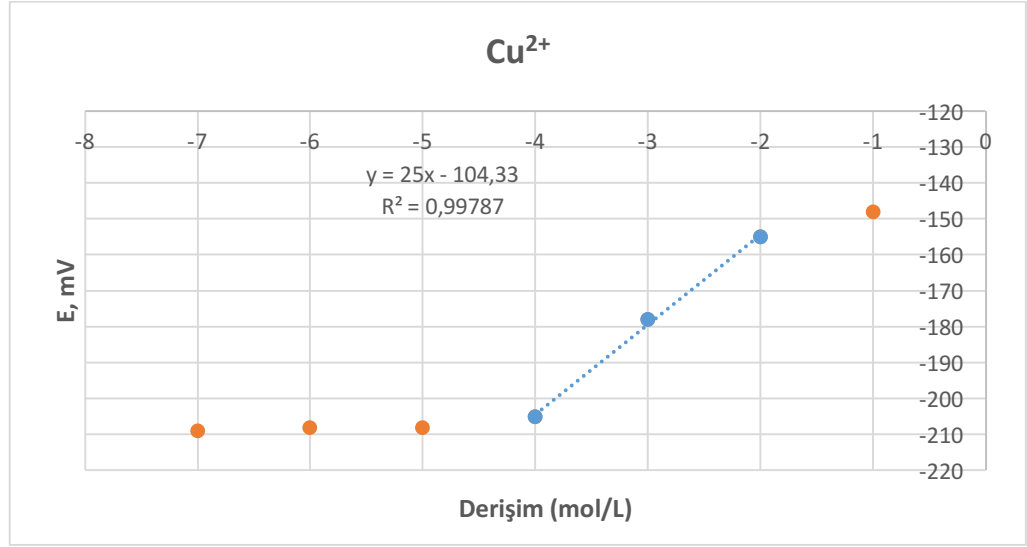
Her bir katyona duyarlı iyon seçici elektrotların membran bileşimleri çizelge 3.6'da verilmiştir. Bu bölümde tekli iyon seçici elektrotların doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri, şartlandırma çözeltilerinin etkisi ve uygun pH değeri belirlendi.

4.1.1 Elektrotların kalibrasyon eğrileri, eğimleri ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi

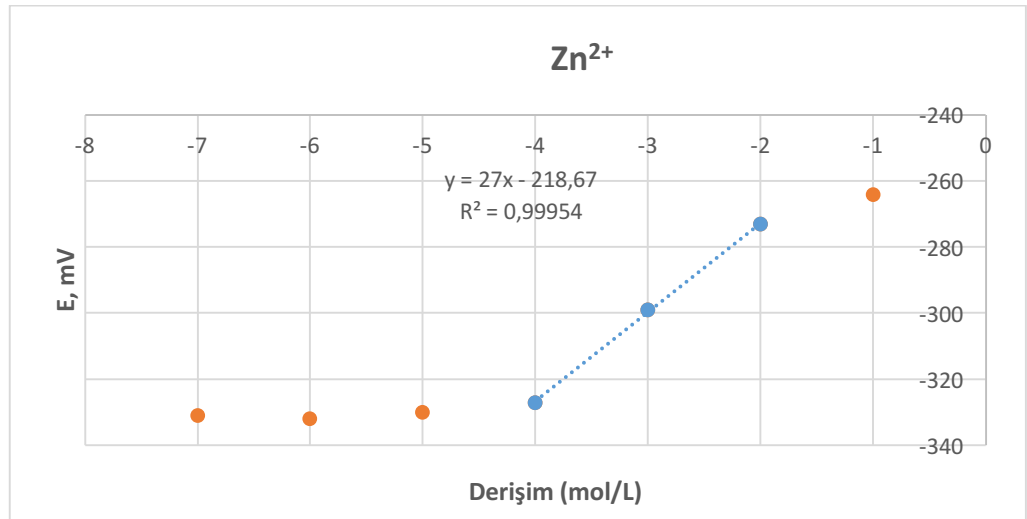
Poliester içine gömülmüş bakırdan hazırlanan tekli elektrot yüzeyine çizelge 3.6'da belirtildiği üzere hazırlanan membranlar 2 µL olarak 3 defa eklendi. Elde edilen veriler aşağıda gösterilmiştir. Elde edilen grafiklerde kesim noktaları ve eğim değerleri çizelge 4.1' de gösterilmiştir. Bu çizelgede her iki katyon için en uygun pH değerindeki veriler gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Tekli katyonları içeren İSE' ların cevabı

İSE	İyon	Eğim	R ²	Çalışma Aralığı (M)
Cu seçici elektrot	Cu ²⁺	25	0,9979	10 ²⁻ - 10 ⁻⁴
Zn seçici elektrot	Zn ²⁺	27	0,9995	10 ²⁻ - 10 ⁻⁴



Şekil 4.1 Bakır seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı, eğimi ve korelasyon değeri

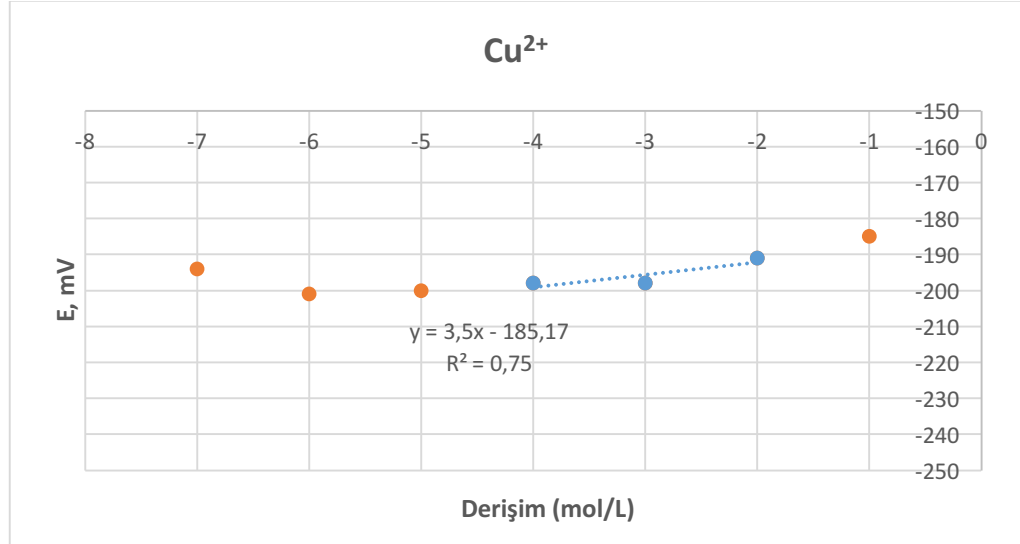


Şekil 4.2 Çinko seçici elektrotun doğrusal çalışma aralığı, eğimi ve korelasyon değeri

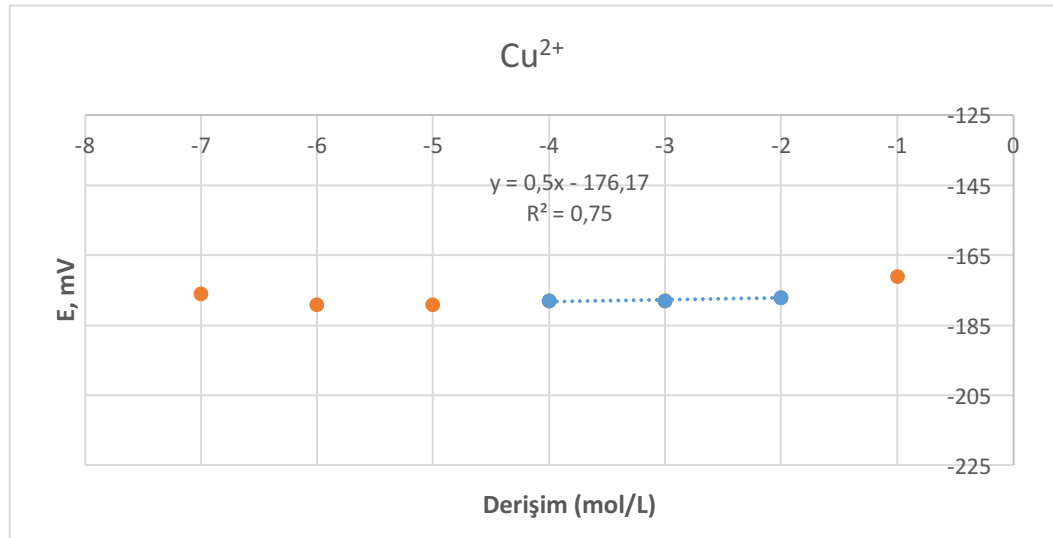
4.1.2 Elektrotların cevabına ortamın pH'ının etkisi

Bu bölümde elektrotların cevabına hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin değişik pH'lardaki etkileri incelendi. Bakır seçici elektrot için pH= 4; 5; 6; 7 için iki farklı tampon çözelti kullanıldı. pH= 4; 5 ve 6 için asetik asit/sodyum asetat tamponu pH= 7 için ise, amonyum asetat tamponu kullanıldı. Çinko seçici elektrot için pH= 9 ve 10 için

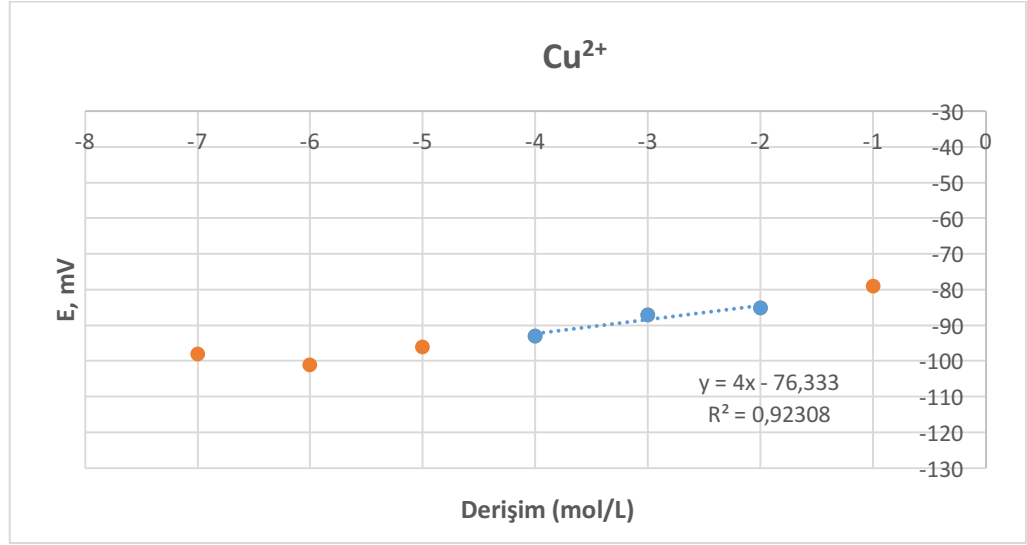
amonyak/amonyum klorür tamponu kullanıldı. Elde edilen kalibrasyon grafikleri aşağıda gösterilmiştir.



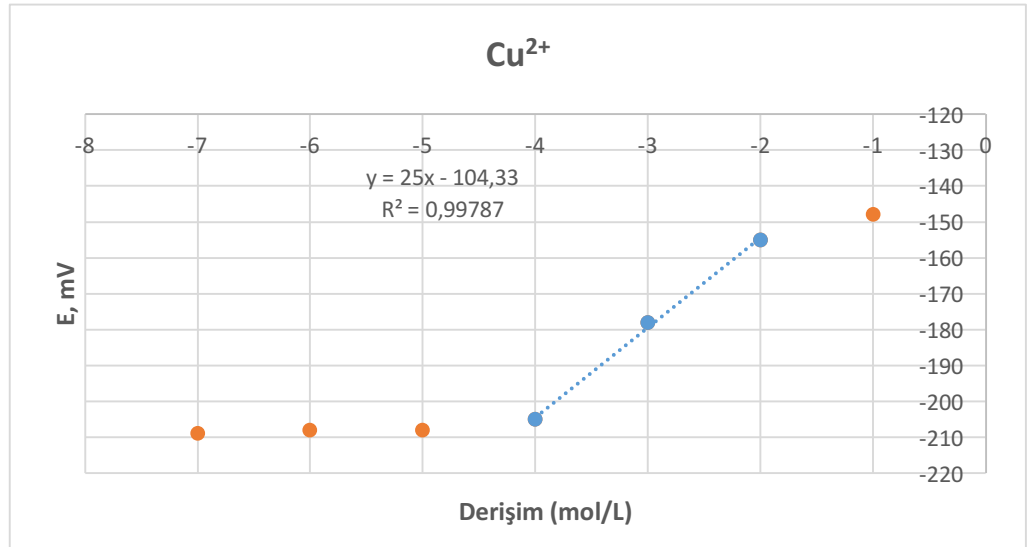
Şekil 4.3 CH₃COOH/CH₃COONa tamponu (pH= 4) varlığında Cu²⁺ için elde edilen kalibrasyon grafiği



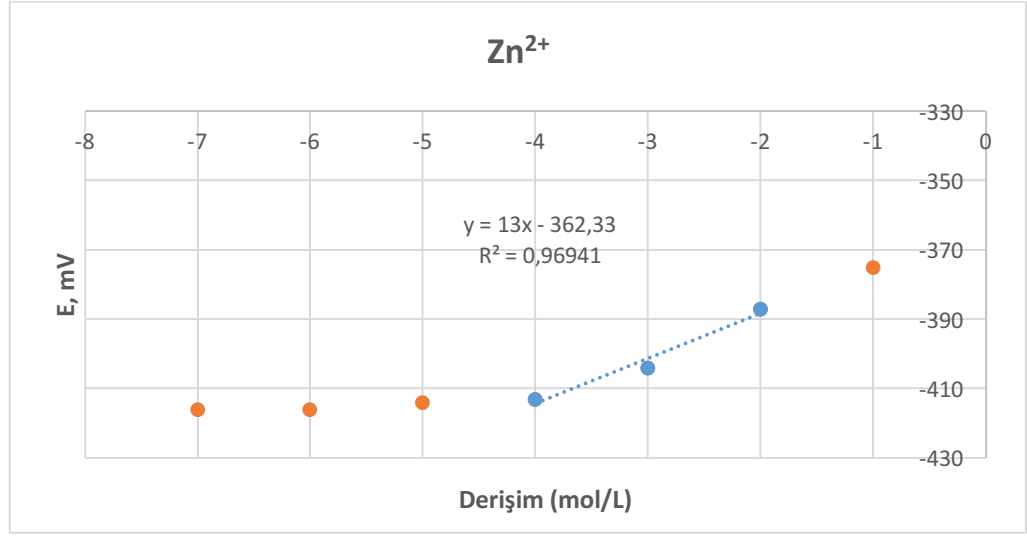
Şekil 4.4 CH₃COOH/CH₃COONa tamponu (pH= 5) varlığında Cu²⁺ için elde edilen kalibrasyon grafiği



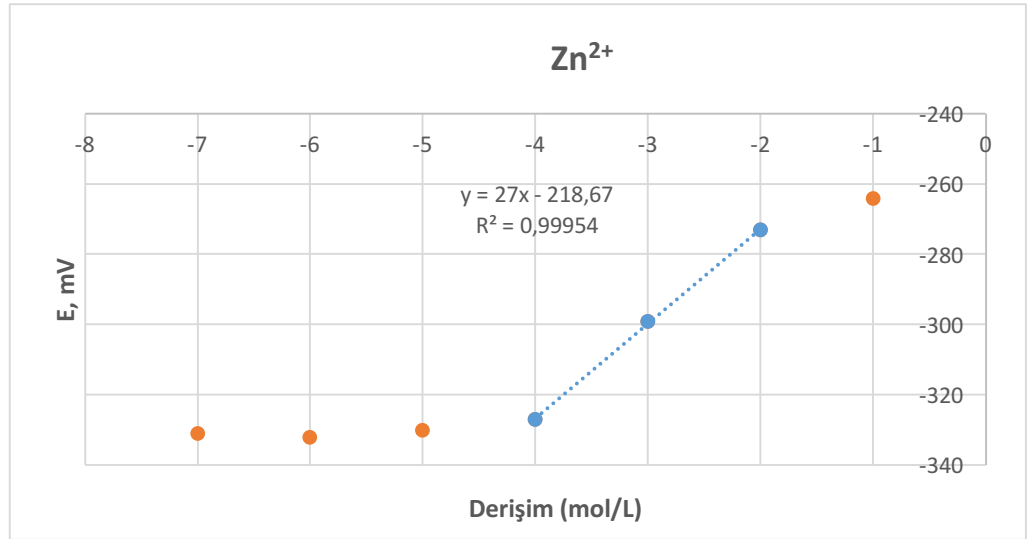
Şekil 4.5 CH₃COOH/CH₃COONa tamponu (pH= 6) varlığında Cu²⁺ için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6 NH₄CH₃COO tamponu (pH= 7) varlığında Cu²⁺ için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.7 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu (pH= 9) varlığında Zn^{2+} için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu (pH=10) varlığında Zn^{2+} için elde edilen kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.2’ de farklı pH aralıklarında tekli iyon seçici elektrotların verdiği cevaplar ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bakır için en iyi çalışma pH değerinin 7 olduğu görülürken, çinko için en iyi çalışma pH değerinin 10 olduğu görülmüştür. Çoklu iyon seçici elektrot sistemi için en uygun pH aralığının ne olacağı ileriki bölümlerde ayrıntılı bir şekilde belirtilmiştir.

