

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ÇOKLU İYON-SEÇİCİ ELEKTROT SİSTEMLERİ KULLANILARAK
FARKLI SU NUMUNELERİNDEKİ BAZI İYONLARIN EŞ ZAMANLI TAYİNİ**

Havva ATAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2015**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN danıŐmanlıęında, Havva ATAŞ tarafından hazırlanan ‘‘Çoklu İyon Seçici Elektrot Sistemi Kullanarak Sulardaki Bazı İyonların EŞ Zamanlı Tayini’’ adlı tez çalışması 05/11/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Fitnat KÖSEOğLU
Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Adnan KENAR
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Erdal DİNÇ
Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik 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.

05/11/2015

Havva ATAŞ

ÖZET

Doktora Tezi

ÇOKLU İYON-SEÇİCİ ELEKTROT SİSTEMLERİ KULLANILARAK FARKLI SU NUMUNELERİNDEKİ BAZI İYONLARIN EŞ ZAMANLI TAYİNİ

Havva ATAŞ

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

Bu çalışmada Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ iyonlarının eş zamanlı tayini için bir çoklu iyon-seçici elektrot sistemi geliştirilmiştir. Elektronik dil olarak adlandırılan bu sistem değişik su numunelerinde bulunan yukarıda bahsedilen iyonların kantitatif tayini için kullanılmıştır. Ölçüm sistemi, on altı adet iyon-seçici elektrot, bir çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ve on altı kanallı bir multipleksörden oluşmuştur. Bu elektronik dil, deneysel tasarım kullanılarak hazırlanmış ve farklı derişimlerde Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and NH_4^+ iyonları içeren kalibrasyon çözeltilerine daldırılmıştır. Elde edilen veriler Klasik En Küçük Kareler (CLS), Temel Bileşen Regresyonu (PCR) ve Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (PLS1) gibi değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Çalışmada, her bir iyon-seçici elektrot için ayrı ayrı eğim, çalışma aralığı ve alt tayin sınırı gibi performans özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca bu performans özellikleri ve diğer optimum çalışma koşulları önerilen elektronik dil için de belirlenmiştir. Bazı iyonların bozucu etkisi araştırılmıştır. Önerilen elektronik dil laboratuvarında hazırlanan sentetik numuneler ile kontrol edildikten sonra, elektronik dil ile gerçek numunelerde bu iyonların analizinin yapılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla maden suyu, kaplıca suyu ve nehir suyu kullanılmıştır. Tüm numunelere standart ekleme yöntemi uygulanmış ve her bir analit için yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. PCR ve PLS1 ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri %100'e oldukça yakın olarak bulunmuştur. Son olarak elektronik dilden elde edilen sonuçlar, atomik absorpsiyon spektroskopisi ve ultraviyole-görünür alan spektroskopisi gibi diğer analitik yöntemlerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Elektronik dil ve spektroskopik yöntemlerden elde edilen sonuçlar istatistiksel yöntemler (*ANOVA*, *t-testi gibi*) kullanılarak kıyaslanmış ve sonuçlar arasında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir.

Kasım 2015, 208 sayfa

Anahtar Kelimeler: İyon-seçici elektrot, elektronik dil, çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF SOME IONS IN DIFFERENT WATER SAMPLES BY USING MULTIPLE ION-SELECTIVE ELECTRODE SYSTEMS

Havva ATAŞ

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

In this study, a multi ion-selective electrode system was developed for simultaneous determination of Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and NH_4^+ ions. The system called electronic tongue was used for quantitative determination of ions mentioned above in different water samples. The measurement system was comprised of sixteen ion-selective electrodes, a Ag/AgCl double-junction reference electrode and a sixteen-channel multipotentiometer. The electronic tongue was dipped into the calibration solutions of different concentrations for Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and NH_4^+ ions prepared by using experimental design. The obtained data was evaluated by using multivariate calibration methods like Classical Least Squares (CLS), Principal Component Regression (PCR) and Partial Least Squares (PLS1). In the study, performance characteristics like slopes, linear working ranges and detection limits of the ion-selective electrodes were investigated for each electrode separately. Also, these performance characteristics and other optimum working conditions were specified for proposed electronic tongue. Once the proposed electronic tongue had been checked with synthetic samples prepared in the laboratory, it was decided to apply constructed electronic tongue to the determination of these ions in real samples. The samples used in this process were mineral water, thermal water and river water. Standard addition method was used for all samples and average recovery values were calculated for each analyte. Average recovery values calculated via PCR and PLS1 were approximately 100%. Finally, the results obtained from the electronic tongue were compared with the results obtained from other analytical methods such as atomic absorption spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. The results obtained from electronic tongue and spectroscopic methods were compared by using statistical methods like ANOVA, *t-test* and no significant difference was found between the results.

November 2015, 208 pages

Key Words: Ion-selective electrodes, electronic tongue, multivariate calibration methods

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında deneyim ve bilgisini benden esirgemeyerek bana destek olan, sadece akademik ortamda değil insan ilişkilerinde de fikirlerinden her zaman yararlandığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e, (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Tez çalışmam boyunca ihtiyaç duyduğum her anda bana destek olan ve çalışmalarına yön vermeme yardım eden değerli hocam Prof. Dr. Adnan KENAR'a, (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Kısa süren akademik hayatım boyunca çalışkanlığımı ve iş disiplini örnek aldığım, desteğini bir an olsun benden esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a, (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Berber çalıştığımız süre boyunca çok güzel anılar biriktirdiğim Ankara Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim dalındaki araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Sadece tez çalışmamda değil, umutsuzluğa kapıldığım her anda elimden tutarak devam etmemi sağlayan sevgili dostum Dr. Berna DALKIRAN'a, yeni iş yerimde keyifle çalışmamı ve insanın karşısına her yaşta ve her yerde güzel insanların çıkabileceğine inanmamı sağlayan Muharrem CENK'e,

Hayatımın her aşamasında koşulsuz sevgisi ile bana destek olan ve şu anda bulunduğum yerin mimarı canım anneme, yoğun ve sıkıntılı çalışma dönemlerimde bana tahammül eden ve desteğini her zaman yürekten hissettiren eşim Op. Dr. Hakan ATAŞ'a, sevgili aileme ve hayatıma anlam katan canım oğluma teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü'nce desteklenen 12B4240008 kod no'lu 'Çoklu İyon Seçici Elektrot Sistemi ile Katyon ve Anyon Analizleri İçin Yöntem Geliştirilmesi' konulu projeden temin edilen malzemelerden yararlanılarak tamamlanmıştır.

Havva ATAŞ,
Ankara, Kasım 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tez Çalışmasının Önemi.....	1
1.2 Tez Çalışmasının Amacı	3
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Kuramsal Temeller	5
2.1.1 Potansiyometri.....	5
2.1.2 İyon-seçici elektrotlar	6
2.1.2.1 İyon-seçici elektrotların sınıflandırılması	7
2.1.2.2 İyon-seçici Membranların Özellikleri	7
2.1.2.3 İyon-seçici elektrotların cevap mekanizması	8
2.1.2.4 İyon-seçici elektrotların cevap fonksiyonu.....	8
2.1.4 Kemometri	10
2.1.5 Matrisler ve matris işlemleri	12
2.1.5.1 Özel matrisler	13
2.1.5.2 Matris transpozu	14
2.1.5.3 Matrislerde toplama ve çıkarma.....	15
2.1.5.4 Matrislerin çarpımı	15
2.1.5.5 Matrislerin tersi.....	16
2.1.5.5 Matris işlemlerinin özellikleri	17
2.1.5.6 Matris ve doğrusal denklem sistemlerinin gösterimi.....	18
2.1.6 Kalibrasyon.....	18
2.1.6.1 Tek değişkenli kalibrasyon.....	19

2.1.6.1.1 Klasik kalibrasyon	20
2.1.6.1.2 Ters kalibrasyon.....	21
2.1.6.2 Çok değişkenli kalibrasyon	21
2.1.6.2.1 Klasik En Küçük Kareler Yöntemi (Classical Least squares-CLS).....	23
2.1.6.2.2 Ters En küçük Kareler Yöntemi (Inverse Least squares-ILS).....	24
2.1.6.2.3 Temel Bileşen Analizi (Principal Component Analysis - PCA)	25
2.1.6.2.3.1 Faktör uzayı.....	28
2.1.6.2.3.2 Faktörlerin bulunması ve algoritmalar	29
2.1.6.2.4 Temel Bileşen Regresyonu (Principal Component Regression- PCR)	30
2.1.6.2.5 Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (Partial Least Squares-PLS).....	32
2.1.7 Deneysel Tasarım	36
2.1.7.1 Tam Faktöriyel Tasarım.....	38
2.1.7.2 Kısmi faktöriyel tasarım.....	41
2.1.7.3 Plackett-Burman tasarımı	43
2.1.7.4 Beş seviyeli tasarım	44
2.1.8 Yapay sinir ağları.....	45
2.1.8.1 Yapay sinir ağlarının üstünlükleri	46
2.1.8.2 Yapay sinir ağlarının dezavantajları.....	49
2.1.8.3 Yapay sinir ağlarının mimarisi ve yapı elemanları.....	49
2.1.8.4 Biyolojik sinir hücresinin yapısı	49
2.1.8.4 Biyolojik sinir ağlarının yapısı.....	50
2.1.8.5 Yapay sinir hücresinin yapısı.....	51
2.1.8.6 Yapay sinir ağlarının yapısı	53
2.1.8.7 Yapay sinir ağlarının sınıflandırılması	54
2.1.8.7.2 Öğrenme algoritmalarına göre yapay sinir ağları	55
2.1.9 Atomik absorpsiyon spektroskopisi	57
2.1.10 Ultraviyole/görünür bölge (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopisi	58
2.2 Kaynak Özetleri	59
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	91
3.1 Materyal	91
3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanımı.....	91
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler	91

3.1.2.1 Su	91
3.1.2.2 Diğer kimyasal maddeler.....	92
3.1.2.3 Gerçek numuneler.....	93
3.1.3 Kullanılan çözeltiler ve hazırlanmaları.....	93
3.1.3.1 Stok kalsiyum nitrat çözeltisi	93
3.1.3.2 Stok magnezyum nitrat çözeltisi	94
3.1.3.3 Stok potasyum nitrat çözeltisi	94
3.1.3.4 Stok amonyum nitrat çözeltisi.....	94
3.1.3.5 Asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi.....	94
3.1.3.6 TRİS/HCl (tris(hidroksimetil)aminometan hidroklorür) tampon çözeltisi	95
3.1.3.7 Sodyum hidroksit çözeltisi.....	95
3.1.3.8 Diğer katyon çözeltileri.....	95
3.1.3.9 Katyonlar ile ilgili kalibrasyon çözeltileri.....	95
3.1.3.10 İyonik şiddet ayarlayıcılı (NaCl) tampon çözelti.....	96
3.1.3.11 İyonik şiddet ayarlayıcılı (NaNO ₃) tampon çözelti	96
3.1.3.12 AAS kalibrasyon çözeltileri.....	96
3.1.3.12.1 Kalsiyum için AAS kalibrasyon çözeltileri	96
3.1.3.12.2 Magnezyum için AAS kalibrasyon çözeltileri	96
3.1.3.12.3 Potasyum için AAS kalibrasyon çözeltileri.....	97
3.1.3.13 UV-VIS spektroskopisinde NH ₄ ⁺ tayini için çözeltiler	97
3.1.3.13.1 Nessler Reaktifi	97
3.1.3.13.2 UV-VIS spektroskopisi kalibrasyon çözeltileri	98
3.1.3.14 Training set çözeltileri	98
3.1.3.14 Sentetik numuneler	104
3.1.3.15 Gerçek numunelerin analize hazırlanması	104
3.2 Yöntem	105
3.2.1 Çoklu iyon-seçici elektrot gövdesinin hazırlanması.....	105
3.2.2 İyon-seçici membranların hazırlanması	105
3.2.3 Genel katyon elektrotlar için membranların hazırlanması	109
3.2.4 Çoklu iyon-seçici elektrottaki bakır yüzeylerin bakır-oleat ile kaplanması	109
3.2.5 Çoklu iyon-seçici elektrodun hazırlanması.....	110

3.2.6 Elektrotların kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi, eğimlerinin ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi	110
3.2.7 Elektrotların cevabına ortamın iyonik şiddetinin etkisinin belirlenmesi	111
3.2.8 Elektrotların cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisinin belirlenmesi	112
3.2.9 Elektrotların cevabına membran kalınlığının etkisinin belirlenmesi	112
3.2.10 Elektrotların cevap süresinin belirlenmesi	112
3.2.11 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi	113
3.2.12 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına pH'nın etkisinin belirlenmesi	114
3.2.13 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına, ortamın iyonik şiddetinin etkisinin belirlenmesi	114
3.2.14 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına şartlandırma çözeltisinin etkisinin belirlenmesi	114
3.2.15 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına yapılan ölçümlerin tekrarlanmasının etkisinin belirlenmesi.....	115
3.2.16 Çoklu iyon-seçici elektrot ile yapılan çalışmaya ortamda bulunabilecek diğer türlerin etkisinin belirlenmesi	115
3.2.17 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi yönteminde alt tayin sınırlarının belirlenmesi	116
3.2.18 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin gerçek numunelere uygulanması	116
3.2.18.1 Çoklu iyon-seçici elektrot ile yapılan çalışmalarda standart ekleme	117
3.2.18.1.1 Tekli Standart Ekleme	117
3.2.18.1.2 Çoklu Standart Ekleme	117
3.2.19 Sadece tasarlanan elektrot gövdeleriyle oluşturulan sistemden elde edilen sonuçlar	118
3.2.20 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların diğer analitik yöntemlerle karşılaştırılması.....	118
3.2.20.1 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen Ca^{2+} sonuçlarının AAS sonuçları ile karşılaştırılması	118
3.2.20.2 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen Mg^{2+} sonuçlarının AAS sonuçları ile karşılaştırılması	119
3.2.20.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen K^+ sonuçlarının AAS sonuçları ile karşılaştırılması	119
3.2.20.4 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen NH_4^+ sonuçlarının UV-VIS ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılması	120

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	121
4.1 Her Bir Katyon ile İlgili İyon-Seçici Elektrotlar	122
4.1.1 Elektrot yüzeylerinin bakır oleat ile kaplanmasının elektrotların cevabına etkisi.....	122
4.1.2 Elektrotların cevabına ortamın iyonik şiddetinin etkisi.....	124
4.1.3 Elektrotların cevabına şartlandırma çözeltilerinin etkisi	126
4.1.4 Elektrotların cevabına membran kalınlığının etkisi.....	128
4.1.5 Elektrotların cevap süreleri	132
4.1.6 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi	133
4.2 Çoklu İyon-Seçici Elektrot Sistemi.....	134
4.2.1 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına pH'ın etkisi	134
4.2.2 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına ortamın iyonik şiddetinin etkisi.....	138
4.2.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına şartlandırma çözeltisinin etkisi.....	141
4.2.4 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına yapılan ölçümlerin tekrarlanmasının etkisi	144
4.2.5 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına ortamda bulunabilecek diğer türlerin etkisi.....	147
4.2.6 Yöntemin alt tayin sınırının belirlenmesi	152
4.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile numune analizleri	153
4.3.1 Tekli standart ekleme yöntemi ile numunelerin analizi	153
4.3.2 Çoklu standart ekleme yöntemi ile numunelerin analizi.....	165
4.3.3 Tekli standart ekleme ve çoklu standart ekleme yöntemlerinin istatistiki olarak karşılaştırılması	176
4.3.4 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen sonuçlar ile tekli iyon-seçici elektrotlar ile bulunan sonuçların karşılaştırılması.....	178
4.3.5 Sadece tasarlanan elektrot gövdeleri ile oluşturulan sistem ile elde edilen sonuçlar	188
4.4 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların diğer analitik yöntemler ile karşılaştırılması.....	190
4.4.1 Ca²⁺ için AAS ile bulunan sonuçlar	190
4.4.2 Mg²⁺ için AAS ile bulunan sonuçlar	191
4.4.3 K⁺ için AAS ile bulunan sonuçlar	192

4.4.4 NH₄⁺ için UV-VIS ile bulunan sonuçlar	193
4.4.5 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ve diğer analitik yöntemler ile bulunan sonuçların istatistiki olarak karşılaştırılması	194
5. SONUÇ	196
5.1 Her bir iyon-seçici elektrot ile ilgili sonuçlar.....	196
5.2 Çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile ilgili sonuçlar	198
KAYNAKLAR	202
ÖZGEÇMİŞ.....	207

SİMGELER DİZİNİ

a_i	Tayin edilen iyonun aktivitesi
a_j	Bozucu iyonun aktivitesi
$^{\circ}\text{C}$	Celcius
C	Derişim
E^*	Elektrot potansiyeli
E_s	Faz sınır potansiyeli
F	Faraday sabiti
$K_{A,B}^{pot}$	Seçicilik katsayısı
L	Litre
μL	Mikrolitre
M	Molarite
mg	Miligram
mV	Milivolt
N	Analiz sayısı
ppm	Milyonda bir kısım
R	Gaz sabiti
s	Saniye
t_d	Deneysel t değeri
t_k	Kritik t değeri
z_j	Bozucu iyonun yükü
%	Yüzde

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
BSS	Bağıl standart sapma
Ca(1)	Birinci kalsiyum-seçici elektrot
Ca(2)	İkinci kalsiyum-seçici elektrot
Ca(T)	Ticari kalsiyum-seçici elektrot
CLS	Klasik en küçük kareler
DKE	Doygun kalomel elektrot

DOS	Dioktil sebekat
EMK	Elektromotor kuvveti
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazmalı – kütle spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazmalı – optik emisyon spektroskopisi
ILS	Ters en küçük kareler
İSE	İyon-seçici elektrot
İŞA	İyonik şiddet ayarlayıcı
K(1)	Birinci potasyum-seçici elektrot
K(2)	İkinci potasyum-seçici elektrot
K(T)	Ticari potasyum-seçici elektrot
KS	Kaplıca suyu
KTCPB	Potasyum tetrakis-4-klorofenil borat
LDA	Lineer diskriminant analizi
MS	Maden suyu
Mg(1)	Birinci magnezyum-seçici elektrot
Mg(2)	İkinci magnezyum-seçici elektrot
MLR	Çoklu lineer regresyon
NH ₄ (1)	Birinci amonyum-seçici elektrot
NH ₄ (2)	İkinci amonyum-seçici elektrot
NH ₄ (T)	Ticari amonyum-seçici elektrot
NIPAL _S	Lineer olmayan tekrarlı kısmi en küçük kareler
NS	Nehir suyu
<i>o</i> -NPOE	2-nitrofenil oktil eter
PC	Temel Bileşen
PCR	Temel bileşen regresyonu
PLS1	Kısmi en küçük kareler
PRESS	Tahmini artık hata kareler toplamı
PVC	Poli (vinil klorür)
SN	Sentetik numune
SVD	Tekil değer ayrışması
THF	Tetrahidrofur
YSA	Yapay sinir ağı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bir iyon seçici elektrot düzeneği.....	6
Şekil 2.2 Kemometrinin diğer alt disiplinlerle olan ilişkisi	11
Şekil 2.3 Kalibrasyondaki hatalar a) Klasik kalibrasyon b) Ters kalibrasyon	21
Şekil 2.4 PCA (Temel bileşen analizi).....	26
Şekil 2.5 PLS1'in temeli	34
Şekil 2.6 Bir biyolojik sinir hücresinin yapısı.....	50
Şekil 2.7 Bir biyolojik sinir ağının yapısı	50
Şekil 2.8 Bir yapay sinir hücresinin yapısı.....	51
Şekil 2.9 Bir yapay sinir ağının yapısı	53
Şekil 2.10 Sentetik ve gerçek numuneler için bilinen – bulunan derişim grafiği	60
Şekil 2.11 Gerçek numunelerdeki amonyum için bilinen – bulunan derişim grafiği	61
Şekil 2.12 Farklı çaylar için PC1'in PC2'ye karşı grafiği	63
Şekil 2.13 Farklı su kaynaklarından gelen su örnekleri için PC1'in PC2'ye karşı grafiği	64
Şekil 2.14 Çeşitli sirke örnekleri için PC1'in PC2'ye karşı grafiği	65
Şekil 2.15 Çeşitli süt örnekleri için PC1'in PC2'ye karşı grafiği	66
Şekil 2.16 Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ için bilinen – bulunan derişim grafikleri.....	69
Şekil 2.17 Çeşitli polen türleri için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği.....	73
Şekil 2.18 Çeşitli meyve suyu grupları için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği	74
Şekil 2.19 Çalışma sırasında kullanılan sensör ağları	75
Şekil 2.20 Na ⁺ , NH ₄ ⁺ ve K ⁺ için kullanılan sensör ağı ve yapay sinir ağı.....	76
Şekil 2.21 Çeşitli gıdalar için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği	78
Şekil 2.22 Sıralı enjeksiyon sistemi	79

Şekil 2.23 Kombine yapay dil – yapay burun sistemi ile elde edilen verilerin PC1-PC2 grafiği	82
Şekil 2.24 Ca ²⁺ için bilinen – bulunan derişim grafikleri	84
Şekil 2.25 Cu ²⁺ için bilinen – bulunan derişim grafikleri.....	84
Şekil 2.26 Çeşitli biralalar için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği.....	86
Şekil 2.27 Farklı ballar için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği	87
Şekil 2.28 Farklı çaylar için elde edilen verilerin PC1-PC2 grafiği	89
Şekil 2.29 Pb ²⁺ , Cd ²⁺ ve Cu ²⁺ için bilinen – bulunan grafikleri	90
Şekil 3.1 Sekizli iyon-seçici elektrot gövdesi	105
Şekil 3.2 Çoklu iyon-seçici elektrodun hazırlanması.....	110
Şekil 3.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi.....	111
Şekil 4.1 Hazırlanan iyon seçici elektrotların kalibrasyon grafikleri.....	131
Şekil 4.2 Ca ²⁺ için logC _{bilinen} / logC _{Bulunan} grafiği	152
Şekil 4.4 K ⁺ için logC _{bilinen} / logC _{Bulunan} grafiği	152
Şekil 4.3 Mg ²⁺ için logC _{bilinen} / logC _{Bulunan} grafiği	152
Şekil 4.5 NH ₄ ⁺ için logC _{bilinen} / logC _{Bulunan} grafiği	152
Şekil 4.6 Training set çözeltilerinde elektrot numarasına karşı, okunan potansiyel değerleri	179
Şekil 4.7 PCR için PRESS değerlerine göre faktör sayısı	180
Şekil 4.8 PLS1 için PRESS değerlerine göre faktör sayısı	181
Şekil 4.9 Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ ve NH ₄ ⁺ için CLS (cross validasyon) kalibrasyon grafikleri.....	182
Şekil 4.10 Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ ve NH ₄ ⁺ için PCR (cross validasyon) kalibrasyon grafikleri.....	183
Şekil 4.11 Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ ve NH ₄ ⁺ için PLS (cross validasyon) kalibrasyon grafikleri.....	184

Şekil 4.12 Ca^{2+} standart çözeltileri ile AAS’de elde edilen kalibrasyon eğrisi	190
Şekil 4.13 Mg^{2+} standart çözeltileri ile AAS’de elde edilen kalibrasyon eğrisi	191
Şekil 4.14 K^{+} standart çözeltileri ile AAS’de elde edilen kalibrasyon eğrisi	192
Şekil 4.15 NH_4^{+} standart çözeltileri ile AAS’de elde edilen kalibrasyon eğrisi	193

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 İki seviyeli, iki faktörlü tam faktöriyel tasarım	39
Çizelge 2.2 İki seviyeli, üç faktörlü tam faktöriyel tasarım.....	39
Çizelge 2.3 İki seviyeli, dört faktörlü tam faktöriyel tasarım	39
Çizelge 2.4 Faktörler.....	40
Çizelge 2.5 Seviyeler	40
Çizelge 2.6 AB etkileşimleri.....	41
Çizelge 2.7 Üç faktörlü, iki seviyeli bir sistemde doğrusal model için tasarım matrisi.....	41
Çizelge 2.8 Plackett-Burman tasarımı için üreteçler.....	43
Çizelge 2.9 11 faktör, 12 deneyi içeren Plackett-Burman tasarımı.....	43
Çizelge 2.10 Beş seviyeli tasarım	45
Çizelge 2.11 Sentetik numunelerde NH_4^+ ve K^+ için bilinen – bulunan derişimler.....	61
Çizelge 2.12 Training set ve test seti için sınıflandırma başarıları (%)	66
Çizelge 2.13 Farklı İSE'ler için seçicilik katsayısı değerleri (log K)	67
Çizelge 2.14 Farklı numunelerden elde edilen verilerin YSA ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin doğru denklemi ve R^2 değerleri	67
Çizelge 2.15 Farklı İSE'lerin elektrot eğimleri.....	68
Çizelge 2.16 İSE'lerin elektrot eğimleri	69
Çizelge 2.17 Farklı numunelerden elde edilen verilerin YSA ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin R^2 , eğim ve kesim noktası değerleri.....	70
Çizelge 2.18 Farklı numunelerden elde edilen verilerin PLS ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin R^2 , eğim ve kesim noktası değerleri.....	71
Çizelge 2.19 İSE'lerin elektrot eğimleri	71

Çizelge 2.20 Farklı numunelerden elde edilen verilerin YSA ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin R^2 , eğim ve kesim noktası değerleri	72
Çizelge 2.21 NH_4^+ , K^+ ve Na^+ için bilinen ve bulunan derişimler.....	74
Çizelge 2.22 Birinci çalışma için elde edilen sonuçlar	77
Çizelge 2.23 İkinci çalışma için elde edilen sonuçlar	77
Çizelge 2.24 İSE'lerin elektrot eğimleri	79
Çizelge 2.25 Farklı İSE'ler için seçicilik katsayısı değerleri (log K)	80
Çizelge 2.26 Test setinden elde edilen verilerin YSA ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin R^2 , eğim ve kesim noktası değerleri.....	80
Çizelge 2.27 İSE'lerin eğim ve seçicilik katsayısı değerleri.....	83
Çizelge 2.28 Bal gruplarına ait sınıflandırma başarıları (%)	85
Çizelge 2.29 Bal türleri için gerçek – ön görülen renkler ve yöntemin duyarlılığı (%)....	88
Çizelge 2.30 İSE'lerin eğim ve seçicilik katsayısı değerleri.....	89
Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	92
Çizelge 3.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan seviye değerleri	98
Çizelge 3.3 1,000 M'lık stok çözeltiler kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için seviye ve derişim değerleri	99
Çizelge 3.4 1,000 M'lık stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için alınması gereken çözelti hacimleri.....	100
Çizelge 3.5 1,000 M'lık stok çözeltiler kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için seviye ve derişim değerleri.....	101
Çizelge 3.6 1,000 M'lık stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için alınması gereken çözelti hacimleri.....	102
Çizelge 3.7 Deneylerde kullanılan training set çözeltilerindeki katyon derişimleri	103
Çizelge 3.8 Tez çalışmasında kullanılan iyonoforlar ve açık formülleri	106
Çizelge 3.9 Kullanılan iyon-seçici elektrotların optimum membran bileşimleri.....	108

Çizelge 3.10 Kullanılan genel katyon elektrotların membran bileşimleri	109
Çizelge 4.1 Bakır oleat kaplanmayan ve kaplanan elektrotların eğim ve R^2 değerleri.....	123
Çizelge 4.2 Farklı iyonik şiddet ayarlayıcı varlığında elektrotların eğim ve R^2 değerleri.....	125
Çizelge 4.3 Farklı şartlandırma çözeltilerinde elektrotların eğim ve R^2 değerleri.....	127
Çizelge 4.4 Kalsiyum-seçici elektrotlara membran kalınlığının etkisi	128
Çizelge 4.5 Magnezyum-seçici elektrotlara membran kalınlığının etkisi.....	129
Çizelge 4.6 Potasyum-seçici elektrotlara membran kalınlığının etkisi	129
Çizelge 4.7 Amonyum-seçici elektrotlara membran kalınlığının etkisi.....	130
Çizelge 4.8 Bakır oleat kaplı olan ve olmayan elektrotların cevap süreleri.....	132
Çizelge 4.9 Ticari elektrotların cevap süreleri	132
Çizelge 4.10 İSE'ler için farklı çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları.....	133
Çizelge 4.11 pH=7,00'de Ca^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen sonuçlar	135
Çizelge 4.12 pH=5,50'de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen sonuçlar	135
Çizelge 4.13 pH=4,00'de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen sonuçlar	136
Çizelge 4.14 pH=4,00 ve NaCl, $NaNO_3$ ve AcOH iyonik şiddet ayarlayıcıların varlığında CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğim, kesim noktası ve R^2 değerleri	139
Çizelge 4.15 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için pH=4,00 ve NaCl, $NaNO_3$ ve AcOH iyonik şiddet ayarlayıcıların varlığında CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen sentetik numune derişimleri ve BSS değerleri	140
Çizelge 4.16 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için pH=4,00 ve farklı şartlandırma çözeltilerinde CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğim, kesim noktası ve R^2 değerleri	142

Çizelge 4.17 Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ ve NH ₄ ⁺ için pH=4,00 ve farklı şartlandırma çözeltilerinde CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen sentetik numune derişimleri ve BSS değerleri	143
Çizelge 4.18 Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ ve NH ₄ ⁺ için pH=4,00 ve farklı training set çözelti sayılarında CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğim, kesim noktası ve R ² değerleri	145
Çizelge 4.19 Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ ve NH ₄ ⁺ için pH=4,00 ve farklı training set çözelti sayılarında CLS, PCR ve PLS yöntemi ile elde edilen sentetik numune derişimleri ve BSS değerleri.....	146
Çizelge 4.20 Farklı derişimlerde bozucu iyon varlığında sentetik numunelerdeki analit derişimleri	148
Çizelge 4.21 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarları.....	153
Çizelge 4.22 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan kalsiyum yüzde geri kazanımı	154
Çizelge 4.23 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarları.....	155
Çizelge 4.24 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan magnezyum yüzde geri kazanımı	155
Çizelge 4.25 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarları.....	156
Çizelge 4.26 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan potasyum yüzde geri kazanımı	157
Çizelge 4.27 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarları	158
Çizelge 4.28 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan amonyum yüzde geri kazanımı.....	158
Çizelge 4.29 Ca ²⁺ için tekli standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması.....	160
Çizelge 4.30 Mg ²⁺ için tekli standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması.....	160

Çizelge 4.31 K^+ için tekli standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması.....	161
Çizelge 4.32 Mg^{2+} için tekli standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması.....	161
Çizelge 4.33 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için tekli standart ekleme yöntemi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin t – testi ile karşılaştırılması.....	162
Çizelge 4.34 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarları	165
Çizelge 4.35 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan kalsiyum yüzde geri kazanımı	166
Çizelge 4.36 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarları.....	166
Çizelge 4.37 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan magnezyum yüzde geri kazanımı	167
Çizelge 4.38 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarları.....	168
Çizelge 4.39 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan potasyum yüzde geri kazanımı	169
Çizelge 4.40 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarları	169
Çizelge 4.41 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan amonyum yüzde geri kazanımı	170
Çizelge 4.42 Ca^{2+} için çoklu standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması	172
Çizelge 4.43 Mg^{2+} için çoklu standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması	172

Çizelge 4.44 K^+ için çoklu standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması	173
Çizelge 4.45 NH_4^+ için çoklu standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması	173
Çizelge 4.46 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için çoklu standart ekleme yöntemi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin t – testi ile karşılaştırılması.....	174
Çizelge 4.47 Tekli ve çoklu standart ekleme yöntemlerinin birbirleriyle karşılaştırılması	177
Çizelge 4.48 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemindeki İSE'lerin elektrot numaraları	180
Çizelge 4.49 Sentetik numuneler için derişim ve yüzde geri kazanım değerleri	185
Çizelge 4.50 Maden suyu numuneleri için derişim ve yüzde geri kazanım değerleri.....	185
Çizelge 4.51 Kaplıca Suyu numuneleri için derişim ve yüzde geri kazanım değerleri.....	186
Çizelge 4.52 Nehir Suyu numuneleri için derişim ve yüzde geri kazanım değerleri.....	186
Çizelge 4.53 Her bir elektrot eğimi ve Nernst eşitliği kullanılarak hesaplanan derişimler (ppm)	187
Çizelge 4.54 Tasarlanan elektrot gövdeleri ile elde edilen verilerin PLS ile değerlendirilmesi sonucu bulunan derişimler (ppm).....	188
Çizelge 4.55 İki elektrot sisteminin karşılaştırılması.....	189
Çizelge 4.56 AAS ile bulunan Ca^{2+} derişimleri (ppm) ve % geri kazanımlar	191
Çizelge 4.58 AAS ile bulunan K^+ derişimleri (ppm) ve % geri kazanımlar	193
Çizelge 4.59 UV-VIS ile bulunan NH_4^+ derişimleri (ppm) ve % geri kazanımlar	194
Çizelge 4.60 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların AAS sonuçları ile karşılaştırılması	194
Çizelge 4.61 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların UV-VIS sonuçları ile karşılaştırılması	195
Çizelge 5.1 Optimum çalışma koşullarında İSE'ler için performans özellikleri	198
Çizelge 5.2 Çoklu standart ekleme ve PLS1 yöntemi ile elde edilen %Geri kazanım değerleri.....	200

1. GİRİŞ

1.1 Tez Çalışmasının Önemi

Analiz işlemleri sırasında matriks ortamında pek çok tür bir arada bulunur. Bu türler arasında bozucu etki yapabilecek olanlar da mevcuttur. Bu durumun önüne geçebilmek için bozucu etki yapan tür ortamdan uzaklaştırılır ya da bulunduğu ortamda maskelenir. Klasik olarak uygulanan bu yöntemler sonrasında elde edilen veriler, tek değişkenli kalibrasyon teknikleri ile değerlendirilir. Bahsedilen bu durum analiz için fazladan maliyet ve zaman kaybını da beraberinde getirir. Ayrıca işlem sayısı arttıkça sistematik hata yapma olasılığı da artar.

Bu güne kadar kimyasal sensör yapımında odak noktası hep daha düşük derişimlere duyarlı ve belli bir türe seçicilik gösteren sensörler geliştirmek olmuşken, yukarıda bahsedilen zorluklar ve uygun duyarlılık ve seçiciliği elde etme güçlüğü yeni yöntem arayışlarını da beraberinde getirmiştir.

Tek değişkenli kalibrasyon yöntemlerine alternatif; çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri olmuştur. Bu sayede ortamdaki pek çok türün bir arada ve eş zamanlı tayini gerçekleştirilebilmektedir.

Literatürde çok değişkenli kalibrasyon teknikleri ile ilgili çok sayıda çalışma bulmak mümkündür. En sık çalışılan yöntem ise spektroskopik yöntemlerdir. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) (Doner vd. 2005) ve ICP – MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektroskopisi) (Landajo vd. 2004) gibi. Bunlara ek olarak elektrokimyasal olarak da bu konu ile ilgili çalışmalar vardır. Anodik Diferansiyel Puls Sıyırma Voltametri (Gardiner vd. 1975) ve Katodik Diferansiyel Puls Sıyırma Voltametri (Locatelli vd. 2000) ile ilgili çalışmalar vardır. Bu yöntemlerde temel dezavantaj cihazların maliyetinin yüksek olması ve yerinde görüntüleme (*on-line monitoring*) adı verilen, numune alma noktasında analiz yapabilme şansının düşük olması olarak kabul edilebilir. Voltametrinin çok yönlülük ve tekrarlanabilirlik gibi avantajları olmasına

rağmen, potansiyometriye göre çok daha karmaşık bir yöntem olması, çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile çalışmalarda potansiyometriyi cazip hale getirmiştir. Literatürde kolay uygulanabilir olan bu yöntem ile ilgili çok sayıda çalışma bulmak mümkündür. Birden fazla iyon duyarlı potansiyometrik sensörler ile analizi yapılmak istenen türlerin bir arada tayini yöntemin temelini oluşturur.

Geçtiğimiz yıllarda sensör alanında önemli bir gelişme yaşanmıştır. *Elektronik Tongue* – Elektronik Dil ya da Yapay Dil (Vlasov vd. 1998) olarak adlandırılan sistemler çok değişkenli kalibrasyon tekniklerine de yeni bir soluk getirmiştir. Elektronik dil sistemlerinde bir dizi birden fazla türe duyarlı sensör, analizi yapılacak çözeltide bir takım ölçümler alır. Daha sonra belirli veri değerlendirme yöntemleri ile sensörlerden gelen karmaşık sonuçlar yorumlanır ve çözelti içerisindeki türler hakkında bilgi edinilir. Bu sistemi tez konusu olan potansiyometri üzerinden örneklendirecek olursak; analizi yapılmak istenen birden fazla iyonun bulunduğu bir çözeltiye bir dizi iyon seçici elektrottan oluşan bir sensör sistemi daldırılır ve elde edilen veriler bir çok değişkenli kalibrasyon tekniği ile değerlendirilir. Böylece; çözelti içerisinde bulunan türlerin eş zamanlı tayini yapılmış olur.

Bu tip analizlerin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılmasıyla, özellikle su numunelerinde, bazı kation ve/veya anyon derişimlerinin tespit edilmesi için su kaynağına daldırılmış olarak bulunan sensörler kullanılabilir. Sensörlerden belirli sürelerde gönderilen sinyaller işlenerek analiz bilgileri periyodik olarak kaydedilecektir. Bu verilerin işlenmesiyle analiz tamamlanacaktır.

Sonuç olarak söylenebilir ki; birden fazla iyon duyarlı potansiyometrik sensörlerin; uygulama kolaylığı, cihaz karmaşıklığını ortadan kaldırması, maliyeti azaltması, hesaplamaları daha kolay hale getirmesi, çok daha az sayıda sensörle çalışarak oldukça anlamlı sonuçlar elde edilmesi gibi üstünlükleri ve yakın geçmişte yapay diller ile bulunduğu uygulama alanını, gelecekte de çeşitli çalışmalar ile sürdüreceğinin açık olması tez çalışmasının önemini ortaya koymaktadır.

1.2 Tez Çalışmasının Amacı

Tez çalışmasının amacı, değişik numunelerdeki iyonları, matriks ortamında bozucu etki gösteren türleri ortamdan uzaklaştırmadan tayin edebilmektir. Böylece analizler daha hızlı, doğruluğu daha yüksek, daha ekonomik olarak gerçekleştirilebilecektir. Matriksdeki bozucu türleri uzaklaştırmadan yapılan analizler, özellikle içme ve kullanma sularında, her türlü atık sularda ve zirai amaçla kullanılan sularda bulunan iyonların tayini için oldukça önemlidir. Tez konusu su analizlerinin yanı sıra sağlık, mühendislik, gıda, çevre gibi alanlardaki analizlerde de sıkça kullanılmaktadır. Sensör olarak, tez çalışması kapsamında hazırlanan ve üzerinde değişik katyonlara duyarlı iyon seçici membranların yerleştirildiği çoklu iyon seçici elektrot sistemleri (elektronik dil) kullanılacak ve elde edilen sinyaller kemometrik yaklaşımla değerlendirilerek numunelerdeki anyon ve/veya katyonların analizleri yapılabilecektir.

Bu tez çalışmasında değişik su örneklerinde Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ miktarının çoklu iyon-seçici elektrot sistemi kullanılarak eş zamanlı olarak tayin edilmesi ile ilgili bir yöntem geliştirilecektir. Çalışmada çok sayıda iyon-seçici elektroda ihtiyaç duyulacağından ticari iyonoforlar kullanılarak iyon-seçici membran çözeltileri hazırlanacaktır. Literatürde yer alan optimum membran bileşimleri kullanılarak hazırlanan bu çözeltiler, tez çalışması kapsamında tasarlanan çoklu iyon-seçici elektrot gövdelerinin ucundaki metal kısımlara uygulanacak ve membran sistemleri oluşturulacaktır. Ayrıca ölçümler sırasında Ca^{2+} , K^+ ve NH_4^+ türlerine duyarlı üç adet ticari elektrot da kullanılacaktır. Mg^{2+} türüne duyarlı ticari iyon-seçici elektrot temin edilemediği için çalışmaya dahil edilmeyecektir. Uzun zincirli yağ asitleri kullanılarak 3 farklı bileşimde genel katyon elektrotları hazırlanacak ve bunlar da çoklu iyon-seçici elektrot sistemine dahil edilecektir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında, kullanılan elektrotlardan her birinin Nernstian davranış gösterip göstermediği kontrol edilecektir. Her bir iyon-seçici elektrot için en uygun çalışma şartları ve elektrotların doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri, cevap süreleri ve seçicilikleri incelenecektir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise, hazırlanan iyon-seçici membran çözeltilerinin tasarlanan çoklu iyon-seçici elektrot gövdesindeki uygun metal kısımlarına uygulanarak membran sistemleri oluşturulacak ve üç adet ticari iyon-seçici elektrotun da eklenmesi ile birlikte toplam on altı elektrot içeren çoklu elektrot sistemi hazırlanacaktır. Beş seviyeli deneysel tasarım ile training set çözeltileri hazırlanacak ve bu çözeltilerde kalibrasyon işlemi gerçekleştirilecektir. Bu amaçla, çoklu elektrot sistemi ve Ag/AgCl referans elektrot training set çözeltilerine daldırılacak ve alınan sinyaller bir multipleksör aracılığı ile bilgisayara kaydedilecektir. Elde edilen veriler, FreeMat veri işleme programı kullanılarak değerlendirilecek ve daha sonra farklı çok değişkenli kalibrasyon yöntemleriyle (CLS, PCR ve PLS1) kalibrasyon grafikleri oluşturulacaktır. Hazırlanan bu çoklu elektrot sistemi için optimum çalışma şartları (pH, ortamın iyonik şiddeti, şartlandırma çözeltisi, training set çözeltisi sayısı, çalışma aralığı, alt tayin sınırı ve bozucu iyon etkisi gibi) belirlenecektir.

Son olarak, hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin analitik amaçlarla kullanılıp kullanılmayacağı araştırılacaktır. Bu amaçla, hazırlanan sentetik numunelerde ve gerçek numunelerde tekli ve çoklu standart ekleme yöntemi ile tayinler gerçekleştirilecektir. Ayrıca çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlar diğer analitik yöntemler (Atomik absorpsiyon spektroskopisi ve/veya UV-VIS spektroskopisi) ile karşılaştırılacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kuramsal Temeller

2.1.1 Potansiyometri

İki elektrot ve elektroaktif tür içeren bir hücrenin potansiyelinin ölçülmesine dayanan yöntem potansiyometri denir. Potansiyometri, devreden pratik olarak hiç akımın geçmediği şartlarda potansiyel ölçümü esasına dayanır. Yirminci yüzyılın ortalarına kadar potansiyometriden, sadece dönüm noktasının belirlenmesi amacıyla yararlanılırken; son yıllarda bu yöntemle, bir iyon ya da moleküle karşı seçicilik gösteren bir elektrodun potansiyelinin ölçülmesiyle bu türün derişimi veya aktivitesi de tayin edilebilmektedir.

Bir potansiyometrik analiz düzeneği üç bileşenden meydana gelir:

- Referans elektrot
- İndikatör elektrot
- Potansiyometre

Bir referans elektrot, analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız ve sabit elektrot potansiyeline sahip bir yarı hücredir. En sık kullanılan referans elektrotlar: Ag/AgCl, doymun kalomel elektrot (DKE).

İndikatör elektrot ise, deney çözeltisindeki bir türün derişimindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevap veren elektrottur. Çalışma elektrodu adını da alır. İndikatör elektrot ve potansiyometri denilince akla ilk gelen tür iyon seçici elektrotlardır.

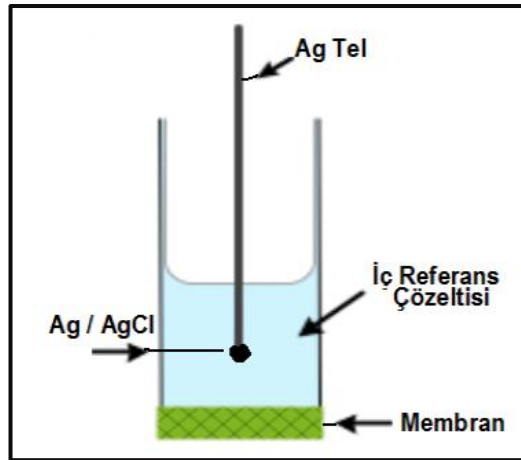
2.1.2 İyon-seçici elektrotlar

İyonlara duyarlı elektrotlar, genellikle, iyon-seçici veya p-iyon elektrotlar diye adlandırılırlar. p-iyon terimi, genellikle bu elektrotlardan elde edilen verilerin rapor edilme tarzına (örneğin, pH, pCa veya pNO₃ gibi) dayanmaktadır.

İyon-seçici elektrotlar (İSE) genel anlamda, yalnızca bir türün geçişine izin veren katı veya sıvı fazdan meydana gelen elektrokimyasal membranlardır. Membranın özellikleri, membranın bileşimine ve çeşitli iyonları geçirme hızına bağlıdır. Bu elektrotlar bir iç referans elektrot ve membranla temas halinde olan, bileşimi sabit iç dolgu çözeltisinden meydana gelir. İyon-seçici elektrot, çözelti içindeki belirli bir iyonun potansiyelini ölçer. Bu potansiyel, sabit potansiyele sahip kararlı referans elektroda karşı ölçülür. İki elektrot arasındaki potansiyel farkı, çözelti içindeki spesifik iyonun aktivitesine bağlı olacaktır. Buna dayanarak nicel analizler yapılabilir.

İyon seçici elektrotlar (İSE) 3 ayrı bileşenden meydana gelir:

- İyon seçici membran
- İç referans elektrot
- İç referans çözeltisi



Şekil 2.1 Bir iyon seçici elektrot düzeneği

2.1.2.1 İyon-seçici elektrotların sınıflandırılması

İyon-seçici elektrotlar için bir çok sınıflandırma yapılmıştır. Membranların farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayanan ve genel kabul gören bir sınıflandırma şu şekildedir (Skoog, Holler ve Nieman):

a) Kristalin Membran Elektrotlar

- Tek Kristalli

Örnek: LaF_3 (F^- için)

- Çok Kristalli

Örnek: Ag_2S (S^{2-} ve Ag^+ için)

b) Kristalin Olmayan Membran Elektrotlar

- Cam

Örnek: Silika camları (Na^+ ve H^+ için)

- Sıvı

Örnek: Sıvı iyon değiştiriciler (Ca^{2+} için) ve Nötral taşıyıcılar (K^+ için)

- Katı polimer içerisinde hapsedilmiş sıvı

Örnek: Polivinil klorür matriks (Ca^{2+} ve NO_3^- için)

2.1.2.2 İyon-seçici membranların özellikleri

Belli katyon veya anyonlara duyarlı ve seçici hale getirecek membran elektrotlar çeşitli ortak özelliklere sahiptirler. Bu özellikler aşağıda belirtilmektedir:

En az çözünürlük: İyon-seçici membranların, analit çözeltilerindeki (genellikle sulu çözeltilerde) çözünürlüklerinin sıfıra yaklaşması gerekli olan bir özelliktir. Bu nedenle membranların çoğu, polimerik reçineler veya silika camlar gibi büyük moleküllerden oluşurlar. Gümüş halojenürler gibi çözünürlüğü az olan, iyonik anorganik bileşiklerden de membranlar hazırlanabilir.

Elektriksel iletkenlik: Bir membranın az da olsa bir elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Genellikle bu iletkenlik, membran içinden tek yüklü iyonların göçmesi biçiminde meydana gelmektedir.

Tayin edilecek türe karşı seçicilik: Bir membran veya membran matriksinde bulunan bazı türlerin, analit iyonuna seçici olarak bağlanabilme yeteneği olmalıdır. İyon değişimi, kristallenme ve kompleksleşme olmak üzere üç şekilde bağlanma meydana gelmektedir (Skoog, Holler ve Nieman).

2.1.2.3 İyon–seçici elektrotların cevap mekanizması

Kinetik model (iyon aktarım modeli), faz sınırı potansiyel modeli ve membran-ara yüzey modeli (boşluk yükü modeli) gibi üç farklı model kullanılarak İSE'lerin cevabı açıklanmıştır (Morf 1981). *Kinetik modele* göre membran boyunca iyon aktarımı gereklidir ve seçicilikler iyon hareketliliklerine bağlıdır. *Faz sınırı potansiyeli modeli*, her bir fazın içindeki termodinamik dengeler ve elektronötrallik şartını kullanarak ve iki faz arasında kinetik süreçlerin hızlı olduğunu varsayarak, potansiyelin sulu faz ve organik membran fazının ara yüzeyinde ortaya çıktığını savunur. Bu model, numune-membran ara yüzeyi boyunca iyonların kendiliğinden denge oluşturacak şekilde dağılmasını, doğrudan faz sınır potansiyeli ile ilişkilendirir. *Membran-ara yüzey modeli* ise, numune-membran ara yüzeyindeki faz sınır potansiyelinin bu yüzeydeki iyon-seçici yük ayırımından kaynaklandığını vurgular (Bakker vd. 1999).

2.1.2.4 İyon–seçici elektrotların cevap fonksiyonu

Potansiyometrik hücrenin EMK'sında yer alan diğer bütün faktörler sabit olduğundan, pratik öneme sahip birçok durumda iyon seçici elektrotların cevabı *faz sınır potansiyeli* (E_s) (Eşitlik 2.1) ile tanımlanabilir:

$$E_s = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_i(suda)}{a_i(org)} \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1’de; R gaz sabiti, T sıcaklık, F Faraday sabiti ve z analitin yüküdür. E^0 standart potansiyeli ve a_i ilgili fazlardaki iyon aktivitelerini ifade etmektedir. *Faz sınır potansiyel modeli* pek çok farklı durumda, kompleks oluşum dengeleri ile kütle ve yük denklıklarına dayanarak membranda kompleksleşmemiş iyonun $a_i(\text{org})$ aktivitesini hesaplamak için kullanılmıştır. $a_i(\text{org})$ büyüklüğünün $a_i(\text{suda})$ büyüklüğüne bağlı olmadığı durumda, iyon-seçici elektrot cevabı *Nernst* eğimi olan $59/z$ mV/pX değerine eşittir. Bu eğimden önemli derecede sapmalar, ya $a_i(\text{org})$ ’in $a_i(\text{suda})$ ile değişmesi ya da membran yüzeyi ve numunenin tamamının arasındaki $a_i(\text{suda})$ farklılıklar ile açıklanabilir.

Bozucu bir iyonun etkisi ilk defa *Nernst* eşitliğinden türetilen ve hala yaygın olarak kullanılan *Nikolskii-Eisenman* eşitliğiyle (Eşitlik 2.2) tanımlanmıştır:

$$E = E_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i(\text{suda}) + K_{i,j}^{\text{pot}} a_j(\text{suda})^{z_i/z_j} \right) \quad (2.2)$$

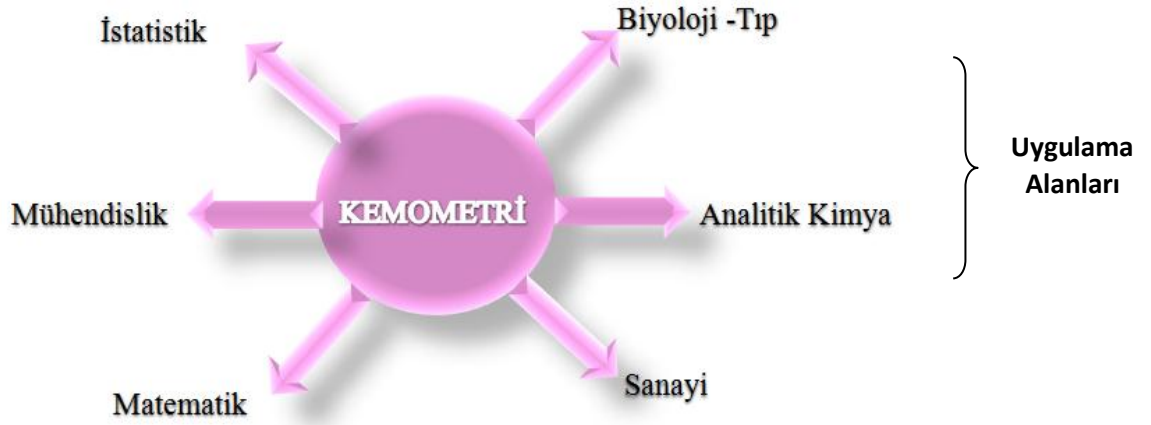
Analit ve bozucu iyonun aktivitesinin potansiyeli önemli ölçüde etkilediği aralıkta, $z_i \neq z_j$ olduğu durumda *Nikolskii-Eisenman* eşitliği geçerli değildir. Bu eşitlik, kalibrasyon eğrisinde $a_i \ll K_{i,j}^{\text{pot}} a_j^{z_i/z_j}$ ve $a_i \gg K_{i,j}^{\text{pot}} a_j^{z_i/z_j}$ ile sınırlanan doğrusal aralıkta geçerlidir. *Nikolskii-Eisenman* eşitliğinin bu eksikliğine rağmen, potansiyometrik seçicilik katsayısı ($K_{i,j}^{\text{pot}}$), bozucu türlerin miktarının ölçülmesinde mümkün olan en iyi yoldur; çünkü bu eşitlik membranın iyon değişim seçiciliğini karşılar. Fakat, $z_i \neq z_j$ için iyon karışımlarının cevaplarını doğru olarak tanımlamakta $K_{i,j}^{\text{pot}}$ ’ın göz önünde bulundurulduğu daha kompleks eşitlikler kullanılmalıdır. Bir veya daha fazla sayıda, bir, iki ve üç yüklü iyonlar için geçerli olan ve çok yönlü kullanıma iyi cevap verebilen bir eşitlik yakın geçmişte geliştirilmiştir ve literatürde mevcuttur (Nägele vd. 1999).

2.1.4 Kemometri

Günümüzde bilgisayar, yazılım, istatistik ve uygulamalı matematik alanlarındaki gelişmeler, kimya alanında (özellikle analitik kimyada) kompleks sistemlerin çözümü için “kemometri” adı verilen yeni bir disiplinin doğuşuna sebep olmuştur. Bu gelişmeler analitik problemlerin çözümünde yeni olanaklar sağlayan çok boyutlu ve çok değişkenli parametrelerin kullanıldığı kemometrik yöntemlerle yeni çalışma alanları ortaya çıkarmıştır (Saygılı 2009, Dinç 2007).

Kemometri, istatistik ve matematik ile birlikte bilgisayar kullanarak kimyasal verilerin işlenmesini kapsayan bir kimya disiplini. Kimyasal analizlerde, kimyasal verilerden gerçek bilginin ekstraksiyonuna veya saklı bilgilerin açığa çıkarılmasına olanak tanıyan güçlü bir araçtır (Esteban vd. 2006).

Kemometri kelimesi ilk olarak 1970’li yılların ortalarında İsveçli organik kimyacı Swonte Wold tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle başlayan ve İngilizce’de “*computational chemistry*” olarak adlandırılan ve bilgisayar destekli kimya olarak adlandırılan bilim dalındaki gelişmeler sonucu ortaya çıkan bir kelimedir. Bu kelime İngilizcede kimya ve ölçme kelimelerinin bir araya gelmesinden meydana gelmiştir ve kimyada uygulanan çeşitli ölçme ve değerlendirme işlemlerine bilimsel bir yaklaşımı ifade etmekte ve içermektedir. 1974 yılında uluslararası kemometri derneği tarafından bu disiplinin ilk resmi açıklaması yapılmıştır. İzleyen yıllarda dünyada ulusal ve uluslararası kemometri konferanslarının organize edildiği gözlenmektedir (Saygılı 2009).



Şekil 2.2 Kemometrinin diğer alt disiplinlerle olan ilişkisi

Kemometrinin temel uygulama alanlarından biri de analitik kimyadır.

Kemometri içerik olarak;

- Tanımlayıcı ve açıklayıcı istatistik (descriptive and inference statistics)
- Sinyal işleme (signal processing)
- Deneysel tasarım (experimental design)
- Modelleme (modelling)
- Kalibrasyon (calibration)
- Optimizasyon (optimization)
- Yapı tanıma (pattern recognition)
- Sınıflandırma (classification)
- Yapay akıl yöntemleri (artificial intelligence methods)
- Resim işleme (image processing)
- Bilgi ve sistem kuramı (information and system theory) gibi kavram ve uygulamaları konularından oluşmaktadır.

Kemometrik uygulamaların çoğu kompleks hesaplamalar içerdiği için bilgisayar programlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Hesaplamalarda genellikle EXCEL, MATLAB, OCTAVA, MİNİTAB gibi programlar kullanılmaktadır (Dinç 2007).

2.1.5 Matrisler ve matris işlemleri

Kemometride çok boyutlu ve çok değişkenli veriler kullanılır. Bu nedenle bu verilerin değerlendirilmesi için matrisler oluşturulur ve işlemler bu matrisler üzerinde yapılır. Bu kısımda matris işlemleri ve matris özellikleri kısaca özetlenecektir.

Matematik ve mühendislikte yaygın olarak kullanılan matrislerden çok değişkenli denklemlerin çözümünde faydalanılır.

Bir matris basit olarak tanımlanacak olursa; kolon ve satırlardan oluşan bir skaler seti olarak düşünülebilir.

Matris, sayma sayılarını dikdörtgen halinde dizip gösteren bir matematiksel tablodur.

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ A_{31} & A_{32} & \dots & A_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{m1} & A_{m2} & \dots & A_{mn} \end{bmatrix} m \times n$$

A matrisi $m \times n$ tipi matristir. Kısaca $A = [a_{ij}]_{m \times n}$ şeklinde gösterilir. Burada, a_{ij} , A matrisinin i'inci satır j'inci sütundaki elemanıdır.

Yukarıda yer alan eşitlikteki yatay sıralara matrisin satırları, dikey sıralara da matrisin sütunları (kolonları) adı verilir. A matrisi m tane satırdan ve n tane sütundan oluşmuş $m \times n$ tipindedir (Dinç 2013).

