

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BAZI NUMUNELERDE KLORÜR VE NİTRAT'IN EŞ ZAMANLI OLARAK,  
İYON SEÇİCİ ELEKTROT İLE TAYİNİ**

**Çiğdem KUŞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2014**

**Her hakkı saklıdır**

## 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.

05/12/2014

Çiğdem KUŞ

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BAZI NUMUNELERDE KLORÜR VE NİTRAT'IN EŞ ZAMANLI OLARAK, İYON SEÇİCİ ELEKTROT İLE TAYİNİ

Çiğdem KUŞ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

Bu tez çalışmasında değişik numunelerde bulunan nitrat ve klorür iyonlarının birlikte tayin edilmesi için potansiyometrik iyon seçici elektrotlar dizini kullanarak bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada 2'li, 7'li ve 12'li nitrat ve klorür iyon seçici elektrotlarının kullanımı tasarlanmıştır. Çalışma pH'sının asetik asit/sodyum asetat tamponu kullanarak, 5 olması uygun bulunmuştur. Kalibrasyon çözeltileri, beş seviyeli tasarıma uygun olarak hazırlanmıştır. Hücre potansiyeli değerleri iyon seçici elektrotlara karşı Ag/AgCl çift temas potansiyelli referans elektrot kullanarak, elektrotlardan çıkan sinyaller bir multiplekser vasıtasıyla bilgisayara kaydedilmiştir. Kaydedilen bu sinyaller PLS1 ve PCR sinyal işleme yöntemleri kullanarak konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem sentetik numunelere, çeker ocak numunelerine ve içmece kaynak suyu numunelerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar % 95 güven seviyesi için hesaplanmıştır. Buna göre geri kazanma verimleri sentetik numunelerde PCR yöntemiyle, klorür için: % (94,5 ± 6,0), nitrat için: % (98,1 ± 4,4); PLS1 yöntemiyle, klorür iyonu için: % (97,1 ± 4,9), nitrat için: % (98,7 ± 3,0); çeker ocak numunelerinde PCR yöntemiyle, klorür için: % (90,1 ± 4,1), nitrat için % (100,4 ± 1,9); PLS1 yöntemiyle, klorür için: % (91,9 ± 3,4), nitrat için: % (101,0 ± 2,0); içmece kaynak suyu numunelerinde PCR yöntemiyle, klorür iyonu için: % (99,8 ± 6,0); PLS1 yöntemiyle, klorür iyonu için: % (100,2 ± 6,1) olarak hesaplanmıştır.

**Aralık 2014, 113 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** İyon seçici elektrot, çok değişkenli kalibrasyon, kemometri, klorür, nitrat, çok değişkenli regresyon, temel bileşen regresyonu, kısmi en küçük kareler yöntemi

## ABSTRACT

Master Thesis

### SIMULTANEOUS DETERMINATION OF CHLORIDE AND NITRATE SOME SAMPLES USING ION SELECTIVE ELECTRODE

Çiğdem KUŞ

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

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

In this thesis study, a method has been developed using array of potentiometric ion selective electrodes to determine nitrate and chloride ions simultaneously that which are present in different samples. In this study, an array of dual, heptamerous and duodenary of nitrate and chloride potentiometric ion selective electrodes has been designed. Using acetic acid-sodium acetate buffer solutions, 5 has been found to be the appropriate. Solutions for calibration has been prepared to be in conformity with 5-level design. The cell potential values against ion selective electrodes are measured using double-junction Ag/AgCl reference electrode. The signals of the electrode are recorded into the computer through a multiplexer. The concentration values of the recorded signals are calculated using partial least squares (PLS1) and principal component regression (PCR) signal processing methods. The developed method has been performed in samples of fume hood, synthetic and mineral water. The obtained results have been calculated for % 95 confidence level. According to these results, recovery rate is calculated as: % (94.5 ± 6.0) for chloride, % (98.1 ± 4.4) for nitrate by PCR, % (97.1 ± 4.9) for chloride, % (98.7 ± 3.0) for nitrate by PLS1 in synthetic samples; % (90.1 ± 4.1) for chloride, % (100.4 ± 1.9) for nitrate by PCR, % (91.9 ± 3.4) for chloride, % (101.0 ± 2.0) for nitrate by PLS1 in fume hood samples; % (99.8 ± 6.0) for chloride by PCR, % (100.2 ± 6.1) for chloride by PLS1 in mineral water samples.

**December 2014, 113 pages**

**Key Words:** Ion selective electrode, multivariate calibration, chemometry, chloride, nitrate, multivariate regression, principal component regression, partial least squares regression method

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimi süresince, tecrübesini, bilgisini esirgemeyerek, çalışmamı planlayan, yönlendiren ve gerekli desteği sağlayan sayın danışman hocam Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e

Çalışmamın her aşamasında, değerli görüş ve önerileri ile desteğini hiç esirgemeyerek, çalışmama katkıda bulunan, sayın Prof. Dr. Adnan KENAR'a,

Çalışmamda değerli öneri ve görüşlerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Veli DENİZ'e (Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği),

Çalışmama kaynaklarıyla, değerli bilgileriyle katkı sağlayan sayın Prof. Dr. Halil Necati DEDEOĞLU'na (Yakın Doğu Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Halk Sağlığı Anabilim Dalı) ve Dr. Yaşar Bülent PİYAL'e (Bakanlık Müşaviri),

Çalışmama değerli bilgi ve tecrübeleriyle katkı sağlayan, Doç.Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL'e ve Havva ATAŞ BEKİROĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çiğdem KUŞ

Ankara, Aralık 2014

## İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Amacı .....	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	2
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ .....	5
2.1 Kaynak Özetleri .....	5
2.2 Kemometri .....	16
2.3 Deneysel Tasarım .....	18
2.3.1 Tarama tasarımları.....	19
2.3.1.1 Tam faktöriyel tasarım .....	19
2.3.1.2 Kısmi faktöriyel tasarım.....	22
2.3.1.3 Plackett-Burman tasarımı .....	22
2.3.2 Beş seviyeli tasarım .....	24
2.4 Matrisler ve Matris İşlemleri .....	25
2.4.1 Kare ve dikdörtgen matrisler.....	26
2.4.2 Devrik (transpoze) matris.....	26
2.4.3 Matrislerde toplama çıkarma .....	27
2.4.4 Matrislerde çarpma .....	27
2.4.5 Matrisin tersi .....	28
2.4.6 Matris ve doğrusal denklem sistemlerinin gösterimi.....	29
2.5 Kalibrasyon.....	30
2.5.1 Tek değişkenli kalibrasyon.....	30
2.5.1.1 Klasik tek değişkenli kalibrasyon .....	31
2.5.1.2 Ters kalibrasyon.....	32
2.5.2 Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri.....	32
2.5.2.1 Klasik en küçük kareler yöntemi.....	33
2.5.2.2 Ters en küçük kareler yöntemi .....	34
2.5.2.3 Temel bileşen analizi .....	36
2.5.2.3.1 Faktörlerin bulunması ve algoritmalar.....	39
2.5.2.4 Temel bileşen regresyonu .....	40
2.5.2.5 Kısmi en küçük kareler yöntemi.....	41
2.5.2.6 Yapay sinir ağları.....	45
2.6 Potansiyometri.....	46
2.6.1 İndikatör elektrotların sınıflandırılması.....	47
2.6.2 İyon-seçici membran elektrotların tipleri.....	50
2.6.3 İyon-seçici membranların özellikleri.....	50
2.6.4 Seçicilik ve seçicilik katsayısı belirleme yöntemleri.....	51
2.6.5 Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevap fonksiyonu .....	52

<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>54</b>
3.1 Kullanılan Cihazlar ve Cihaz Donanımları .....	54
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	55
3.2.1 Su .....	55
3.2.2 Diğer kimyasal maddeler.....	55
3.3 Kullanılan Çözeltiler .....	56
3.3.1 Asetik asit/Sodyum asetat çözeltisi .....	56
3.3.2 Amonyum asetat çözeltisi .....	56
3.3.3 Potasyum dihidrojen fosfat / Disodyum hidrojen fosfat çözeltisi .....	57
3.3.4 Sodyum hidroksit çözeltisi.....	57
3.3.5 Sodyum nitrat çözeltisi .....	57
3.3.6 Sodyum klorür çözeltisi .....	57
3.3.7 Ticari gövdeli klorür elektrodu için, iç dolgu çözeltisi .....	58
3.3.8 Çift temaslı referans elektrotun ikinci tuz köprü çözeltisi .....	58
3.3.9 pH kalibrasyon çözeltileri .....	58
3.3.10 Kalibrasyon seti için çözeltilerin (training setin) hazırlanması .....	58
3.3.11 Sentetik numunenin (derişimi bilinen numune) hazırlanması .....	62
3.3.12 İçmece kaynak suyu örneğinin hazırlanması .....	62
3.3.13 Çeker ocak örneğinin hazırlanması.....	63
3.4 Yöntem.....	64
3.4.1 Bakır elektrot gövdesinin hazırlanması .....	64
3.4.2 Genel anyon membranının hazırlanması.....	64
3.4.3 Genel anyon membranının elektrodta kaplanması.....	65
3.4.4 Elektrotların kalibrasyon eğrileriyle eğimlerinin ve doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi.....	65
3.4.5 Kalibrasyon çözeltilerinin analizi .....	66
3.4.6 Su ve hava örneklerinin analizi.....	67
3.4.7 Su ve hava örneklerinde, klorür ve nitrat iyonu derişimlerinin, çok değişkenli kalibrasyon yöntemi ile analizi.....	68
3.4.8 Su ve hava örneklerinde, klorür ve nitrat iyonu derişimlerinin, tek elektrotlu sistem kullanılarak, tek değişkenli kalibrasyon yöntemi ile analizi.....	69
3.4.9 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi .....	70
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	<b>71</b>
4.1 Elektrotların Kalibrasyon Eğrileriyle Eğimlerinin ve Doğrusal Çalışma Aralıklarının Belirlenmesi.....	71
4.2 Uygun Tampon Çözelti Bileşiminin ve Çalışma pH'sının Belirlenmesi.....	71
4.3 Kalibrasyon.....	75
4.3.1 2'li, 7'li ve 12'li elektrot sistemleri kullanılarak PCR ve PLS1 yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi.....	78
4.3.1.1 2'li elektrot sistemi .....	78
4.3.1.2 7'li elektrot sistemi .....	82
4.3.1.3 12'li elektrot sistemi .....	86
4.4 Elektrotların Seçicilik Katsayılarının Belirlenmesi .....	90
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>91</b>
5.1 Sonuç.....	109
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>110</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>113</b>

## SİMGELER DİZİNİ

$a_i$	Aktiflik katsayısı
$E^*$	Elektrot potansiyeli
$mg /m^3$	20 °C sıcaklıkta ve 101,3 KPa (760 mm cıva basıncı) basınçtaki 1 m <sup>3</sup> havada bulunan maddenin miligram cinsinden miktarı
N	Analiz sayısı
ppm	Milyonda bir kısım
$t_d$	Deneysel t değeri
$t_k$	Kritik t değeri

### Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
ANN	Yapay sinir ağları
CAS	Kimyasal maddelerin servis kayıt numarası
CLS	Klasik en küçük kareler
CTA	Selüloz triasetat
DBP	Dibütil ftalat
DKE	Doğgun kalomel elektrot
EINECS	Avrupa mevcut ticari kimyasal maddeler envanteri
EMK	Elektromotor kuvveti
EN	Avrupa standardı
ET	Elektronik dil
FI	Akış enjeksiyon
ICSC	Uluslararası kimyasal iş güvenliği kartları
ICP-MS	Etkileşik çiftlenmiş plazmalı- kütle spektrometresi
ILS	Ters en küçük kareler
İSE	İyon-seçici elektrot
MLR	Çoklu lineer regresyon
NIPAL <sub>S</sub>	Lineer olmayan tekrarlı kısmi en küçük kareler
NIOSH	Ulusal mesleki iş güvenliği ve sağlık enstitüsü
<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
PTCPB	Potasyum tetrakis-4-klorofenil borat
PVC	Poli (vinil klorür)
SIA	Sıralı enjeksiyon analiz tekniği
STBTFMPB	Sodyum tetrakis-bis-triflorometil fenil borat
STEL	15 dakikalık bir süre için aşılması gereken maruziyet üst sınır değeri
SVD	Tekil değer ayrışması
TDMAC	Tridodesil metil amonyum klorür



TDPNN	Tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolin)
THF	Tetrahidrofuran
TOAB	Tetraoktil amonyum bromür
TOAN	Tetraoktil amonyum nitrat
TPPMC	Tetrafenil porfirin mangan(III)
TPTC	Trifenilkalay klorür
TWA	8 saatlik belirlenen referans süre için ölçülen veya hesaplanan ağırlıklı ortalama
US	Birleşik devletler (Amerika Birleşik Devletleri)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Çalışmada kullanılan yaklaşımın şeması.....	6
Şekil 2.2	SIA sistemi .....	7
Şekil 2.3	$\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{HCO}_3^-$ iyonlarının bulunan değerlerine karşı, bilinen değerlerinin grafiği.....	8
Şekil 2.4	Sentetik numunelerdeki sülfür ve perklorat iyonlarının elektronik dil ve iyon seçici elektrot kullanılarak elde edilen mutlak hataları .....	15
Şekil 2.5	Kemometrinin diğer alt disiplinlerle olan ilişkisi .....	17
Şekil 2.6	(a) Klasik ve (b) ters kalibrasyondaki hatalar arasındaki farklar .....	31
Şekil 2.7	PCA ( Temel bileşenler analizi).....	37
Şekil 2.8	$X_1$ ve $X_2$ olan iki değişken için PC1 ve PC2 olan iki temel bileşeni gösteren diyagram (Miller 2009).....	39
Şekil 2.9	PLS1'in temeli .....	43
Şekil 2.10	İyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması .....	49
Şekil 3.1	Hava numunesi toplama düzeneği.....	63
Şekil 3.2	8'li elektrot düzeneği .....	64
Şekil 3.3	Multiplekser cihazına bağlı elektrot dizini.....	66
Şekil 4.1	Tampon yer almadığında, $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ için PCR yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği .....	72
Şekil 4.2	Tampon yer almadığında, $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ için PLS1 yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği .....	72
Şekil 4.3	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ tamponu (pH:7) varlığında, $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ için PCR yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği.....	73
Şekil 4.4	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ tamponu (pH:7) varlığında, $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ için PLS1 yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği.....	73
Şekil 4.5	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tamponu (pH:6,87) varlığında, $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ için PCR yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği (TB:7).....	74