Çizelge 4.2 Farklı pH değerlerinde bakır ve çinko seçici elektrotların eğimleri ve korelasyon değerleri

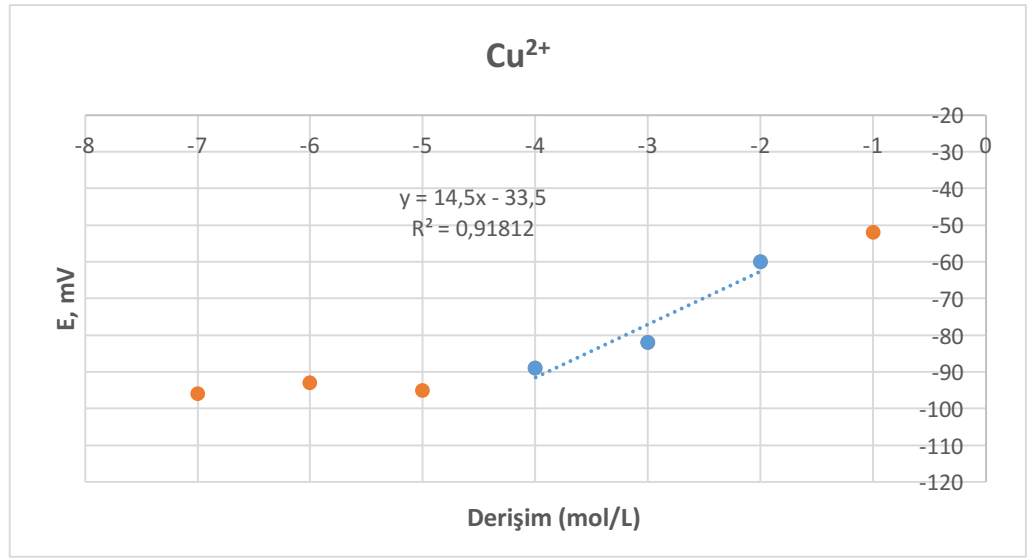
İSE	pH= 4		pH= 5		pH= 6		pH=7		pH=9		pH=10	
	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²
Cu ²⁺	3,5	0,5484	0,5	0,75	4	0,9231	25	0,9979	-	-	-	-
Zn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	13	0,9694	27	0,9995

4.1.3 Farklı şartlandırma çözeltilerinin elektrot cevabına olan etkileri

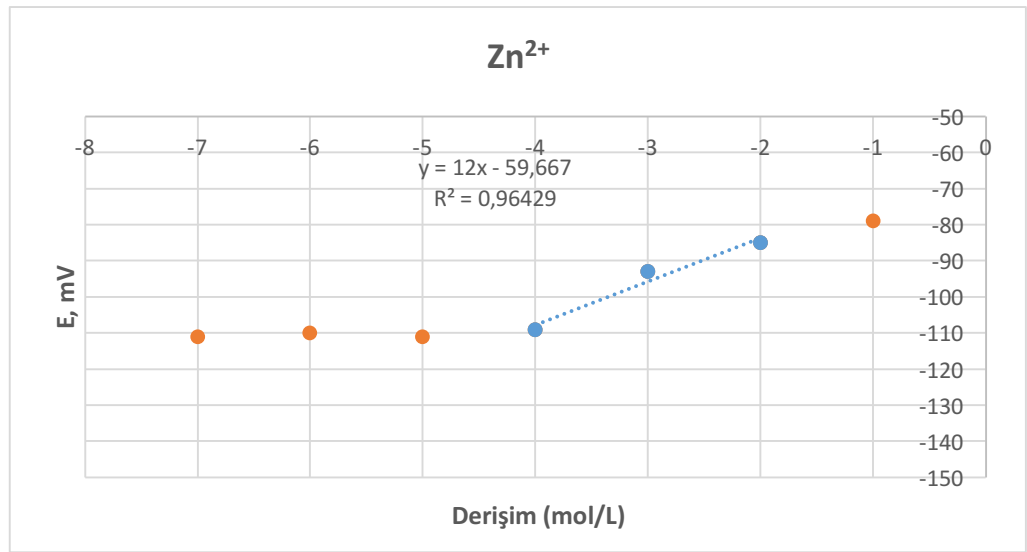
Membranların şartlandırılması, elektrotlardan istenen cevabın alınabilmesi açısından çok önemlidir (Bakker ve Meyerhoff 2000).

Tekli elektrotların şartlandırma çözeltilerine göre verdikleri cevapları belirlemek amacıyla bölüm 3.4.6’da belirtilen şartlara uygun olarak deneysel çalışmalar yapıldı. Bu deneysel çalışmalar sonucunda 0,001 M katyon karışımı ve tampon ihtiva eden şartlandırma çözeltilerinde 24 saat bekletilen elektrotların eğimleri ve R^2 değerlerine bakıldığında en iyi sonuçların elde edildiği görüldü. Bu amaçla;

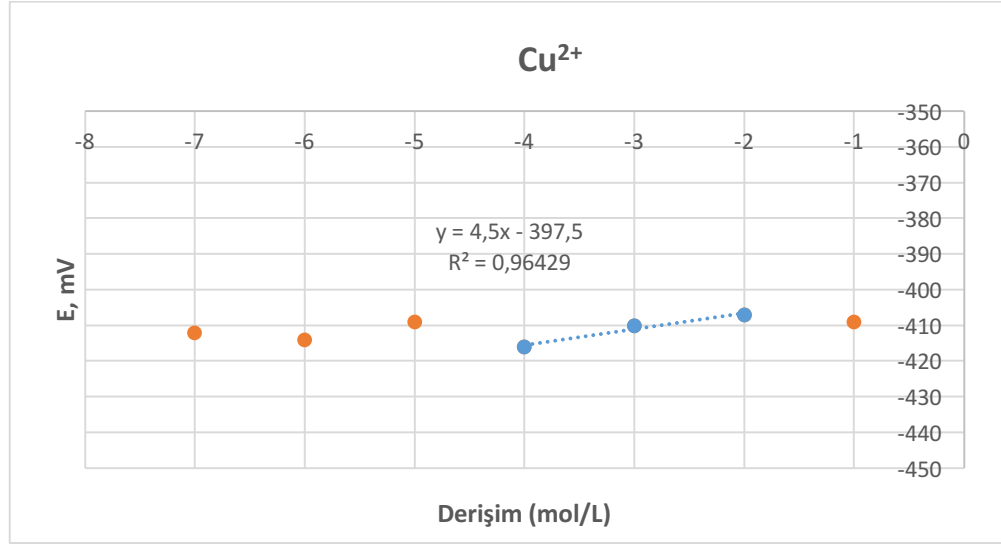
- Bakır seçici elektrot 0,001 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ve pH=7 tamponu içeren çözeltide 1 gece
- Çinko seçici elektrot 0,001 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ve pH=10 tampon içeren çözeltide 1 gece bekletildi.
- Elde edilen kalibrasyon grafikleri aşağıda verilmiştir.



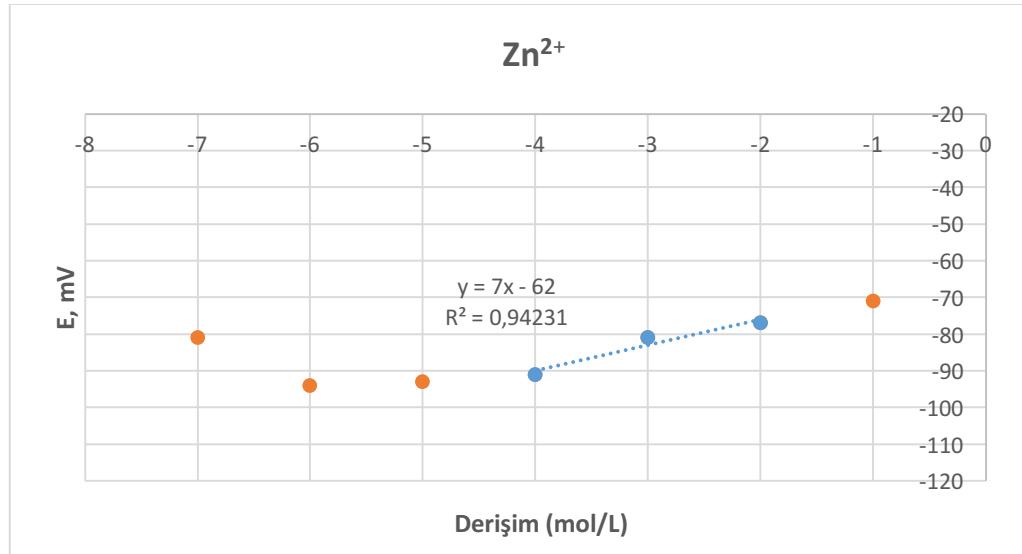
Şekil 4.9 Yirmi dört saat saf suda şartlandırılan bakır seçici elektrot



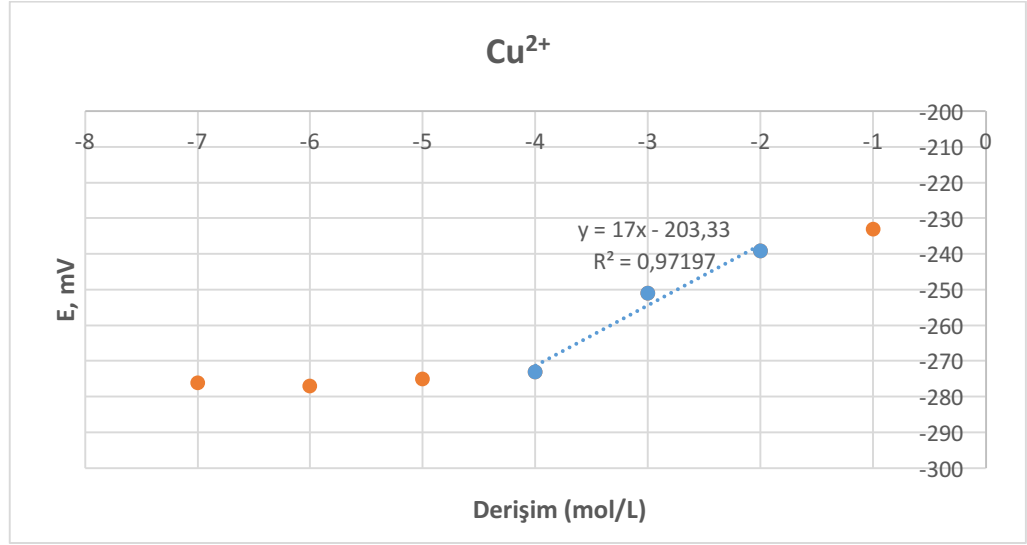
Şekil 4.10 Yirmi dört saat saf suda şartlandırılan çinko seçici elektrot



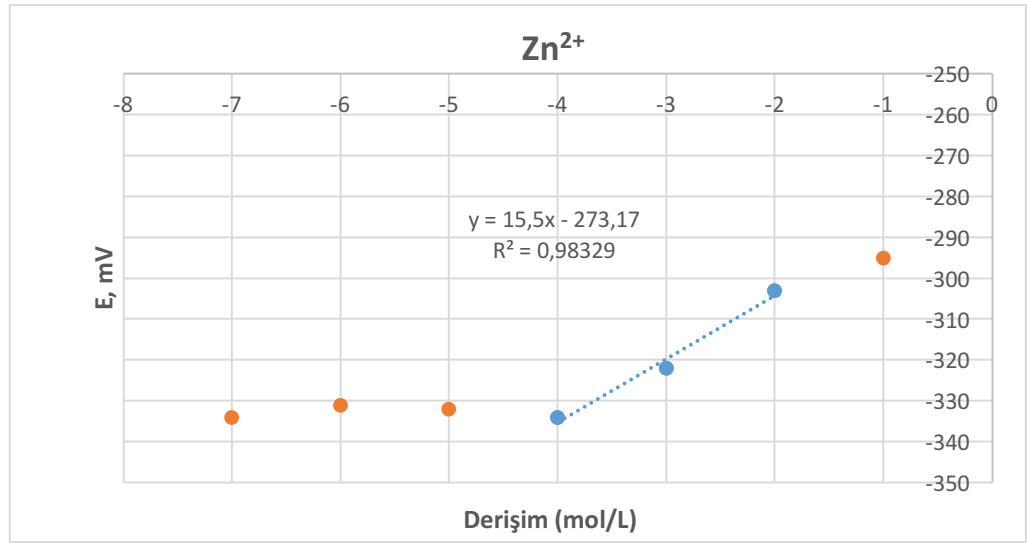
Şekil 4.11 Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=7 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) şartlandırılan bakır seçici elektrot



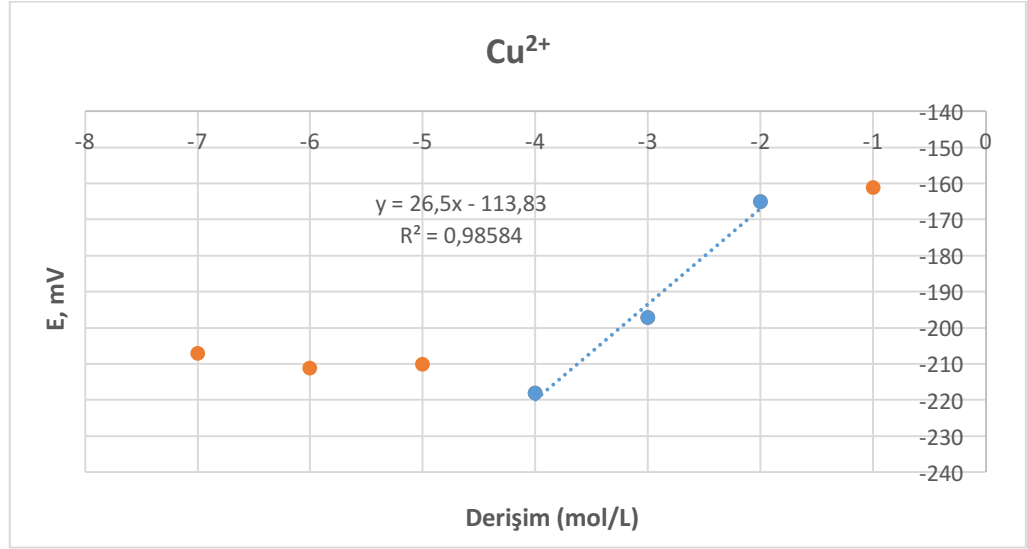
Şekil 4.12 Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) şartlandırılan çinko seçici elektrot



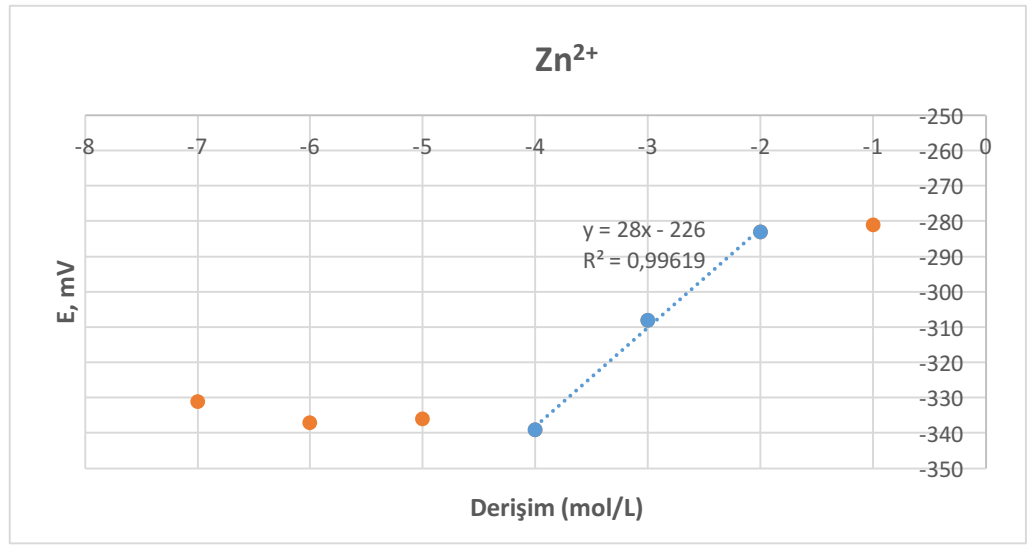
Şekil 4.13 Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=7 NH₄CH₃COO) ve 0,01 M Cu(NO₃)₂ içeren çözeltide şartlandırılan bakır seçici elektrot



Şekil 4.14 Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=10 NH₃/NH₄Cl) ve 0,01 M Zn(NO₃)₂ içeren çözeltide şartlandırılan çinko seçici elektrot



Şekil 4.15 Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=7 NH₄CH₃COO) ve 0,001 M Cu(NO₃)₂ içeren çözeltide şartlandırılan bakır seçici elektrot



Şekil 4.16 Yirmi dört saat tampon çözeltide (pH=10 NH₃/NH₄Cl) ve 0,001 M Zn(NO₃)₂ içeren çözeltide şartlandırılan çinko seçici elektrot

Çizelge 4.3'te farklı çözeltilerde şartlandırılan bakır ve çinko seçici elektrotların eğimleri ve korelasyon değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Farklı çözeltilerde şartlandırılan elektrotların eğim ve korelasyon değerleri

	Saf Suda		Tampon Çözeltide		0,01 M Tampon Karışımı + Tampon Çözelti		0,001 M Tampon Karışımı + Tampon Çözelti	
İSE	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²
Cu ²⁺	14,5	0,9181	4,5	0,9643	17	0,9720	26,5	0,9858
Zn ²⁺	12	0,9643	7	0,9423	15,5	0,9833	28,0	0,9962

Not: Bakır elektrot için kullanılan tampon çözelti NH₄CH₃COO (pH=7), çinko elektrot için kullanılan tampon çözelti ise NH₃/NH₄Cl (pH=10) tamponudur.

4.2 Çoklu İyon- Seçici Elektrot Sistemi

Tekli iyon seçici elektrotlarda en uygun çalışma koşulları belirlendikten sonra çoklu iyon seçici elektrot sistemine geçilmiştir. Tekli iyon seçici elektrotlarda belirtilen en uygun koşulların çoklu iyon seçici elektrot sistemine de uygulanması sağlanmıştır.

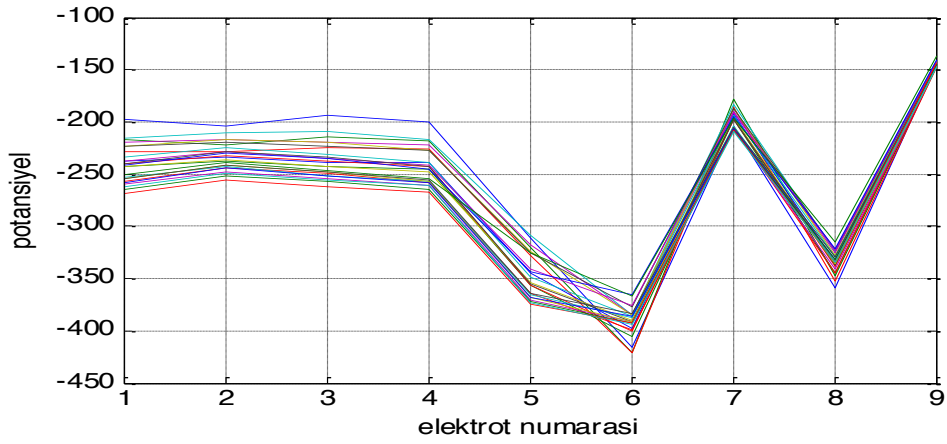
Çoklu iyon seçici elektrot sisteminin performansına pH'ın, membran ömrünün, şartlandırma çözeltisinin ve bozucu iyonların etkisi incelenmiştir. Son olarak, her bir katyonun (Cu^{2+} ve Zn^{2+}) alt tayin sınırı belirlendi. Hazırlanan çoklu iyon seçici elektrot sisteminin analitik uygulamalarda kullanılıp kullanılmayacağını görmek için pirinç numunesiyle çalışıldı ve pirinç numunesi içerisinde bulunan yüzde bakır ve çinko bileşimleri belirlendikten sonra gravimetrik olarak elde edilen yüzde bakır ve çinko değerleriyle istatistiksel olarak karşılaştırmalar yapıldı.

4.2.1 Çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile numune analizleri

Bu çalışmada her bir örnek için gerçek ve tahmin edilen derişimler arasındaki farklardan yararlanıldı. Faktör sayısına karşı, press değerleri grafiğe geçirildi. Bu grafik sonucunda elde edilen temel bileşen sayısı ile tekrardan bir cross validasyon işlemi uygulandı, PCR ve PLS1 çoklu kalibrasyon yöntemleri ile bakır ve çinko katyonlarının derişimleri belirlendi.