Örneğin bir A matrisi:

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 5 & 0 \\ 3 & 1 & 8 \end{bmatrix}$$

- Bu bir 2×3 matrisidir. 2 satır ve 3 kolondan oluşmuştur. A'nın boyutu 2×3 'tür.
- Her satır 3 element içeren bir satır vektörüdür. Her bir satır 1×3 matrisidir.
- Her bir kolon 2 element içeren bir kolon vektörüdür. Her bir kolon 2×1 matrisidir.
- Matrisler pozitif veya negatif değerler içerebilir.
- A'nın her bir elementi simgelerle gösterilir. A_{ij} A'nın i. satır j. kolonundaki elementi gösterir (Kramer 1998).

2.1.5.1 Özel matrisler

- *Sfır matrisi*: Bütün elementleri 0'a eşit olan matristir.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

- *Kare matris*: Eşit sayıda satır ve kolon içeren matristir.

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 8 \\ 5 & 0 \end{bmatrix}_{2 \times 2}$$

- *Dikdörtgen matris*: $m \times n$ boyutlu A matrisinde, $m \neq n$ ise, bu bir dikdörtgen matristir.

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 4 \\ 3 & 6 \\ 7 & 3 \end{bmatrix}_{2 \times 3}$$

- *Köşegen matris:* Bir köşegen matris köşegen üzerinde olmayan bütün elementleri 0'a eşit olan bir kare matristir.

$$A = \begin{bmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix}$$

- *Birim matris:* Bir birim matris köşegen elementlerinin hepsinin 1'e eşit olduğu bir köşegen matristir. I ile gösterilir.

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

2.1.5.2 Matris transpozu

Transpoz işlemi, bir matrisin satır ve kolonlarının yer değiştirmesidir. Bir matrisin transpozu, her bir kolonun bir satıra veya her bir satırın bir kolona dönüştürülmesi ile yapılır. A^T ile gösterilir.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 8 & 4 \\ 0 & 1 & 3 & 5 \\ 2 & 5 & 7 & 9 \end{bmatrix}$$

$$A^T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 5 \\ 8 & 3 & 7 \\ 4 & 5 & 9 \end{bmatrix}$$

Bir A matrisi 3×4 matrisi ise, A^T matrisi bir 4×3 matrisi olur. Bir matrisin transpozunun transpozu alınırsa, tekrar orijinal matris elde edilir.

2.1.5.3 Matrislerde toplama ve çıkarma

İki matrisin toplanabilmesi veya çıkarılabilmesi için, boyutlarının (satır ve sütun sayısının) eşit olması gerekir. Aynı tipteki iki matrisin karşılıklı elemanlarının toplanmasıyla bulunan yeni matrise “toplam matris” denir.

$$A = [a_{ij}]_{m \times n}, B = [b_{ij}]_{m \times n} \text{ olmak üzere}$$

$$A+B = [a_{ij} + b_{ij}]_{m \times n} = C \text{ dir.}$$

İki matrisi birbirinden çıkartma işlemi de aynı biçimde yapılır:

$$A - B = [a_{ij} - b_{ij}]_{m \times n} = C \text{ dir.}$$

2.1.5.4 Matrislerin çarpımı

Bir matris bir skaler veya bir başka matris ile çarpılabilir. Bir matris bir skaler ile çarpılırken, matrisin her bir elemanı o skaler ile çarpılır. Örneğin, aşağıdaki A matrisi 3 gibi bir skaler ile çarpılırsa,

$$A = \begin{bmatrix} 7 & 5 \\ 2 & 4 \end{bmatrix} \quad \text{ve} \quad k = 3$$

$$A \times k = \begin{bmatrix} 21 & 15 \\ 6 & 12 \end{bmatrix} \quad \text{olur.}$$

İki matrisin çarpılması işleminde, ilk matrisin kolon sayısı ile ikinci matrisin satır sayısı birbirine eşit olmalıdır.

$$C = \begin{bmatrix} 3 & 1 \\ 5 & 4 \end{bmatrix} \quad D = \begin{bmatrix} 9 & 7 \\ 2 & 6 \end{bmatrix}$$

$$E = C * D$$

$$e_{11} = \begin{bmatrix} 3 & 1 \\ - & - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 9 & - \\ 2 & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 \times 9 + 1 \times 2 & - \\ - & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 29 & - \\ - & - \end{bmatrix}$$

$$e_{21} = \begin{bmatrix} - & - \\ 5 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 9 & - \\ 2 & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ 5 \times 9 + 4 \times 2 & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ 53 & - \end{bmatrix}$$

$$e_{12} = \begin{bmatrix} 3 & 1 \\ - & - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} - & 7 \\ - & 6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & 3 \times 7 + 1 \times 6 \\ - & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & 27 \\ - & - \end{bmatrix}$$

$$e_{22} = \begin{bmatrix} - & - \\ 5 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} - & 7 \\ - & 6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ - & 5 \times 7 + 4 \times 6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ - & 59 \end{bmatrix}$$

E matrisinin değeri $E = \begin{bmatrix} 29 & 27 \\ 53 & 59 \end{bmatrix}$ olur.

Bir matrisin uygun boyutlu bir sıfır matrisi ile çarpımı sıfır matrisine eşittir. Benzer şekilde, bir matrisin uygun boyutlu bir birim matrisi ile çarpımı matrisin kendisine eşit olur, yani matris değişmeden kalır.

2.1.5.5 Matrislerin tersi

Bir matrisin tersi (-1) üs ifadesi ile ifade edilir. Matrisin tersinin alınması işlemi biraz daha karışık bir işlemdir. Örneğin, A bir kare veya simetrik bir matris ise, $A * A^{-1} = I$ 'dir. Bu matrisin sadece temel köşegen elemanları 1'dir ve diğer bütün elemanları 0'dır. Bir matrisin tersinin alınmasına bir örnek gösterilecek olursa,

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \longrightarrow A^{-1} = \begin{bmatrix} 2/3 & -1/3 \\ -1/3 & 2/3 \end{bmatrix}$$

Boyutları bunun gibi 2x2 olan bir matrisin tersini almak kolaydır ve aşağıdaki şekilde olur:

A^{-1} matrisi,

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \longrightarrow A^{-1} = \begin{bmatrix} A_{22}/D & -A_{12}/D \\ -A_{21}/D & A_{11}/D \end{bmatrix}$$

Burada D; determinant olarak bilinir ve aşağıdaki eşitlikten hesaplanır. $n \times n$ boyutlu bir A kare matrisin determinanı $\det(A) = |A|$ ile gösterilir.

$$|A| = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix}$$

$$|A| = A_{11} \times A_{22} - A_{12} \times A_{21}$$

Determinantın 0'a eşit olduğu durumlarda bir matrisin tersinin hesaplanabilmesi mümkün değildir. Determinantı 0'a eşit olan matrisler "tekil" olarak tarif edilir.

2.1.5.5 Matris işlemlerinin özellikleri

- Çarpımın birleşme kuralı: $A(BC) = (AB)C$
- Bir çarpımın transpozuz: $(AB)^T = B^T \cdot A^T$
- Çarpımın değişme kuralı yoktur. Bu nedenle $AB \neq BA$
- Bir kare matrisin matris tersi: Bir kare matris tersine sahipse, tersinin ve matrisin çarpımı birim matrise eşittir. Bir A matrisinin tersi A^{-1} ile gösterilir (Saygılı 2009).

$$A \times A^{-1} = I \quad \text{ve} \quad A^{-1} \times A = I$$

2.1.5.6 Matris ve doğrusal denklem sistemlerinin gösterimi

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{11}X_1 + A_{12}X_2 + \dots + A_{1n}X_n = b_1 \\ A_{21}X_1 + A_{22}X_2 + \dots + A_{2n}X_n = b_2 \\ \dots \\ A_{m1}X_1 + A_{m2}X_2 + \dots + A_{mn}X_n = b_m \end{array} \right.$$

Doğrusal denklem sistemleri için denklemlerin, matrislerini ve $A \times X = B$ eşitliğini, aşağıda yer alan biçimde yazabiliriz:

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ A_{31} & A_{32} & \dots & A_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{m1} & A_{m2} & \dots & A_{mn} \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \dots \\ X_n \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \dots \\ b_m \end{bmatrix}$$

$A \times X = B$ denklemini sağlayan X matrisi, yukarıdaki doğrusal denklem sisteminin çözümünü verecektir.

A matrisinin tersi A^{-1} varsa,

$$\begin{aligned} A \times X &= B & A^{-1} \times (A \times X) &= A^{-1} \times B \\ (A^{-1} \times A) \times X &= A^{-1} \times B \\ I_n X &= A^{-1} \times B \\ X &= A^{-1} \times B \text{ olur (Dinç 2013).} \end{aligned}$$

2.1.6 Kalibrasyon

İlgili analit derişimine bağılı olarak enstrümental sonuçlar elde edilmiş ise, kalibrasyon modeli değışik yaklaşımlar ile oluşturulabilir. Kalibrasyonda birbiri ile ilişkili bir ya da

daha çok veri seti bulunur. Kalibrasyon basit olarak ifade edilmek istenirse, bir regresyon formudur denilebilir (Gemperline 2006).

2.1.6.1 Tek değişkenli kalibrasyon

Doğrusal bir kalibrasyon modeli, en basit şekilde aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$y_i = b_1 x_i + e_i$$

Burada,

- y_i ; i 'inci kalibrasyon örneğinin derişimi,
- x_i ; elde edilen enstrümental değer,
- b_1 ; kalibrasyon katsayısı (kalibrasyon grafiğinin eğimi),
- e_i ; i 'inci kalibrasyon örneği ile ilgili hatadır. (Gemperline 2006).

Hatanın normal rastgele dağılım gösterdiği varsayılarak her bir kalibrasyon örneği için tek dalga boyundaki absorbansı ölçülür. Kalibrasyon örneklerinde diğer bileşenler varken dikkat edilmesi gereken noktalar, seçilen dalga boyunun analit için seçici olmasıdır. Ek olarak seçilen dalga boyunda matriks etkileri olmamalıdır. y ve x 'deki değerler, en küçük kareler yöntemiyle b_1 model parametrelerini tahmin etmek için kullanılır.

Tek değişkenli kalibrasyon yöntemlerinde enstrümental olarak elde edilen sinyal, girişimlerden bağımsız olmalı ve sadece tayini yapılacak bileşene bağlı olmalıdır.

Tek değişkenli kalibrasyon yöntemlerinde birbiri ile ilişkili iki tek değişken olmalıdır. Örneğin; tek katyon, tek dalga boyu, tek elektrot gibi. Tek değişkenli kalibrasyonu lineer regresyon olarak adlandırmak da mümkündür. Bu tür kalibrasyon yöntemlerinin veri analiz paketleri ile değerlendirilmesi oldukça kolaydır (Saygılı 2009).

2.1.6.1.1 Klasik kalibrasyon

Derişim belirlemede en temel problem, tek bir sensör cevabı kullanarak tek bir bileşenin derişimini belirlemektir (Brereton 2000).

Beer yasasına dayalı, klasik tek değişkenli kalibrasyon metodunda istatistiksel bir model çalışması, $a_i = b_0 + b_1 \cdot c_i + e_i$ formülü ile yapılabilir.

Bu eşitlikte, m kalibrasyon standardının i. örneği için, a_i simgesi cihazın yanıtını; c_i simgesi analit derişimini simgelemektedir. b_0 kesim noktası, b_1 eğimdir. a_i ile ilişkili ölçüm hatası e_i ile belirtilir. Her ne kadar teorik olarak bu şekilde ifade edilse de pratikte böyle ideal bir durum söz konusu olmadığı için, cihaz sinyali ya da derişim değerlerine bağlı hatalar her zaman mevcuttur. Kantitatif analizlerde genel uygulama, m kalibrasyon standardı içeren bir setin analit derişimlerine karşı, cihaz sinyalinin grafiğe geçirilmesiyle başlar. Daha sonra verilerin en uyumlu olduğu grafiğe ait doğrunun eğimi ve kesim noktası en küçük kareler yöntemiyle bulunur (Dinç 2013).

Spektroskopik ölçümler ile derişimleri, matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ilişkilendirmek mümkündür:

X, örnek için tek bir dalga boyundaki absorbanları içeren bir vektör (veya cevap), C ise karşılık gelen derişimdir. S skaler büyüklüğü ise, bu parametreler ile ilgilidir ve regresyon ile tayin edilir (Brereton 2003, Dinç 2013).

$$X = C \times S$$

$$C' \times X = (C' \times C) \times S$$

$$(C' \times C)^{-1} \times C' \times X = (C' \times C)^{-1} \times (C' \times C) \times S$$

$$S = (C' \times C)^{-1} \times C' \times X$$

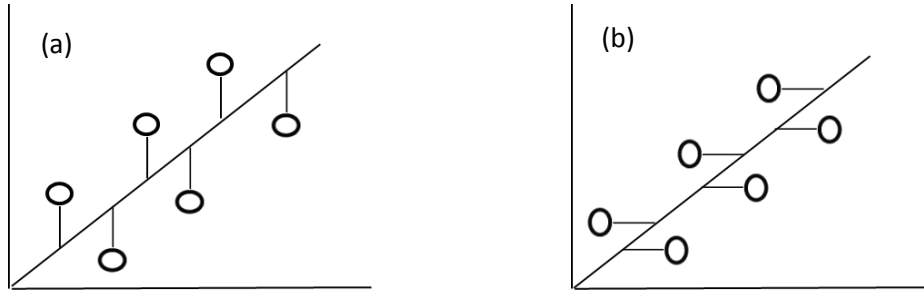
2.1.6.1.2 Ters kalibrasyon

Klasik kalibrasyonun uygun yaklaşım olmadığı bazı durumlar vardır. Bu durumlardan biri hatanın dağılımı ile ilgilidir. Analiz sonucunda alınan sonuçlardaki hatalar genellikle cihazın performansı ile ilgilidir. Ancak ilerleyen zamanla birlikte cihazların tekrarabilirlikleri artmaktadır. Bununla birlikte bağımsız değişken (genellikle derişim) tartım, seyreltme gibi işlemler sonrasında belirlenir ve bu oldukça geniş bir hata kaynağıdır. Klasik kalibrasyon yaklaşımında bütün hatalar cihazdan alınan cevap kaynaklı iken, hata kaynaklarının başında derişimin olduğu varsayımı daha uygundur (Brereton 2000).

Ters kalibrasyon metodunda ise,

$$C = X \times B$$

$$B = (X \times X)^{-1} \times X \times C \text{ 'dir.}$$



Şekil 2.3 Kalibrasyondaki hatalar a) Klasik kalibrasyon b) Ters kalibrasyon

2.1.6.2 Çok değişkenli kalibrasyon

Tek değişkenli kalibrasyon yöntemleri, cihazdan alınan cevap sadece analite özgü olduğunda kullanılır. Analit dışındaki türlerin ve kimyasal veya fiziksel değişkenlerin de cevaba etki ettiği durumlarda çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin kullanılması uygundur (Gemperline 2006).

Çok değişkenli kalibrasyonda dalga boyu analit için seçici değildir ve numunedeki diğer kimyasal türlere de cevap verebilir. Bu tarz kalibrasyonlarda kalibrasyon çözeltileri, numunede bulunan türleri farklı oranlarda içerecek şekilde hazırlanır. Hazırlanan kalibrasyon çözeltileri, cihazın tayin edebileceği derişim aralıklarında olmalı ve yeterince geniş bir derişim aralığında olmalıdır. Bu özellikteki bir çözelti serisinin deneysel tasarım ile hazırlanması mümkündür. Ölçülecek karışım setinin içinde bulunan bütün türlerin farklı etkileşimlerini içerdüğinden emin olmak gerekir.

Çok değişkenli kalibrasyonun kemometride oldukça önemli bir yeri vardır. Çok değişkenli kalibrasyonun uygulanabileceği pek çok durum mevcuttur. Ancak bu tekniklerle çalışırken kapsamlı bir veri seti oluşturmak oldukça zordur ve diğer analitik tekniklere göre uygulamasında bazı kısıtlamalar söz konusu olabilir (Brereton 2000).

Çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin uygulanması sırasında söz konusu analitin derişimini tahmin etmek üzere bir çok veri kullanılır. Bu sayede tek değişkenli kalibrasyon yöntemlerinde karşılaşılan problemlerden bazıları ortadan kaldırılmış olur. Örneğin; tahmin sürecindeki cihazdan gelen gürültünün etkisi, sinyal ortalamasının alınmasıyla azaltılır. Aynı zamanda çok değişkenli kalibrasyon ile her ne kadar girişim yapan türler nedeniyle ortaya çıkan sapmanın (bias) önlenmesi garanti edilemese de, örneklerdeki girişim yapan türlerin varlığını tahmin etmek mümkün hale gelir (Dinç 2013).

Çok değişkenli kalibrasyon tekniklerinin uygulanmasına yönelik pek çok yöntem vardır. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda verilmiştir:

- **CLS** (Klasik En Küçük Kareler Yöntemi)
- **ILS** (Ters En Küçük Kareler Yöntemi)
- **PCR** (Temel Bileşen Regresyonu Yöntemi)
- **PLS** (Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi)
- **ANNs** (Artificial Neural Networks – Yapay Sinir Ağları)

2.1.6.2.1 Klasik En Küçük Kareler Yöntemi (Classical Least Squares-CLS)

Klasik en küçük kareler yöntemini spektrofotometrik olarak elde edilen ölçüm verilerinden oluşan lineer denklem sistemlerine Lambert-Beer yasasının uygulanması üzerinden anlatacak olursak;

$$A = K \times C$$

Burada A ölçülen sinyal; K ölçüm yapılan noktalardaki katsayılar; C analizi yapılan numunenin derişimidir.

Değişik bileşimlerde s tane numune için alınan spektrumlar için yukarıdaki eşitliği yazalım;

1. numune spektrumu;

$$A_{11} = K_{11}C_{11} + K_{12}C_{21} + \dots + K_{1n}C_{n1}$$

$$A_{21} = K_{21}C_{11} + K_{22}C_{21} + \dots + K_{2n}C_{n1}$$

...

$$A_{w1} = K_{w1}C_{11} + K_{w2}C_{21} + \dots + K_{wn}C_{n1}$$

s. numune spektrumu;

$$A_{1s} = K_{11}C_{1s} + K_{12}C_{2s} + \dots + K_{1n}C_{ns}$$

$$A_{2s} = K_{21}C_{1s} + K_{22}C_{2s} + \dots + K_{2n}C_{ns}$$

...

$$A_{ws} = K_{w1}C_{1s} + K_{w2}C_{2s} + \dots + K_{wn}C_{ns}$$

w adet dalga boyunda; n farklı derişimde; s tane numune için aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$A_{wxs} = K_{wxn} \times C_{nxs}$$

K katsayısını bulmak için gerekli işlemler yapıldığında,

$$K_{wxn} = (A_{wxs} \times C_{sxn}^T)(C_{nxs} \times C_{sxn}^T)^{-1} \text{ eşitliği elde edilir.}$$

CLS uygulamalarında yapılan işlem, K katsayısının bulunması ve daha sonra derişim için elde edilen yeni bir eşitlik ile bilinen derişimlerin tekrar hesaplanması olarak da özetlenebilir. Bulunan derişimler bilinen derişimlere karşı grafiğe geçirildiğinde, sonuçlar bir doğru etrafında düzenli bir şekilde dağılıyor ise, yöntemin çalıştığından emin olunur ve bundan sonra bilinmeyen numunelerin de derişimleri hesaplanabilir.

CLS, hesaplamaların basitliği ve PCR ya da PLS'ye göre kolay ve hızlı yapılması gibi avantajlara sahiptir. Ancak yöntemin en büyük dezavantajı, numune bileşiminin tam olarak bilinmesi gerekliliği ve bunları içeren kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanıp ölçüm alınması zorunluluğudur (Dinç 2007). CLS'ye alternatif olarak geliştirilen yöntem ILS olmuştur.

2.1.6.2.2 Ters En küçük Kareler Yöntemi (Inverse Least squares-ILS)

Doğrudan bir yöntem olan ILS'de okunan absorpsiyon değerleri için derişimler ölçülür. Numunede sadece ilgilenilen türler için kalibrasyonun yapılması, çalışmanın bu türler üzerinden yürütülmesi için yeterlidir.

$$C = P \times A$$

$$C \times A^T = P \times A \times A^T$$

$$C \times A^T (A \times A^T)^{-1} = P (A \times A^T) (A \times A^T)^{-1}$$

$$P = C \times A^T (A \times A^T)^{-1} \text{ olur.}$$

ILS'de, CLS'de olduğu gibi öncelikle P katsayısı hesaplanır. Elde edilen P değerleri ile C_{bilinen} değerleri tekrar hesaplanarak C_{bulunan} değerlerine ulaşılır. Bilinen ve bulunan derişimler grafiğe geçirildiğinde bir doğru üzerinde gözlenen düzenli dağılım, yöntemin çalıştığını gösterir ve bilinmeyen numunelerin derişimleri hesaplanır.

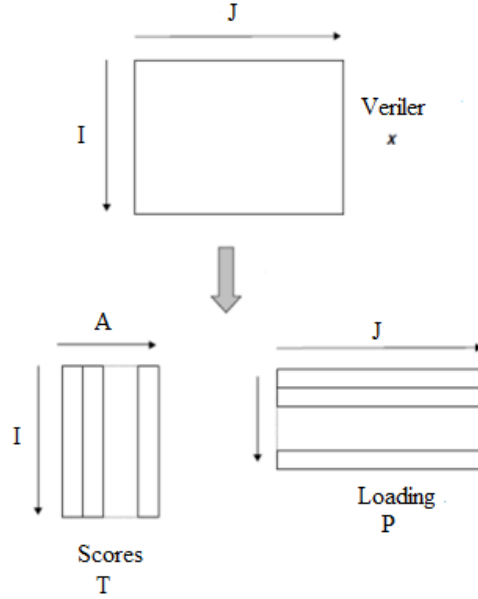
Numune için ölçülen absorbans değerleri, derişim için türetilen eşitlikte yerine koyularak doğrudan derişim hesabı yapılabilir. Böylece hesaplamalar sırasındaki zaman kaybı ortadan kalkar. Bu avantajına rağmen, matris çarpımlarının yapılabilmesi için ölçüm sırasında numune sayısının sensör sayısından fazla olması gerekir. Absorpsiyon ölçümlerinde her bir dalga boyunun bir sensör olduğu düşünülürse, dalga boyu sayısını azaltmak ve uygun dalga boyunun seçilmesi oldukça uzun zaman alan ve zor bir işlemdir. Tüm bunlar yöntemin dezavantajları olarak karşımıza çıkar. Ancak buna rağmen yöntemin potansiyometriye uygulanabilirliği çok daha kolay olacaktır. Sensör sayısının çok fazla olduğu ve numunelerin yetersiz kaldığı durumlarda analizde asıl öneme sahip olan bileşenlerin belirlenmesi gerekir. Bu gibi durumlarda öncelikle uygulanacak yöntem Temel Bileşen Analizi (PCA)'dir.

2.1.6.2.3 Temel Bileşen Analizi (Principal Component Analysis - PCA)

PCA basit olarak tanımlanacak olursa; analiz sonuçlarını temel olarak etkileyen faktör sayısının belirlenmesidir. Üç boyutlu absorbans uzayında, bütün veri noktalarına ait uzaklıkların karelerinin toplamını en küçük yapacak bir eksen çizilir. Bu eksene öz (eigen) vektör adı verilir. Bir veri seti içerisinde en büyük değişime neden olan

değişken, birinci temel bileşen (1. öz (eigen) vektör) adını alırken; ikinci derecede etkisi olan değişken ise ikinci temel bileşen (2. öz (eigen) vektör) şeklinde isimlendirilir.

PCA bir X matrisini şekil 2.4'te gösterildiği gibi scores (T) ve loadings (P) olmak üzere iki küçük matrise böler (Brereton 2000).



Şekil 2.4 PCA (Temel bileşen analizi)

$$X = T \times P$$

- *Scores matrisinin özellikleri:*

1) Satırların sayısı orijinal veri matrisindeki satırların sayısına (genellikle örneklerin sayısı) eşittir.

2) Kolonların sayısı verideki önemli faktörlerin sayısına eşittir. İdealde orijinal veri setindeki bileşenlerin sayısına eşittir. Fakat gürültü ve spektrumların benzerliği bu sayıları değiştirebilir. Her bir kolon bir bileşene karşılık gelir.

3) Scores matrisinin her bir kolonundaki elementlerin karelerinin toplamı eigen değer olarak tanımlanan bir sayı ile ilişkilidir ve bir eigen değeri tanımı olarak verilir. Eigen değeri ne kadar genişse, bileşenler o kadar önemlidir. Temel bileşenler önem sırasına göre hesaplanırlar.

- *Loadings matrisinin özellikleri:*

1) Kolonların sayısı orijinal veri matrisindeki kolonların sayısına (genellikle sensörlerin sayısı veya çalışmaya göre dalga boylarının sayısına) eşittir.

2) Satırların sayısı verideki önemli faktörlerin sayısına eşittir. Her bir satır bir temel bileşene karşılık gelir.

3) Her bir kolondaki elementlerin kareleri toplamı 1'e eşittir.

Bütün önemli bileşenlerin eigen değerlerinin toplamı yaklaşık olarak, orijinal verideki kareleri toplamına eşit olmalı ve bu sayıdan fazla olmamalıdır. Temel bileşenler (PCs) genellikle geometrik olarak gösterilirler. İlk temel bileşen, çok boyutlu uzayda en iyi düz çizgi olarak tanımlanır. Scores bu düz çizginin mesafesini ve loadings ise yönünü (açısını) verir.

Temel bileşenlerin bir diğer önemli özelliği, ortogonalik olmalarıdır. Aynı zamanda PCA, orijinal değişkenlerin sayısını, en önemli temel bileşenleri bulunduracak şekilde, daha az değişkene veya temel bileşene indirgemek için kullanılabilir. Örneğin; 131 dalga boyu 10 temel bileşen indirgenmiş olsun. Burada çoklu lineer regresyonun aksine bu 10 bileşen için hepsinin derişimlerinin bilinmesi gerekmez. Sadece kalibrasyonda kullanılacak olanların bilinmesi yeterlidir (Saygılı 2009).

Bazı durumlarda PCA (temel bileşen analizi) faktör uzayı olarak da bilinir.

2.1.6.2.3.1 Faktör uzayı

Faktör uzayı, özel bir koordinat sisteminden ibarettir. Faktör uzayında çalışıldığında, veriler doğal veri uzayının aksine yeni bir koordinat sistemi kullanılarak grafiklenir.

Bilinen faktör uzayları şunlardır;

- Kutup Koordinatları
- Fourier Serileri
- Taylor Serileri
- Eigen vektörler ve PCA
- PLS

Genelde yeni koordinat sisteminin veya faktör uzayının eksenleri karşılıklı olarak ortogonal seçilmiştir.

Faktör uzayı koordinat sisteminin kullanılmasının birkaç nedeni vardır. Bunlar;

- Sayısal Şartlandırma: Uygun bir faktör uzayının koordinat sistemindeki verileri grafikleyerek, çok benzer spektrumların değerlendirilmesi sırasında ortaya çıkan problemler ortadan kaldırılabilir. Bu işlem ile birlikte hesaplamalarda yapılabilecek yuvarlama hataları azalır ve normal koordinat uzayında yapılması çok zor veya imkansız olan kalibrasyonların yapılmasını mümkün kılınmış olur.

- Azaltılmış Yaklaşımlar: Uygun bir faktör uzayı kullanımıyla, veriler hakkında verilerin lineerliği, bileşen sayısı gibi her zaman doğru olmayan bazı yaklaşımlar ortadan kaldırılabilir.

- Gürültünün Uzaklaştırılması: Faktör uzayı sayesinde veri ile gürültüyü ayırmak mümkün hale gelir.

- Veri Sıkıştırması: Kullanılan yöntemler doğrultusunda PCA ve PLS yöntemleri veri boyutunu azaltmaya olanak sağlar. Böylece, ILS yöntemi kalibrasyonu geliştirmede kullanılabilir (Saygılı 2009).

2.1.6.2.3.2 Faktörlerin bulunması ve algoritmalar

Farklı algoritmalar kullanarak veri matrisi için faktörlerin tamamını hesaplamak mümkündür. Bu amaçla en sık kullanılan algoritmalar NIPALS (nonlinear iterative partial least squares – lineer olmayan yineleyici kısmi en küçük kareler) ve SVD (singular value decomposition – tekil değer tahlili)'dir. Bununla birlikte genel olarak faktörlerin tamamını hesaplamaya gerek duyulmaz (Gemperline 2006).

NIPALS yineleyici bir algoritmadır. Çok geniş veri setleri ile çalışıldığı durumlarda bu algoritma daha kullanışlıdır. NIPALS, çok geniş veri serileri için, ilk faktörün bulunmasından sonra durdurulabilme kolaylığına sahip olması açısından avantajlıdır.

NIPALS algoritması, genelde PCA için kullanılır. Tekrarlanan bir algoritmadır. NIPALS ve SVD algoritmasının arasındaki temel fark; NIPALS algoritmasında her defasında bir bileşenin ekstrakte edilmesi ve elde edilen temel bileşenlerin sayısına karar verildikten sonra döngüye son verilmesidir.

SVD algoritması, veri matrisi içindeki faktörlerin belirlenmesi için NIPALS'den daha geniş bir yaklaşımdır. SVD algoritması basittir ve MATLAB gibi programlar ile çalışılması mümkündür. Bu yöntemin temel farkı, score ve loading matrislerinin normalize edilmiş olması gerekliliğidir.

SVD için aşağıdaki eşitliği yazmak mümkündür;

$$X = U \times S \times V$$

$$T = U \times S$$

$P = V'$ dir (Brereton 2003).

SVD metodunun bir dezavantajı, spektroskopi ve kromatografide sıkça rastlanıldığı gibi, çok değişken olduğunda matrislerin oldukça genişlemesidir (Gemperline 2006).

2.1.6.2.4 Temel Bileşen Regresyonu (Principal Component Regression- PCR)

Çoklu lineer regresyon yöntemleri iki farklı problemden etkilenmektedir. Birincisi, spektral kalibrasyonlarda gözlenen cevap değişkenlerinin sayısının örnek sayısından fazla olmasıdır. Bu durumda tüm dalga boylarının regresyon katsayılarını tahmin etmek için örnek sayıları yetersiz kalır. İkincisi X matrisindeki cevap değişkenleri arasındaki lineer bağımlılığın olması ihtimalidir. Bu durumsa, matrisin tersinin ve regresyon sonuçlarının kararsız olmasına sebep olur (Dinç 2013).

Temel bileşenler soyut faktörler olarak da adlandırılırlar. Çok değişkenli kalibrasyonun amacı bu temel bileşenleri bileşen derişimlerine dönüştürmektir. PCR'da temel bileşen scores'larını derişime dönüştürmek için regresyon kullanılır. Yazar ve bilim dalına göre terminoloji farkı olmakla birlikte (transformasyon ya da rotasyon gibi), bu işlem çoğunlukla "faktör analizi" olarak bilinir (Brereton 2003).

Regresyon uygulamalarında iki yöntem kullanılabilir.

- Birinci Yöntem: C_n , spektrumda bileşenin bilinen derişimini içeren bir vektör olmak üzere; temel bileşen, scores matrisi T (dönüşüm vektörü) ile aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir;

$$C_n \approx T.r_n$$

Burada, r_n hesaplanan temel bileşenlerin sayısına eşit uzunlukta bir kolon vektörüdür. İdeal olarak, r_n 'in boyutu karışımındaki bileşen sayısına eşit olmalıdır. Ancak gürültü,

spektral benzerlikler ve derişimler arasındaki korelasyonlar anlamlı bileşenlerin sayısının tahminini doğru bir şekilde sağlamayı zorlaştırır.

Vektör aşağıdaki gibi elde edilebilir.

$$r_n = (T' \times T)^{-1} \times T' \times c$$

Pratikte bir karışımında bulunan bütün bileşenleri bilmek ve kaç tane önemli bileşen olduğuna karar verebilmek her zaman mümkün olmaz. Bunların bilindiği durumlarda ise, genellikle temel bileşen sayısı gerçek bileşen sayısından azdır. Temel bileşen sayısını tahmin etmek için çeşitli yöntemler vardır. Bunların en basiti, bilinen ve bulunan derişimler arasındaki artık hataların kareleri toplamını bulmaktır.

$$\hat{X} = T \times P = T \times R \times R^{-1} \times P = \hat{C} \times \hat{S}$$

PCR yönteminin asıl amacı, veri modelinde kaç tane anlamlı bileşene ihtiyaç olduğuna karar vermektir.

- İkinci Yöntem: PCR iki basamakta yapılır. Bunlardan ilki kalibrasyon basamağı, ikincisi ise, bilinmeyen tahmini basamağıdır. Kalibrasyon basamağında, her standart kalibrasyon örneğinde miktarı ölçülen bileşenlerin derişimleri bir y matrisinin içine toplanır ve merkezileştirilir.

Merkezileştirme: Matristeki her bir değerin ortalama çevresinde toplanması için yapılan bir işlemdir. Bu işlemde, matristeki her bir kolonun ortalaması, kolon elemanlarından çıkarılır.

Standartların spektrumu ölçülür ve alınan spektral ölçümler, bir x matrisinin içinde toplanır. Daha sonra SVD algoritması uygulanır. Kalibrasyon spektrumları d temel bileşenli olarak toplanır ve kalibrasyonu yapılmış bileşenlerin derişimlerini tahmin

etmede kullanılan regresyon katsayılarının vektörünü belirlemek için kullanılırlar (Gemperline 2006).

Kalibrasyon basamakları;

1) Tasarlanan kalibrasyon spektrumunun hesaplanması ;

$$\hat{X}_d = U_d \times S_d \times V_d^T$$

2) Kalibrasyon numuneleri kullanılarak bir regresyon vektörünün hesaplanması;

$$\hat{b} = \hat{X}_d^{-1} \times y = V_d \times S_d^{-1} \times U_d^T \times y$$

3) Kalibrasyon tahmin basamağı;

$$\hat{y} = \hat{X}_d \times \hat{b}$$

Bilinmeyen tahmin basamağı;

$$\hat{y}_{\text{bilinmeyen}} = X_{\text{bilinmeyen}} \times \hat{b}$$

2.1.6.2.5 Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (Partial Least Squares-PLS)

Çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanı PLS yöntemidir. PLS yönteminde derişim ve spektrum hatalarının her ikisi de dikkate alınırken, PCR yönteminde derişim tahminlerinin hatasız olduğu kabul edilmektedir. Ancak bilinmektedir ki analitik kimyada, örnek hazırlamada önemli hatalar yapılmaktadır (Dinç 2013).

PLS, çoklu lineer regresyon yöntemleri varsayımının aksine hem derişim hem de spektrumdaki hataları dikkate alır. Kimyada genellikle hatalar numune hazırlanması (seyreltilmesi, tartılması gibi) sırasında meydana gelir. Bu nedenle bağımsız değişken (c) de hata içerir. Bu hatalar spektroskopik hataların da katılmasıyla artabilir. Bu zorluğu aşmak için x (spektroskopik) ve c (derişim) değişkenleri arasındaki kovaryans azaltılmaya çalışılır (Brereton 2000).

Bu yöntemde kalibrasyonun kurulması için kullanılan PLS algoritmalarına göre, ortogonalize edilmiş PLS algoritması ve ortogonalize olmayan PLS algoritması gibi şekilleri vardır. PLS kalibrasyonunun PLS1 ve PLS2 şeklinde iki tipi söz konusudur.

PLS1’de bir bileşik model içerisinde dahil iken; PLS2’de bütün bileşikler modele dahildir. PLS1 daha yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Burada sadece x değişkenini modele katmak yerine iki model seti oluşturulur.

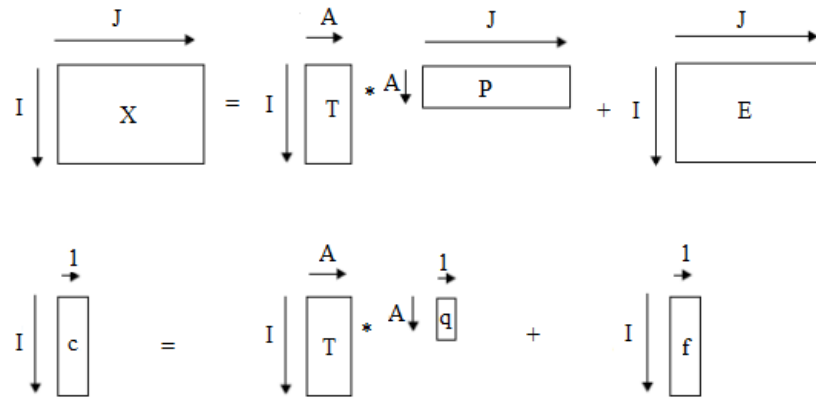
$$X = T \times P + E$$

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

(q, loadings vektörüne benzer ancak normalize edilmez)

T ve P çarpımı, deneysel ölçümlerin; T ve q çarpımı derişimlerin tahminini vermektedir. Burada ortak bağ T matrisidir. PLS’nin en önemli özelliği derişim (c) ve ölçümlerin (x) her ikisi için de ortak bir score (T matrisini) elde etmenin mümkün olmasıdır. PLS için bulunan T ve P, PCA’da bulunan T ve P’den farklıdır. PLS’de sayılar (score) ortogonal olmasına rağmen (PCA’daki gibi), yüklemeler (loading) ortogonal değildir. PLS de her bileşik için ayrı bir sayılar matrisi bulunur. Fakat PCR’de karışımındaki tüm bileşikler için tek bir sayılar matrisi bulunur (Dinç 2013).

PLS kalibrasyonu, sayı vektörleri vasıtasıyla X ve C blokları arasındaki ilişkiye dayanır. PLS algoritmasına göre, sıfır etrafında merkezleştirilmiş X-değişkeninin ve sıfır etrafında merkezleştirilmiş C-değişkeninin matrisinin bölünmesi, şekil 2.5’teki gibidir (Brereton 2003, Dinç 2007).



Şekil 2.5 PLS1'in temeli

Burada X, bağımlı değişken (örneğin: absorbands verileri); C, bağımsız değişken (örneğin: derişim); T, X ve C için sayı matrisi (score); P, X için yüklem (loading) matrisi; q, C için yük matrisi; E, X kalıntı matrisi; F, C kalıntı matrisidir.

Tez çalışmasında kullanılan PLS1 algoritması aşağıdaki gibidir:

1- Merkezileştirme işlemi:

Genellikle merkezileştirme PLS için kullanılan ön işlem düzenlemesidir. Matristeki her bir kolonun ortalamasının, kolon elemanlarından çıkarılmasıyla matris verisinin merkezileştirme işlemi yapılmış olur. Böylece matristeki her bir değer ortalama çevresinde toplanır. Eğer veri matrisi kolon boyunca merkezileştirilmişse, derişim vektörü de merkezileştirilmelidir.

2- Vektör hesaplaması :

$$h = x'c$$

3- Sayılar matrisi (scores):

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

4- X yükleme matrisi (loading):

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

5- c yükleme matrisi (loading):

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

6- Bileşen ve kalıntıları hesaplama:

Kalıntı veri matrisini bulmak için, veri matrisinden yeni PLS bileşeninin etkisini çıkarmak gereklidir.

$$X_{\text{kalıntı}} = X - t \cdot p$$

7- Tahmini \hat{c} 'yi bulmak için, hesaplanan tüm bileşenlerin katkısı toplanır. İlk bileşen hesaplanmadan önce ilk derişim tahmininin (veya ortalamanın) sıfır olduğuna dikkat edilmelidir.

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

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

PCR ve PLS kalibrasyonlarının kurulmasında faktör seçimi için cross-validasyon işlemi kullanılır. Bu işlem gerçekleştirilirken her seferinde bir kalibrasyon çözeltisi numune

olarak kabul edilir ve kalibrasyon kalan çözeltilerle yapılır (Brereton 2000; Hejazi vd. 2005; Ghasemi vd. 2001). Bu işlem sonucunda PRESS değerleri (bilinene karşı bulunan derişimlerin farklarının kareleri toplamı) hesaplanır.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (C_{eklenen} - C_{bulunan})^2$$

PCR ve PLS yöntemlerinin avantajları:

- Dalga boyu seçimi gerekmez.
- Çok karmaşık sistemlerin analizine uygulanabilir.
- Çok sayıda dalga boyu kullanmak gürültü piklerinin etkisinin minimumuma indirilir.

PCR ve PLS yöntemlerinin dezavantajları:

- Hesaplar son derece karmaşık ve yavaştır.
- Temel bileşen analizinde elde edilen vektörler ilgilenilen bileşiğe tam karşı gelmeyebilir.
- Genellikle doğru bir kalibrasyon için çok fazla sayıda çözelti hazırlamak gerekir (Dinç, 2007).

2.1.7 Deneysel tasarım

Deneysel çalışmalarda, deneyin sonuçlarına çok sayıda değişken (faktör) etki eder. Bir deneysel çalışmaya bu değişkenlerin etkisini doğru bir şekilde tahmin etmek, o çalışmanın en zor ve zahmetli basamağıdır. Faktörlerin etkisini tahmin etmek için değişik yöntemler kullanılmaktadır. (Wang vd. 2008). Bu yöntemlere örnek olarak *her seferinde bir değişken yaklaşımı* verilebilir. Bu yaklaşımda ele alınan bütün faktörler içerisinde her seferinde bir değişkenin seviyesinin değiştirilir ve diğer değişkenlerin seviyesi sabit tutulur. Bu şekilde deneyler tekrar edilerek sonuçlar yorumlanmaya çalışılır. Bu yöntem algılanması en kolay yöntem olması sebebiyle en yaygın kullanılan yöntemdir (Saygılı 2009). Ancak bu yöntemde ele alınan faktörlerin etkisi diğer

faktörlerin belirli seviyelerinde belirlenir. Bu da diğer faktörlerin farklı seviyelerindeki etki değerlerinin hesaplanması için çok fazla sayıda deney yapılmasını gerektirir. Çok sayıda deney ise, bu deney sonuçları arasında bağlantı kurma zorluğunu beraberinde getirir. Bu zorlukları aşmak *deneysel tasarım* yöntemleri ile mümkün olabilir. Deneysel tasarım yöntemlerinde, bütün faktörleri birlikte ele alınır ve deneyler bu faktörlerin farklı seviyelerinin değişik kombinasyonları oluşturularak yapılır. Bu sayede faktörlerin etkileri, diğer faktörlerin farklı seviyelerdeki etkilerini de içine alacak şekilde belirlenebilir.

En uygun niteliklere sahip ürün ve işlemlerin oluşabilmesi için bir takım deneysel şartların belirlenmesinde, deneysel tasarıma ihtiyaç duyulur. Model, optimizasyon için gerekli bir aşama olduğundan uygun modellerin yapılandırılması deneysel tasarım ile sağlanır (Dinç 2013).

Deneysel tasarım terimi genellikle şu aşamaları tanımlamak için kullanılır:

- Deney sonuçlarını etkileyebilecek faktörlerin belirlenmesi,
- Kontrol edilmeyen faktörlerin etkisini en aza indirecek şekilde deneyin tasarlanması,
- Mevcut çeşitli faktörlerin etkisini ayırmak ve değerlendirmek için istatistiksel analiz yapılması (Miller 2009).

Faktör: Deney sonucunu etkileyebilecek herhangi bir deneysel değişkendir. Faktörler kontrollü ve kontrolsüz faktörler olarak ikiye ayrılır. Örneğin sıcaklık gibi istenilen değerde tutulabilen faktörler kontrollü faktör iken; analistin psikolojisi kontrolsüz bir faktördür. Bir deneyden elde edilen sonuç, cevap olarak adlandırılır. Cevabı etkileyen faktörlerin belirlenmesinde, bazı faktörlerin seviyesinin de belirlenmesi gerekir. Bir faktör için farklı değerler *seviye* olarak adlandırılır. Faktörler belirlendikten ve bu faktörlerin seviyesine karar verildikten sonra, bu faktörlerin seviyelerinin kombinasyonuna ve kaç tane deney yapılması gerektiğine karar verilmelidir (Morgan 1991).

Az sayıda faktör ve az sayıda seviye ile çalışıldığında, tam faktöriyel tasarımlar kullanılabilir en faydalı tekniklerdir. Bu teknikte, N sayıda faktör ile K farklı seviyede çalışılacaksa, bu faktörlerin her bir seviyesinin karşılıklı kombinasyonları oluşturulduğunda yapılacak deney sayısı K^N 'dir. Bu deneylerin sonucuna göre K^N-1 farklı etkiyi tahmin edebilmek mümkündür (Araujo ve Brereton 1996).

Genel olarak planlanan deneysel bir çalışmada, bu çalışmaya etki edebilecek faktörler belirlenirken; faktör sayısını küçük değerlerde tutmak ve faktörlerin çoğunu göz ardı edilemez. Deney sayısını azaltmak için seviye sayısı azaltılırsa çalışma çok dar bir aralıkta gerçekleştirilmiş olur. Bunun aksine geniş bir aralık az sayıda seviye ile çalışılırsa, bu durumda da faktörlerin bu aralıktaki etkisini doğru bir şekilde saptamak güçleşir. Bu nedenle faktör ve seviye sayısının arttığı durumlarda tam faktöriyel tasarım pratik bir uygulama olmaktan çıkar. Deney sayısının azaltılmak istendiği durumlarda, kısmi faktöriyel tasarımlar kullanılabilir (Cansu-Ergün 2010).

2.1.7.1 Tam faktöriyel tasarım

Tam faktöriyel tasarım, sonuç üzerine etki eden faktörlerin hangileri ve hangilerinin ne kadar etkili olduğunu anlamada kullanılan iki seviyeli bir tasarımdır. Örneğin, bir kimyasal reaksiyon pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişiyorsa, bu durumda, iki seviyeli, iki faktörlü bir deney tasarlanabilir. Deney sayısı 2^k formülü ile hesaplanır.

Burada 2, seviye sayısı (-1 ve +1 olarak kodlanır); k ise, faktör sayısıdır (burada 2 faktör bulunmaktadır). Faktöriyel tasarımda, 2 faktör için deney sayısı $2^2 = 4$, 3 faktör için deney sayısı $2^3 = 8$ 'dir. Tam faktöriyel tasarım tablosu hazırlamada, her bir faktör için yüksek ve düşük seviyeler belirlenir. Örneğin yüksek (+1) ve düşük (-1) seviyelere göre tasarım tablosu oluşturulur (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 İki seviyeli, iki faktörlü tam faktöriyel tasarım

Deney	x₁	x₂
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

Çizelge 2.2 İki seviyeli, üç faktörlü tam faktöriyel tasarım

Deney	x₁	x₂	x₃
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 2.3 İki seviyeli, dört faktörlü tam faktöriyel tasarım

Deney	x₁	x₂	x₃	x₄
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

İki seviyeli bir çalışmada faktörlerin yüksek seviyeleri + ile ve düşük seviyeleri – ile gösterilir. Bu seviyeler her faktör için sistematik olarak yerleştirilir. Tasarımın hiçbir basamağı birbiri ile aynı değildir. Bunun anlamı, tasarım basamaklarının her biri ayrı bir kombinasyon olmak üzere seviyelerin tüm kombinasyonlarını kapsar (Saygılı 2009).

Deneysel tasarım tablosu hazırlandıktan sonra, kodlanmış değerler yerine faktörlerin gerçek değerleri yerleştirilir. Faktörler arasındaki etkileşimler de dikkate alınarak tasarım matrisi hazırlanır ve analiz edilir (Demir 2011). Tasarım basamaklarının her biri ayrı bir kombinasyon olmak üzere seviyelerin tüm kombinasyonlarını kapsar ve hiçbir basamağı birbiri ile aynı değildir. Örneğin, A ve B değişkenleri için iki seviyeli bir çalışma yapıldığını varsayalım. A için düşük seviye; K ve yüksek seviye L olsun. B için ise, düşük seviye M ve yüksek seviye N olarak alınsın (Çizelge 2.4). Öncelikle yapılması gereken deney sayısının $2^2 = 4$ olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 2.4 Faktörler

Faktör / seviye - +	-	+
A	K	L
B	M	N

Z tane faktör varsa $2^Z - 1$ tane etkileşim söz konusudur. Burada, $2^2 - 1 = 3$ etkileşim vardır.

A ve B olmak üzere iki faktör olduğuna göre, A ve B ana etkiler olacaktır. Bunların birbiriyle etkileşimi AB olarak ifade edilir ve ikili etkileşimler olarak adlandırılır.

Çizelge 2.5 Seviyeler

Faktörler	A	B
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

A ve B arasındaki etkileşimlerin işaretleri, onların kendi işaretlerinin çarpımlarına ait işaretler olarak tanımlanır. Bu işleme ait bir uygulama çizelge 2.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6 AB etkileşimleri

A	B	AB
-1	-1	+1
+1	-1	-1
-1	+1	-1
+1	+1	+1

Faktörlerin sayısı 3 olsaydı, $2^3-1 = 7$ etkileşim hesaplanacaktı ve bunlar A, B, C ana etkileri, AB, AC, BC ikili etkileşimleri ve ABC üçlü etkileşimi şeklinde olacaktı. (Cansu-Ergün 2010)

Çizelge 2.7 Üç faktörlü, iki seviyeli bir sistemde doğrusal model için tasarım matrisi

Deney	x₀	x₁	x₂	x₃	x₁ x₂	x₁ x₃	x₂ x₃	x₁ x₂ x₃
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

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 + e$$

2.1.7.2 Kısmi faktöriyel tasarım

Tam faktöriyel tasarımda faktör sayısı arttıkça, yapılması gereken deney sayısı da buna paralel olarak hızlı bir artış gösterir. Örneğin iki seviyeli 10 faktörün çalışılacağı bir deney için 2^k formülüne göre yapılması gereken deney sayısı 1024 olur. Faktör sayısındaki artış ile birlikte deney sayısının bu ölçüde artması yöntemin pratik

olmamasına yol açmaktadır. Böyle durumlarda, üçüncü veya daha fazla derecenin etkileşimleri, ana etkiler veya ikili etkileşmeler yanında ihmal edilebilir.

Kısmi faktöriyel tasarım, yüksek dereceli ve önemli olduğu düşünülen etkileşimleri muhafaza ederek deney sayısını azaltacak yönde yeni bir tasarım oluşturur. Bu yöntemde deney sayısı 2^{k-p} formülünden hesaplanır.

Faktör sayısı 7 olan iki seviyeli bir çalışma için yapılması gereken deney sayısı, $2^7 = 128$ 'dir. Bu sayı oldukça fazladır ve sadece ana ve ikinci derece etkileşimler alınarak yapılacak deney sayısı bunun çok daha altına düşürülebilir. İkinci derece etkileşimlerin sayısını hesaplamak için şu formül kullanılır:

$$2^Z \text{ tasarımında } p \text{ faktör etkileşmesi} = \frac{Z!}{p!(Z-p)!}$$

Burada Z; faktör sayısı ve p; araştırılacak etkileşim sayısıdır.

Bu örnekte 7 ana etkileşim ve yukarıdaki formülden hesaplanan 21 ikinci derece etkileşim göz önünde bulundurulursa 28 deney yapmak yeterli olacaktır. Böyle bir değerlendirmeden sonra, sonuç üzerinde en büyük etkiye sahip olan değişkenler seçilerek tasarım oluşturulur (Cansu-Ergün 2010).

Kısmi faktöriyel tasarımda deney sayısı azaltılırken bazı faktörler arası etkileşimler göz ardı edilmiş olur. Kısmi faktöriyel tasarımın birçok avantajları olmakla beraber bazı eksiklikleri de vardır. Örneğin; deneysel tasarım sadece iki seviyeli olduğu için parabolik terimler incelenememektedir. Tekrar edilen deneyler olmadığı için hata hesabı yapılamamaktadır (Kuş 2014).

2.1.7.3 Plackett-Burman tasarımı

Çok sayıda faktörün etkisinin incelenmek istendiği durumlarda tam faktöriyel ve/veya kısmi faktöriyel tasarım yöntemlerinin pratik olarak uygulanması zorlaşmaktadır. Faktörler arasındaki etkileşimlerin önemli olmadığı durumlarda, sadece faktörlerin etkisini incelemek için Plackett-Burman tasarımı pratik olarak uygulanabilir. Bu tasarımda geçerli olan deney sayısı, faktör sayısı ve üreteç sayısı çizelge 2.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.8 Plackett-Burman tasarımı için üreteçler

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

Çizelge 2.9 11 faktör, 12 deneyi içeren Plackett-Burman tasarımı

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

Bu tasarımın bazı özellikleri vardır. Birinci satır aynı seviyeye sahiptir (-1 veya +1). İkinci satır üreteç satırıdır. Çizelge 2.8’teki üreteçlerden birisi kullanılır. Faktör sayısı her zaman tek sayı ve deney sayısı faktör sayısından bir fazladır. Üçüncü satır ikinci satırın bir yana kaydırılması ile elde edilir (Çizelge 2.9).

Bütün faktörler için yüksek ve düşük seviye sayısı eşittir. Bu da kolonların birbiri ile ortogonal (kolonlar birbirinden bağımsız) olduğunu gösterir. Plackett-Burman tasarımı faktör sayısı deney sayısından bir düşüktür (Demir 2011).

2.1.7.4 Beş seviyeli tasarım

Çok değişkenli kalibrasyon metotlarının çoğunda, uygun bir model elde etmek için çeşitli derişim seviyeleri gereklidir. 10 bileşen içeren bir karışım 5 seviyeli olarak çalışılacak olursa, seviyelerin bütün kombinasyonlarını elde etmek için 5^{10} (yaklaşık 10 milyon) deney yapmak gerekir. Bu sayıda deney yapılması imkansız olduğundan yapılması gereken deney sayısının azaltılması gerekir. Ancak bu sırada bazı anahtar özelliklerin tasarımda muhafaza edilmelidir (Saygılı 2009).

Tasarımda kalibrasyon işleminde kullanılacak olan veri seti (training set) başarılı deney sonuçlarının alınması açısından oldukça önemlidir. Örneğin; 10 bileşen 5 seviyede çalışılacaksa, beş seviyeli bir tasarım kullanılarak $5^2=25$ deneyle faktörlerin etkisi çalışılabilir. 25 deney en fazla 24 (N-1) faktörün çalışılmasına izin verir (Brereton 1997, Brereton 2003, Saygılı 2009).

Tez çalışmasında R. Brereton'un "Çok değişkenli kalibrasyonda çok faktörlü ve çok seviyeli tasarımlar" çalışmasında önerdiği 5 seviyeli tasarım şablonu kullanılmıştır (Brereton 1997) (Çizelge 2.10). Kalsiyum, Magnezyum, Potasyum ve Amonyum olmak üzere dört faktörlü deneysel tasarım için aşağıdaki tasarımın ilk dört kolonu kullanılabilir. Kullanılan bu tasarım ortogonal bir tasarımdır.

Çizelge 2.10 Beş 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	-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

2.1.8 Yapay sinir ağıları

Yapay sinir ağıları canlılarda bulunan sinir sisteminin çalışmasını elektronik ortama taşımayı hedefleyen bir programlama yaklaşımıdır. Yapay sinir ağlarının da canlılarda olduğu gibi öğrenme, hatırlama ve öğrendiklerini güncelleme gibi yeteneklerinin olması hedeflenmektedir.

Yapay sinir hücrelerinin birbirine bağlanmasıyla oluşan bir yapay sinir ağı öğrenme algoritmalarından herhangi birini kullanarak öğrenme sürecini tamamladığında kullanıma hazır hale gelir. Yapay sinir ağı çalıştığı sürece öğrenme ve bilgilerini güncelleme yeteneğine de sahiptir.

Yapay sinir ağları genel olarak canlı beyninin yapısını gerçekleştirmeyi hedefler. Aşağıdaki işlemleri gerçekleştirebilir:

- Öğrenme
- İlişkilendirme
- Sınıflandırma
- Genelleme
- Tahmin
- Özellik belirleme
- Optimizasyon

Bu işlemleri yapan sinir ağlarının ortak noktası ise bir müdahale yapılmaksızın, elinde bulunan bilgilere göre sonuç üretebilmesidir. Yapay sinir ağları öğrenme işlemi sırasında verilen bilgiler ile kendini düzenleyerek daha sonraki girdiler için doğru kararlar verebilme yeteneğine sahiptir.

2.1.8.1 Yapay sinir ağlarının üstünlükleri

Yapay sinir ağı modelleri biyolojik sinir ağlarının çalışmasından esinlenerek ortaya çıkarılmıştır. Canlılarda bulunan sinir sisteminin modellenmesi sayesinde yapay sinir ağları biyolojik sinir sisteminin üstünlüklerine sahip olmuştur.

- **Doğrusal olmama**

Yapay sinir ağları özellikle doğrusal olmayan sistemlerde, tahmin yapma açısından istatistik hesaplamalarına göre daha kolay ve doğru sonuç vermesinden dolayı sık kullanılan bir yöntem haline gelmiştir.

Yapay sinir ağlarının temel elemanlarından olan yapay sinir hücrelerinin (nöron) doğrusal sonuçlar vermeyişinden dolayı bu özellik ağa da yansımıştır. Doğrusal olmama özelliğinden dolayı yapay sinir ağları karmaşık problemlerin çözümünde de sıkça kullanılmaktadır.

- **Paralellik**

Klasik problem çözme algoritmalarının aksine yapay sinir ağları paralel çalışmaya uygun bir yapıya sahiptir. Bu özelliği sayesinde çok daha hızlı problem çözebilme yeteneğine sahip olmuştur.

- **Hata toleransı**

Bilgisayar üzerinde çalışan bir elemanın zarar görüp devre dışı kalması o elemanın içinde bulunduğu sistemin çalışmamasına neden olur. Ancak paralel çalışabilme özelliği ve yapay sinir hücrelerinin bağımsız çalışabilme yapısından dolayı yapay sinir ağında herhangi bir eleman zarar gördüğünde ağın geri kalanı sorunsuz bir şekilde çalışmaya devam eder. İlk olarak yanlış sonuçlar verebilse de daha sonra yeni yapısını öğrenerek eski performansında çalışmaya devam edebilir.

- **Öğrenebilirlik**

Klasik algoritmaların çoğu verilen formüllerin hesaplanması ile aynı girdiler için daima aynı çıktılar üretirler. Lineer olan bu algoritmaların aksine yapay sinir ağları sayesinde programlar öğrenme yeteneği de kazanmışlardır. Klasik algoritmalarda tam olarak

tanımlı bir çözüm yolu olmayan problemler çözülemezken, yapay sinir ağları sayesinde problemler çözüm yöntemi hakkında herhangi bir bilgi verilmeksizin çözülebilir. Yapay sinir ağlarının bu tip problemleri çözebilmesi için gereken tek şey örnek girdiler için sonuçların verilmesidir.