Şekil 4.6	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tamponu (pH:6,87) varlığında, $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ için PLS1 yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği (TB:3-6).....	74
Şekil 4.7	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponu (pH:5) varlığında, $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ için PCR yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği .....	75
Şekil 4.8	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponu (pH:5) varlığında, $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ için PLS1 yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği .....	75
Şekil 4.9	Kalibrasyon setinde elektrot numarasına karşı, okunan potansiyel değerleri .....	77
Şekil 4.10	PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: 3).....	78
Şekil 4.11	Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PCR yöntemiyle hesaplanan $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (2'li elektrot sistemi) .....	79
Şekil 4.12	PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: $\text{Cl}^-$ :3 $\text{NO}_3^-$ :4) .....	80
Şekil 4.13	Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PLS1 yöntemiyle hesaplanan $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (2'li elektrot sistemi) .....	81
Şekil 4.14	PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: 7).....	82
Şekil 4.15	Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PCR yöntemiyle hesaplanan $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (7'li elektrot sistemi) .....	83
Şekil 4.16	PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: $\text{Cl}^-$ :6, $\text{NO}_3^-$ :6) .....	84
Şekil 4.17	Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PLS1 yöntemiyle hesaplanan $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (7'li elektrot sistemi) .....	85
Şekil 4.18	PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: 10).....	86
Şekil 4.19	Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PCR yöntemiyle hesaplanan $\text{Cl}^-$ ve $\text{NO}_3^-$ derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (12'li elektrot sistemi) .....	87
Şekil 4.20	PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen: $\text{Cl}^-$ :6 $\text{NO}_3^-$ :11).....	88

Şekil 4.21 Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PLS1 yöntemiyle hesaplanan  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (12'li elektrot sistemi) ..... 89

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Mesleki maruziyet sınır değerleri, kimyasal maddelerle çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında yönetmelik, (Anonim 2013).....	4
Çizelge 1.2 Hidroklorik asit ve nitrik asitin sağlığa zararları .....	4
Çizelge 2.1 İyon seçici elektrot membranının bileşimi.....	5
Çizelge 2.2 İyon seçici elektrotun potansiyometrik cevapları .....	6
Çizelge 2.3 İki seviyeli, iki faktörlü tam faktöriyel tasarım .....	20
Çizelge 2.4 İki seviyeli, üç faktörlü tam faktöriyel tasarım.....	20
Çizelge 2.5 İki seviyeli, dört faktörlü tam faktöriyel tasarım .....	20
Çizelge 2.6 Seviyeler .....	21
Çizelge 2.7 Üç faktörlü, iki seviyeli bir sistemde doğrusal model için tasarım matrisi.....	21
Çizelge 2.8 Plackett-Burman tasarımı için üreteçler.....	23
Çizelge 2.9 11 faktör, 12 deneyi içeren Plackett-Burman tasarımı .....	23
Çizelge 2.10 Beş seviyeli tasarım .....	25
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri .....	55
Çizelge 3.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan seviye değerleri ....	59
Çizelge 3.3 1 M NaCl ve 1 M NaNO <sub>3</sub> stok çözeltileri kullanılarak, 100 mL'lik stok kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri ve gerekli stok çözelti hacimleri .....	59
Çizelge 3.4 0,1 M 50 mL'lik kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri.....	60
Çizelge 3.5 4 seviyeli, 2 faktörlü deneysel tasarım.....	61
Çizelge 3.6 Tampon kullanılmayan kalibrasyon setinin hazırlanmasında kullanılan seviye değerleri .....	61
Çizelge 3.7 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO <sub>3</sub> stok çözeltileri kullanılarak, 50 mL'lik kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri ve gerekli çözelti hacimleri .....	62

Çizelge 3.8 Genel anyon membranlarının içeriği .....	65
Çizelge 3.9 Sentetik, içmece kaynak suyu ve çeker ocak hava örneklerine $Cl^-$ ve $NO_3^-$ tuzlarının tekli ve çoklu standart ilavesi, M, ppm.....	68
Çizelge 4.1 Tekli anyonlarını içeren çözeltilerde ISE'lerin cevabı .....	71
Çizelge 4.2 Ticari klorür elektrodunun, nitrat iyonuna karşı, ticari nitrat elektrodunu klorür elektroduna karşı seçicilik katsayıları .....	90
Çizelge 5.1 Klorür ilave edilen sentetik numunelerde 2'li, 7'li ve 12'li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması .....	92
Çizelge 5.2 Sentetik numune; klorür ilavesinde PCR ve PLS1 yöntemlerinde 2'li, 7'li, 12'li elektrot sistemlerinin karşılaştırılması.....	93
Çizelge 5.3 Nitrat ilave edilen sentetik numunelerde 2'li, 7'li ve 12'li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması .....	95
Çizelge 5.4 Sentetik numune; nitrat ilavesinde, PCR ve PLS1 yöntemlerinde, 2'li, 7'li, 12'li elektrot sistemlerinin karşılaştırılması .....	96
Çizelge 5.5 Klorür ilave edilen çeker ocak numunelerinde 2'li, 7'li ve 12'li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması .....	98
Çizelge 5.6 Çeker ocak; klorür ilavesinde PCR ve PLS1 yöntemlerinde, 2'li, 7'li, 12'li elektrot sistemlerinin karşılaştırılması .....	99
Çizelge 5.7 Nitrat ilave edilen çeker ocak numunelerinde 2'li, 7'li ve 12'li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması .....	101
Çizelge 5.8 Çeker ocak; nitrat ilavesinde, PCR ve PLS1 yöntemlerinde, 2'li, 7'li, 12'li elektrot sistemlerinin karşılaştırılması .....	102
Çizelge 5.9 Klorür ilave edilen kaynak suyu numunelerinde 2'li, 7'li ve 12'li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması .....	104
Çizelge 5.10 İçmece kaynak suyu: klorür ilavesinde PCR ve PLS1 yöntemlerinde, 2'li, 7'li, 12'li elektrot sistemlerinin karşılaştırılması.....	105
Çizelge 5.11 Gerçek numunelerde PLS1 yöntemi ile 7 elektrotlu sistem kullanarak, bulunan klorür ve nitrat miktarları .....	105

Çizelge 5.12 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, sentetik numunede klorür iyonu % geri kazanımı.....	106
Çizelge 5.13 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, çeker ocak numunesinde klorür iyonu % geri kazanımı.....	107
Çizelge 5.14 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, içmece kaynak suyu numunesinde klorür iyonu % geri kazanımı .....	107
Çizelge 5.15 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, sentetik numunede nitrat iyonu % geri kazanımı.....	108
Çizelge 5.16 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, çeker ocak numunesinde nitrat iyonu % geri kazanımı.....	108

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışması ile çeşitli numunelerdeki  $Cl^-$  ve  $NO_3^-$  iyonlarının iyon seçici elektrotlar kullanarak kemometrik yöntemle eş zamanlı olarak tayin edilmesi amaçlanmıştır.

Matriks ortamında pek çok tür bir aradayken analizler yapılabilir. Ancak bozucu etki oluşturan türler nedeniyle analiz hatalı sonuçlanabilir. Buna engel olabilmek için bozucu etki oluşturan tür ortamdan uzaklaştırılmalı ya da maskelenmelidir. Yapılan ön işlemlerin sonrasında tek değişkenli kalibrasyon teknikleri ile analiz gerçekleştirilir. Ancak bu durum analiz için fazladan maliyete ve zaman kaybına yol açar, işlem sayısı arttıkça sistematik hata yapma olasılığı da artmış olur.

Geçmişten bu güne değin kimyasal sensör yapımında daha düşük konsantrasyonlara duyarlı ve belli bir türe seçicilik gösteren sensörler geliştirmek amaç edinilmiştir. Bahsedilen bu zorluklar ve uygun seçicilik elde etme güçlüğü yeni yöntemlerin gelişmesini sağlamıştır. Böylece çok değişkenli kalibrasyon teknikleri ortaya çıkmıştır. Bu sayede ortamdaki pek çok türün bir arada ve aynı anda tayini yapılabilmektedir. Literatürde çok değişkenli kalibrasyon teknikleriyle ilgili çok sayıda çalışma bulmak mümkündür. En sık çalışılan yöntemlerden bazıları spektroskopik yöntemlerdir. Ayrıca AAS ve ICP-MS gibi yöntemler de kullanılır.

Elektrokimyasal olarak, Anodik Diferansiyel Plus Sıyırma Voltametri ve Katodik Diferansiyel Plus Sıyırma Voltametri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu tekniklerde cihazların maliyetinin yüksek olması, yerinde analiz yapabilme şansının düşük olması dezavantaj olarak kabul edilebilir. Voltametri çok yönlü ve dayanıklıyken karmaşıktır. Bu nedenle çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile yapılan çalışmalarda daha çok potansiyometre tercih edilmiştir.



Onlarca yıldır, bazı anyonları ve ağır metal katyonlarını içeren sulu çözeltilerdeki bir takım inorganik türlerin belirlenmesi için, katı-hal iyon seçici elektrot sensörleri oluşturulmuştur. Yeni sensörlerin gelişmeye başlamasından beri amaç en yüksek seçiciliği elde etmektir.

Sensör dizini yaklaşımının, çok bileşenli numunelerdeki konsantrasyonların ölçülmesinde, pratik bir yol olduğu kanıtlanmıştır. Bu yaklaşım, uygun veri işlem teknikleriyle, eşleştirilmiş çapraz seçici birkaç sensörün birleştirilmesine bağlanmıştır. Bu çerçevede istenilen çoklu bileşen verilerini mutlak doğrulukla elde etmek mümkün olmuştur (Di Natale 1996).

## **1.2 Çalışmanın Önemi**

Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonları suda, havada toprakta bolca bulunmakta ve insan sağlığına etki etmektedir. Bunların analizi oldukça önemlidir. Günümüzde iş sağlığı ve güvenliği konularına ayrı bir ilgi gösterilmekte, bununla ilgili yaptırımlar uygulanmaktadır. Örneğin işveren, sanayide çalışan işçilerinin çalışma ortamlarında, ortamın sağlık bakımından güvenilirliği ile ilgili analiz yaptırmak zorundadır. Tıpkı sularda olduğu gibi hava ortamında da kullanılan kimyasalların sınır değerleri vardır. Örneğin işçinin maruz kaldığı süre 8 saatlik belirlenen referans süre içinde ölçülen ve hesaplanan zaman ağırlıklı ortalama değeri; hidroklorik asit için 8 mg/m<sup>3</sup>'ü aşamaz (Çizelge 1.1). Bu koşul, işçi sağlığına verilen önemi yansıtmaktadır. Hava örneği, işçinin solunum bölgesine yakın bölgeden -iyonların varlığının en yoğun olduğu yerden- alınır ve analizler yapılır. Bu sorumluluk akredite olmuş laboratuvarlara verilmiştir. Laboratuvarlarda kullanılan cihazlar daha karmaşık, pahalı ve zaman alıcı olabilmektedir.

İncelenecek olan iyonlar havada olduğu gibi suda da bulunmaktadır. Örneğin, yüzey sularında en kararlı azot bileşiği nitrattır. Bozunan bitkisel ve hayvansal atıklar, endüstriyel atık sular, tarımda kullanılan gübreler, sulamadan dönen sular, atmosferik

azotun yağışlarla yıkanması ile nitratın ortamda olmasına neden olan başlıca kaynaklardır.

Ayrıca nitrik asit patlayıcılarda ve gübreleme için amonyum nitrat üretiminde kullanılır. Buna ek olarak organik sentezlemede, metalurjide, cevher yüzdürmede (serbest cevher tanelerinin sıvıda yüzdürme yöntemi, flotasyon vb. yöntemlerle ayrılması), kullanılmış nükleer yakıtların tekrar işlenmesinde de kullanılmaktadır. Nitrik asit metallerin çoğu için oldukça aşındırıcıdır. Nitrik asit ve çeşitli organik metaller arasındaki tepkimeler sıklıkla son derece ekzotermik ve patlayıcıdır ve metallerle tepkimelerde toksik gazlar üretirler. Nitrik asit deri yanıklarına neden olur ve buharları mukoza membranlarını ve deriyi oldukça tahriş eder. Önemli miktarlarda solunması akut zehirlenmelere neden olur (Hansenne 1998).