Kalibrasyon setine karşı potansiyel grafiği şekil 4.17'de gösterilmektedir. 8'li elektrot sisteminin ilk 4'ü bakır seçici elektrot, diğer 4 tanesi ise çinko seçici elektrot olarak kullanıldı ve 9. elektrot ise pH elektrot idi. Bunlara ek olarak ise 10. elektrot Ag/AgCl referans elektrot idi. Şekil 4.17'de 9 elektrotun potansiyel cevaplarına karşı elektrot numaraları belirtilmiştir. İlk 4 elektrot ve son 4 elektrot aynı membran bileşimine sahip olmasına rağmen az da olsa sapmalar görülmüştür. 9. elektrotta ise, hiçbir değişiklik yoktur. Bu elektrot pH elektrotudur. Potansiyelde bir değişme olmaması pH'ın sabit kaldığı anlamına gelmektedir. 9'lu elektrot sisteminde toplamda 9 sütun ve 25 satırdan

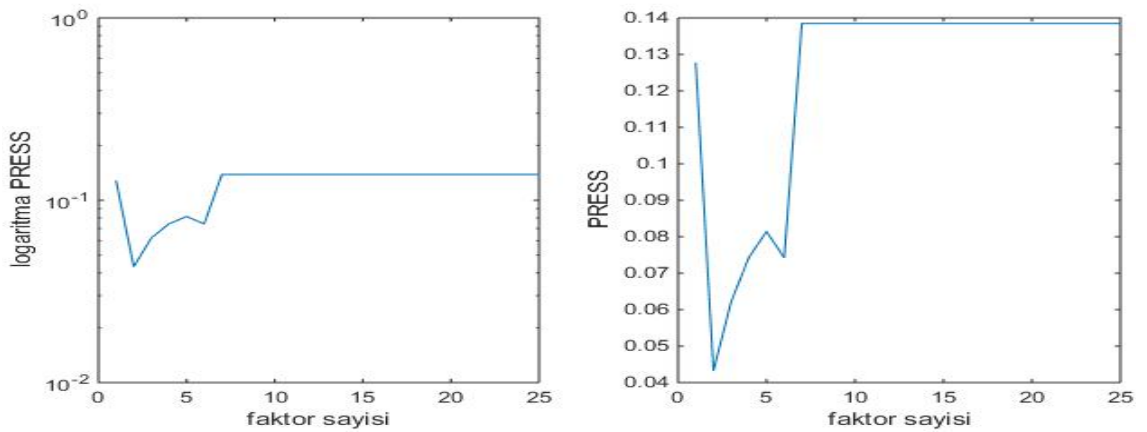
oluşan bir matris ile PCR ve PLS1 yöntemi kullanılarak, bakır ve çinko derişimleri hesaplandı.



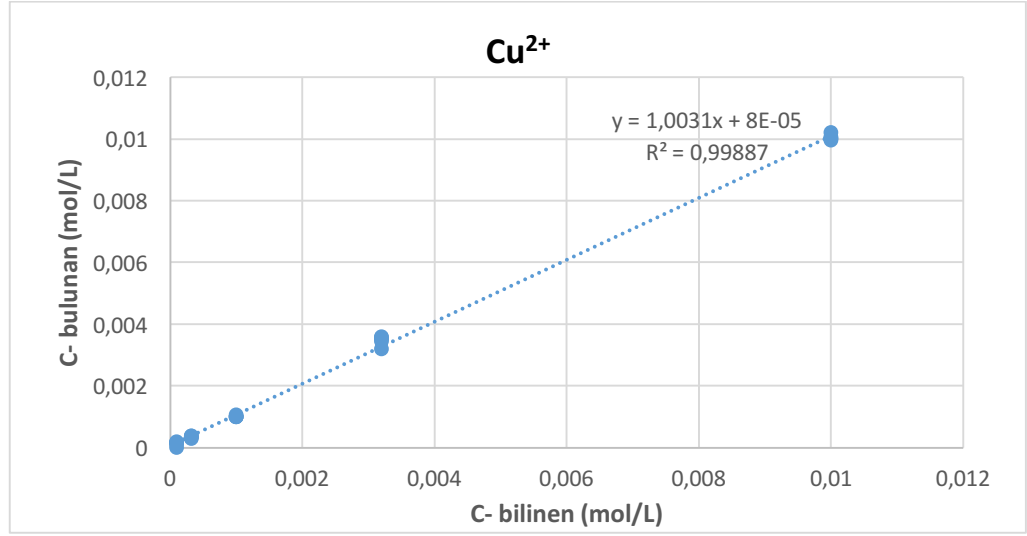
Şekil 4.17 Kalibrasyon setinde elektrot numarasına karşı elde edilen potansiyel değerleri

4.2.2 8'li elektrot sistemi kullanılarak PCR ve PLS1 yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi

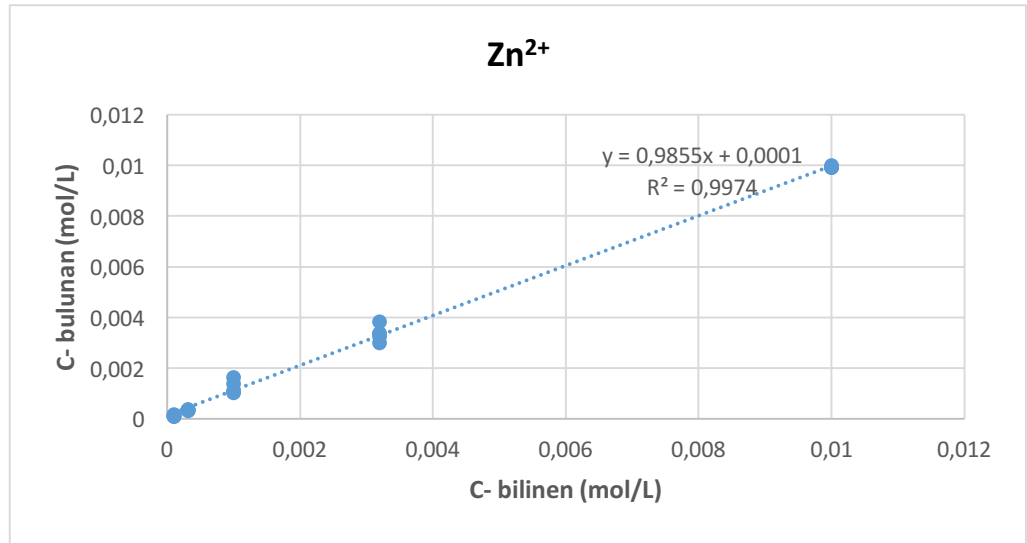
PCR yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi için PRESS değerlerine karşı faktör sayıları grafiğe geçirildi. Elde edilen grafik şekil 4.18'de gösterilmektedir. Temel bileşen sayısı 2'dir.



Şekil 4.18 PRESS değerlerine göre faktör sayısının grafiği

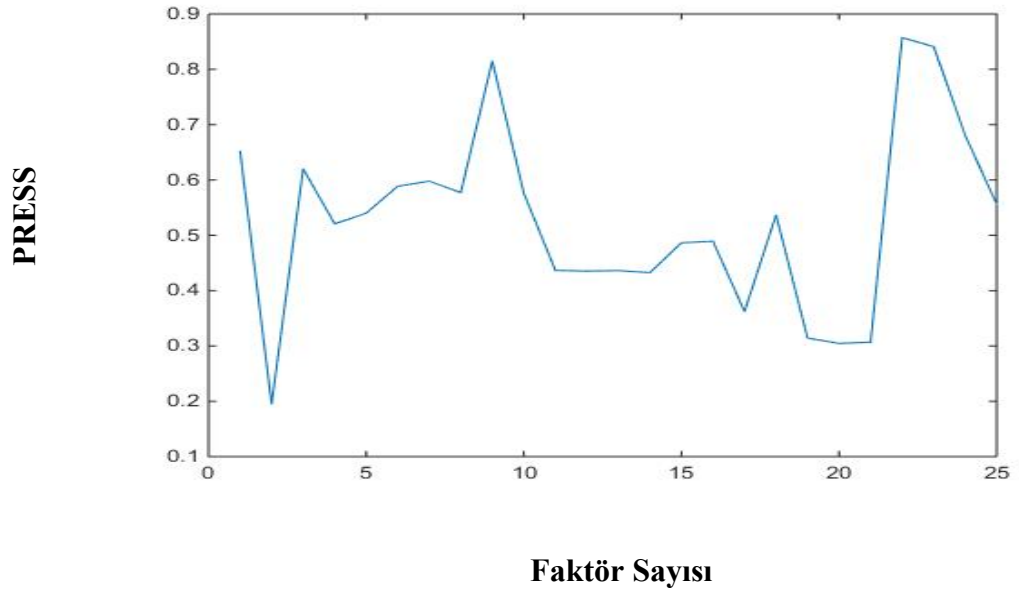


Şekil 4.19 PCR yöntemi uygulanarak hesaplanan Cu²⁺ derişim sonuçlarının, bilinen sonuçlara karşı grafiğı

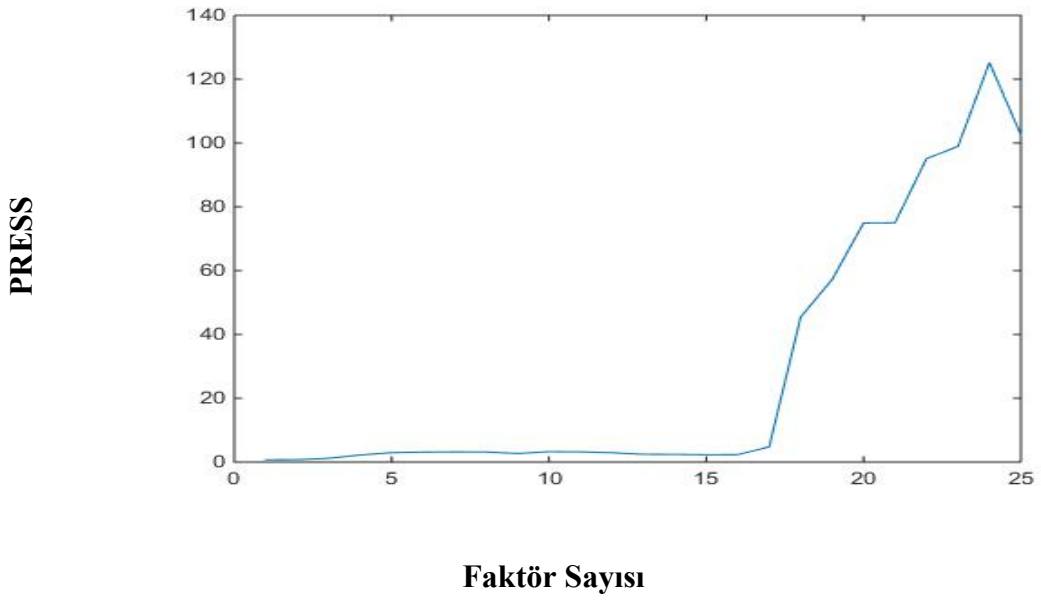


Şekil 4.20 PCR yöntemi uygulanarak hesaplanan Zn²⁺ derişim sonuçlarının, bilinen sonuçlara karşı grafiğı

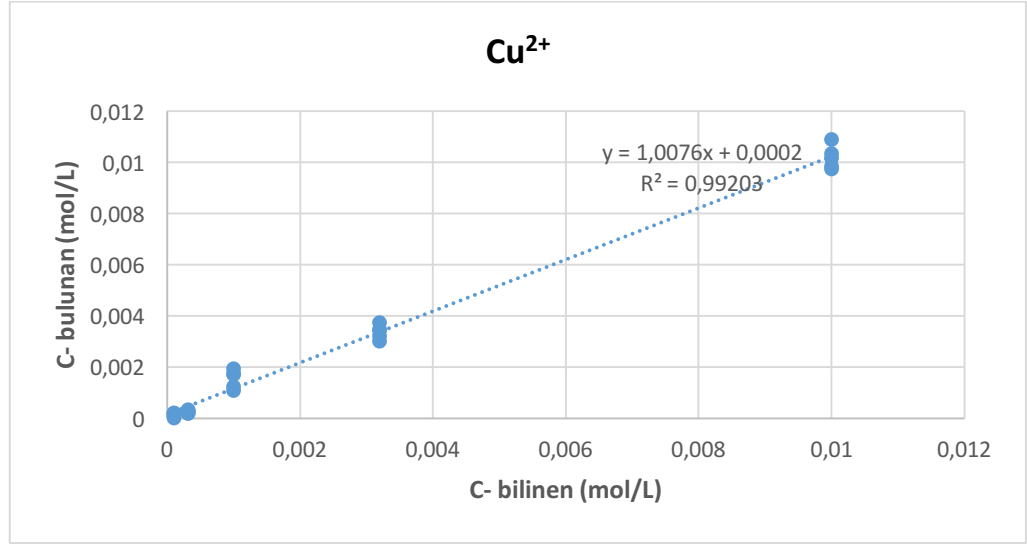
PLS1 yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değeriendirilmesi için PRESS değeriilerine karşı faktör sayıları grafiğı geçirildi. Elde edilen grafik şekil 4.21’de gösterilmektedir. Temel bileşen sayısı Cu²⁺ için 2, Zn²⁺ için 2’dir.



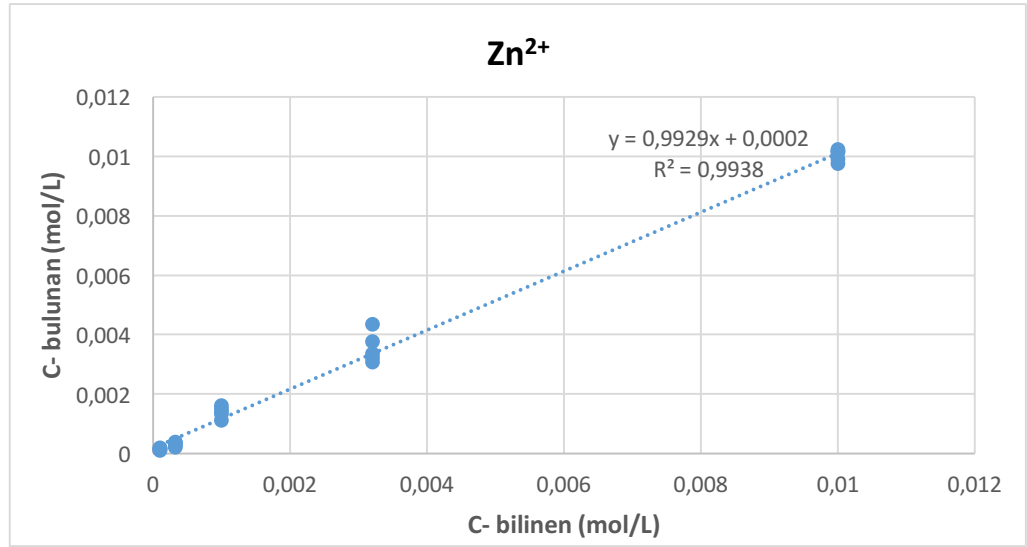
Şekil 4.21 PRESS değerlerine göre faktör sayısının grafiği (temel bileşen sayısı Cu²⁺ için 2)



Şekil 4.22 PRESS değerlerine göre faktör sayısının grafiği (temel bileşen sayısı Zn²⁺ için 2)



Şekil 4.23 PLS1 yöntemi uygulanarak hesaplanan Cu²⁺ derişim sonuçlarının, bilinen sonuçlara karşı grafiğı



Şekil 4.24 PLS1 yöntemi uygulanarak hesaplanan Zn²⁺ derişim sonuçlarının, bilinen sonuçlara karşı grafiğı

Çizelge 4.4 PCR ve PLS1 yöntemlerinden elde edilen sonuçlar (Elde edilen sonuçlar pH=10 tamponu-NH₃/NH₄Cl varlığındadır.)

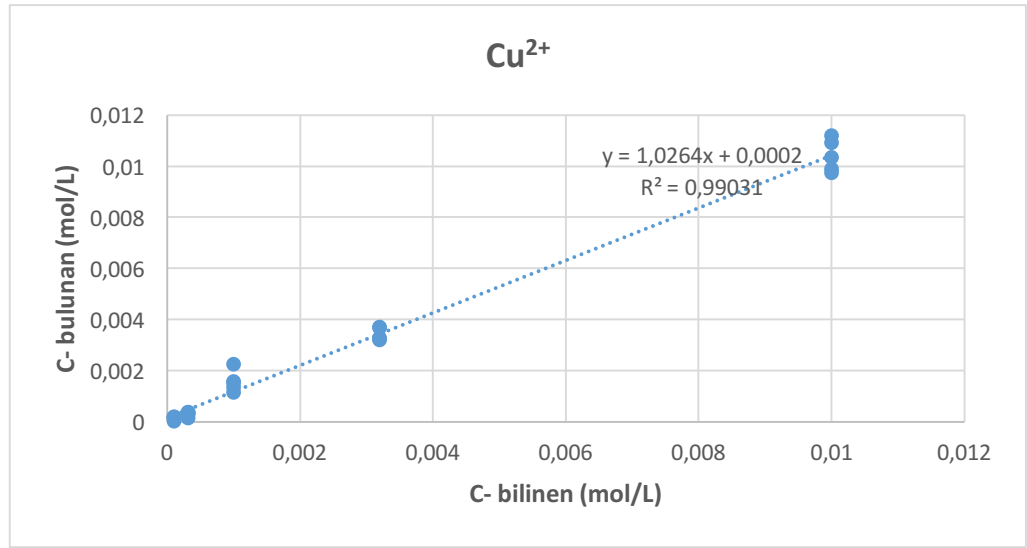
Yöntem	Bakır Seçici Membran			Çinko Seçici Membran		
	R ²	Eğim	%Geri Kazanım	R ²	Eğim	% Geri Kazanım
PCR	0,99887	1,0031	% 98,8 ± 4,55	0,9974	0,9855	% 100,3 ± 12,18
PLS1	0,99203	1,0076	% 98,5 ± 5,13	0,9938	0,9929	% 91,73 ± 22,34

Hesaplamalar sonucunda sentetik numunelerden elde edilen geri kazanım değerlerinden (pH=10), bilinen-bulunan grafiklerinden bulunan R² ve eğim noktası değerlerinden yola çıkılarak PCR yöntemi ile elde edilen sonuçların PLS1 yöntemi ile elde edilen sonuçlara göre daha iyi olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca PLS1 yönteminde elde edilen standart sapma değerlerinin PCR yöntemine göre çok daha yüksek olması sebebiyle de PCR yönteminin kullanılmasının daha doğru olacağı kanısına varıldı. Bundan sonra yapılan bütün çalışmalar PCR yönteminden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