- **Genelleme**

Yapay sinir ağları üzerinde çalıştığı probleme göre eğitildikten sonra eğitim sırasında karşılaşmadığı durumlar için de yanıt verebilir. Örneğin bir satranç taşının görüntüsünün tanıtılmasından sonra bu taşın görüntüsünü içeren ancak gürültülü bir görüntü verildiğinde bile yapay sinir ağı bu taşı tanıyabilir.

- **Uyarlanabilirlik**

Yapay sinir ağı üzerinde çalıştığı probleme göre kendini düzenleyerek ağırlıklarını belirler. Bir problemi çözmek için eğitilen yapay sinir ağı herhangi bir başka problemde de kolaylıkla kullanılabilir. Bunun için gereken tek şey yeni problemin girdi ve çıktılarıyla ağın tekrar eğitilmesidir.

- **Hız**

Yapay sinir ağları paralel yapısı nedeniyle hızlı bir şekilde çalışıp problem çözme yeteneğine sahiptir.

- **Analiz ve tasarım kolaylığı**

Yapay sinir ağlarının temel yapı taşı olan yapay sinir yapısı bütün yapay sinir ağlarında aynıdır. Bundan dolayı yapay sinir hücrelerinin tasarımından sonra bu temel eleman ile yapay sinir ağları kolaylıkla oluşturulabilir. Yapay sinir ağlarının temel yapısının da aynı olmasından dolayı bu ağlar her türlü problemin çözümünde kullanılabilir.

2.1.8.2 Yapay sinir ağlarının dezavantajları

- Eğitim süreci

Yapay sinir ağları oluşturulduklarında hiçbir bilgi içermediğinden dolayı direk olarak kullanılamazlar. Herhangi bir problem çözümünde kullanılacak olan yapay sinir ağının problemde kullanılmadan önce eğitilmesi şarttır. Bu eğitim süresi problemin çözümünden çok daha uzun zaman alabilir.

- Başlangıç koşullarına bağlı olması

Yapay sinir ağları başlangıç koşullarından bağımsız olarak çok kolay dahi olsa herhangi bir problemi çözemezler. Karar verme anında sadece daha önce öğrendiği koşullara göre sonuç üretebilir. Eğitim sırasında verilen örnekler ağın sonraki problemleri çözmesinde de etkilidir.

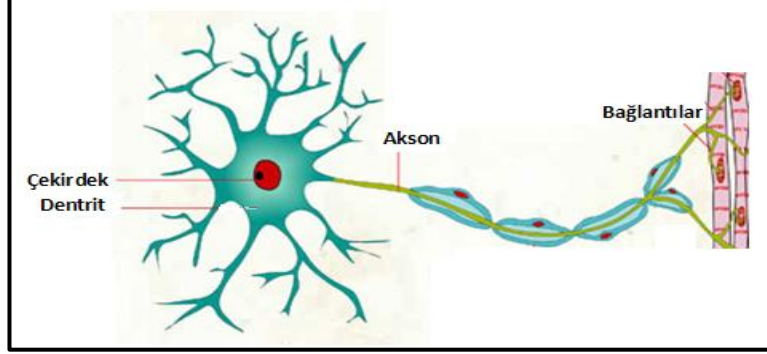
2.1.8.3 Yapay sinir ağlarının mimarisi ve yapı elemanları

Yapay sinir ağları biyolojik sinir ağlarının modellenmesi olduğu için yapay sinir ağlarının çalışmasını anlayabilmek için öncelikle biyolojik sinir sisteminin yapısına bakmak gerekir. Biyolojik sinir sisteminin yapı taşı olan sinir hücreleri nöronlar, yapay sinir ağlarının da yapı taşıdır.

2.1.8.4 Biyolojik sinir hücresinin yapısı

Biyolojik sinir sisteminin temel yapı taşı olan nöronların yapısı dört ana bölümden oluşmaktadır; dendrit, akson, çekirdek ve bağlantılar (Şekil 2.6). Dendritler, sinir hücresinin ucunda bulunan ve ağaç kökü görünümüne sahip yapılardır. Dendritlerin görevi bağlı olduğu diğer nöronlardan veya duyu organlarından gelen sinyalleri çekirdeğe iletmektir. Çekirdek dendrit tarafından gelen sinyalleri bir araya toplayarak aksona iletir. Toplanan bu sinyaller akson tarafından işlenerek nöronun diğer ucunda

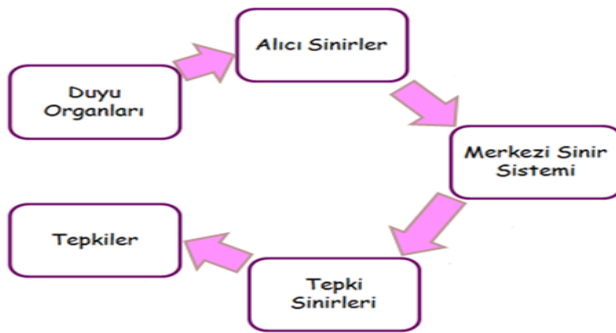
bulunan bağlantılara gönderilir. Bağlantılar ise yeni üretilen sinyalleri diğer nöronlara iletir.



Şekil 2.6 Bir biyolojik sinir hücresinin yapısı

2.1.8.4 Biyolojik sinir ağlarının yapısı

Bir insanın beyinde yaklaşık olarak 10 milyar sinir hücresi bulunduğu ve bunların birbirleriyle yaptığı bağlantı sayısının ise 60 trilyon olduğu tahmin edilmektedir. Bu sinirler girdi bilgilerini duyu organlarından alırlar. Daha sonra alıcı (taşıyıcı) sinirler bu sinyalleri işleyip bir sonraki sinire aktararak sinyalin merkezi sinir sistemine kadar ulaşmasını sağlar. Merkezi sinir sistemi bu sinyalleri alıp yorumladıktan sonra tepki sinyallerini üretir. Bu sinyaller de tepkilerin oluşacağı organlara tepki sinirleri vasıtasıyla iletilir. Bu sayede duyu organlarından gelen bilgilere karşı tepki organlarına uygun işaretler sinir sistemi vasıtasıyla yollanır (Şekil 2.7).



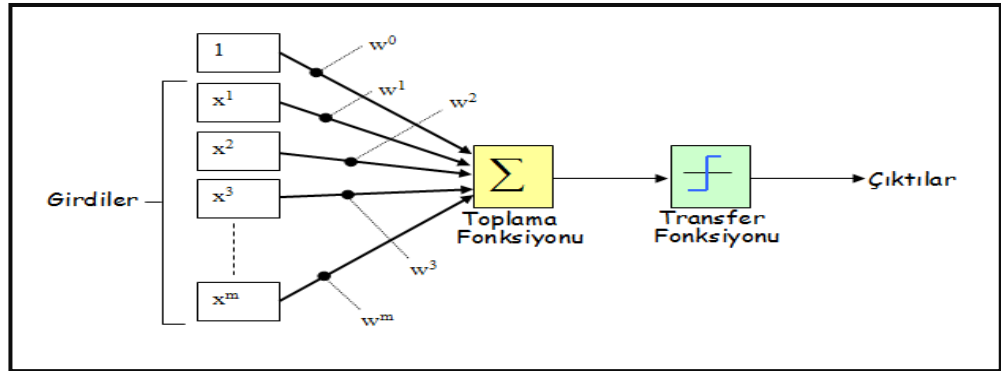
Şekil 2.7 Bir biyolojik sinir ağının yapısı

2.1.8.5 Yapay sinir hücresinin yapısı

Yapay sinir hücreleri de biyolojik sinir hücrelerine benzer yapıdadır. Yapay nöronlar da aralarında bağ kurarak yapay sinir ağlarını oluştururlar. Aynı biyolojik nöronlarda olduğu gibi yapay nöronların da giriş sinyallerini aldıkları, bu sinyalleri toplayıp işledikleri ve çıktıları ilettikleri bölümleri bulunmaktadır.

Bir yapay sinir hücresi beş bölümden oluşmaktadır;

- Girdiler
- Ağırlıklar
- Toplama fonksiyonu
- Transfer fonksiyonu
- Çıktılar (Şekil 2.8)



Şekil 2.8 Bir yapay sinir hücresinin yapısı

- **Girdiler**

Girdiler yapay sinir hücrelerine gelen verilerdir. Girdiler yapay sinir hücresine bir diğer hücreden gelebileceği gibi direk olarak dış dünyadan da gelebilir. Bu girdilerden gelen veriler biyolojik sinir hücrelerinde olduğu gibi toplanmak üzere nöron çekirdeğine gönderilir.

- **Ağırlıklar**

Yapay sinir hücresine gelen bilgiler girdiler üzerinden çekirdeğe ulaşmadan önce geldikleri bağlantıların ağırlığıyla çarpılarak çekirdeğe iletilir. Bu sayede girdilerin üretilecek çıktı üzerindeki etkisi ayarlanabilmektedir. Bu ağırlıkların değerleri pozitif, negatif veya sıfır olabilir. Ağırlığı sıfır olan girdilerin çıkıl üzerinde herhangi bir etkisi olmamaktadır.

- **Toplama fonksiyonu**

Toplama fonksiyonu bir yapay sinir hücresine ağırlıklarla çarpılarak gelen girdileri toplayarak o hücrenin net girdisini hesaplayan bir fonksiyondur.

- **Transfer fonksiyonu**

Toplama fonksiyonundan çıkan NET toplam hücrenin çıktısını oluşturmak üzere aktivasyon fonksiyonuna iletilir. Transfer fonksiyonu olarak genellikle doğrusal olmayan bir fonksiyon seçilir. Yapay sinir ağlarının bir özelliği olan “doğrusal olmama” transfer fonksiyonlarının doğrusal olmama özelliğinden gelmektedir.

Transfer fonksiyonu seçilirken dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise fonksiyonun türevinin kolay hesaplanabilir olmasıdır. Geri beslemeli ağlarda transfer fonksiyonunun türevi de kullanıldığı için hesaplamaların yavaşlamaması için türevi kolay hesaplanı bir fonksiyon seçilir.

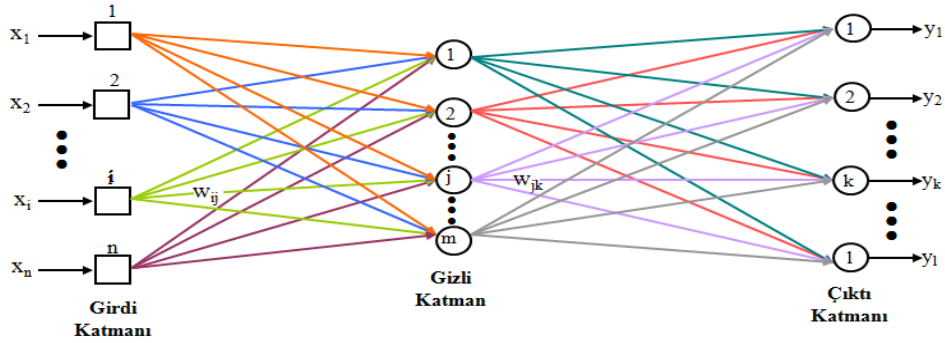
- **Çıktılar**

Transfer fonksiyonundan çıkan değer nöronun çıktı değeri olmaktadır. Bu değer yapay sinir ağının çıktısı olarak dış dünyaya verilebileceği gibi tekrar ağın içinde de kullanılabilir. Bir nöronun bir tane çıktısı olmasına rağmen, bu çıktı istenilen sayıda nörona bağlı olabilir.

2.1.8.6 Yapay sinir ağlarının yapısı

Yapay sinir ağları yapay sinir hücrelerinin birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Yapay sinir ağları üç ana bölümde incelenir;

- Girdi Katmanı
- Gizli Katman
- Çıktı Katmanı (Şekil 2.9)



Şekil 2.9 Bir yapay sinir ağının yapısı

- Girdi katmanı

Yapay sinir ağına dış dünyadan girdilerin geldiği katmandır. Bu katmanda dış dünyadan gelecek giriş sayısı kadar nöron bulunmasına rağmen genelde girdiler herhangi bir işleme uğramadan alt katmanlara iletilmektedir.

- Gizli katman

Girdi katmanından çıkan bilgiler bu katmana gelir. Gizli katman sayısı ağdan ağa değişebilir. Bazı yapay sinir ağlarında gizli katman bulunmadığı gibi bazı yapay sinir ağlarında ise birden fazla gizli katman bulunmaktadır. Gizli katmanlardaki nöron sayıları girdi ve çıktı sayısından bağımsızdır. Birden fazla gizli katman olan ağlarda gizli katmanların kendi aralarındaki nöron sayıları da farklı olabilir. Gizli katmanların

ve bu katmanlardaki nöronların sayısının artması hesaplama karmaşıklığını ve süresini arttırmasına rağmen yapay sinir ağının daha karmaşık problemlerin çözümünde de kullanılabilmesini sağlar.

- **Çıktı Katmanı**

Gizli katmanlardan gelen bilgileri işleyerek, ağın girdi katmanından gelen verilere karşılık olan çıktıları üreten katmandır. Bu katmanda üretilen çıktılar dış dünyaya gönderilir. Geri beslemeli ağlarda bu katmanda üretilen çıktı kullanılarak ağın yeni ağırlık değerleri hesaplanır.

2.1.8.7 Yapay sinir ağlarının sınıflandırılması

Yapay sinir ağları işleyiş olarak benzer olmalarına rağmen herhangi bir tasarım ve işleyiş standardı bulunmamaktadır. Nöron dizilimlerine, nöronların ağırlıklarının düzenlemesi için yapılan hesaplamaların türüne ve öğrenme zamanına göre yapay sinir ağlarını üç ayrı dalda incelenebilir.

2.1.8.7.1 Yapılarına göre yapay sinir ağları

Yapay sinir ağları içerdiği nöronların birbirine bağlantı şekline göre ileri ve geri beslemeli olarak ikiye ayrılır.

1. İleri beslemeli yapay sinir ağları

İleri beslemeli ağlarda nöronlar girişten çıkışa doğru düzenli katmanlar şeklindedir. Bir katmandan sadece kendinden sonraki katmanlara bağ bulunmaktadır. Yapay sinir ağına gelen bilgiler giriş katmanından, daha sonra sırasıyla ara katmanlardan ve çıkış katmanından işlenerek geçer ve son olarak dış dünyaya iletilir.

2. Geri beslemeli yapay sinir ağıları

Geri beslemeli yapay sinir ağılarında ileri beslemeli olanların aksine bir nöronun çıktısı sadece kendinden sonra gelen nöron katmanına girdi olarak verilmez. Kendinden önceki katmanda veya kendi katmanında bulunan herhangi bir nörona girdi olarak bağlanabilir.

Bu yapısı ile geri beslemeli yapay sinir ağıları doğrusal olmayan dinamik bir davranış göstermektedir. Geri besleme özelliğini kazandıran bağlantıların bağlantı şekline göre aynı yapay sinir ağıyla farklı davranışta ve yapıda geri beslemeli yapay sinir ağıları elde edilebilir.

2.1.8.7.2 Öğrenme algoritmalarına göre yapay sinir ağıları

Yapay sinir ağılarının verilen girdilere göre çıktı üretebilmesinin yolu ağı öğrenmesidir. Bu öğrenme işleminin de birden fazla yöntemi vardır. Yapay sinir ağıları öğrenme algoritmalarına göre danışmanlı, danışmansız ve destekleyici öğrenme olarak üçe ayrılır.

1. Danışmanlı öğrenme

Danışmanlı öğrenme sırasında ağa verilen giriş değerleri için çıktı değerleri de verilir. Ağ verilen girdiler için istenen çıktıları oluşturabilmek için kendi ağırlıklarını günceller. Ağı çıktılar ile beklenen çıktılar arasındaki hata hesaplanarak ağı yeni ağırlıkları bu hata payına göre düzenlenir.

2. Danışmansız öğrenme

Danışmansız öğrenmede ağa öğrenme sırasında sadece örnek girdiler verilmektedir. Herhangi bir beklenen çıktı bilgisi verilmez. Girişte verilen bilgilere göre ağ her bir örneği kendi arasında sınıflandıracak şekilde kendi kurallarını oluşturur. Ağ bağlantı

ağırlıklarını aynı özellikte olan dokuları ayırabilecek şekilde düzenleyerek öğrenme işlemini tamamlar.

3. Destekleyici öğrenme

Bu öğrenme yaklaşımında ağın her iterasyonu sonucunda elde ettiği sonucun iyi veya kötü olup olmadığına dair bir bilgi verilir. Ağ bu bilgilere göre kendini yeniden düzenler. Bu sayede ağ herhangi bir girdi dizisiyle hem öğrenerek hem de sonuç çıkararak işlemeye devam eder.

Örneğin; satranç oynayan bir yapay sinir ağı yaptığı hamlenin iyi veya kötü olduğunu anlık olarak ayırt edememesine rağmen yine de hamleyi yapar. Eğer oyunun sonuna geldiğinde, program oyunu kazandıysa yaptığı hamlelerin iyi olduğunu varsayacaktır ve bundan sonraki oyunlarında benzer hamleleri iyi olarak değerlendirerek oynayacaktır.

2.1.8.7.3 Öğrenme zamanına göre yapay sinir ağları

Yapay sinir ağları öğrenme zamanına göre de statik ve dinamik öğrenme olarak ikiye ayrılır.

1. Statik öğrenme

Statik öğrenme kuralıyla çalışan yapay sinir ağları kullanmadan önce eğitilmektedir. Eğitim tamamlandıktan sonra ağ, istenilen şekilde kullanılabilir. Ancak bu kullanım sırasında ağın üzerindeki ağırlıklarda herhangi bir değişiklik olmaz.

2. Dinamik öğrenme

Dinamik öğrenme kuralı ise yapay sinir ağlarının çalıştığı süre boyunca öğrenmesini öngörerek tasarlanmıştır. Yapay sinir ağı, eğitim aşaması bittikten sonraki

kullanımlarında çıktılarının onaylanmasına göre ağırlıklarını değiştirerek çalışmaya devam eder.

2.1.9 Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), temel haldeki serbest atomların kendilerine has dalga boylarında ışın enerjisini absorplamalarını inceler. Alev içinde bulunan bir atom türünün ışın kaynağından alev içerisine gönderilen kendine has dalga boyundaki ışın demetini kısmen absorplaması ve geride kalan ışın demetinin azalma derecesini ölçmesi üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalıdır. Absorpsiyonun büyüklüğü temel haldeki atom sayısına dolayısıyla derişimine bağlıdır. Absorbe edilen ışın miktarı ölçülmesi sonucu analit derişimi kantitatif olarak hesaplanabilir. atomik absorpsiyon spektrometreleri analitik kimya laboratuvarlarında çok yaygın olarak kullanılan bir cihazdır.

AAS yönteminin temeli, çalışılacak örnekten serbest haldeki atomların oluşturulması ve ışık kaynağından gelen ışının, oluşturulan bu atomlar tarafından absorplanması olmak üzere iki ana basamağa dayanır (Skoog, Holler ve Nieman).

Atomik absorpsiyon spektrometlerinin en önemli kısımları; analite özgü dalga boyunda ışık yayan bir ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir.

AAS ile nicel analiz ise Lambert – Beer yasasına dayanır ve bu yasaya göre, ortama gelen ışık şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışık şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \times b \times c = A$$

2.1.10 Ultraviyole/görünür bölge (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır (Skoog, Holler ve Nieman).

$$T = \frac{P_{\text{çözelti}}}{P_{\text{çözücü}}} = \frac{P}{P_0}$$

$$\log P_0 / P = \epsilon \times b \times c = A$$

c: Çözelti derişimi (M)

b: Işın yolu

ϵ : Molar absorptivite katsayısı

Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-VIS spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşimin analizinde kullanılmaktadır.

UV-VIS bölgesindeki geçişler:

- π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
- d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)

Cihazlar tek ışın yollu ve çift ışın yollu olmak üzere ikiye ayrılır.

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışık yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve de ışık yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Aynı dalga boyunda analit içeren çözeltinin absorpsiyon ölçülür.

Çift ışık yollu cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddete iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.

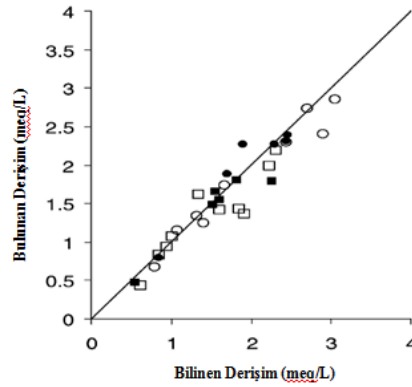
UV-VIS spektrofotometri, kalitatif analizde sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Çünkü absorpsiyon maksimum ve minimumların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuya yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak çoğu kez olanaksızdır.

Kantitatif analizde ise, öncelikle analizi yapılacak türün ilgili bölgede absorpsiyon yapması gerekir. Bu türün UV-VIS bölgede maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu belirlenir. Hazırlanan bir seri kalibrasyon çözeltisi ile maksimum absorpsiyon dalga boyunda absorpsiyon ölçülerek, derişime karşı absorpsiyon grafiğine geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilir. Bu eğrinin denkleminde yararlanılarak numuneye ait absorpsiyon değerinden numunedeki analit derişimine geçiş yapılabilir. Kantitatif analizi en basit halde bu şekilde özetlemek mümkündür.

2.2 Kaynak Özetleri

Yapılan literatür araştırmasında çoklu iyon-seçici elektrotlar ve çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak türlerin bir arada tayinine dair çok sayıda çalışma olduğu görülmüştür. Ancak tez kapsamında çalışılan dört adet katyonun bir arada olduğu bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca literatürdeki çalışmaların çok büyük bir kısmının sınıflandırmaya yönelik olduğu ve kantitatif tayin açısından yapılan çalışmaların kısıtlı olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan literatür araştırmaları aşağıda özetlenmiştir.

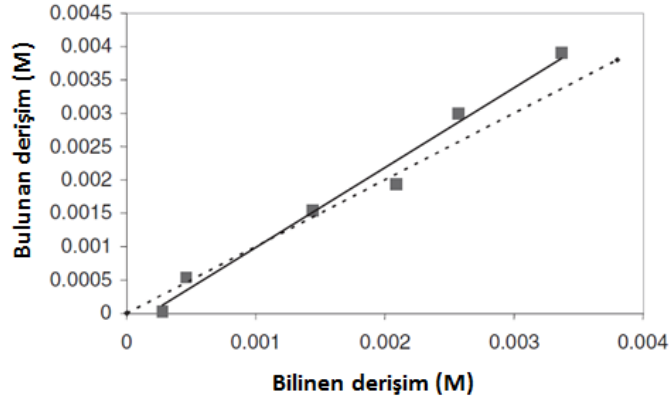
Saurina ve arkadaşları doğal kaynak sularındaki kalsiyum ve toplam su sertliğinin tayini için bir seri iyon-seçici elektrottan oluşan bir potansiyometrik sensör tasarlamışlardır (Saurina vd. 2002). Bu potansiyometrik sensör Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , ve H^+ türlerine duyarlı iyon-seçici elektrotlardan oluşmuştur. Ayrıca referans elektrot olarak çift temaslı Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Çalışma sırasında pH 7,5'a tamponlanmıştır (TRIS tamponu). Analiz sırasında ortamda bulunan bozucu türlerin etkisi iyon-seçici elektrotların çapraz duyarlılıkları sayesinde bertaraf edilmiştir. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden PLS kullanılarak kalsiyum ve toplam sertliğin kantitatif olarak tayini gerçekleştirilmiştir. Önerilen yöntem ile elde edilen sonuçların standart kompleksometrik yöntemler ile elde edilen sonuçlar ile uyumluluk gösterdiği görülmüştür. Şekil 2.10'da içi dolu kareler gerçek numunelerdeki kalsiyumu, içi dolu daireler gerçek numunelerdeki toplam sertliği; içi boş kareler sentetik numunelerdeki kalsiyumu, içi boş daireler ise sentetik numunelerdeki toplam sertliği göstermektedir.



Şekil 2.10 Sentetik ve gerçek numuneler için bilinen – bulunan derişim grafiği

Gallardo ve ekibi kompleks sulu karışımlarda amonyum iyonunun derişimin belirlenmesi için bir yöntem geliştirmişlerdir (Gallardo vd. 2003a). Önerilen yöntem sayesinde özellikle sodyum ve potasyum gibi bozucu etki yapabilecek türlerin ortamdan uzaklaştırılmasına gerek kalmamıştır. Hazırlanan sistemde beş adet iyon-seçici elektrot (biri adet amonyum, sodyum ve potasyum-seçici elektrot ve iki adet genel katyon elektrot) kullanılmıştır. Referans elektrot çift temaslı Ag/AgCl elektrottur. İmidazol tamponu kullanılarak çalışma çözeltilerinin pH'sı 6,8'de sabit tutulmuştur. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemi olarak YSA kullanılmıştır. Geliştirilen sistem, 1×10^{-4} – 5×10^{-2} mol L^{-1} mertebesinde amonyum içeren nehir suları ve atık suların analizinde

kullanılmıştır. Numuneler atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak da analiz edilmiş ve bulunan sonuçlar referans değer olarak alınarak her iki yöntem karşılaştırılmıştır. Şekil 2.11 bu karşılaştırma grafiğini göstermektedir (J. Gallardo vd. 2003,a).



Şekil 2.11 Gerçek numunelerdeki amonyum için bilinen – bulunan derişim grafiği

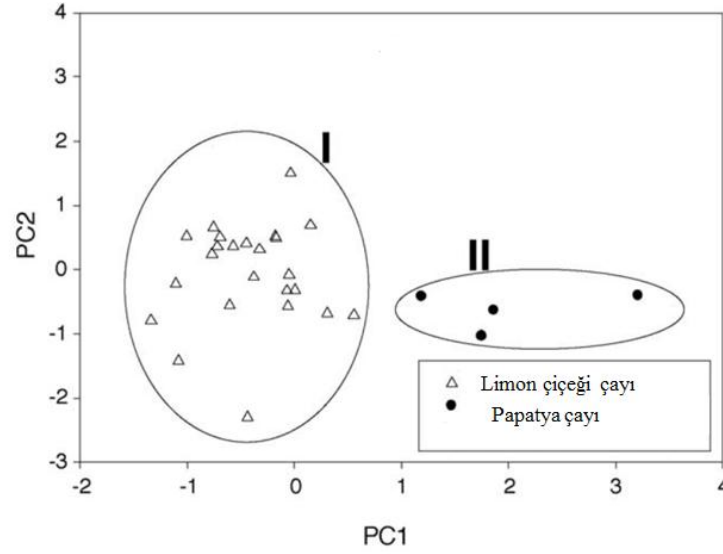
Gallardo, yaptığı başka bir çalışmada amonyum ve potasyum iyonlarının eş zamanlı tayini için tasarladığı elektronik dilde PVC membran elektrotlar kullanmıştır (Gallardo vd. 2003b). Sistemin içerdiği beş adet iyon-seçici elektrottan iki tanesi genel katyon elektrot, biri amonyum-seçici, biri potasyum-seçici ve biri de sodyum-seçici elektrottur. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Veriler YSA ile değerlendirilmiştir. Tasarlanan sistemin uygulanabilirliği sentetik örneklerle test edilmiş ve toplam öngörülebilir hata %1 civarında bulunmuştur. 0-40 mM aralığında hazırlanan sentetik numuneler için bilinen ve bulunan değerler karşılaştırılmıştır (Çizelge 2.11).

Çizelge 2.11 Sentetik numunelerde NH_4^+ ve K^+ için bilinen – bulunan derişimler

Sentetik Numune	$[\text{NH}_4^+]\text{mM}$			$[\text{K}^+]\text{mM}$		
	Bilinen derişim	Bulunan derişim	Standart sapma	Bilinen derişim	Bulunan derişim	Standart sapma
A	0,00	0,00	0,00	1,08	0,98	0,25
B	0,01	0,00	0,00	7,38	7,33	0,22
C	3,74	3,65	0,08	0,00	0,00	0,00
D	35,5	35,5	0,15	3,75	3,73	0,09
E	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	40,0	39,8	0,14	0,00	0,00	0,00
G	13,7	13,4	0,10	1,56	1,53	0,11

Gallardo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sekiz adet çapraz duyarlıklı potansiyometrik sensör ve çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanarak amonyum, potasyum ve sodyum iyonlarının eş zamanlı tayini için bir elektronik dil geliştirmişlerdir (Gallardo vd. 2004). Kullanılan iyon-seçici elektrotlar, iki adet genel katyon elektrot, bir adet amonyum-seçici, bir adet potasyum-seçici ve bir adet sodyum-seçici elektrottur. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Elde edilen sinyaller YSA kullanılarak değerlendirilmiştir. Sistem sentetik numune, nehir suyu, atık su ve bitki besleme çözeltilerinin analizinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar *t-testi* ile değerlendirilmiş ve sentetik numune ve su numunelerinde her üç iyon için de beklenen ve bulunan değerler arasında % 95 güven seviyesinde bir fark bulunmamıştır. Bitki besleme çözeltilerinde ise uygulanan *t-testi* sonucunda amonyum iyonu için beklenen ve bulunan değerler arasında % 95 güven seviyesinde bir fark yokken, potasyum ve sodyum derişimlerinde fark olduğu tespit edilmiştir.

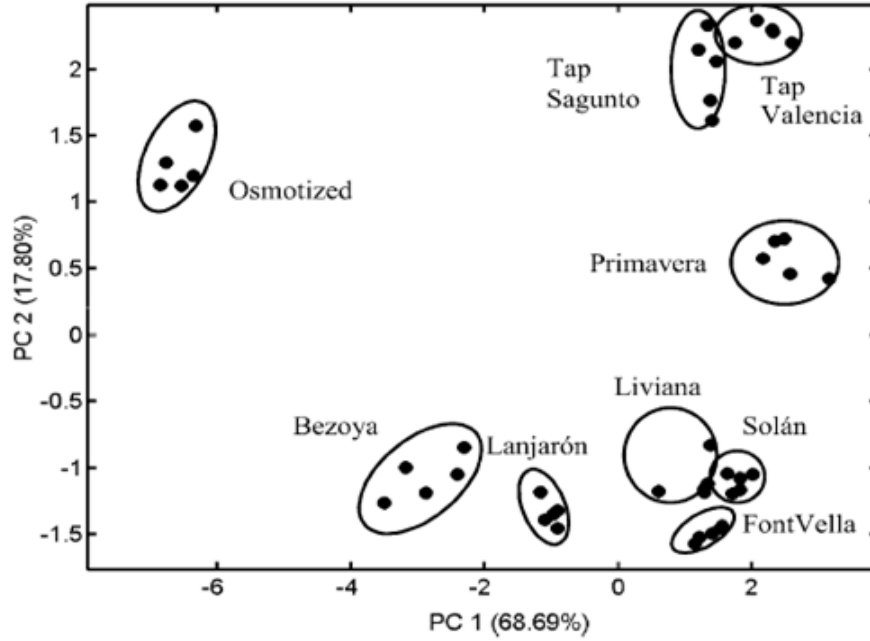
Gallardo alkolsüz içeceklerde sınıflandırma yapmak üzere tasarladığı elektronik dilde PVC membran elektrotlar kullanmıştır (Gallardo vd. 2005). Sistemin içerdiği dokuz adet iyon-seçici elektrottan iki tanesi genel katyon elektrot, biri amonyum-, biri potasyum-, biri sodyum-, biri lityum-, biri kalsiyum- ve ikisi hidrojen-seçici elektrottur. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Veriler PCA ile değerlendirilmiştir. Öncelikle sistem sentetik numunelerin sınıflandırılması için kullanılmış ve başarı sağlanmıştır. Daha sonra ambalajlı sular, portakal içerikli içecekler ve çay örneklerinin sınıflandırılmasında da başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Sınıflandırmaya örnek olarak çay örnekleri için oluşturulan temel bileşen eksenlerinin kesiştirilmesi ile oluşturulan grafik şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12 Farklı çaylar için PC1'in PC2'ye karşı grafiği

Máñez ve çalışma arkadaşları doğal su kaynaklarının kalitatif analizi için birden fazla iyon duyarlı bir sensör sistemi geliştirmişlerdir (Máñez vd. 2005). Bu çalışmanın mevcut çalışmalardan farkı birden fazla iyon duyarlı sensör sisteminin tek tek elektrotlar yerine bir tabaka kullanılarak hazırlanmış olmasıdır. Başlangıçta bu yüzeylerin belirsiz sonuçlar vereceği düşünülmüştür. Ancak daha sonra yüzeylerin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak bir takım kimyasal tür ile aralarında diferansiyel bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada ince film teknolojisi kullanılarak 12 elektrotlu bir sistem özelliğine sahip bir yüzey hazırlanmıştır: RuO₂ (2 tane), C, Ag, Ni, Cu, Au, Pt olmak üzere 8 basit elektrot ve Al, Sn, Pb, C(grafit) olmak üzere 4 iletken çubuk ile elektrot sayısı toplamda 12'ye tamamlanmıştır. Çalışma sırasında referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Verilerin değerlendirilmesi PCA (Temel Bileşen Analizi) ile yapılmıştır. Öncelikle yüzey referans çözeltiye (25 °C, 10 mL 0,1 M NaCl çözeltisi, 10 mL pH=7,0 Fosfat tamponu ve 180 mL saf su) daldırılmış ve buradan alınan ölçümler referans sıfır değeri olarak kabul edilmiştir. Ardından İspanya'da 9 farklı kaynaktan gelen su örneklerinde de ölçüm yapılmıştır. Art arda alınan sonuçlar ile referans değerler arasındaki fark alınarak her su örneği için potansiyel değerleri elde edilmiştir. Her tip suyun 5 farklı örneği için 5'er ölçüm alınmıştır. Sonuçlar PCA'nın iki bileşeni PC1 ve PC2 için iki boyutlu grafiğe

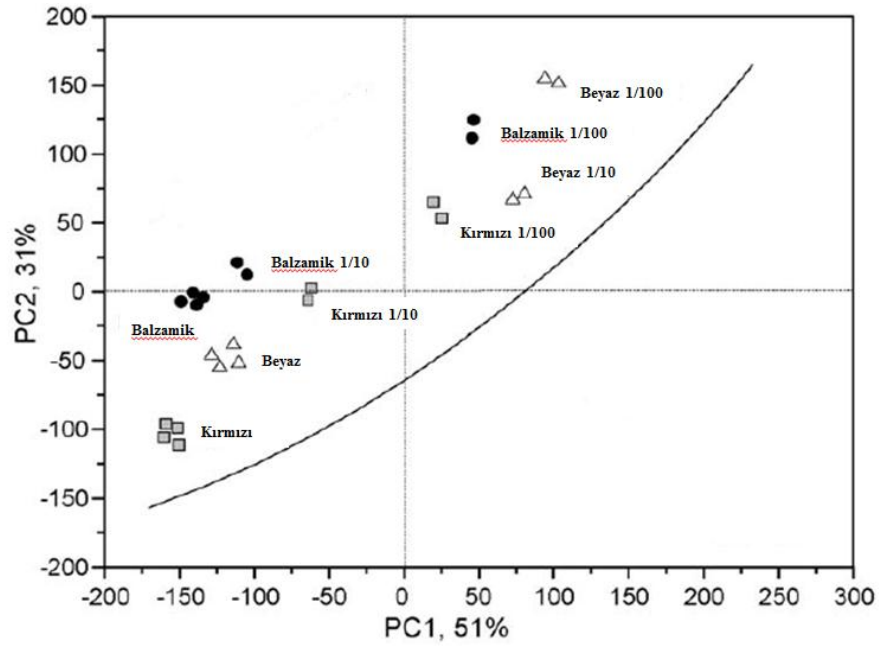
geçirilmiştir. Aynı kaynaktan gelen örneklerin aynı alanda yığıldığı görülmektedir. (Şekil 2.13)



Şekil 2.13 Farklı su kaynaklarından gelen su örnekleri için PC1'in PC2'ye karşı grafiği

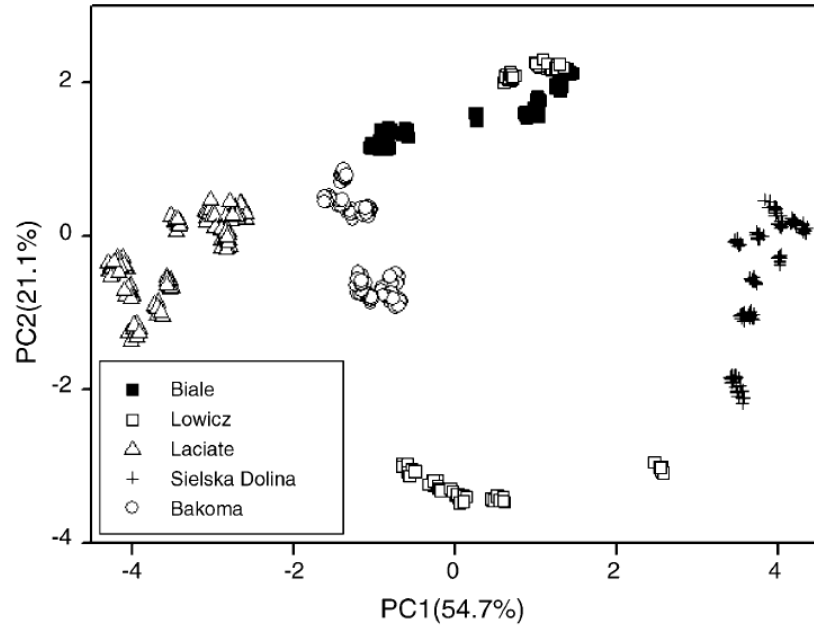
Lvova yaptığı çalışmada çeşitli sirke ve meyve sularının sınıflandırılması için geliştirdikleri elektronik dilde altı adet metal çubuk kullanmıştır (Lvova vd. 2006). Kullanılan metal çubuklar, bakır, çinko, demir, alüminyum, pirinç ve paslanmaz çeliktir. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanılmış ve çalışma boyunca bir cam elektrot ile analiz çözeltilerininin pH'sı kontrol edilmiştir. Çalışmada metal tellerin farklı organik asitlere verdikleri cevaplardan yararlanılmış ve olası seçicilik mekanizmaları da tartışılmıştır. Bu organik asitler, sitrik, L-tartarik, L-malik, L-askorbik ve süksinik asittir. Organik asitlere ait tüm çözeltiler tamponsuz ve yaklaşık 0,01 M KCl içerecek şekilde hazırlanmıştır. Gerçek numune olarak üç farklı sirke (beyaz, kırmızı ve balzamik sirke) ve dokuz farklı meyve suyunun sınıflandırılmasında kullanılmıştır. Ayrıca sirke örneklerinde seyreltme yapılarak bu etkinin de gözlenip gözlenmeyeceği kontrol edilmiştir. Karmaşık çözeltilerde metalik sensörlerden alınan sinyaller kemometrik olarak değerlendirilmiştir. Kullanılan kemometrik yöntem ise PCA'dır. Sonuç olarak sistemin sınıflandırmada başarılı bir şekilde kullanıldığı

görülmüştür. Sirke örneklerine ait temel bileşen eksenlerinin kesiştirilmesi ile elde edilen grafik şekil 2.14'te verilmiştir. Tasarlanan çoklu sensör sisteminin uygulama kolaylığı, ucuz maliyeti ve basit ölçüm prosedürü sayesinde yararlı olacağı rapor edilmiştir.



Şekil 2.14 Çeşitli sirke örnekleri için PC1'in PC2'ye karşı grafiği

Ciosek çeşitli içeceklerin sınıflandırılmasında kullanılmak üzere bir elektronik dil tasarlamıştır (Ciosek vd. 2006). Elektronik dilde altı farklı iyon-seçici elektrot kullanılmıştır. Bunlar, amonyum-, klorür-, sodyum/potasyum- ve florür/dihidrojenfosfat-seçici elektrotlar, pH elektrot ve genel katyon elektrottur. Sistem bira, meyve suyu ve süt örnekleri üzerinde denenmiştir. Kullanılan kemometrik yöntem PCA ve YSA'dır. PCA ile yapılan değerlendirmede en iyi sınıflandırma % 96,7 ile sütte gerçekleştirilmiştir. Süt örneklerine ait temel bileşen eksenlerinin kesiştirilmesi ile elde edilen grafik şekil 2.15'te verilmiştir. Bira ve meyve sularında ise, bu oran sırası ile % 86,3 ve % 86,7'dir. YSA ile alınan sonuçlar çizelge 2.12'de özetlenmiştir.



Şekil 2.15 Çeşitli süt örnekleri için PC1'in PC2'ye karşı grafiği

Çizelge 2.12 Training set ve test seti için sınıflandırma başarıları (%)

	Süt	Meyve suyu	Bira
Training set için sınıflandırma başarıları (%)	100	98,3	93,0
Test seti için sınıflandırma başarıları (%)	96,7	86,7	86,3

Calvo ve çalışma arkadaşları suda magnezyum, kalsiyum ve baryum iyonlarının eş zamanlı tayini için PVC membran iyon-seçici elektrotlardan oluşan bir elektronik dil geliştirmişlerdir (Calvo vd. 2007a). Üç farklı kalsiyum-seçici elektrot ve iki farklı genel iyon-seçici elektrot kullanılmıştır. Ayrıca elektrotların magnezyum ve baryum iyonlarının bozucu etki yaptığı durumda kalsiyum iyonuna karşı seçicilik katsayıları da belirlenmiştir (Çizelge 2.13). Çalışma sırasında sitrik asit/sitrat tampon ile pH=5,00'te sabit tutulmuştur. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemi olarak YSA kullanılmıştır. YSA modelinde kullanılacak training set ve test setlerine ait çözeltiler sıralı enjeksiyon sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. YSA değerlendirmesi sonucunda bilinen ve bulunan değerler grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen doğru denklemleri ve R^2 değerleri çizelge 2.14'te verilmiştir. Modelin uygulanabilirliği dış

standart setleri ile kontrol edilmiş ve gerçek numune olarak kalsiyum ve magnezyum miktarı fazla olan doğal mieralli su kullanılmıştır. Doğal mineralli sular atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak da analiz edilmiş ve bulunan sonuçlar referans olarak alınmıştır. Elektronik dil ile bulunan değerler referans değerlere karşı grafiğe geçirilmiştir. Baryum yarı-kantitatif olarak tayin edilmiş ve gerçek numunelerde karşılaşılmadığı için bu iyonun tayinleri sentetik numunelerde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın otomatik sıralı enjeksiyon sistemi ve elektronik dil sisteminin kombine olarak kullanılabilmesi için model olabileceği rapor edilmiştir.

Çizelge 2.13 Farklı İSE'ler için seçicilik katsayısı değerleri (log K)

Sensör	Primer İyon	Bozucu İyon	log $K_{Ca,X}$
Kalsiyum (1)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$-1,86 \pm 0,17$
		Ba^{2+}	$-2,13 \pm 0,25$
Kalsiyum (2)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$-2,42 \pm 0,21$
		Ba^{2+}	$-2,14 \pm 0,21$
Kalsiyum (3)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$-2,08 \pm 0,15$
		Ba^{2+}	$-0,92 \pm 0,08$
Genel (1)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$-0,57 \pm 0,09$
		Ba^{2+}	$-0,64 \pm 0,12$
Genel (2)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$-0,52 \pm 0,11$
		Ba^{2+}	-

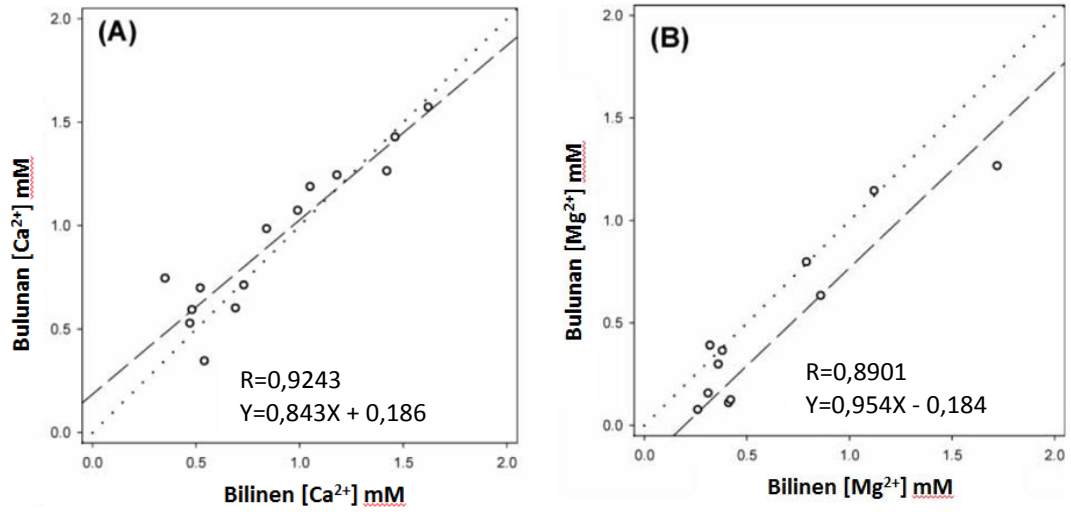
Çizelge 2.14 Farklı numunelerden elde edilen verilerin YSA ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin doğru denklemi ve R^2 değerleri

	Doğru Denklemi	R^2
Training Set		
Ca^{2+}	$Y= 0,92X + 1,89$	0,960
Mg^{2+}	$Y= 0,79X + 4,60$	0,904
Ba^{2+}	$Y= 0,81X+ 3,88$	0,905
Test Seti		
Ca^{2+}	$Y= 0,92X - 0,04$	0,854
Mg^{2+}	$Y= 1,01X + 0,25$	0,898
Ba^{2+}	$Y= 0,77X+ 2,68$	0,658
Gerçek Numune		
Ca^{2+}	$Y= 1,09X + 0,01$	0,930
Mg^{2+}	$Y= 0,94X+ 0,06$	0,972

Calvo ve ekibi yaptıkları başka bir çalışmada potansiyometrik elektronik dil kullanarak kalsiyum ve magnezyum iyonlarının bu iyonları içeren karışımlarda titrimetrik olarak tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir (Calvo vd. 2007b). Titrant olarak EDTA kullanılmış ve titrasyonlar hacmi sabitlenebilen otomatik titratör ile gerçekleştirilmiştir. Üç farklı kalsiyum-seçici elektrot, bir baryum-seçici elektrot, bir stronsiyum-seçici elektrot ve iki farklı genel iyon-seçici elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot çift temaslı Ag/AgCl elektrottur. Ölçülen potansiyeller çok kanallı bir multipleksör aracılığı ile bilgisayara iletilmiştir. Ayrıca elektrotların kalsiyum ve magnezyum iyonlarına karşı seçicilik katsayıları da belirlenmiştir (Çizelge 2.15). Çok değişkenli kalibrasyon yöntemi olarak YSA kullanılmıştır. Analiz sırasında ortam pH'sı 8,5'de (TRIS tamponu) sabit tutulmuştur. Çalışma şartları altında yöntem toplam iyon derişimin 3 mM olduğu duruma kadar başarı ile kullanılmıştır. Kesinlik, kalsiyum için %3,20 BSS ve magnezyum için %2,76 BSS olarak bulunmuştur. Alt tayin sınırı ise kalsiyum için 0,16 mM ve magnezyum için 0,26 mM olarak belirlenmiştir. Yöntemin uygulanabilirliği gerçek numuneler üzerinde test edilmiştir. Gerçek numune olarak doğal mineralli su tercih edilmiştir. YSA değerlendirmesi sonucunda bilinen ve bulunan derişim değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Korelasyon katsayısı kalsiyum için 0,9243 ve magnezyum için 0,8901 olarak hesaplanmıştır. Doğal mineralli sular ICP-OES kullanılarak da analiz edilmiş ve bulunan sonuçlar referans değer olarak alınarak her iki yöntem karşılaştırılmıştır (Şekil 2.16).

Çizelge 2.15 Farklı İSE'lerin elektrot eğimleri

İSE	Eğim	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Kalsiyum (1)	33,8 ± 0,4	4,60 ± 1,4
Kalsiyum (2)	29,9 ± 0,5	28,9 ± 4,2
Kalsiyum (3)	30,6 ± 0,7	8,03 ± 0,8
Baryum	11,3 ± 0,7	5,85 ± 0,2
Stronsiyum	30,0 ± 0,5	22,5 ± 1,6
Genel (1)	23,7 ± 3,4	4,30 ± 0,3
Genel (2)	21,0 ± 1,7	-
Genel (3)	6,30 ± 0,4	-



Şekil 2.16 Ca^{2+} ve Mg^{2+} için bilinen – bulunan derişim grafikleri

Calvo ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada bir yapay dil geliştirmişlerdir (Calvo vd. 2007c). Bu yapay dil; Ca^{2+} , Na^+ ve K^+ metal katyonları karışımının kantitatif analizi için kullanılan bir dizi potansiyometrik sensörden oluşturulmuştur. Yapay dili oluşturmak için, farklı çapraz duyarlılıklara sahip 5 tane İSE kullanılmıştır. İSE'lerin karakterizasyonu her bir katyon için kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması ile gerçekleştirilmiştir. İSE'lere ait elektrot eğimleri çizelge 2.16'da verilmiştir.

Çizelge 2.16 İSE'lerin elektrot eğimleri

İSE	Eğim		
	Ca^{2+}	Na^+	K^+
Kalsiyum(1)	39,83	17,95	18,11
Kalsiyum(2)	40,21	12,01	3,43
Sodyum	17,81	54,34	41,07
Potasyum	—	21,28	32,35
Genel	15,06	9,66	13,63

Öğrenme ve işlem basamaklarını otomatik hale getirmek için bir sıralı enjeksiyon analiz sistemi kullanılmıştır. Ölçüm sistemi 5'li elektrot dizisinden ve Ag/AgCl referans elektrodundan verileri alan bir multipleksörden oluşturulmuştur. Analiz sistemi ile bilgisayar arasındaki bağlantı bu multiplekser ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışma aralığı Ca^{2+} için 0,2 – 5,0 mM; Na^{2+} için 0,05 – 1,0 mM ve K^+ için 0,02 – 0,5 mM olarak seçilmiştir. Bu derişimler su örneklerinde olması beklenen derişimlere uygun olarak seçilmiştir. Yapay dil ile elde edilen sonuçlar referans bir analitik yöntem (ICP-OES) kullanılarak kontrol edilmiştir. Yöntemin geçerliliği için yapılan validasyon çalışması sırasında laboratuvar ortamında 4 adet sentetik numune hazırlanmış ve 8 adet de doğal kaynaklardan alınan su örnekleri kullanılmıştır. Sonuçlar öncelikle YSA ile değerlendirilmiştir. Ca^{2+} ve K^+ için bilinen ve bulunan değerler arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark olmadığı sonucuna varılmıştır. Na^+ ise sadece yarı-kantitatif olarak tayin edilebilmiştir. Gerçek numune ve test seti arasındaki uyumsuzluğun muhtemel bozucu etki yapabilecek türlerin varlığından kaynaklandığı rapor edilmiştir.

Çizelge 2.17 Farklı numunelerden elde edilen verilerin YSA ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin R^2 , eğim ve kesim noktası değerleri

	R^2	Eğim	Kesim Noktası (mM)
Training Set			
Ca^{2+}	0,996	1,020±0,037	-0,04±0,09
Na^+	0,998	1,032±0,048	-0,01±0,06
K^+	0,996	1,011±0,042	-0,003±0,005
Test Seti			
Ca^{2+}	0,965	1,026±0,160	0,1±0,4
Na^+	0,919	0,852±0,209	0,1±0,1
K^+	0,953	0,976±0,178	0,02±0,05
Gerçek Numune			
Ca^{2+}	0,909	1,236±0,399	-0,3±0,7
Na^+	0,897	0,644±0,223	0,2±0,1
K^+	0,934	0,870±0,235	-0,02±0,05

Elde edilen veriler PLS ile de değerlendirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. PLS ile elde edilen sonuçlar çizelge 2.18’de verildiği gibidir. Sonuçların YSA ile kıyasla kötüye gittiği ve tüm eğimlerin 0,89’un altında olduğu belirlenmiştir. Şaşırtıcı olarak kalibrasyon ve test setinden öngürülen zayıf kapasitesinin aksine gerçek numunelerdeki kötüleşme kısmen olmuştur ve korelasyon katsayıları üç iyon için 0,84’ten daha iyidir. Ancak her üç iyon için de kesim noktaları % 95 güven seviyesi için sifıra çok yakın olmasına rağmen, Na^+ için eğim burada da idealden sapma göstermiştir.

Çizelge 2.18 Farklı numunelerden elde edilen verilerin PLS ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin R^2 , eğim ve kesim noktası değerleri

	R^2	Eğim	Kesim Noktası (mM)
Training Set			
Ca^{2+}	0,9418	0,889±0,093	0,20±0,20
Na^+	0,9394	0,885±0,095	0,06±0,06
K^+	0,9272	0,863±0,102	0,03±0,03
Test Seti			
Ca^{2+}	0,9428	0,851±0,166	0,30±0,40
Na^+	0,8908	0,880±0,246	0,10±0,10
K^+	0,9303	0,727±0,158	0,07±0,04
Gerçek Numune			
Ca^{2+}	0,8403	1,194±0,508	-0,60±0,90
Na^+	0,9438	1,379±0,323	-0,40±0,10
K^+	0,9181	0,918±0,276	0,06±0,05

Calvo potansiyometrik yapay dil kullanarak bir kompleksometrik titrasyon sistemi geliştirmiştir (Calvo vd. 2007d). Titrasyon sırasında belirli titrant hacimlerinde eklemeler yapılmış ve iyon-seçici elektrot dizisinin çapraz duyarlıklarından yararlanılarak elde edilen potansiyeller kayıt altına alınmıştır. Her bir elektrodun analit iyonlarına karşı duyarlılığı ve alt tayin sınırları belirlenmiştir. İyon-seçici elektrotların eğimleri çizelge 2.19’da verilmiştir.

Çizelge 2.19 İSE’lerin elektrot eğimleri

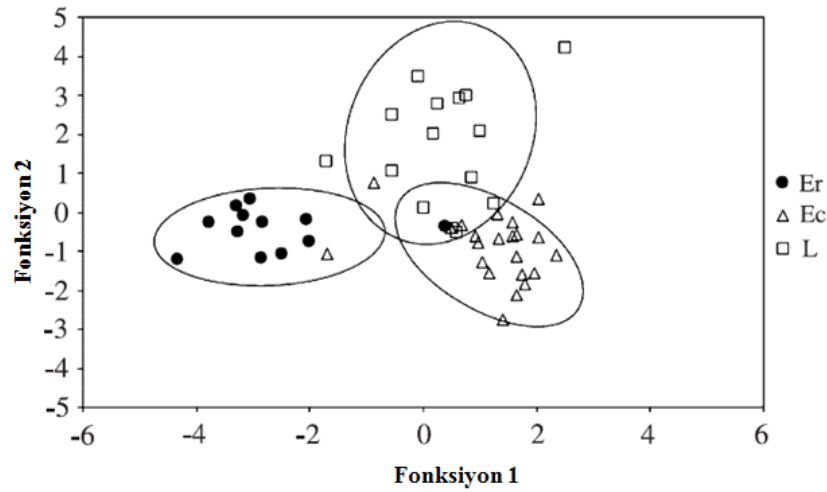
İSE	Eğim		
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}
Kalsiyum (1)	37,64 ± 1,12	-	29,39 ± 0,67
Kalsiyum (2)	28,28 ± 0,21	-	21,33 ± 1,58
Kalsiyum (3)	29,18 ± 0,32	4,51 ± 0,61	22,21 ± 0,99
Magnezyum	22,86 ± 0,26	29,91 ± 0,68	30,42 ± 1,05
Stronsiyum	39,47 ± 0,44	26,63 ± 0,90	28,67 ± 0,61
Baryum	9,71 ± 1,83	7,35 ± 1,63	16,09 ± 3,53
Genel (1)	10,84 ± 2,10	-	11,03 ± 2,97
Genel (2)	25,98 ± 1,70	9,62 ± 1,63	30,62 ± 0,86

Standart çözeltiler kullanılarak eğitilmiş bir yapay sinir ağında, titrasyonda kaydedilen potansiyeller ve titrant hacimleri girdi verisi olarak kullanılmıştır. Çalışmada uygulama olarak Ca^{2+} , Sr^{2+} ve Mg^{2+} karışımlarının otomatik titrasyonu yapılmıştır. Çalışma sırasında pH 9,5'a tamponlanmıştır ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ tamponu). Çok değişkenli kalibrasyon yöntemi olarak YSA kullanılmıştır. Tüm katyonlar için kalibrasyon eğrilerinin korelasyon kat sayıları 0,995'in üzerinde bulunmuştur. Ayrıca kalibrasyon eğrilerinin eğimleri Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Sr^{2+} için sırası ile 0,986, 0,993 ve 0,994 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 2.20). Önerilen yöntem ile gerçek numune olarak maden sularında analiz yapılmıştır. Bu numunelerde doğal olarak stransiyum iyonu bulunmadığı için bu numunede kalsiyum ve magnezyum tayini yapılmıştır. Ayrıca maden suyu numuneleri ICP-OES ile analiz edilmiş ve kalsiyum ve magnezyum için elde edilen sonuçlar referans değer olarak kabul edilerek elektronik dil ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara ait bilinen – bulunan derişim grafiklerinin eğimleri ise kalsiyum ve magnezyum için sırası ile 0,928 ve 1,156 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 2.20 Farklı numunelerden elde edilen verilerin YSA ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin R^2 , eğim ve kesim noktası değerleri

Training set	R^2	Eğim	Kesim Noktası (mM)
Ca^{2+}	0,9959	$0,986 \pm 0,033$	$0,017 \pm 0,040$
Mg^{2+}	0,9997	$0,993 \pm 0,008$	$0,006 \pm 0,010$
Sr^{2+}	0,9977	$0,994 \pm 0,025$	$0,004 \pm 0,027$
Test seti	R^2	Eğim	Kesim Noktası (mM)
Ca^{2+}	0,9772	$0,939 \pm 0,112$	$0,084 \pm 0,100$
Mg^{2+}	0,2191	$0,336 \pm 0,822$	$0,768 \pm 0,851$
Sr^{2+}	0,9517	$0,872 \pm 0,155$	$0,003 \pm 0,191$
Gerçek numune	R^2	Eğim	Kesim Noktası (mM)
Ca^{2+}	0,8238	$0,859 \pm 0,371$	$-0,031 \pm 0,382$
Mg^{2+}	0,3533	$-1,358 \pm 2,262$	$1,550 \pm 1,228$

Dias ve çalışma grubu farklı bal türlerinin sınıflandırılması için bir elektronik dil sistemi geliştirmişlerdir (Dias vd. 2008). Sistemde yirmi adet potansiyometrik sensör yer almıştır. Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Sensör dizisi ile Portekiz'in farklı bölgelerinden temin edilen elli iki adet ticari bal örneği üzerinde çalışılmıştır. Çalışmada elde edilen veriler PCA ve LDA çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Balların sınıflandırılmasında *Erica* (Er), *Echium* (Ec) ve *Lavandula* (L) adı verilen polen türlerinin etkili olduğu belirlenmiştir. LDA ve cross-validasyon ile elde edilen sonuçlara göre sınıflandırma % 72 doğrulukla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Çeşitli polen türleri için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği

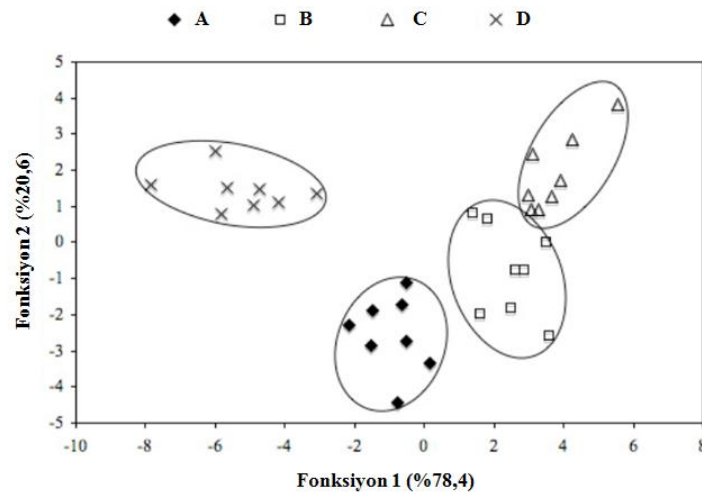
Gutiérrez ve arkadaşları 2008 yılında print-screen yöntemi ile beş adet potansiyometrik sensör ile oluşturulmuş bir elektronik dil geliştirmişlerdir (Gutiérrez vd. 2008). Elektronik dil amonyum, sodyum ve potasyum iyonlarının sentetik numune ve yüzey sularında eş zamanlı tayininde kullanılmıştır. Kullanılan iyon-seçici elektrotlar, tayini yapılacak üç türe ait iyon-seçici elektrotlar ve iki adet genel-kasyon elektrotlardır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Çalışma sırasında ortam pH'sı imidazol tamponu kullanılarak 6,60'da tutulmuştur. Elde edilen sinyaller çok katmanlı bir YSA kullanılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca numuneler amonyum için Nessler reaktifi ve sodyum ve potasyum için de atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak, önerilen sistem ile bulunan sonuçlar diğer analitik yöntemler ile karşılaştırılmıştır.