Klorür iyonu, dünya genelinde içme suyunun arındırılmasında ve atıksu arıtımında kullanılır. Kâğıt ve kâğıt hamuru üretiminde, tekstil sektöründe, boyarmaddede ve petrol üretiminde yoğun olarak kullanılır. İlaçlarda, antiseptiklerde, böcek ilaçlarında, gıda maddelerinde, çözücülerde, boyalarda, plastiklerde ve diğer birçok tüketici ürünlerinde bulunur. Üretilen klorun çoğu temizlik işlerinde, tekstilde ve tarım ilacı endüstrisinde kullanılır.

Sulu çözeltide hidroklorik asit endüstriyel asitleyici, tantal ve kalay cevherlerinin inceltmesinde (arıtılması, damıtılması, rafine edilmesi), mısır nişastasını şuruba dönüştürmek için, ısı değiştirici cihazda ve kazanlarda oluşan taşları gidermek üzere kullanılır. Ayrıca deri endüstrisinde derinin bozulmaz, kullanılabilir duruma getirilmesi yani tabaklandırılabilmesi için kullanılmaktadır.

Çizelge 1.1 Mesleki maruziyet sınır değerleri, kimyasal maddelerle çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında yönetmelik, (Anonim 2013)

EINECS	CAS	Maddenin Adı	Sınır Değerler			
			TWA (8 saat)		STEL (15 dakika)	
			mg / m <sup>3</sup>	ppm	mg / m <sup>3</sup>	ppm
231-595-7	7647-01-0	Hidroklorik asit	8	5	15	10
231-714-2	7697-37-2	Nitrik asit			2,6	1

Çizelge 1.2 Hidroklorik asit ve nitrik asitin sağlığa zararları (Hansenne 1998)

Kimyasalın adı ve CAS numarası	
Hidroklorik asit 7647-01-0	Nitrik asit 7697-37-2
<b>ICSC, Kısa dönem maruziyet</b>	
Gözler; çilt; solunum sistemleri, akciğerler	-
<b>ICSC, Uzun dönem maruziyet</b>	
Akciğer; dişler	-
<b>ICSC, Maruziyet yolları ve belirtiler</b>	
Solunum yoluyla maruziyet: tahriş edici, yanma hissi, öksürük, sıkıntılı nefes alma, nefes darlığı, boğaz ağrısı belirtiler geç ortaya çıkabilir. Ciltte maruziyet: tahriş edici, ciddi deri yanıkları, acı Gözler: tahriş, acı, bulanık görme, ciddi derin yanıklar	Solunum: tahriş edici, yanma hissi, öksürük, zor nefes alma, şuur kaybı; belirtiler geç ortaya çıkabilir. Cilt: tahriş edici, ciddi cilt yanıkları, acı, ciltte sarı renklenme Gözler: tahriş edici, kızarma, ağrı, bulanık görüş, ciddi derin yanıklar Yutma: tahriş edici, karın ağrısı, yanma hissi, şok
<b>US NIOSH, Hedef organlar ve giriş yolları</b>	
Solunum sistemi, gözler, cilt; solunum, deri ile temas, yutma	Gözler, solunum sistemi, cilt, dişler; solunum, yutma, deri ile temas
<b>US NIOSH, Belirtiler</b>	
Burunda, boğazda, gırtlakta tahriş; öksürük, nefes alamama; ciltte, gözde yanıklar; buz ısırması; hayvanlarda gırtlak kasılması ve akciğer ödemi	Gözde, deride, mukoza membranında tahriş; gecikmiş akciğer ödemi; akciğer iltihabı; bronşit; dişlerde yıpranma

## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Kaynak Özetleri

Çoklu analiz yöntemleri kullanılarak literatürde çok sayıda katyon analizi bulunmasına karşın, anyonlarla ilgili çalışmalar kısıtlıdır. Yapılan çalışmalar anlatılırken ilk makale ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

Cortina vd. (2006)  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 'in çoklu analizlerinin yapılmasında potansiyometrik sensörler ve kalibrasyon modeli elde etmek üzere de yapay sinir ağı kullanmıştır. Uygun bir modelleme için çok fazla bilgi gerektiğinden, kalibrasyon çözeltileri SIA sistemi ile otomatik olarak oluşturulmuştur. Çalışmada PVC membrana dayalı 5 potansiyometrik sensör dizini kullanılarak analizler yapılmıştır. Bunlar, 2 klorür seçici elektrot, iki nitrat seçici elektrot, bir genel anyon elektrodudur. (E1, E2 nitrat membran elektrotları; E3, E4 klorür membran elektrotları; E5 genel anyon membran elektrotu).

İyon seçici elektrot membranları için iyonofor, plastikleştirici, polimerleştirici tetrahidrofuran çözücüsünde belirli oranda çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan membran derişimleri çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 İyon seçici elektrot membranının bileşimi

Elektrot	İyonofor	İletkenlik artırıcı	Plastikleştirici	PVC (%)
E1	TOAN (% 3)	-	DBP (% 67)	30
E2	TDPNN (% 2)	-	o-NPOE (% 66)	32
E3	TPTC (% 1,4)	TDMAC (% 0,3)	o-NPOE (% 70)	28,3
E4	TPPMC (% 1)	STBTfMPB (0,1) <sup>a</sup>	o-NPOE (% 66)	33
E5	TOAB (% 4)	PTCPB (%2)	DBP (% 65)	29

<sup>a</sup> molar oran

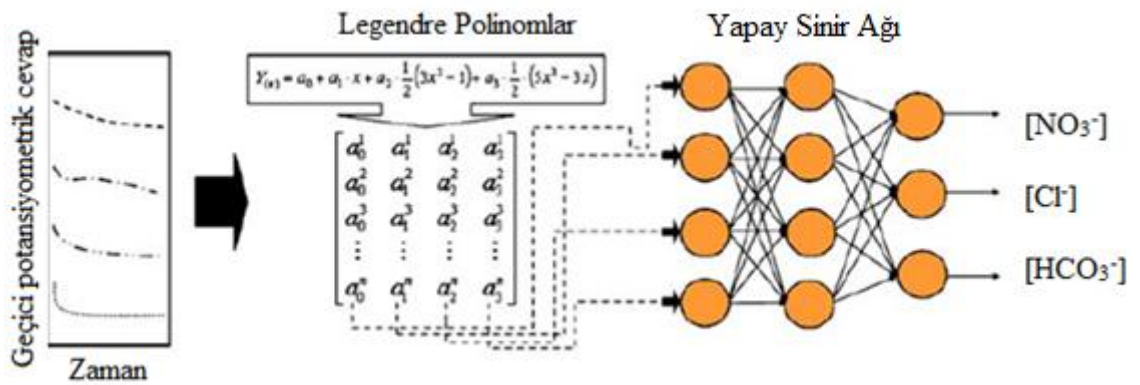
İyon seçici elektrotların kendi iyonlarına özgü, genel anyon elektrotununsa her üç iyonla özgü potansiyometrik cevapları ölçülmüş ve çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 İyon seçici elektrotun potansiyometrik cevapları

Elektrot	Temel iyon	A (mV)	B (Mv/decade <sup>-1</sup> )	r
E1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-15,1 ± 1,9	-45,2 ± 0,6	r <sup>2</sup> = 0,9999 (n=6)
E2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-29,8 ± 1,2	-45,1 ± 0,4	r <sup>2</sup> = 0,9999 (n=6)
E3	Cl <sup>-</sup>	116 ± 27	-37,1 ± 13	r <sup>2</sup> = 0,9992 (n=4)
E4	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	92,1 ± 7,8	-46,8 ± 2,8	r <sup>2</sup> = 0,9989 (n=5)
E5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-81,3 ± 7,4	-57,5 ± 2,0	r <sup>2</sup> = 0,9996 (n=5)
	Cl <sup>-</sup>	115,0 ± 14,1	-38,9 ± 6,8	r <sup>2</sup> = 0,9998 (n=3)
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	107,2 ± 22,2	-9,4 ± 6,1	r <sup>2</sup> = 0,997 (n=3)

E=A+Blog[temel iyon (mol/L)]. Belirsizlikler % 95 güven seviyesinde hesaplandı.

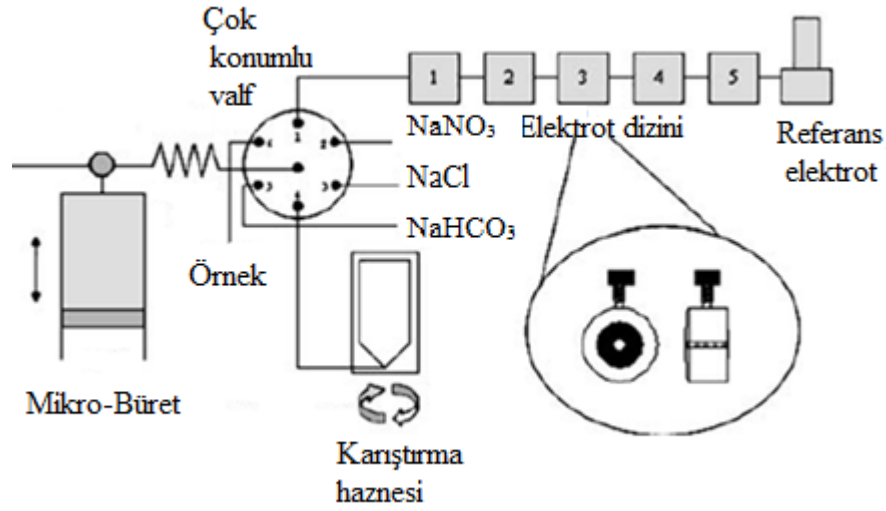
Çalışmada ortonormal Legendre polinomlar kullanılarak geçici cevaplar azaltılmış ve ANN modeli için elde edilen katsayılar giriş bilgisi olarak kayıt edilmiştir. Ağ tabakası çıkış nöronu NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>’ün her biri için konsantrasyon değerlerini kapsamıştır. Şekil 2.1’ de bu işleyiş gösterilmiştir:



Şekil 2.1 Çalışmada kullanılan yaklaşımın şeması

Legendre polinomlar ile verilerin azaltılması, gürültünün süzülmesi ve dinamik sinyallerin uyumlu hale getirilmesi sağlanmıştır. Bununla birlikte çalışılabilir veri noktaları bulmak amaçlanmıştır. Her bir kalibrasyon noktasında oluşan çok fazla veri, ortonormal Legendre polinomlar ile küçültme uygulanarak sıkıştırılmıştır.

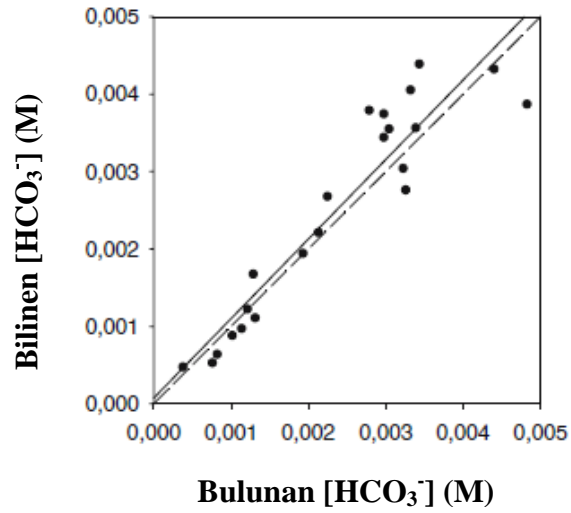
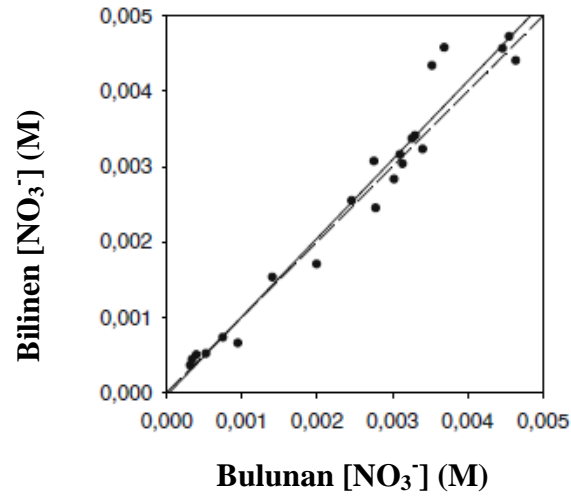
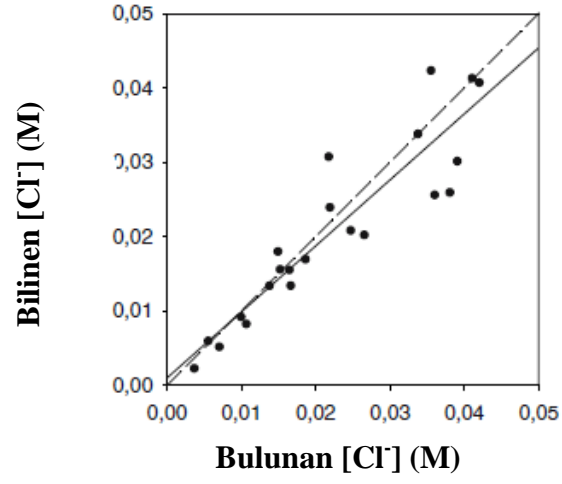
Geliştirilmiş olan sistemin eğitim ve işleyişi tamamen SIA tekniği kullanılarak otomatikleştirilmiştir. SIA sistemi iki farklı kısımdan oluşmaktadır. Bunlar, akış sistemi ve ölçüm sistemidir. SIA sisteminin işleyişi şekil 2.2’de gösterilmiştir:



Şekil 2.2 SIA sistemi

Nitrat klorür bikarbonat iyonlarından farklı konsantrasyonlarda oluşturulan 64 çözelti, SIA sistemiyle ve rastgele değerlerin seçilmesiyle, basit bir şekilde hazırlanmıştır. Bunlar, stok çözeltilerin belirlenen miktarlarda seyreltilmesi ve homojenleştirilmesiyle oluşturulmuştur.