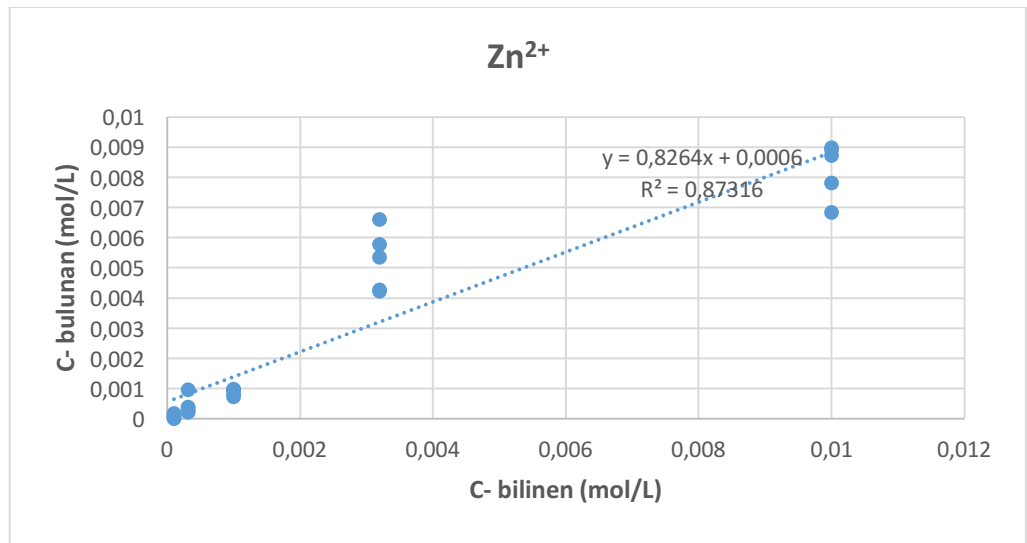
4.2.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemine pH' nın etkisi

Çoklu iyon seçici elektrot sistemine pH'ın etkisini incelemek amacıyla pH= 7; 8; 9 ve 10 da pH sabit tutularak bölüm 3.4.7 de anlatılan işlemler yapıldı. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

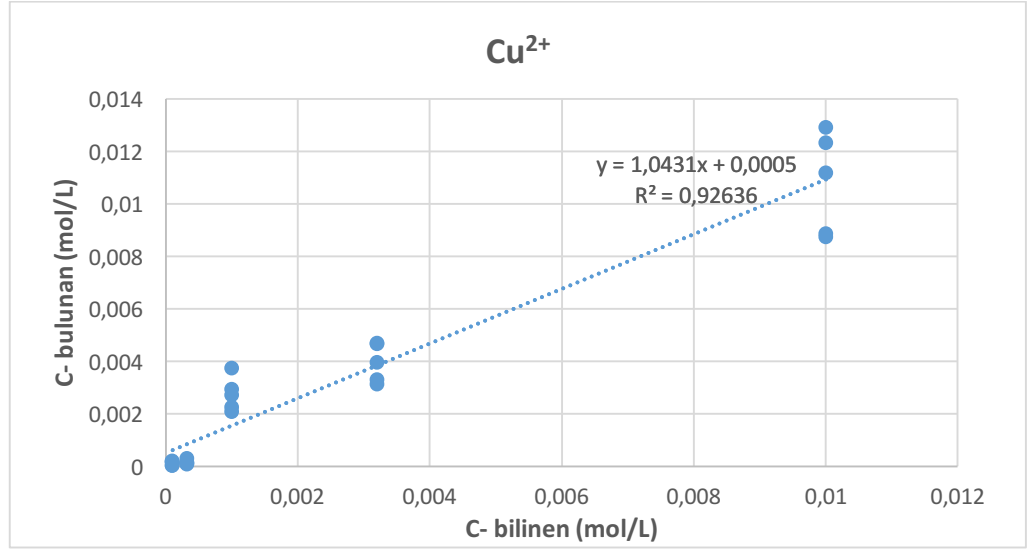
Tekli iyon seçici elektrotlarla yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere en iyi sonuçlar bakır için pH=7'de çinko için ise pH=10'da elde edilmiştir. Bu çalışmalar ışığında en iyi sonuçların bu pH'larda (pH=7 ve pH=10) ya da bu pH aralığında olacağı tahmin edilerek çalışmalar yapıldı. Tez çalışmasında bakır ve çinko iyonları kullanıldığı için bu iyonlarla beraber tampon çözeltiler kullanıldı. Her bir pH değeri için o pH'a sahip farklı kalibrasyon çözeltileri ve sentetik numune çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan sentetik numune derişimleri 5 x 10⁻³ M olup, çoklu kalibrasyon yöntemlerinden biri olan PCR ile elde edilen eğim, kesim noktası, R² değerleri ve sentetik numunelerden elde edilen derişimler çizelge 4.3'te verilmiştir.



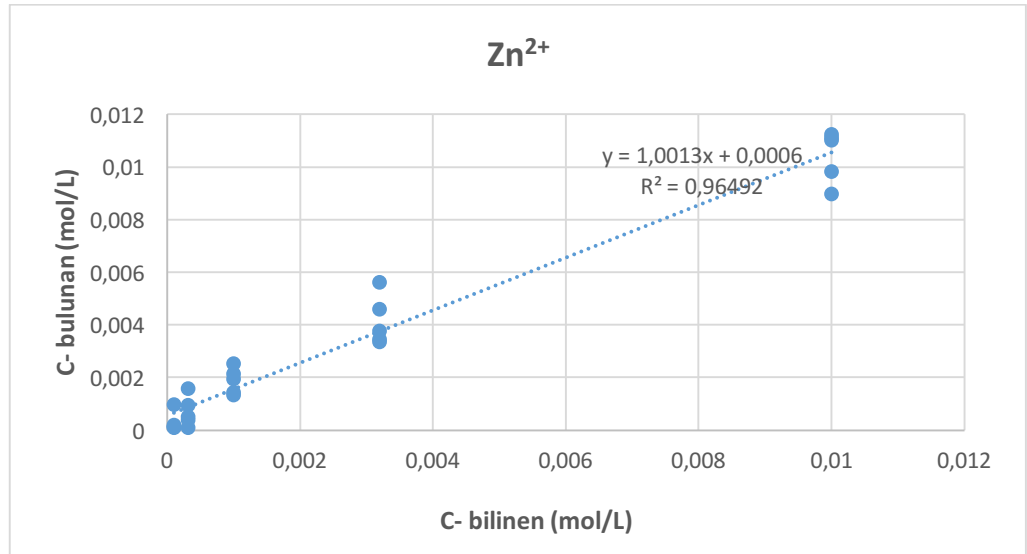
Şekil 4.25 pH=7 NH₄CH₃COO varlığında, Cu²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



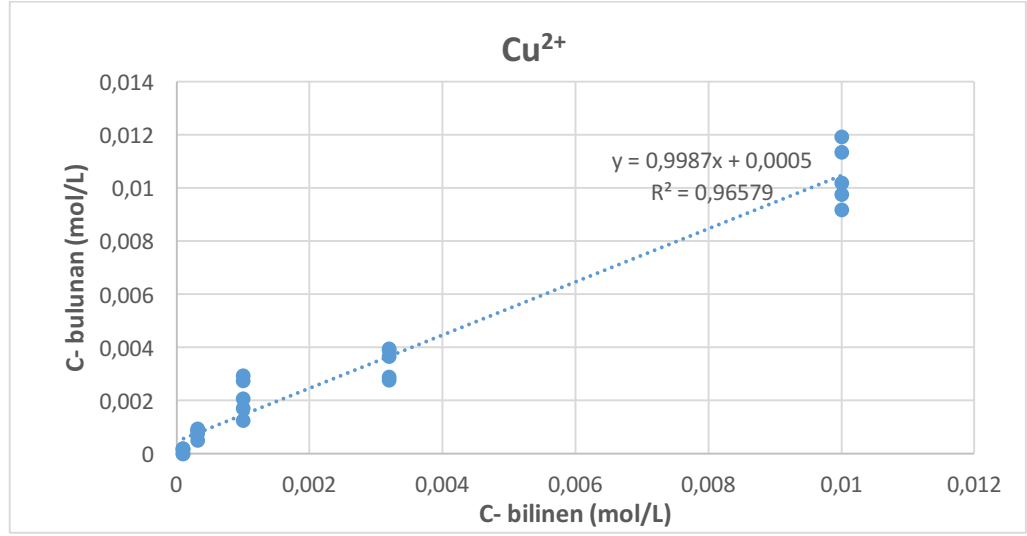
Şekil 4.26 pH=7 NH₄CH₃COO varlığında, Zn²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



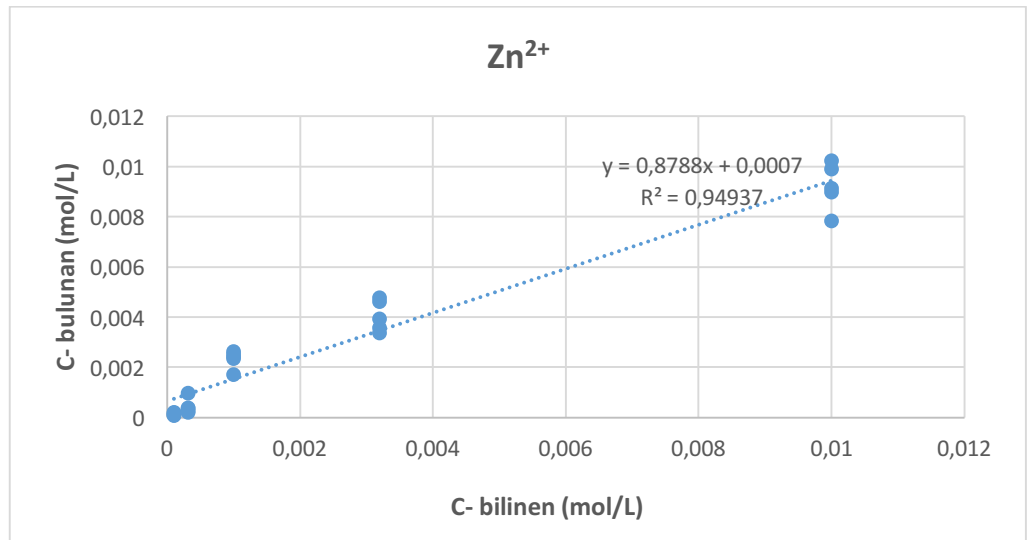
Şekil 4.27 pH=8 NH₃/NH₄Cl varlığında, Cu²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



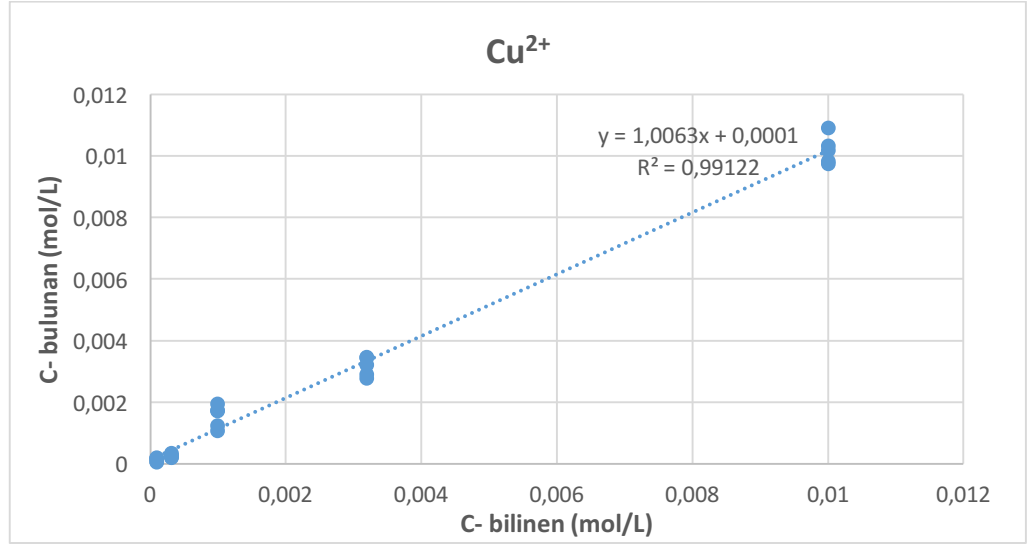
Şekil 4.28 pH=8 NH₃/NH₄Cl varlığında, Zn²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



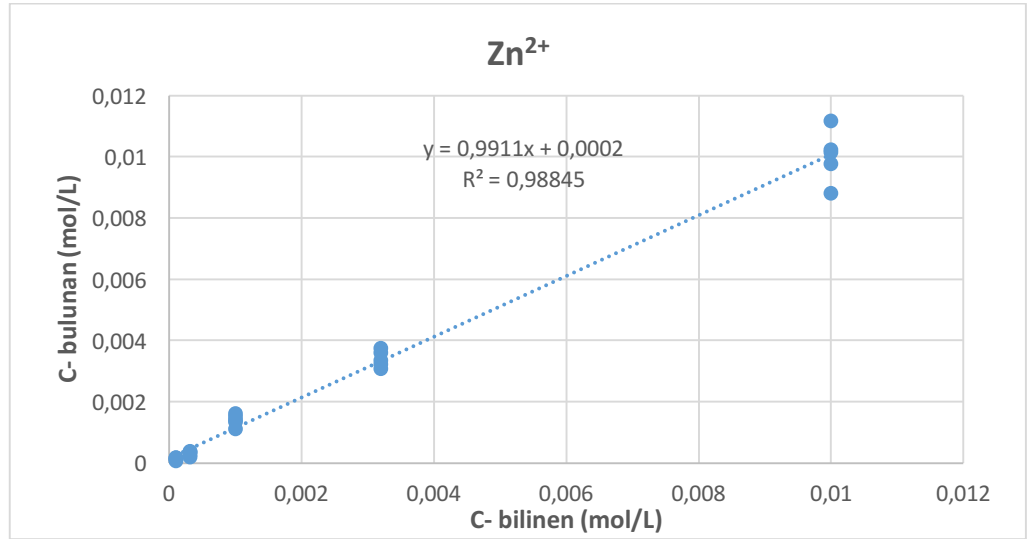
Şekil 4.29 pH=9 NH₃/NH₄Cl varlığında, Cu²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



Şekil 4.30 pH=9 NH₃/NH₄Cl varlığında, Zn²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



Şekil 4.31 pH=10 NH₃/NH₄Cl varlığında, Cu²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



Şekil 4.32 pH=10 NH₃/NH₄Cl varlığında, Zn²⁺ için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği

Çizelge 4.5 Farklı pH değerlerinde PCR yönteminden elde edilen sonuçlar

	Yöntem	İyon	Eğim	R ²	Kesim Noktası	Bilinen Derişim (M)	Bulunan Derişim (M)	Sentetik Numune (%Geri Kazanım)
pH=7	PCR	Cu ²⁺	1,0264	0,9903	0,0002	0,005	0,0055	% 110
		Zn ²⁺	0,8264	0,8732	0,0006	0,005	0,0033	% 66
pH=8	PCR	Cu ²⁺	1,0431	0,9261	0,0005	0,005	0,0065	% 130
		Zn ²⁺	1,0013	0,9649	0,0006	0,005	0,0086	% 172
pH=9	PCR	Cu ²⁺	0,9987	0,9658	0,0005	0,005	0,0060	% 120
		Zn ²⁺	0,8788	0,9494	0,0007	0,005	0,0043	% 86
pH=10	PCR	Cu ²⁺	1,0063	0,9912	0,0001	0,005	0,0048	% 96
		Zn ²⁺	0,9911	0,9884	0,0002	0,005	0,0051	% 102

Bu sonuçlardan da görüleceği üzere pH=10 tamponuyla elde edilen bilinen-bulunan grafiklerinde eğim ve R^2 değerlerinin 1'e en yakın olduğu ve geri kazanım değerlerinin %100'e yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkılarak çalışmanın pH=10 tamponuyla yapılması gerektiği kanısına varılmıştır.

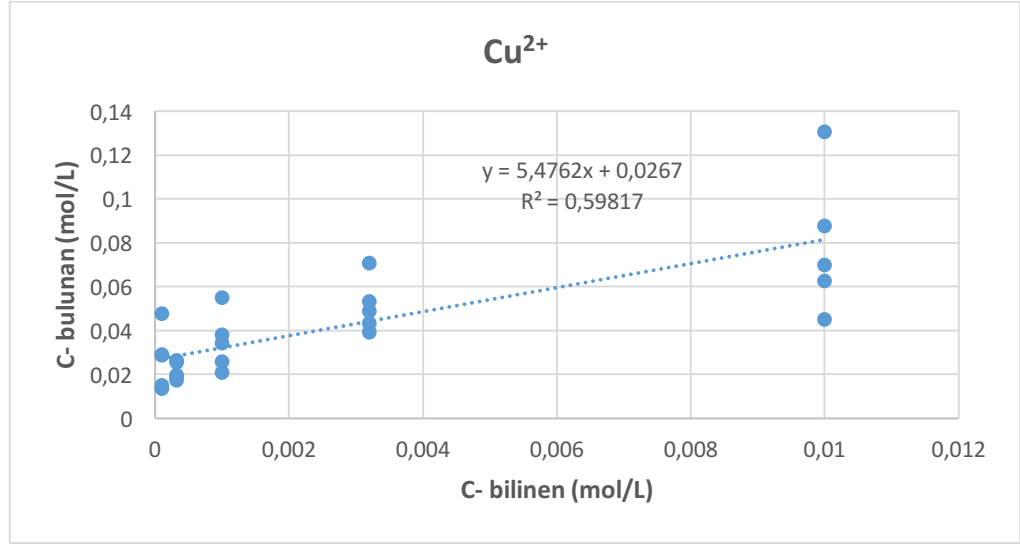
4.2.4 Şartlandırma çözeltilerinin çoklu iyon seçici elektrot sistemine etkisi

Çoklu iyon seçici elektrot sistemine şartlandırma çözeltilerinin etkilerini incelemek amacıyla Bölüm 3.4.8'deki çalışmalar yapılmıştır.