Sentetik numunelerde her üç iyon da başarılı bir şekilde tayin edilmiş, yüzey sularında ise, amonyum ve potasyum miktarı doğru bir şekilde tespit edilirken, sodyum miktarı matriks kompozisyonuna göre değişiklik göstermiştir (Çizelge 2.21).

Çizelge 2.21 NH_4^+ , K^+ ve Na^+ için bilinen ve bulunan derişimler

Sentetik Numune	Bilinen $[\text{NH}_4^+]$ mM	Bulunan $[\text{NH}_4^+]$ mM	Bilinen $[\text{K}^+]$ mM	Bulunan $[\text{K}^+]$ mM	Bilinen $[\text{Na}^+]$ mM	Bulunan $[\text{Na}^+]$ mM
1	0,31	0,15	4,70	3,70	5,90	4,20
2	5,40	7,90	0,40	0,45	3,40	1,40
3	2,20	2,80	0,86	0,37	0,62	0,26
4	9,00	10,8	6,50	8,10	0,35	0,10
5	3,30	5,80	10,0	9,50	7,90	7,50

Peres tarafından otuz altı adet polimerk membrandan oluşan ve alkolsüz içeceklerin yarı-kantitatif analizinde kullanılabilir bir elektronik dil geliştirilmiştir (Peres vd. 2009). Çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Dört farklı oranda ($> \% 30$: (A), $\% 14- \% 30$: (B), $\% 5- \% 10$: (C) ve $\% 0,1- \% 2$: (D)) meyve suyu içeren alkolsüz içeceğin sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. Elektronik dilden elde edilen sinyaller LDA ile değerlendirilmiştir. Sonuçların cross-validasyon ile değerlendirilmesi ile $\% 93,8$ doğrulukla sınıflandırma gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.18).

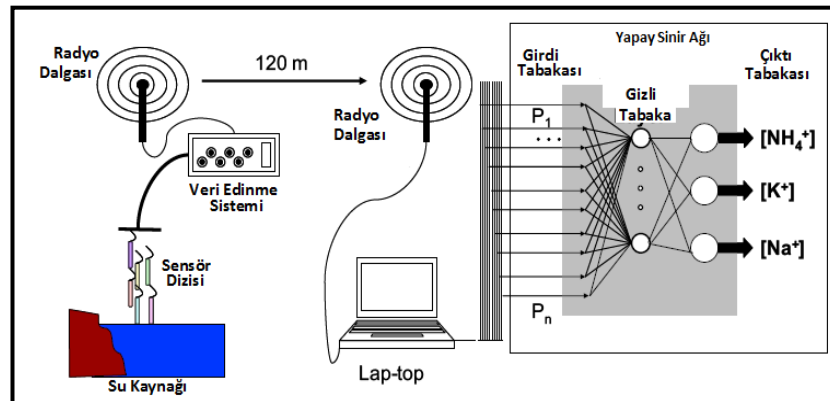


Şekil 2.18 Çeşitli meyve suyu grupları için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği

kalibrasyon çözeltisi kullanılmıştır. Yapay Sinir Ağı'nın eğitimi sırasında sisteme her girdi için sonuç değerleri de verilmiştir. Eğitim tamamlandıktan sonra sinir ağının ön görülen kapasitesini tayin etmek amacı ile birinci çalışma için 12'li, ikinci çalışma içinse 10'lu birer test seti hazırlanmıştır ve elde edilen değerler beklenen değerlere karşı grafiğe geçirilmiştir.

Grafikler için korelasyon katsayıları hesaplandığında birinci çalışmada Na^+ ve NH_4^+ için değerlerin sırası ile 0,91 ve 0,95 olduğu görülmüştür. K^+ içinse korelasyon katsayısı 0,76 olarak bulunmuştur. İkinci çalışma içinse aynı şekilde hesaplanan korelasyon katsayıları Cu^{2+} ve Pb^{2+} için sırası ile 0,983 ve 0,957 olarak bulunmuştur. Zn^{2+} ve Cd^{2+} için ise bu katsayılar sırası ile 0,789 ve 0,801 olarak hesaplanmıştır.

Kalibrasyon işlemi ve ön deneme çözeltilerinden sonra sıra doğal kaynak sularında çalışmaya gelmiştir. Mexico'nun Hidalgo bölgesinde değişik kaynaklarda çalışma yapılmıştır. İyon seçici elektrot dizisi 1. çalışma için Rio Salado nehrine yerleştirilmiş ve 8 saat boyunca her dakika başına bir ölçüm alınmıştır. Elde edilen sinyaller 120 m uzaklıktaki bir kontrol merkezine radyo frekansları kullanılarak gönderilmiştir (Şekil 2.20). Bu sinyaller bir yapay sinir ağı kullanılarak değerlendirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise ölçümler aynı şekilde alınmış ve yine bir yapay sinir ağı ile veriler değerlendirilmiştir.



Şekil 2.20 Na^+ NH_4^+ ve K^+ için kullanılan sensör ağı ve yapay sinir ağı

Değişik kaynaklardaki su örnekleri için çalışmalar yapılmış ve sonuçlar çizelge 2.22 ve çizelge 2.23'te özetlenmiştir:

Çizelge 2.22 Birinci çalışma için elde edilen sonuçlar

Örnek	Na ⁺ [M]	K ⁺ [M]	NH ₄ ⁺ [M]
Well	9,70 x 10 ⁻³	7,10 x 10 ⁻⁴	8,70 x 10 ⁻⁴
Irrigation	1,15 x 10 ⁻²	6,84 x 10 ⁻⁴	8,30 x 10 ⁻⁴
Rio Salado	1,02 x 10 ⁻²	6,10 x 10 ⁻⁴	7,60 x 10 ⁻⁴
Zatopenco	1,05 x 10 ⁻⁷	8,12 x 10 ⁻⁴	9,10 x 10 ⁻⁴

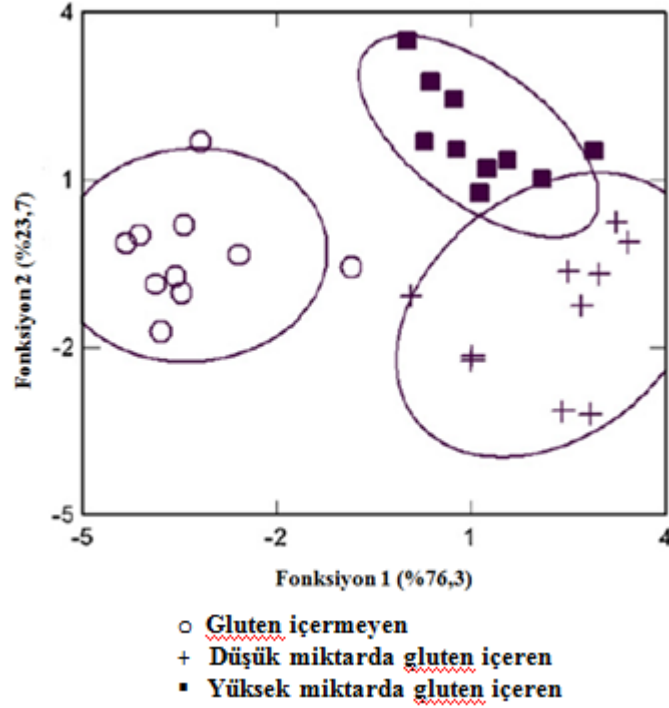
Çizelge 2.23 İkinci çalışma için elde edilen sonuçlar

Örnek	Cd ²⁺ [M]	Cu ²⁺ [M]	Pb ²⁺ [M]	Zn ²⁺ [M]
Well	1,60 x 10 ⁻⁷	6,10 x 10 ⁻⁶	1,60 x 10 ⁻⁷	6,20 x 10 ⁻⁶
Irrigation	1,50 x 10 ⁻⁷	6,30 x 10 ⁻⁶	1,10 x 10 ⁻⁷	7,70 x 10 ⁻⁶
Rio Salado	1,50 x 10 ⁻⁷	5,70 x 10 ⁻⁶	1,20 x 10 ⁻⁷	7,30 x 10 ⁻⁶
Zatopenco	1,40 x 10 ⁻⁷	6,10 x 10 ⁻⁶	1,80 x 10 ⁻⁷	8,70 x 10 ⁻⁶

Çizelgelerden de görüldüğü gibi bulunan değerler beklenen aralıklarda yer almaktadır. Çalışmacılar elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olmasını küçük bir bölgede yakın kaynaklarda çalışma yapmış olmalarına bağlamışlardır.

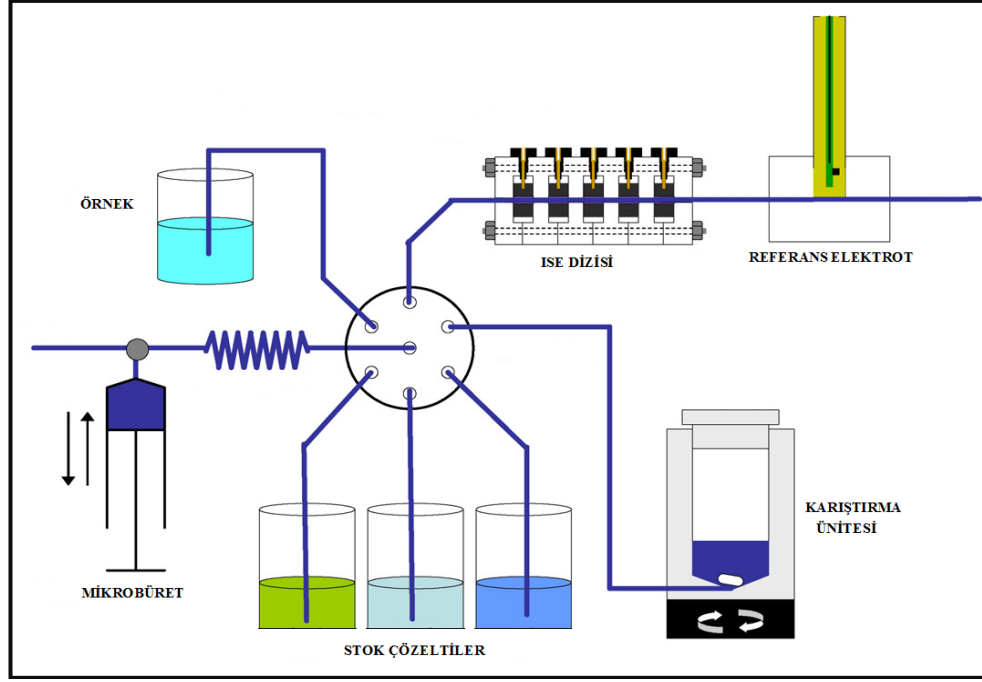
Peres tarafından gluten intoleransının en büyük sebebi gliyadin tayininde kullanılmak üzere, on bir adet polimerik membrandan hazırlanmış potansiyometrik sensörlerden oluşan bir elektronik dil tasarlanmıştır (Peres vd. 2010). Polimerik membranların bileşiminde uzun karbon zincirli ve farklı fonksiyonel grupları olan organik bileşikler bulunmaktadır. Referans elektrot çifttemaslı Ag/AgCl elektrottur. İstatistiki analizler LDA ile gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan elektronik dil gluten içermeyen, düşük miktarda gluten içeren (20 – 50 mg/kg) ve gluten içeren (> 50 mg/kg) gıdaların sınıflandırılmasında yarı-kantitatif olarak kullanılmıştır. Yöntemin duyarlılığı ve spesifikliği sırası ile % 77 ve % 78 olarak bulunmuştur (Şekil 2.21). Çalışmanın ikinci kısmında ise sadece dört polimerik membran ile çalışma tekrarlanmış ve on beş farklı gıda türünde % 83'ün üzerinde bir duyarlılıkla sınıflandırma yapılabilmektedir. Önerilen

sistemin gluten analizi yapan gıda kalite kontrol laboratuvarlarında başarılı bir şekilde kullanılabilceği rapor edilmiştir.



Şekil 2.21 Çeşitli gıdalar için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği

Mimendia Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonları karışımının kantitatif analizi için kullanılan bir dizi potansiyometrik sensörden oluşan bir elektronik dil geliştirmiştir (Mimendia vd. 2010). Yapay dil sistemi için 4 tane iyon seçici elektrot hazırlanmıştır. Bunlar; kadmiyum-, bakır-, kurşun- ve çinko-seçici elektrotlardır. Çalışmacılar çinko iyonu için elde edilen sonuçların anlamlı olmadığını görmüş ve bu iyonu çalışma dışı bırakarak, sadece diğer 3 metal katyonuna ait sonuçlara yer vermişlerdir. Çalışma boyunca pH= 4,50'de tutulmuş (0,05M Asetik asit/Asetat tamponu) ve metal katyonlarının stok çözeltileri nitrat tuzları kullanılarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi her metal için ayrı ayrı çizilmiş ve bunun için de çalışma çözeltilerinin değişik derişimlerdeki iyon seçici elektrot potansiyelleri kullanılmıştır. Alt tayin sınırı, kalibrasyon eğrisindeki iki asimtotun kesiştirilmesiyle elde edilmiştir. Çalışma çözeltilerinin hazırlanması için sıralı enjeksiyon sistemi kullanılmıştır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Sıralı enjeksiyon sistemi

Öncelikle tekli metal katyonlarını içeren çözeltilere elektrotlar daldırılmış ve her bir elektrotun diğer metal katyonuna karşı cevabı ölçülmüştür. Elde edilen veriler çizelge 2.24'te özetlenmiştir. Burada en çok dikkat çeken Cd iyon seçici elektrota ait olan sonuçlar olmuştur. Veriler incelendiğinde Cd sensörün kendi katyonuna kıyasla diğer metal katyonlarına karşı daha seçici olduğu gözlenmiş ve iyon seçici elektrotun çapraz duyarlılığı gösterilmiş olmuştur.

Çizelge 2.24 İSE'lerin elektrot eğimleri

Sensör	Eğim		
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Cd	$7,6 \pm 0,8$	$28,0 \pm 2,0$	$17,0 \pm 8,0$
Cu	$11,0 \pm 3,0$	$27,0 \pm 3,0$	$8,0 \pm 3,0$
Pb	$10,0 \pm 2,0$	$12,0 \pm 1,0$	$19,9 \pm 0,6$

Ardından elektrotlar ikili metal karışımlarını içeren çözeltilere daldırılmış ve elektrot davranışları incelenmiştir. Bu işlem sırasında girişim etkilerinden yararlanarak Nikolsky – Eisenman eşitliğindeki seçicilik katsayıları elde edilmiştir. Seçicilik katsayılarında da bir önceki basamaktaki durum ile karşılaşılmıştır. Bilindiği gibi seçicilik katsayısı ne

kadar düşükse, elde edilen sonuçların doğruluğu o kadar yüksektir. Ancak Cu ve Pb sensör için elde edilen değerler 1'den daha düşükken, Cd için bu değer 1'in üzerinde olduğu gözlenmiştir. (Çizelge 2.25) Cd iyon seçici elektrot kendi primer katyonuna göre Cu^{2+} ve Pb^{2+} katyonlarına karşı daha seçici olduğu için, bu durum Cd^{2+} tayinine ek zorluklar getirmiştir.

Çizelge 2.25 Farklı İSE'ler için seçicilik katsayısı değerleri (log K)

Sensör/Primer İyon	Bozucu İyon	log $K_{x,y\text{pot}}$
Cd^{2+}	Cu^{2+}	$1,4 \pm 0,1$
	Pb^{2+}	$1,2 \pm 0,1$
Cu^{2+}	Cd^{2+}	$-2,9 \pm 0,1$
	Pb^{2+}	$-2,8 \pm 0,1$
Pb^{2+}	Cd^{2+}	$-3,2 \pm 0,2$
	Cu^{2+}	$-2,8 \pm 0,4$

Sonuçların değerlendirilmesi için bir Yapay Sinir Ağı modeli kullanılmıştır. Hazırlanan 31 çözelti test serisi için elde edilen değerler, beklenen değerlere karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikler incelendiğinde değerlerin bir eksen etrafında çok düzenli dağılmadığı gözlenmişse de; elde edilen verilerin anlamlı olduğu grafiklere ait eğim ve kesim noktası değerleri hesaplanınca görülmüştür (Çizelge 2.26). Hesaplama için en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Ve hesapla elde edilen eğim ve kesim noktası değerlerinin ideale uygun olarak sırası ile 1 ve 0'a yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.26 Test setinden elde edilen verilerin YSA ile değerlendirilmesi sonucu oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin R^2 , eğim ve kesim noktası değerleri

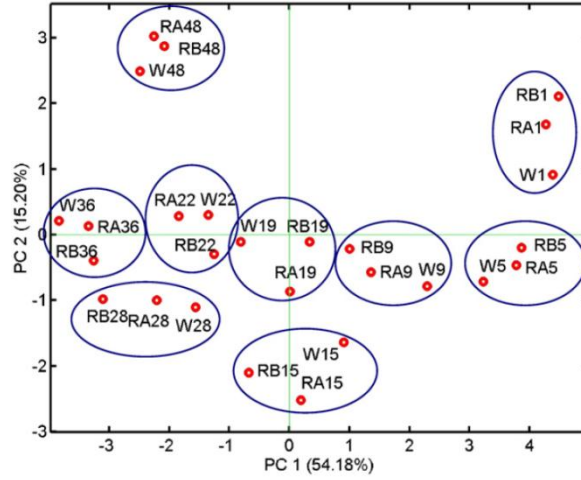
İyon	R^2	Eğim	Kesim Noktası (μM)
Cd^{2+}	0,91	$1,02 \pm 0,18$	$-0,8 \pm 2,5$
Cu^{2+}	0,97	$0,96 \pm 0,14$	$0,005 \pm 0,008$
Pb^{2+}	0,99	$0,97 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,5$

Çalışmacılar numune çözeltilerinde analiz yapmamışlar, ancak bir önceki basamakta elde edilen veriler doğrultusunda geliştirdikleri sensörün güvenilir ve uygulanabilir olduğu yorumunu yapmışlardır.

Huruşkar prebiyotik fermente sütlerin depolanmaları sırasında değişikliklerini izlemek ve ayrıca bu sütlerin sınıflandırılması amacı ile kullanılmak üzere bir potansiyometrik sensör dizisi geliştirmiştir (Huruşkar vd. 2010). Bu amaçla yedi adet spesifik olmayan ve çapraz duyarlılığı olan kimyasal olarak modifiye edilmiş alan etkili transistörlerden oluşan potansiyometrik sensör ve Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Sade, ilek aromalı, elma-armut aromalı ve orman meyvesi aromalı prebiyotik fermente sütler 20 gün boyunca iki farklı sıcaklıkta (4°C ve 25°C) depolanmış ve bu sırada yapay dil sistemi ile izlenmiştir. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemi olarak PCA, YSA ve PLS kullanılmıştır. En yüksek doğru sınıflandırma yüzdesi % 97 ile sade fermente prebiyotik süte aitken, en düşüğü ise % 87 ile elma-armut aromalı fermente prebiyotik süte aittir. YSA ile değerlendirilen verilerden oluşturulan kalibrasyon grafiğinin korelasyon katsayısı 0,998 iken, PLS'de bu değer 0,992 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde yapay dilin fermente prebiyotik sütlerin depolanması sırasında izlenmesi ve sınıflandırılması için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Gil-Sanchez ve çalışma arkadaşları şarabın hava ile teması sonucu bozunmasını incelemek üzere kombine bir sistem tasarlamışlardır. Sistem elektronik dil ve elektronik burundan meydana gelmiştir (Gil-Sanchez vd. 2011). Potansiyometrik elektronik dil ince film seriografik teknik kullanılarak oluşturulmuş ve ticari olarak temin edilmiş bu hibrid elektronik devrelerde iletken olarak Ag, Au, Cu, Ru, AgCl ve C kullanılmıştır. Elektronik burun ise nemli ortamda şaraptan yayılan buharları tespit edecek şekilde tasarlanmıştır. Bu şartları sağlamak amacı ile bir cam elektrot, alüminyum, grafit ve platin teller ve Ag/AgCl referans elektrot olmak üzere elektronik burun için dört adet elektrot kullanılmıştır. şarap numunesi olarak iki farklı kırmızı şarap ve bir beyaz şarap seçilmiştir. Temel bileşen analizi (PCA) kullanılarak günlere bağlı olarak sınıflandırma yapılmıştır. Ayrıca şaraptaki bozunma toplam asitliğin belirlenmesi için basit bir titrasyon işlemi kullanılarak da incelenmiştir. İki kırmızı ve bir beyaz şarap olmak üzere 3 adet İspanyol şarabı bu kombine sistem ile analiz edilmiştir. Kırmızı şaraplar RA ve RB olarak; beyaz şarap ise W olarak etiketlenmiştir. Tüm şarap şişeleri aynı gün açılmıştır ve 1, 5, 9, 15, 19, 22, 28, 36 ve 48. günlerde ölçüm alınmıştır.

Yapay dil ve burundan ayrı ayrı alınan sonuçlar şarap numunelerinin açıldıkları andan itibaren zamanla bozunmaya uğramalarının bu iki sensörün kombine bir elektrot sisteminde birleştirilerek ölçülebileceğini göstermiştir.



Şekil 2.23 Kombine yapay dil – yapay burun sistemi ile elde edilen verilerin PC1-PC2 grafiği

Şekil 2.23 ilk iki temel bileşeni göstermektedir. Aynı günlerde alınan ölçümler sonucunda üç ayrı şarap örneği grafikte birbirine yakın olarak gözlenmiştir. Şarap örneklerindeki asetik asit miktarı kısmen arttıkça (1. günden 36. güne doğru) şarap örneklerinden elde edilen veriler birinci temel bileşen ekseninde sağdan sola doğru kaymıştır. 48. günde ikinci temel bileşende güçlü bir değişiklik meydana gelmiştir. Bu durum, 48. günün sonunda asetik asit miktarındaki keskin bir artışla ilgili olabileceği gibi ayrıca şarabın bozunmasına bağlı diğer bileşenlerin varlığından da kaynaklanabilir. Sistemin, birinci günlerdeki asitlik miktarının neredeyse aynı olmasına rağmen bu günlere ait ayırım da gerçekleştirilebilmiştir. Bu da önerilen sistemin şarabın asitliğini doğrudan etkilemeyen bileşenleri de tayin edebildiğini gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır.

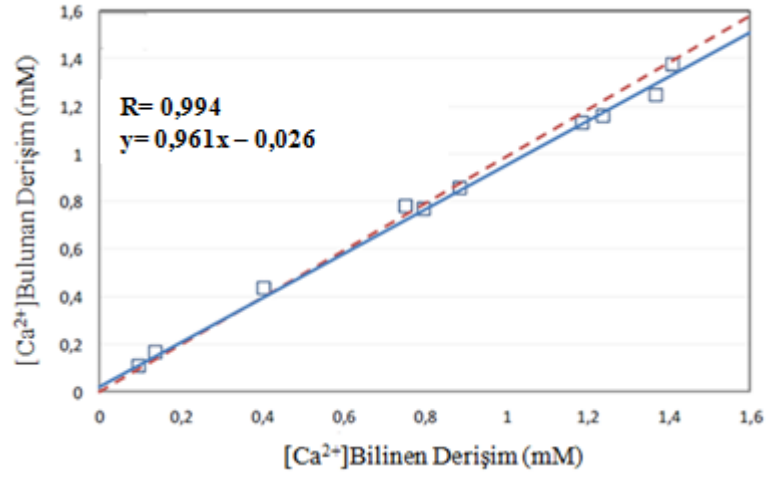
Wilson vd. bitkisel atıklardaki ağır metal biyosorpsiyonunu izlemek amacı ile bir otomatik akış enjeksiyon sistemli elektronik dil kullanmıştır (Wilson vd. 2012). Sabit fazlı bir kolon oluşturmak ve Cu^{2+} iyonlarını tutmak için biyosorbent olarak üzüm

sapları kullanılmıştır. Elektronik dil, iki adet kalsiyum-seçici elektrot, bir adet bakır-seçici elektrot ve iki adet genel katyon elektrottan oluşan beşli bir elektrot sistemi olarak tasarlanmıştır. Hazırlanan İSE'lere ait eğim ve seçicilik katsayısı değerleri çizelge 2.27'de verilmiştir. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemi olarak YSA kullanılmıştır. Cu^{2+} ve katyon değişimi sonucunda serbest kalan Ca^{2+} 'nin gerçek zamanlı izlenmesi için akış enjeksiyon sistemli elektronik dil kullanmıştır. Elektronik dilin akış enjeksiyon sistemi ile otomatik hale getirilmesi, sistemin Cu^{2+} iyon biyosorpsiyon sürecini ve serbest kalan Ca^{2+} iyonlarını, dönüm noktası eğrileri sayesinde doğru bir şekilde izlemesini sağlamıştır.

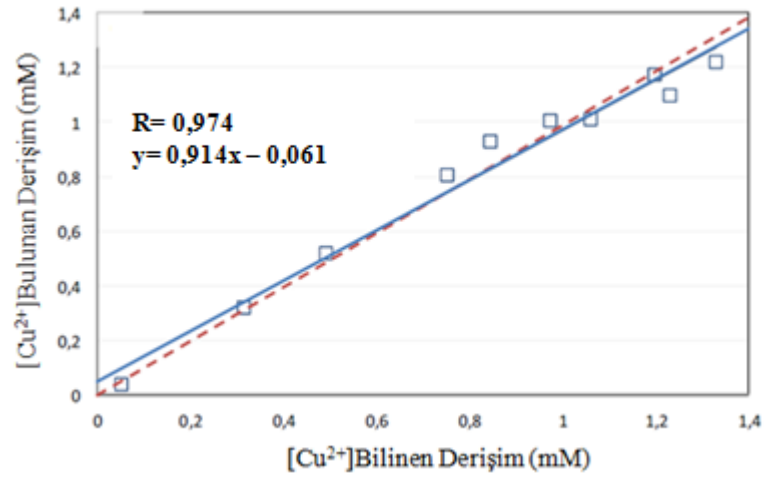
Çizelge 2.27 İSE'lerin eğim ve seçicilik katsayısı değerleri

İSE	Eğim		Seçicilik Katsayısı	
	Ca^{2+}	Cu^{2+}	$\log K_{\text{Ca,Cu}}$	$\log K_{\text{Cu,Ca}}$
Kalsiyum (1)	$29,8 \pm 0,9$	$22,6 \pm 0,8$	$-3,2 \pm 0,2$	-
Kalsiyum (2)	$30,1 \pm 1,1$	$17,8 \pm 0,9$	$-2,5 \pm 0,3$	-
Bakır	$17,6 \pm 1,2$	$30,4 \pm 1,3$	-	$-3,5 \pm 0,2$
Genel (1)	$25,8 \pm 1,2$	$28,0 \pm 1,5$	$2,2 \pm 0,2$	$-2,5 \pm 0,3$
Genel (2)	$29,8 \pm 0,8$	$21,2 \pm 1,6$	$-2,3 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$

Rapor edilen yöntem ile elde edilen sonuçları doğrulamak amacı ile ekstrakt çözeltileri spektroskopik yöntemlerle (ICP-OES) de analiz edilmiştir. ICP-OES ile elde edilen sonuçlar referans kabul edilerek bilinen derişim – bulunan derişim eğrileri oluşturulmuştur (Şekil 2.24 ve Şekil 2.25). Analiz sonuçları değerlendirildiğinde elektronik dil sisteminin kullanılmasının iyon-seçici elektrotların tek tek kullanılmasına üstünlük sağladığı görülmüştür. İyon-seçici elektrotların tek tek kullanılması ile elde edilen sonuçlarda bağıl hata Ca^{2+} ve Cu^{2+} için sırası ile % 86 ve % 74 iken, tasarlanan elektronik dil sistemi ile elde edilen sonuçlarda bağıl hatanın Ca^{2+} ve Cu^{2+} için sırası ile % 4,1 ve % 4,4 olduğu belirtilmiştir. Tasarlanan elektronik dilin kantitatif amaçlı kullanılabileceği rapor edilmiştir.



Şekil 2.24 Ca^{2+} için bilinen – bulunan derişim grafikleri



Şekil 2.25 Cu^{2+} için bilinen – bulunan derişim grafikleri

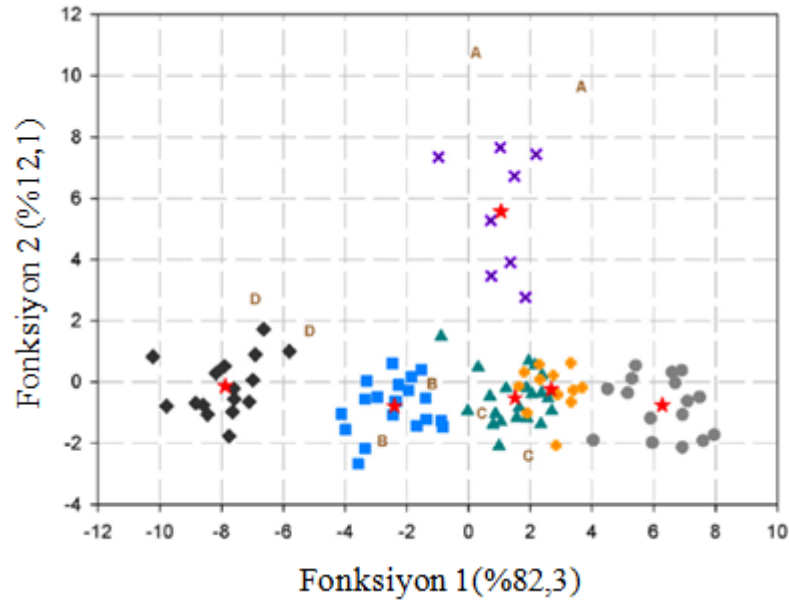
Escrache ve ekibi tasarladıkları elektronik dilin işlem görmemiş, sıvılaştırılmış ve pastörüze balların sınıflandırılmasında etkin bir şekilde kullanılıp kullanılmayacağını araştırmıştır (Escrache vd. 2012). Elektrot dizisinde yedi farklı metalik potansiyometrik sensör kullanılmıştır. Bunlar Au, Cu ve Ag metal elektrotlar ve Ag_2O , $AgCl$, Ag_2CO_3 ve Cu_2O metal katkıli elektrotlar olarak belirlenmiştir. Referans elektrot olarak ticari $Ag/AgCl$ referans elektrot kullanılmıştır. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden PCA ve YSA kullanılmıştır. Çalışmada elektronik dilin balların botanik kökenine bağlı olarak sınıflandırılmasında başarılı bir şekilde kullanılabilecekken, ısıtma işlemi gören

ballar arasında net bir ayrımın sağlanamadığı görülmüştür. Botanik kökene bağlı olarak sınıflandırmada başarı % 93'ün üzerindeyken, Isıl işlem göre ballarda sınıflandırmada başarı oranı % 73 civarında kalmıştır. Aynı örneklere ait fizikokimyasal parametreler ve uçucu bileşenler PLS yöntemi ile analiz edildiğinde de yukarıda bahsedilen durum gözlenmiştir. PLS ile oluşturulan kalibrasyon eğrilerinde en iyi R^2 değerinin 0,958 olduğu belirlenmiştir. Au, Cu ve Ag elektrotların sonuçların elde edilmesi üzerinde belirleyici etkisi olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde metalik potansiyometrik sensörlere dayalı bu basit yöntemin mevcut analitik yöntemlere alternatif olabileceği söylenmiştir (Çizelge 2.28). Ayrıca deney koşullarının optimize edilmesi, yeni elektrotların siteme dahil edilmesi ve bal çeşitlerinin ve miktarının artırılması ile çok daha iyi sonuçlar alınabileceği, ancak buna rağmen mevcut sonuçların bal endüstrisindeki uygulamalarda elektronik dillerin geliştirilebileceği konusunda cesaret verici olduğu rapor edilmiştir.

Çizelge 2.28 Bal gruplarına ait sınıflandırma başarıları (%)

	Başarı/Başarısızlık	Başarı (%)
Botanik Köken		
Citrus	46/2	95,83
Rosemary	46/2	95,83
Polyfloral	48/0	100
Honeydew	46/2	95,83
Isıl İşlem		
Ham	24/24	50,00
Sıvı	34/14	70,83
Pastörize	35/13	72,91

Cetó farklı ticari biraların sınıflandırılması için bir dizi iyon-seçici elektrottan oluşan bir potansiyometrik yapay dil sistemi üzerinde çalışmıştır (Cetó vd. 2013). Yapay dil, katyon-seçici, anyon-seçici ve genel katyon/anyon iyon seçici elektrotlardan oluşan yirmibirli bir sensör dizisidir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Ölçümde bozucu etki yapması için bira numuneleri köpüğünün azalması amacı ile manyetik karıştırıcıda karıştırma gibi her hangi bir öne işlem uygulanmadan yapay dil ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar PCA ve LDA kullanılarak değerlendirilmiştir. LDA yönteminin karmaşık kimlik çözümleyicisi olarak iyi bir alternatif olduğu bulunmuştur (Şekil 2.26).

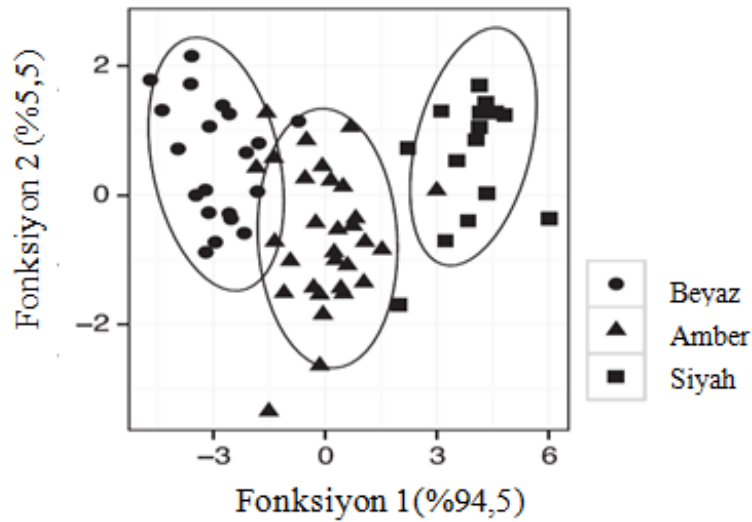


Şekil 2.26 Çeşitli biralar için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği

Dias farklı zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının sınıflandırılması için potansiyometrik yapay dile dayanan yeni bir yaklaşım ortaya koymuştur (Dias vd. 2014). Elektronik dil sistemi, farklı çapraz duyarlıklara sahip membranlardan oluşan iki farklı potansiyometrik sensörden meydana gelmiştir. Bu membranlar dört farklı yağ yapısındaki kimyasalın (oktadesilamin, oleil alkol, metiltrioktil amonyum klorür ve oleik asit) plastikleştirici ve nötral taşıyıcının (PVC) farklı oranlarda kullanılması ile hazırlanmıştır. Her bir sensör için yirmi farklı membran olmak üzere toplamda kırk membran ölçüm sistemine dahil edilmiştir. Elektronik dilden gelen sinyallerin kaydedilmesi ve değerlendirilmesi sırasında simülatif tavlama algortiması ve doğrusal diskriminant analizi birlikte kullanılmıştır. Sınıflandırma İspanya ve Portekiz zeytinyağları arasında yapılmıştır. Çalışma sonucunda ispanya ve portekiz zeytinyağları başarılı bir şekilde sınıflandırılmıştır (duyarlılık % 97). Ayrıca ispanya zeytinyağlarının zeytin çeşitlerine göre ayrımı da sağlanmıştır (duyarlılık % 61 - % 98). Ayrıca ayırma kabiliyeti zeytinyağlarının içerdiği polar bileşenler, dolaylı olarak yağların acılık, burukluk, sertlik gibi organoleptik parametreleri ile de ilişkilidir.

Sousa monofloral balların renklerine (beyaz, amber ve siyah) göre sınıflandırılmasını mümkün hale getiren bir elektronik dil tasarlamıştır (Sousa vd. 2014). Çoklu sensör

sisteminin gövdesini print-screen yöntemi ile oluşturulmuş bir PVC plaka oluşturmuştur. Plaka üzerindeki iletken yüzeylere membran çözeltileri uygulanmıştır. Bu membran çözeltileri, dört farklı yağ yapısındaki kimyasal (oktadesilamin, oleil alkol, metiltrioktil amonyum klorür ve oleik asit), plastikleştirici ve nötral taşıyıcının (PVC) farklı oranlarda kullanılması ile hazırlanmıştır. İki farklı sensör gövdesi hazırlanmış ve her bir sensör için on farklı membran olmak üzere toplamda yirmi farklı membran ölçüm sistemine dahil edilmiştir. Her bir membran sensörün iki yüzeyine de uygulanmış ve böylece membran sayısı kırka çıkarılmıştır. Ölçümler sırasında Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Sınıflandırma, LDA yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan bal örnekleri 3 temel grup altında toplanmıştır. Bunlardan yirmisi beyaz, otuzu amber ve onbeşi siyahtır (Şekil 2.27).



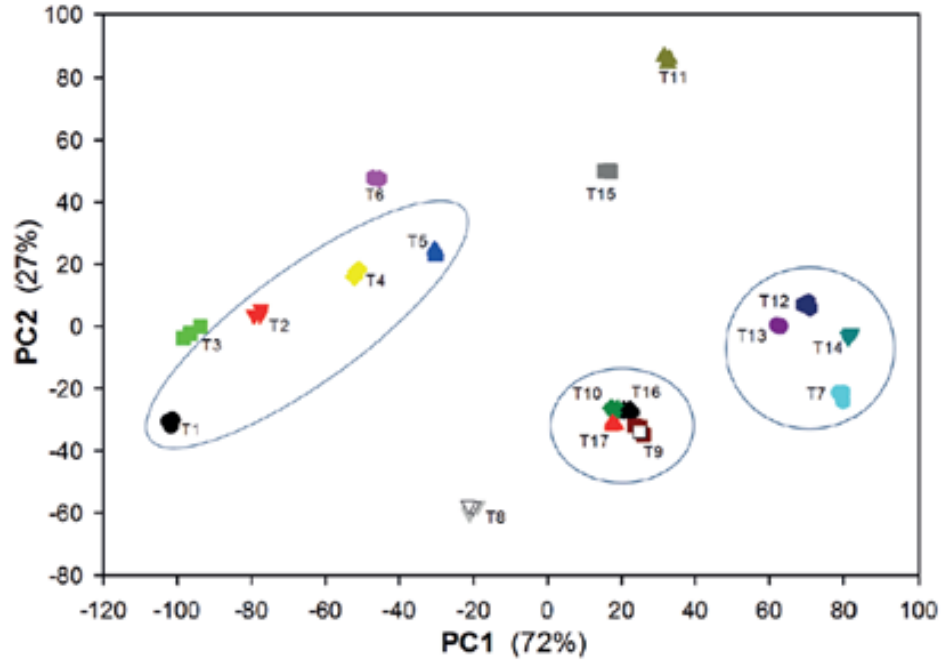
Şekil 2.27 Farklı ballar için Fonksiyon 1'in Fonksiyon 2'ye karşı grafiği

Tasarlanan elektronik dil monofloral balların piyasa ve kalite parametrelerine göre sınıflandırılmasında analitik laboratuvar düzeyinde kullanılabilecek pratik bir yöntem olabileceği belirtilmiştir (Çizelge 2.29).

Çizelge 2.29 Bal türleri için gerçek – ön görülen renkler ve yöntemin duyarlılığı (%)

Gerçek Bal Rengi	Ön görülen Bal Rengi			Duyarlık (%)
	Beyaz	Amber	Siyah	
Beyaz	19	1	0	95
Amber	3	21	1	87
Siyah	0	1	14	93

Cuartero 2015 yılında yaptığı çalışmada farklı bitki yapraklardan üretilen çayların hem demlenmemiş hem de demlenmiş hallerinin sınıflandırılması için bir elektronik dil geliştirmiştir (Cuartero vd. 2015). Elektronik dil, dört adet çapraz duyarlıklı potansiyometrik sistem ile oluşturulmuş ve elde edilen veriler PCA ile değerlendirilmiştir. Kullanılan potansiyometrik sensörler bir katyon-seçici elektrot, bir anyon-seçici elektrot, bir pH elektrot ve bir redoks elektrot olarak belirlenmiştir. Katyon-seçici ve anyon-seçici elektrotlar farklı oranlarda iyon ve plastikleştirici ilave edilerek hazırlanmış polimerik membran elektrotlardır. Hazırlanan elektronik dil ile çay örneklerinde herhangi bir ön işlem gerekmeden, hızlı ve tekrar edilebilir ölçümler alınmıştır. Her örnekte 60 saniyelik ölçümler alınmış ve örnekleri farklılaştırabilecek sonuçlar elde edilmiştir. Elektronik dilde kullanılan sensör sayısını azaltarak başarılı sınıflandırma sonuçlarının alınması, yakın gelecekte de çok sayıda örnek için de benzer yaklaşımın kullanılabilmesi düşüncesini ortaya koymuştur. Az sayıda sensör kullanarak farklı içecek türlerinin de sınıflandırılabilmesi rapor edilmiştir. Onyediyedi farklı bitki çayı ve yirmidokuz farklı demleme çayın sınıflandırılması üzerinde çalışılmıştır. T1 – T17 şeklinde kodlanan farklı çay türleri için temel bileşen eksenlerinin kesiştirilmesi sonucu elde edilen grafik şekil 2.28'deki gibidir. Çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, doğal çayların ayırımının geliştirilen elektronik dil ile yapılabileceği söylenmiştir. Ayrıca meyve aroması katkılı çayların da sınıflandırılabilmesi görülmüştür.



Şekil 2.28 Farklı çaylar için elde edilen verilerin PC1-PC2 grafiği

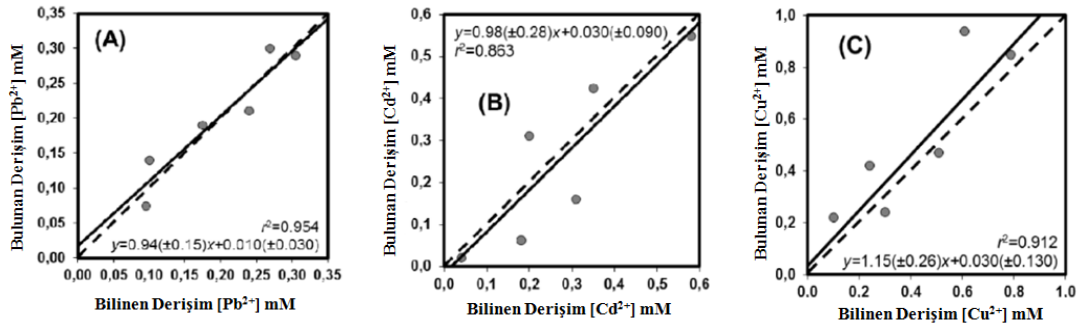
Wilson kurşun, bakır ve kadmiyum iyonlarını içeren çözeltilerde, bu iyonların eş zamanlı tayini için titrant olarak EDTA'nın kullanıldığı bir elektronik dil geliştirmiştir (Wilson vd. 2015). Elektronik dilde kullanılan sensörler, üç farklı bileşimde kurşun-seçici elektrot, bir bakır-seçici elektrot, bir kadmiyum-seçici elektrot ve üç adet genel katyon elektrotlardır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Her bir iyon-seçici elektrot için eğim ve seçicilik katsayısı değerleri belirlenmiştir (Çizelge 2.30).

Çizelge 2.30 İSE'lerin eğim ve seçicilik katsayısı değerleri

İSE	Eğim			logK _{JK}		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
Kurşun (1)	29,8 ± 2,4	12,8 ± 3,4	28,9 ± 3,4	-	-3,6	0,7
Kurşun (2)	30,4 ± 3,3	14,5 ± 2,2	14,1 ± 3,1	-	-2,9	-1,4
Kurşun (3)	29,9 ± 3,7	5,3 ± 3,3	27,7 ± 2,9	-	-1,8	-0,8
Kadmiyum	11,3 ± 3,0	29,2 ± 2,7	18,3 ± 3,9	-2,4	-	-2,1
Bakır	20,7 ± 4,1	7,6 ± 4,1	30,0 ± 2,8	-0,8	-4,3	-
Genel (1)	28,3 ± 3,1	19,6 ± 3,5	21,9 ± 3,2	-	-1,5	-1,1
Genel (2)	21,1 ± 2,8	15,8 ± 4,0	24,8 ± 3,8	-2,1	-2,4	-
Genel (3)	24,8 ± 2,7	27,9 ± 2,8	20,4 ± 2,1	-0,7	-	-0,9

Sistemden elde edilen veriler YSA ile MATLAB’da değerlendirilmiştir. Titrasyon sırasında 0,020 M’lık EDTA çözeltisinden 2mL’lik beş ilave yapılmıştır. Ortam pH’sı imidazol tamponu ilavesi ile 6,00’da sabit tutulmuştur. Her ilaveden sonra beş kez potansiyel okuması yapılmıştır. Alt tayin sınırı her üç analit için de yaklaşık 1 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik ise Pb²⁺ için % 3,0, Cd²⁺ için % 4,1 ve Cu²⁺ için olarak hesaplanmıştır.

Sistemin analitik uygulaması kirletilmiş toprak numuneleri ile yapılmıştır. Uygulama sırasında numuneler atomik absorpsiyon spektroskopisi ile de analiz edilmiş ve bulunan sonuçlar referans değer olarak kabul edilmiştir. Elektronik dil ile bulunan değerler, referans değerlere karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Pb²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺ için bilinen – bulunan grafikleri

Ayrıca elde edilen sonuçlar iki yöntem için *t-testi* kullanılarak da karşılaştırılmıştır. Hesaplanan $t_{deneyse}$ değerleri Pb²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺ için sırası ile 0,04 , 0,21 ve 1,63 olarak bulunmuştur. % 95 güven seviyesi için t_{kritik} değeri 2,57’dir. Bu da önerilen yöntemin bu üç iyonun karışımlarını içeren çözeltilerde eş zamanlı tayin için uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Bu uygulamalarda Pb²⁺ tayini yüksek doğrulukla gerçekleştirilirken, Cd²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarına matriks bileşenleri bozucu etki göstermiştir. Bu etkinin bakır- ve kadmiyum-seçici elektrot sayısını artırarak azaltılabileceği rapor edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar ve donanımı

Çalışmada potansiyel ölçümleri *SENTEK* marka ticari kalsiyum-seçici elektrot, *SENTEK* marka ticari potasyum-seçici elektrot, *SENTEK* marka ticari amonyum-seçici elektrot, *Lawson-EMF16* multiplekser ve *EXPER* marka masaüstü bilgisayar kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde referans elektrot olarak *SENTEK* marka çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır.

Tez çalışması boyunca tüm çözeltiler *Eppendorf* marka mikropipetler kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca çalışmada kullanılan saf su *Mes mpMinipure Basic* saf su cihazından alınmıştır. Tartımlar sırasında *Pioneer* analitik terazi kullanılmıştır. İyon-seçici membranların hazırlanması aşamasında *Sonorex Bandelin* ultrasonik banyo kullanılmıştır. Ölçümler alınırken *Multipoint* marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Tez çalışmasında elde edilen sonuçların başka bir analitik yöntemle karşılaştırılması amacı ile yapılan deneyler sırasında *GBC Avanta* marka atomik absorpsiyon spektrometresi ve *Schimadzu* marka *U-2800* model çift ışın yollu UV-VIS spektrofotometresi kullanılmıştır.

Tez çalışmasında elde edilen verilerin değerlendirilmesi için *FreeMat* veri işleme programı kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

3.1.2.1 Su

Bütün çözeltiler iletkenliği 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olan ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.1.2.2 Diğer kimyasal maddeler

Kalsiyum- , magnezyum- , potasyum- ve amonyum-seçici elektrotlar ile genel katyon elektrotların yapımında; iyon-seçici elektrotlar, UV-VIS spektroskopisi ve AAS ile yapılan çalışmalarda kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında ve bozucu etki yapan türlerin belirlenmesi ile ilgili çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler çizelge 3.1’de temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek verilmiştir.

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

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
Alüminyum nitrat	Merck	Analitik saflıkta
Asetik Asit	Riedel-de Haen	% 100
Bakır nitrat	Fluka	% 98,0-103,0
Baryum nitrat	Riedel-de Haen	% 99,0
Cıva(II) nitrat	Fluka	≥ % 99,0
Çinko nitrat	Fluka	≥ % 99,0
Dioktil sebakat (DOS)	Fluka	≥ % 99,0
Hidroklorik asit	Merck	% 37-38
Kadmiyum nitrat	Fluka	≥ % 99,0
Kalsiyum klorür	Riedel-de Haen	% 99,0 - 103,0
Kalsiyum nitrat	Riedel-de Haen	% 98,0
Kalsiyum klorür	Riedel-de Haen	% 99,0 - 103,0
Krom(III) nitrat	Merck	Analitik Saflıkta
Kurşun nitrat	Merck	≥ % 99,0
Magnezyum nitrat	Merck	≥ % 98,0
Nitrik asit	Sigma-Aldrich	% 70
<i>o</i> -Nitrofenil oktil eter	Fluka	Selectophore
PVC	Fluka	Selectophore
Potasyum klorür	Merck	% 99,5

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

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
Potasyum nitrat	Riedel-de Haen	% 99,9 -% 100,5
Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat	Fluka	Selectophore
Sodyum hidroksit	Merck	≥ % 97,0
Sodyum klorür	Sigma-Aldrich	Analitik saflıkta
Tetrahidrofuran (THF)	Fluka	% 99,5
Tris(hidroksimetilaminometan hidroklorür)	Fluka	Selectophore
<i>İyonoforlar:</i>		
Bis[(benzo-15-crown-5)-4'ylmetil]pimelat	Fluka	Selectophore
N,N,N,N-Tetra[sikloheksil]diglikolikasit diamit	Fluka	Selectophore
Nonaktin	Fluka	Selectophore
Valinomisin	Fluka	Selectophore
4'-Bromo-N-Metilbenzenülfoanilid	Fluka	Selectophore

3.1.2.3 Gerçek numuneler

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile yapılan analizler aşağıdaki su numunelerinde gerçekleştirilmiştir:

Maden Suyu: Piyasadan temin edilmiştir.

Kaplıca Suyu: Ayaş yöresine ait bir kaplıcadan temin edilmiştir.

Nehir Suyu: Sakarya Nehrinden (Sakarya ili, Karasu ilçesi) temin edilmiştir.

3.1.3 Kullanılan çözeltiler ve hazırlanmaları

3.1.3.1 Stok kalsiyum nitrat çözeltisi

Hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile ilgili deneylerde kullanılmak üzere training set çözeltilerinin ve tekli elektrot eğimlerinin belirlenmesinde kullanılan

kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmak amacı ile çizelge 3.1’de verilen kalsiyum nitrattan gerekli miktarda tartım alınarak yaklaşık 250 mL 1,000 M’lık stok çözelti hazırlanmıştır.

3.1.3.2 Stok magnezyum nitrat çözeltisi

Hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile ilgili deneylerde kullanılmak üzere training set çözeltilerinin ve tekli elektrot eğimlerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmak amacı ile çizelge 3.1’de verilen magnezyum nitrattan gerekli miktarda tartım alınarak yaklaşık 250 mL 1,000 M’lık stok çözelti hazırlanmıştır.

3.1.3.3 Stok potasyum nitrat çözeltisi

Hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile ilgili deneylerde kullanılmak üzere, training set çözeltilerinin ve tekli elektrot eğimlerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmak amacı ile çizelge 3.1’de verilen potasyum nitrattan gerekli miktarda tartım alınarak yaklaşık 250 mL 1,000 M’lık stok çözelti hazırlanmıştır.

3.1.3.4 Stok amonyum nitrat çözeltisi

Hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile ilgili deneylerde kullanılmak üzere training set çözeltilerinin ve tekli elektrot eğimlerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmak amacı ile çizelge 3.1’de verilen amonyum nitrattan gerekli miktarda tartım alınarak yaklaşık 250 mL 1,000 M’lık stok çözelti hazırlanmıştır.

3.1.3.5 Asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi

Kalibrasyon çözeltileri, training set çözeltileri, sentetik numuneler ve gerçek numunelerin pH’sını sabit tutmak amacı ile, çizelge 3.1’de verilen asetik asitten analitik

derişimi 1,000 M olacak şekilde alınıp, 5,0 M NaOH ilavesi ile pH'sı yaklaşık 4,00 olan 1,0 L asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi hazırlanmıştır. Benzer şekilde pH'sı 5,50 olan 1,0 L asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi hazırlanmıştır.

3.1.3.6 TRİS/HCl (tris(hidroksimetil)aminometan hidroklorür) tampon çözeltisi

Kalibrasyon çözeltileri, training set çözeltileri, sentetik numuneler ve gerçek numunelerin pH'sını sabit tutmak amacı ile çizelge 3.1'de verilen TRİS'ten analitik derişimi 5×10^{-1} M olacak şekilde alınmıştır. Belli bir miktar saf suda çözülmüş, 1,000 M'lık NaOH ilaveleri ile pH'sı yaklaşık 7,00 olan 500 mL TRİS/HCl tampon çözeltisi hazırlanmıştır.

3.1.3.7 Sodyum hidroksit çözeltisi

Deneylede kullanılan tampon çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında kullanılmak üzere çizelge 3.1'de verilen sodyum hidroksitten gerekli miktarlarda tartılarak, yaklaşık 5×10^{-1} M, 1,0 M ve 5,0 M 100 mL'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır.

3.1.3.8 Diğer katyon çözeltileri

Hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sistemine bazı katyonların bozucu etkisini araştırmak amacı ile alüminyum(III), bakır(II), baryum(II), civa(II), çinko(II), kadmiyum(II), krom(III) ve kurşun(II) katyonlarının çizelge 3.1'de verilen klorür veya nitrat tuzlarından gerekli miktarlarda tartım alınarak 100 mL 0,1000 M'lık stok katyon çözeltileri hazırlanmıştır.

3.1.3.9 Katyonlar ile ilgili kalibrasyon çözeltileri

Hazırlanan iyon-seçici elektrotların Nernstian cevap verip vermediğini görmek amacı ile tekli kalibrasyon eğrilerinin çizilmesinde kullanılmak üzere kalsiyum, magnezyum, potasyum ve amonyum türlerine ait kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon

çözeltileri $1,0 \times 10^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-7}$ M'lık derişim aralığında hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri hazırlanırken, Bölüm 3.1.3.1, 3.1.3.2, 3.1.3.3 ve 3.1.3.4'te hazırlanan stok katyon çözeltilerinden gerekli miktarlarda alınmıştır. Üzerine 5 mL pH=4,00 asetik asit/sodyum asetat tamponu eklenmiş ve hacmi saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Benzer şekilde pH= 7,00 ve pH= 5,50 tamponları ile de kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

3.1.3.10 İyonik şiddet ayarlayıcılı (NaCl) tampon çözelti

İyonik şiddet ayarlayıcının çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına etkisini araştırmak için çizelge 3.1'deki sodyum klorürden belirli miktarda tartım alarak Bölüm 3.1.3.5'teki tampon çözelti (pH= 4,00) 1,000 M NaCl içerecek şekilde hazırlanmıştır.