Tüm kalibrasyon seti ikiye bölünmüştür. Setin bölümleri, model parametrelerini belirlemek için bir eğitim seti ve modelin tahmin gücünü ölçmek için bir test setinden oluşmaktadır. Şekil 2.3’te bilinen ve bulunan değerlerin test seti için karşılaştırma grafikleri çizilmiştir:



Şekil 2.3  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  iyonlarının bulunan değerlerine karşı, bilinen değerlerinin grafiği

Sentetik ve gerçek numuneler ile çalışılmıştır. Referans sonuçlar, klorür ve nitrat için kapiler elektroforez ve UV taraması ile; bikarbonat iyonu için potansiyometrik titrasyon kullanılarak elde edilmiştir. Doğrudan interpolasyon, ANN ve referans yöntem ile bulunan iyon derişimleri, birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Doğrudan interpolasyon sonuçları, bozucu etkiler gideremediğinden dolayı, yeterince verimli olmamıştır.

Elektronik dil ile gerçek ve sentetik numunelerdeki  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{HCO}_3^-$  iyonları derişimleri % 7'den daha az bir mutlak hata ile bulunmuştur. "Student's t" testi uygulanmış ve bulunan ve bilinen anyon konsantrasyonları arasında önemli bir fark çıkmadığı ortaya konmuştur (% 95;  $t(\text{Cl}^-) = 1,32$ ;  $t(\text{NO}_3^-) = 2,58$ ;  $t(\text{HCO}_3^-) = 0,84$ ;  $t_{\text{kritik}} = 2,78$ ).

Di Natele vd. (1996)'lerinin çalışmasında seçici olmayan kalgojenit (chalcogenide) cam sensör diziniyle sıvılarda inorganik anyonlar ve ağır metal katyonların çoklu bileşen analizleri yapılmıştır. Bu çalışmayla karmaşık çözeltilerin analizi için, iyon seçici elektrotlara dayanan çoklu sensör sistemine doğru ilk adım ortaya konmuştur. Çok bileşenli analizde kullanılacak bakır içerikli cam elektrot dizininin davranışını test etmek için, kompleks karışımlar incelenmiştir. Kalgojenit (chalcogenide) cam elektrotlarla oluşturulan dizin, yedi iyonik türün  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  (ağır metal katyonları ve anorganik katyonların) analizi için kullanılmıştır.

Elde edilen veriler, çoklu lineer regresyon, kısmi en küçük kareler ve yapay sinir ağları aracılığıyla işleme tabi tutulmuştur. En iyi performans, sinir ağları kullanılarak elde edilmiştir.

Dizinde, sülfat ve çinko iyonlarına karşı spesifik sensör kullanılmamış; tayinler, çapraz seçicilik etkisiyle tahmin edilebilmiştir. Maksimun hata, çinko iyonu saptanmasında ortaya çıkmış ve % 10 dan daha az bulunmuştur.

Yapay böbrek için insan kanı, kan plazması veya diyaliz çözeltileri gibi biyolojik sıvıların bilgisayar ortamında izlenmesine ilişkin yeni metodların geliştirilmesi, halen



aciliyetini koruyan bir görevdir. İyon seçici kimyasal sensörler, (ISEs) bu amaç için uygun bir alettir ve ticari kan analizlerinde geniş çapta kullanılmaktadır. Bu sensörlerin önemli bir dezavantajı da bulunmaktadır. Bunun üstesinden gelmenin ümit verici bir yolu, örnek tanımlama metodları ile birlikte çapraz duyarlılığı olan sensörler dizini kullanmaktır. Legin vd. (1998) insan kanı plazmasını modelleme çözeltisindeki  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  iyonlarının eş zamanlı olarak belirlenebilmesi için, çoklu sensör sisteminin geliştirilmesi ile ilgilenmişlerdir. Sensör dizini, hem katyona hem de anyona duyarlı, özel olmayan orijinal PVC malzemelerine dayanan 30 sensör içermiştir. Dizin için algılayıcı malzemeler, daha önce önerilen metodun yardımıyla, çapraz-duyarlılık tahmin sonuçlarına dayanarak seçilmiştir.

Geri yayılım yapay sinir ağı, veri işleminde kullanılmıştır. Sensör dizini yaklaşımının, yaklaşık ortalama  $1 \pm 0,04$  duyarlılıkla,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{HPO}_4^{2-}$  in belirlenmesi ve oksit cam pH elektrotu olmaksızın pH ölçümü de dahil, biyolojik sıvılardaki maddelerin tipik oranlarına bağlı olarak, tüm bu türlerin içeriğini ölçmeye imkan tanıdığı ispatlanmıştır.

Rudniskaya vd. (2001) yeraltı suyu örneğinde inorganik kirleticilerin belirlenmesi için belirli bir iyonla özgü olmayan sensör dizini kullanmıştır ve veriler yapay sinir ağı modeli ile değerlendirilmiştir.

Sensör dizini 13 PVC membran sensöründen ve 12 katı-hal sensöründen oluşmuştur. Almanya'nın Braunschweig şehri yakınındaki yeraltı suyundan alınan örneklerde, çeşitli konsantrasyonlarda bulunan ağır metallerin, alkali ve toprak alkali katyonların ve inorganik anyonların ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ölçüm değerleri elde edilmiştir. Sadece PVC, sadece katı-hal sensör dizini ve tüm sensör dizini kullanılarak elde edilen cevaplar, sırasıyla incelenmiştir. Bu iyonların belirlenmesi için her iki sistemin de ayrı ayrı kullanılabilmesi saptanmış ve tüm sensör dizini kullanıldığında da en iyi sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Yapay sinir ağı yoluyla sinyal işleme 25 potansiyometrik dizine dayalı çoklu sensör sistemi ile yeraltı suyu örneğinde sırasıyla  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  'ın miktarını belirlemek için  $5.10^{-8}$  -  $1.10^{-7}$ ;  $1.10^{-7}$  -  $1.10^{-6}$ ;  $1.10^{-6}$  -  $5.10^{-5}$  ;  $5.10^{-6}$  -  $5.10^{-5}$ ;  $1.10^{-4}$  -  $1.10^{-2}$ ;  $5.10^{-5}$  -  $5.10^{-3}$ ;  $2.10^{-4}$  -  $2.10^{-3}$ ;  $3.10^{-4}$  -  $4.10^{-2}$ ;  $1.10^{-4}$  -  $5.10^{-3}$  mol/L konsantrasyon aralığında uygulanmıştır. Çalışmada, çoklu sensör yaklaşımı, çalışılan konsantrasyon aralıklarında tüm bileşenlerin belirlenmesine izin vermiştir.

$\text{Mn}^{2+}$  (% 2,6) için en düşük hata, PVC membran sensör dizini kullanıldığında; diğer bileşenler için ise, 25 sensör dizininin tümü kullanıldığında hesaplanmıştır ( $\text{Cu}^{2+}$  için % 0,7;  $\text{Zn}^{2+}$  için % 0,7;  $\text{Fe}^{3+}$  için % 1,1;  $\text{Ca}^{2+}$  için % 3,6;  $\text{Mg}^{2+}$  için % 5,7;  $\text{SO}_4^{2-}$  için % 4,5;  $\text{Na}^+$  için % 4,5;  $\text{Cl}^-$  için % 4,7).

Gallardo vd. (2004), klorür girişimi varlığında nitrat analizini içeren bir yöntem önermiştir. Tayin, çapraz duyarlılık yanıtını içeren dört potansiyometrik sensörlü akış enjeksiyon analiz tekniği kullanılarak yapılmıştır.

Çok değişkenli veri yaklaşımıyla sinyal işleme, Bayesian düzenine dayalı yapay sinir ağı kullanılarak, klorürün bozucu etkisinin giderilmesine gerek kalmaksızın nitrat iyonu konsantrasyonu 0,1 ile 100 mg/ L arasında tayin edilebilmiştir.

Bu yaklaşımla elde edilen sonuçlar, yeni stratejinin özellikle daha düşük konsantrasyon düzeylerinde bulunan ile bilinen değerler arasında nasıl daha iyi bir korelasyon elde ettiğini göstermek için, nitratın iyon seçici elektrodunu kullanarak doğrudan belirlenmesi yöntemiyle karşılaştırılmıştır. Bu çiftler arasında, kesim değeri  $0,0 \pm 0,3$  mg/L  $\text{NO}_3^-$ , eğimi  $1,01 \pm 0,02$  olan bir doğruya ulaşılmıştır.

Gutierrez vd. (2007) potansiyometrik elektronik dilin seracılıkta toprağın sularken gübrelenmesi stratejisine uygulanması ile ilgili bir çalışma yapmıştır.

Elektronik dilin kullanımı, üretilen besleyici çözelti karışımının denetimi için ilk kez önerilmiştir. Kimyasal analizlerdeki bu yeni yaklaşım çok değişkenli kalibrasyon ile birbirlerine bağlı spesifik olmayan sensörler dizininden oluşturulmuştur. Bunun için önerilen sistem, polimerik (PVC) membrana dayalı sekiz potansiyometrik sensörden oluşmuştur. Takip eden çapraz cevap işlemi, çok tabakalı yapay sinir ağı modeline dayandırılmıştır. Bu model besinlerdeki drenaj çözeltilerindeki ve musluk suyundaki amonyum, potasyum ve nitrat ve hatta istenmeyen sodyum ve klorür bileşimlerinin konsantrasyon değerlerini tahmin edilmesini sağlamıştır. Sonuçta nitratın bozucu etkisinin dengelenmemesinden dolayı, klorür derişimi iyi tahmin edilemezken, diğer kimyasal türler için iyi bir tahmin gerçekleşmiştir.

Sistem, besin çözeltilerinde, çeşme suyu ve drenaj suyu örneklerinde denenmiştir. Amonyum tayininde ortalama bağıl hata % 5,9 bulunurken ortalama bağıl hatanın en kötü sonuçları % 10 olarak klorür tayininde elde edilmiştir. En iyi sonuçlara drenaj suyu örneklerinde ulaşılmıştır. Çünkü çeşme suyu örneğinde çalışılan iyonların konsantrasyon değerleri ANN eğitim alanının içinde yer alması için çok fazla seyreltilmiştir. Besin çözelti örneklerindeki ortalama bağıl hata, drenaj örneklerindeki ortalama bağıl hatadan daha yüksek bulunmuştur. Sıcaklığın ve diğer iyonların etkisinden dolayı, 5 iyonun, özellikle de nitratın belirlenmesinde bağıl hataların arttığı gözlemlenmiştir. Besin çözeltilerinde yapılan uygulamada klorür konsantrasyonu çok düşük bulunmuş, ANN modeliyle negatif değerler elde edilmiştir.

Gutierrez vd. (2008) bu çalışmada topraksız tarım sistemlerinde besin çözelti karışımını gözlemleyebilmek için elektronik dil kullanımını araştırmıştır. Bitkiler için besin çözeltileri sürekli devirdaim ettirilmiş ve otomatik hazırlama sistemi ile iyon konsantrasyonları en uygun oranda hazırlanmıştır. Bu bir bahçecilik tekniğidir. Çalışmada kullanılan elektronik dil, yapay sinir ağları ile veri işlenmesinden ve bir potansiyometrik sensör dizininden oluşmuştur.

İlk deneyde kış mevsimi boyunca amonyum, potasyum, sodyum, klorür ve nitrat iyonlarının konsantrasyonları eş zamanlı olarak izlenmiştir. Yaz boyunca yapılan

uygulamalarda, klorür iyonuna karşı duyarlılığı geliştirmek ve model içerisine fosfatı dahil etmek için, sensör dizininde bazı değişiklikler gerçekleştirilmiştir. Bu elektronik dil, gerçek sera numuneleri ile doğrulanmıştır. Ayrıca tekrarlanan karışım sisteminin hatalı olmasına neden olan iyon konsantrasyonlarındaki değişimler belirlenebilmiştir.

Kış mevsimi uygulamasında eğitim aralığı dışındaki konsantrasyonlar var olduğu zamanlarda bile ANN bu konsantrasyonları tahmin edebilmiştir. Analizler 20 gün sürmüştür ve yalnızca 3,5 gün değerlendirilmiştir. Amonyum konsantrasyonu 0,002 ile 0,008 mol/L arasında; sodyum konsantrasyonu 0,002 ile 0,004 mol/L arasında; nitrat konsantrasyonu, yaklaşık 0,02 mol/L bulunmuştur. Klorür konsantrasyonu nitrat konsantrasyonunun fazla olmasından dolayı klorür elektrodunun bozulmasına sebep olmuştur. Diğer yandan, üçüncü günün sonunda potasyum konsantrasyonu 0,01 mol/L'ye düşmüştür.

Yaz uygulamasında 13 gün gözlem yapılmıştır. Üç gün seçilerek daha detaylı çalışılmıştır. Amonyum konsantrasyonu yaklaşık 0,01 mol/L; sodyum konsantrasyonu 0,015 ile 0,02 mol/L arasında; klorür konsantrasyonu yaklaşık 0,01 mol/L; nitrat konsantrasyonu 0,005 ile 0,01 mol/L arasında; fosfat konsantrasyonu 0,001 ve 0,01 mol/L arasında analiz edilmiştir. Potasyum konsantrasyonu devamlı artarak 0,03 mol/L'ye ulaşmıştır. Yaz ve kış aylarında iyonlar farklı konsantrasyonlarda analiz edilmiştir. Bu değişikliğin sebebi fizyolojik açıdan değerlendirilmiştir. Örneğin yaz boyunca günlük fotosentezin artmasıyla, bitkilerin kullandığı azot miktarı artmıştır. Bu nedenle belirlenen nitrat miktarında azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak, üç uygulamada da elektronik dilin kullanımıyla otomatik tekrar hazırlama sisteminde ortaya çıkan hatalar belirlenebilmiş ve topraksız tarım sistemindeki yararı açık bir şekilde gösterilmiştir.