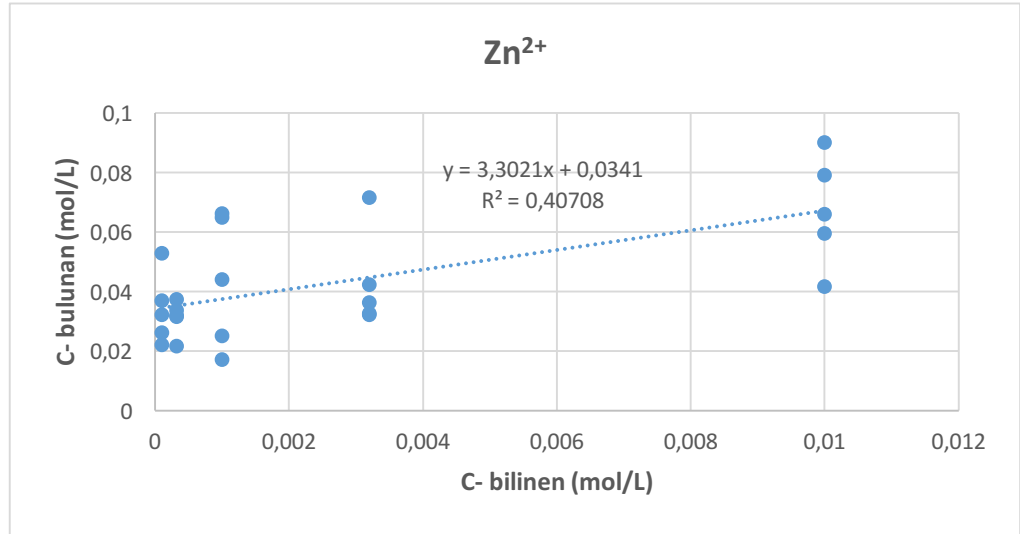
Farklı şartlandırma çözeltilerinde şartlandırılan çoklu iyon seçici elektrotun cevapları incelendiğinde bilinen- bulunan grafiklerinin en iyi çıktığı şartlandırma çözeltisi 0,001 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu olduğu görüldü ve buna ek olarak eğim ve R^2 değerlerinin 1'e daha yakın olduğu sonucuna varıldı (Çizelge 4.6). Şartlandırma çözeltilerinde elektrotlar 24 saat bekletildi. Şartlandırma çözeltileri olarak;

- Saf su,
- Sadece tampon (pH=10)
- 0,01 M katyon karışımı + tampon (pH=10)
- 0,001 katyon karışımı + tampon (pH=10) kullanılmıştır.

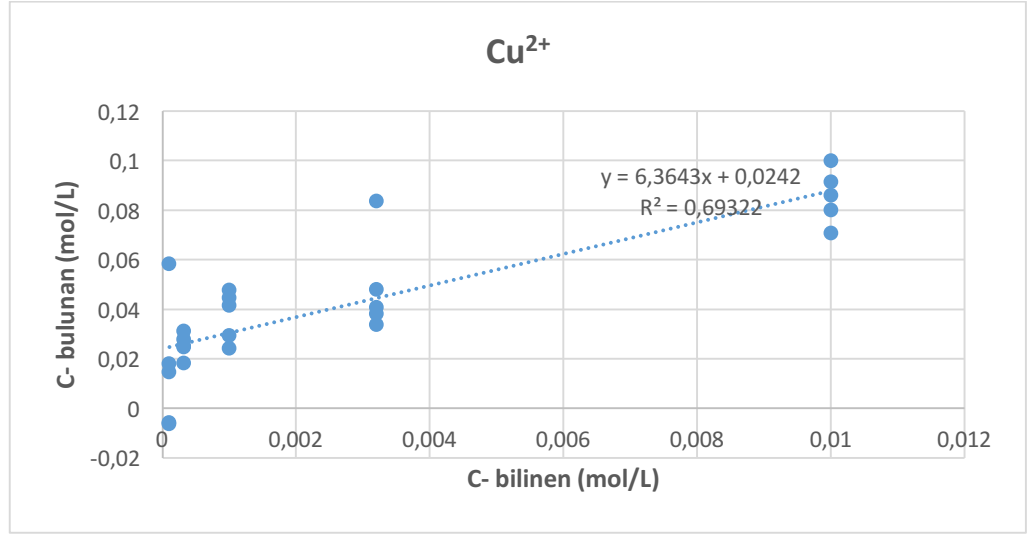
Bunlara ek olarak sentetik numune (5×10^{-3}) derişimlerinin 5×10^{-3} 'e yakın çıktığı görüldü. Bundan sonra yapılan çalışmaların hepsinde pH=10 ve 0,001 M katyon karışımı içeren şartlandırma çözeltisi kullanıldı. Elektrotlar 24 saat şartlandırma çözeltisinde bekletildi ve potansiyel okumaları daha sonra yapıldı. Aşağıda bu çalışma sonucunda elde edilen bilinen-bulunan grafikleri şekil 4.33-4.40'da verilmiştir.



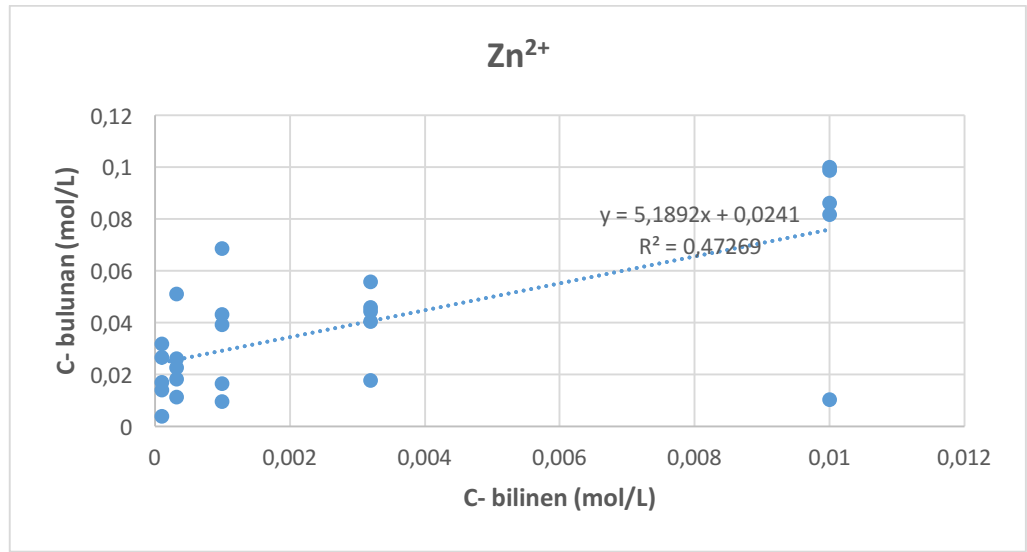
Şekil 4.33 Saf su kullanılarak şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki bakır için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



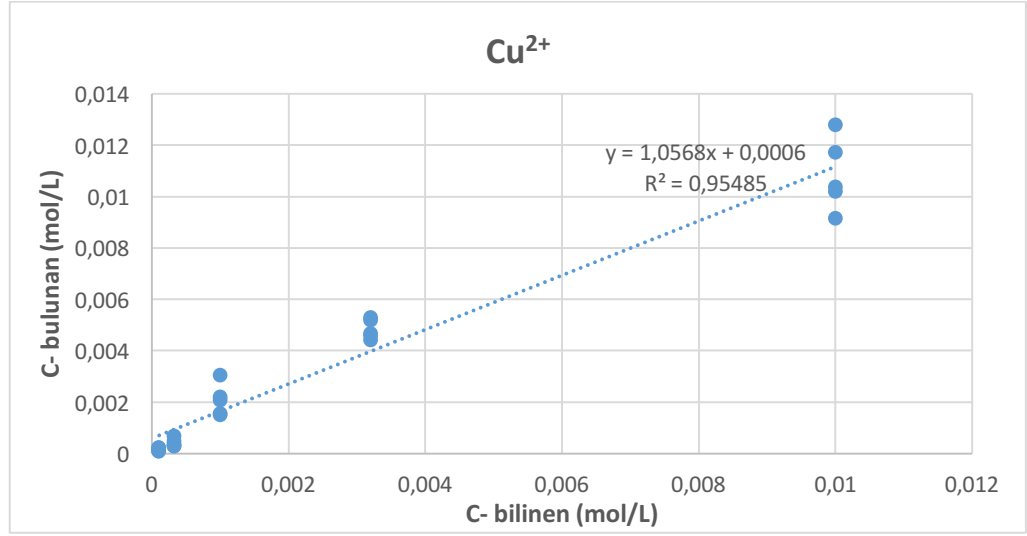
Şekil 4.34 Saf su kullanılarak şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki çinko için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



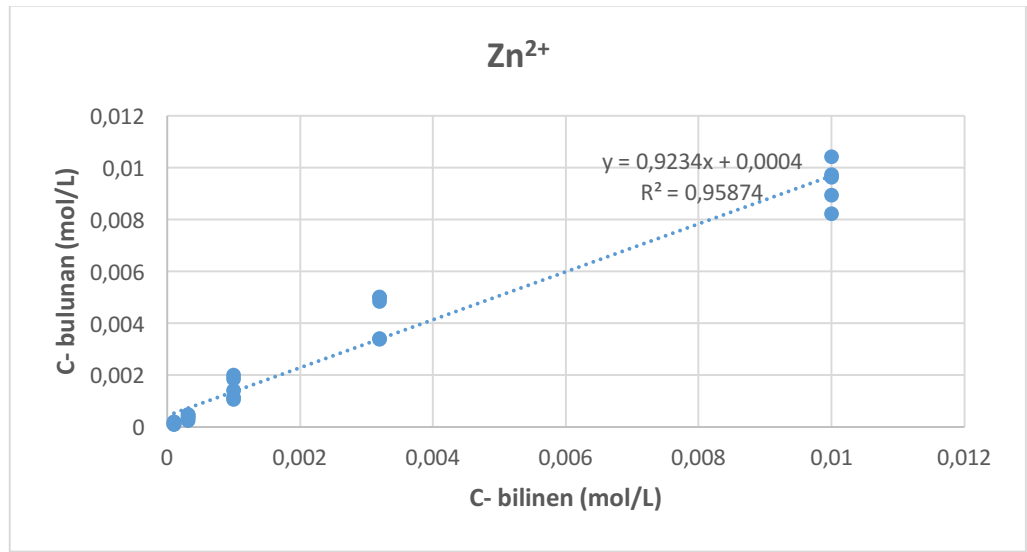
Şekil 4.35 pH=10 tamponu kullanılarak (NH₃/NH₄Cl) kullanılarak şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki bakır için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



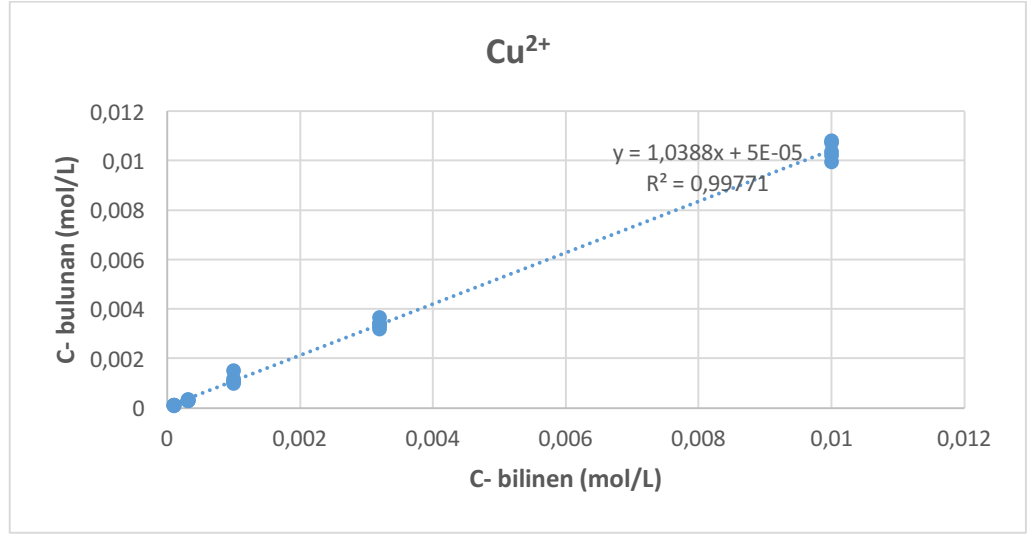
Şekil 4.36 pH=10 tamponu kullanılarak (NH₃/NH₄Cl) kullanılarak şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki çinko için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



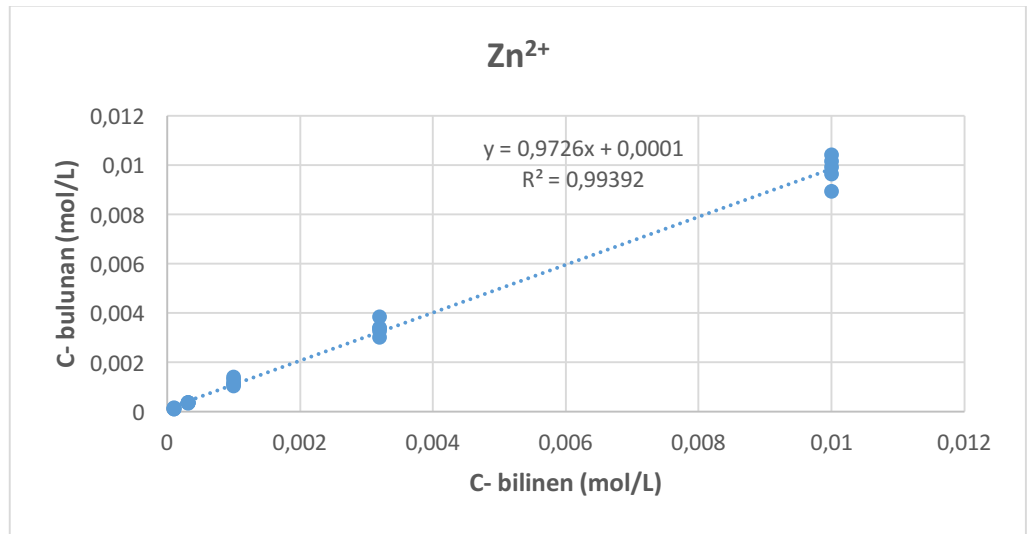
Şekil 4.37 0,01 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu kullanılarak (NH₃/NH₄Cl) şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki bakır için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



Şekil 4.38 0,01 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu kullanılarak (NH₃/NH₄Cl) şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki çinko için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



Şekil 4.39 0,001 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu kullanılarak (NH₃/NH₄Cl) şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki bakır için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği



Şekil 4.40 0,001 M katyon karışımı ve pH=10 tamponu kullanılarak (NH₃/NH₄Cl) şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden sentetik numunedeki çinko için PCR yöntemiyle elde edilen bilinen-bulunan grafiği

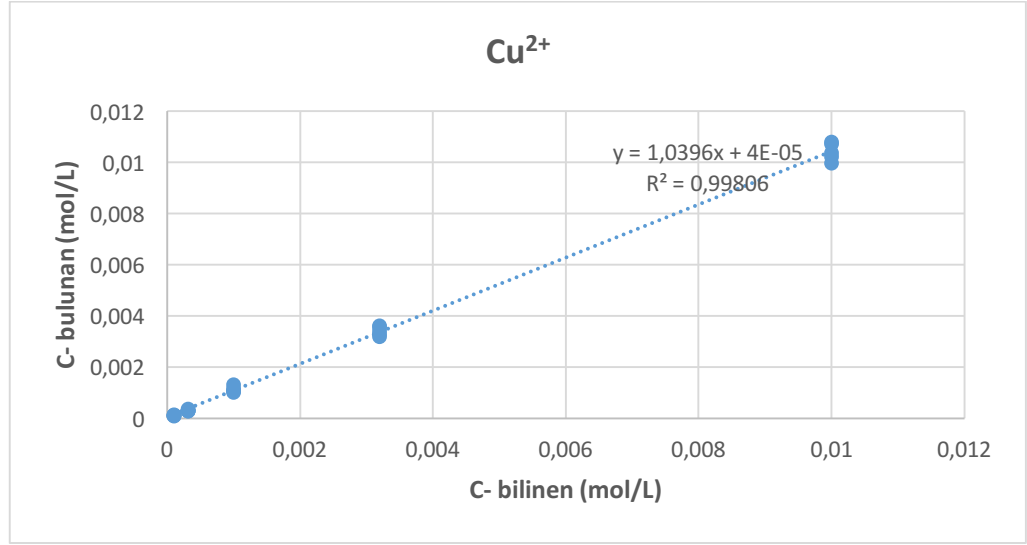
Çizelge 4.6 Farklı kalibrasyon çözeltilerinde şartlandırılan çoklu elektrotun çoklu kalibrasyon yöntemlerinden PCR ile bilinen- bulunan grafiklerinden elde edilen eğim, kesim noktası, R^2 değerleri ile sentetik numunelerden elde edilen katyon karışımı derişimleri

	İyon	Eğim	Kesim Noktası	R^2	Bilinen Derişim(M)	Bulunan Derişim(M)	% Geri Kazanım
Saf su	Cu^{2+}	5,4762	0,0267	0,5982	0,005	0,2360	%4720
	Zn^{2+}	3,3021	0,0341	0,4071	0,005	0,7912	%15824
Sadece Tampon	Cu^{2+}	6,3643	0,0242	0,5982	0,005	1,3200	%26400
	Zn^{2+}	5,1892	0,0241	0,4071	0,005	0,8900	%17800
0,01 M katyon Karışımı+ Tampon	Cu^{2+}	1,0568	0,0006	0,9548	0,005	0,0068	%136
	Zn^{2+}	0,9234	0,0004	0,9587	0,005	0,0019	%38
0,001 M Katyon Karışımı + Tampon	Cu^{2+}	1,0388	0,00005	0,9977	0,005	0,0052	%104
	Zn^{2+}	0,9726	0,0001	0,9939	0,005	0,0049	%98

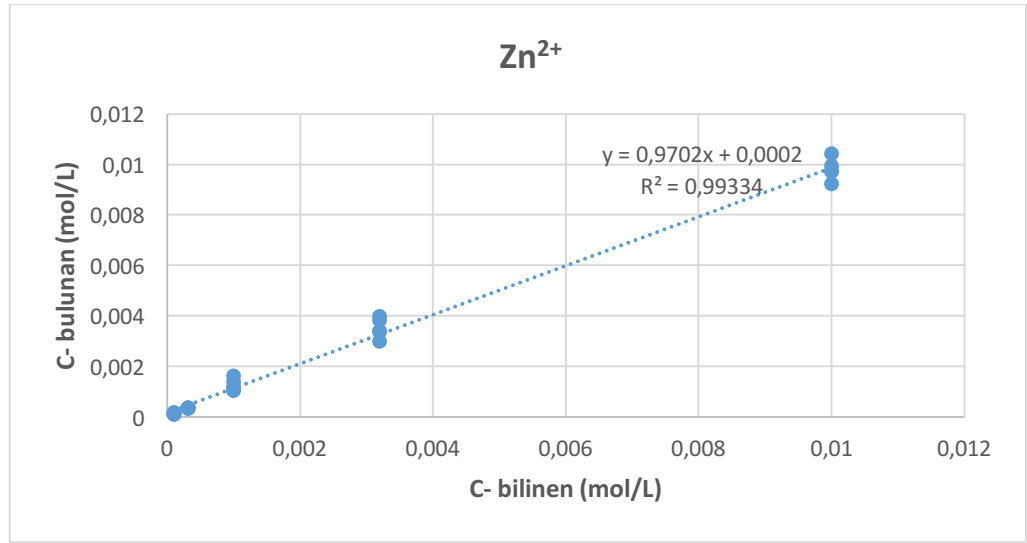
4.2.5 Çoklu iyon seçici elektrotta kullanılan membranların ömürlerinin belirlenmesi

Tez çalışmasında kullanılan membranların ömürleri çoklu iyon seçici elektrotun ömrünü belirleyeceği için bu çalışma bölüm 3.4.9’da anlatıldığı gibi yapıldı. Bilinen değerlerin bulunan değerlere karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşturulan kalibrasyon grafikleri elde edilen eğim, kesim noktası ve R^2 değerleri ile sentetik numuneler için bulunan derişimler çizelge 4.7’de verilmiştir.