3.1.3.11 İyonik şiddet ayarlayıcılı (NaNO₃) tampon çözelti

İyonik şiddet ayarlayıcının çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına etkisini araştırmak için çizelge 3.1'deki sodyum nitrattan belirli miktarda tartım alarak Bölüm 3.1.3.5'teki tampon çözelti (pH= 4,00) 1,000 M NaNO₃ çözeltisi içerecek şekilde hazırlanmıştır.

3.1.3.12 AAS kalibrasyon çözeltileri

3.1.3.12.1 Kalsiyum için AAS kalibrasyon çözeltileri

1000 ppm'lik standart kalsiyum çözeltilerinden uygun hacimler alınarak 10, 20, 50, 75 ve 100 ppm'lik 50 mL kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

3.1.3.12.2 Magnezyum için AAS kalibrasyon çözeltileri

1000 ppm'lik standart magnezyum çözeltilerinden uygun hacimler alınarak 2, 5, 15, 30 ve 50 ppm'lik 50 mL kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

3.1.3.12.3 Potasyum için AAS kalibrasyon çözeltileri

1000 ppm'lik standart potasyum çözeltilisinden uygun hacimde alınarak 50 mL 100 ppm'lik ara stok çözelti hazırlanmıştır.

Ara stok çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak 0,5, 2, 5, 7,5 ve 10 ppm'lik 50 mL kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

K için kalibrasyon çözeltileri saf su, 500 ppm $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve 500 ppm NaNO_3 ortamında hazırlanmıştır.

3.1.3.13 UV-VIS spektroskopisinde NH_4^+ tayini için çözeltiler

3.1.3.13.1 Nessler Reaktifi

- *Nessler – A Çözeltisi*: 6,50 g KI 5 mL ultra saf suda çözülmüş ve bu çözelti içerisine 5,65 g $\text{I}_2(\text{k})$ eklenerek $\text{I}_2(\text{k})$ 'ün çözünmesi sağlanmıştır. 100 mL'lik temiz bir balon joje içerisine 7,50 g metalik Hg koyulmuş ve üzerine hazırlanan KI - I_2 karışımı eklenmiştir. Bu işlem sırasında balon joje çeşme suyu altında soğutularak yavaşça çalkalanmıştır. Balon joje içerisindeki çözeltinin rengi amber renginden önce sarı daha sonra yeşile dönüncüye kadar bu işleme devam edilmiştir. Bu işlem sonucunda balon joje içerisindeki cıvanın hepsinin çözülmüş olup olmadığı kontrol edilmiştir. Balonun içerisindeki çözelti bir süzgeç kağıdından süzülerek 50 mL'lik balon jøjeye alınmıştır. Son hacim 50 mL olacak şekilde ultra saf su ile seyreltme işlemi yapılmıştır.

Hazırlanan bu çözelti içerisinde bir miktar serbest iyot bulunması gerektiğinden bir tüpe çözeltilerden yaklaşık 1 mL alınarak doygun nişasta çözeltilisinden 1 – 2 damla damlatılarak mavi renkli kompleks oluşumunun gerçekleşip gerçekleşmediği kontrol edilmiştir.

Hazırlanan Nessler – A çözeltisi üç gün bekletilmiştir. Tekrar iyot kontrolü yapılarak bu çözelti amber renkli balon joje içerisinde muhafaza edilmiştir.

- *Nessler – B Çözeltisi*: Çizelge 3.1’de verilen NaOH’ten gerekli miktarda tartım alınarak 50 mL %10’luk NaOH çözeltisi hazırlanmıştır.

10 mL *Nessler – A* çözeltisi ve 48,5 mL *Nessler – B* çözeltisi karıştırılarak Nessler reaktifi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 1 – 2 gün bekletilmiş ve bu çözeltinin berrak kısmı kullanılmıştır.

3.1.3.13.2 UV-VIS spektroskopisi kalibrasyon çözeltileri

UV-VIS spektroskopisi kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmak üzere çizelge 3.1’de verilen amonyum nitratın gerekli miktarda tartım alınarak yaklaşık 100 mL 400 ppm stok çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak 2, 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 ppm 50 mL’lik bir seri kalibrasyon çözeltisi hazırlanmıştır.

3.1.3.14 Training set çözeltileri

Tez çalışması için gerekli training set çözeltilerinin hazırlanması için beş seviyeli deneysel tasarım kullanılmıştır. Beş seviyeli deneysel tasarımla oluşturulan, birbirinden farklı 25 kalibrasyon çözeltisinin seviye değerleri, 0,0001; 0,0003; 0,0010; 0,0030; 0,0100 M olarak belirlenmiştir. Seviye değerleri çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan seviye değerleri

Seviye değeri	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
-2	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
-1	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
0	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
1	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030
2	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100

Tez çalışmasının ilk aşamalarında deneyler üç adet katyon (Ca^{2+} , K^+ ve NH_4^+) içeren karışımlarda yapıldığından, training set çözeltileri öncelikle bu üç katyonu içeren karışımlar olarak hazırlanmıştır. Bu üç katyon için deneysel tasarım ile hazırlanan birbirinden farklı yirmi beş adet kalibrasyon çözeltilerinde her bir katyonun derişimi çizelge 3.3’de verilmiştir. Bu çözeltileri hazırlamak amacı ile öncelikle Bölüm 3.1.3.1, 3.1.3.2, 3.1.3.3 ve 3.1.3.4’te hazırlanan stok katyon çözeltilerinden gerekli miktarlarda (Çizelge 3.4) alınarak 100 mL’lik stok training set çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 50 mL’lik balon jöjelerde 5 mL stok training set çözeltileri ve 5 mL pH= 7,0 TRİS/HCl (tris(hidroksimetil)aminometan hidroklorür) tamponu koyularak son hacim 50 mL’ye saf su ile tamamlanmıştır.

Çizelge 3.3 1,000 M’lık stok çözeltiler kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için seviye ve derişim değerleri

Çözelti No	Seviye değerleri			Çözelti derişimleri (M)		
	Ca^{2+}	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	K^+	NH_4^+
1	0	0	0	0,0100	0,0100	0,0100
2	0	-2	-2	0,0100	0,0010	0,0010
3	-2	-2	2	0,0010	0,0010	0,1000
4	-2	2	-1	0,0010	0,1000	0,0030
5	2	-1	2	0,1000	0,0030	0,1000
6	-1	2	0	0,0030	0,1000	0,0100
7	2	0	-1	0,1000	0,0100	0,0030
8	0	-1	-1	0,0100	0,0030	0,0030
9	-1	-1	1	0,0030	0,0030	0,0300
10	-1	1	2	0,0030	0,0300	0,1000
11	1	2	1	0,0300	0,1000	0,0300
12	2	1	0	0,1000	0,0300	0,0100
13	1	0	2	0,0300	0,0100	0,1000
14	0	2	2	0,0100	0,1000	0,1000
15	2	2	-2	0,1000	0,1000	0,0010
16	2	-2	1	0,1000	0,0010	0,0300
17	-2	1	-2	0,0010	0,0300	0,0010
18	1	-2	0	0,0300	0,0010	0,0100
19	-2	0	1	0,0010	0,0100	0,0300
20	0	1	1	0,0100	0,0300	0,0300
21	1	1	-1	0,0300	0,0300	0,0030
22	1	-1	-2	0,0300	0,0030	0,0010
23	-1	-2	-1	0,0030	0,0010	0,0030
24	-2	-1	0	0,0010	0,0030	0,0100
25	-1	0	0	0,0030	0,0100	0,0100

Çizelge 3.4 1,000 M'lık stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için alınması gereken çözelti hacimleri

Çözelti No	Seviye değerleri			1 M Stok çözeltilerden alınacak hacimler (mL)		
	Ca ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
1	0	0	0	1,0	1,0	1,0
2	0	-2	-2	1,0	0,1	0,1
3	-2	-2	2	0,1	0,1	10
4	-2	2	-1	0,1	10	0,3
5	2	-1	2	10	0,3	10
6	-1	2	0	0,3	10	1,0
7	2	0	-1	10	1,0	0,3
8	0	-1	-1	1,0	0,3	0,3
9	-1	-1	1	0,3	0,3	3,0
10	-1	1	2	0,3	3,0	10
11	1	2	1	3,0	10	3,0
12	2	1	0	10	3,0	1,0
13	1	0	2	3,0	1,0	10
14	0	2	2	1,0	10	10
15	2	2	-2	10	10	0,1
16	2	-2	1	10	0,1	3,0
17	-2	1	-2	0,1	3,0	0,1
18	1	-2	0	3,0	0,1	1,0
19	-2	0	1	0,1	1,0	3,0
20	0	1	1	1,0	3,0	3,0
21	1	1	-1	3,0	3,0	0,3
22	1	-1	-2	3,0	0,3	0,1
23	-1	-2	-1	0,3	0,1	0,3
24	-2	-1	0	0,1	0,3	1,0
25	-1	0	0	0,3	1,0	1,0

Tez çalışmasının ilerleyen aşamalarında Ca²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ iyonlarına ek olarak Mg²⁺ iyonu da çalışmaya dahil edilmiştir. Bu nedenle training set çözeltileri bu dört katyonu içerecek karışımlar olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu dört katyon için deneysel tasarım ile hazırlanan birbirinden farklı yirmi beş adet kalibrasyon çözeltisinde her bir katyonun derişimi çizelge 3.5'de verilmiştir. Bu çözeltileri hazırlamak amacı ile öncelikle Bölüm 3.1.3.1, 3.1.3.2, 3.1.3.3 ve 3.1.3.4'te hazırlanan stok katyon çözeltilerinden gerekli miktarlarda (Çizelge 3.6) alınarak 100 mL'lik stok training set çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 50 mL'lik balon jodelerde 5 mL stok training set çözeltisi ve 5 mL yapılacak

çalışmaya uygun tampon çözelti koyularak son hacim 50 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

Çizelge 3.5 1,000 M'lık stok çözeltiler kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için seviye ve derişim değerleri

Çözelti No	Seviye değerleri				Çözelti derişimleri (mol/L)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
1	0	0	0	0	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
2	0	-2	-2	2	0,0100	0,0010	0,0010	0,1000
3	-2	-2	2	-1	0,0010	0,0010	0,1000	0,0030
4	-2	2	-1	2	0,0010	0,1000	0,0030	0,1000
5	2	-1	2	0	0,1000	0,0030	0,1000	0,0100
6	-1	2	0	-1	0,0030	0,1000	0,0100	0,0030
7	2	0	-1	-1	0,1000	0,0100	0,0030	0,0030
8	0	-1	-1	1	0,0100	0,0030	0,0030	0,0300
9	-1	-1	1	2	0,0030	0,0030	0,0300	0,1000
10	-1	1	2	1	0,0030	0,0300	0,1000	0,0300
11	1	2	1	0	0,0300	0,1000	0,0300	0,0100
12	2	1	0	2	0,1000	0,0300	0,0100	0,1000
13	1	0	2	2	0,0300	0,0100	0,1000	0,1000
14	0	2	2	-2	0,0100	0,1000	0,1000	0,0010
15	2	2	-2	1	0,1000	0,1000	0,0010	0,0300
16	2	-2	1	-2	0,1000	0,0010	0,0300	0,0010
17	-2	1	-2	0	0,0010	0,0300	0,0010	0,0100
18	1	-2	0	1	0,0300	0,0010	0,0100	0,0300
19	-2	0	1	1	0,0010	0,0100	0,0300	0,0300
20	0	1	1	-1	0,0100	0,0300	0,0300	0,0030
21	1	1	-1	-2	0,0300	0,0300	0,0030	0,0010
22	1	-1	-2	-1	0,0300	0,0030	0,0010	0,0030
23	-1	-2	-1	0	0,0030	0,0010	0,0030	0,0100
24	-2	-1	0	0	0,0010	0,0030	0,0100	0,0100
25	-1	0	0	-2	0,0030	0,0100	0,0100	0,0010

Çizelge 3.6 1,000 M'lık stok katyon çözeltileri kullanılarak hazırlanan stok training set çözeltileri için alınması gereken çözelti hacimleri

Çözelti No	Seviye değerleri				1 M Stok çözeltilerden alınacak hacimler (mL)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
1	0	0	0	0	1,0	1,0	1,0	1,0
2	0	-2	-2	2	1,0	0,1	0,1	10
3	-2	-2	2	-1	0,1	0,1	10	0,3
4	-2	2	-1	2	0,1	10	0,3	10
5	2	-1	2	0	10	0,3	10	1,0
6	-1	2	0	-1	0,3	10	1,0	0,3
7	2	0	-1	-1	10	1,0	0,3	0,3
8	0	-1	-1	1	1,0	0,3	0,3	3,0
9	-1	-1	1	2	0,3	0,3	3,0	10
10	-1	1	2	1	0,3	3,0	10	3,0
11	1	2	1	0	3,0	10	3,0	1,0
12	2	1	0	2	10	3,0	1,0	10
13	1	0	2	2	3,0	1,0	10	10
14	0	2	2	-2	1,0	10	10	0,1
15	2	2	-2	1	10	10	0,1	3,0
16	2	-2	1	-2	10	0,1	3,0	0,1
17	-2	1	-2	0	0,1	3,0	0,1	1,0
18	1	-2	0	1	3,0	0,1	1,0	3,0
19	-2	0	1	1	0,1	1,0	3,0	3,0
20	0	1	1	-1	1,0	3,0	3,0	0,3
21	1	1	-1	-2	3,0	3,0	0,3	0,1
22	1	-1	-2	-1	3,0	0,3	0,1	0,3
23	-1	-2	-1	0	0,3	0,1	0,3	1,0
24	-2	-1	0	0	0,1	0,3	1,0	1,0
25	-1	0	0	-2	0,3	1,0	1,0	0,1

Çizelge 3.7 Deneylerde kullanılan training set çözeltilerindeki katyon derişimleri

Çözelti No	Seviye Değerleri				Çözelti Derişimleri (mol/L)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
1	0	0	0	0	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
2	0	-2	-2	2	0,0010	0,0001	0,0001	0,0100
3	-2	-2	2	-1	0,0001	0,0001	0,0100	0,0003
4	-2	2	-1	2	0,0001	0,0100	0,0003	0,0100
5	2	-1	2	0	0,0100	0,0003	0,0100	0,0010
6	-1	2	0	-1	0,0003	0,0100	0,0010	0,0003
7	2	0	-1	-1	0,0100	0,0010	0,0003	0,0003
8	0	-1	-1	1	0,0010	0,0003	0,0003	0,0030
9	-1	-1	1	2	0,0003	0,0003	0,0030	0,0100
10	-1	1	2	1	0,0003	0,0030	0,0100	0,0030
11	1	2	1	0	0,0030	0,0100	0,0030	0,0010
12	2	1	0	2	0,0100	0,0030	0,0010	0,0100
13	1	0	2	2	0,0030	0,0010	0,0100	0,0100
14	0	2	2	-2	0,0010	0,0100	0,0100	0,0001
15	2	2	-2	1	0,0100	0,0100	0,0001	0,0030
16	2	-2	1	-2	0,0100	0,0001	0,0030	0,0001
17	-2	1	-2	0	0,0001	0,0030	0,0001	0,0010
18	1	-2	0	1	0,0030	0,0001	0,0010	0,0030
19	-2	0	1	1	0,0001	0,0010	0,0030	0,0030
20	0	1	1	-1	0,0010	0,0030	0,0030	0,0003
21	1	1	-1	-2	0,0030	0,0030	0,0003	0,0001
22	1	-1	-2	-1	0,0030	0,0003	0,0001	0,0003
23	-1	-2	-1	0	0,0003	0,0001	0,0003	0,0010
24	-2	-1	0	0	0,0001	0,0003	0,0010	0,0010
25	-1	0	0	-2	0,0003	0,0010	0,0010	0,0001

3.1.3.14 Sentetik numuneler

Training set çözeltileri kullanılarak yapılan kalibrasyonlardan sonra elde edilen sonuçların güvenilirliğini test etmek amacı ile derişimi yaklaşık olarak bilinen ve her bir katyonu $2,0 \times 10^{-3}$ M ve $5,0 \times 10^{-3}$ M içerecek şekilde olan iki farklı sentetik numune serisi hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle Bölüm 3.1.3.1, 3.1.3.2, 3.1.3.3 ve 3.1.3.4'te hazırlanan stok katyon çözeltilerinden gerekli miktarlarda alınarak $2,0 \times 10^{-2}$ M ve $5,0 \times 10^{-2}$ M 100 mL'lik stok sentetik numune çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 50 mL'lik balon jodelerde 5 mL stok sentetik numune çözeltisi ve 5 mL pH= 4,0 asetik asit/sodyum asetat tamponu koyularak son hacim 50 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

3.1.3.15 Gerçek numunelerin analize hazırlanması

Maden suyu: Aynı marka ve seriden olmasına dikkat edilerek alınan maden suları bir kap içerisinde birleştirilerek manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcıda karbondioksit çıkışı sona erene kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Soğutulan çözelti tez çalışması süresince ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir. Analiz öncesinde 5 mL pH= 4,0 asetik asit/sodyum asetat tamponu ve 45 mL maden suyu alınarak numune hazırlanmıştır.

Kaplıca suyu: Ankara'nın Ayaş yöresine ait bir kaplıcadan alınan su örneği analiz öncesinde siyah bant süzgeç kağıdından süzölmüştür. 5 mL pH= 4,0 asetik asit/sodyum asetat tamponu ve 45 mL kaplıca suyu alınarak numune hazırlanmıştır.

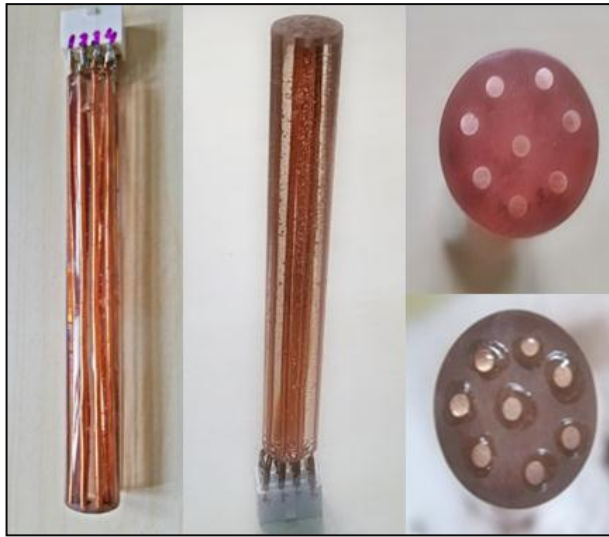
Nehir Suyu: Sakarya nehrinden alınan su örneği analiz öncesinde siyah bant süzgeç kağıdından süzöldü. 5 mL pH= 4,0 asetik asit/sodyum asetat tamponu ve 45 mL nehir suyu alınarak numune hazırlanmıştır.

Tüm numuneler için elde edilen sonuçlar gerekli hacim düzeltmeleri yapıldıktan sonra verilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çoklu iyon-seçici elektrot gövdesinin hazırlanması

Çoklu iyon-seçici elektrot gövdesinin hazırlanması için sekiz adet 20 cm boyunda ve 1,5 mm çapında bakır tel, bakır tellerin birbirine temasını engelleyecek uygun bir tasarımda hazırlanan bir kalıba yerleştirilmiştir. Bir kaptaki yaklaşık 30 mL poliestere yaklaşık 0,5 mL plastikleştirici ve 0,1 mL katalizör eklenmiş ve cam baget ile hızla karıştırılmıştır. Karışım bakır telleri kaplamak üzere hazırlanan kalıba dökülmüştür. Polimer malzemenin katılaşması için bir gün beklenmiştir. Kalıptan çıkarılan elektrot gövdesinin uç kısmı zımparalanarak pürüzsüz hale getirilmiştir. Diğer ucuna ise elektrik bağlantısını sağlamak üzere bir soket lehimlenmiştir.



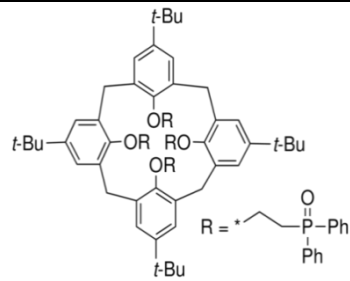
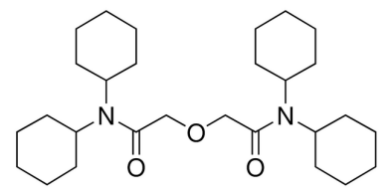
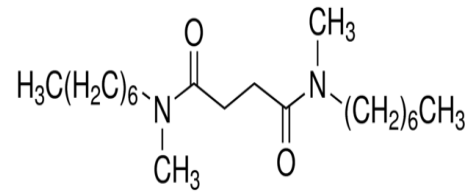
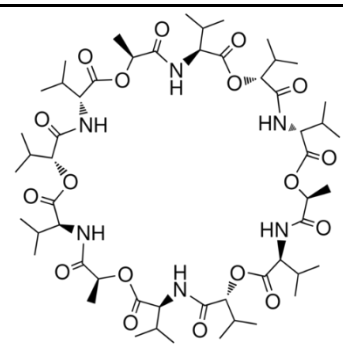
Şekil 3.1 Sekizli iyon-seçici elektrot gövdesi

3.2.2 İyon-seçici membranların hazırlanması

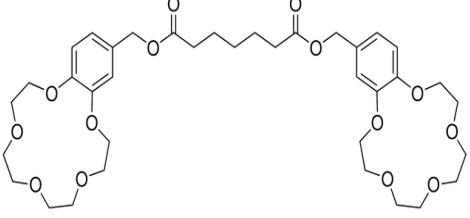
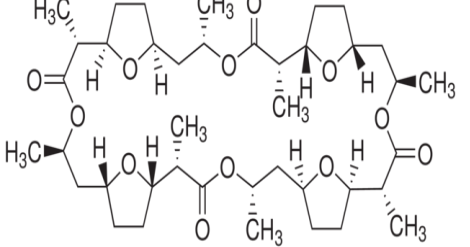
Kalsiyum-, magnezyum-, potasyum- ve amonyum-seçici elektrotların yapımında iyonofor olarak ticari olarak temin edilen ve çizelge 3.1’de verilen iyonoforlar kullanılmıştır. Bu iyonoforlara ait optimum membran bileşimleri literatürden yararlanılarak bulunmuştur. Hazırlanan iyon-seçici membranlar için kullanılan

iyonoforların açık formülleri ve optimum membran bileşimleri sırası ile çizelge 3.8 ve çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.8 Tez çalışmasında kullanılan iyonoforlar ve açık formülleri

İSE	İyonofor	Açık Formül
Kalsiyum (1)	Tert-butil-kaliks[4]arentetrakis [2-(difenilfosforil) etileter]	
Kalsiyum (2)	<i>N,N,N,N</i> -Tetra[sikloheksil] diglikolik asit diamin	
Magnezyum (1) / (2)	<i>N,N'</i> -Diheptil- <i>N,N'</i> -dimetil- 1,4-bütandiamid	
Potasyum (1)	Valinomisin	

Çizelge 3.8 Tez çalışmasında kullanılan iyonoforlar ve açık formülleri (devam)

İSE	İyonofor	Açık Formül
Potasyum (2)	Bis[(benzo-15-crown-5)-4'-metil] pimelat	
Amonyum (1) / (2)	Nonaktin	

Çizelge 3.9 Kullanılan iyon-seçici elektrotların optimum membran bileşimleri

İSE	Nötral Taşıyıcı	Plastikleştirici	İyonofor	İletkenlik Arttırıcı	Çözücü	Literatür
Ca(1)	PVC (50 mg)	2-Nitrofenil oktileter (100 mg)	Tert-butil-kaliks[4]arentetrakis [2-(difenilfosforil)etileter] (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,30 mg)	THF (2 mL)	McKittrick vd. 1996
Ca(2)	PVC (34 mg)	2-Nitrofenil oktileter (65 mg)	N,N,N',N'-Tetra[sikloheksil] diglikolik asit diamin (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,36 mg)	THF (2 mL)	Śliwakowska vd. 2006
Mg(1)	PVC (35 mg)	2-Nitrofenil oktileter (65 mg)	N,N'-Diheptil-N,N'-dimetil-1,4-bütandiamid (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,10 mg)	THF (2 mL)	Lanter vd. 1980
Mg(2)	PVC (35 mg)	Dioktil sebakat (65 mg)	N,N'-Diheptil-N,N'-dimetil-1,4-bütandiamid (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,10 mg)	THF (2 mL)	Lanter vd. 1980
K(1)	PVC (31 mg)	Dioktil sebakat (67 mg)	Valinomisin (1,1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,64 mg)	THF (2 mL)	Osswald vd. 1979
K(2)	PVC (50 mg)	2-Nitrofenil oktileter (100 mg)	Bis[(benzo-15-crown-5)-4'-metil] pimelat (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,30 mg)	THF (2 mL)	Tamura vd. 1983
NH ₄ (1)	PVC (65 mg)	2-Nitrofenil oktileter (60 mg)	Nonaktin (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,10 mg)	THF (2 mL)	Fracicelli vd. 1981
NH ₄ (1)	PVC (70 mg)	Dioktil sebakat (70 mg)	Nonaktin (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,10 mg)	THF (2 mL)	Fracicelli vd. 1981

3.2.3 Genel katyon elektrotlar için membranların hazırlanması

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile yapılan çalışmalara (Gutiérrez vd. 2008) benzer bir yol izlemek amacı ile genel katyon elektrot olarak kullanılmak üzere üç adet membran hazırlanmıştır. Bu membranlarda iyonofor olarak uzun zincirli yağ asitleri kullanılmıştır. Hazırlanan homojen membran karışımlarında farklı yağ asitleri, aynı plastikleştirici ve iletkenlik artırıcı ile birlikte yaklaşık olarak aynı oranda kullanılmıştır. Kullanılan yağ asitleri, plastikleştirici ve iletkenlik artırıcı ve bunlara ait oranlar çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10 Kullanılan genel katyon elektrotların membran bileşimleri

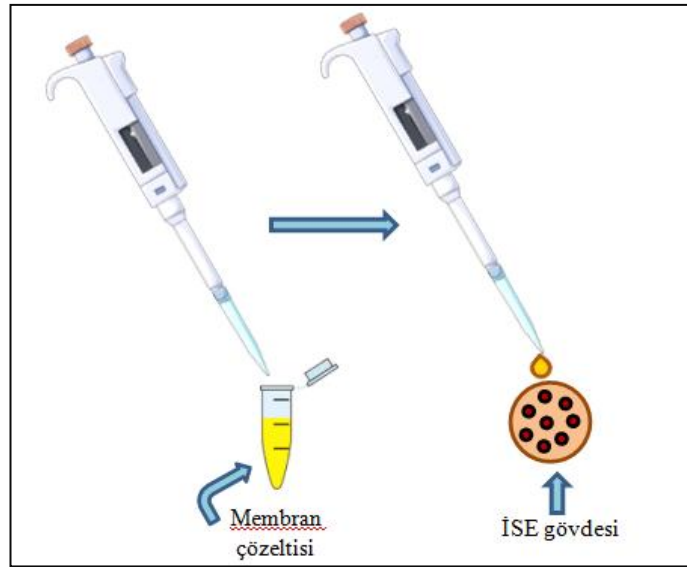
İSE	Nötral Taşıyıcı	Plastikleştirici	İyonofor	İletkenlik Artırıcı	Çözücü
Genel Katyon (1)	PVC (35 mg)	2-Nitrofenil oktileter (65 mg)	Oleik Asit (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,1 mg)	THF (2 mL)
Genel Katyon (2)	PVC (35 mg)	2-Nitrofenil oktileter (65 mg)	Palmitik Asit (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,1 mg)	THF (2 mL)
Genel Katyon (3)	PVC (35 mg)	2-Nitrofenil oktileter (65 mg)	Stearik Asit (1 mg)	Potasyumtetrakis (4-bifenil) borat (0,1 mg)	THF (2 mL)

3.2.4 Çoklu iyon-seçici elektrottaki bakır yüzeylerin bakır-oleat ile kaplanması

Tez çalışmasında hazırlanan polimer gövdeye hapsedilmiş sekizli bakır tellerden oluşan elektrotların yüzeyleri elektrodun performansını arttırmak düşüncesi ile bakır oleat ile kaplanmıştır. Bu amaçla 1×10^{-1} M'lık sodyum oleat çözeltisi hazırlanmıştır. Tez çalışmasında tasarlanan elektrot anot, platin tel ise katot olacak şekilde bağlanarak sodyum oleat çözeltisine daldırılmış ve yaklaşık olarak 15 V potansiyel uygulanarak bakır yüzeylerin bakıroleat ile kaplanması sağlanmıştır. Bu işlem sırasında metalik bakır Cu^{+2} 'ye yükseltgenirken; H^+ ise, $\text{H}_{2(g)}$ 'a indirgenmiş ve reaksiyonun tamamlandığı platin yüzeyden gaz çıkışının son bulması ile anlaşılmıştır.

3.2.5 Çoklu iyon-seçici elektrodun hazırlanması

Bölüm 3.2.1'e göre hazırlanan ve Bölüm 3.2.4'teki şekilde bakır-oleat kaplanan iki adet çoklu iyon-seçici elektrot gövdesinden birine Bölüm 3.2.2'de; diğerine ise, Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı şekilde hazırlanan homojen membran çözeltilerinden her bir bakır yüzeye farklı bir karışım olacak şekilde öncelikle 10 µL damlatılmıştır. Yaklaşık yarım saat THF'nin buharlaşması beklenmiştir. Bu işlem aynı yüzeye aynı homojen membran karışımından olmak üzere iki kez daha tekrarlanmıştır. Sonuç olarak birbirinden farklı homojen membran çözeltilerinin 30 µL'si birbirinden farklı yüzeylere tutturulmuş olmuştur. Hazırlanan bu çoklu iyon-seçici elektrotlar Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ iyonlarının bir arada tayininde kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Çoklu iyon-seçici elektrodun hazırlanması

3.2.6 Elektrotların kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi, eğimlerinin ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi

Kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi, eğimlerin ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi amacı ile hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrotlar, ticari iyon-seçici elektrotlar ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak bir elektrokimyasal hücre oluşturulmuştur.



Şekil 3.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi

Bölüm 3.2.5'te belirtildiği şekilde hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrotlar ve ticari iyon-seçici elektrotlar kullanılarak kalibrasyon eğrisini çizmek ve eğimini belirlemek için Bölüm 3.1.3.9'da hazırlanışı anlatılan $1,0 \times 10^{-1}$ M - $1,0 \times 10^{-7}$ M aralığındaki değişik katyon çözeltileri kullanılmıştır. Düşük derişimden başlamak kaydıyla oluşturulan elektrokimyasal hücre yardımıyla her bir çözeltinin potansiyeli ölçülmüştür. Kaydedilen potansiyel değerleri, her bir katyonun derişiminin logaritmasına ($\log C_M$) karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu eğrilerin doğrusal kısmı doğrusal çalışma aralığı; bu doğrusal kısmın eğimi de elektrodun eğimi (mV/pM) olarak belirlenmiştir.

3.2.7 Elektrotların cevabına ortamın iyonik şiddetinin etkisinin belirlenmesi

Tekli iyon-seçici elektrotların cevaplarının ortamın iyonik şiddetine bağlı olarak göstereceği değişiklik incelenmiştir. Bu amaçla sırası ile Bölüm 3.1.3.5, 3.1.3.10 ve 3.1.3.11'de hazırlanan tampon çözeltileri içeren üç seri kalibrasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri $1,0 \times 10^{-1}$ M - $1,0 \times 10^{-7}$ M derişim aralığında

hazırlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin hücre potansiyelleri okunmuş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

3.2.8 Elektrotların cevabına şartlandırma çözeltilerinin etkisinin belirlenmesi

Tez çalışmasında hazırlanan iyon seçici elektrotların performansının şartlandırma ile ne ölçüde değiştiğini belirlemek amacı ile elektrotlar farklı şartlandırma çözeltilerinde şartlandırılmıştır. Bu çözeltiler saf su, asetik asit/sodyum asetat tamponu, $1,0 \times 10^{-3}$ M katyon karışımı (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+) ve tampon içeren çözelti, $1,0 \times 10^{-2}$ M katyon karışımı (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+) ve tampon içeren çözelti olarak belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan bir çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile de şartlandırma olmadan analiz gerçekleştirilmiştir. Çalışma sırasında hazırlanan iyon seçici elektrotlar bir gün önceden şartlandırma çözeltilerine daldırılmış, daha sonra iyon seçici elektrot ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot kalibrasyon çözeltilerine daldırılarak potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen hücre potansiyelleri ve derişim değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

3.2.9 Elektrotların cevabına membran kalınlığının etkisinin belirlenmesi

Tez çalışmasında çoklu iyon seçici elektrot gövdesinin ucundaki bakır yüzeylere damlatılan membranların kalınlığının elektrot cevabına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Bölüm 3.2.5'te anlatılan işlem sırası ile 10, 20, 30, 40 ve 50 μL 'lik membran çözeltileri ile tekrarlanmıştır. Hazırlanan farklı membran kalınlıklarındaki iyon seçici elektrotlar seçici oldukları türe ait katyon çözeltilerine çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ile birlikte daldırılarak hücre potansiyelleri ölçülmüştür. Elde edilen hücre potansiyelleri ve derişim değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

3.2.10 Elektrotların cevap süresinin belirlenmesi

Elektrotların cevap sürelerini belirlemek amacı ile sabit hızla karıştırılan ve her bir katyonun $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık derişimde olduğu karışımı içeren sentetik numune çözeltilerine

her bir elektrot ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot daldırılmıştır. Sentetik numune çözeltilerine her bir elektrodun duyarlı olduğu türe ait 1,000 M'lık katyon çözeltisinden 300 µL eklenmiştir. Katyon çözeltisi eklendikten sonra elektrot potansiyelinde bir artış gözlenmiştir. Potansiyeldeki artışın durduğu ve elektrot potansiyelinin kararlı hale geldiği ana kadar geçen süre kaydedilmiş ve bu süre elektrodun cevap süresi olarak belirlenmiştir.

3.2.11 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi

Tez çalışmasında kullanılan elektrotların diğer analit iyonlarına karşı seçicilik katsayıları, farklı çözelti yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Kalsiyum, magnezyum, potasyum ve amonyum için Bölüm 3.1.9'da hazırlanışı anlatılan kalibrasyon çözeltileri kullanılmıştır. Derişim değeri 1×10^{-3} M olan çözelti seçilerek, her bir elektrodun potansiyeli ölçülmüştür. Elektrodun kendi çözeltisinde okunan potansiyel değeri E_1 , farklı iyonla karşı okunan potansiyel değeri E_2 olarak belirlenmiştir. Eşitlik 3.1'e dayalı olarak hesaplamalar yapılmıştır. Her bir deney en az 3 kez tekrarlanmıştır. Aşağıdaki formülden her bir derişim için hesaplanan seçicilik katsayısı ($K_{A,B}^{pot}$) değerlerinin ortalaması alınarak elektrotların seçicilik katsayıları hesaplanmıştır.

$$E_1 = E^* \pm S \cdot \log a_A \quad (3.1)$$

$$E_2 = E^* \pm S \cdot \log k_{A,B} a_B$$

$$E_2 - E_1 = \pm S \cdot \log \frac{k_{A,B} a_B}{a_A} \quad (a_A = a_B)$$

$$\frac{\Delta E}{\pm S} = \log k_{A,B}$$

$$k_{A,B} = 10^{\frac{\Delta E}{\pm S}}$$

3.2.12 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına pH'nın etkisinin belirlenmesi

Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına pH'nın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla çalışma pH'sı 4,0; 5,5 ve 7,0'de sabit tutularak deneyler yapıldı. Bölüm 3.1.3.14'te hazırlanışı anlatılan 25 adet training set çözeltisi ve Bölüm 3.1.3.15'te hazırlanışı anlatılan 5 adet sentetik numune, pH 4,0 ve 5,5 için asetik asit/sodyum asetat tamponu (Bölüm 3.1.3.5) ve pH 7,0 için TRİS tamponu (Bölüm 3.1.3.6) kullanılarak hazırlanmıştır. Çoklu iyon seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot bu çözeltilere daldırılarak potansiyel okumaları yapılmış ve okunan potansiyel değerleri bir multipleksör aracılığı ile bilgisayara gönderilmiştir. Elde edilen veriler değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirilmiştir.

3.2.13 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına, ortamın iyonik şiddetinin etkisinin belirlenmesi

Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansının ortamın iyonik şiddetine bağlı olarak göstereceği değişikliği incelemek amacıyla belirlenen optimum pH değeri pH= 4,00 için $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tamponu farklı iyonik şiddet ayarlayıcı varlığında hazırlanmıştır. Bu amaçla Bölüm 3.1.3.14'te hazırlanışı anlatılan 25 adet training set çözeltisi ve Bölüm 3.1.3.15'te hazırlanışı anlatılan 5 adet sentetik numune, sırası ile Bölüm 3.1.3.5 , 3.1.3.10 ve 3.1.3.11'de hazırlanan tampon çözeltileri içerecek şekilde hazırlanmıştır. Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot değişik iyonik şiddet ayarlayıcı varlığında hazırlanan training set ve sentetik numune çözeltilerine daldırılarak potansiyel okumaları yapılmış ve sonuçlar bir multipleksör aracılığı ile bilgisayara gönderilmiştir. Elde edilen veriler değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirilmiştir.

3.2.14 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına şartlandırma çözeltisinin etkisinin belirlenmesi

Tekli iyon-seçici elektrotlarda yapılan çalışmaya benzer şekilde, çoklu iyon-seçici elektrot sistemi için de şartlandırma çözeltisinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada

hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sistemi saf su, Bölüm 3.1.3.5'te hazırlanan asetik asit/sodyum asetat tamponu, 1×10^{-3} M katyon karışımı (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+) ve asetik asit/sodyum asetat tamponu içeren çözelti, 1×10^{-2} M katyon karışımı (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+) ve tampon içeren çözelti olarak belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan bir çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile de şartlandırma olmadan deney yapılmıştır. Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot, daha önce optimum şartları belirlenerek hazırlanan training set ve sentetik numune çözeltilerine daldırılarak potansiyel okumaları yapılmıştır. Sonuçlar bir multipleksör aracılığı ile bilgisayara gönderilmiştir. Elde edilen veriler değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirilmiştir.

3.2.15 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına yapılan ölçümlerin tekrarlanmasının etkisinin belirlenmesi

Tez çalışmasında elde edilen veri sayısını arttırmak amacı ile Bölüm 3.1.3.14'te hazırlanışı anlatılan 25 adet training set çözeltisi kalibrasyon işlemi sırasında tekrar okunmuştur. Tekrar okumalar iki tekrar ve üç tekrar olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sırasında, önceki çalışmalara benzer şekilde, çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot training set çözeltilerine ve sentetik numunelere daldırılmış ve potansiyel okumaları yapılmıştır. Sonuçlar bir multipleksör aracılığı ile bilgisayara gönderilmiştir. Elde edilen veriler değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirilmiştir.

3.2.16 Çoklu iyon-seçici elektrot ile yapılan çalışmaya ortamda bulunabilecek diğer türlerin etkisinin belirlenmesi

Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına ortamda bulunabilecek bozucu iyonların etkisini araştırmak için yapılan çalışmada değişik su numunelerinde karşılaşılması muhtemel Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} ve Cr^{3+} olmak üzere toplam sekiz katyonun bozucu etkisi incelenmiştir. Öncelikle bozucu iyon içermeyen ve her bir katyonu yaklaşık olarak $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık derişimde içerecek sentetik numunelerin analizi yapılmış ve ilgili sentetik numunelerin derişimleri hesaplanmıştır.

Daha sonra bozucu iyon içeren çözeltilerin analizine geçilmiştir. Bu amaçla değişik derişimlerde bozucu iyon içeren numuneler hazırlanmıştır. Bozucu iyon derişimleri ortamdaki analitlerin derişimlerinin 100 ve 10 kat seyreltiği, analitlerin derişimleri mertebesinde ve analitlerin derişimlerinin 10 kat derişigi olacak şekilde hazırlanan numunelere de benzer analiz işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler PLS1 kalibrasyon yöntemi ile değerlendirilmiştir.

3.2.17 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi yönteminde alt tayin sınırlarının belirlenmesi

Alt tayin sınırını belirlemek amacı ile yapılan çalışmada mevcut training set çözeltilerine ek olarak bin kat seyreltik bir training set çözelti seti daha hazırlanmıştır. Bu çözeltileri hazırlamak için 100 mL'lik balon jöjeye Bölüm 3.1.3.14'te hazırlanışı anlatılan ve dört katyonu da içeren stok trainig set çözeltilerinden 100 µL ve 5 mL Bölüm 3.1.3.5'te hazırlanan asetik asit/sodyum asetat tamponu koyularak hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Çalışma sırasında, önceki çalışmalara benzer şekilde, çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot sırası ile seyreltik ve derişik trainig set çözelti serilerine daldırılmış ve potansiyel okumaları yapılmıştır. Sonuçlar bir multipleksır aracılığı ile bilgisayara gönderilmiştir. Elde edilen veriler değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Her iki training set için elde edilen veri matrisleri karşılaştırılmış ve $\log(X_{\text{bilinen}}) - \log(X_{\text{bulunan}})$ eğrileri oluşturulmuştur.

3.2.18 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin gerçek numunelere uygulanması

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile laboratuvarında hazırlanan sentetik numuneler ve gerçek numunelerde çalışmalar yapılmıştır. Gerçek numune olarak maden suyu, Ayaş yöresine ait kaplıca suyu ve Sakarya nehrinden alınan su örneği kullanılmıştır. Gerçek numune uygulamaları sırasında tekli ve çoklu standart ekleme işlemleri uygulanmıştır. Her iki yöntem için de elde edilen veriler karşılaştırılarak yöntemler arasında fark olup olmadığı belirlenmiştir.

3.2.18.1 Çoklu iyon-seçici elektrot ile yapılan çalışmalarda standart ekleme

3.2.18.1.1 Tekli Standart Ekleme

Tekli standart ekleme uygulaması için Bölüm 3.1.3.1, 3.1.3.2, 3.1.3.3 ve 3.1.3.4'te hazırlanışı anlatılan 1,000 M'luk stok katyon çözeltileri kullanılmıştır. Training set çözeltileri ile kalibrasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra her bir numuneye sadece bir katyon için farklı noktalarda standart eklenmiştir. Standart eklemeler, 1,000 M'luk stok çözeltilerden 50, 150, 250 ve 350 µL'lik hacimlerde olacak şekilde yapılmıştır. Her standart ekleden sonra potansiyel değeri ölçülmüştür. Elde edilen veriler değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirilerek her bir standart ekleme sonucunda katyon derişimleri hesaplanmıştır. Tüm numuneler için elde edilen katyon derişimlerinde gerekli hacim düzeltmeleri yapılmıştır. Standart ekleme sonucunda hesaplanan katyon derişimler ile başlangıçta hesaplanan katyon derişimleri arasındaki farktan yararlanılarak % Geri kazanım değerleri belirlenmiştir.

3.2.18.1.2 Çoklu Standart Ekleme

Çoklu standart ekleme uygulaması için Bölüm 3.1.3.1, 3.1.3.2, 3.1.3.3 ve 3.1.3.4'te hazırlanışı anlatılan 1,000 M'luk stok katyon çözeltileri kullanılmıştır. Training set çözeltileri ile kalibrasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra her bir numuneye dört katyon için aynı anda ve farklı noktalarda standart eklenmiştir. Standart eklemeler, 1,000 M'luk stok çözeltilerden 50, 150, 250 ve 350 µL'lik hacim noktalarında olacak şekilde yapılmıştır. Her standart ekleden sonra potansiyel değeri ölçülmüştür. Elde edilen veriler değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirilerek her bir standart ekleme sonucunda katyon derişimleri hesaplanmıştır. Tüm numuneler için elde edilen katyon derişimlerinde gerekli hacim düzeltmeleri yapılmıştır. Standart ekleme sonucunda hesaplanan katyon derişimleri ve başlangıçta hesaplanan katyon derişimleri arasındaki farktan yararlanılarak % geri kazanım değerleri belirlenmiştir.

Tekli ve çoklu standart ekleme uygulamaları sonucunda elde edilen derişimler ve hesaplanan % geri kazanım değerleri test istatistiği kullanılarak karşılaştırılmıştır.

3.2.19 Sadece tasarlanan elektrot gövdeleriyle oluşturulan sistemden elde edilen sonuçlar

Sadece tasarlanan elektrot gövdelerinden ikisi kullanılarak on altılı bir çoklu iyon-seçici elektrot sistemi hazırlanmıştır. Bu elektrot sisteminde hazırlanan membranların her biri ikişer kez kullanılmıştır. Bölüm 3.1.3.14'te hazırlanışı anlatılan 25 adet training set çözeltisi kalibrasyon işlemi için kullanılmıştır. Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot training set çözeltilerine, sentetik numunelere ve gerçek numunelere daldırılmış ve potansiyel okumaları yapılmıştır. Sentetik numune ve gerçek numunelere standart ekleme yapılmaksızın direkt ölçümler alınmıştır. Potansiyel okumaları bir multiplexör aracılığı ile bilgisayara gönderilmiştir. Elde edilen veriler PLS1 yöntemi ile değerlendirilmiştir.

3.2.20 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların diğer analitik yöntemlerle karşılaştırılması

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların başka bir analitik yöntem ile karşılaştırılması için atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve UV-VIS spektroskopisi kullanılmıştır. Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ için karşılaştırma deneyleri AAS'de NH_4^+ için ise Nessler reaktifi kullanılarak UV-VIS spektroskopisinde gerçekleştirilmiştir. Farklı yöntemler ile elde edilen derişimler ve hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri test istatistiği kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.2.20.1 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen Ca^{2+} sonuçlarının AAS sonuçları ile karşılaştırılması

Bölüm 3.1.3.12.1'de hazırlanışı anlatılan kalsiyum kalibrasyon çözeltileri kullanılarak AAS cihazında her bir çözeltiliye ait absorpsiyon değerleri okunmuştur. Elde edilen absorbans değerleri derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile yapılan ölçümlerde kullanılan sentetik numune ve gerçek numunelerin AAS cihazı ile analizi gerçekleştirilmiştir. Numuneler için okunan absorbans değerleri, kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemde yerine koyularak numune derişimleri hesaplanmıştır.

AAS ile yapılan çalışmalarda standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Standart eklenen noktalar 16 ppm, 28 ppm ve 37 ppm olarak belirlenmiştir. Standart ekleme sonucunda oluşturulan eğri yardımı ile x-ekseni geride kestirilmiş ve numune derişimleri hesaplanmıştır. Her iki yöntemle bulunan derişimler ve hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri test istatistiği kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.2.20.2 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen Mg²⁺ sonuçlarının AAS sonuçları ile karşılaştırılması

Bölüm 3.1.3.12.2’de hazırlanışı anlatılan magnezyum kalibrasyon çözeltileri kullanılarak AAS cihazında her bir çözeltiye ait absorpsiyon değerleri okunmuştur. Elde edilen absorbans değerleri derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile yapılan ölçümlerde kullanılan sentetik numune ve gerçek numunelerin AAS cihazı ile analizi gerçekleştirilmiştir. Numuneler için okunan absorbans değerleri, kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemde yerine koyularak numune derişimleri hesaplanmıştır.

Magnezyum için yapılan çalışmalarda da standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Standart eklenen noktalar 8 ppm, 14 ppm ve 19 ppm olarak belirlenmiştir. Standart ekleme sonucunda oluşturulan eğri yardımı ile x-ekseni geride kestirilerek numune derişimleri hesaplanmıştır. Her iki yöntemle bulunan derişimler ve hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri test istatistiği kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.2.20.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen K⁺ sonuçlarının AAS sonuçları ile karşılaştırılması

Bölüm 3.1.3.12.3’de hazırlanışı anlatılan potasyum kalibrasyon çözeltileri kullanılarak AAS cihazında her bir çözeltiye ait absorpsiyon değerleri okunmuştur. Elde edilen absorbans değerleri derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Çoklu iyon seçici elektrot ile yapılan ölçümlerde kullanılan sentetik numune ve gerçek numunelerin AAS cihazı ile analizi gerçekleştirilmiştir. Numuneler

için okunan absorbans değerleri, kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemde yerine koyularak numune derişimleri hesaplanmıştır.

Standart ekleme prosedürü bu katyon için de tekrarlanmıştır. Standart eklenen noktalar 0,40 ppm, 0,75 ppm ve 1,10 ppm olarak belirlenmiştir. Standart ekleme sonucunda oluşturulan eğri yardımı ile x-ekseni geride kestirilmiş ve numune derişimleri bu hesaplanmıştır. Her iki yöntemle bulunan derişimler ve hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri test istatistiği kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.2.20.4 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen NH_4^+ sonuçlarının UV-VIS ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılması

Bölüm 3.1.3.13.2’de hazırlanışı anlatılan kalibrasyon çözeltilerinden birer mL alınarak üzerine 2,5 mL ultra saf su ve 0,5 mL Nessler reaktifi eklenerek kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere ait absorbans değerleri, kör olarak saf su kullanılarak 480 nm’de UV-VIS spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen absorbans değerleri, derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Çoklu iyon seçici elektrot ile yapılan ölçümlerde kullanılan sentetik numune ve gerçek numunelerin absorbans değerini belirlemek için öncelikle her bir numuneye kalibrasyon çözeltilerine uygulanan işlem basamakları uygulanmıştır. Daha sonra numunelere ait absorbans değerleri 480 nm’de UV-VIS spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler için okunan absorbans değerleri, kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemde yerine koyularak numune derişimleri hesaplanmıştır.

Ayrıca her bir numuneye tek noktada standart eklenmiştir. Standart eklenen nokta 70 ppm olarak belirlenmiştir. Standart eklenen numunenin absorbans değeri, kör olarak saf su kullanılarak 480 nm’de UV-VIS spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen derişim değerinden numune için bulunan derişim değeri çıkarılarak yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışma değişik su örneklerinde Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ miktarının çoklu iyon-seçici elektrot sistemi kullanılarak eş zamanlı olarak tayin edilmesi ile ilgili bir yöntem geliştirilmesine çalışılmıştır. Tez çalışmasında, çok sayıda iyon-seçici elektroda ihtiyaç duyulduğundan tayini yapılacak katyonlar için toplam sekiz farklı bileşimde iyon-seçici membran hazırlanmıştır. İyon-seçici elektrotlarda kullanılacak membranlar, ticari iyonoforlar kullanılarak hazırlanmıştır. Bu iyonoforlar için literatürde belirtilen optimum membran bileşimleri kullanılmıştır. Belirli türlere duyarlı olan iyon-seçici elektrotlara ek olarak üç adet ticari elektrot kullanılmıştır. Bunlar sırası ile Ca^{2+} , K^+ ve NH_4^+ türlerine duyarlı iyon-seçici elektrotlardır. Literatürdeki çalışmalarda çoklu iyon-seçici elektrot sistemlerine genel katyon elektrot adı verilen elektrotlar da dahil edildiğinden (Calvo vd. 2007, Gutiérrez vd. 2008, Wilson vd. 2015), bu çalışmada da uzun zincirli yağ asitleri kullanılarak 3 farklı bileşimde genel katyon elektrotları hazırlanmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında, kullanılan elektrotlardan her birinin Nernstian davranış gösterip göstermediği kontrol edilmiştir. Her bir iyon-seçici elektrot için en uygun çalışma şartları ve elektrotların doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri, cevap süreleri ve seçicilikleri incelenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise, hazırlanan iyon-seçici membran çözeltileri, tasarlanan çoklu iyon-seçici elektrot gövdesindeki uygun metal kısımlarına uygulanarak membran sistemleri oluşturulmuştur. Böylece üç adet ticari iyon-seçici elektrotun da eklenmesi ile birlikte toplam on altı elektrot içeren çoklu elektrot sistemi hazırlanmıştır. Çoklu elektrot sistemi ve Ag/AgCl referans elektrot training set çözeltilerine daldırılarak alınan sinyaller bir multipleksör aracılığı ile bilgisayarda veri olarak kaydedilmiştir. Elde edilen veriler, FreeMat veri işleme programı kullanılarak değerlendirilmiş ve daha sonra farklı çok değişkenli kalibrasyon yöntemleriyle (CLS, PCR ve PLS1) kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Çoklu elektrot sistemi için optimum çalışma şartları (pH, ortamın iyonik şiddeti, şartlandırma çözeltisi, training set çözeltisi sayısı, çalışma aralığı, alt tayin sınırı ve bozucu iyon etkisi gibi) belirlenmiştir.

Son olarak, optimum şartlar belirlenerek hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin analitik amaçlarla kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla, hazırlanan sentetik numunelerde ve değişik su numunelerinde tekli ve çoklu standart ekleme yöntemi ile tayinler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlar diğer analitik yöntemler (Atomik absorpsiyon spektroskopisi ve/veya UV-VIS spektroskopisi) ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen araştırma bulguları ve irdelemeler aşağıda verilmiştir.

4.1 Her Bir Katyon ile İlgili İyon-Seçici Elektrotlar

Her bir katyon ile ilgili iyon-seçici elektrotlar çizelge 3.9'da verilen optimum membran bileşimlerinde hazırlanmıştır. Elektrot cevaplarına elektrot yüzeylerine bakır oleat kaplamasının, ortamın iyonik şiddetinin, şartlandırma çözeltisinin ve membran kalınlığının etkisi incelenmiştir. Ayrıca elektrotların doğrusal çalışma aralıkları, eğimleri, cevap süreleri ve seçici olduğu katyon dışındaki analitlere karşı seçicilikleri incelenmiştir.

4.1.1 Elektrot yüzeylerinin bakır oleat ile kaplanmasının elektrotların cevabına etkisi

İyon seçici membran çözeltilerinin damlatıldığı bakır yüzeyler ile oluşan membranlar arasındaki tutunmayı artıracak ve membranda oluşan potansiyelin bakır elektrota daha etkin bir şekilde aktarılacağı düşünülerek, bakır yüzeyler bakır oleat ile kaplanmıştır (Bölüm 3.2.4).

Bakır oleat kaplanan ve kaplanmayan elektrotların performans özelliklerini karşılaştırmak için, Bölüm 3.1.3.9'a göre hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin potansiyelleri, Ag/AgCl referans elektroda karşı indikatör elektrot olarak her bir iyon-seçici elektrot kullanılarak ölçülmüştür. Bakır oleat kaplı olan ve olmayan elektrotlar için çizilen kalibrasyon eğrilerinden elde edilen eğim değerleri, doğrusal çalışma aralıkları ve R^2 değerleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Bakır oleat kaplanmayan ve kaplanan elektrotların eğim ve R² değerleri

İyon Seçici Elektrot	Bakır oleat kaplanan elektrot			Bakır oleat kaplanmayan elektrot		
	Doğrusal Çalışma Aralığı	Eğim	R ²	Doğrusal Çalışma Aralığı	Eğim	R ²
Ca(1)	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	28,94	0,9998	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	22,18	0,9523
Ca(2)	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	24,97	0,9985	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	21,86	0,9845
Mg(1)	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	16,88	0,9993	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	10,82	0,8680
Mg(2)	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	9,57	0,9998	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	5,17	0,9832
K(1)	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	57,44	0,9977	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	48,31	0,9889
K(2)	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	52,39	0,9997	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	50,35	0,9691
NH ₄ (1)	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	53,16	0,9986	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	42,79	0,9880
NH ₄ (2)	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	56,89	0,9990	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	50,42	0,9901

Bakır oleat kaplanan ve kaplanmayan elektrotlar ile yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim ve R^2 değerlerinden de anlaşılacağı gibi yüzeylerin bakır oleat ile kaplanmasının elektrotların performansını olumlu etkilediği gözlenmiştir. Çalışma aralıkları değişmemesine rağmen, bakır oleat kaplı elektrotların genellikle eğimlerinin; Nernstian eğimine ve R^2 değerlerinin de 1,000'e yakın oldukları tespit edilmiştir. Bu nedenle diğer çalışmalarda çoklu iyon-seçici elektrotların bakır yüzeyleri öncelikle bakır-oleat ile kaplanmıştır.

4.1.2 Elektrotların cevabına ortamın iyonik şiddetinin etkisi

Tekli iyon-seçici elektrotların cevaplarına ortamın iyonik şiddetinin etkisini incelemek amacı ile Bölüm 3.2.7'ye uygun olarak ölçme işlemleri yapılmıştır. Bu işlem sonunda çalışma aralığı üç farklı iyonik şiddet ortamında bütün elektrotlar için $1,0 \times 10^{-2}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ M olarak belirlenmiştir. Oluşturulan kalibrasyon eğrilerinden elde edilen eğim ve R^2 değerleri çizelge 4.2'de verilmiştir.

İyonik şiddet ayarlayıcı (İŞA) ilave edilmiş kalibrasyon çözeltileriyle yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrilerinden anlaşıldığı gibi, her ne kadar doğrusal çalışma aralığı değişmemiş olsa da eğim ve R^2 değerlerinin düşmesi nedeniyle iyon-seçici elektrodun performans özelliklerine olumsuz etkisi olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda kullanılan tampon çözeltinin aynı zamanda İŞA olarak da kullanılabilmesi düşünüldüğü için, tampon çözeltilere İŞA ilavesi yapılmamıştır.

Çizelge 4.2 Farklı iyonik şiddet ayarlayıcı varlığında elektrotların eğim ve R² değerleri

İSE	CH ₃ COOH/NaCH ₃ COO + 0,1 M NaCl		CH ₃ COOH/NaCH ₃ COO + 0,1 M NaNO ₃		CH ₃ COOH/NaCH ₃ COO	
	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²
Ca(1)	19,07	0,9231	6,24	0,8902	28,94	0,9998
Ca(2)	11,93	0,8724	7,76	0,8873	24,97	0,9985
Mg (1)	0,97	0,8950	1,78	0,8940	16,88	0,9993
Mg (2)	1,07	0,8297	1,58	0,8996	9,57	0,9998
K (1)	56,16	0,9961	50,51	0,9940	57,44	0,9977
K(2)	50,30	0,9897	47,52	0,9997	52,39	0,9997
NH ₄ (1)	14,80	0,9134	13,46	0,8785	53,16	0,9986
NH ₄ (2)	15,86	0,8927	45,66	0,9923	56,89	0,9990
Ca(T)	28,70	0,9943	27,40	0,9940	29,48	0,9998
K(T)	37,81	0,9776	49,13	0,8865	50,28	0,9951
NH ₄ (T)	48,64	0,9490	37,81	0,8871	55,68	0,9940

4.1.3 Elektrotların cevabına şartlandırma çözeltilerinin etkisi

İyon-seçici elektrotların cevap mekanizması kütle aktarımına dayandığından, tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için membranın deney çözeltisiyle temas ettiği yüzeyin bileşiminin her ölçüm sırasında aynı olması istenir. Bu nedenle, membranın analit çözeltisiyle şartlandırılması ya da saf suda membran yüzeyine tutunmuş analitlerin yüzeyden uzaklaştırılması gerekir. Membranların şartlandırılması son derece önemli bir basamaktır (Bakker ve Meyerhoff 2000).