Labrador vd. (2009) sıvı bir ortamda bazı anyonlar için belli metal elektrotlar tarafından gösterilen çapraz duyarlıktan yararlanmış ve bunun için, maden sularında yaygınca bulunan klorür, sülfat ve bikarbonat anyonlarının tayini için elektronik araç olarak beş potansiyometrik elektrot (Au, Ag, Pt, Cu and Zn) dizini kullanmışlardır. Gerçek

numune çalışmaları, saf tuz, tuz karışımları ve bazı maden suyu çözeltilerinde potansiyel ölçümlerini içermiştir. Klorür ve sülfat konsantrasyonlarının tayini, bikarbonata göre daha iyi bir doğrulukla verilmiştir. Bunun yanı sıra farklı su örnekleri arasında PCA analizi ile iyi bir ayırım yapılabilmektedir.

D.Wilson vd. (2011), atık sularda sülfür ve perklorat iyonlarını belirlemek için potansiyometrik sensör dizini kullanmış; elde edilen sonuçlar elektronik dil olarak bilinen yapay sinir ağı modeliyle değerlendirmişlerdir. Anyonlara duyarlı farklı metalofthalosiyanın kompleksleri iyonofor olarak seçilmiş bununla hazırlanan katı hal PVC membran seçici elektrotlar sensör olarak kullanılmıştır.

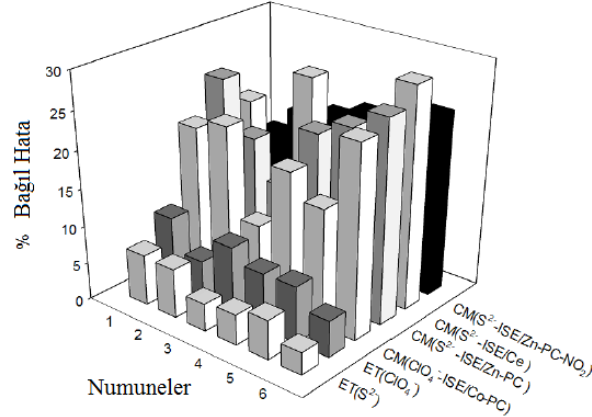
Çalışmada 5 iyon seçici elektrotun bir kısmı Zn, Ga, Co metalofthalosiyanın iyonoforları ile hazırlanırken, diğer kısmı quarterner amonyum tuzu membranı ve farklı anyonlara cevap verme yeteneğine sahip tetradodesilbensülfonat kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan iyon seçici elektrotların her birinin kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Alt tayin sınırı  $10^{-5}$  mol/L'nin altında bulunmuştur.

Sonuçların değerlendirilmesi için bir Yapay Sinir Ağı modeli kullanılmıştır. Öncelikle, kullanılacak yapay sinir ağı eğitilmiştir. Bu eğitim için bir dizi çözelti hazırlanmıştır. Sıralı enjeksiyon sistemi ile toplam 79 çözelti hazırlanmış ve bunların 59 tanesi (kalibrasyon seti), yapay sinir ağını eğitmek için kullanılmıştır. 20 tanesiyle (test seti) de çalışılan modelin öngörülen kapasitesi denenmiştir. 20 çözelti test serisi için bulunan değerler, bilinen değerlere karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen verilerin anlamlı olduğu, grafiklere ait eğim ve kesim noktası değerleri hesaplanınca görülmüştür. Hesaplama için, ortalama karesel hata yöntemi (RMSE) kullanılmıştır. Hesapla elde edilen eğim ve kesim noktası değerlerinin, ideale uygun olarak, sırası ile 1 ve 0'a yakın olduğu görülmüştür.

Çalışmacılar, başlangıç konsantrasyonları  $0,3 \times 10^{-6}$  ila  $3,4 \times 10^{-5}$  M arasında olan  $S^{2-}$  ve  $ClO_4^-$  iyonlarının bulunduğu 6 atık su numunesi almışlar ve bu numunelere her iki

iyondan da maksimum derişim  $5,0 \times 10^{-4}$  M olacak şekilde ilaveler yapmışlar ve bulunan sonuçları değerlendirilmişlerdir.

İlk iki dizi ( $S^{2-}$  ve  $ClO_4^-$ ) en iyi şekilde kurulan elektronik dil ile; diğerleri ise (her elektrot için kalibrasyon eğimi ile), interpolasyon yöntemiyle değerlendirilmiştir. Elektronik dil ile elde edilen hata değerinin, klasik yöntemle göre daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 2.4 Sentetik numunelerdeki sülfür ve perklorat iyonlarının elektronik dil ve iyon seçici elektrot kullanılarak elde edilen bağıl hataları

Önerilen tekli iyon seçici elektrot kullanımıyla karşılaştırıldığında, herbir iyonun belirlenmesindeki bağıl hatalar tipik olarak % 25'ten, % 5'ten daha aza indirilebilmiştir.

Nuñez vd. (2013)'nin gerçekleştirdikleri çalışma, kararlı azot türleri olan sudaki nitrat, nitrit ve amonyumun izlenmesi için kullanılan elektronik dil analiz sisteminin ilk çalışmasını ve gelişimini göstermektedir.

Elektronik dil, katyonlara ve anyonlara karşı seçici 15 potansiyometrik çoklu (vinil klorür) membran sensöründe ve yapay bir sinir ağı (ANN) ile oluşmuştur. ANN modeli, sodyum, potasyum ve klorür iyonlarını içeren bir ortamda uygulanmıştır. Sensörler,  $10^{-8}$  ve  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> arasında dedeksiyon limiti sunmak üzere hazırlanmıştır.

Nitrat, nitrit ve amonyumun bilinen değerlerine karşı bulunan değerleri grafiğe geçirildiğinde, korelasyon katsayısı üç iyon için de 0,92'den yüksek bulunmuştur. Geliştirilmiş ET sistemi, sodyum, potasyum ve klorür iyonu gibi bozucu etki yapan türlerin varlığında sulu ortamdaki nitrat, nitrit ve amonyumun nicel analizine izin vermiştir. Bu sistem kullanılarak, amonyum katyonunda oluşan bir miktar sapmaya rağmen, nitrat ve nitrit türlerini tatmin edici biçimde ayırmak mümkün olmuştur.

Çöp fırınları ve kazanlardan boşaltılan kükürt dioksit, azot dioksit ve hidroklorik asit gibi asit bileşenleri hava kirliliğine ve asit yağmurlarına neden olduğu bilinmektedir. Bu bileşenleri aynı anda tayin edebilmek için Makoto vd. (1998) baca gazı numunesini analiz etmek için, otomatikleştirilmiş iyon kromatografi cihazı kullanmışlar. Gaz numunesi % 5 trietanolamin içeren silindirik absorpsiyon şişesinde biriktirilmiştir. Azotmonooksit UV ışınması ile oksitlenerek azot dioksite dönüştürülmüş ve daha sonra trietanolamin çözeltisinde toplanmıştır. Kükürt dioksit, azot dioksit ve hidroklorik asitin alt tayin sınır değerleri, sırasıyla, (1/5 gaz hacminde) 0,3 ppm, 0,1 ppm ve 0,1 ppm olarak bulunmuştur. Tasarlanan IC cihazı ile hem düşük konsantrasyonlarda analiz yapılabileceği hem de analizin hızlı ve kolay olabileceği sonucuna varılmıştır.

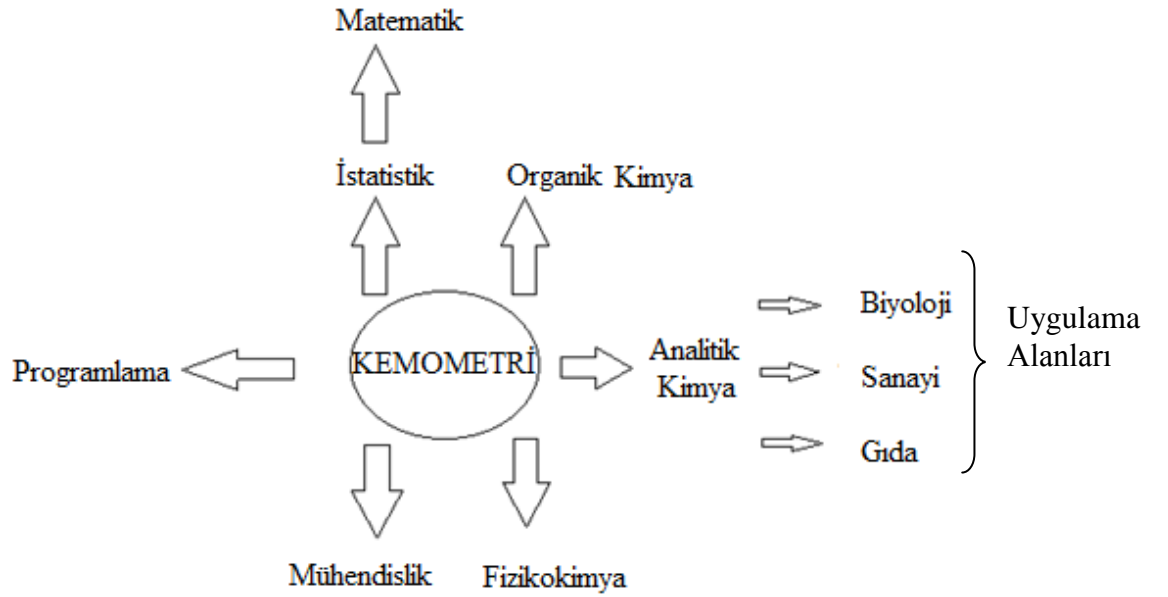
Kneebone vd. (1973) kaplanmış tel nitrat seçici elektrot kullanarak hava ortamında NO<sub>x</sub> tayini yapan bir metod geliştirmiştir. Hava, % 2 peroksit içeren gaz yıkama şişesinde toplanmıştır. Arta kalan peroksitin ortamdan uzaklaştırılması için çözelti MnO<sub>2</sub> ile muamele edilmiş ve nitrat konsantrasyonu potansiyometrik olarak ölçülmüştür. Elektrotun kullanımında ve hazırlanmasında uygun şartlar belirlenmiştir. Girişim yapan iyonların etkisi incelenmiştir. En az 40 kat aşırı SO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> varlığında yöntem kullanılabilmiştir. Yöntem, geçerliliği kabul edilen spektrofotometrik yöntemle karşılaştırılarak sonuçlar (% 1-4 bağıl hata) elde edilmiştir.

## **2.2 Kemometri**

Kemometri kavramı, 1972 yılında İsveçli Svante Wold ve Amerikalı Bruce R. Kowalski tarafından ortaya çıkarılmış ve 1974 yılında da bu disiplin resmi olarak açıklanmıştır.

Kemometri kimya ve istatistiğin birleşiminden oluşan bir altdisiplindir. İstatistik ve matematik ile birlikte bilgisayar kullanarak kimyasal verilerin işlenmesi amaçlanmaktadır. Temel uygulama alanlarından biri analitik kimyadır. Kemometri kimya ve analitik kimyada kompleks numunelerin analizinde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlara ulaşmak için esnek ve çok yönlü çözümler sunar (Dinç 2007).

Kemometri ile ilgili olarak çok sayıda tanım ve çok farklı bakış açıları mevcuttur. Bunlardan en çok kabul göreni, kemometrinin, deneysel tasarım, kalibrasyon, kalıp tanıma, kimyasal veriler için sinyal analizi gibi modern istatistiğin uygulamalarını içeren bir bilim dalı olduğu yönündeki yaklaşımdır (Gemperline 2006).



Şekil 2.5 Kemometrinin diğer alt disiplinlerle olan ilişkisi

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi kemometrik çalışmalarda, analitik kimyacıların ve diğer ilgili disiplinlerin matematik ve istatistik bilgisine sahip olmaları gerekir (Brereton R.G. 2003). Kemometrik uygulamaların çoğu kompleks hesaplamalar içerdiği için bilgisayar programlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Hesaplamalarda genellikle EXCEL, MATLAB, OCTAVA, MİNİTAB gibi programlar kullanılmaktadır (Dinç 2007).



## 2.3 Deneysel Tasarım

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:

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

**Tarama (Screening):** Tasarımlar, deneysel çalışmalarda sonucu etkileyen önemli faktörleri belirlemek için kullanılmaktadır. Bir kimyasal reaksiyonun verimini, kullanılan reaktif konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu, sıcaklık, pH, reaksiyon süresi, karıştırma hızı vb. 10 faktör etkilediği dikkate alındığında, bu faktörlerden hangilerinin önemli olduğuna, hangilerinin elimine edilebilir ve hangilerinin ayrıntılı incelenmesi gerektiğine ilişkin cevapları ortaya çıkartacağı için, yapılan tasarımların önemi büyüktür (Demir 2011).