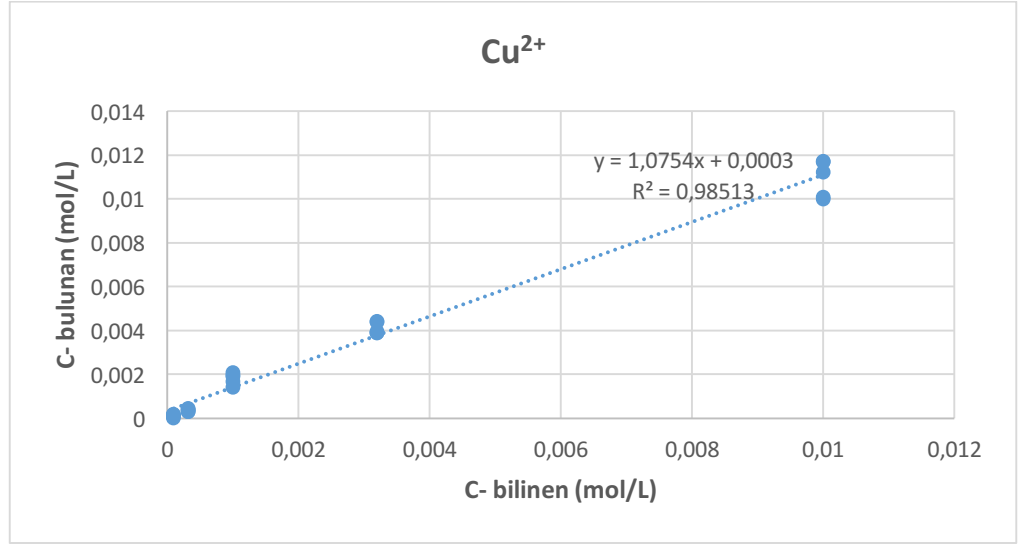
Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde art arda tekrar eden günlerde aynı elektrotla potansiyel ölçümleri alındığında 2. günden sonra membranın cevabının büyük orandı bozulduğu ve sentetik numunelerden elde edilen bakır ve çinko miktarlarının beklendiğinden çok farklı çıktığı görüldü. Sentetik numune değerleri bu çalışmada 5×10^{-3} M alındı ve yapılan çalışma sonucunda 2. günden sonra yapılan ölçümlerin olumsuz sonuçlandığı ve membranın zehirlendiğı görüldü. Ölçümler 24 saat arayla birbirini takip eden 3 gün içerisinde yapıldı. Aşağıda PCR yöntemiyle elde edilen verilerin (3 gün boyunca) bilinen-bulunan grafiklerindeki karşılıkları görülmektedir.



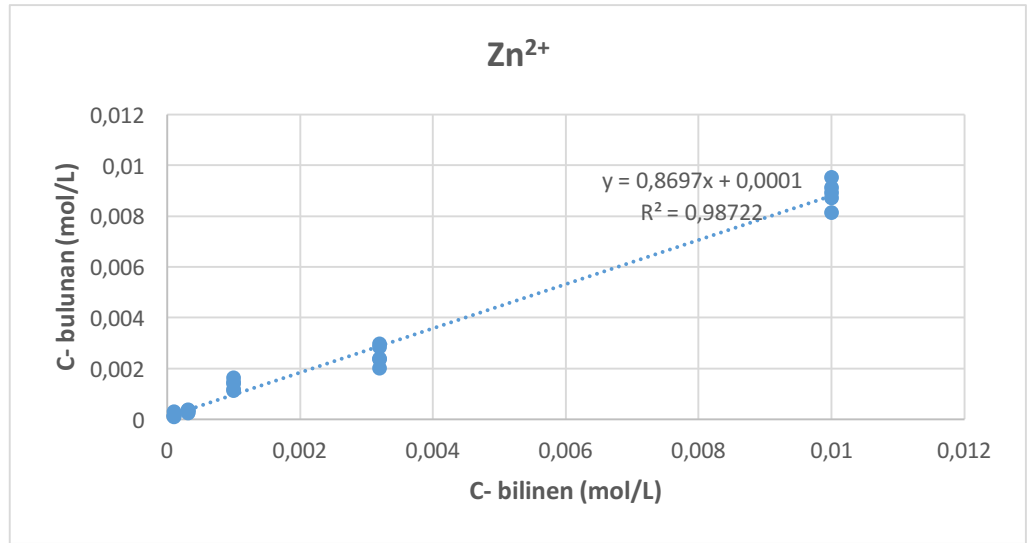
Şekil 4.41 Birinci gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen bakır için bilinen bulunan grafikleri



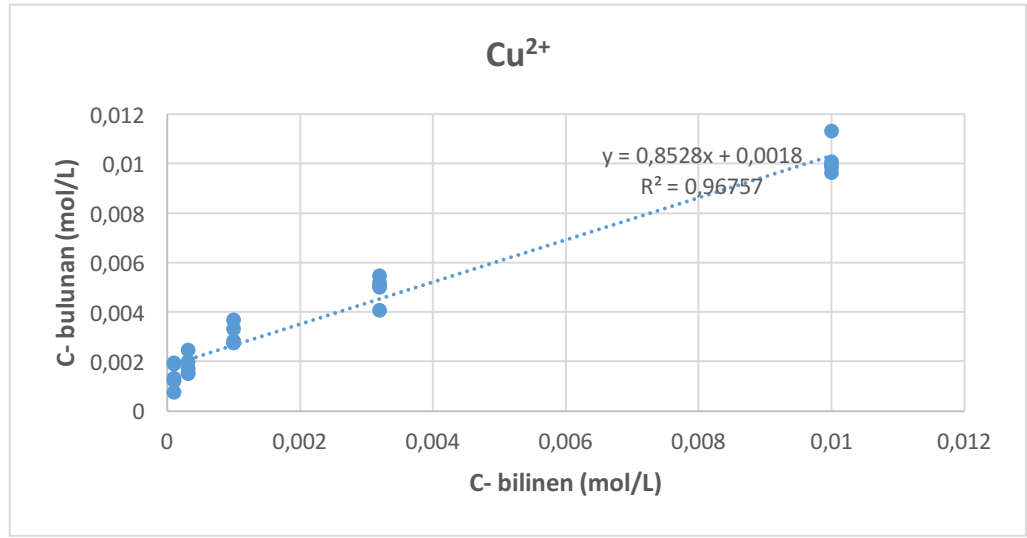
Şekil 4.42 Birinci gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen çinko için bilinen bulunan grafikleri



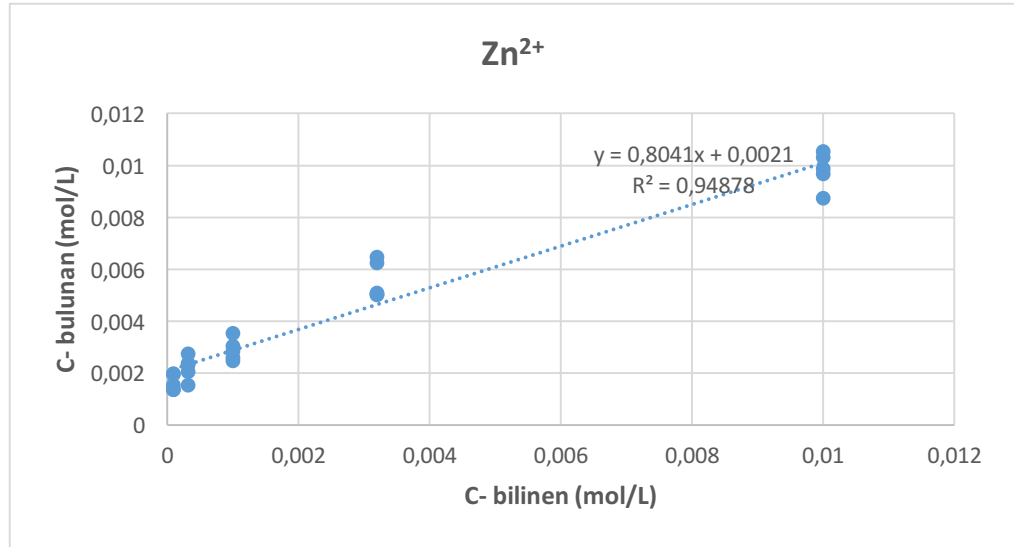
Şekil 4.43 İkinci gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen bakır için bilinen bulunan grafikleri



Şekil 4.44 İkinci gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen çinko için bilinen bulunan grafikleri



Şekil 4.45 Üçüncü gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen bakır için bilinen bulunan grafikleri



Şekil 4.46 Üçüncü gün alınan potansiyel ölçümlerinden elde edilen çinko için bilinen bulunan grafikleri

Çizelge 4.7 Birbirini takip eden üç gün boyunca sentetik numunelerden çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile alınan ölçümlerden elde edilen kalibrasyon grafiklerinden (PCR yöntemi ile) elde edilen eğim, kesim noktası, R² ve sentetik numunelerden elde edilen derişim değerleri

	İyon	Eğim	Kesim Noktası	R ²	Bilinen Derişim(M)	Bulunan Derişim(M)
1. gün	Cu ²⁺	1,0396	0,00004	0,9981	0,005	0,0053
	Zn ²⁺	0,9702	0,0002	0,9933	0,005	0,0051
2.gün	Cu ²⁺	1,0754	0,0003	0,9851	0,005	0,0059
	Zn ²⁺	0,8697	0,0001	0,9872	0,005	0,0042
3. Gün	Cu ²⁺	0,8528	0,0018	0,9676	0,005	0,0087
	Zn ²⁺	0,8041	0,0021	0,9488	0,005	0,0076

4.2.6 Ortamda bulunabilecek diğer türlerin çoklu- iyon seçici elektrot sistemine etkisi

Çoklu iyon- seçici elektrot sistemine ortamda bulunabilecek türlerin etkisini incelemek için (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+}) bölüm 3.4.10’da anlatılan çalışmalar yapıldı. Bu çalışma sonucunda, bozucu iyon yok iken ve farklı bozucu iyonların varlığında her bir analit için sentetik numune derişimleri ve % geri kazanım değerleri PCR yöntemi için çizelge 4.8’de verilmiştir.

Bu işlem için analit derişimlerinin tam katı, yarısı ve iki katı olacak şekilde ortama başka iyonlar eklenerek gerçekleştirilmiştir. Sentetik numune derişimleri başlangıçta bakır ve çinko iyonları için 5×10^{-3} olarak belirlenmiştir. Bu amaçla ortama eklenen diğer katyonların derişimleri şu şekildedir;

- 10^{-2} M
- 2.5×10^{-3} M
- 5×10^{-3} M’ dir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bozucu iyon derişimi analitin yarısı kadar olduğu durumda;

- Cu^{2+} iyonuna bozucu etki gösteren türler: Mg^{2+}
- Zn^{2+} iyonuna bozucu etki gösteren türler: Ca^{2+}

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bozucu iyon derişimi analitin tam katı olduğu durumda;

- Cu^{2+} iyonuna bozucu etki gösteren türler: Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+}
- Zn^{2+} iyonuna bozucu etki gösteren türler: Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+}

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bozucu iyon derişimi analitin iki katı olduğu durumda;

- Cu^{2+} iyonuna bozucu etki gösteren türler: Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+}
- Zn^{2+} iyonuna bozucu etki eden gösteren türler: Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+}

Analitle birlikte ortamda eklenen Pb^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} iyonları ortamda çöktüğü için bu iyonların ortamda bulunması bozucu etki göstermemesi anlamına gelmektedir.

Bu çalışma sonucunda özellikle 5×10^{-3} M ve 1×10^{-2} M' lık derişimlerde bozucu etki eden türlerin varlığı bulundu ama gerçek numune olarak kullanılan pirinç numunesi göz önünde bulundurulunca bu durumun analizi etkileyecek ölçüde olmadığı görülebilmektedir. Çünkü bu türler analiz edilecek numunelerde eser miktarda bulunmaktadır.

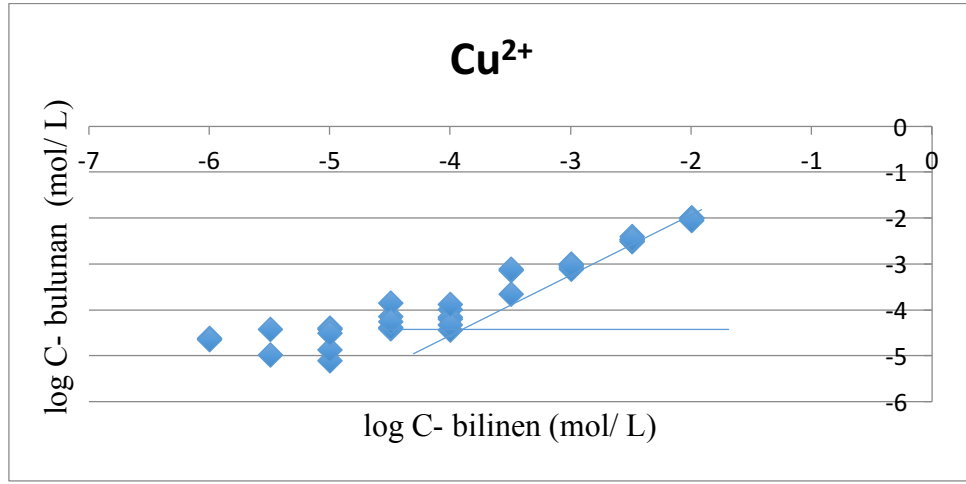
Çizelge 4.8 Farklı derişimlerde bozucu iyon varlığında sentetik numunelerdeki analit derişimleri

	Cu (0,005 M)			Zn (0,005 M)		
Sentetik Numune + Bozucu İyon	Bilinen Derişim (M)	Sentetik Numune Bulunan Derişim (M)	% Geri Kazanım	Bilinen Derişim (M)	Sentetik Numune Bulunan Derişimi (M)	% Geri Kazanım
$2.5 \times 10^{-3} \text{ M Ba}^{2+}$	0,005	0,00523	104,6	0,005	0,00516	103,2
$5 \times 10^{-3} \text{ M Ba}^{2+}$	0,005	0,00380	76,0	0,005	0,00803	160,6
$1 \times 10^{-2} \text{ M Ba}^{2+}$	0,005	0,00206	41,2	0,005	0,00870	174,0
$2.5 \times 10^{-3} \text{ M Ca}^{2+}$	0,005	0,00506	101,2	0,005	0,00630	126,0
$5 \times 10^{-3} \text{ M Ca}^{2+}$	0,005	0,00573	114,6	0,005	0,00700	140,0
$1 \times 10^{-2} \text{ M Ca}^{2+}$	0,005	0,00940	188,0	0,005	0,01400	280,0
$2.5 \times 10^{-3} \text{ M Mg}^{2+}$	0,005	0,00210	42,0	0,005	0,00573	114,6
$5 \times 10^{-3} \text{ M Mg}^{2+}$	0,005	0,00203	40,6	0,005	0,00716	143,2
$1 \times 10^{-2} \text{ M Mg}^{2+}$	0,005	0,00183	36,6	0,005	0,00866	173,2
$2.5 \times 10^{-3} \text{ M Ni}^{2+}$	0,005	0,00500	100,0	0,005	0,00436	87,2
$5 \times 10^{-3} \text{ M Ni}^{2+}$	0,005	0,00760	152,0	0,005	0,00830	166,0
$1 \times 10^{-2} \text{ M Ni}^{2+}$	0,005	0,01370	274,0	0,005	0,00940	188,0

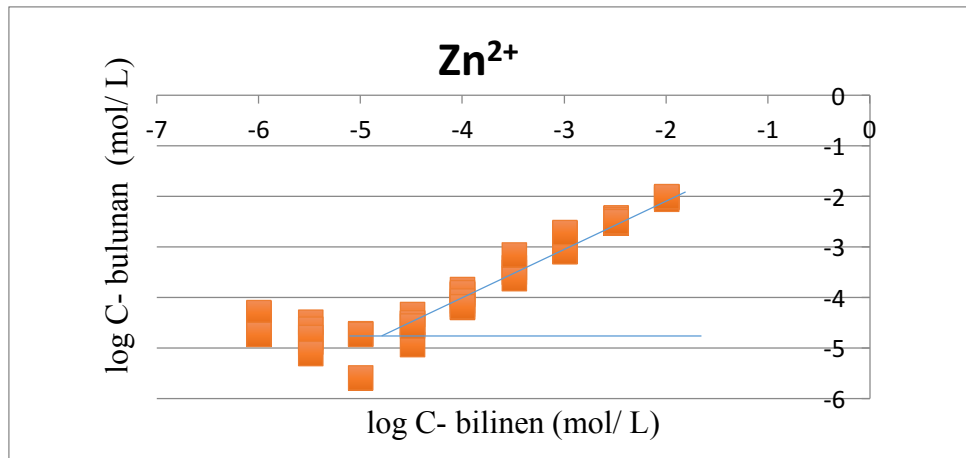
4.2.7 Elektrotların alt tayin sınırının belirlenmesi

Alt tayin sınırını belirlemek için yapılan işlemler bölüm 3.4.11’de anlatılmaktadır. Çalışma boyunca yüksek derişimden düşük derişime doğru lineerlik gösteren doğrunun bittiği yer alt tayin sınırı olarak belirlendi. Alt tayin sınırları;

- Cu^{2+} için: $4,5 \times 10^{-4}$
- Zn^{2+} için: $4,8 \times 10^{-4}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.47 Cu^{2+} için $\log C_{\text{bilinen}} / \log C_{\text{bulunan}}$ grafiği



Şekil 4.48 Zn^{2+} için $\log C_{\text{bilinen}} / \log C_{\text{bulunan}}$ grafiği

4.2.8 Gerçek numuneden gravimetrik yöntemle elde edilen bakır ve çinko miktarları

Geliştirilen iyon seçici elektrot sisteminin diğer bir analitik yöntemle karşılaştırmak için piyasadan alınan pirinç numunesi kullanılmıştı ve gerçek numune çözeltileri bölüm 3.4.13'te anlatılmıştı. Pirinç numunesini çözeltilerinin derişimleri ise çizelge 3.7'de ayrıntılı bir şekilde verilmişti. Gravimetrik yöntemle elde edilen % bakır ve % çinko değerleri çizelge 4.9'da gösterilmektedir. Ayrıca gerçek numunelerin analiz başlangıcında kullanılan miktarları (g), stok gerçek numune çözeltilerinin derişim değerleri (ml) ve çoklu iyon seçici elektrotlarla kullanılan test çözeltilerinin derişim miktarları (M) ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 4.9 Pirinç numunesinden gravimetrik analiz için başlangıçta alınan miktarlar ve bulunan % bakır ve çinko değerleri, stok gerçek numune derişimleri ve test çözeltileri derişim değerleri

Pirinç Numunesi		Gravimetrik Tayin %	
No	Miktar(gram)	Bakır	Çinko
1	0,1655	64,3843	26,7568
2	0,1436	65,0318	25,5331
3	0,1847	63,5001	25,8843
4	0,1902	63,3006	23,4856
5	0,1954	61,4009	27,9347
Ortalama		63,52 ± 1,38	25,92 ± 1,65

4.2.9 Faktör hesabı

Faktör değerinin belirlenmesi için stok çözeltinin gravimetri ile bulunan derişimi stok çözeltinin bildiğimiz derişimine bölündü. Bulunan bu faktör değeri elektrot sistemi ile gerçek numuneler için bulunan sonuçlar ile çarpıldı.