Elektrot cevabına şartlandırma çözeltisinin etkisini belirlemek amacı ile Bölüm 3.2.8’de verilen işlemler tekrarlanmıştır. Bu amaçla elektrotlar ile

- Hiç şartlandırılmadan,
- Saf suda şartlandırarak,
- Sadece tampon çözeltide şartlandırarak,
- Her bir analit katyonunun 0,001 M olduğu ve tampon içeren çözeltide şartlandırarak
- Her bir analit katyonunun 0,010 M olduğu ve tampon içeren çözeltide şartlandırarak

okumalar yapılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen eğim ve R^2 değerleri çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 incelendiğinde oluşturulan kalibrasyon eğrilerinden en iyi eğim ve R^2 değerlerinin, 0,010 M katyon çözeltileri ve tampon ihtiva eden şartlandırma çözeltisinden elde edildiği görülmüştür. Tez çalışmasında hazırlanan elektrotlar, her bir analiti 0,010 M olarak ihtiva eden ve tampon çözelti içeren çözeltide bir gece şartlandırılmıştır.

Çizelge 4.3 Farklı şartlandırma çözeltilerinde elektrotların eğim ve R² değerleri

İSE	Şartlandırılmayan Elektrot		Saf Suda Şartlandırılan		Tampon Çözeltide Şartlandırılan		0,001 M Katyon Karışımı + Tamponda Şartlandırılan		0,010 M Katyon Karışımı + Tamponda Şartlandırılan	
	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²	Eğim	R ²
Ca(1)	14,84	0,9752	12,13	0,9031	9,706	0,8075	18,26	0,9406	28,94	0,9998
Ca(2)	16,16	0,9096	15,89	0,9658	15,27	0,8135	16,90	0,9884	24,97	0,9985
Mg(1)	3,41	0,9465	1,71	0,9614	3,81	0,8354	5,19	0,9129	16,88	0,9993
Mg(2)	1,84	0,8653	3,44	0,9983	2,72	0,9939	2,49	0,9043	9,57	0,9998
K(1)	44,10	0,9976	37,76	0,9690	57,01	0,9909	55,61	0,9998	57,44	0,9977
K(2)	50,69	0,9997	27,21	0,8625	53,24	0,9918	50,12	0,9994	52,39	0,9997
NH ₄ (1)	11,52	0,8704	20,80	0,9897	51,45	0,9935	51,60	0,9997	53,16	0,9986
NH ₄ (2)	50,08	0,9969	11,54	0,9870	57,01	0,9992	35,71	0,8728	56,89	0,9990

4.1.4 Elektrotların cevabına membran kalınlığının etkisi

Tez çalışmasında çoklu iyon seçici elektrot gövdesinin ucundaki bakır yüzeylere damlatılan membranların kalınlığının elektrot cevabına etkisini incelemek amacı ile Bölüm 3.2.9’da anlatılan çalışma yapılmıştır. Çizilen kalibrasyon eğrilerinden elde edilen eğim değerleri, doğrusal çalışma aralıkları ve R^2 değerleri çizelge 4.4 – 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Kalsiyum-seçici elektrotlara membran kalınlığının etkisi

İSE	Çözelti Hacmi (µL)	Doğrusal Çalışma Aralığı	Eğim	R^2
Ca(1) iyon-seçici elektrot	10	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	12,24	0,9112
	20	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	20,85	0,9516
	30	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	28,94	0,9998
	40	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	24,73	0,9603
	50	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	21,85	0,9846
Ca(2) iyon-seçici elektrot	10	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	16,67	0,9651
	20	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	21,64	0,9902
	30	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	24,97	0,9985
	40	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	22,85	0,9875
	50	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	15,33	0,9743

Çizelge 4.5 Magnezyum-seçici elektrotlara membran kalınlığının etkisi

İSE	Çözelti Hacmi (µL)	Doğrusal Çalışma Aralığı	Eğim	R ²
Mg(1) iyon-seçici elektrot	10	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	2,24	0,9626
	20	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	11,74	0,9875
	30	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	16,88	0,9993
	40	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	16,81	0,9948
	50	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	10,83	0,9790
Mg(2) iyon-seçici elektrot	10	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	2,49	0,7360
	20	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	5,68	0,9914
	30	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	9,57	0,9957
	40	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	9,14	0,9791
	50	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	6,34	0,9734

Çizelge 4.6 Potasyum-seçici elektrotlara membran kalınlığının etkisi

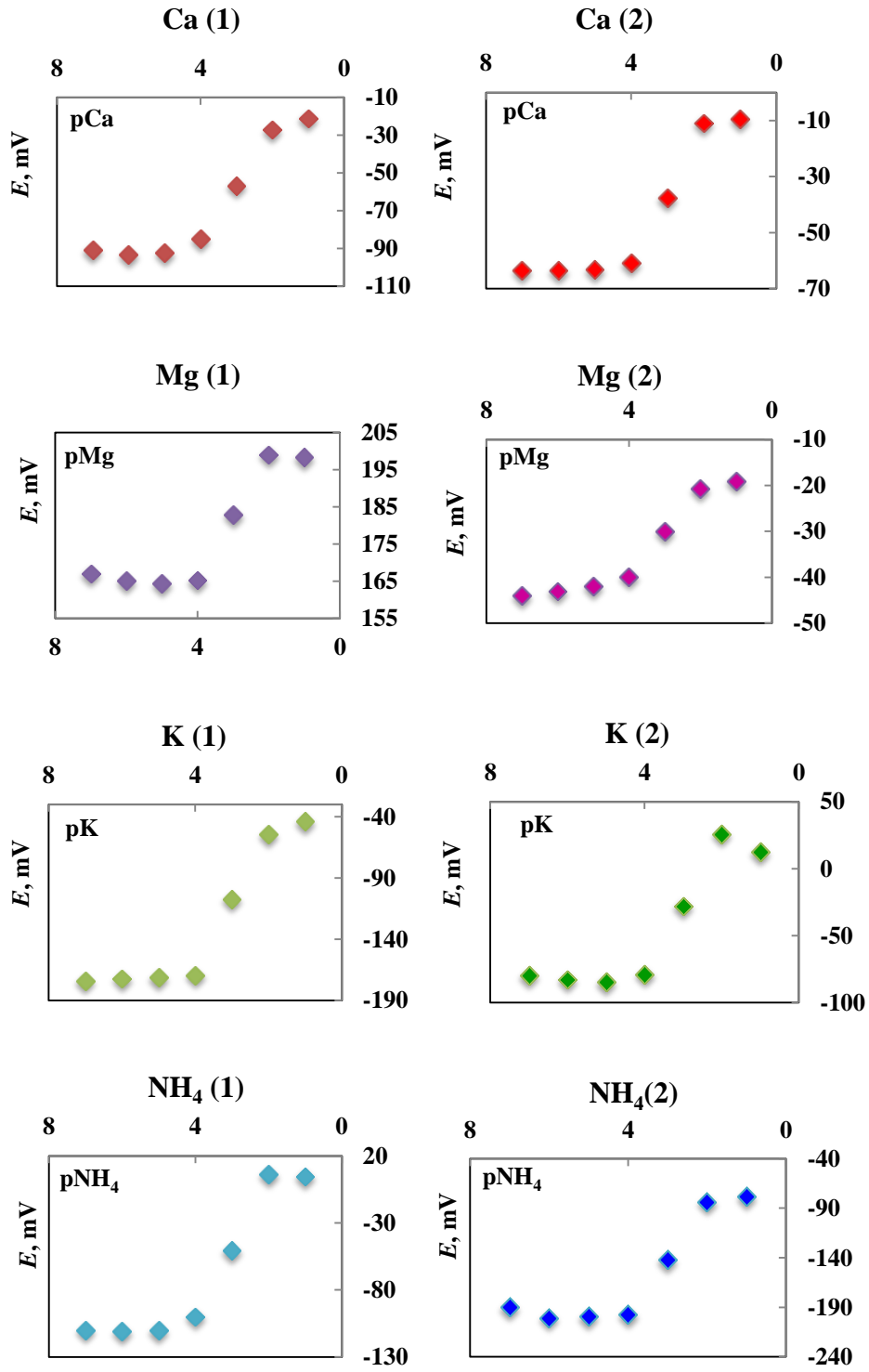
İSE	Çözelti Hacmi (µL)	Doğrusal Çalışma Aralığı	Eğim	R ²
K(1) iyon-seçici elektrot	10	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	27,97	0,8260
	20	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	32,80	0,9905
	30	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	57,44	0,9977
	40	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	48,42	0,9982
	50	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	37,37	0,9731
K(2) iyon-seçici elektrot	10	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	10,98	0,9641
	20	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	22,30	0,9796
	30	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	52,39	0,9997
	40	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	41,97	0,9842
	50	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	32,05	0,9637

Çizelge 4.7 Amonyum-seçici elektrotlara membran kalınlığının etkisi

İSE	Çözelti Hacmi (µL)	Doğrusal Çalışma Aralığı	Eğim	R ²
NH ₄ (1) iyon-seçici elektrot	10	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	15,53	0,8897
	20	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	44,85	0,9153
	30	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	53,16	0,9986
	40	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	52,95	0,9143
	50	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	45,52	0,9002
NH ₄ (2) iyon-seçici elektrot	10	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	21,25	0,9065
	20	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	50,56	0,9923
	30	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	56,89	0,9990
	40	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	48,25	0,9651
	50	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$	33,56	0,9219

Yapılan çalışmalar sonucunda her bir metal katyonuna ait iyon-seçici membran oluşturulmasında kullanılan farklı çözelti hacimleri için doğrusal çalışma aralıkları değişmemekle birlikte, elektrot eğimlerinin Nernstian eğimine ve R² değerlerinin de 1,000'e en yakın 30 µL membran çözeltisi uygulandığında olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle tez çalışması boyunca iyon-seçici membran çözeltileri elektrot yüzeylerine damlatılırken kademeli olarak (Bölüm 3.2.5) 30 µL uygulanmıştır.

Ayrıca optimum şartlarda hazırlanan elektrotlar ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen potansiyel değerlerinin her bir katyonun derişiminin logaritmasına ($\log C_{\text{katyon}}$) karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrileri şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Hazırlanan iyon seçici elektrotların kalibrasyon grafikleri

4.1.5 Elektrotların cevap süreleri

Elektrotların cevap süreleri, Bölüm 3.2.10'a göre belirlenmiştir. Ticari iyonoforlar ile hazırlanan iyon seçici elektrotlar ve ticari iyon seçici elektrotlar için cevap süreleri sırası ile çizelge 4.8 ve çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu çizelgeler incelendiğinde bakır oleat kaplı olan elektrotların cevap sürelerinin kısmen iyi oldukları görülmektedir. Hazırlanan elektrotları cevap sürelerinin ticari elektrotların cevap süreleri seviyelerinde oldukları tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8 Bakır oleat kaplı olan ve olmayan elektrotların cevap süreleri

İSE	Cevap süresi (s)	
	Bakıroleat kaplı olmayan elektrot	Bakıroleat kaplı elektrot
Ca(1)	14	14
Ca(2)	20	18
Mg(1)	14	13
Mg(2)	16	16
K(1)	6	5
K(2)	10	9
NH ₄ (1)	21	16
NH ₄ (2)	25	17

Çizelge 4.9 Ticari elektrotların cevap süreleri

İSE	Cevap süresi (s)
Ca(T)	24
K(T)	16
NH ₄ (T)	14

4.1.6 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi

Elektrotların seçicilikleri Bölüm 3.2.11'e göre belirlenmiştir. Her bir elektrodun seçici olduğu tür dışındaki analitlere karşı seçicilik katsayıları çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 İSE'ler için farklı çözelti yöntemi ile bulunan seçicilik katsayıları

İSE	Bozucu İyon	log K x,y pot*
Ca(1)	Mg ²⁺	-1,32 ± 0,21
	K ⁺	-1,74 ± 0,07
	NH ₄ ⁺	-1,81 ± 0,09
Ca(2)	Mg ²⁺	-0,98 ± 0,18
	K ⁺	-0,03 ± 0,09
	NH ₄ ⁺	-0,50 ± 0,11
Ca(T)	Mg ²⁺	-1,70 ± 0,22
	K ⁺	-2,50 ± 0,18
	NH ₄ ⁺	-2,29 ± 0,11
Mg(1)	Ca ²⁺	0,21 ± 0,19
	K ⁺	0,32 ± 0,13
	NH ₄ ⁺	0,26 ± 0,17
Mg(2)	Ca ²⁺	0,21 ± 0,11
	K ⁺	2,51 ± 0,23
	NH ₄ ⁺	1,98 ± 0,22
K(1)	Ca ²⁺	-0,73 ± 0,08
	Mg ²⁺	-1,10 ± 0,21
	NH ₄ ⁺	-1,07 ± 0,12
K(2)	Ca ²⁺	-0,87 ± 0,11
	Mg ²⁺	-0,97 ± 0,09
	NH ₄ ⁺	-1,02 ± 0,10
K(T)	Ca ²⁺	-1,52 ± 0,05
	Mg ²⁺	-2,19 ± 0,10
	NH ₄ ⁺	-1,10 ± 0,11
NH ₄ (1)	Ca ²⁺	-0,45 ± 0,12
	Mg ²⁺	-0,22 ± 0,09
	K ⁺	-0,45 ± 0,14
NH ₄ (2)	Ca ²⁺	-1,66 ± 0,12
	Mg ²⁺	-1,63 ± 0,16
	K ⁺	-1,13 ± 0,06
NH ₄ (T)	Ca ²⁺	-1,70 ± 0,09
	Mg ²⁺	-1,74 ± 0,10
	K ⁺	-1,09 ± 0,11

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.10 incelendiğinde kalsiyum, potasyum ve amonyum türlerine ait iyon seçici elektrotlara, elektrodun seçici olduğu tür dışındaki analitlerin bozucu etki yapmadığı görülmüştür. Magnezyum-seçici elektrotlara ise özellikle K⁺ ve NH₄⁺'un bozucu etkisinin olduğu belirlenmiştir.

4.2 Çoklu İyon-Seçici Elektrot Sistemi

Optimum çalışma koşulları belirlenen tekli iyon seçici elektrotlar kullanılarak çoklu bir iyon-seçici elektrot sistemi oluşturulmuştur. Bu sistem Bölüm 3.2.5'e göre hazırlanmıştır.

Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına pH'ın, ortamın iyonik şiddetinin, şartlandırma çözeltisinin ve trainig set çözeltisi sayısının etkisi incelenmiştir. Bu elektrot sistemi ile yapılacak çalışmalarda ortamda bulunabilecek bozucu türlerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca her bir analit için alt tayin sınırı belirlendi. Son olarak hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin analitik uygulamalarda kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Sentetik ve gerçek numunelerde standart ekleme (tekli ve çoklu) yöntemi kullanılarak yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlar farklı analitik yöntemlerle elde edilen sonuçlarla (AAS ve/veya UV-VIS gibi) istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır.

4.2.1 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına pH'ın etkisi

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi için optimizasyon çalışmalarında öncelikle pH'ın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ortam pH'sı 7,0; 5,5 ve 4,0'de sabit tutularak Bölüm 3.2.12'de anlatılan çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve tartışmalar aşağıda her bir pH için verilmiştir.

- Tez çalışmasının başında analizler Ca^{2+} , K^+ ve NH_4^+ türleri için yapıldığından, pH=7,0 için yapılan çalışma, bu üç türü içeren kalibrasyon çözeltileri ve sentetik numunelerde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan sentetik numune derişimi $2,0 \times 10^{-3}$ M olup, CLS, PCR ve PLS1 yöntemleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim, kesim noktası ve R^2 değerleri ile sentetik numuneler için bulunan derişimler ve bu derişimlere ait bağıl standart sapma (BSS) değerleri çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 pH=7,00'de Ca²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen sonuçlar

Yöntem	İyon	Eğim	Kesim noktası	R ²	Sentetik numune (M)*	BSS
CLS	Ca ²⁺	0,9197	0,001	0,5902	0,0005	0,37
	K ⁺	1,7229	0,0003	0,1967	-	-
	NH ₄ ⁺	0,9763	0,0004	0,7990	0,0002	1,25
PCR	Ca ²⁺	0,7888	0,0006	0,6986	0,0005	0,16
	K ⁺	0,8279	0,0009	0,5790	-	-
	NH ₄ ⁺	0,865	0,0004	0,8288	0,0002	0,33
PLS	Ca ²⁺	0,6862	0,0007	0,7377	0,0005	0,04
	K ⁺	0,8502	0,0009	0,5886	0,0009	0,08
	NH ₄ ⁺	0,8514	0,0006	0,8302	0,0003	0,15

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

pH=5,5 ve pH=4,0 için yapılan çalışmalar ise, tez kapsamında analizi yapılacak dört katyonu da içeren kalibrasyon ve sentetik numune çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir.

- pH 5,50'de yapılan çalışmada hazırlanan sentetik numune derişimi $2,0 \times 10^{-3}$ M olup, CLS, PCR ve PLS1 yöntemleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim, kesim noktası ve R² değerleri ile sentetik numuneler için bulunan derişimler ve bu derişimler ait BSS değerleri çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12 pH=5,50'de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen sonuçlar

Yöntem	İyon	Eğim	Kesim noktası	R ²	Sentetik Numune (M) *	BSS
CLS	Ca ²⁺	0,9662	0,0001	0,9480	0,0023	0,35
	Mg ²⁺	0,5845	0,0042	0,0399	0,0032	0,20
	K ⁺	0,9851	0,0001	0,9947	0,0015	0,37
	NH ₄ ⁺	0,9942	0,0004	0,9879	0,0004	0,19
PCR	Ca ²⁺	0,9922	0,00001	0,9867	0,0021	0,33
	Mg ²⁺	0,7816	0,0006	0,6011	0,0029	0,16
	K ⁺	0,985	0,0001	0,9973	0,0018	0,15
	NH ₄ ⁺	0,9898	0,00004	0,9922	0,0015	0,16

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.12 pH=5,50'de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen sonuçlar (devam)

Yöntem	İyon	Eğim	Kesim noktası	R ²	Sentetik Numune (M) *	BSS
PLS	Ca ²⁺	1,0004	-0,0005	0,9705	0,0019	0,09
	Mg ²⁺	0,5168	0,0011	0,6087	0,0027	0,07
	K ⁺	0,9914	0,00002	0,9969	0,0019	0,08
	NH ₄ ⁺	0,9901	0,00001	0,9867	0,0016	0,09

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

- pH 4,00'de yapılan çalışmada hazırlanan sentetik numune derişimi $5,0 \times 10^{-3}$ M olup, CLS, PCR ve PLS1 yöntemleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim, kesim noktası ve R² değerleri ile sentetik numuneler için bulunan derişimler ve bu derişimlere ait BSS değerleri çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13 pH=4,00'de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen sonuçlar

Yöntem	İyon	Eğim	Kesim noktası	R ²	Sentetik Numune (M)*	BSS
CLS	Ca ²⁺	0,9022	0,0002	0,9495	0,0041	0,29
	Mg ²⁺	-0,5857	0,0098	0,0972	0,0023	0,16
	K ⁺	1,0141	-0,0001	0,9927	0,0041	0,18
	NH ₄ ⁺	0,9755	0,0001	0,9908	0,0059	0,14
PCR	Ca ²⁺	1,0149	-0,0003	0,9919	0,0051	0,08
	Mg ²⁺	1,0114	-0,0005	0,9882	0,0046	0,15
	K ⁺	0,9898	0,0006	0,9953	0,0051	0,08
	NH ₄ ⁺	1,0148	-0,0007	0,9946	0,0053	0,08
PLS	Ca ²⁺	1,0083	-0,0003	0,9989	0,0051	0,02
	Mg ²⁺	1,0059	-0,0003	0,9914	0,0052	0,06
	K ⁺	0,9929	0,00002	0,9978	0,0051	0,02
	NH ₄ ⁺	0,9920	0,00002	0,9957	0,0050	0,08

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, pH 7,00'de gerçekleştirilen çalışmada sentetik numune analiz sonuçlarının çok düşük bulunduğu ve hatta K⁺ için CLS ve PCR'da

tespit edilemediği gözlenmiştir. Ayrıca kalibrasyon eğrilerinin eğim ve R^2 değerleri de 1,000'den oldukça uzak olarak belirlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalar da incelendiğinde (Mimendia vd. 2010) metal katyonlarının asidik pH'larda tayinin yapıldığı tespit edilmiş ve daha asidik pH'larda çalışılmıştır.

pH 5,50'da gerçekleştirilen çalışmada, CLS yöntemi ile elde edilen veriler değerlendirildiğinde pH 7,00'deki verilere göre daha iyi olmasına rağmen kalibrasyon eğrilerinin eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin idealden oldukça uzak olduğu ve sentetik numune derişimlerinin hazırlanan derişim değerinde olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca bu pH için CLS ile elde edilen sentetik numunelere ait BSS değerlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. PCR yöntemi ile elde edilen veriler değerlendirildiğinde ise eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin CLS'ye göre düzeldiği ve sentetik numune derişimlerinin Ca^{2+} ve K^+ için gerçek değerlerine ($2,0 \times 10^{-3}$ M) yakın olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte BSS değerleri PCR yöntemi ile elde edilen sonuçlar için de yüksek olarak belirlenmiştir. Son olarak PLS1 yöntemi ile elde edilen veriler değerlendirildiğinde Mg^{2+} dışındaki türler için eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin ideale, ayrıca sentetik numune derişimlerinin Mg^{2+} ve NH_4^+ dışındaki türler için gerçek değerlerine ($2,0 \times 10^{-3}$ M) yakın olduğu ve BSS değerlerinin de pH 7,00'ye göre küçüldüğü belirlenmiştir.

Mg^{2+} için istenilen sonuçların alınamaması ve NH_4^+ 'a ait sentetik numune derişiminin düşük olması nedeni ile pH çalışması pH 4,00 ile sürdürülmüştür. Bu çalışmada CLS ve PCR ile elde edilen veriler değerlendirildiğinde eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin pH 5,50'a göre düzeldiği ve her iki yöntemde de sentetik numune derişimlerinin Mg^{2+} dışında tüm türler için gerçek değerine ($5,0 \times 10^{-3}$ M) yakın olduğu belirlenmiştir. PLS1 yöntemi ile elde edilen veriler değerlendirildiğinde ise, tüm türler için eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin ideal değerlere ve sentetik numune derişimlerinin gerçek değerine ($5,0 \times 10^{-3}$ M) çok yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca bu yöntem ve pH için BSS değerleri de oldukça küçük olarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi sonuçların asidik pH'larda alındığı gözlenmiştir. pH 4,00 için elde edilen sonuçların oldukça iyi olması ve daha düşük pH'lara inmenin kullanılan asetik asit/sodyum asetat tamponu ile mümkün olmaması nedeni ile optimum pH 4,00 olarak belirlenmiş ve tez çalışmasının bundan sonraki aşamalarında tüm çözeltiler pH 4,00 tamponu içerecek şekilde hazırlanmıştır.

4.2.2 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına ortamın iyonik şiddetinin etkisi

Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansının ortamın iyonik şiddetine bağlı olarak göstereceği değişikliği incelemek amacıyla Bölüm 3.2.13'de anlatılan çalışma yapılmıştır. Farklı iyonik şiddet ayarlayıcılar kullanılarak yapılan analizlerden elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim, kesim noktası, R^2 değerleri ve sentetik numune sonuçları çizelge 4.14 ve çizelge 4.15'de verilmiştir. Çizelge 4.15'te sentetik numune derişimlerinin yanında parantez içerisinde verilen değerler BSS'dir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde tüm analitler için İŞA eklenmiş kalibrasyon çözeltilerine ait eğrilerin eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin idealden uzaklaştığı; ayrıca sentetik numune derişimlerinin de bu çözeltilerde $5,0 \times 10^{-3}$ M'a yakın olmadığı belirlenmiştir. Herhangi bir İŞA ilavesi yapılmayan ve sadece tampon çözeltinin eklendiği çözeltilerde ise, özellikle PLS1 ile elde edilen veriler değerlendirildiğinde, tüm analitler için eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin ideale ve sentetik numune derişimlerinin $5,0 \times 10^{-3}$ M'a yakın olduğu bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi sonuçlar, İŞA ilavesi yapılmamış tampon çözelti ile elde edilmiştir. Bu nedenle tez çalışmasının bundan sonraki aşamalarında çözeltilere sadece asetik asit/sodyum asetat tamponu eklenmiştir. Ayrıca tekli elektrotlardan elde edilen sonuçların çoklu elektrot sisteminden elde edilen sonuçları desteklediği görülmüştür.

Çizelge 4.14 pH=4,00 ve NaCl ve NaNO₃ İŞA'lı tampon çözelti ve sadece tampon çözelti varlığında CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğim, kesim noktası ve R² değerleri

İyon	Yöntem	Eğim			Kesim noktası			R ²		
		<i>0,1 M NaCl içeren tampon çözelti</i>	<i>0,1 M NaNO₃ içeren tampon çözelti</i>	<i>Tampon çözelti</i>	<i>0,1 M NaCl içeren tampon çözelti</i>	<i>0,1 M NaNO₃ içeren tampon çözelti</i>	<i>Tampon çözelti</i>	<i>0,1 M NaCl içeren tampon çözelti</i>	<i>0,1 M NaNO₃ içeren tampon çözelti</i>	<i>Tampon çözelti</i>
Ca ²⁺	CLS	0,4672	-0,049	0,9102	0,0019	0,0100	0,0002	0,4052	0,0004	0,9495
	PCR	0,9841	0,3463	1,0359	0,0003	0,0016	-0,0003	0,9723	0,1775	0,9919
	PLS	0,9712	0,1556	1,0083	0,0005	0,0019	-0,0003	0,9741	0,1029	0,9982
Mg ²⁺	CLS	-0,3769	-8,8572	-0,5857	0,0081	0,0772	0,0098	0,0330	0,0703	0,0972
	PCR	0,5877	0,4134	1,0114	0,0016	0,0018	-0,0005	0,3637	0,2004	0,9882
	PLS	0,3626	0,4533	1,0059	0,0020	0,0015	-0,0003	0,2720	0,3778	0,9987
K ⁺	CLS	1,0021	0,8852	1,0141	0,0001	0,0005	-0,0001	0,8971	0,8865	0,9928
	PCR	0,9951	0,9453	0,9929	0,0004	0,0002	0,0002	0,9946	0,9679	0,9946
	PLS	0,9949	0,9687	0,9898	0,0005	0,0001	0,0001	0,9955	0,9841	0,9958
NH ₄ ⁺	CLS	1,1155	0,5556	0,9755	0,0014	0,0019	0,0001	0,4966	0,1765	0,9908
	PCR	0,4612	0,9725	1,0148	0,0022	0,0003	-0,0007	0,3407	0,9770	0,9946
	PLS	0,5761	0,9746	0,992	0,0023	0,0001	0,0002	0,4968	0,9812	0,9958

Çizelge 4.15 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için pH=4,00 ve NaCl ve NaNO_3 İŞA'lı tampon çözelti ve sadece tampon çözelti varlığında CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen sentetik numune derişimleri ve BSS değerleri

İyonlar	Yöntem	0,1 M NaCl içeren tampon çözelti *	0,1 M NaNO_3 içeren tampon çözelti *	Tampon çözelti *
Ca^{2+}	CLS	0,00199 (0,20)	0,01570 (0,24)	0,00410 (0,08)
	PCR	0,00885 (0,24)	0,00301 (0,13)	0,00505 (0,08)
	PLS1	0,00974 (0,24)	0,00188 (0,11)	0,00509 (0,02)
Mg^{2+}	CLS	0,02921 (0,14)	0,00242 (0,33)	0,00031 (0,16)
	PCR	0,00731 (0,52)	0,00070 (0,44)	0,00457 (0,15)
	PLS1	0,00554 (0,36)	0,00124 (0,56)	0,00515 (0,06)
K^+	CLS	0,00378 (0,24)	0,00325 (0,31)	0,00410 (0,18)
	PCR	0,00480 (0,17)	0,00384 (0,21)	0,00505 (0,08)
	PLS1	0,00475 (0,13)	0,00388 (0,18)	0,00508 (0,02)
NH_4^+	CLS	-	0,00281 (0,32)	0,00591 (0,14)
	PCR	0,00736 (0,24)	0,00437 (0,09)	0,00539 (0,09)
	PLS1	0,00564 (0,16)	0,00433 (0,05)	0,00508 (0,08)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

4.2.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına şartlandırma çözeltisinin etkisi

Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına şartlandırma çözeltisinin etkisini araştırmak amacı ile Bölüm 3.2.14'deki çalışma yapılmıştır. Farklı çözeltilerde şartlandırılan çoklu iyon-seçici elektrot sistemleri ile yapılan analizler sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim ve R^2 değerleri ve sentetik numune derişimleri çizelge 4.16 ve çizelge 4.17'de verilmiştir. Çizelge 4.17'de sentetik numune derişiminin yanında parantez içerisinde verilen değerler BSS'dir.

Farklı şartlandırma çözeltilerinde şartlandırılan ve şartlandırılmadan kullanılan elektrotlardan elde edilen veriler değerlendirildiğinde, tampon çözelti ve $1,0 \times 10^{-2}$ M kation karışımı içeren şartlandırma çözeltisinde bir gece şartlandırılan elektrotların kalibrasyon eğrilerine ait eğim ve R^2 değerlerinin 1,000'e oldukça yakın olduğu bulunmuştur. Ayrıca benzer şekilde sentetik numune derişimlerinin $5,0 \times 10^{-3}$ M'a yakın olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar en iyi sonuçların, tampon çözelti ve $1,0 \times 10^{-2}$ M kation karışımı içeren şartlandırma çözeltisinde bir gece bekletilen elektrotlardan elde edildiğini göstermiştir. Bu nedenle tekli elektrotlarda olduğu gibi çoklu iyon-seçici elektrot sisteminde de optimum şartlandırma çözeltisinin tampon çözelti ve $1,0 \times 10^{-2}$ M kation karışımı içeren çözelti olduğu tespit edilmiş ve daha sonraki çalışmalar da bu şekilde yapılmıştır.

Çizelge 4.16 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için pH=4,00 ve farklı şartlandırma çözeltilerinde CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğim, kesim noktası ve R² değerleri

İyon	Yöntem	Eğim					R ²				
		X	Saf Su	Tampon	0,001M Katyon Karışımı + Tampon	0,01M Katyon Karışımı + Tampon	X	Saf Su	Tampon	0,001M Katyon Karışımı + Tampon	0,01M Katyon Karışımı + Tampon
Ca ²⁺	CLS	1,2843	0,3825	0,2248	0,4002	0,9102	0,3552	0,0769	0,0346	0,9083	0,9495
	PCR	1,0469	0,5193	0,6210	0,8662	1,0359	0,4481	0,5682	0,7596	0,9401	0,9919
	PLS	0,9014	0,5838	0,6139	0,9042	1,0083	0,8209	0,6448	0,6363	0,9032	0,9982
Mg ²⁺	CLS	-0,3263	-0,6498	0,8995	-0,5959	-0,5857	0,0319	0,0285	0,4546	0,0192	0,0972
	PCR	0,0406	0,0454	0,7211	0,3230	1,0114	0,0069	0,0098	0,8364	0,3519	0,9882
	PLS	0,4229	0,0628	1,0043	0,5127	1,0059	0,1085	0,0279	0,8144	0,5881	0,9987
K ⁺	CLS	1,0102	1,0184	1,0024	1,0123	1,0141	0,9581	0,9777	0,9290	0,9719	0,9928
	PCR	0,9817	0,9777	0,9959	0,9876	0,9929	0,9633	0,9841	0,9940	0,9929	0,9946
	PLS	0,9789	0,9952	1,0077	0,9738	0,9898	0,9769	0,9863	0,9894	0,9853	0,9958
NH ₄ ⁺	CLS	1,2646	0,8942	0,9741	0,9231	0,9755	0,7904	0,9355	0,9061	0,9224	0,9908
	PCR	0,8389	0,9095	0,9812	0,9488	1,0148	0,7627	0,9577	0,9859	0,9648	0,9946
	PLS	0,8234	0,9149	0,9528	0,9336	0,9920	0,8541	0,9622	0,9525	0,9369	0,9958

Çizelge 4.17 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için pH=4,00 ve farklı şartlandırma çözeltilerinde CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen sentetik numune derişimleri ve BSS değerleri

İyon	Yöntem	Sentetik numune derişimi (M)*				
		X	Saf su	Tampon	0,001M Katyon Karışımı+Tampon	0,01M Katyon Karışımı+Tampon
Ca^{2+}	CLS	0,00733 (0,14)	0,00042 (0,36)	0,00732 (0,14)	0,00600 (0,11)	0,00410 (0,09)
	PCR	0,02825 (0,02)	0,00086 (0,13)	0,00539 (0,12)	0,00620 (0,09)	0,00505 (0,08)
	PLS	0,02968 (0,02)	0,00526 (0,02)	0,02216 (0,09)	0,00490 (0,04)	0,00509 (0,02)
Mg^{2+}	CLS	0,00042 (0,12)	0,00139 (0,27)	0,00260 (0,35)	0,00034 (0,21)	0,00031 (0,16)
	PCR	0,02967 (0,12)	0,00050 (0,26)	0,00353 (0,20)	0,00119 (0,15)	0,00457 (0,15)
	PLS	0,00568 (0,04)	0,00203 (0,13)	0,00465 (0,13)	0,00409 (0,06)	0,00515 (0,06)
K^+	CLS	0,00510 (0,10)	0,00392 (0,16)	0,00262 (0,31)	0,00494 (0,23)	0,00410 (0,09)
	PCR	0,00464 (0,03)	0,00378 (0,09)	0,00596 (0,15)	0,00481 (0,21)	0,00505 (0,08)
	PLS	0,00665 (0,10)	0,00361 (0,08)	0,00657 (0,13)	0,00463 (0,03)	0,00508 (0,03)
NH_4^+	CLS	0,00530 (0,12)	0,00479 (0,16)	0,00230 (0,24)	0,00255 (0,10)	0,00591 (0,09)
	PCR	0,00745 (0,07)	0,00576 (0,10)	0,00337 (0,23)	0,00573 (0,03)	0,00539 (0,08)
	PLS	0,00459 (0,09)	0,00454 (0,06)	0,00344 (0,15)	0,00555 (0,03)	0,00508 (0,03)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

4.2.4 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına yapılan ölçümlerin tekrarlanması etkisi

Tez çalışmasında elde edilen veri sayısını arttırmak amacı ile hazırlanan yirmibeş adet training set çözeltisinin kalibrasyon işlemi sırasında tekrar okunmasına ait çalışma Bölüm 3.2.15’de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Bilinen değerlerin bulunan değerlere karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşturulan kalibrasyon eğrilerinden elde edilen eğim, kesim noktası ve R^2 değerleri ile sentetik numuneler için bulunan derişimler Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için sırası ile çizelge 4.18 ve çizelge 4.19’da verilmiştir. Çizelge 4.19’da sentetik numune derişiminin yanında parantez içerisinde verilen değerler BSS’dir.

Çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, 25 adet training set çözeltisinin bir kez okunması ile yapılan kalibrasyona ait eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin ideal değerlerden oldukça uzak olduğu ve sentetik numune derişimlerinin $5,0 \times 10^{-3}$ M’den önemli oranda saptığı gözlenmiştir. Buna karşılık aynı training set çözeltilerinin ikinci ve üçüncü okumalarından elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin ideale yaklaştığı ve sentetik numune derişimlerinin $5,0 \times 10^{-3}$ M’a yakın olduğu belirlenmiştir. Başka bir ifade ile training set çözelti sayısı arttıkça eğim, kesim noktası ve R^2 değerlerinin ve sentetik numune derişimlerinin beklenen değerlere yaklaştığı tespit edilmiştir. Veri sayısının artması ile birlikte bu iyileşmenin gözlenmesi beklenen bir durumdur.

Çözelti sayısının artması ile birlikte analiz süresinin uzayacağı ve elektrot ömrünün kısılacağı düşünülürse, çalışmada training set çözelti setinin iki kez okumanın yeterli olacağı kanısına varılmıştır. Tez çalışmasının bundan sonraki aşamalarında trainig set çözeltileri iki tekrarlı olarak okunmuştur.

Çizelge 4.18 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için pH=4,00 ve farklı training set çözelti sayılarında CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğim, kesim noktası ve R^2 değerleri

İyon	Yöntem	Eğim			Kesim noktası			R^2		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ca^{2+}	CLS	0,9046	0,9102	0,9108	0,0002	0,0002	0,0002	0,9025	0,9495	0,9510
	PCR	1,0149	1,0359	1,0539	-0,0009	-0,0003	-0,0001	0,9869	0,9919	0,9942
	PLS	1,03807	1,0083	1,03849	-0,0006	-0,0003	-0,0006	0,9941	0,9982	0,9987
Mg^{2+}	CLS	0,24863	-0,5857	0,14744	0,0039	0,0098	0,0041	0,067	0,0972	0,0951
	PCR	0,76072	1,0114	0,76027	0,0005	-0,0005	0,0006	0,8122	0,9882	0,9942
	PLS	0,71714	1,0059	0,69015	0,0005	-0,0003	0,0006	0,8178	0,9987	0,9988
K^+	CLS	1,01576	1,0141	1,02222	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,9891	0,9928	0,9930
	PCR	1,01063	0,9929	1,01642	0,0002	0,0002	-0,0002	0,9772	0,9946	0,9947
	PLS	0,9938	0,9898	0,99384	0,0003	0	0,0003	0,9814	0,9958	0,9961
NH_4^+	CLS	0,99731	0,9755	0,98221	0,0002	0,0001	0,0007	0,9841	0,9908	0,9908
	PCR	0,99948	1,0148	0,99115	-0,0001	-0,0007	0,0001	0,9901	0,9946	0,9951
	PLS	0,99135	0,992	0,98686	0	0,0002	0,0002	0,9916	0,9958	0,9960

Çizelge 4.19 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için pH=4,00 ve farklı training set çözelti sayılarında CLS, PCR ve PLS1 yöntemi ile elde edilen sentetik numune derişimleri ve BSS değerleri

<i>İyon</i>	<i>Yöntem</i>	Sentetik numune derişimi (M)*		
		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Ca^{2+}	CLS	0,00299 (0,19)	0,00410 (0,12)	0,00421 (0,09)
	PCR	0,00406 (0,16)	0,00505 (0,08)	0,00501 (0,08)
	PLS1	0,00466 (0,12)	0,00508 (0,03)	0,00506 (0,02)
Mg^{2+}	CLS	-	0,00030 (0,17)	0,00112 (0,16)
	PCR	-	0,00457 (0,15)	0,00460 (0,15)
	PLS1	0,00215 (0,27)	0,00514 (0,06)	0,00515 (0,06)
K^+	CLS	0,00272 (0,23)	0,00289 (0,17)	0,00297 (0,09)
	PCR	0,00383 (0,18)	0,00503 (0,08)	0,00502 (0,08)
	PLS1	0,00412 (0,12)	0,00503 (0,06)	0,00504 (0,03)
NH_4^+	CLS	0,00604 (0,13)	0,00591 (0,14)	0,00590 (0,09)
	PCR	0,00600 (0,11)	0,00539 (0,09)	0,00529 (0,07)
	PLS1	0,00583 (0,08)	0,00508 (0,08)	0,00508 (0,03)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

4.2.5 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına ortamda bulunabilecek diğer türlerin etkisi

Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına çeşitli su numunelerinde karşılaşılması muhtemel katyonların (Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} ve Cr^{3+})bozucu etkisini araştırmak için Bölüm 3.2.16'da anlatılan çalışma yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, bozucu iyon yok iken ve farklı bozucu iyonların varlığında her bir analite ait sentetik numune derişimleri ve yüzde geri kazanım değerleri PLS1 çok değişkenli kalibrasyon yöntemi için çizelge 4.20'de verilmiştir. Çizelge 4.20'de sentetik numune derişiminin yanında parantez içerisinde verilen değerler BSS'dir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bozucu iyon derişimi analitin 100 kat seyreltiği olduğu durumda, söz konusu türlerden hiç birinin bozucu etki yapmadığı görülmüştür. Bozucu iyon derişimi analit derişiminin 10 kat seyreltiği olduğu durumda ise, her bir analite bozucu etki yapan türler aşağıda belirtilmiştir:

- Ca^{2+} iyonlarına bozucu etki eden türler: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} ve Cr^{3+}
- Mg^{2+} iyonlarına bozucu etki eden türler: Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Cr^{3+}
- K^+ iyonlarına bozucu etki eden türler: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} ve Cr^{3+}
- NH_4^+ iyonlarına bozucu etki eden türler: Hg^{2+}

Bozucu iyon derişimi analit derişimi ile eşit mertebelerde olduğunda ise Pb^{2+} ve Cr^{3+} NH_4^+ 'a bozucu etki göstermemiş ve diğer tüm iyonların analitler üzerinde bozucu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde bozucu iyonun analitten 10 kat derişik olması ile ilgili yapılan çalışma sonucunda ilgili tüm iyonların analit üzerinde bozucu etki gösterdiği görülmüştür.

Bu çalışma sonucunda özellikle 5×10^{-3} M ve 5×10^{-2} M'lık derişimlerde bozucu etkinin baskın olduğu belirlenmiştir. Bu durum bir dezavantaj olarak görülse de ilgili derişimlerin çok yüksek olduğu ve tez konusu kapsamında çalışılan gerçek numunelerin özellikle içme-kullanma suları olduğu göz önünde bulundurulacak olursa, bu durumun analizi engelleyecek ölçüde olmadığı söylenebilir. Çünkü analiz edilecek su numunelerinde bozucu iyon etkisi gösterebilecek bu türler eser miktarda bulunmaktadır.

Çizelge 4.20 Farklı derişimlerde bozucu iyon varlığında sentetik numunelerdeki analit derişimleri

Sentetik Numune + Bozucu İyon	Ca ²⁺ (0,00510 M)		Mg ²⁺ (0,00524 M)		K ⁺ (0,00507 M)		NH ₄ ⁺ (0,00501 M)	
	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım
5 × 10 ⁻⁵ M Ba ²⁺	0,00511 (0,06)	100,12	0,00525 (0,05)	100,25	0,00508 (0,05)	100,14	0,00504 (0,04)	100,66
5 × 10 ⁻⁴ M Ba ²⁺	0,00541 (0,09)	106,00	0,00525 (0,06)	100,25	0,00511 (0,07)	100,73	0,00504 (0,05)	100,66
5 × 10 ⁻³ M Ba ²⁺	0,00581 (0,11)	113,82	0,00589 (0,08)	112,39	0,00835 (0,13)	164,62	0,00540 (0,08)	107,81
5 × 10 ⁻² M Ba ²⁺	0,00616 (0,12)	120,76	0,00733 (0,14)	140,04	0,01144 (0,25)	225,62	0,00575 (0,10)	114,82
5 × 10 ⁻⁵ M Pb ²⁺	0,00516 (0,08)	101,14	0,00524 (0,07)	100,02	0,00507 (0,06)	99,96	0,00501 (0,05)	100,06
5 × 10 ⁻⁴ M Pb ²⁺	0,00654 (0,11)	128,09	0,00524 (0,06)	100,06	0,00464 (0,09)	91,48	0,00501 (0,05)	100,02
5 × 10 ⁻³ M Pb ²⁺	0,00966 (0,14)	189,26	0,00449 (0,10)	85,79	0,00277 (0,11)	54,68	0,00501 (0,06)	99,96
5 × 10 ⁻² M Pb ²⁺	0,03235 (0,24)	634,07	0,00124 (0,19)	23,72	-	-	0,00493 (0,09)	98,48

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.20 Farklı derişimlerde bozucu iyon varlığında sentetik numunelerdeki analit derişimleri (devam)

Sentetik Numune + Bozucu İyon	Ca ²⁺ (0,00510 M)		Mg ²⁺ (0,00524 M)		K ⁺ (0,00507 M)		NH ₄ ⁺ (0,00501 M)	
	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım
5 × 10 ⁻⁵ M Zn ²⁺	0,00512 (0,04)	100,35	0,00528 (0,07)	100,82	0,00501 (0,05)	98,80	0,00501 (0,06)	100,02
5 × 10 ⁻⁴ M Zn ²⁺	0,0071 (0,09)	139,22	0,00535 (0,09)	102,22	0,00461 (0,09)	90,97	0,00501 (0,06)	100,04
5 × 10 ⁻³ M Zn ²⁺	0,0082 (0,14)	160,76	0,00539 (0,09)	103,00	0,0038 (0,11)	75,00	0,00498 (0,06)	99,54
5 × 10 ⁻² M Zn ²⁺	0,13841 (0,25)	2712,88	0,00052 (0,15)	9,89	-	-	-	-
5 × 10 ⁻⁵ M Cd ²⁺	0,0051 (0,06)	99,98	0,00525 (0,05)	100,25	0,00507 (0,07)	99,96	0,00501 (0,05)	100,12
5 × 10 ⁻⁴ M Cd ²⁺	0,0051 (0,07)	99,94	0,00593 (0,09)	113,29	0,00508 (0,08)	100,24	0,00507 (0,05)	101,16
5 × 10 ⁻³ M Cd ²⁺	0,00682 (0,11)	133,71	0,00642 (0,12)	122,67	0,00585 (0,10)	115,44	0,00557 (0,08)	111,16
5 × 10 ⁻² M Cd ²⁺	0,00769 (0,18)	150,65	0,00837 (0,20)	159,77	0,02372 (0,21)	467,72	0,00559 (0,09)	111,70

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.20 Farklı derişimlerde bozucu iyon varlığında sentetik numunelerdeki analit derişimleri (devam)

	Ca²⁺ (0,00510 M)		Mg²⁺ (0,00524 M)		K⁺ (0,00507 M)		NH₄⁺ (0,00501 M)	
Sentetik Numune + Bozucu İyon	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım
5×10^{-5} M Hg ²⁺	0,00518 (0,05)	101,53	0,00524 (0,06)	100,00	0,0051 (0,06)	100,57	0,00499 (0,04)	99,64
5×10^{-4} M Hg ²⁺	0,00569 (0,09)	111,43	0,00524 (0,06)	100,11	0,00752 (0,09)	148,25	0,0046 (0,06)	91,87
5×10^{-3} M Hg ²⁺	0,0144 (0,14)	282,28	0,01682 (0,09)	321,08	0,16035 (0,15)	3162,08	0,00434 (0,08)	86,62
5×10^{-2} M Hg ²⁺	0,4908 (0,20)	9619,78	0,07679 (0,15)	1466,20	0,17988 (0,16)	3547,25	-	-
5×10^{-5} M Cu ²⁺	0,00515 (0,06)	101,00	0,00524 (0,05)	100,06	0,00500 (0,04)	98,56	0,00502 (0,05)	100,20
5×10^{-4} M Cu ²⁺	0,00533 (0,08)	104,45	0,00603 (0,08)	115,20	0,00497 (0,05)	97,97	0,00503 (0,06)	100,38
5×10^{-3} M Cu ²⁺	0,00635 (0,11)	124,42	0,00603 (0,09)	115,12	0,00445 (0,11)	87,69	0,00561 (0,09)	112,08
5×10^{-2} M Cu ²⁺	0,20158 (0,19)	3950,94	0,00026 (0,15)	0,50	-	-	-	-

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

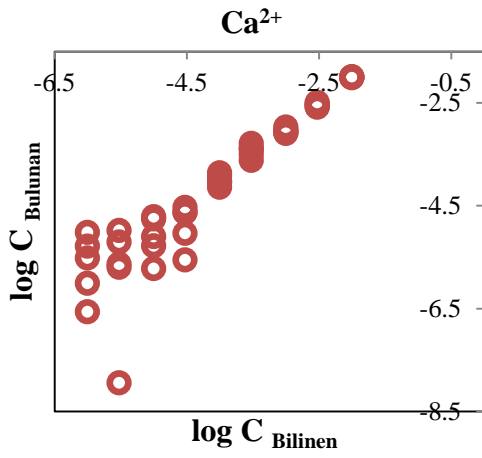
Çizelge 4.20 Farklı derişimlerde bozucu iyon varlığında sentetik numunelerdeki analit derişimleri (devam)

Sentetik Numune + Bozucu İyon	Ca ²⁺ (0,00510 M)		Mg ²⁺ (0,00524 M)		K ⁺ (0,00507 M)		NH ₄ ⁺ (0,00501 M)	
	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım	Sentetik numune derişimi*	% Geri kazanım
5 × 10 ⁻⁵ M Al ³⁺	0,0051 (0,05)	100,02	0,00524 (0,04)	100,00	0,00498 (0,05)	98,23	0,00504 (0,04)	100,60
5 × 10 ⁻⁴ M Al ³⁺	0,00547 (0,06)	107,15	0,00524 (0,05)	100,04	0,00407 (0,07)	80,28	0,00507 (0,05)	101,28
5 × 10 ⁻³ M Al ³⁺	0,0065 (0,09)	127,38	0,00571 (0,08)	109,01	0,00224 (0,14)	44,21	0,00536 (0,08)	107,03
5 × 10 ⁻² M Al ³⁺	0,01664 (0,11)	326,15	0,01824 (0,19)	348,20	-	-	0,00549 (0,12)	109,71
5 × 10 ⁻⁵ M Cr ³⁺	0,00515 (0,06)	101,00	0,00527 (0,05)	100,61	0,00501 (0,06)	98,84	0,00501 (0,05)	100,00
5 × 10 ⁻⁴ M Cr ³⁺	0,00557 (0,08)	109,11	0,00612 (0,07)	116,82	0,00414 (0,09)	81,60	0,00501 (0,06)	99,96
5 × 10 ⁻³ M Cr ³⁺	0,00728 (0,10)	142,67	0,00665 (0,09)	126,96	0,00094 (0,20)	18,56	0,00500 (0,06)	99,82
5 × 10 ⁻² M Cr ³⁺	0,05292 (0,17)	1037,32	0,0121 (0,10)	230,95	-	-	0,00263 (0,15)	52,43

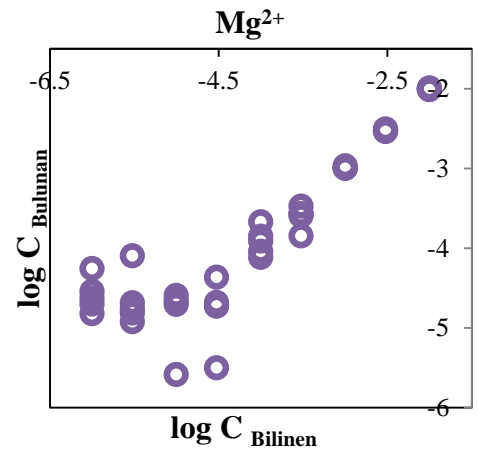
* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

4.2.6 Yöntemin alt tayin sınırının belirlenmesi

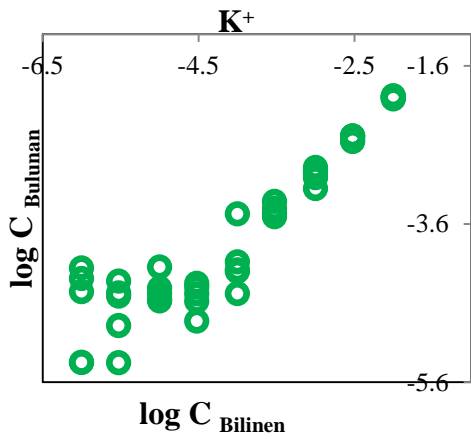
Alt tayin sınırını belirlemek amacı ile yapılan çalışma Bölüm 3.2.17’de verilmiştir. Çalışma sonucunda yüksek derişimden düşük derişime doğru eğimi bir olan doğrunun lineerliğinin bittiği nokta yaklaşık alt tayin sınırı olarak belirlenmiştir. Alt tayin sınırları, Ca^{2+} için 5×10^{-5} , Mg^{2+} için 5×10^{-5} , K^+ için 1×10^{-5} ve NH_4^+ için 1×10^{-5} olarak bulunmuştur.