**Faktör:** Deney sonucunu etkileyebilecek herhangi bir deneysel değişkendir. Bir deneyden elde edilen sonuç, cevap olarak adlandırılır. Cevabı etkileyen faktörlerin belirlenmesinde, bazı faktörlerin seviyesini belirlemek zorundayız. Bir faktör için farklı değerler seviye olarak adlandırılır. Bazı faktörlerin seviyesi herhangi bir sayı ile belirlenir. Faktörler belirlendikten ve bu faktörlerin seviyesine karar verildikten sonra bu faktörlerin seviyelerinin kombinasyonuna ve kaç tane deney yapılması gerektiğine karar verilmelidir. Sıcaklık gibi faktörler kontrollü faktörler olarak adlandırılır. Çünkü sıcaklık değerini istediğimiz biçimde seçebiliriz. Kontrol dışı faktörlere ise, karıştırma hızı, ışığın etkisi, kişinin psikolojisi örnek olarak verilebilir (Morgan 1991).

Genellikle bir çalışmaya etki eden faktör sayısı fazla olsa da ihmal edilememektedir. Deney sayısını azaltmak için seviye sayısı azaltılırsa, ya çok dar ya da geniş bir aralıkta çalışılmış olunacaktır. Ancak faktörün etkisinin doğru olarak tahmin edilmesi zorlaşacaktır. Örneğin tam faktöriyel tasarım, faktör sayısı ve seviye sayısı arttığında pratik olarak uygulanamaz hale gelmektedir. Bunun için deney sayısının azaltılması, kısmi faktöriyel tasarımlar kullanılarak gerçekleştirilir. İki seviyeli tasarımlarda, kısmi faktöriyel tasarım olarak, yarı tasarım, çeyrek tasarım vb. tasarımlar kullanılabilir (Cansu-Ergün 2010).

**Zaman tasarrufu:** Deneysel çalışmalarda faktörlerin etkisi klasik yöntemle bir faktörün değerini değiştirme, diğerlerini ise sabit tutma yöntemi ile de belirlenebilir. Ancak çok sayıda faktör incelendiğinde bu yöntem zaman alıcı ve maliyetli olmaktadır.

**Modelleme:** Tarama tasarımı ve optimizasyon sonucu her bir faktörün etkisi matematiksel modelle ifade edilebilir. Böylece deneysel olarak bulunan sonucun yanında hesaplanan tahmini sonuç da bulunmuş olur. Beklenen sonucun deneysel olarak gerçekleştirilip gerçekleştirilemediği kontrol edilir (Demir 2011).

### **2.3.1 Tarama tasarımları**

#### **2.3.1.1 Tam faktöriyel tasarım**

Tam faktöriyel tasarım, sonuç üzerine etki eden faktörlerin hangileri ve hangilerinin ne kadar etkili olduğunu anlamada kullanılan iki seviyeli bir tarama tasarımıdır. 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  $4(2^2)$ , 3 faktör için deney sayısı  $8(2^3)$ '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 2.3).

Çizelge 2.3 İki seviyeli, iki faktörlü tam faktöriyel tasarım

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

Çizelge 2.4 İki seviyeli, üç faktörlü tam faktöriyel tasarım

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

Çizelge 2.5 İki seviyeli, dört faktörlü tam faktöriyel tasarım

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

Deneysel tasarım tablosu hazırlandıktan sonra kodlanmış değerler yerine faktörlerin gerçek değerleri yerleştirilerek deneysel çalışma gerçekleştirilir. 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 hiçbir basamağı birbiri ile aynı değildir. Örneğin, A ve B değişkenleri için iki seviyeli bir çalışma yapıldığını varsayalım. A için düşük seviye; M ve yüksek seviye N olsun. B için ise, düşük seviye K ve yüksek seviye L olarak alınsın. Deneysel sayısının  $2^2 = 4$ 'tür.

Çizelge 2.6 Seviyeler

Faktör / seviye - +	-	+
A	M	N
B	K	L

Z tane faktör varsa  $2^Z - 1$  tane etkileşim söz konusudur. Burada,  $2^2 - 1 = 3$  etkileşim vardır. A ve B arasındaki etkileşimlerin işaretleri, onların kendi işaretlerinin çarpımlarına ait işaretler olarak tanımlanır (Cansu-Ergun 2010).

Örneğin:

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

Deneysel	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 + e \quad (2.1)$$

### **2.3.1.2 Kısmi faktöriyel tasarım**

Tam faktöriyel tasarımda her bir faktörün ve etkileşimlerinin deney sonucuna etkileri incelenir.  $2^k$  formülüne göre 7 faktör için 128 deney, 10 faktör için 1024 deney yapılması gerekir.

Burada görüldüğü gibi faktör sayısı arttıkça deney sayısı da çok fazla arttığı için bu yöntem pratik olmamaktadır. Birçok durumda faktörler arasındaki ikili, üçlü ve daha yüksek etkileşimler çok önemli olmayabilir. Bu durumda örneğin 7 faktör için 128'den daha az deney yaparak faktörlerin etkileri incelenebilir. Bu ise, kısmi faktöriyel tasarım ile gerçekleştirilir. Bu deney yönteminde deney sayısı  $2^{k-p}$  formülünden hesaplanır.

Kısmi faktöriyel tasarımda deney sayısı azaltılırken bazı faktörler arası etkileşimler incelenemez. Tam faktöriyel veya kısmi faktöriyel tasarım, belirlenen amaca göre kullanılmalıdır. Kısmi faktöriyel tasarımın birçok avantajları olmakla beraber bazı eksiklikleri de vardır. Bu eksiklikler şunlardır: Deneysel tasarım sadece iki seviyeli olduğu için parabolik terimler incelenememektedir. Tekrar edilen deneyler olmadığı için hata hesabı yapılamamaktadır. Deneysel tasarım sadece ikinin katları şeklindedir.

### **2.3.1.3 Plackett-Burman tasarımı**

Çok sayıda faktörün etkisi incelenmek istendiğinde tam faktöriyel ve kısmi faktöriyel tasarım yöntemlerinin pratik olarak uygulanması zorlaşmaktadır. Sadece faktörlerin kendi etkileri incelendiği -faktörler arasındaki etkileşimlerin önemli olmadığı durumlarda 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).

### 2.3.2 Beş seviyeli tasarım

Deneysel sonuçları birçok faktör etkileyeceğinden, oldukça karmaşık deneysel tasarımlar gerekebilir. Bu faktörlerin en iyi uygulama seviyesinin seçiminde yani deneysel koşulların optimize edilmesinde oldukça ayrıntılı çalışmalara gerek duyulacaktır (Miller 2009).

Tasarımda kullanılacak olan veri seti, deneyin başarısı için oldukça önemlidir. Örneğin beş seviyeli bir tasarımda  $5^2 = 25$  deneyle faktörlerin etkisi çalışılabilir. 25 deney en fazla 24 (N-1) faktörün çalışmasına izin verir (Brereton 2003, Saygılı 2009).

Bu tasarımda kolonlar ve satırlar sırasıyla faktörleri ve faktörlerin seviye değerlerini ifade etmektedir. Yapılan 5 seviyeli tasarımda, kaç faktörle çalışılıyor ise, tasarımın o sayıda kolonunu dikkate almamız gerekir.

Yapılan çalışmada R. Brereton'un "Çok değişkenli kalibrasyonda çok faktörlü ve çok seviyeli tasarımlar" çalışmasında önerdiği 5 seviyeli tasarım şablonu kullanılmıştır (Çizelge 2.10), (Brereton 1997). Klorür ve nitrat olmak üzere iki faktörlü deneysel tasarım için aşağıdaki tasarımın ilk iki kolonu kullanılabilir.

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

## 2.4 Matrisler ve Matris İşlemleri

Kemometride çok boyutlu ve çok değişkenli verilerin kullanılmasından dolayı, matrislerden yararlanılmaktadır. İşlemler matrisler üzerinden yapılmaktadır.

Matrisler daha çok doğrusal denklemleri tanımlamak için kullanılırlar. Matrislerin toplanabilir, çıkarılabilir, çarpılabilir, bölünebilir ve ayrıştırılabilir olmaları, doğrusal cebir ve matris kuramının temel kavramı olmalarını sağlamıştır.



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

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ A_{31} & A_{32} & \dots & A_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{m1} & A_{m2} & \dots & A_{mn} \end{bmatrix}_{m \times n} \quad (2.2)$$

A matrisi  $m \times n$  tipinde bir 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 (2.2) yatay sıralara matrisin satırları, düşey sıralara da matrisin sütunları (kolonları) adı verilir. A matrisi m tane satırdan ve n tane sütundan oluşmuş  $m \times n$  tipindedir (Dinç 2013).

#### 2.4.1 Kare ve dikdörtgen matrisler

$m \times n$  boyutlu A matrisinde,  $m \neq n$  ise, bu, dikdörtgen matris;  $m = n$  ise, bu da kare matris olarak adlandırılır.

$$A = \begin{bmatrix} 5 & 3 \\ 8 & 4 \end{bmatrix}_{2 \times 2} \text{ kare matristir.}$$

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 4 \\ 3 & 6 \\ 7 & -3 \end{bmatrix}_{2 \times 3} \text{ dikdörtgen matristir.}$$

#### 2.4.2 Devrik (transpoze) matris

Boyutu  $m \times n$  olan bir A matrisinin satır ve sütunlarının yer değiştirmesi ile elde edilen ve boyutu  $n \times m$  olan matrise A matrisinin devriği (transpozesi) denir ve “  $A^T$  ” ile gösterilir.

$$A = \begin{bmatrix} 5 & 3 \\ 8 & 4 \end{bmatrix} \quad A^T = \begin{bmatrix} 5 & 8 \\ 3 & 4 \end{bmatrix}$$

### 2.4.3 Matrislerde toplama çıkarma

İki matrisin toplanabilmesi veya çıkarılabilmesi için, boyutlarının yani 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 matrisin birbirinden çıkartma işlemi de aynı biçimde yapılır:

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

### 2.4.4 Matrislerde çarpma

Herhangi bir matris, bir k sayısı ile çarpılabilir. Sonuçta, matris  $k \times A$  olur.

$$A = \begin{bmatrix} 5 & 3 \\ 8 & 4 \end{bmatrix}$$

$$k = 3$$

$$A \times k = \begin{bmatrix} 15 & 12 \\ 6 & 18 \end{bmatrix}$$

İki matrisin çarpılması işleminde, ilk matrisin kolonları sayısı, ikinci matrisin satırları sayısına eşit olmalıdır.

$$\begin{array}{c}
 \downarrow \quad \downarrow \\
 C = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \qquad D = \begin{bmatrix} 6 & 5 \\ 7 & 8 \end{bmatrix} \quad \leftarrow \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \leftarrow
 \end{array}$$

$$E = C * D$$

$$e_{11} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ - & - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 6 & - \\ 7 & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \times 6 + 2 \times 7 & - \\ - & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 20 & - \\ - & - \end{bmatrix}$$

$$e_{21} = \begin{bmatrix} - & - \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 6 & - \\ 7 & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ 3 \times 6 + 4 \times 7 & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ 46 & - \end{bmatrix}$$

$$e_{12} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ - & - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} - & 5 \\ - & 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & 1 \times 5 + 2 \times 8 \\ - & - \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & 21 \\ - & - \end{bmatrix}$$

$$e_{22} = \begin{bmatrix} - & - \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} - & 5 \\ - & 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ - & 3 \times 5 + 4 \times 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ - & 47 \end{bmatrix}$$

E matrisinin değeri  $E = \begin{bmatrix} 20 & 21 \\ 46 & 47 \end{bmatrix}$  olur (Morgan 1991).

#### 2.4.5 Matrisin tersi

A tipindeki bir matrisin  $A \times B = B \times A = I_{n \times n}$  eşitliğini sağlayan B matrisi varsa, B matrisine A matrisinin tersi denir.  $B = A^{-1}$  ile gösterilir. Buna göre  $A \times A^{-1} = I_{n \times n}$  'dir (I birim matristir).  $A_{n \times n}$  tipinde bir matris olmak üzere A matrisinin tersi  $A^{-1}$  şeklinde gösterilir.

$A^{-1}$  matrisi

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

Yeniden yerleştirilen her bir matris elemanı, determinant olarak hesaplanan değere bölünmelidir.

Determinant (D), karesel bir matrisi reel sayıya dönüştüren bir fonksiyondur.  $n \times n$  boyutlu bir A kare matrisin determinanı  $\det(A) = |A|$  ile gösterilir. Şu şekilde hesaplanır:

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

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

Bir matrisin tersinin hesaplanabilmesi için, matris karesel ve matrisin determinanı sıfırdan farklı olmalıdır.

#### 2.4.6 Matris ve doğrusal denklem sistemleri gösterimi

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

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

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

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

A matrisinin tersi  $A^{-1}$  varsa,

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

## 2.5 Kalibrasyon

### 2.5.1 Tek değişkenli kalibrasyon

Tek değişkenli kalibrasyon yöntemleri cihaz sinyalinin hiçbir girişim olmaksızın sadece ilgili bileşene bağlı olmasını gerektirmektedir. Burada kalibrasyon, “tahmin” ve “kalibrasyon” olmak üzere iki adımdan oluşan bir sürece karşılık gelir. İlk adımda, konsantrasyonları belirlenen örnek seti oluşturmak için, indirekt ölçümler yapıp kaydedilir. Bu örnekleri içeren set, “kalibrasyon seti” ya da “uygulama seti” olarak adlandırılır. Bu kalibrasyon seti aracılığıyla, analitin konsantrasyonu ile cihaz sinyali arasındaki ilişkiyi kurmak üzere kalibrasyon modeli geliştirilir. İkinci adımda bir örnek için cihaz sinyali alınıp kalibrasyon modeli kullanılarak bu analitin konsantrasyonu tespit edilir.