Çizelge 4.10 Bakır için bulunan ortalama faktör değeri

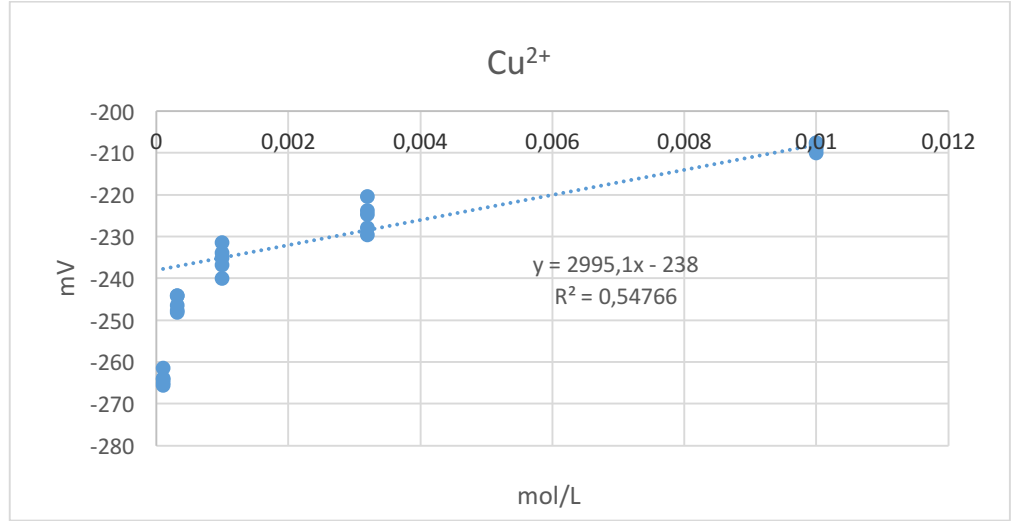
Gravimetrik Analiz	Bulunan Derişim (M)	Bilinen Derişim (M)	Faktör
1. Analiz	0,9836	1	0,9836
2. Analiz	1,0290	1	1,0290
3. Analiz	0,9731	1	0,9731
Ortalama			0,9952

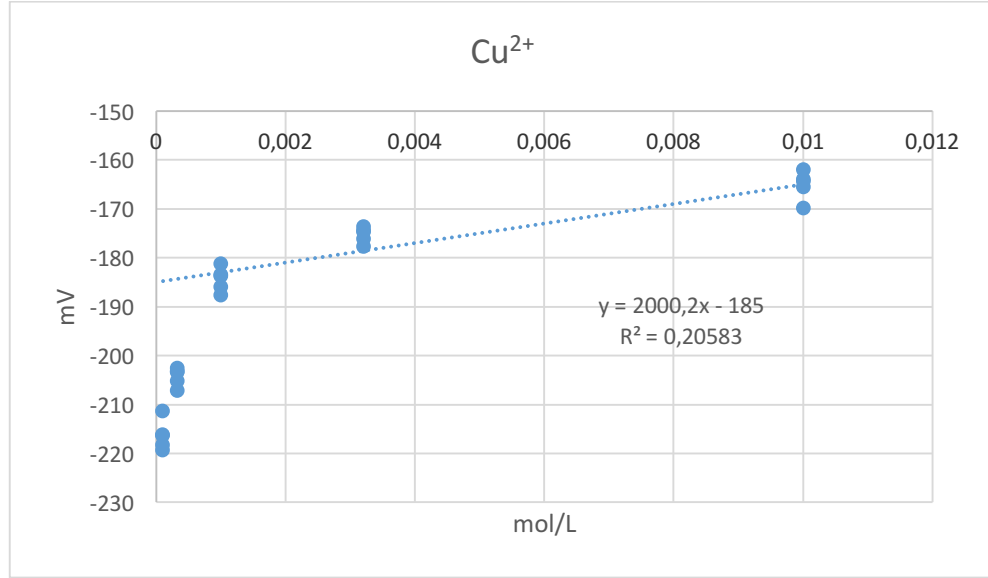
Çizelge 4.11 Çinko için bulunan ortalama faktör değeri

Gravimetrik Analiz	Bulunan Derişim (M)	Bilinen Derişim (M)	Faktör
1. Analiz	0,9721	1	0,9721
2. Analiz	0,9823	1	0,9823
3. Analiz	0,9765	1	0,9765
Ortalama			0,9770

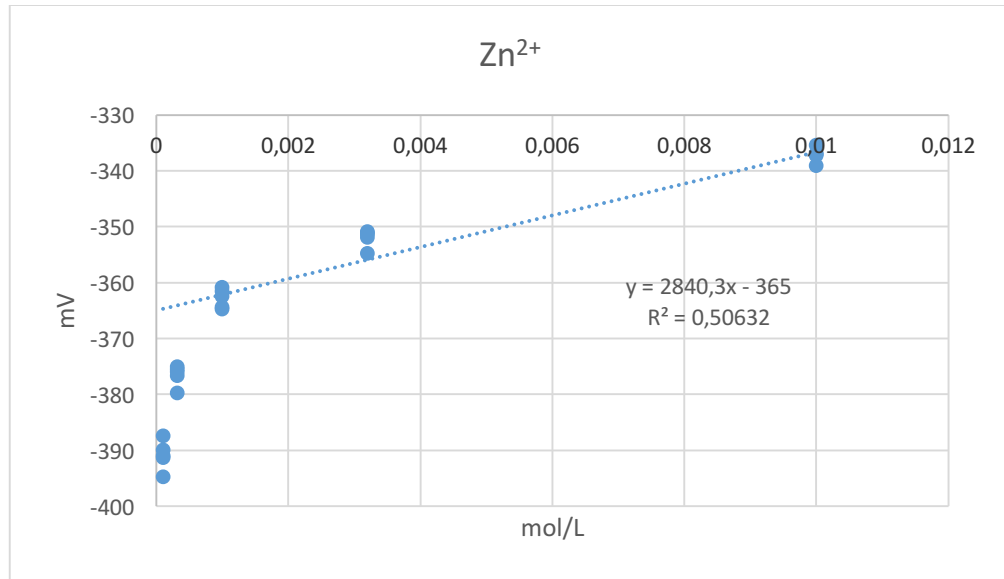
4.2.10 Tek elektrotlu sistem kullanılarak bakır ve çinko iyonu tayinleri

Yapılan bu çalışmada çoklu elektrot sisteminin güvenilirliğini kanıtlamak amacıyla tekli elektrotlardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yapılan analizler çoklu elektrot sistemindeki gibi aynı pH değerinde ve aynı tampon çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafikleri sırasıyla bakır ve çinko için şekil 4.49-4.52’de gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan elektrotlar tek tek değerlendirilmiş ve kalibrasyon grafiklerinden elde edilen sonuçlar çizelge 4.12’de gösterilmiştir. 25’li kalibrasyon çözeltileri, sentetik numuneler ve gerçek numuneler kullanılarak her bir elektrot için 25 adet potansiyel değerleri derişim değerlerine göre grafiğe geçirilmiş ve bir denklem elde edilmiştir. Daha sonra ayrı ayrı sentetik numuneden ve gerçek numuneden elde edilen potansiyel değeri denklemde y ile ifade edilen kısma konmuş ve x (derişim) değeri bulunmuştur. Elde edilen bu değerler ile daha sonra yüzde hesabı yapılmıştır. (İlk dört elektrot bakır, son dört elektrot ise çinko elektrotlardır.)





Şekil 4.51 Kullanılan 8’li elektrot sisteminde gerçek numuneden bakır için 1 Numaralı elektrottan elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.52 Kullanılan 8’li elektrot sisteminde gerçek numuneden çinko için 5 numaralı elektrottan elde edilen kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.12 Sentetik numuneler için tekli elektrotlardan elde edilen denklemler ve potansiyel değerleri

No	Potansiyel (mV)	Elde Edilen Denklem	% Geri Kazanım
1. Elektrot	-220,14	$y = 2995,1x - 238$	119,2
2. Elektrot	-208,26	$y = 3522,4x - 228$	112,0
3. Elektrot	-179,43	$y = 3203,4x - 198$	116,0
4. Elektrot	-214,22	$y = 2782,3x - 229$	106,0
5. Elektrot	-387,99	$y = 3554,2x - 407$	106,0
6. Elektrot	-410,49	$y = 3316,7x - 427$	99,6
7. Elektrot	-418	$y = 2855,4x - 430$	84,0
8. Elektrot	-420,82	$y = 2869,5x - 436$	106,0

Çizelge 4.13 Gerçek numuneler için tekli elektrotlardan elde edilen denklemler ve potansiyel değerleri

No	Potansiyel (mV)	Elde Edilen Denklem	% Derişim
1. Elektrot	-163,29	$y = 2000,2x - 185$	95,98
2. Elektrot	-180,58	$y = 2902,9x - 207$	87,34
3. Elektrot	-155,74	$y = 3370,1x - 188$	92,14
4. Elektrot	-204,9	$y = 3018,6x - 233$	89,26
5. Elektrot	-363,55	$y = 2840,3x - 365$	5,04
6. Elektrot	-358,12	$y = 3186x - 359$	2,77
7. Elektrot	-428,1	$y = 3696,2x - 432$	10,86
8. Elektrot	-355,26	$y = 3451,3x - 358$	7,90

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sentetik numunelerde bakır iyonu tayini

Hazırlanan sentetik numunelerden bakır iyonu için elde edilen veriler çizelge 5.1’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Sentetik numune olarak 5 farklı derişimde 5-seri çözelti hazırlandı. 8’li elektrot sistemi kullanıldı ve PCR ile elde edilen sentetik çözelti içerisindeki ortalama bakır geri kazanımı $\% 98,8 \pm 4,55$ olarak bulundu. Sonuçlar PLS1 yöntemiyle değerlendirildiğinde ise ortalama bakır geri kazanımı $\% 98,5 \pm 5,13$ olarak bulundu.

PCR ve PLS1 yöntemleriyle elde edilen bakır geri kazanım değerleri arasında $\% 95$ güven seviyesi ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olup olmadığına bakıldı. Bu işlemler sonucunda bulunan $t_d = 0,1$ idi. Bu değer $\% 95$ güven seviyesinde $t_k = 2,31$ ’den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi. Aynı şekilde bu değer $\% 99$ güven seviyesinde $t_k = 3,36$ ’dan küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi (Çizelge 5.1).

Birbirinden farklı derişimler de hazırlanan bakır içeren sentetik numunelerinden hesaplanan bakır geri kazanım değerleri arasında sistematik bir hata olup olmadığına bakıldı (Çizelge 5.1). 8’li elektrot sistemi kullanılarak elde edilen ölçümler sonucunda PCR yöntemiyle hesaplanan $\%$ bakır geri kazanım değerleri için $\% 95$ ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi ($t_d < t_k$, $0,6 < 2,78$ - $\% 95$, $0,6 < 4,60$ - $\% 99$). Aynı şekilde 8’li elektrot sistemi kullanılarak elde edilen ölçümler arasında PLS1 yöntemiyle hesaplanan $\%$ bakır geri kazanım değerleri için $\% 95$ ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi ($t_d < t_k$, $0,66 < 2,78$ - $\% 95$, $0,66 < 4,60$ - $\% 99$).

Bu işlemler sonucunda sentetik numuneler içindeki bakır miktarı tayinlerinde elde edilen verilerin her iki yöntemle de değerlendirilebileceği hususunda karar kılındı. Geliştirilen bu yöntemle $\%$ bakır geri kazanımı için iki yöntemde kullanılabilecek olması yöntemin avantajlarından biri olarak ön plana çıkmaktadır.

Çizelge 5.1 Bakır ihtiva eden sentetik numunelerde 9’lu elektrot sistemi ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle analizi ve istatistiki olarak karşılaştırılması

Sentetik Numune	Sentetik numunede bulunanan % bakır geri kazanımı		$t_d = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}$	$\frac{\bar{X}_{pcr} - \bar{X}_{pls1}}{s_b \sqrt{\frac{N_{pcr} + N_{pls1}}{N_{pcr} \times N_{pls1}}}}$
	PCR	PLS1		
	9 Elektrot ($\bar{x} \pm s$)	9 Elektrot ($\bar{x} \pm s$)		
Sentetik Numune 1 (0,005 M)	101,4 ± 5,16	95,44 ± 3,9	SD=4 %95 t _k =2,78 %99 t _k =4,60 t _k > t _d ise; Null hipotezi kabul edilir.	SD=8 %95 t _k =2,31 %99 t _k =3,36 t _k > t _d ise; Null hipotezi kabul edilir. t _d =0,1
Sentetik Numune 2 (0,008 M)	102,1 ± 3,42	101,9 ± 2,53		
Sentetik Numune 3 (0,002 M)	97,9 ± 4,98	94,36 ± 3,4		
Sentetik Numune 4 (0,005 M)	96,7 ± 4,2	103,6 ± 4,23		
Sentetik Numune 5 (0,004 M)	95,9 ± 1,55	97,16 ± 4,35		
Ortalama	98,8 ± 4,55	98,492 ± 5,13		
t _d	0,6	0,66		

Sentetik numunelerde çinko iyonu tayini

Hazırlanan sentetik numunelerden çinko iyonu için elde edilen veriler çizelge 5.2’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Sentetik numune olarak 5 farklı derişimde 5-seri çözelti hazırlandı. 8’li elektrot sistemi kullanıldı ve PCR ile elde edilen sentetik çözelti içerisindeki ortalama çinko geri kazanımı % $100,3 \pm 12,18$ olarak bulundu. Sonuçlar PLS1 yöntemiyle değerlendirildiğinde ise ortalama çinko geri kazanımı % $91,73 \pm 22,34$ olarak bulundu.

PCR ve PLS1 yöntemleriyle elde edilen çinko geri kazanımları arasında % 95 güven seviyesi ve % 99 güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olup olmadığına bakıldı. Bu işlemler sonucunda bulunan $t_d = 0,85$ idi. Bu değer % 95 güven seviyesinde $t_k = 2,31$ ’den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi. Aynı şekilde bu değer % 99 güven seviyesinde $t_k = 4,60$ ’dan küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi (Çizelge 5.2). Yöntemler arasında fark olmadığı kanısına varıldı.

Birbirinden farklı derişimler de hazırlanan çinko içeren sentetik numunelerinden hesaplanan çinko değerleri arasında sistematik bir hata olup olmadığına bakıldı (Çizelge 5.2). 8’li elektrot sistemi kullanılarak elde edilen ölçümler sonucunda PCR yöntemiyle hesaplanan % çinko geri kazanım değerleri için % 95 ve % 99 güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi ($t_d < t_k$, $0,06 < 2,78$ - % 95, $0,06 < 4,60$ - %99). Aynı şekilde 8’li elektrot sistemi kullanılarak elde edilen ölçümler arasında PLS1 yöntemiyle hesaplanan % çinko geri kazanım değerleri için % 95 ve % 99 güven seviyesi aralığında %99 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığına karar verilirken, % 95 güven seviyesi içinde aynı sonuca varıldı. ($t_d < t_k$, $0,83 < 2,78$ - % 95, $0,83 < 4,60$ - % 99).

Bu işlemler sonucunda sentetik numuneler içindeki % çinko geri kazanımından elde edilen verilerin her iki yöntemde de aynı sonucu verdiği görüldü. PCR ve PLS1 yöntemi için geliştirilen yöntemde sistematik bir hatanın olmadığı görüldü.

Çizelge 5.2 Çinko ihtiva eden sentetik numunelerde 9’lu elektrot sistemi ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle analizi ve istatistiki olarak karşılaştırılması

Sentetik Numune	Sentetik numunede bulunanan % çinko geri kazanımı		$t_d = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}$	$\frac{\bar{X}_{pcr} - \bar{X}_{pls1}}{s_b \sqrt{\frac{N_{pcr} + N_{pls1}}{N_{pcr} \times N_{pls1}}}}$
	PCR	PLS1		
	9 Elektrot ($\bar{x} \pm s$)	9 Elektrot ($\bar{x} \pm s$)		
Sentetik Numune 1 (0,005 M)	106,48 ± 4,83	83,24 ± 5,13	SD=4 %95 t _k =2,78 %99 t _k =4,60 t _k > t _d ise; Null hipotezi kabul edilir.	SD=8 %95 t _k =2,31 %99 t _k =3,36 t _k > t _d ise; Null hipotezi kabul edilir. t _d =0,85
Sentetik Numune 2 (0,008 M)	101,1 ± 3,1	90,1 ± 3,36		
Sentetik Numune 3 (0,002 M)	98,3 ± 7,27	88,6 ± 7,37		
Sentetik Numune 4 (0,001 M)	99,4 ± 7,54	107,3 ± 19,25		
Sentetik Numune 5 (0,004 M)	96,2 ± 2,38	89,29 ± 6,04		
Ortalama	100,3 ± 12,18	91,73 ± 22,34		
t _d	0,06	0,83		

Gerçek numunelerde bakır iyonu tayini

Hazırlanan gerçek numunelerden bakır iyonu için elde edilen veriler çizelge 5.3’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Sentetik numune olarak 5 farklı derişimde 5-seri çözelti hazırlandı. 8’li elektrot sistemi kullanıldı ve PCR ile elde edilen gerçek çözelti içerisindeki ortalama bakır derişimi $\% 62,64 \pm 3,29$ olarak bulundu. Sonuçlar PLS1 yöntemiyle değerlendirildiğinde ise ortalama bakır geri derişimi $\% 60,37 \pm 5,41$ olarak bulundu.

PCR ve PLS1 yöntemleriyle elde edilen $\%$ bakır derişimi arasında $\% 95$ güven seviyesi ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olup olmadığına bakıldı. Bu işlemler sonucunda bulunan $t_d = 0,8$ idi. Bu değer $\% 95$ güven seviyesinde $t_k = 2,31$ ’den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi. Aynı şekilde bu değer $\% 99$ güven seviyesinde $t_k = 3,36$ ’dan küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi (Çizelge 5.3).

Birbirinden farklı derişimler de hazırlanan bakır içeren gerçek numunelerin gravimetrik yöntemle elde edilen $\%$ bakır derişimi ile hesaplanan $\%$ bakır derişimi arasında sistematik bir hata olup olmadığına bakıldı (Çizelge 5.3). 8’li elektrot sistemi kullanılarak elde edilen ölçümler sonucunda PCR yöntemiyle hesaplanan $\%$ bakır derişimi için $\% 95$ ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi ($t_d < t_k$, $0,55 < 2,78$ - $\% 95$, $0,55 < 4,60$ - $\% 99$). Aynı şekilde 8’li elektrot sistemi kullanılarak elde edilen ölçümler arasında PLS1 yöntemiyle hesaplanan $\%$ bakır derişimi için $\% 95$ ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi ($t_d < t_k$, $1,26 < 2,78$ - $\% 95$, $1,26 < 4,60$ - $\% 99$).