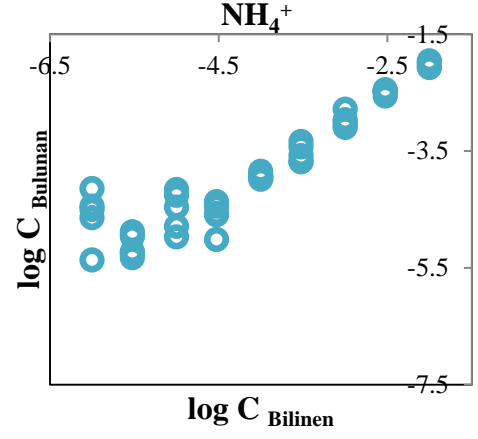
Şekil 4.2 Ca^{2+} için $\log C_{\text{bilinen}} / \log C_{\text{Bulunan}}$ grafiği



Şekil 4.3 Mg^{2+} için $\log C_{\text{bilinen}} / \log C_{\text{Bulunan}}$ grafiği



Şekil 4.4 K^+ için $\log C_{\text{bilinen}} / \log C_{\text{Bulunan}}$ grafiği



Şekil 4.5 NH_4^+ için $\log C_{\text{bilinen}} / \log C_{\text{Bulunan}}$ grafiği

4.3 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile numune analizleri

Optimum çalışma şartlarının belirlenmesinin ardından çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile gerçek numunelerde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında gerçek numunelere tekli ve çoklu standart ekleme yöntemleri uygulanmıştır. Numunelerde her bir katyon için yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

4.3.1 Tekli standart ekleme yöntemi ile numunelerin analizi

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile numune analizinde tekli standart ekleme yöntemi sentetik numune, maden suyu ve kaplıca suyuna uygulanmıştır. Bu uygulama sırasında Bölüm 3.2.18.1.1'de anlatılan işlem basamakları izlenmiştir. Tekli standart ekleme yöntemi üç farklı günde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar bu üç günün ortalaması olarak verilmiştir. Farklı çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile hesaplanan derişimler ve bağıl standart sapma değerleri çizelge 4.21, 4.23, 4.25 ve 4.27'de, standart ekleme sonucunda hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri ve standart sapma değerleri her bir numunede analitler için çizelge 4.22, 4.24, 4.26 ve 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarları

Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	164,52 (0,08)**	203,47 (0,04)	201,39 (0,03)
+ 40 ppm	191,24 (0,09)	237,22 (0,05)	239,69 (0,04)
+ 120 ppm	253,29 (0,07)	312,23 (0,04)	323,91 (0,02)
+ 200 ppm	312,93 (0,08)	404,88 (0,06)	408,96 (0,03)
+ 280 ppm	372,50 (0,08)	460,56 (0,05)	491,96 (0,03)
Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	230,32 (0,11)	201,86 (0,05)	190,76 (0,04)
+ 40 ppm	294,99 (0,09)	255,42 (0,06)	231,10 (0,03)
+ 120 ppm	410,32 (0,08)	355,07 (0,05)	309,72 (0,05)
+ 200 ppm	518,46 (0,08)	449,62 (0,04)	385,98 (0,03)
+ 280 ppm	635,54 (0,07)	551,12 (0,05)	467,10 (0,02)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.21 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarları (devam)

Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	244,52 (0,09)**	282,85 (0,06)	285,52 (0,04)
+ 40 ppm	264,35 (0,10)	310,70 (0,05)	327,53 (0,05)
+ 120 ppm	307,62 (0,08)	446,30 (0,05)	399,29 (0,03)
+ 200 ppm	347,91 (0,07)	514,88 (0,04)	473,72 (0,03)
+ 280 ppm	393,88 (0,09)	594,00 (0,04)	568,56 (0,04)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.22 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan kalsiyum yüzde geri kazanımı

Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda kalsiyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 40 ppm	93,51 ± 12,12	97,43 ± 6,13	99,30 ± 4,13
+ 120 ppm	89,02 ± 10,81	96,52 ± 5,02	100,78 ± 3,81
+ 200 ppm	85,85 ± 9,90	100,35 ± 5,34	101,89 ± 3,46
+ 280 ppm	83,80 ± 9,85	95,26 ± 4,42	102,20 ± 3,10
Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda kalsiyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 40 ppm	109,13 ± 13,10	105,60 ± 5,11	100,15 ± 4,21
+ 120 ppm	117,13 ± 12,11	110,32 ± 4,85	99,67 ± 3,90
+ 200 ppm	120,48 ± 10,45	111,88 ± 4,32	98,78 ± 3,85
+ 280 ppm	124,54 ± 9,93	114,37 ± 4,10	99,22 ± 3,12
Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda kalsiyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 40 ppm	92,91 ± 13,35	96,24 ± 6,65	100,62 ± 3,38
+ 120 ppm	84,39 ± 13,90	110,79 ± 5,50	98,46 ± 3,67
+ 200 ppm	78,27 ± 12,87	106,63 ± 4,43	97,57 ± 4,01
+ 280 ppm	75,09 ± 11,43	105,53 ± 4,10	100,54 ± 3,12

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.23 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarları

Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	0,64 (0,09)**	111,14 (0,07)	125,05 (0,05)
+ 24,3 ppm	0,98 (0,08)	117,29 (0,06)	156,58 (0,04)
+ 72,9 ppm	1,04 (0,08)	161,63 (0,06)	198,70 (0,04)
+ 121,5 ppm	0,89 (0,07)	216,42 (0,07)	250,66 (0,03)
+ 170,1 ppm	1,03 (0,11)	253,05 (0,05)	314,63 (0,04)
Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	0,63 (0,10)	15,11 (0,06)	15,60 (0,05)
+ 24,3 ppm	8,84 (0,09)	17,75 (0,07)	41,50 (0,03)
+ 72,9 ppm	8,98 (0,07)	24,72 (0,06)	90,58 (0,02)
+ 121,5 ppm	9,66 (0,09)	33,08 (0,05)	141,82 (0,04)
+ 170,1 ppm	9,57 (0,08)	40,04 (0,05)	185,14 (0,03)
Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	3,06 (0,12)	15,02 (0,07)	20,17 (0,03)
+ 24,3 ppm	3,72 (0,10)	33,26 (0,07)	43,25 (0,06)
+ 72,9 ppm	4,24 (0,08)	75,29 (0,05)	96,06 (0,03)
+ 121,5 ppm	4,83 (0,09)	104,21 (0,06)	144,26 (0,02)
+ 170,1 ppm	4,93 (0,08)	127,53 (0,06)	199,94 (0,04)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.24 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan magnezyum yüzde geri kazanımı

Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda magnezyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 24,3 ppm	3,94 ± 2,12	86,60 ± 5,57	104,85 ± 4,46
+ 72,9 ppm	1,41 ± 0,59	87,82 ± 6,10	100,38 ± 4,12
+ 121,5 ppm	0,73 ± 0,15	93,02 ± 4,98	101,67 ± 3,80
+ 170,1 ppm	0,60 ± 0,22	89,96 ± 4,60	106,60 ± 3,33

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.24 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan magnezyum yüzde geri kazanımı (devam)

Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda magnezyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 24,3 ppm	35,44 ± 9,95	45,04 ± 6,12	104,02 ± 4,80
+ 72,9 ppm	12,21 ± 9,92	28,09 ± 5,98	102,35 ± 4,43
+ 121,5 ppm	7,91 ± 5,57	24,22 ± 5,67	103,44 ± 4,10
+ 170,1 ppm	5,60 ± 2,43	21,62 ± 5,02	99,69 ± 3,87
Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda magnezyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 24,3 ppm	13,62 ± 5,55	84,588 ± 6,75	97,263 ± 5,51
+ 72,9 ppm	5,5794 ± 3,56	85,638 ± 6,63	103,21 ± 4,98
+ 121,5 ppm	3,8777 ± 2,23	76,335 ± 5,98	101,83 ± 4,76
+ 170,1 ppm	2,8477 ± 1,24	68,893 ± 5,54	105,08 ± 4,21

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.25 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarları

Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	112,25 (0,10)**	196,08 (0,07)	196,01 (0,05)
+ 39 ppm	133,12 (0,09)	233,54 (0,06)	237,21 (0,04)
+ 117 ppm	180,44 (0,09)	325,18 (0,07)	311,92 (0,05)
+ 195 ppm	228,02 (0,08)	427,13 (0,05)	400,72 (0,03)
+ 273 ppm	275,35 (0,08)	540,62 (0,05)	487,18 (0,02)
Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	-	14,39 (0,04)	14,82 (0,03)
+ 39 ppm	35,10 (0,07)	57,94 (0,05)	54,15 (0,04)
+ 117 ppm	107,88 (0,07)	119,69 (0,06)	130,81 (0,02)
+ 195 ppm	171,32 (0,06)	225,13 (0,04)	205,16 (0,03)
+ 273 ppm	253,74 (0,07)	339,28 (0,04)	284,25 (0,02)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.25 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarları (devam)

Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	87,40 (0,09)**	87,43 (0,05)	82,17 (0,04)
+ 39 ppm	119,55 (0,08)	134,39 (0,04)	128,18 (0,02)
+ 117 ppm	189,93 (0,08)	210,20 (0,04)	200,29 (0,02)
+ 195 ppm	267,26 (0,07)	296,84 (0,03)	296,58 (0,03)
+ 273 ppm	324,33 (0,07)	377,65 (0,04)	360,20 (0,01)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.26 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan potasyum yüzde geri kazanımı

Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda potasyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 39 ppm	88,01 ± 12,21	99,34 ± 7,55	100,94 ± 4,81
+ 117 ppm	78,71 ± 11,98	103,86 ± 6,21	99,65 ± 4,23
+ 195 ppm	74,21 ± 10,43	109,22 ± 5,88	102,48 ± 3,98
+ 273 ppm	71,47 ± 10,01	115,25 ± 5,43	103,88 ± 3,21
Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda potasyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 39 ppm	90,02 ± 13,45	108,53 ± 7,54	100,63 ± 4,41
+ 117 ppm	92,21 ± 12,65	91,10 ± 6,55	99,24 ± 3,21
+ 195 ppm	87,86 ± 11,87	107,52 ± 5,53	97,78 ± 3,18
+ 273 ppm	92,95 ± 11,24	118,06 ± 4,98	98,76 ± 2,88
Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda potasyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 39 ppm	94,58 ± 12,45	106,30 ± 6,52	105,78 ± 4,93
+ 117 ppm	92,92 ± 11,99	102,83 ± 5,85	100,56 ± 4,34
+ 195 ppm	94,64 ± 9,90	105,10 ± 5,32	107,00 ± 3,67
+ 273 ppm	89,99 ± 8,51	104,78 ± 4,98	101,42 ± 3,50

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.27 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarları

Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarı (ppm)*		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	153,97 (0,10)**	91,47 (0,05)	97,01 (0,04)
+ 18 ppm	191,36 (0,09)	112,95 (0,05)	112,85 (0,03)
+ 54 ppm	252,45 (0,09)	145,98 (0,04)	154,60 (0,01)
+ 90 ppm	325,06 (0,08)	193,61 (0,05)	189,63 (0,02)
+ 126 ppm	398,84 (0,07)	234,25 (0,04)	227,97 (0,01)
Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	-	-	-
+ 18 ppm	14,19 (0,07)	18,11 (0,07)	17,88 (0,04)
+ 54 ppm	49,08 (0,08)	55,02 (0,06)	54,23 (0,04)
+ 90 ppm	84,39 (0,07)	97,46 (0,05)	91,98 (0,03)
+ 126 ppm	120,99 (0,07)	133,04 (0,05)	126,60 (0,02)
Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	-	-	-
+ 18 ppm	15,04 (0,08)	20,28 (0,06)	18,45 (0,03)
+ 54 ppm	49,83 (0,09)	56,93 (0,05)	55,80 (0,02)
+ 90 ppm	74,45 (0,07)	97,08 (0,05)	90,20 (0,03)
+ 126 ppm	100,63 (0,08)	137,94 (0,04)	124,96 (0,03)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.28 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan amonyum yüzde geri kazanımı

Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda amonyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 18 ppm	111,28 ± 12,44	103,18 ± 6,54	98,12 ± 3,75
+ 54 ppm	121,39 ± 11,56	100,35 ± 6,21	102,38 ± 3,31
+ 90 ppm	133,24 ± 10,97	106,69 ± 5,76	101,40 ± 4,02
+ 126 ppm	142,46 ± 10,10	107,72 ± 4,43	102,22 ± 2,87

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.28 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna tekli standart ekleme sonucunda hesaplanan amonyum yüzde geri kazanımı (devam)

Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda amonyum geri kazanımı, %*		
	CLS	PCR	PLS1
+ 18 ppm	78,84 ± 11,87	100,61 ± 5,97	99,36 ± 4,02
+ 54 ppm	90,89 ± 10,52	101,89 ± 5,41	100,43 ± 3,76
+ 90 ppm	93,77 ± 9,53	108,28 ± 4,98	102,20 ± 3,21
+ 126 ppm	96,03 ± 8,90	105,59 ± 4,09	100,48 ± 3,45
Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda amonyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 18 ppm	83,55 ± 11,05	112,64 ± 6,01	102,50 ± 3,97
+ 54 ppm	92,27 ± 10,76	105,42 ± 5,45	103,33 ± 4,09
+ 90 ppm	82,72 ± 10,03	107,87 ± 4,97	100,22 ± 3,56
+ 126 ppm	79,87 ± 9,41	109,47 ± 5,02	99,18 ± 3,04

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Tekli standart ekleme ile her üç yöntem için de bulunan yüzde geri kazanım değerlerine ANOVA ve *t-testi* uygulanarak istatistiki değerlendirme yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar, çizelge 4.29 – çizelge 4.32 ve çizelge 4.33’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.29 Ca²⁺ için tekli standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması

Ca ²⁺	Sentetik Numune			Maden Suyu			Kaplıca Suyu		
	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1
Ortalama	88,05 ± 4,23	97,39 ± 2,16	101,04 ± 1,31	117,82 ± 6,54	110,54 ± 3,69	99,46 ± 0,59	82,66 ± 7,84	104,80 ± 6,14	99,30 ± 1,52
Genel ortalama	95,49 ± 6,70			109,27 ± 9,25			95,59 ± 11,52		
	SSF	359,47	LSD= 4,54 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 9,34 X_{CLS}-X_{PLS1}= 13,00 X_{PCR}-X_{PLS1}= 3,65	SSF	684,22	LSD= 6,95 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 7,28 X_{CLS}-X_{PLS1}= 18,37 X_{PCR}-X_{PLS1}= 11,09	SSF	1062,32	LSD= 9,30 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 22,13 X_{CLS}-X_{PLS1}= 16,63 X_{PCR}-X_{PLS1}= 5,50
	SSE	72,88		SSE	170,18		SSE	304,65	
	MSF	179,74		MSF	342,11		MSF	531,16	
	MSE	8,1		MSE	18,91		MSE	33,85	
	F_d	22,2		F_d	18,09		F_d	15,69	
	F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26	

160

Çizelge 4.30 Mg²⁺ için tekli standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması

Mg ²⁺	Sentetik Numune			Maden Suyu			Kaplıca Suyu		
	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1
Ortalama	1,67 ± 1,55	89,35 ± 2,81	103,38 ± 2,86	15,29 ± 13,71	29,74 ± 10,54	102,38 ± 1,92	6,48 ± 4,89	78,86 ± 7,84	101,84 ± 3,33
Genel ortalama	64,80 ± 55,12			49,14 ± 46,67			62,40 ± 49,77		
	SSF	24304,52	LSD= 3,08 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 87,68 X_{CLS}-X_{PLS1}= 101,71 X_{PCR}-X_{PLS1}= 14,03	SSF	17423,9	LSD= 16,05 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 14,45 X_{CLS}-X_{PLS1}= 87,08 X_{PCR}-X_{PLS1}= 72,63	SSF	19815,93	LSD= 9,06 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 72,38 X_{CLS}-X_{PLS1}= 95,36 X_{PCR}-X_{PLS1}= 22,98
	SSE	55,45		SSE	907,95		SSE	289,52	
	MSF	12152,26		MSF	8711,95		MSF	9907,96	
	MSE	6,16		MSE	100,88		MSE	32,17	
	F_d	1972,53		F_d	86,36		F_d	307,99	
	F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26	

Çizelge 4.31 K⁺ için tekli standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması

K ⁺	Sentetik Numune			Maden Suyu			Kaplıca Suyu		
	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1
Ortalama	78,10 ± 7,25	106,92 ± 6,87	101,74 ± 1,84	90,76 ± 2,30	106,30 ± 11,19	99,10 ± 1,18	93,03 ± 2,18	104,75 ± 1,43	103,69 ± 3,18
Genel ortalama	95,59 ± 15,36			98,72 ± 7,78			100,49 ± 6,48		
	SSF	1888,02	LSD= 9,37 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 28,82 X_{CLS}-X_{PLS1}= 23,64 X_{PCR}-X_{PLS1}= 5,18	SSF	484,01	LSD= 10,60 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 15,54 X_{CLS}-X_{PLS1}= 8,34 X_{PCR}-X_{PLS1}= 7,2	SSF	336,09	LSD= 2,82 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 11,72 X_{CLS}-X_{PLS1}= 10,66 X_{PCR}-X_{PLS1}= 1,06
	SSE	309,3		SSE	395,87		SSE	50,73	
	MSF	944,01		MSF	242		MSF	168,05	
	MSE	34,37		MSE	43,98		MSE	5,64	
	F_d	27,47		F_d	5,5		F_d	29,81	
	F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26	

Çizelge 4.32 Mg²⁺ için tekli standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması

NH ₄ ⁺	Sentetik Numune			Maden Suyu			Kaplıca Suyu		
	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1
Ortalama	127,09 ± 13,62	104,49 ± 3,37	101,03 ± 1,99	89,88 ± 7,66	104,09 ± 3,50	100,62 ± 1,17	84,60 ± 5,35	108,85 ± 3,03	101,31 ± 1,93
Genel ortalama	110,87 ± 14,16			98,25 ± 12,41			98,25 ± 12,41		
	SSF	1603,05	LSD= 13,08 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 22,61 X_{CLS}-X_{PLS1}= 26,06 X_{PCR}-X_{PLS1}= 3,46	SSF	438,99	LSD= 7,84 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 14,21 X_{CLS}-X_{PLS1}= 10,74 X_{PCR}-X_{PLS1}= 3,48	SSF	1231,85	LSD= 6,91 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 24,25 X_{CLS}-X_{PLS1}= 16,70 X_{PCR}-X_{PLS1}= 7,54
	SSE	602,48		SSE	216,75		SSE	124,53	
	MSF	801,53		MSF	219,49		MSF	615,92	
	MSE	66,94		MSE	24,08		MSE	13,84	
	F_d	11,97		F_d	9,11		F_d	44,51	
	F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26	

Çizelge 4.33 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için tekli standart ekleme yöntemi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin t – testi ile karşılaştırılması

İyon	Numune	CLS			PCR			PLS1		
		% Geri kazanım ± standart sapma	$t_d = \frac{\bar{X} - \mu}{s/\sqrt{N}}$	$t_k > t_d$	% Geri kazanım ± standart sapma	$t_d = \frac{\bar{X} - \mu}{s/\sqrt{N}}$	$t_k > t_d$	% Geri kazanım ± standart sapma	$t_d = \frac{\bar{X} - \mu}{s/\sqrt{N}}$	$t_k > t_d$
Ca ²⁺	Sentetik Numune	88,04 ± 4,23	5,65	3,18 < 5,65	97,39 ± 2,16	2,41	3,18 > 2,41	101,04 ± 1,31	1,59	3,18 > 1,59
	Maden Suyu	117,82 ± 6,54	5,45	3,18 < 5,45	110,54 ± 3,69	5,71	3,18 < 5,71	99,46 ± 0,59	1,85	3,18 > 1,85
	Kaplıca Suyu	82,66 ± 7,84	4,42	3,18 < 4,42	104,80 ± 6,14	1,56	3,18 > 1,56	99,30 ± 1,53	0,92	3,18 > 0,92
Mg ²⁺	Sentetik Numune	1,67 ± 1,55	126,51	3,18 < 126,50	89,35 ± 2,81	7,57	3,18 < 7,57	103,38 ± 2,86	2,36	3,18 > 2,36
	Maden Suyu	15,29 ± 13,71	12,36	3,18 < 12,36	29,74 ± 10,54	13,33	3,18 < 13,33	102,38 ± 1,92	2,47	3,18 > 2,47
	Kaplıca Suyu	6,48 ± 4,89	38,25	3,18 < 38,25	78,86 ± 7,84	5,39	3,18 < 5,39	101,84 ± 3,33	1,11	3,18 > 1,11
K ⁺	Sentetik Numune	78,10 ± 7,25	6,04	3,18 < 6,04	106,92 ± 6,87	2,01	3,18 > 2,01	101,74 ± 1,84	1,89	3,18 > 1,89
	Maden Suyu	90,76 ± 2,30	8,04	3,18 < 8,04	106,30 ± 11,19	1,13	3,18 > 1,13	99,10 ± 1,18	1,51	3,18 > 1,51
	Kaplıca Suyu	93,03 ± 2,18	6,39	3,18 < 6,39	104,75 ± 1,44	6,60	3,18 < 6,60	103,69 ± 3,18	2,32	3,18 > 2,32
NH ₄ ⁺	Sentetik Numune	127,09 ± 16,62	3,98	3,18 < 3,98	104,48 ± 3,37	2,66	3,18 > 2,66	101,03 ± 1,99	1,04	3,18 > 1,04
	Maden Suyu	89,88 ± 7,66	2,64	3,18 > 2,64	104,09 ± 3,50	2,34	3,18 > 2,34	100,62 ± 1,17	1,05	3,18 > 1,05
	Kaplıca Suyu	84,60 ± 5,35	5,76	3,18 < 5,76	108,85 ± 3,03	5,85	3,18 < 5,85	101,31 ± 1,93	1,35	3,18 > 1,35

Çizelge 4.29 incelendiğinde, % 95 güven seviyesinde Ca^{2+} için sentetik numunede sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı bir fark olmadığı, maden suyunda tüm yöntemler arasında anlamlı fark olduğu, kaplıca suyunda ise, sentetik numuneye benzer şekilde sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı fark olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.30 incelendiğinde % 95 güven seviyesinde Mg^{2+} için, sentetik numunede tüm yöntemlerin arasında anlamlı fark olduğu, maden suyunda CLS ve PCR yöntemleri arasında anlamlı fark olmadığı, diğer yöntemlerin arasında anlamlı fark olduğu, kaplıca suyunda ise her üç yöntem arasında anlamlı fark olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.31'e bakıldığında ise % 95 güven seviyesinde K^+ için, sentetik numunede sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı bir fark olmadığı, maden suyunda CLS ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı fark olduğu, diğer yöntemler arasında anlamlı fark olmadığı, kaplıca suyunda ise sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.32'ye göre % 95 güven seviyesinde NH_4^+ için, sentetik numunede sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı bir fark olmadığı, maden suyunda sentetik numuneye benzer şekilde sentetik numunede sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı bir fark olmadığı, kaplıca suyunda ise her üç yöntem arasında anlamlı fark olduğu bulunmuştur.

Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için elde edilen yüzde geri kazanım değerlerine t-testinin uygulanması sonucunda oluşturulan çizelge 4.33 incelendiğinde % 95 güven seviyesinde CLS yöntemi ile elde edilen sonuçların, gerçek değer (μ) olarak esas alınan % 100 geri kazanım değerinden anlamlı derecede farklı olduğu görülmektedir. Bu nedenle CLS yönteminin uygun bir yöntem olmayacağı kabul edilebilir.

PCR yöntemi ile elde edilen yüzde geri kazanım değerleri, bazı iyon ve numunelerde iyi gözükmesine ve elde edilen sonuçların gerçek değer (μ) olarak esas alınan % 100 geri kazanım değerinden % 95 güven seviyesinde anlamlı derecede farklı olmamasına rağmen, tüm iyonlar ve numuneler için benzer sonuçlar bulunamamış ve bir tutarsızlık gözlenmiştir. Bu nedenle PCR yöntemi CLS yönteminden daha iyi gözükmesine rağmen, bu yöntemin de uygun olmadığı söylenebilir.

Benzer değerlendirmeler PLS1 yöntemi ile yapıldığında elde edilen yüzde geri kazanım değerlerinin % 95 güven seviyesinde anlamlı derecede uygun oldukları görülmektedir. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ iyonlarının her biri için tüm numunelerde hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin, gerçek değer (μ) olarak esas alınan % 100 geri kazanım değerinden anlamlı derecede farklı olmadığı bulunmuştur. Bu nedenle farklı numunelerden elde edilen sinyallerin değerlendirilmesinde PLS1 yönteminin kullanılması uygun bir yöntem olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, ANOVA testi ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde her üç yöntem arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı fark olduğunu, yüzde geri kazanım değerlerine uygulanan t-testinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ise, % 95 güven seviyesinde PLS1 yönteminin CLS ve PCR yöntemlerine göre anlamlı derecede farklı olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak, bu tez çalışması kapsamında % 95 güven seviyesi için uygulanması gereken yöntemin PLS1 olduğu tespit edilmiştir.

4.3.2 Çoklu standart ekleme yöntemi ile numunelerin analizi

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile numune analizinde çoklu standart ekleme yöntemi sentetik numune, maden suyu ve kaplıca suyuna uygulanmıştır. Bu uygulama sırasında Bölüm 3.2.18.1.2’de anlatılan işlem basamakları izlenmiştir. Farklı çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile hesaplanan derişimler ve bağıl standart sapma değerleri çizelge 4.34, 4.36, 4.38 ve 4.40’da; standart ekleme sonucunda hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri ve standart sapma değerleri her bir numunede analitler için çizelge 4.35, 4.37, 4.39 ve 4.41’de verilmiştir.

Çizelge 4.34 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarları

Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	147,24 (0,09)**	207,28 (0,07)	203,21 (0,04)
+ 40 ppm	170,65 (0,09)	250,24 (0,06)	247,41 (0,03)
+ 120 ppm	224,29 (0,08)	326,28 (0,06)	328,99 (0,03)
+ 200 ppm	314,54 (0,07)	395,80 (0,04)	405,93 (0,02)
+ 280 ppm	303,04 (0,07)	446,96 (0,05)	478,74 (0,01)
Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	238,30 (0,08)	200,49 (0,07)	193,07 (0,03)
+ 40 ppm	285,40 (0,09)	245,44 (0,06)	232,84 (0,02)
+ 120 ppm	377,16 (0,10)	340,69 (0,04)	319,02 (0,03)
+ 200 ppm	462,37 (0,08)	408,82 (0,05)	391,22 (0,03)
+ 280 ppm	566,31 (0,07)	479,70 (0,04)	487,53 (0,01)
Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda bulunan kalsiyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	242,30 (0,09)	281,18 (0,06)	287,77 (0,02)
+ 40 ppm	273,05 (0,11)	320,87 (0,06)	328,65 (0,04)
+ 120 ppm	343,64 (0,08)	405,28 (0,05)	407,22 (0,03)
+ 200 ppm	396,49 (0,07)	484,47 (0,06)	484,12 (0,02)
+ 280 ppm	484,18 (0,08)	580,66 (0,04)	575,69 (0,03)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.35 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan kalsiyum yüzde geri kazanımı

Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda kalsiyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 40 ppm	91,14 ± 13,14	101,20 ± 7,02	101,73 ± 4,21
+ 120 ppm	83,93 ± 9,42	99,69 ± 6,51	101,79 ± 3,05
+ 200 ppm	90,58 ± 9,78	97,18 ± 4,99	100,67 ± 3,22
+ 280 ppm	70,92 ± 8,79	91,72 ± 4,31	99,07 ± 2,41
Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda kalsiyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 40 ppm	117,75 ± 13,25	112,37 ± 4,96	99,42 ± 3,75
+ 120 ppm	115,72 ± 12,89	116,84 ± 5,02	104,96 ± 3,62
+ 200 ppm	112,03 ± 10,15	104,16 ± 4,53	99,07 ± 3,12
+ 280 ppm	117,15 ± 9,85	99,717 ± 4,12	105,16 ± 4,15
Eklenen Kalsiyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda kalsiyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 40 ppm	76,87 ± 14,02	99,20 ± 5,32	102,19 ± 4,12
+ 120 ppm	84,46 ± 13,15	103,41 ± 4,98	99,54 ± 3,15
+ 200 ppm	77,10 ± 12,14	101,64 ± 4,12	98,18 ± 3,52
+ 280 ppm	86,39 ± 11,42	106,95 ± 3,99	102,83 ± 2,98

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.36 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarları

Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	0,589 (0,12)**	110,85 (0,07)	128,04 (0,04)
+ 24,3 ppm	0,837 (0,10)	119,69 (0,06)	159,28 (0,03)
+ 72,9 ppm	1,125 (0,09)	159,71 (0,08)	200,70 (0,05)
+ 121,5 ppm	1,246 (0,09)	223,52 (0,08)	253,64 (0,04)
+ 170,1 ppm	2,033 (0,08)	260,05 (0,07)	319,78 (0,02)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.36 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarları (devam)

Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	0,58 (0,10)**	12,91 (0,06)	15,63 (0,04)
+ 24,3 ppm	8,85 (0,09)	18,22 (0,07)	40,95 (0,05)
+ 72,9 ppm	9,96 (0,09)	24,86 (0,06)	91,08 (0,03)
+ 121,5 ppm	9,76 (0,08)	34,10 (0,05)	141,23 (0,04)
+ 170,1 ppm	10,12 (0,10)	41,04 (0,06)	182,18 (0,04)
Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda bulunan magnezyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	2,91 (0,09)	14,22 (0,07)	21,22 (0,05)
+ 24,3 ppm	4,26 (0,10)	32,86 (0,06)	45,26 (0,05)
+ 72,9 ppm	5,24 (0,08)	76,99 (0,06)	97,06 (0,04)
+ 121,5 ppm	5,46 (0,08)	103,81 (0,05)	143,26 (0,03)
+ 170,1 ppm	4,83 (0,09)	121,55 (0,06)	200,09 (0,02)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.37 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan magnezyum yüzde geri kazanımı

Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda magnezyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 24,3 ppm	3,36 ± 1,98	88,56 ± 6,51	104,56 ± 4,85
+ 72,9 ppm	1,53 ± 0,75	86,92 ± 5,54	99,88 ± 5,02
+ 121,5 ppm	1,02 ± 0,22	96,20 ± 4,87	101,64 ± 3,98
+ 170,1 ppm	1,19 ± 0,98	92,56 ± 4,42	107,26 ± 4,15
Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda magnezyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 24,3 ppm	34,03 ± 8,75	21,84 ± 5,78	104,20 ± 5,10
+ 72,9 ppm	12,86 ± 7,89	16,39 ± 6,11	103,50 ± 4,87
+ 121,5 ppm	7,56 ± 4,45	17,44 ± 4,96	103,38 ± 4,21
+ 170,1 ppm	5,61 ± 1,98	16,54 ± 5,12	97,91 ± 3,76

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.37 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan magnezyum yüzde geri kazanımı(devam)

Eklenen Magnezyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda magnezyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 24,3 ppm	5,57 ± 2,21	76,71 ± 6,89	98,96 ± 4,23
+ 72,9 ppm	3,20 ± 0,40	86,11 ± 5,74	104,03 ± 5,12
+ 121,5 ppm	2,10 ± 1,01	73,74 ± 5,96	100,45 ± 4,76
+ 170,1 ppm	1,13 ± 0,75	63,10 ± 4,51	105,16 ± 3,98

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.38 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarları

Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	110,07 (0,09)**	195,59 (0,06)	195,30 (0,03)
+ 39 ppm	140,91 (0,09)	239,29 (0,05)	235,60 (0,02)
+ 117 ppm	196,63 (0,08)	310,90 (0,05)	311,27 (0,02)
+ 195 ppm	284,37 (0,07)	408,72 (0,06)	399,42 (0,01)
+ 273 ppm	327,38 (0,08)	506,68 (0,04)	487,13 (0,01)
Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	-	14,98 (0,05)	14,39 (0,03)
+ 39 ppm	33,80 (0,08)	55,44 (0,06)	51,68 (0,02)
+ 117 ppm	97,42 (0,09)	139,41 (0,05)	135,63 (0,02)
+ 195 ppm	175,18 (0,08)	230,96 (0,04)	225,29 (0,03)
+ 273 ppm	201,91 (0,07)	320,57 (0,05)	304,62 (0,01)
Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda bulunan potasyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	89,923 (0,09)	86,372 (0,06)	83,24 (0,04)
+ 39 ppm	121,55 (0,09)	127,43 (0,05)	122,94 (0,03)
+ 117 ppm	193,11 (0,08)	196,67 (0,05)	200,94 (0,03)
+ 195 ppm	277,88 (0,07)	275,16 (0,04)	287,25 (0,02)
+ 273 ppm	318,99 (0,08)	358,89 (0,06)	370,06 (0,05)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.39 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan potasyum yüzde geri kazanımı

Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda potasyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 39 ppm	94,53 ± 10,25	102,00 ± 8,01	100,56 ± 4,85
+ 117 ppm	86,60 ± 10,56	99,46 ± 7,55	99,67 ± 4,12
+ 195 ppm	93,21 ± 10,01	104,64 ± 6,25	102,34 ± 3,95
+ 273 ppm	85,46 ± 9,45	108,13 ± 5,41	104,02 ± 2,99
Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda potasyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 39 ppm	86,68 ± 12,21	103,74 ± 6,78	95,636 ± 4,89
+ 117 ppm	83,26 ± 11,63	106,35 ± 6,45	103,63 ± 3,85
+ 195 ppm	89,84 ± 11,21	110,76 ± 5,51	108,16 ± 3,12
+ 273 ppm	73,96 ± 10,56	111,94 ± 4,48	106,31 ± 4,12
Eklenen Potasyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda potasyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 39 ppm	81,09 ± 11,89	105,27 ± 5,85	101,77 ± 4,42
+ 117 ppm	88,20 ± 10,95	94,27 ± 7,52	100,60 ± 4,02
+ 195 ppm	96,38 ± 9,85	96,81 ± 5,31	104,62 ± 3,85
+ 273 ppm	83,91 ± 8,75	99,82 ± 4,86	105,06 ± 4,02

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.40 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarları

Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	150,75 (0,10)**	90,85 (0,06)	96,06 (0,03)
+ 18 ppm	183,38 (0,09)	110,78 (0,05)	119,54 (0,03)
+ 54 ppm	241,46 (0,09)	148,82 (0,04)	152,47 (0,04)
+ 90 ppm	285,47 (0,08)	181,94 (0,04)	182,43 (0,01)
+ 126 ppm	351,53 (0,07)	213,87 (0,03)	222,39 (0,02)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.40 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarları (devam)

Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	-	-	-
+ 18 ppm	13,73 (0,08)**	19,37 (0,06)	18,11 (0,03)
+ 54 ppm	51,32 (0,09)	57,53 (0,07)	56,87 (0,02)
+ 90 ppm	83,72 (0,08)	86,25 (0,05)	94,53 (0,02)
+ 126 ppm	101,54 (0,07)	128,27 (0,05)	128,44 (0,01)
Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda bulunan amonyum miktarı (ppm) *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 0 ppm	-	-	-
+ 18 ppm	16,38 (0,09)	20,04 (0,05)	18,34 (0,03)
+ 54 ppm	46,45 (0,10)	55,13 (0,04)	54,53 (0,02)
+ 90 ppm	73,53 (0,08)	97,38 (0,05)	95,03 (0,02)
+ 126 ppm	100,87 (0,07)	134,38 (0,06)	136,40 (0,01)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

Çizelge 4.41 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan amonyum yüzde geri kazanımı

Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Sentetik numuneler için standart ekleme sonucunda amonyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 18 ppm	108,67 ± 11,98	101,77 ± 6,75	104,81 ± 3,74
+ 54 ppm	117,92 ± 12,13	102,74 ± 6,12	101,60 ± 3,32
+ 90 ppm	118,57 ± 10,41	100,60 ± 5,85	98,05 ± 4,25
+ 126 ppm	127,02 ± 9,55	98,63 ± 4,87	100,15 ± 3,02
Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Maden suyu için standart ekleme sonucunda amonyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 18 ppm	76,320 ± 10,45	107,65 ± 5,56	100,62 ± 3,85
+ 54 ppm	95,050 ± 9,56	106,54 ± 6,10	105,33 ± 4,12
+ 90 ppm	93,03 ± 10,15	95,83 ± 4,56	105,04 ± 3,12
+ 126 ppm	80,59 ± 8,75	101,80 ± 5,02	101,94 ± 2,56

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.41 Sentetik numunelere, maden suyuna ve kaplıca suyuna çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan amonyum yüzde geri kazanımı (devam)

Eklenen Amonyum Miktarı (ppm)	Kaplıca suyu için standart ekleme sonucunda amonyum geri kazanımı, % *		
	CLS	PCR	PLS1
+ 18 ppm	91,02 ± 10,85	111,35 ± 6,21	101,90 ± 4,02
+ 54 ppm	86,03 ± 11,02	102,10 ± 5,42	100,98 ± 3,97
+ 90 ppm	81,70 ± 10,56	108,20 ± 4,87	105,59 ± 3,41
+ 126 ppm	80,06 ± 9,23	106,65 ± 5,12	108,26 ± 2,12

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çoklu standart ekleme ile her üç yöntem için de bulunan yüzde geri kazanım değerlerine ANOVA ve t-testi uygulanarak % 95 güven seviyesinde istatistiki değerlendirme yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar çizelge 4.42 – çizelge 4.45 ve çizelge 4.46’da özetlenmiştir.

Çizelge 4.42 Ca²⁺ için çoklu standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması

Ca ²⁺	Sentetik Numune			Maden Suyu			Kaplıca Suyu		
	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1
Ortalama	84,14 ± 9,40	97,45 ± 4,16	100,82 ± 1,27	115,66 ± 2,57	108,27 ± 7,75	102,15 ± 3,36	78,38 ± 4,15	102,45 ± 2,68	100,11 ± 1,69
Genel ortalama	94,14 ± 8,82			108,70 ± 6,76			93,65 ± 12,41		
	SSF	621,78	LSD= 9,56 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 13,31 X_{CLS}-X_{PLS1}= 16,67 X_{PCR}-X_{PLS1}= 3,37	SSF	366,12	LSD= 8,15 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 7,39 X_{CLS}-X_{PLS1}= 13,51 X_{PCR}-X_{PLS1}= 6,12	SSF	1408,71	LSD= 4,82 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 24,06 X_{CLS}-X_{PLS1}= 21,73 X_{PCR}-X_{PLS1}= 2,33
	SSE	322,12		SSE	233,96		SSE	81,82	
	MSF	310,89		MSF	183,06		MSF	704,35	
	MSE	35,79		MSE	25,99		MSE	9,09	
	F_d	8,69		F_d	7,04		F_d	77,48	
	F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26	

172

Çizelge 4.43 Mg²⁺ için çoklu standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması

Mg ²⁺	Sentetik Numune			Maden Suyu			Kaplıca Suyu		
	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1
Ortalama	1,78 ± 1,08	91,06 ± 4,17	103,34 ± 3,25	15,02 ± 13,04	18,05 ± 2,58	102,25 ± 2,91	3,00 ± 1,91	74,92 ± 9,48	102,15 ± 2,92
Genel ortalama	65,39 ± 55,43			45,10 ± 49,51			60,02 ± 51,22		
	SSF	24582,56	LSD= 4,98 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 89,29 X_{CLS}-X_{PLS1}= 101,56 X_{PCR}-X_{PLS1}= 12,28	SSF	19609,93	LSD= 12,56 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 3,04 X_{CLS}-X_{PLS1}= 87,23 X_{PCR}-X_{PLS1}= 84,20	SSF	20992,57	LSD= 9,32 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 71,91 X_{CLS}-X_{PLS1}= 99,15 X_{PCR}-X_{PLS1}= 27,23
	SSE	87,26		SSE	555,75		SSE	306,22	
	MSF	12291,28		MSF	9804,96		MSF	10496,29	
	MSE	9,7		MSE	61,75		MSE	34,02	
	F_d	1267,72		F_d	158,78		F_d	308,49	
	F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26	

Çizelge 4.44 K⁺ için çoklu standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması

K ⁺	Sentetik Numune			Maden Suyu			Kaplıca Suyu		
	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1
Ortalama	89,95 ± 4,58	103,56 ± 3,71	101,65 ± 1,93	83,44 ± 6,86	108,20 ± 3,82	103,43 ± 5,52	87,40 ± 6,66	99,04 ± 4,73	103,01 ± 2,17
Genel ortalama	98,39 ± 7,37			98,36 ± 13,14			96,48 ± 8,11		
	SSF	434,19	LSD= 5,72 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 13,61 X_{CLS}-X_{PLS1}= 11,70 X_{PCR}-X_{PLS1}= 1,91	SSF	1381,11	LSD= 8,86 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 24,76 X_{CLS}-X_{PLS1}= 19,99 X_{PCR}-X_{PLS1}= 4,76	SSF	526,99	LSD= 7,80 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 11,65 X_{CLS}-X_{PLS1}= 15,62 X_{PCR}-X_{PLS1}= 3,97
	SSE	115,48		SSE	276,62		SSE	214,59	
	MSF	217,1		MSF	690,55		MSF	263,49	
	MSE	12,83		MSE	30,74		MSE	23,84	
	F_d	16,92		F_d	22,47		F_d	11,05	
	F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26	

Çizelge 4.45 NH₄⁺ için çoklu standart ekleme sonucunda elde edilen sinyallerin CLS, PCR ve PLS1 ile değerlendirilmesi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin ANOVA testi ile karşılaştırılması

NH ₄ ⁺	Sentetik Numune			Maden Suyu			Kaplıca Suyu		
	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1	CLS	PCR	PLS1
Ortalama	118,05 ± 7,50	100,94 ± 1,77	101,15 ± 2,84	86,24 ± 9,20	102,96 ± 5,38	103,23 ± 2,32	84,70 ± 4,91	107,08 ± 3,85	104,18 ± 3,37
Genel ortalama	106,71 ± 9,82			97,48 ± 9,73			98,65 ± 12,17		
	SSF	770,87	LSD= 7,58 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 17,11 X_{CLS}-X_{PLS1}= 16,89 X_{PCR}-X_{PLS1}= 0,22	SSF	757,13	LSD= 10,07 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 16,71 X_{CLS}-X_{PLS1}= 16,99 X_{PCR}-X_{PLS1}= 0,28	SSF	1184,62	LSD= 6,54 Yöntemler arası farklar X_{CLS}-X_{PCR}= 22,37 X_{CLS}-X_{PLS1}= 19,48 X_{PCR}-X_{PLS1}= 2,89
	SSE	202,32		SSE	357,17		SSE	150,81	
	MSF	385,44		MSF	378,57		MSF	592,31	
	MSE	22,48		MSE	39,69		MSE	16,76	
	F_d	17,14		F_d	9,54		F_d	35,35	
	F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26		F_{k(2,9)}	4,26	

Çizelge 4.46 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için çoklu standart ekleme yöntemi ile hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin t – testi ile karşılaştırılması

İyon	Numune	CLS			PCR			PLS1		
		% Geri kazanım ± standart sapma	$t_d = \frac{\bar{X} - \mu}{s/\sqrt{N}}$	t _k >t _d	% Geri kazanım ± standart sapma	t _d	t _k >t _d	% Geri kazanım ± standart sapma	$t_d = \frac{\bar{X} - \mu}{s/\sqrt{N}}$	t _k >t _d
Ca ²⁺	Sentetik Numune	84,14 ± 9,40	3,37	3,18 < 3,37	97,45 ± 4,16	1,22	3,18 > 1,22	100,82 ± 1,27	1,28	3,18 > 1,28
	Maden Suyu	115,66 ± 2,57	12,20	3,18 < 12,20	110,54 ± 3,69	2,13	3,18 > 2,13	102,15 ± 3,36	1,28	3,18 > 1,28
	Kaplıca Suyu	78,38 ± 4,15	10,42	3,18 < 10,42	102,45 ± 2,68	1,82	3,18 > 1,82	100,11 ± 1,69	0,13	3,18 > 0,13
Mg ²⁺	Sentetik Numune	1,78 ± 1,08	182,28	3,18 < 182,28	91,06 ± 4,16	4,29	3,18 < 4,29	103,34 ± 3,25	2,05	3,18 > 2,05
	Maden Suyu	15,02 ± 13,04	13,03	3,18 < 13,03	18,05 ± 2,57	63,75	3,18 < 63,75	102,25 ± 2,91	1,54	3,18 > 1,54
	Kaplıca Suyu	2,99 ± 1,91	101,53	3,18 < 101,53	74,92 ± 9,48	5,29	3,18 < 5,29	102,15 ± 2,93	1,47	3,18 > 1,47
K ⁺	Sentetik Numune	89,95 ± 4,58	4,38	3,18 < 4,38	103,56 ± 3,71	1,92	3,18 > 1,92	101,65 ± 1,93	1,70	3,18 > 1,70
	Maden Suyu	83,44 ± 6,86	4,83	3,18 < 4,83	108,20 ± 3,82	4,29	3,18 < 4,29	103,43 ± 5,52	1,24	3,18 > 1,24
	Kaplıca Suyu	87,40 ± 6,66	3,78	3,18 < 3,78	99,04 ± 4,73	0,40	3,18 > 0,40	103,01 ± 2,17	2,77	3,18 > 2,77
NH ₄ ⁺	Sentetik Numune	118,04 ± 7,50	4,81	3,18 < 4,81	100,94 ± 1,76	1,06	3,18 > 1,06	101,15 ± 2,84	0,81	3,18 > 0,81
	Maden Suyu	86,24 ± 9,20	2,99	3,18 > 2,99	102,96 ± 5,38	1,10	3,18 > 1,10	103,23 ± 2,32	2,78	3,18 > 2,78
	Kaplıca Suyu	84,70 ± 4,91	6,23	3,18 < 6,23	107,08 ± 3,85	3,68	3,18 < 3,68	104,18 ± 3,37	2,48	3,18 > 2,48

Çizelge 4.42'ye bakıldığında, % 95 güven seviyesinde Ca^{2+} için sentetik numunede sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı bir fark olmadığı, maden suyunda sadece CLS ve PLS1 arasında anlamlı fark olduğu, kaplıca suyunda ise sentetik numuneye benzer şekilde sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı fark olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.43 incelendiğinde, % 95 güven seviyesinde, Mg^{2+} için, sentetik numunede tüm yöntemlerin arasında anlamlı fark olduğu, maden suyunda CLS ve PCR yöntemleri arasında anlamlı fark olmadığı diğer yöntemlerin arasında anlamlı fark olduğu, kaplıca suyunda ise her üç yöntem arasında anlamlı fark olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.44'ye bakıldığında ise, % 95 güven seviyesinde K^+ için, sentetik numune, maden suyu ve kaplıca suyunda sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı bir fark olmadığı, diğer bütün yöntemler arasında anlamlı fark olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.45 incelendiğinde % 95 güven seviyesinde NH_4^+ için, K^+ 'a benzer şekilde, sentetik numune, maden suyu ve kaplıca suyunda sadece PCR ve PLS1 yöntemleri arasında anlamlı bir fark olmadığı, diğer bütün yöntemler arasında anlamlı fark olduğu görülmektedir.

Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için elde edilen yüzde geri kazanım değerlerine t-testinin uygulanması ile elde edilen sonuçlar için Bölüm 4.3.1'dekine benzer yorumlar yapmak mümkündür.

Çizelge 4.46 incelendiğinde % 95 güven seviyesinde CLS yöntemi ile elde edilen sonuçların gerçek değer (μ) olarak esas alınan % 100 geri kazanım değerinden anlamlı derecede farklı olduğu görülmektedir. Bu nedenle CLS yönteminin uygun bir yöntem olmayacağı düşünülmüştür.

PCR yöntemi ile elde edilen yüzde geri kazanım değerleri, bazı iyon ve numunelerde iyi gözükmemektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlar gerçek değer (μ) olarak esas alınan % 100 geri kazanım değerinden % 95 güven seviyesinde anlamlı derecede farklı değildir. Buna rağmen tüm iyonlar ve numuneler için benzer sonuçlar bulunamamış ve Bölüm 4.3.1'deki tutarsızlık burada da gözlenmiştir. Bu nedenle PCR yöntemi CLS yönteminden daha iyi olmakla birlikte, bu yöntemin de uygun bir yöntem olmadığı söylenmiştir.

Benzer değerlendirmeler PLS1 yöntemi ile yapıldığında elde edilen yüzde geri kazanım değerlerinin % 95 güven seviyesinde anlamlı derecede farklı olmadıkları görülmektedir. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ iyonlarının her biri için tüm numunelerde hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin, gerçek değer (μ) olarak esas alınan % 100 geri kazanım değerinden anlamlı derecede farklı olmadığı bulunmuştur. Bu nedenle farklı numunelerden elde edilen sinyallerin değerlendirilmesinde PLS1 yönteminin kullanılmasının uygun olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, ANOVA testi ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde % 95 güven seviyesinde her üç yöntem arasında genellikle belirgin fark olduğunu, yüzde geri kazanım değerlerine uygulanan t-testinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ise, % 95 güven seviyesinde PLS1 yönteminin CLS ve PCR yöntemlerine göre anlamlı derecede farklı olduğu tespit edilmiştir. Bölüm 4.3.1'deki değerlendirmeler bu bölümde de teyit edilmiş ve tez kapsamında % 95 güven seviyesi için uygulanması gereken yöntemin PLS1 olduğuna karar verilmiştir.

4.3.3 Tekli standart ekleme ve çoklu standart ekleme yöntemlerinin istatistikî olarak karşılaştırılması

PLS1 yöntemi uygulanarak tekli standart ekleme ve çoklu standart ekleme ile elde edilen sonuçların % 95 güven seviyesi için karşılaştırılmasında “*ortalamaların karşılaştırılması için t – testi*” uygulanmıştır. Sonuçlar çizelge 4.47’de verilmiştir.

Çizelge 4.47 Tekli ve çoklu standart ekleme yöntemlerinin birbirleriyle karşılaştırılması

	İyon	Numune	\bar{X}_{Tekli}	$\bar{X}_{Çoklu}$	t_d	$t_k > t_d$
$\frac{\bar{X}_{TEKLi} - \bar{X}_{ÇOKLU}}{S_b \sqrt{\frac{N_{TEKLi} + N_{ÇOKLU}}{N_{TEKLi} * N_{ÇOKLU}}}} = t_d$	Ca^{2+}	SN	101,04 ± 1,31	100,82 ± 1,27	0,25	2,45 > 0,25
		MS	99,46 ± 0,59	102,15 ± 3,36	1,93	2,45 > 1,93
		KS	99,30 ± 1,53	100,11 ± 1,69	0,72	2,45 > 0,72
	Mg^{2+}	SN	103,38 ± 2,86	103,34 ± 3,25	0,02	2,45 > 0,02
		MS	102,38 ± 1,92	102,25 ± 2,91	0,07	2,45 > 0,07
		KS	101,85 ± 3,33	102,15 ± 2,93	0,14	2,45 > 0,14
	K^+	SN	101,74 ± 1,84	101,65 ± 1,93	0,07	2,45 > 0,07
		MS	99,10 ± 1,19	103,43 ± 5,52	1,83	2,45 > 1,83
		KS	103,69 ± 3,18	103,01 ± 2,17	0,36	2,45 > 0,36
	NH_4^+	SN	101,03 ± 1,99	101,15 ± 2,84	0,07	2,45 > 0,07
		MS	100,62 ± 1,17	103,23 ± 2,32	2,12	2,45 > 2,12
		KS	101,31 ± 1,93	104,18 ± 3,37	1,53	2,45 > 1,53

* SN: Sentetik Numune, MS: Maden Suyu, KS: Kaplıca Suyu

Çizelge 4.47 incelendiğinde, bütün katyon ve numuneler açısından her iki yöntem arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı görülmektedir.

Bu tez çalışmasında, analizlere çoklu standart ekleme yönteminin uygulanmasına aşağıdaki sebeplerden dolayı karar verilmiştir:

- 1) Tekli standart ekleme yönteminin çoklu standart ekleme yöntemine göre daha uzun zaman gerektiren bir uygulama olması,
- 2) Tasarlanan çoklu iyon-seçici elektrodun uzun süreli analizlerde performansının düşmesi (elektrot eğiminin düşmesi, çalışma aralığının daralması, elektrodun cevap verme süresinin uzaması gibi),
- 3) Çoklu standart ekleme uygulamasının tekli standart ekleme uygulamasına göre çok daha fazla sayıda numunenin analizine olanak sağlaması.

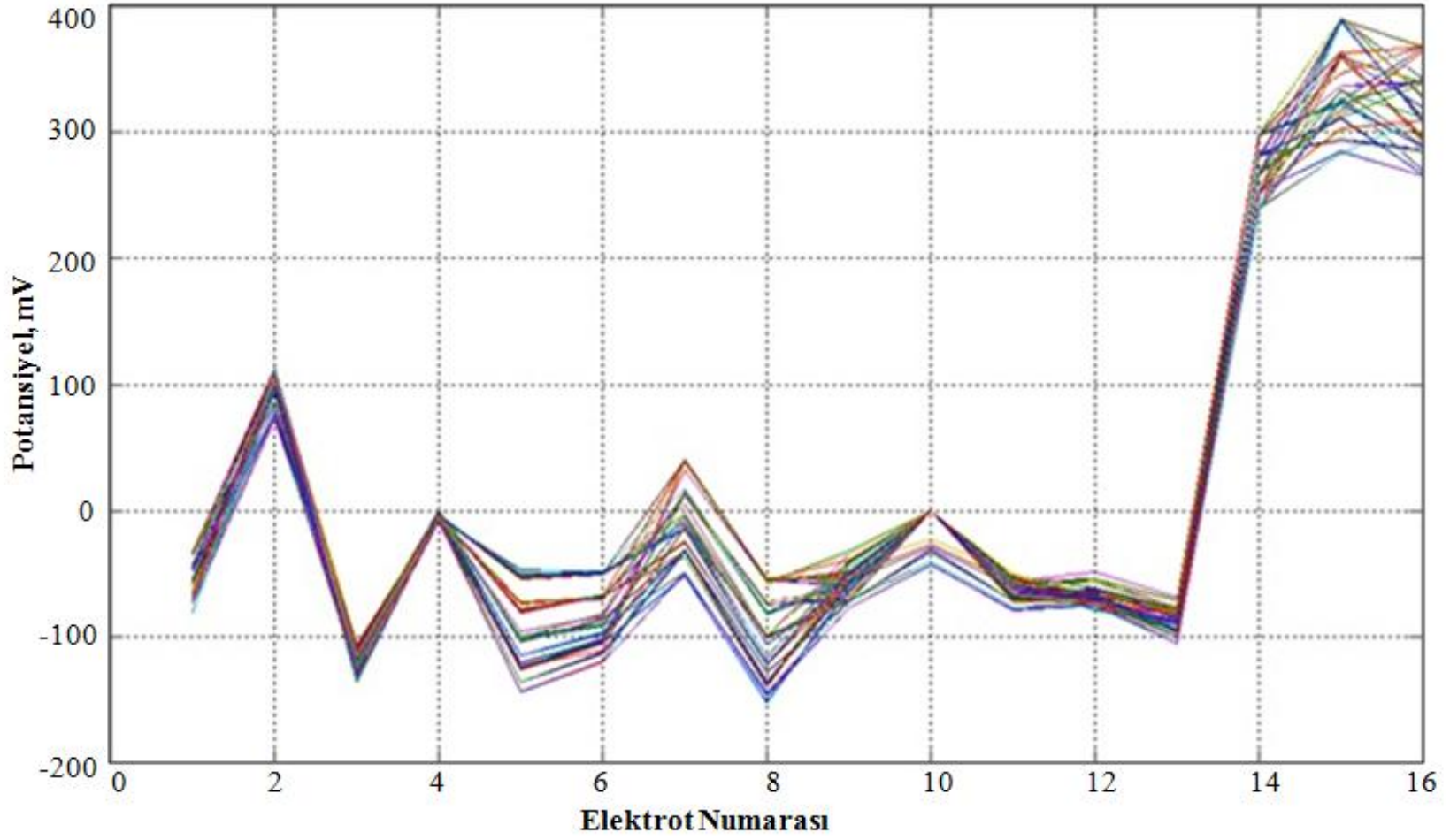
4.3.4 Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen sonuçlar ile tekli iyon-seçici elektrotlar ile bulunan sonuçların karşılaştırılması

Buraya kadar yapılan çalışmalarda optimum çalışma koşulları, sistemin performans özellikleri, gerçek numunelerde uygulanması gereken standart ekleme yöntemi (çoklu standart ekleme – Bölüm 4.3.2 ve Bölüm 4.3.3) ve kullanılması en uygun çok değişkenli kalibrasyon yöntemi (PLS1) belirlenmiştir.

Bu bölümde ise, belirlenen en uygun şartlar esas alınarak hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile içme-kullanma sularına ek olarak amonyum iyonu bulundurması muhtemel nehir suyu da gerçek numune olarak analiz edilmiştir. Ayrıca çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen sonuçlar ile her bir iyon-seçici elektrottan (herhangi bir bozucu etki giderilmesi işlemi gerçekleştirilmeden) bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Her bir iyon-seçici elektrot için, duyarlı olduğu türe ait kalibrasyon çözeltilerinde potansiyel okumaları yapılmış ve oluşturulan kalibrasyon eğrisi ve Nernst eşitliğinden yararlanarak derişim hesaplamaları yapılmıştır.

Ayrıca tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalara örnek olması açısından, çalışmada kullanılan her bir elektrodun, training set çözeltilerinde okuduğu potansiyel değerleri, PRESS değerlerine göre faktör sayısı grafikleri ve oluşturulan bilinen-bulunan derişim kalibrasyon eğrileri (CLS, PCR ve PLS1 için) verilmiştir. Gerçek numunelerdeki analit derişimleri hesaplanmış ve çoklu standart ekleme ile % geri kazanım değerleri bulunmuştur. Hesaplamalar, tez kapsamında uygulanmasına karar verilen PLS1'in yanı sıra nispeten iyi sonuçlar veren PCR yöntemi ile de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Yapılan çalışmada kullanılan çoklu iyon-seçici elektrot sistemindeki her bir elektrodun farklı trainig set çözeltilerinde okuduğu potansiyel değerlerini gösteren grafik şekil 4.6'da verilmiştir. Grafikteki elektrot numaralarına karşılık gelen iyon-seçici elektrotlar çizelge 4.48'de belirtildiği gibidir.

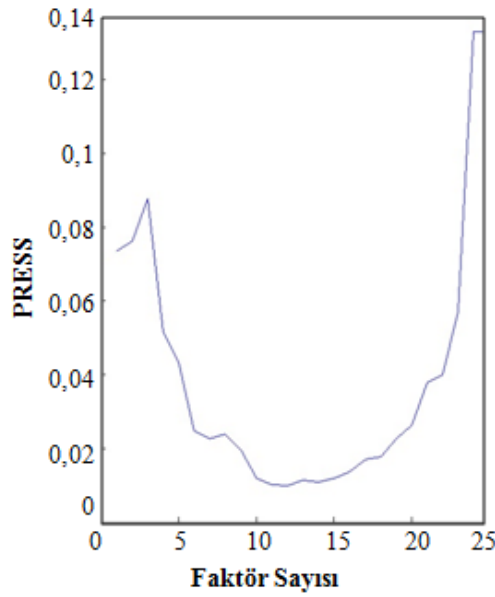


Şekil 4.6 Training set çözeltilerinde elektrot numarasına karşı, okunan potansiyel değerleri

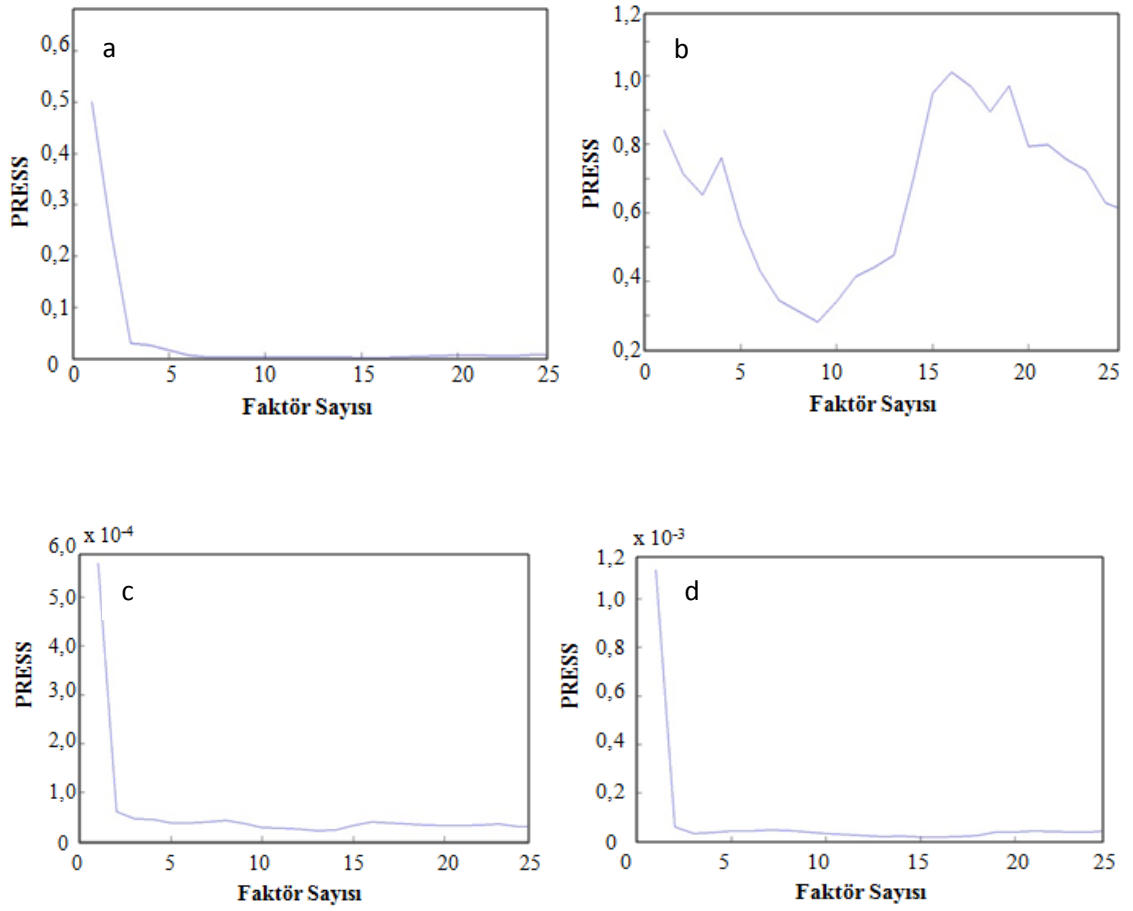
Çizelge 4.48 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemindeki İSE'lerin elektrot numaraları

Elektrot Numarası	İyon Seçici Elektrot	Elektrot Numarası	İyon Seçici Elektrot
1	Ca(1)	9	GK(1)
2	Ca(2)	10	GK(2)
3	Mg(1)	11	GK(3)
4	Mg(2)	12	GK(2)
5	K(1)	13	GK(1)
6	K(2)	14	Ca(T)
7	NH ₄ (1)	15	K(T)
8	NH ₄ (2)	16	NH ₄ (T)

Çalışmada PCR ve PLS1 yöntemleri için her bir örnekte bilinen ve bulunan derişimler arasındaki farklardan yararlanılarak faktör sayısına karşı, PRESS değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafikler şekil 4.7 ve şekil 4.8'de verilmiş olup, bu grafiklerin minimum olduğu nokta temel bileşen sayısı olarak belirlenmiştir.