Tek değişkenli kalibrasyon modellerinde, bir analitin konsantrasyonu ile (c), belirli bir frekanstaki cihaz sinyali (r) arasındaki ilişki, “kalibrasyon fonksiyonu” olarak tanımlanır.  $e_r$  cihaz sinyali ile ilişkili hatayı belirtir.

$$r = f(c) + e_r$$

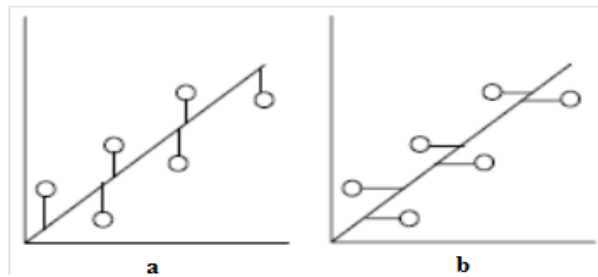
Spektroskopide  $f(c)$  ile belirtilen fonksiyon, maksimum dalga boyundaki (ya da dalga boylarındaki) cihaz sinyali ile analitin konsantrasyonu arasındaki orantıyı belirtmektedir ve Beer kanununa göre lineer olduğu kabul edilir. Bu varsayım üzerine kurulu tek değişkenli kalibrasyon yöntemleri, “klasik” ve “ters değişkenli” kalibrasyon yöntemleri olmak üzere iki çeşittir (Dinç 2013).

### 2.5.1.1 Klasik tek değişkenli kalibrasyon

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.  $b_0$  kesişme,  $b_1$  eğimdir.  $a_i$  ile ilişkili ölçüm hatası  $e_i$  ile belirtilir. Gerçek uygulamalarda böyle ideal bir durum söz konusu olmadığı için, cihaz sinyali ya da konsantrasyon değerleri ile ilgili hatalar her zaman mevcuttur. Kantitatif analizlerde genel uygulama, m kalibrasyon standardı içeren bir setin analit konsantrasyonlarına karşı, cihaz sinyalinin grafiğe geçirilmesiyle başlar. Daha sonra verilerin en uyumlu olduğu grafiğe ait doğrunun eğimi ve kesişme noktası en küçük kareler yöntemiyle bulunur (Dinç 2013).

Klasik kalibrasyon, yaygın olarak kullanılmasına rağmen, kimyada iki sebepten dolayı her zaman en iyi yaklaşım değildir. Birinci neden, kalibrasyonun amacı, genellikle spektrum veya kromatogramdan (cevap), konsantrasyonunu (veya bağımsız değişkeni) tahmin etmektir. İkinci nedense, hata dağılımları ile ilgilidir. Klasik kalibrasyon bütün hataların cevaptan geldiğini, ayrıca hataların bağımsız ve yaklaşık olarak aynı büyüklükte olduğunu; normal dağılım gösterdiğini ve ortalamasının sıfır olduğunu kabul eder. Cevaptaki hatalar, aletin duyarlılığına ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Bağımsız değişkenin (genellikle konsantrasyonun) tayininde, seyreltme, tartma ve ekstraksiyon gibi işlemler uygulanır. Bu işlemlerdeki hatalar aletin tekrarlanabilirliğinden gelen hatalardan daha büyüktür (Dinç 2013).



Şekil 2.6 a. Klasik ve b. ters kalibrasyondaki hatalar arasındaki farklar

$$x = c \times s$$

$$c' \times x = (c' \times c) \times s$$

$$(c' \times c)^{-1} \times c' \times x = (c' \times c)^{-1} \times (c' \times c) \times s$$

$$s = (c' \times c)^{-1} \times c' \times x$$

x, örnekler için tek dalga boyundaki absorbanları ve c ise ilgili konsantrasyonları içeren vektörlerdir. S skalar büyüklüğü ise bu parametreler ile ilgilidir ve regresyon ile tayin edilir (Brereton 2003, Dinç 2013).

### 2.5.1.2 Ters kalibrasyon

İkinci tek değişkenli kalibrasyon metodu, “ters yöntem” olarak adlandırılmakta ve Beer yasasının tersini kabul etmektedir (Dinç 2013). Hataların konsantrasyonda olduğu kabul edilirse, kalibrasyon, ters kalibrasyon yöntemi uygulayarak yapılabilir (Brereton 2003).

Ters kalibrasyon metoduna ilişkin formüller aşağıda gösterilmiştir:

$$c = x \cdot s$$

$$s = (x' \cdot x)^{-1} \cdot x' \cdot c$$

### 2.5.2 Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri

Çoklu lineer regresyon, kimyada kalibrasyon için en fazla kullanılan tekniklerden birisidir (Dinç 2013). Bileşenlerin spektrumlarının üst üste bindiği ve bir ön kimyasal ayırım yapmaksızın derişimlerin belirlenmesinin mümkün olmadığı durumlarda, çok değişkenli analizlerin yapılması uygundur. Sistemi kalibre etmek için, farklı madde karışımlarını içeren bir dizi örnek alınır ve daha sonra her bir örneğin spektrumu alınarak absorban değerleri ölçülür (Miller 2009).

Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri tek değişkenli kalibrasyon yöntemlerinde karşılaşılan bazı problemleri ortadan kaldırmaktadır. Çünkü söz konusu bir analitin bir konsantrasyonunu tahmin etmek üzere birçok veri kullanılmaktadır. Örneğin tahmin sürecindeki cihazdan gelen gürültünün etkisi, sinyal ortalamasının alınmasıyla azaltılır. Aynı zamanda yine 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 mümkündür (Dinç 2013). En çok kullanılan çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden bazıları, klasik en küçük kareler yöntemi (CLS); ters en küçük kareler yöntemi (ILS); kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) ve temel bileşenler regresyonudur (PCR).

### 2.5.2.1 Klasik en küçük kareler yöntemi

Lambert Beer yasasına dayanan bu yöntem; absorbans değerlerinin, derişime bağlı olarak değiştiğini kabul eder. Modelleme basamağı denklemi,  $A = C \times K$ 'dir.

$K$ 'yi hesaplamak için, denklemin her iki tarafı konsantrasyon matrisinin transpozunu olan " $C^T$ " ile çarpılır.

$$C^T \times A = C^T \times C \times K \quad (2.3)$$

( $C^T$  matrisi  $C$ 'nin her bir satırını alarak ve onu  $C^T$  'de bir kolon olarak yerleştirerek yapılır). Sonra denklem eşitlik 2.3'ün sağ tarafından  $[C \times C^T]$  niceliği yok edilir. Bu denklemin her iki tarafı  $[C \times C^T]$  matrisinin tersi  $[C \times C^T]^{-1}$  ile çarpılarak yapılır.

$$[C^T \times C]^{-1} \times C^T \times A = [C^T \times C]^{-1} \times [C^T \times C] \times K \quad (2.4)$$

Matris ve tersinin çarpımı birim matris olduğundan  $[C^T \times C]^{-1} \times [C^T \times C]$  denklem eşitlik 2.4'ün sağ tarafından kaybolur.

$$[C^T \times C]^{-1} \times C^T \times A = K \quad (2.5)$$

$K$  hesaplandıktan sonra, bilinmeyen bir örnekteki konsantrasyonlar tahmin edilebilir.



$$C_{\text{bilinmeyen}} = A_{\text{bilinmeyen}} \times K \quad (2.6)$$

C matrisinde yer alan tüm bileşenlerin bilinmesi gereklidir. Genellikle türlerin derişimleri tam olarak bilinmediği için, cihaz sinyali bu girişim yapan türlerle beraber modellemede kullanılmaktadır. Bu da büyük hatalara yol açmaktadır. Bu durum, özellikle CLS 'in ana dezavantajıdır. Türlerin derişimleri tam olarak bilinirse, CLS bazı avantajlar da sunmaktadır. Çünkü CLS tüm spektrumu modellemede kullanıldığı için analizin kesinliği diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında önemli anlamda artmaktadır. Ancak karışimdaki bileşenlerin birbirlerine girişim yapmaması gerekmektedir. Bu yöntem her karışıma uygulanamaz. Herhangi bir bilinmeyen örnekteki bileşenleri, bilmediğimiz için bu metodu kullanmak hata oranının artmasına neden olacaktır (Dinç 2013).

### 2.5.2.2 Ters en küçük kareler yöntemi

CLS'de ana dezavantaj olarak belirtilen karışım bileşenlerinin bilinmesi, ILS metodu ile çözümlenebilir. Lambert Beer yasasına dayanan bu yöntemde derişimin; absorbansa bağlı olarak değiştii kabul edilmektedir (Dinç 2013).

$$C = A \times P \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7, bir matris denklemdir.

Ayrıntılı olarak yazmak istersek;

$$\begin{aligned} C_1 &= A_1P_{11} + A_2P_{12} + \dots + A_wP_{1w} \\ C_2 &= A_1P_{21} + A_2P_{22} + \dots + A_wP_{2w} \\ C_3 &= A_1P_{31} + A_2P_{32} + \dots + A_wP_{3w} \\ C_4 &= A_1P_{C1} + A_2P_{C2} + \dots + A_wP_{Cw} \text{ 'dir.} \end{aligned} \quad (2.8)$$

$A_w$ : w. dalga boyundaki absorbanstır.

$P_{cw}$ : w. dalga boyundaki c. bileşen için kalibrasyon katsayısıdır.

$C_c$ : c. bileşenin konsantrasyonudur.

Kalibrasyon basamağında en küçük kareler ile p arasındaki formülü elde etmek için, önce absorbans matrisinin transpozunu, ( $A^T$ ) ile denklemin her iki tarafı çarpılır:

$$A^T \times C = A^T \times A \times P \quad (2.9)$$

$[A \times A^T]$  niceliğini denklemin sağ tarafından yok etmek gereklidir. Bunun için  $[A \times A^T]$ , matrisinin tersi ile yani  $[A \times A^T]^{-1}$  ile çarpılır.

$$[A^T \times A]^{-1} \times A^T \times C = [A^T \times A]^{-1} \times [A^T \times A] \times P \quad (2.10)$$

Matris ve onun tersinin çarpımı birim matris olduğundan;  $[A \times A^T] \times [A \times A^T]^{-1}$  denklemin sağ tarafı kaybolur.

$$[A^T \times A]^{-1} \times A^T \times C = P \quad (2.11)$$

P, tahmin edilen kalibrasyon katsayısıdır. Bu değer hesaplandıktan sonra, bir analitin konsantrasyonu, aşağıda yer alan denklem, eşitlik 2.12 ile hesaplanır.

$$C_{\text{bilinmeyen}} = A_{\text{bilinmeyen}} \times P \quad (2.12)$$

Gelişmiş spektrometrelerin kararlı ve mükemmel sinyal-gürültü oranı vermelerinden ötürü, genel olarak hataların kalibrasyon için kullanılan örneklerden kaynaklandığına inanılmaktadır.

Yöntemin avantajlarını sıralayacak olursak:

- 1- Numune için ölçülen absorbans değerleri, formülde yerine konduğu zaman doğrudan konsantrasyonu hesaplamak mümkündür. Bu da hesaplamalarda zaman kaybını ortadan kaldırmaktadır.
- 2- Analiz edilen bileşiklerin bilinmesi şartıyla bu kalibrasyon modeli çok kompleks karışımların analizine olanak tanır.

Yöntemin dezavantajlarını sıralayacak olursak:

- 1- Kalibrasyon için kullanılan dalga boyunun seçimi zor ve zaman alıcı olabilir.
- 2- Dalga boylarının sayısı, kalibrasyon numunelerinin sayısı ile sınırlanan modeller kullanılır.
- 3- Doğru bir kalibrasyon için, genellikle çok sayıda numune kullanılması gereklidir, çünkü katsayı matrisinin hesaplanmasında matris determinant değerinin “0” çıkması sonsuz çözüm gerektirmesi nedeniyle sakınca doğurur. Bunu aşmak için de kalibrasyon setindeki seri sayısını artırmak gerekir.
- 4- Kalibrasyon numunelerinin hazırlanması ve bir ön kalibrasyon aracılığıyla ölçüm, son derece zor ve sıkıntılıdır (Dinç 2007).

### 2.5.2.3 Temel bileşen analizi

Çok bileşenli verilerle ilgili en önemli sorunlardan biri, büyük hacimli verilerin tamamının desen ve ilişkilerin görülmesini engellemesidir. Bu nedenle çok değişkenli analiz yöntemlerinin birçoğunun temel hedefi verilerin boyutunu küçültmektir. Temel bileşenler regresyonunun (PCA) temeli, orijinal değişkenler yerine tahmin değişkenlerinin ilk birkaç esas bileşenini kullanarak tahmin değişkenlerinin sayısını azaltmaktır. Bu yöntem, tahmin değişkenlerinin arasında dikkate değer ölçüde bir ilişki (korelasyon) olduğu zaman daha iyi çalışır.

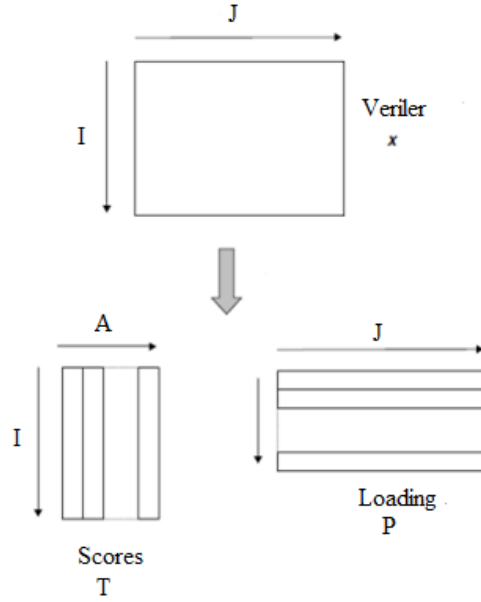
Tahmini değişkenler oldukça yüksek derecede ilişkili olduğunda da temel bileşen analizi oldukça kullanışlı bir tekniktir.