Bu işlemler sonucunda gerçek numune içerisindeki bakır miktarı tayininde elde edilen verilerin her iki yöntemle de değerlendirilebileceği görülmüş oldu. Geliştirilen bu yöntemle $\%$ bakır derişimi için iki yöntemde kullanılabilecek olması yöntemin avantajlarından biri olarak ön plana çıkmaktadır.

Çizelge 5.3 Bakır ihtiva eden pirinç numunesinde 9’lu elektrot sistemi ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle analizi ve istatistiki olarak karşılaştırılması

Gerçek Örnek	Gerçek numunede bulunanan % bakır geri kazanımı				$t_d = \frac{\bar{X}_{gravimetrik} - \bar{X}_{bulunan}}{s_b \sqrt{\frac{N_{gravimetrik} + N_{bulunan}}{N_{gravimetrik} \times N_{bulunan}}}}$	$\frac{\bar{X}_{pcr} - \bar{X}_{pls1}}{sb \sqrt{\frac{N_{pcr} + N_{pls1}}{N_{pcr} \times N_{pls1}}}}$
	PCR		PLS1			
	9 Elektrot ($\bar{x} \pm s$)	Faktör Çarpımı (0,9952)	9 Elektrot ($\bar{x} \pm s$)	Faktör Çarpımı (0,9952)		
Gerçek Numune 1 (%63,52 ± 1,38)	60,22 ± 1,93	59,93 ± 1,93	57,38 ± 2,83	57,1 ± 2,83	SD=4 %95 t _k =2,78 %99 t _k =4,60 t _k > t _d ise; Null hipotezi kabul edilir.	SD=8 %95 t _k =2,31 %99 t _k =3,36 t _k > t _d ise; Null hipotezi kabul edilir. t _d =0,8 (Faktör)
Gerçek Numune 2 (%63,52 ± 1,38)	64,36 ± 1,53	64,05 ± 1,53	60,33 ± 2,55	60,04 ± 2,55		
Gerçek Numune 3 (%63,52 ± 1,38)	61,29 ± 0,99	60,7 ± 0,99	62,32 ± 1,51	62,01 ± 1,51		
Gerçek Numune 4 (%63,52 ± 1,38)	63,5 ± 1,05	63,2 ± 1,05	65,14± 2,78	64,84 ± 2,78		
Gerçek Numune 5 (%63,52 ± 1,38)	65,35 ± 1,63	65,04 ± 1,63	58,13 ± 2,19	57,84 ± 2,19		
Ortalama	62,94 ± 3,29	62,64 ± 3,29	60,66 ± 5,41	60,37 ± 5,41		
t _d	0,36	0,55	1,14	1,26		

Gerçek numunelerde çinko iyonu tayini

Hazırlanan gerçek numunelerden çinko iyonu için elde edilen veriler çizelge 5.4’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Gerçek numune olarak 5 farklı derişimde 5-seri çözelti hazırlandı. 8’li elektrot sistemi kullanıldı ve PCR ile elde edilen gerçek (pirinç) numunesi içerisindeki ortalama çinko derişimi $\% 24,29 \pm 3,45$ olarak bulundu. Sonuçlar PLS1 yöntemiyle değerlendirildiğinde ise ortalama çinko derişimi $\% 20,04 \pm 6,83$ olarak bulundu.

PCR ve PLS1 yöntemleriyle elde edilen çinko miktarları arasında $\% 95$ güven seviyesi ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olup olmadığına bakıldı. Bu işlemler sonucunda bulunan $t_d=1,24$ olarak bulundu. Bu değer $\%95$ güven seviyesinde $t_k=2,31$ ’den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi. Aynı şekilde bu değer $\% 99$ güven seviyesinde $t_k=3,36$ ’dan küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığına verildi (Çizelge 5.4). Yöntemler arasında fark olmadığı kanısına varıldı.

Birbirinden farklı derişimlerde hazırlanan çinko içeren gerçek numunelerinden hesaplanan çinko derişimi arasında sistematik bir hata olup olmadığına bakıldı (Çizelge 5.4). 8’li elektrot sistemi kullanılarak elde edilen ölçümler sonucunda PCR yöntemiyle hesaplanan $\%$ çinko geri kazanımı için $\% 95$ ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında anlamlı bir fark olmadığına karar verildi ($t_d < t_k$, $0,95 < 2,78$ - $\% 95$, $0,95 < 4,60$ - $\% 99$). Aynı şekilde 8’li elektrot sistemi kullanılarak elde edilen ölçümler arasında PLS1 yöntemiyle hesaplanan $\%$ çinko derişimi için $\% 95$ ve $\% 99$ güven seviyesi aralığında her iki güven seviyesi için anlamlı bir fark olmadığına karar verildi ($t_d < t_k$, $1,87 < 2,78$ - $\% 95$, $1,87 < 4,60$ - $\% 99$).

Bu işlemler sonucunda gerçek numuneler içindeki çinko miktarı tayinlerinde elde edilen verilerin her iki yöntemde de aynı sonucu verdiği görüldü.

Çizelge 5.4 Çinko ihtiva eden pirinç numunesinde 9’lu elektrot sistemi ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle analizi ve istatistiki olarak karşılaştırılması

Gerçek Örnek	Gerçek numunede bulunanan % çinko geri kazanımı				$t_d = \frac{\bar{X}_{gramimetrik} - \bar{X}_{bulunan}}{s_b \sqrt{\frac{N_{gramimetrik} + N_{bulunan}}{N_{gramimetrik} \times N_{bulunan}}}}$	$\frac{\bar{X}_{pcr} - \bar{X}_{pls1}}{sb \sqrt{\frac{N_{pcr} + N_{pls1}}{N_{pcr} \times N_{pls1}}}}$
	PCR		PLS1			
	9 Elektrot ($\bar{x} \pm s$)	Faktör Çarpımı (0,98)	9 Elektrot ($\bar{x} \pm s$)	Faktör Çarpımı (0,98)		
Gerçek Numune 1 (%25,92 ± 1,65)	24,36 ± 0,99	23,87 ± 0,99	19,36 ± 1,18	18,97 ± 1,18	SD=4 %95 t _k =2,78 %99 t _k =4,60 t _k > t _d ise; Null hipotezi kabul edilir.	SD=8 %95 t _k =2,31 %99 t _k =3,36 t _k > t _d ise; Null hipotezi kabul edilir. t _d =1,24 (Faktör)
Gerçek Numune 2 (%25,92 ± 1,65)	24,95± 1,76	24,45 ± 1,76	22,56 ± 1,60	22,1 ± 1,60		
Gerçek Numune 3 (%25,92 ± 1,65)	24,18 ± 1,66	23,7 ± 1,66	21,34 ± 2,5	20,9 ± 2,5		
Gerçek Numune 4 (%25,92 ± 1,65)	25,11 ± 1,49	24,61 ± 1,49	18,12 ± 3,86	17,76 ± 3,86		
Gerçek Numune 5 (%25,92 ± 1,65)	25,33 ± 1,68	24,82 ± 1,68	20,9 ± 4,64	20,47 ± 4,64		
Ortalama	24,79 ± 3,45	24,29 ± 3,45	20,46 ± 6,83	20,04 ± 6,83		
t _d	0,66	0,95	1,74	1,87		

Tek elektrotlu sistemde bakır ve çinko iyonlarının tayini

Çoklu elektrotlarla elde edilen sonuçlar ve istatistiksel karşılaştırmaları daha önce verilmişti. Tek elektrotlu sistem kullanarak çok elektrotlu sistemin neden kullanılması gerektiği gösterilmek istenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelgelerde gösterilmektedir.

Sentetik bakır numuneleriyle yapılan çalışmada 1,2,3 ve 4 elektrotlar bakır membranlar ile kaplıydı. Tekli elektrotlarda elde edilen geri kazanım değerleri çizelge 5.5’da gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara t testi uygulandığında % 95 ve % 99 güven seviyesinde gerçek değerlere göre anlamlı derecede farklı olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.5 Tek elektrotlu sistemden, sentetik numuneden elde edilen % bakır geri kazanım değerleri ve istatistiksel olarak karşılaştırılması

Elektrot Numaraları	Sentetik Numunede Bulunan % Bakır Geri Kazanımı	$t_d = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}$
1. Elektrot	119,2 ± 3,5	$t_d = 2,77$ SD= 3 % 95 $t_k = 3,18$ %99 $t_k = 5,84$
2. Elektrot	112 ± 5,2	
3. Elektrot	116 ± 4,1	
4. Elektrot	106 ± 6,0	
Ortalama	113,3 ± 9,6	

Sentetik çinko numuneleriyle yapılan çalışmada 5,6,7 ve 8 elektrotlar çinko membranlar ile kaplıydı. Tekli elektrotlarda elde edilen geri kazanım değerleri çizelge 5.6’da gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara t testi uygulandığında % 95 ve % 99 güven seviyesinde gerçek değerlere göre anlamlı derecede fark olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.6 Tek elektrotlu sistemden, sentetik numuneden elde edilen % çinko geri kazanım değerleri ve istatistiksel olarak karşılaştırılması

Elektrot Numaraları	Sentetik Numunede Bulunan % Çinko Geri Kazanımı	$t_d = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}$
5. Elektrot	106 ± 1,4	$t_d = 0,25$ $SD = 3$ $\%95 t_k = 3,18$ $\%99 t_k = 5,84$
6. Elektrot	99,6 ± 3,6	
7. Elektrot	84 ± 7,2	
8. Elektrot	106 ± 1,1	
Ortalama	98,9 ± 8,24	

Piyasadan alınan, bakır ve çinko iyonları ihtiva eden pirinç alaşımı ile hazırlanan numuneler için de tekli elektrot kullanıldı ve elde edilen sonuçların bakır ve çinko iyonları için % 95 ve % 99 güven seviyesinde gerçek değerlerden anlamlı derecede farklı olduğu görüldü.

Çizelge 5.7 Tek elektrotlu sistemden, gerçek numuneden elde edilen % bakır geri kazanım değerleri ve istatistiksel olarak karşılaştırılması

Elektrot Numaraları	Gerçek Numunede Bulunan % Bakır Derişimi	$t_d = \frac{\bar{X}_{gravimetrik} - \bar{X}_{bulunan}}{s_b \sqrt{\frac{N_{gravimetrik} + N_{bulunan}}{N_{gravimetrik} N_{bulunan}}}}$
1. Elektrot	95,98 ± 10,1	$t_d = 3,85$ $SD = 7$ $\%95 t_k = 2,36$ $\%99 t_k = 3,50$
2. Elektrot	87,34 ± 9,1	
3. Elektrot	92,14 ± 6,3	
4. Elektrot	89,26 ± 7,4	
Ortalama	91,93 ± 16,7	

Tekli elektrotlar kullanılarak yapılan bakır analizlerin sonuçlarının % 95 güven seviyesi ve % 99 güven seviyesi için anlamlı derecede farklı olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.8 Tek elektrotlu sistemden, gerçek numuneden elde edilen % çinko geri kazanım değerleri ve istatistiksel olarak karşılaştırılması

Elektrot Numaraları	Gerçek Numunede Bulunan % Çinko Derişimi	$t_d = \frac{\bar{X}_{gravimetrik} - \bar{X}_{bulunan}}{s_b \sqrt{\frac{N_{gravimetrik} + N_{bulunan}}{N_{gravimetrik} \cdot N_{bulunan}}}}$
5. Elektrot	5,04 ± 0,8	$t_d = 3,78$ $SD = 7$ $\%95 t_k = 2,36$ $\%99 t_k = 3,50$
6. Elektrot	2,77 ± 1,6	
7. Elektrot	10,86 ± 7,7	
8. Elektrot	7,9 ± 8,3	
Ortalama	6,64 ± 11,5	

Tekli elektrotlar kullanılarak yapılan çinko analizlerin sonuçlarının %95 güven seviyesi ve % 99 güven seviyesi için anlamlı derecede farklı olduğu görülmüştür.

Yapılan istatistiki test sonucunda tek elektrotların sonuçlarının çoklu elektrot sistemine göre olumsuz sonuç verdiği ve çoklu iyon seçici elektrot sisteminin kullanılmasının tek elektrot kullanılmasımdansa daha avantajlı olduğu kanısına varılmıştır.

5.1 Sonuç

İyon seçici elektrotlarla katyon tayinlerin oldukça zor olduğu literatürde yer alan çalışmalarda açıkça görülebilmektedir. Ortamda bulunan diğer türlerin girişim yapıyor olması sebebiyle sonuçlar çoğu zaman gerçekten az da olsa uzaklaşmaktadır. Tekli elektrot sistemi kullanılarak çok sayıda katyonun tayininin gerçekleştirildiği literatürde yer almaktadır. Ancak katyonların aynı anda tayinini gerçekleştiren çok fazla sayıda çalışma literatürde yer almamaktadır.

Bu tez çalışmasında hemen hemen çoğu örnekte yer alması muhtemel olan bakır ve çinko iyonlarının beraber tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem sentetik ve gerçek numunelere başarı ile uygulanmış olduğu açıktır. Dolayısıyla bu çalışmanın literatüre katkı sağlayacak bir çalışma olması hedefi başarı ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Amemiya, S. Bühlmann, P. and Umezawa, Y.1998. A phase boundary potential model for apparently “Twice Nernstian” responses of liquid membrane ion selective electrodes. *Anal. Chem.* 70(3); 445-454
- Anonymous. 2014. Web Sitesi: <http://en.wikipedia.org/wiki/Multiplexing>
- Bakker E., Bühlmann P. and E. Pretsch, 1997 Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes *Chem. Rev.* 1997, 97, 3083–3132
- Bakker E., Bühlmann P. and E. Pretsch, 1999 Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes What are the Limits?
- Bakker E. and Meyerhoff, M.E 2000. Ionophore-based membrane electrodes: New analytical concepts and non-classical response mechanisms. *Anal. Chim. Acta*, 416,121-137.
- Brereton, G.R. 1997. Multilevel multifactor designs for multivariate calibration. *Analyst*, 122, 1521–1529.
- Brereton, R.G. 2000. İntroduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, 125, 2125–2154.
- Brereton, R.G. 2003. *Chemometrics; Data Analysis for the laboratory and Chemical Plant*. John Wiley & Sons, 489, England.
- Buck, R.P. and Lindner, E., “Recomendations for nomenclature of ion-selective electrodes” , *Pure Appl. Chem.*, 66(12): 2527-2536 (1994).
- Cansu Ergün E. 2010. Bakır(II) ve çinko(II)’nin birlikte tayininde potansiyometrik ve kemometrik yöntemlerin uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı,107, Ankara.
- Demir, C., Walczak, B., Bozdoğan, A.E., Dinç, E. and Özdemir, D., 2011. 08–11 Ekim, 1.st international conference on new trends in chemometrics and applications. Antalya. Kemometri kurs programı kitabı.
- Dinç, E. 2007. Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi, 27(1), 61–92.
- Di Natale, C., Davide, F., Brunink, J.A.J., D'Amico, A., Vlasov, Y.G., Legin, A.V. and Rudnitskaya, A.M. 1996. Multicomponent analysis of heavy metal cations and inorganic anions in liquids by a non-selective chalcogenide glass sensor array. *Sensors and Actuators B*, 34, 539–542.
- Anonymous. <https://www.edqm.eu>-EUROPEAN PHARMACOPOEIA 5.0
01/2005:40103

- Evans, A. 1991. Potentiometry and Ion Selective Electrodes. John Wiley&Sons, , 304, London
- Ganjali, M.R. Kazamia, N.M. Faridboda, F. Khoeec, S. ve Norouzia, P. 2010. Determination of Pb^{2+} ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica. Journal of Hazardous Materials, 173, 415-419.
- Gemperline, P.2006. Practical Guide to Chemometrics. Taylor & Francis, New York.
- Gutierrez, M., Alegret, S., Caceres, R., Casadesus, J., Marfa, O. and del Valle, M. 2007. Application of a potentiometric electronic tongue to fertigation strategy in greenhouse cultivation. Computers and Electronics in Agriculture, 57, 12–22.
- Jackson, J. E. 1991. A User's Guide to Principal Component. Wiley and Sons, 592 p., New York.
- Kamata S. et al. Analyst 114, 1029, (1989)
- Keskin, S.E.2014. İyonofor olarak yeni sentezlenen bir kaliks(4)aren türevine dayanan iyodür seçici elektrot hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 114, Ankara.
- Kojima R.,Kamata S., Zinc-Selective Membrane Electrodes Using Tetrabutyl Thiuram Disulfide Neutral Carrier. Anal. Sci. 10, 409 (1994).
- Ma, T. S., and Hassan, S. S. M. 1982. Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes. Vol I. Academic Pres: London
- Ma, T. S., and Hassan, S. S. M. 1982. Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes Vol II. Academic Pres: London
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J. and Smeyers- Verbeke, M., 1997, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A. Elsevier, Amsterdam.
- Miler, J.C., Uyanık, A. (Ed.) 2009. Analitik kimyacılar için istatistik ve kemometri. Pegem akademi,353,Ankara.
- Morgan E. 1991. Chemometrics: Experimental Design (Analytical Chemistry by Open Learning), Wiley-Blackwell, 294, London.
- Nery E. W., Kubota L. T., 2016. Integrated, paper-based potentiometric electronic tongue for the analysis of beer and wine. Analytica Chimica Acta 918; 60-68
- Özdemir, D. 2009. Çok değişkenli kalibrasyon metodları. II. Kemometri yaz okulu ders notları, İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü, Kimya bölümü, İzmir.
- Rudnitskaya, A., Ehlert, A., Legin, A., Vlasov, Yu. and Büttgenbach, S. 2001.

Multisensor system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater. *Talanta*, 55, 425–43.

Saygılı, R. 2009. Bazı Metal Kayonların Spektrofotometrik Tayinlerinde Çok Bileşenli Kalibrasyon Tekniklerinin Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 77, Ankara.

Shirmardi A., Shamsipur M., Akhond M., Monjezi J., 2016. Electronic tongue for simultaneous determination of cyanide, thiocyanate and iodide. *Measurement* 88; 27–33

Üstündağ, Ö. 2003. Hidroklorotiazid içeren farmasötik preparatlardaki etken maddelerin kemometrik yöntemlerle miktar tayinleri. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Bölümü, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Adı soyadı : Cemil Can EYLEM
Doğum Yeri : Mersin/Tarsus
Doğum Tarihi : 27.02.1989
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Abdül Kerim Bengi Anadolu Lisesi (2003-2007)
Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2010-2013)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Şubat 2014-Ağustos 2016)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Eksen İmalat LTD.ŞTİ. (Aralık 2014-Mayıs 2015)
Kamrusepa Samyoung Nükleer Ürünler (Mayıs 2015-Ocak 2016)