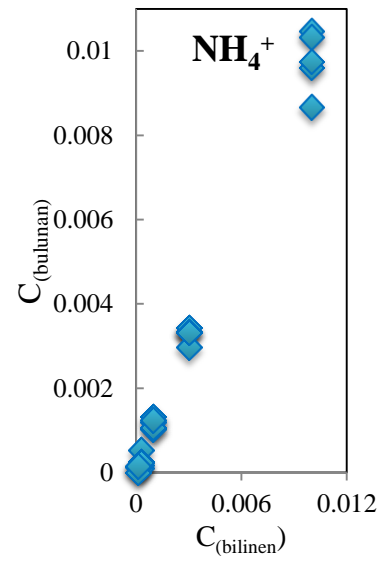
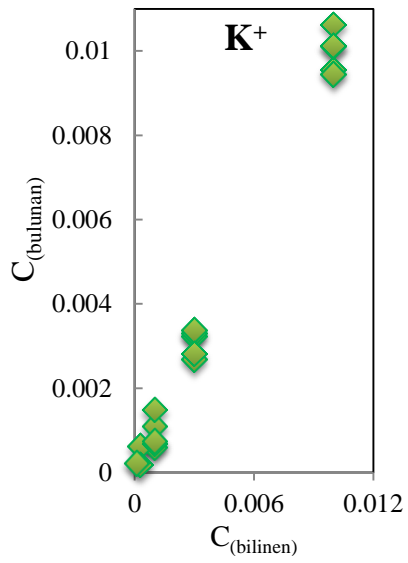
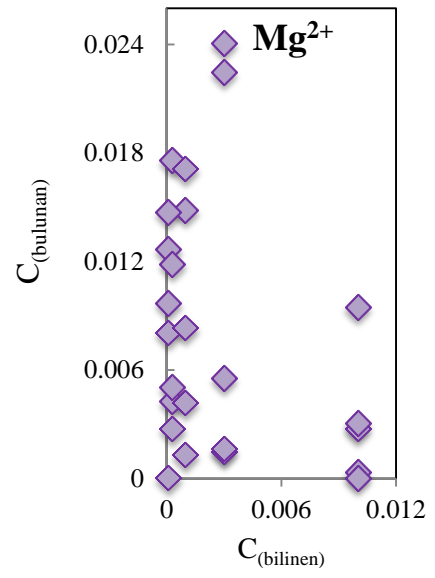
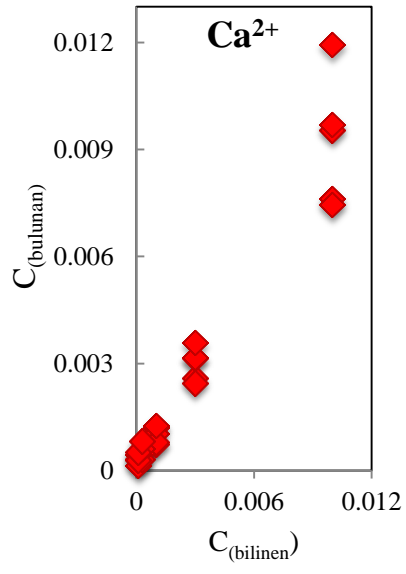
Şekil 4.7 PCR için PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: 11)



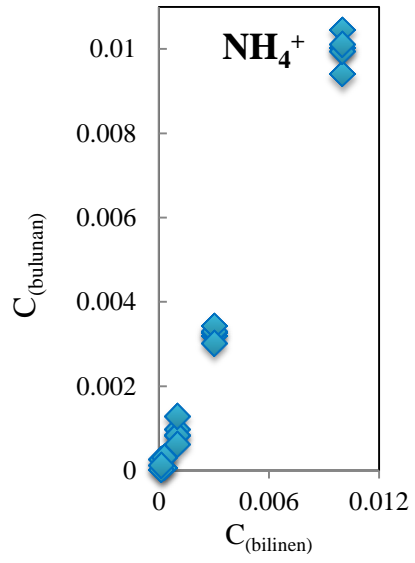
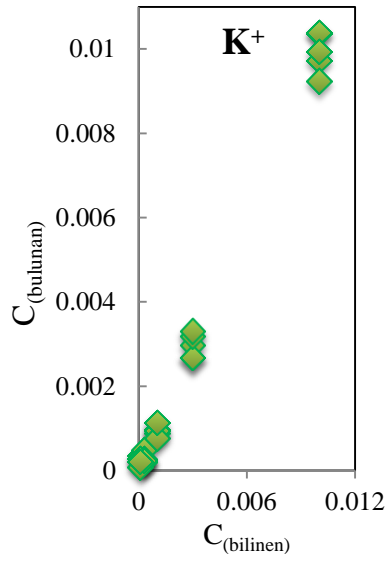
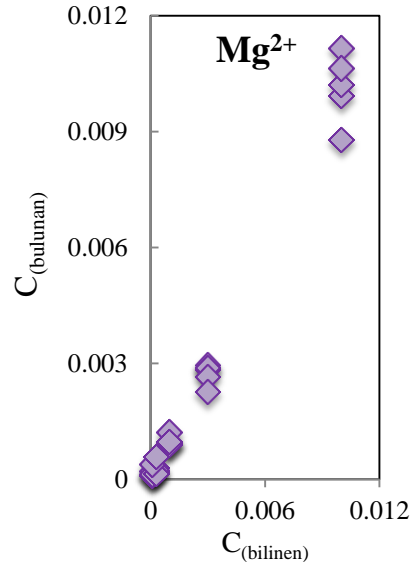
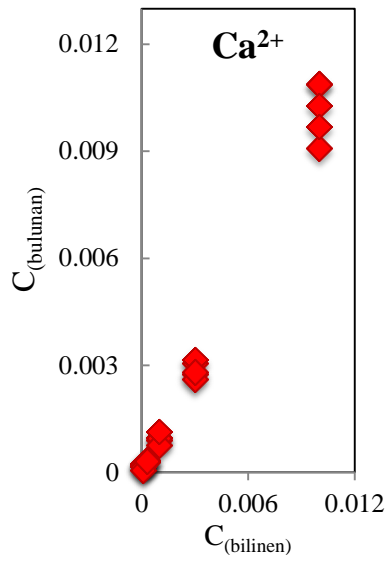
Şekil 4.8 PLS1 için PRESS değerlerine göre faktör sayısı

- a. Ca^{2+} (Temel Bileşen Sayısı: 6) b. Mg^{2+} (Temel Bileşen Sayısı: 9)
 c. K^+ (Temel Bileşen Sayısı: 5) d. NH_4^+ (Temel Bileşen Sayısı: 4)

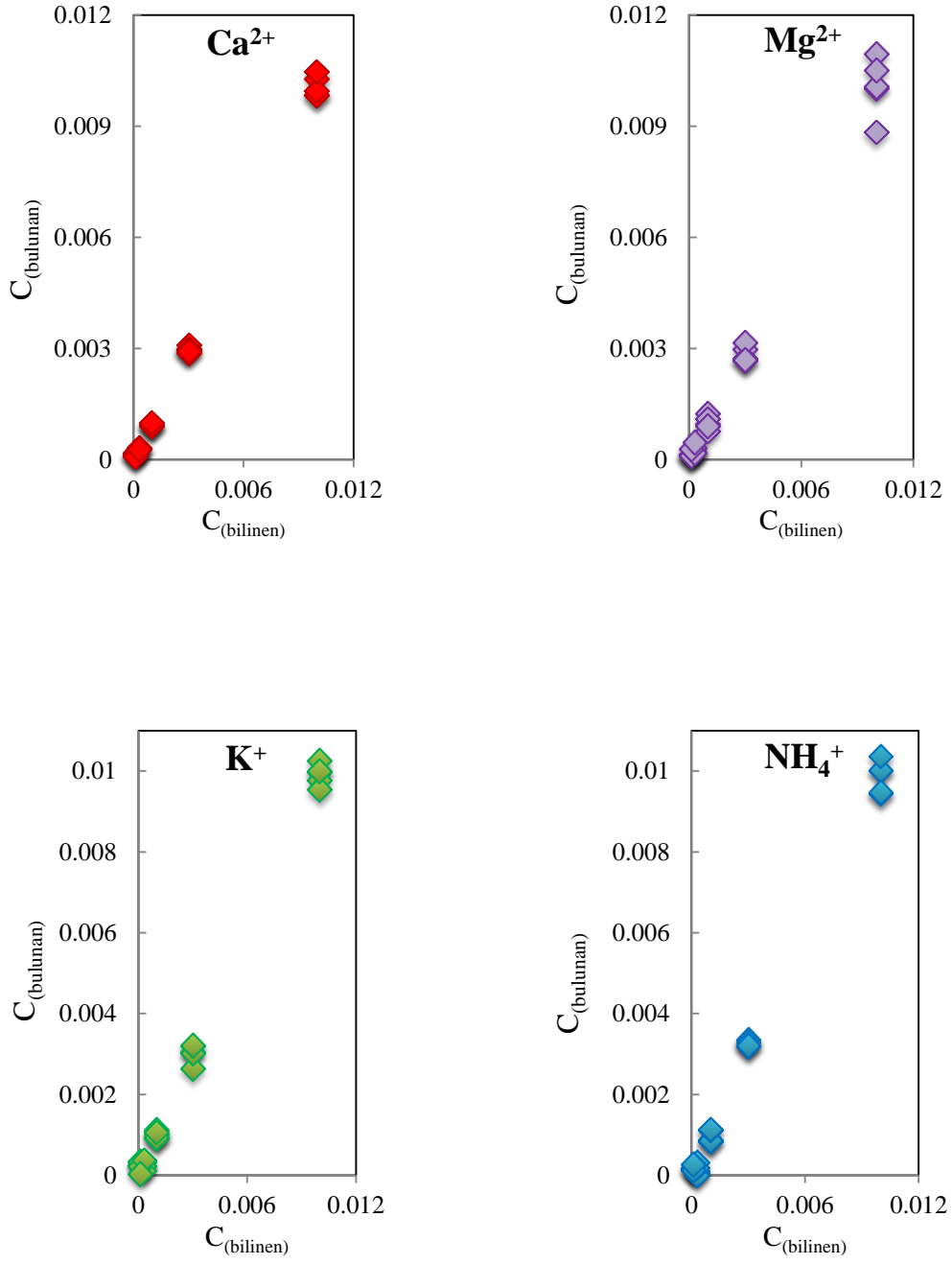
Bulunan temel bileşen sayısı ile tekrar bir cross validasyon işlemi uygulanarak, PCR ve PLS1 çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile analitlerin derişimleri tahmin edilmiştir. Her bir yöntem için $C_{\text{Bilinen}} - C_{\text{Bulunan}}$ grafikleri şekil 4.9 – 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.9 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için CLS (cross validasyon) kalibrasyon grafikleri



Şekil 4.10 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için PCR (cross validasyon) kalibrasyon grafikleri



Şekil 4.11 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ve NH₄⁺ için PLS (cross validasyon) kalibrasyon grafikleri

Daha önceki çalışmalarda CLS'nin verilerin değerlendirilmesi için uygun bir yöntem olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen kalibrasyon grafikleri incelendiğinde de Mg^{2+} başta olmak üzere, analitlerin bilinen ve bulunan derişimleri arasındaki ilişkinin CLS ile yapılan değerlendirmede PCR ve PLS1'e göre doğrusallıktan saptığı görülmüştür. Bu nedenle sentetik ve gerçek numunelerdeki hesaplamalar, tez çalışmasında kullanılmasına karar verilen PLS1 ve CLS'ye göre kısmen iyi sonuçlar veren PCR kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemler ile bulunan analit derişimleri ve çoklu standart ekleme sonucunda hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri çizelge 4.49 – çizelge 4.52'de verilmiştir. Analit derişimlerinin yanında parantez içerisinde verilen değerler BSS'dir.

Çizelge 4.49 Sentetik numuneler için derişim (ppm) ve yüzde geri kazanım değerleri

		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	NH_4^+
PCR	Derişim (ppm)*	207,50 (0,05)	110,54 (0,10)	193,75 (0,07)	90,02 (0,04)
	% Geri kazanım*	95,6 ± 5,22	85,24 ± 5,52	100,51 ± 6,25	103,21 ± 5,97
PLS1	Derişim (ppm)*	204,15 (0,04)	126,14 (0,02)	196,24 (0,04)	92,13 (0,04)
	% Geri kazanım*	101,35 ± 1,82	102,41 ± 3,42	100,04 ± 2,05	99,23 ± 2,73

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.50 Maden suyu numuneleri için derişim (ppm) ve yüzde geri kazanım değerleri

		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	NH_4^+
PCR	Derişim (ppm)*	200,85 (0,06)	5,14 (0,24)	15,01 (0,04)	-
	% Geri kazanım*	106,51 ± 4,12	30,4 ± 5,53	107,3 ± 6,12	98,5 ± 5,02
PLS1	Derişim (ppm)*	195,14 (0,01)	15,93 (0,02)	14,54 (0,03)	-
	% Geri kazanım*	104,12 ± 2,98	101,93 ± 2,97	103,5 ± 4,80	102,8 ± 3,21

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.51 Kaplıca suyu numuneleri için derişim (ppm) ve yüzde geri kazanım değerleri

		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
PCR	Derişim (ppm)*	275,44 (0,02)	16,21 (0,11)	87,10 (0,05)	-
	% Geri kazanım*	100,93 ± 5,12	61,52 ± 6,02	99,50 ± 5,32	101,5 ± 4,95
PLS1	Derişim (ppm)*	290,43 (0,01)	21,13 (0,01)	82,95 (0,01)	-
	% Geri kazanım*	101,91 ± 2,04	100,53 ± 3,05	101,24 ± 2,75	104,5 ± 1,98

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.52 Nehir suyu numuneleri için derişim (ppm) ve yüzde geri kazanım değerleri

		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
PCR	Derişim (ppm)*	100,56 (0,07)	9,41 (0,14)	-	19,50 (0,09)
	% Geri kazanım*	94,45 ± 4,55	58,44 ± 5,58	94,5 ± 5,12	98,43 ± 4,97
PLS1	Derişim (ppm)*	104,28 (0,03)	13,74 (0,06)	-	21,47 (0,04)
	% Geri kazanım*	97,56 ± 1,53	96,37 ± 2,15	101,31 ± 3,05	94,55 ± 2,59

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelgeler incelendiğinde elde edilen sonuçların, Bölüm 4.3.1 ile Bölüm 4.3.2’de elde edilen sonuçlarla birbirlerini destekler nitelikte oldukları görülmektedir.

Çalışmada numunelerdeki analit derişimleri, çoklu-iyon seçici elektrot sisteminden elde edilen sonuçların yanı sıra tekli elektrotlar kullanılarak da hesaplanmıştır. Bu amaçla her bir iyon-seçici elektrot, duyarlı olduğu türe ait kalibrasyon çözeltilerine daldırılmış ve potansiyel okumaları yapılmıştır. Derişim değerlerine karşılık gelen potansiyel değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi ve Nernst eşitliğinden yararlanarak numunelerdeki analit derişimleri hesaplanmıştır. Her bir analit için tek değişkenli yöntem kullanılarak elde edilen derişimler çizelge 4.53’te verilmiştir. Çizelge 4.53’te sentetik numune derişimlerinin yanında parantez içerisinde verilen değerler BSS’dir.

Çizelge 4.53 Her bir elektrot eğimi ve Nernst eşitliği kullanılarak hesaplanan derişimler (ppm)

Elektrot	Sentetik Numune*	Maden Suyu*	Kaplıca Suyu*	Nehir Suyu*
Ca(1)	158,4 (0,09)	48,1 (0,11)	107,7 (0,10)	70,4 (0,09)
Ca(2)	141,5 (0,10)	40,5 (0,12)	98,5 (0,09)	64,8 (0,10)
Ca(T)	192,8 (0,11)	32,2 (0,09)	115,4 (0,09)	59,2 (0,08)
Mg(1)	30,1 (0,15)	8,2 (0,15)	25,4 (0,10)	-
Mg(2)	15,6 (0,18)	5,6 (0,13)	15,5 (0,11)	-
K(1)	130,9 (0,11)	-	4,4 (0,09)	-
K(2)	245,5 (0,12)	5,4 (0,11)	8,3 (0,08)	-
K(T)	266,9 (0,09)	5,2 (0,07)	-	-
NH ₄ (1)	83,4 (0,09)	-	-	-
NH ₄ (2)	67,4 (0,08)	-	3,04 (0,08)	1,85 (0,10)
NH ₄ (T)	115,2 (0,10)	2,12 (0,08)	2,3 (0,09)	1,9 (0,08)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.53 incelendiğinde elektrot eğimleri ve Nernst eşitliği kullanılarak elde edilen sonuçların çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile elde edilen sonuçlardan oldukça farklı olduğu görülmüştür.

Sentetik numunelerde; kalsiyum-seçici elektrotlar ile bulunan Ca²⁺ derişimlerinin çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlara göre düşük olduğu görülmüştür. Kalsiyuma benzer şekilde, magnezyum-seçici elektrotlar ile bulunan Mg²⁺ derişimleri de çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlara göre düşüktür. Potasyum-seçici elektrotlar ile bulunan potasyum derişimleri, çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlara göre K(1) için düşük, K(2) ve K(T) için yüksektir. Amonyum-seçici elektrotlar ile bulunan amonyum derişimlerinin ise, çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlara göre NH₄(1) ve NH₄(2) için düşük, NH₄(T) için yüksek olduğu belirlenmiştir.

Maden suyu ve kaplıca suyunda, tekli iyon-seçici elektrotlar ile bulunan analit derişimlerinin hemen hemen hepsinin çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlara göre düşük olduğu görülmüştür.

Nehir suyunda ise, iyon seçici elektrotların eğimi ve Nernst eşitliği kullanılarak hesaplamalar yapıldığında, Mg^{2+} ve K^+ tespit edilememiş, Ca^{2+} ve NH_4^+ derişimlerinin ise çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlara göre düşük olduğu belirlenmiştir.

Yapılan değerlendirmeler ışığında, elektrotlardan elde edilen potansiyel değerleri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile değerlendirildiğinde, eş zamanlı tayin sırasında analitlerin birbirlerine yapabilecekleri bozucu etkinin en aza indirildiği sonucuna varılmıştır.

4.3.5 Sadece tasarlanan elektrot gövdeleri ile oluşturulan sistem ile elde edilen sonuçlar

Çok sayıda elektrot ile çalışmak analiz sırasında pek çok zorluğu beraberinde getirmektedir. Bu nedenle kullanılacak elektrot gövdesi sayısını en aza indirmek için sadece tasarlanan elektrot gövdelerinden ikisi kullanılarak on altılı çoklu iyon-seçici elektrot sistemi hazırlanmış ve Bölüm 3.2.19'da anlatılan işlemler gerçekleştirilmiştir. PLS1 yöntemi ile her bir numune için hesaplanan analit derişimleri çizelge 4.54'de verilmiştir. Çizelge 4.54'te analit derişimlerinin yanında parantez içerisinde verilen değerler BSS'dir.

Çizelge 4.54 Tasarlanan elektrot gövdeleri ile elde edilen verilerin PLS1 ile değerlendirilmesi sonucu bulunan derişimler (ppm)

Numune	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	NH_4^+
Sentetik Numune*	200,14 (0,04)	119,15 (0,05)	197,55 (0,04)	87,31 (0,05)
Maden Suyu*	190,53 (0,05)	14,47 (0,08)	15,97 (0,07)	-
Kaplıca Suyu*	283,90 (0,04)	19,98 (0,05)	83,41 (0,05)	-
Nehir Suyu*	99,25 (0,05)	12,68 (0,03)	-	18,96 (0,08)

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan çoklu elektrot sisteminden ve sadece Bölüm 3.2.5'e göre hazırlanan çoklu iyon-seçici elektrot gövdelerinden ikisi kullanılarak oluşturulan elektrot sisteminden) hesaplanan analit derişimlerinin % 95 güven seviyesi için karşılaştırılmasında “ortalamaların karşılaştırılması için t-testi” kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 4.55'te verilmiştir.

Çizelge 4.55 İki elektrot sisteminin karşılaştırılması

	İyon	Numune	\bar{X}_{ISE-1} *	\bar{X}_{ISE-2} **	td	tk>td	
$\frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s_b \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 * N_2}}} = t_d$	Ca²⁺	SN	204,15 (0,04)	200,14 (0,04)	0,61	2,78 > 0,61	
		MS	195,14 (0,01)	190,53 (0,05)	0,98	2,78 > 0,98	
		KS	290,43 (0,01)	283,90 (0,04)	1,12	2,78 > 1,12	
		NS	104,28 (0,03)	99,25 (0,05)	1,52	2,78 > 1,52	
	Mg²⁺	SN	126,14 (0,02)	119,15 (0,05)	2,02	2,78 > 2,02	
		MS	15,93 (0,02)	14,47 (0,08)	2,42	2,78 > 2,42	
		KS	21,13 (0,01)	19,98 (0,04)	2,33	2,78 > 2,33	
		NS	13,74 (0,05)	12,68 (0,03)	2,43	2,78 > 2,43	
	K⁺	SN	196,24 (0,04)	197,55 (0,04)	0,20	2,78 > 0,64	
		MS	14,54 (0,03)	15,97 (0,07)	2,25	2,78 > 1,33	
		KS	82,95 (0,01)	83,41 (0,05)	0,22	2,78 > 2,23	
		NS	Tespit Edilemedi				
	NH₄⁺	SN	92,13 (0,04)	87,31 (0,05)	1,47	2,78 > 1,47	
		MS	Tespit Edilemedi				
		KS	Tespit Edilemedi				
		NS	21,47 (0,04)	18,96 (0,08)	2,59	2,78 > 1,47	

* 3 adet ticari elektrot, 2 adet sekizli elektrot ve 1 adet referans elektrottan oluşan sistem

** 2 adet sekizli elektrot ve 1 adet referans elektrottan oluşan sistem

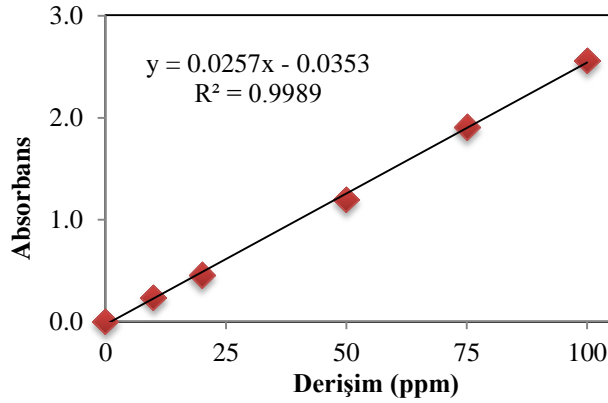
Çizelge 4.55 incelendiğinde, ticari elektrotların dahil olmadığı sistemden elde edilen analit derişimlerinin ticari elektrotların sisteme dahil olduğu durumdaki sonuçlara göre düşük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte bütün katyon ve numuneler açısından her iki sistem arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir. Çalışma sırasında elektrot kalabalığını ortadan kaldırmak ve mümkün oldukça az elektrot gövdesi ile çok sayıda iyon-seçici elektrot ile çalışmak için sadece tasarlanan elektrot gövdeleri kullanılarak da uygun sonuçlar alınabileceği söylemek mümkündür.

4.4 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların diğer analitik yöntemler ile karşılaştırılması

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların başka bir analitik yöntem ile karşılaştırılması için atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve UV-VIS spektroskopisi kullanılmıştır. Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ için karşılaştırma deneyleri AAS’de, NH_4 için Nessler reaktifi kullanılarak UV-VIS spektroskopisinde gerçekleştirilmiştir.

4.4.1 Ca^{2+} için AAS ile bulunan sonuçlar

Bölüm 3.2.20.1’de anlatılan çalışma sonucunda sentetik numune, maden suyu, kaplıca suyu ve nehir suyu numunelerindeki Ca^{2+} derişimi AAS ile belirlenmiştir. AAS ile yapılan çalışmada da standart ekleme uygulanmıştır. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.12’de; hesaplanan analit derişimleri ve yüzde geri kazanım değerleri çizelge 4.56’da verilmiştir.



Şekil 4.12 Ca^{2+} standart çözeltileri ile AAS’de elde edilen kalibrasyon eğrisi

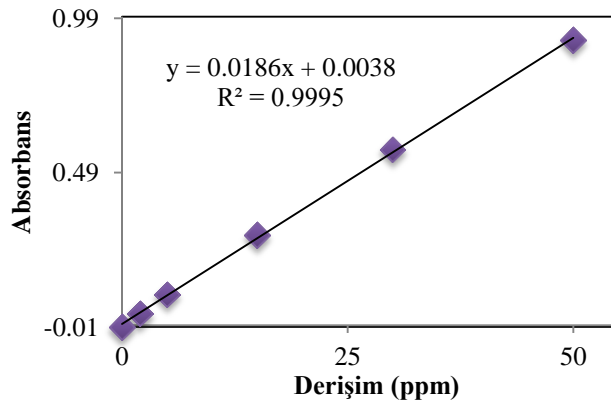
Çizelge 4.56 AAS ile bulunan Ca^{2+} derişimleri (ppm) ve % geri kazanımlar

Numune	Derişim (ppm)*	% Geri kazanım*
Sentetik Numune	199,58 (0,02)**	99,61 ± 1,41
Maden Suyu	191,13 (0,03)	101,47 ± 2,51
Kaplıca Suyu	281,13 (0,01)	103,10 ± 1,23
Nehir Suyu	102,03 (0,02)	100,69 ± 4,59

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

4.4.2 Mg^{2+} için AAS ile bulunan sonuçlar

Bölüm 3.2.20.2’de anlatılan çalışma sonucunda sentetik numune, maden suyu, kaplıca suyu ve nehir suyu numunelerindeki Mg^{2+} derişimi AAS ile belirlenmiştir. AAS ile yapılan çalışmada da standart ekleme uygulanmıştır. Kalibrasyon grafiğı şekil 4.13’de; hesaplanan analit derişimleri ve yüzde geri kazanım değerleri çizelge 4.57’de verilmiştir.



Şekil 4.13 Mg^{2+} standart çözeltileri ile AAS’de elde edilen kalibrasyon eğrisi

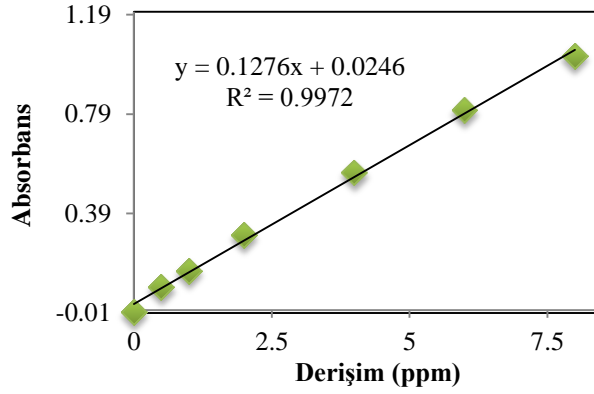
Çizelge 4.57 AAS ile bulunan Mg^{2+} derişimleri (ppm) ve % geri kazanımlar

Numune	Derişim (ppm)*	% Geri kazanım*
Sentetik Numune	128,13 (0,01)**	101,27 ± 2,16
Maden Suyu	15,51 (0,06)	101,47 ± 2,51
Kaplıca Suyu	19,12 (0,02)	102,10 ± 5,33
Nehir Suyu	12,83 (0,07)	96,22 ± 3,62

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

4.4.3 K^+ için AAS ile bulunan sonuçlar

Bölüm 3.2.20.3’de anlatılan çalışma sonucunda sentetik numune, maden suyu, kaplıca suyu ve nehir suyu numunelerindeki K^+ derişimi AAS ile belirlenmiştir. AAS ile yapılan çalışmada da standart ekleme uygulanmıştır. Kalibrasyon grafiğı şekil 4.14’de; hesaplanan analit derişimleri ve yüzde geri kazanım değerleri çizelge 4.58’de verilmiştir.



Şekil 4.14 K^+ standart çözeltileri ile AAS’de elde edilen kalibrasyon eğrisi

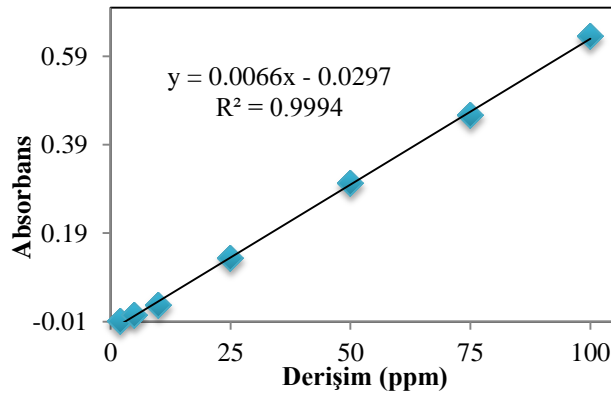
Çizelge 4.58 AAS ile bulunan K⁺ derişimleri (ppm) ve % geri kazanımlar

Numune	Derişim (ppm)*	% Geri kazanım*
Sentetik Numune	199,85 (0,02)**	100,64 ± 0,25
Maden Suyu	13,81 (0,03)	100,51 ± 0,72
Kaplıca Suyu	81,72 (0,04)	96,61 ± 2,34
Nehir Suyu	-	95,08 ± 4,52

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

4.4.4 NH₄⁺ için UV-VIS ile bulunan sonuçlar

Bölüm 3.2.20.4'te anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen çalışma sonucunda sentetik numune, nehir suyu, kaplıca suyu ve maden suyu numunelerindeki NH₄⁺ derişimi UV-VIS spektroskopisi ile belirlenmiştir. UV-VIS spektroskopisi ile yapılan çalışmada, tek noktada standart eklenmiştir. Kalibrasyon grafiğı şekil 4.15'te; hesaplanan analit derişimleri ve standart ekleme sonucunda elde edilen yüzde geri kazanım değerleri çizelge 4.59'da verilmiştir.



Şekil 4.15 NH₄⁺ standart çözeltileri ile AAS'de elde edilen kalibrasyon eğrisi

Çizelge 4.59 UV-VIS ile bulunan NH_4^+ derişimleri (ppm) ve % geri kazanımlar

Numune	Derişim (ppm)*	%Geri kazanım*
Sentetik Numune	93,73 (0,01)**	98,99 ± 7,87
Maden Suyu	-	104,18 ± 7,52
Kaplıca Suyu	3,83 (0,06)	107,66 ± 4,81
Nehir Suyu	23,81 (0,07)	97,51 ± 4,43

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir. ** BSS

4.4.5 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ve diğer analitik yöntemler ile bulunan sonuçların istatistiki olarak karşılaştırılması

Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminden elde edilen verilerin PLS1 yöntemi ile değerlendirilmesi sonucunda hesaplanan ve Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ için AAS, NH_4^+ için UV-VIS spektroskopisi ile elde edilen sentetik ve gerçek numunelerdeki analit derişimlerinin % 95 güven seviyesi için karşılaştırılmasında “ortalamaların karşılaştırılması için t-testi” uygulanmıştır. Sonuçlar çizelge 4.60 ve çizelge 4.61’de verilmiştir.

Çizelge 4.60 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların AAS sonuçları ile karşılaştırılması

	İyon	Numune	\bar{X}_{ISE}^*	\bar{X}_{AAS}^*	t_d	$t_k > t_d$
$\frac{\bar{X}_{ISE} - \bar{X}_{AAS}}{s_b \sqrt{\frac{N_{ISE} + N_{AAS}}{N_{ISE} * N_{AAS}}}} = t_d$	Ca^{2+}	Sentetik Numune	101,35 ± 1,82	99,61 ± 1,41	1,32	2,78 > 1,32
		Maden Suyu	104,12 ± 2,98	101,47 ± 2,51	1,18	2,78 > 1,18
		Kaplıca Suyu	101,91 ± 2,04	103,10 ± 1,23	0,89	2,78 > 0,89
		Nehir Suyu	97,50 ± 1,53	100,69 ± 4,59	1,28	2,78 > 1,28

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.60 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların AAS sonuçları ile karşılaştırılması (devam)

	İyon	Numune	\bar{X}_{ISE}^*	\bar{X}_{AAS}^*	t_d	$t_k > t_d$
$\frac{\bar{X}_{ISE} - \bar{X}_{AAS}}{s_b \sqrt{\frac{N_{ISE} + N_{AAS}}{N_{ISE} * N_{AAS}}}} = t_d$	Mg^{2+}	Sentetik Numune	102,41 ± 3,42	101,27 ± 2,16	0,50	2,78 > 0,50
		Maden Suyu	101,93 ± 2,97	101,47 ± 2,51	0,21	2,78 > 0,21
		Kaplıca Suyu	100,53 ± 3,05	102,10 ± 5,33	0,46	2,78 > 0,46
		Nehir Suyu	96,37 ± 2,15	96,22 ± 3,62	0,06	2,78 > 0,06
	K^+	Sentetik Numune	100,04 ± 2,05	100,64 ± 0,25	0,64	2,78 > 0,64
		Maden Suyu	103,50 ± 4,80	100,51 ± 0,72	1,33	2,78 > 1,33
		Kaplıca Suyu	101,24 ± 2,75	96,61 ± 2,34	2,23	2,78 > 2,23
		Nehir Suyu	101,31 ± 3,05	95,08 ± 4,52	2,02	2,78 > 2,02

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.61 Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçların UV-VIS sonuçları ile karşılaştırılması

	İyon	Numune	\bar{X}_{ISE}^*	\bar{X}_{UV-VIS}^*	t_d	$t_k > t_d$
$\frac{\bar{X}_{ISE} - \bar{X}_{UV-VIS}}{s_b \sqrt{\frac{N_{ISE} + N_{UV-VIS}}{N_{ISE} * N_{UV-VIS}}}} = t_d$	NH_4^+	Sentetik Numune	99,23 ± 2,73	98,99 ± 7,87	0,06	2,78 > 0,06
		Maden Suyu	102,80 ± 3,21	104,18 ± 7,52	0,32	2,78 > 0,32
		Kaplıca Suyu	104,50 ± 1,98	107,66 ± 4,81	1,14	2,78 > 1,14
		Nehir Suyu	94,55 ± 2,59	97,51 ± 4,43	1,03	2,78 > 1,03

* Verilen her bir ortalama, 3 analiz sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.60 ve çizelge 4.61 incelendiğinde bütün katyon ve numuneler açısından yöntemler arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı görülmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ türlerini bir arada içeren su numunelerinde her bir katyonun kantitatif tayini eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla çoklu iyon-seçici elektrot sistemi tasarlanmıştır. Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi elektronik dil olarak da adlandırılır (Vlasov vd. 1998). İyon seçici membranlar hazırlanırken ticari olarak temin edilen iyonoforlar kullanılmış ve membranların optimum bileşimleri literatürden yardım alınarak belirlenmiştir. Her bir iyon için iki farklı iyon-seçici membran hazırlanmıştır. Elektronik dili oluşturmak için toplam sekiz farklı iyon-seçici membran kullanılmıştır. Ayrıca üç adet ticari iyon-seçici elektrot (Ca^{2+} , K^+ ve NH_4^+ için) ve uzun zincirli yağ asitlerinden yararlanılarak hazırlanan üç adet genel katyon elektrot da sisteme eklenmiştir. Sonuç olarak ölçüm sistemi, on altı adet iyon-seçici elektrot, bir çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ve on altı kanallı bir multipleksörden oluşmuştur. Tasarlanan elektronik dil, deneysel tasarım kullanılarak hazırlanmış ve farklı derişimlerde Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ iyonları içeren 25 adet kalibrasyon çözeltilerine daldırılmıştır. Training set (çoklu kalibrasyon seti) çözeltilerini hazırlamak için beş seviyeli deneysel tasarım kullanılmıştır (Bölüm 3.1.3.14). Elektronik dilin daldırıldığı training set çözeltilerinden alınan sinyaller multipleksör aracılığı ile bilgisayara veri olarak gönderilmiştir. Elde edilen veriler CLS, PCR ve PLS1 gibi değişik çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

5.1. Her bir iyon-seçici elektrot ile ilgili sonuçlar

Her bir iyon-seçici elektrot için araştırılan performans özellikleri ve belirlenen optimum çalışma koşulları aşağıda özetlenmiştir.

- Tasarlanan elektrot gövdesinin ucundaki metaller bakır oleat ile kaplanmıştır. Bakır oleat kaplanan ve kaplanmayan elektrotlar ile yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim ve R^2 değerlerinden yüzeylerin bakır oleat ile kaplanmasının elektrotların performansını olumlu etkilediği tespit edilmiştir.

- Çalışma sırasında değişik iyonik şiddet ayarlayıcıların varlığında elektrot cevapları incelenmiş ve en iyi cevabın İŞA eklenmeksizin hazırlanan tampon çözelti ile yapılan analizlerde alındığı görülmüştür.
- İyon-seçici elektrotların cevabına, şartlandırma çözeltisinin etkisini belirlemek için yapılan çalışmada en iyi cevabın 0,010 M katyon karışımı ve tampon içeren çözeltide alındığı bulunmuştur.
- Hazırlanan iyon-seçici membranların kalınlığının elektrot cevabına etkisini belirlemek için farklı hacimlerde membran çözeltisi uygulanmış elektrotlar ile çalışmalar yapılmıştır. Elektrot cevabının en iyi olduğu hacmin elektrot yüzeyi başına 30 µL olduğu belirlenmiştir.
- Ayrıca elektrotların cevap süreleri ve seçicilik katsayıları belirlenmiştir. Her bir iyon-seçici elektrot için optimum çalışma koşullarında belirlenen performans özellikleri çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1 Optimum çalışma koşullarında İSE’ler için performans özellikleri

İSE	Eğim	R ²	Doğrusal Çalışma Aralığı
Ca(1)	28,94	0,9998	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$
Ca(2)	24,97	0,9985	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$
Mg(1)	16,88	0,9993	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$
Mg(2)	9,57	0,9998	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$
K(1)	57,44	0,9977	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$
K(2)	52,39	0,9997	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$
NH ₄ (1)	53,16	0,9986	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$
NH ₄ (2)	56,89	0,9990	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$
Ca(T)	29,48	0,9998	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$
K(T)	50,28	0,9951	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$
NH ₄ (T)	55,68	0,9940	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$

5.2 Çoklu iyon seçici elektrot sistemi ile ilgili sonuçlar

Tasarlanan çoklu elektrot sistemi için benzer çalışmalar yapılmış ve araştırma bulguları aşağıda özetlenmiştir:

- Çoklu iyon-seçici elektrot ile yapılan çalışmalar sonucunda analitlerin eş zamanlı tayini için en uygun pH'ın 4,00 olduğu belirlenmiştir.
- Ortamın iyonik şiddetinin çoklu iyon-seçici elektrot sistemine etkisini belirlemek için yapılan çalışmalar, her bir iyon-seçici elektroda ait çalışmalarda bulunan sonuca benzer şekilde, en iyi performansın sadece tampon bulunan çözeltiler ile elde edildiğini göstermiştir.
- Şartlandırma çözeltilerinin sisteme etkisinde de her bir iyon-seçici elektrot için yapılan çalışmalara benzer şekilde en iyi cevabın 0,010 M katyon karışımı ve tampon içeren çözeltide alındığı bulunmuştur.
- Farklı sayılarda training set çözeltisi ile yapılan çalışmalar sonucunda ideal training set çözelti sayısı 50 olarak belirlenmiştir.
- Çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin performansına ortamda bulunabilecek diğer türlerin etkisi incelenmiş ve bu iyonlar su numunelerinde karşılaşılması muhtemel katyonlar olarak Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} ve Cr^{3+} olarak seçilmiştir. Bu çalışma sonucunda özellikle 5×10^{-3} M ve 5×10^{-2} M'lık derişimlerde bozucu etkinin baskın olduğu belirlenmiştir. Ancak bozucu iyon etkisi gösterebilecek türlerin incelenecek su numunelerinde çok düşük derişimlerde bulunacağı göz önüne alınarak, bozucu etkinin analizi etkileyebilecek ölçüde olmadığı tespit edilmiş ve geliştirilen sistemin bütün içme-kullanma amaçlı su numunelerinde uygulanabilir olduğu gösterilmiştir.

- Kullanılan yöntemin alt tayin sınırları Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and NH_4^+ için sırası ile 5×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-5} olarak belirlenmiştir.
- Optimum çalışma koşulları belirlendikten sonra tasarlanan sistem ile sentetik numuneler ve gerçek numunelerde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda tekli ve çoklu standart ekleme yöntemleri kullanılmıştır. Standart ekleme yöntemleri birbirleri ile % 95 güven seviyesinde istatistiki olarak karşılaştırılmış ve uygulaması daha kolay olan çoklu standart ekleme yöntemi seçilmiştir.
- Verilerin değerlendirilmesinde kullanılan çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri % 95 güven seviyesinde ANOVA testi kullanılarak birbirleri ile karşılaştırılmış ve yöntemler arasında fark olduğu görülmüştür. Ayrıca her bir yöntemden elde edilen yüzde geri kazanım değerleri % 95 güven seviyesinde *t-testi* ile karşılaştırılmış ve en uygun sonuçların PLS1 ile yapılan değerlendirmeler sonucunda elde edildiği görülmüştür.
- Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile elde edilen sonuçlar diğer analitik yöntemlerden (AAS ve/veya UV-VIS) bulunan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. %95 güven seviyesinde istatistiki olarak yapılan karşılaştırmada yöntemler arasında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir.
- Optimum çalışma koşullarında yapılan çoklu standart ekleme çalışmalarının PLS1 yöntemi ile değerlendirilmesi sonucunda farklı su numunelerinde tayin edilen her bir katyonun ortalama % geri kazanım değerleri çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Çoklu standart ekleme ve PLS1 yöntemi ile elde edilen % geri kazanım değerleri

İyon	Sentetik Numune	Maden Suyu	Kaplıca Suyu	Nehir Suyu
Ca ²⁺	101,35 ± 1,82	104,12 ± 2,98	101,91 ± 2,04	97,50 ± 1,53
Mg ²⁺	102,41 ± 3,42	101,93 ± 2,97	100,53 ± 3,05	96,37 ± 2,15
K ⁺	100,04 ± 2,05	103,50 ± 4,80	101,24 ± 2,75	101,31 ± 3,05
NH ₄ ⁺	99,23 ± 2,73	102,80 ± 3,21	104,50 ± 1,98	94,55 ± 2,59

Çizelge 5.2, elde edilen % geri kazanım değerlerinin % 100'e oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Çizelge 5.1'deki verilere göre özellikle Mg²⁺ türüne duyarlı elektrot eğimlerinin Nernstian eğime göre çok düşüktür. Buna rağmen % geri kazanım değerleri % 100'e yakın bulunmuştur. Bu durum, elektrot eğimi Nernstian olmasa bile, çok değişkenli kalibrasyon ile yapılan tayinlerde sinyaller iyi değerlendirilirse, kantitatif analizin başarı ile gerçekleştirilebileceğini göstermektedir (Calvo vd. 2007b).

Yapılan literatür araştırmalarında elektronik dil ve çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmaların çoğunlukla sınıflandırmada kullanıldığı görülmüştür (Gallardo vd. 2005, Máñez vd. 2005, Lvova vd. 2006, Dias vd. 2008, Gil-Sanchez vd. 2011). Tasarlanan sistemin sularda karşılaşılması muhtemel bu iyonların kantitatif tayininde başarılı bir şekilde kullanılabilceği belirlenmiştir. Ayrıca literatürde tez çalışmasında tayini gerçekleştirilen katyonların dördünü bir arada ve eş zamanlı tayin eden bir çalışma bulunmamaktadır.

Çoklu iyon-seçici elektrot sistemi için tasarlanan elektrot gövdesi, mevcut çalışmalarda yer alan elektrot ve elektrot gövdelerinden farklıdır. Tez çalışmasının en önemli yeniliklerinden olan bu özellik sayesinde, tek bir ticari elektrodun boyutlarında bir gövdede sekiz farklı iyon-seçici elektrodu bir arada bulundurmak mümkündür.

Ayrıca elektrot gövdesi, ucundaki membranı temizleyerek defalarca kullanılabilir. Farklı membran çözeltilerinin uygulanması sonucunda aynı gövdeyi değişik çok sayıda elektrot olarak kullanmak da mümkündür.

İyon-seçici elektrot yapımında kullanılan membran çözeltileri hazır olduğu ve iyi muhafaza edildiği sürece, kolay ve hızlı bir şekilde yeni elektrot hazırlanabilir.

Çok sayıda çözelti hazırlanması ve analiz sürelerinin uzun olması nedeni ile elektrot ömrünün hemen hemen tek analiz ile sınırlı olmasının dezavantaj olarak görülmesine rağmen bu sistem kompleks cihazlar ile çalışma gücünü ortadan kaldırır (Gil-Sánchez vd. 2011). Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ için AAS ile yapılan analizlerde üç farklı lamba ile çalışılmış ve üç farklı kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. NH_4^+ içinse tamamen farklı bir yöntem olan UV-VIS spektroskopisi kullanılmıştır. Bu durum spektroskopik yöntemler ile çoklu iyon-seçici elektrot sisteminin ölçüm süreleri arasındaki farkı azaltmaktadır. Ayrıca benzer analizlerin yapıldığı diğer enstrümental cihazlara göre maliyeti ciddi ölçüde azaltmak mümkündür. Birbirlerine bozucu etki yapması muhtemel türler herhangi bir şekilde ortamdan ayrılmadan ya da maskelenmeden bir arada ve eş zamanlı olarak tayin edilebilmektedir. Bu da işlem sayısını azaltmakta ve sistematik hata yapma olasılığını düşürmektedir.

Rutin analiz laboratuvarları için hazırlanan training set çözeltilerinin farklı pek çok numune için tekrar tekrar kullanılabilir olması da yöntemin avantajları arasındadır.

Sonuç olarak tez çalışması kapsamında tasarlanan çoklu iyon-seçici elektrot sistemi ile Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve NH_4^+ türlerini bir arada içeren su numunelerinde her bir katyonun kantitatif tayininin eş zamanlı olarak gerçekleştirilebileceği görülmüştür. Ayrıca bir arada tayini gerçekleştirilen türlerin mevcut çalışmalarda bir arada tayin edilmemiş olması, yapılan analizin kantitatif olması ve tasarlanan elektrodun kullanım kolaylığı ve yeniliği gibi üstünlükleri nedeni ile tez çalışmasının literatüre katkıda bulunabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Araujo, P.W. and Brereton, R.G. 1996. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*. 15 (1), pp. 26-31,1996.
- Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1999. Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What are the Limits?. *Electroanalysis*, 11, 915-933.
- 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. Introduction 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.
- Calvo, D., Gröbl, M., Cortina, M. and del Valle, M. 2007a. Automated SIA System Using an Array of Potentiometric Sensors for Determining Alkaline-Earth Ions in Water. *Electroanalysis*, 19, (6), 644-651.
- Calvo, D., Bartrolí, J. and del Valle, M. 2007b. Multicomponent Titration of Calcium + Magnesium Mixtures Employing a Potentiometric Electronic-Tongue. *Analytical Letters*, 40, 1579-1595.
- Calvo, D., Durán, A. and del Valle, M. 2007c. Use of sequential injection analysis to construct an electronic-tongue Application to multidetermination employing the transient response of a potentiometric sensor array. *Analytica Chimica Acta*, 600, 97-104.
- Calvo, D. and del Valle, M. 2007d. Simultaneous titration of ternary alkaline–earth mixtures employing a potentiometric electronic tongue. *Microchemical Journal*, 87, 27-34.
- 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.
- Cetó, X., Gutiérrez-Capitán, M., Calvo, D. and del Valle, M. 2013. Beer classification by means of a potentiometric electronic tongue. *Food Chemistry*, 141, 2533-2540.

- Ciosek, P., Brzózka, Z. and Wróblewski W. 2006. Electronic tongue for flow-through analysis of beverages. *Sensors and Actuators B*, 118, 454-460.
- Cuartero, M., Carretero, A., García, M. S. and Ortuño, J. A. 2015. New Potentiometric Electronic Tongue for Analysing Teas and Infusions. *Electroanalysis*, 27, 782-788.
- Demir, C., Walczak, B., Bozdoğan, A.E., Dinç, E. ve Özdemir, D., 2011. 1st international conference on new trends in chemometrics and applications. 08–11 Ekim, Kemometri kurs programı kitabı, Antalya.
- Dias, L. A., Peres, A. M., Vilas-Boas, M., Rocha, M. A., Estevinho, L. and Machado, A. S. C. 2008. An electronic tongue for honey classification. *Microchimica Acta*, 163, 97-102.
- Dinç, E. 2007. Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi, 27(1), 61–92.
- Dinç, E., Bozdoğan, A.E., Özdemir, D., Marini, F., Walczak, B. and Rodionova, O. 2013. 2nd International conference on new trends in chemometrics and applications. 25-28 Ağustos, Kemometri Kurs Programı Kitabı, Ankara.
- Doner, G. and Ege, A. 2005. Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, 547 (1), 14-17.
- Escrive, I., Kadar, M., Domenech, E. and Gil-Sánchez, L. 2012. A potentiometric electronic tongue for the discrimination of honey according to the botanical origin. Comparison with traditional methodologies: Physicochemical parameters and volatile profile. *Journal of Food Engineering*, 109, 449-456.
- Esteban, M., Arino, C. and Diaz-Cruz, J. M. 2006. Chemometrics in analytical chemistry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 36(3), 295-313.
- Fratlicelli, Y. M. and Meyerhoff, M. E. 1981. Selectivity characteristics of ammonia-gas sensors based on a polymer membrane electrode. *Anal. Chem.*, 53 (12), 1857-1861.
- Gallardo, J., Alegret, R., Munoz, R., Leija, L., Hernandez, P. and del Valle, M. 2004. Use of an Electronic Tongue Based on All-Solid-State Potentiometric Sensors for the Quantitation of Alkaline Ions. *Electroanalysis*, 17, (4), 348-355.
- Gallardo, J., Alegret, S. and del Valle, M. 2005. Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis. *Talanta*, 66, 1303-1309

- Gallardo, J., Alegret, S., de Román, M. A., Muñoz, R., Hernández, P. R., Leija, L. and del Valle, M. 2003a. Determination of Ammonium Ion Employing an Electronic Tongue Based on Potentiometric Sensors. *Analytical Letters*, 36, (14), 2893-2908.
- Gallardo, J., Alegret, S., Muñoz, R., De-Román, M., Leija, L., Hernández, P. R. and del Valle, M. 2003b. An electronic tongue using potentiometric all-solid-state PVC-membrane sensors for the simultaneous quantification of ammonium and potassium ions in water. *Anal. Bioanal.Chem.*, 377, 248-256.
- Gardiner, J. and Stiff, M. J. 1975. The determination of cadmium, lead, copper and zinc in ground water, estuarine water, sewage and sewage effluent by anodic stripping voltammetry. *Water Research*, 9 (5-6), 517-523.
- Gemperline, P. 2006. *Practical Guide to Chemometrics*. Taylor & Francis, New York.
- Ghasemi, J., Niazi, A. and Safavi, A. 2001. Simultaneous Catalytic Determination of Cobalt, Nickel and Copper Using Resazurine sulfide reaction and Partial Least Squares Calibration Method. *Analytical Letters*, 34 (8), 1389-1399.
- Gil-Sánchez, L., Soto, J., Martínez-Máñez, R., Garcia-Breijo, E., Javier Ibáñez, J. and Llobet, E. 2011. A novel humid electronic nose combined with an electronic tongue for assessing deterioration of wine. *Sensors and Actuators A*, 171, 152-158.
- Gutiérrez, M., Moo, V. M., Alegret, S., Leija, L., Hernández, P. R., Muñoz, R. and del Valle, M. 2008. Electronic tongue for the determination of alkaline ions using a screen-printed potentiometric sensor array. *Microchimica Acta*, 163, 81-88.
- Hejazi, L., Mohammadi D. E., Yamini, Y. and Brereton R. G. 2004. Solid-phase extraction simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression. *Talanta*, 62, 185-191.
- Hruškar, M., Major, N. and Krpan, M. 2010. Application of a potentiometric sensor array as a technique in sensory analysis. *Talanta*, 81, 398-403.
- Kramer, R. 1998. *Chemometrics Techniques for Quantitative Analysis*. Marcel Dekker, New York.
- Kuş, Ç. 2014. Bazı numunelerde klorür ve nitratın eş zamanlı olarak, iyon seçici elektrot ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 113, Ankara.
- Landajo, A., Arana, G., Diego, A., Etxebarria, N., Zuloaga, O. and Amouroux, D. 2004. Analysis of heavy metal distribution in superficial estuarine sediments (estuary of Bilbao, Basque Country) by open-focused microwave-assisted extraction and ICP-OES. *Chemosphere*, 56 (11), 1033-1041.

- Lanter, F. Erne, D., Ammann, D. and Simon, W. 1980. Neutral carrier based ion-selective electrode for intracellular magnesium activity studies. *Anal. Chem.*, 52, 2400-2402.
- Locatelli, C. And and Torsi, G. 2000. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. *Microchemical Journal*, 65, (3), 293-303.
- Lvova, L., Martinelli, E., Mazzone, E., Pede, A., Paolesse, R., Di Natale, C. and D'Amicob, A. 2006. Electronic tongue based on an array of metallic potentiometric sensors. *Talanta*, 70, 833-839.
- Martínez-Máñez, R. Soto, A., Garcia-Breijo, E., Gil, L., Ibáñez, J. and Llobet, E. 2005. An "electronic tongue" design for the qualitative analysis of natural waters. *Sensors and Actuators B*, 104, 302-307.
- McKittrick, T., Diamond, D., Marrs, D. J., O'Hagan, P. and McKervey, M. A. 1996. Calcium-selective electrode based on a calix[4]arene tetraphosphine oxide. *Talanta*, 43, 1145-1148.
- Miler, J.C., Uyanık, A. (Ed.) 2009. *Analitik kimyacılar için istatistik ve kemometri*. Pegem akademi, 353, Ankara.
- Mimendia, A., Legin, A., Merkoçi, A. and del Valle, M. 2010. Use of Sequential Injection Analysis to construct a potentiometric electronic tongue: Application to the multidetermination of heavy metals. *Sensors and Actuators B*, 146, 420-426.
- Mimendia, A., Gutiérrez, M., Leija, L., Hernández, P.R., Favari, L. and del Valle, M. 2010. A review of the use of the potentiometric electronic tongue in the monitoring of environmental systems. *Environmental Modelling & Software*, 25, 1023-1030.
- Morf, W.E. 1981. *The Principles of Ion-selective Electrodes and of Membrane Transport*. Elsevier, 446, New York.
- Morgan E. 1991. *Chemometrics: Experimental Design (Analytical Chemistry by Open Learning)*, Wiley-Blackwell, 294, London.
- Nägele, M., Bakker, E. and Pretsch, E. 1999. General Description of the Simultaneous Response of Potentiometric Ionophore-Based Sensors to Ions of Different Charge. *Anal. Chem.* 71(5), 1041-1048.
- Peres, A. M., Dias, L. G., Barcelos, T. P., Sá Morais, J. and Machado, A. A. S. C. 2009. An electronic tongue for juice level evaluation in non-alcoholic beverages. *Procedia Chemistry*, 1, 1023-1026.

- Peres, A.M., Dias, L. G., Veloso, A. C. A., Meirinhob, S. G., Sá Morais, J. and Machado, A. A. S. C. 2010. An electronic tongue for gliadins semi-quantitative detection in foodstuffs. *Talanta*, 83, 857-864.
- Saurina, J., López-Aviles, E., Moal, A. and Hernández-Cassou, S. 2002. Determination of calcium and total hardness in natural waters using a potentiometric sensor array. *Analytica Chimica Acta*, 464, (1), 89-98.
- 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.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, V. Baskı, Bilim Yayıncılık, 849 s., Ankara.
- Śliwakowska, I. B., Lingenfelter, P., Sokalski, T., Lewenstam, A. and Maj-Żurawska, M. 2006. Ion-selective electrode for measuring low Ca^{2+} concentrations in the presence of high K^+ , Na^+ and Mg^{2+} background. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 1477-1482.
- Sousa, M. E. B. C., Dias, L. G., Veloso, A. C. A., Estevinho, L., Peres, A. M. and Machado, A. A. S. C. 2014. Practical procedure for discriminating monofloral honey with a broad pollen profile variability using an electronic tongue. *Talanta*, 128, 284-292.
- Tamura, H., Kumami, K., Kimura, K. and Shono, T. Simultaneous determination of sodium and potassium in human urine or serum using coated-wire ion-selective electrodes based on bis(crown)ethers. *Microchimica Acta*, 80, (3), 287-296.
- Vlasov, Y. and Legin, A. 1998. Non-selective chemical sensors in analytical chemistry: from “electronic nose” to “electronic tongue”. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 361, (3), 255-260.
- Wang, J. and Wan, W. 2008. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Wilson, D., del Valle, M., Alegret, S., Valderrama, C. and Florido, A. 2012. Potentiometric electronic tongue-flow injection analysis system for the monitoring of heavy metal biosorption processes. *Talanta*, 93, 285-292.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Havva ATAŞ

Doğum Yeri : Yenimahalle

Doğum Tarihi : 04/08/1987

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ankara – Mehmet Akif Ersoy Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) (2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2009)

Birleştirilmiş Yüksek Lisans Doktora: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2009 – Kasım 2015)

Çalıştığı Kurum/Kuruluşlar

2011-2012: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü – Araştırma Görevlisi

2012-2013: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü – Kimyager

2013- : Türkiye Halk Sağlığı Kurumu – Kimyager (Ekim 2015 -)

Yayınlar

- Kursun S., Oztas B., Atas H., Tastekin M., Effects of X-rays and magnetic resonance imaging on mercury release from dental amalgam into artificial saliva, Oral Radiology, 2014, 30, 2, 142-146

Ulusal Kongre Sunum

- ‘Sularda Bulunan Cıvanın Schiff Bazı Kaplı İnorganik Destek Kullanılarak Özenleştirilmesi ve AAS Soğuk Buhar Tekniği ile Tayini’ konulu poster bildirisi, VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Hatay-Türkiye, 3-7 Eylül, 2012

Uluslararası Kongre Sunum

- ‘The Simultaneous Spectrophotometric Determination of Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Cu^{2+} Metal Cations by Using Nitroso R Salt’ konulu poster bildirisi, 1st International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications, Side, Antalya-Turkey, 08-11 Ekim, 2011.
- ‘Simultaneous Determination of Some Ions by Using Ion-Selective Electrodes’ konulu poster bildirisi, 2nd International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications, Ankara-Turkey, 25-28 Ekim, 2013.