Temel bileşen analizinin dayandığı fikir, her bir örneği tanımlayan orijinal değişkenlerin  $X_1, X_2, \dots, X_n$  doğrusal kombinasyonu olan  $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$  şeklinde temel bileşenleri bulmaktır:

$$Z_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \quad (2.13)$$

$$Z_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n \text{ vb.}$$

Örneğin, her biri bilinen dalga boylarındaki floresans şiddetinin  $X_1, X_2, X_3, X_4$  doğrusal kombinasyonu olan  $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4$  şeklinde 4 adet temel bileşeni olacaktır. Katsayılar,  $a_{11}, a_{22}$  öyle seçilmelidir ki, orijinal değişkenlerin aksine yeni değişkenler birbirleriyle ilişkili olmamalıdır. Başlangıçta  $n$  adet orijinal değişken bulunduğu ve bunların yerine yine  $n$  adet yeni değişken elde edildiğinden, yeni bir değişken oluşturulması anlamsız bir işlem olarak görülebilir. Fakat temel bileşenler ayrıca, ilk temel bileşen olan  $Z_1$ , veri takımındaki değişimin çoğundan sorumlu, ikinci esas bileşen olan  $Z_2$ , bir sonraki en büyük değişimden sorumlu vb. olacak şekilde seçilmektedir. Bu nedenle anlamlı bir korelasyon bulunduğu, faydalı esas bileşenlerin sayısı, orijinal değişkenlerin sayısından çok daha az olacaktır (Miller 2009).



Şekil 2.7 PCA (Temel bileşenler analizi)

PCA ile ilgili fazla sayıda matematiksel tanımlama mevcuttur. PCA bir  $X$  matrisini şekil 2.7'te görüldüğü gibi, scores (sayılar) ve loading ( $P$ ) olmak üzere iki küçük matrise böler (Breeton 2000, Saygılı 2009).

$$X = T \times P$$

Score matrisinin özellikleri şunlardır:

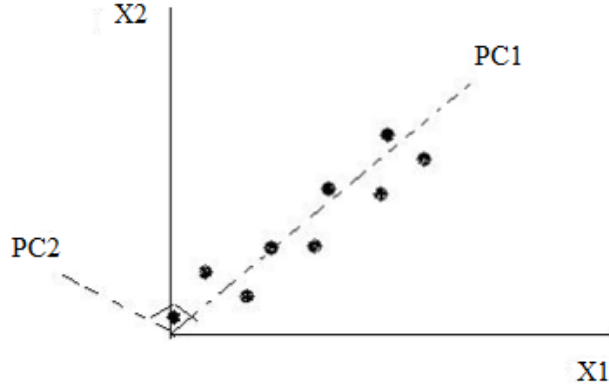
- Satırların sayısı, orijinal veri matrisindeki satırların sayısına (genellikle örneklerin sayısına) eşittir.
- Kolonların sayısı, verideki önemli faktörlerin sayısına eşittir. İdealde ise, asıl veri setindeki bileşenlerin sayısına eşittir. Fakat gürültü ve spektrumların benzerliği bu sayıları değiştirebilir. Her bir kolon bir bileşene karşılık gelir.
- Scores matrisinin her bir kolonundaki elementlerin karelerinin toplamı, eigendeğer olarak tanımlanan bir sayı ile ilişkilidir ve bir eigendeğeri tanımı olarak verilir. Eigendeğeri ne kadar genişse bileşenler o kadar önemlidir. Temel bileşen, önem sırasına göre hesaplanır.

Loading matrisinin özellikleri şunlardır:

- Kolonların sayısı asıl veri matrisindeki kolonların sayısına (genellikle dedektörlerin sayısı veya çalışmaya göre dalga boylarının sayısına) eşittir.
- Satırların sayısı verideki önemli faktörlerin sayısına eşittir. Her bir satır bir temel bileşene karşılık gelir.
- Her bir kolondaki elementlerin kareleri toplamı 1'e eşittir (Brereton 2003, Saygılı 2009).

Temel bileşenler birbirine dik açı oluşturur. Bu özellik diksellik olarak adlandırılır. Şekil 2.8'de eksenler kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Şekil 2.8 bu iki yeni eksene karşılık gelen noktaları ve bu noktaların PC1 ve PC2 üzerine yansımalarını göstermektedir. Eşitlik 2.13'teki denklemde görüleceği gibi  $Z_1$ , değişimin çoğundan sorumludur. Veriler  $X_1$  ve  $X_2$  şeklinde iki boyutlu ele almak yerine,  $Z_1$  ile tek boyutta ele alınabilir. Böylece veri miktarı azaltılmış olur. Şekil 2.8 ilk esas bileşeni en büyük değişme yönünde tutacak, fakat aralarındaki açığı değiştirmeyecek şekilde, orijinal eksenleri döndürmenin esas bileşen analizine eşdeğer olduğunu göstermektedir. İki den fazla değişken bulunduğu durumlarda, yöntemi böyle bir diyagramla göstermek mümkün değildir fakat yine de esas bileşen analizinin PC1 en büyük değişme yönünde, PC2 ikinci en büyük değişme yönünde

vb. bulunacak şekilde eksenlerin döndürülmesi olduğu düşünülebilir. Bir veri takımında meydana gelen değişimin çoğundan çoğunlukla PC1 ve PC2'nin sorumlu olduğu görülmektedir. Böyle durumlarda orijinal boyutu  $n$  olan bir veri takımının sadece iki boyut kullanılarak gösterilmesi mümkündür (Miller 2009).



Şekil 2.8  $X_1$  ve  $X_2$  olan iki değişken için PC1 ve PC2 olan iki temel bileşeni gösteren diyagram (Miller 2009)

### 2.5.2.3.1 Faktörlerin bulunması ve algoritmalar

Veri matrisleri için, faktörler birkaç farklı algoritma kullanılarak hesaplanabilir. Yaygın kullanılan algoritmalardan ikisi SVD ve NIPALS'tir. Genellikle faktörlerin tamamını hesaplamaya gerek yoktur (Gemperline 2006).

NIPALS algoritması, genellikle PCA için kullanılan genel ve tekrarlanan algoritmalardandır. SVD algoritmasıyla arasındaki asıl fark, NIPALS'de her seferinde bir bileşen ekstrakte edilir. Çok geniş veri seti bulunan durumlarda bu algoritma daha kullanışlıdır.

SVD algoritması, faktörler içinde bir veri matrisinin tahlilinin bir yolu olmasıyla birlikte, NIPALS'ten daha geniş bir yaklaşımdır. SVD algoritması basittir. Fakat bu normalde ilk seferde NIPALS'te hesaplananlarla aynı sonuçları verir. Tek farkı score ve loading'lerin ikisinin de normalize edilmiş olması gerekir. Bu durumda SVD için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$X=U*S*V$$

$$T=U*S$$

$P=V'$  dir (Brereton 2003, Saygılı 2009).

#### 2.5.2.4 Temel bileşen regresyonu

Çoklu lineer regresyon yöntemleri, iki farklı problemden etkilenmektedir. Birincisi, spektral kalibrasyon probleminde 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 bileşen regresyonunun temeli, orijinal değişkenler yerine tahmini değişkenlerin ilk birkaç temel bileşenini kullanarak tahmin değişkenlerinin sayısını azaltmaya dayanır. Tahmin değişkenleri oldukça yüksek derecede ilişkili olduğunda da temel bileşen regresyonu oldukça kullanışlı bir tekniktir (Miller 2009). Çok değişkenli kalibrasyonun amacı temel bileşenleri bileşen konsantrasyonlarına dönüştürmektir. PCR temel bileşen scores'larını konsantrasyona dönüştürmek için regresyon kullanır. Yazar ve bilim dalına göre terminoloji farkı olmasına rağmen, bu işlem çoğunlukla “faktör analizi” olarak bilinir (Brereton 2003).

Temel bileşen regresyonu, kalibrasyon basamağı ve bilinmeyen tahmin basamağı olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Kalibrasyon adımında, her standart kalibrasyon örneğinde miktarı ölçülen bileşenlerin konsantrasyonları y matrisinin içine toplanır ve merkezileştirilir (Matristeki her bir değer ortalama çevresinde toplanması için, matristeki her bir kolonun ortalamasının, kolon elemanlarından çıkarılması işlemidir). Standartların spektrumu ölçülür, x matrisinin içinde toplanır. Ardından SVD algoritması uygulanır. Kalibrasyon spektrumları d temel bileşenler (esas vektörler) üzerinde tahmin edilirler ve kalibre edilmiş bileşenlerin konsantrasyonlarını tahmin etmede kullanılan regresyon katsayılarının vektörünü belirlemek için kullanılırlar (Gemperline 2006).

1- Kalibrasyon adımı

- Tasarlanan kalibrasyon spektrumunun hesaplaması:

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

- Kalibrasyon örneklerini kullanarak bir regresyon vektörünün hesaplanması:

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

- Kalibrasyon tahmin basamağı:

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

2- Bilinmeyen tahmin basamağı

- Tahmin adımı:

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

### 2.5.2.5 Kısmi en küçük kareler yöntemi

Çok değişkenli veriler için en önemli regresyon tekniğinin PLS olduğu bilinmektedir. PLS yönteminde konsantrasyon ve spektrum hatalarının her ikisi de dikkate alınmaktadır. PCR yönteminde ise konsantrasyon tahminlerinin hatasız olduğu kabul edilmektedir. Oysa kimyada, örnek hazırlamada önemli hatalar yapılmaktadır (Dinç 2013).

Çoklu bileşen analizlerinde, günümüzde geçerli olan iki PLS metodu mevcuttur. Bunlar PLS1 ve PLS2 yöntemleridir. PLS1 metodu, bileşenleri tek tek incelerken PLS2 hepsini aynı anda incelemektedir. PLS1'den elde edilen tahminlerin, PLS2'den elde edilenlere göre daha iyi olduğu ortaya çıkarılmıştır. PLS2 algoritmasının nitel uygulamalarda kullanılması önerilir.



Metodları uygulamadan önce merkezileştirme ve standartlaştırma gibi veri ön düzenlemeleri yapılır. Merkezileştirme hem kalibrasyon spektrumuna hem de analit konsantrasyonuna uygulanır. Ortalama spektrum ve konsantrasyon alınarak her bir spektrumdan ve konsantrasyondan çıkarılır. Böylece değerlerin sıfırın etrafında dağılmış olması sağlanır (Brereton 2003, Dinç 2013).

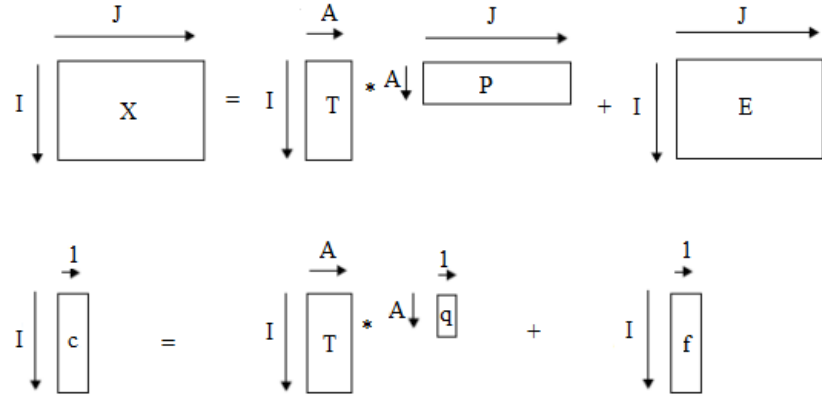
PLS1 aşağıdaki eşitliklerden elde edilir:

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

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

T ve P çarpımı, deneysel ölçümlerin; T ve q çarpımı konsantrasyonların tahminini vermektedir. Burada ortak bağ T matrisidir. PLS'nin en önemli özelliği konsantrasyon (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) ortagonal olmasına rağmen (PCA'daki gibi), yüklemeler (loading) ortagonal değildir. PLS de her bileşik için ayrı bir sayılar matrisi bulunur. Fakat PCR'de karışımdaki 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 merkezileştirilmiş X-değişkeninin ve sıfır etrafında merkezileştirilmiş C-değişkeninin matrisinin bölünmesi, aşağıdaki biçimde verilir (Brereton 2003, Dinç 2007).



Şekil 2.9 PLS1'in temeli

Burada X, bağımlı değişken (örneğin: absorpsiyon verileri); C, bağımsız değişken (örneğin: konsantrasyon); T, X ve C için sayı matrisi (score); P, X için yükleme (loading) matrisi; q, C için yük matrisi; E, X kalıntı matrisi; F, C kalıntı matrisidir. Deneyde 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, konsantrasyon vektörü de merkezileştirilmelidir.

2- Vektör hesaplaması :

$$h = x'.c$$

3- Sayılar matrisi (scores):

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

4- X yükleme matrisi (loading):

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

5- c yükleme matrisi (loading):

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

6- Bileşen ve kalıntıları hesaplama:

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

$$x_{kalıntı} = x - t.p$$

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

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

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

PCR ve PLS kalibrasyonlarının kurulmasında önemli faktör sayılarını belirlemek için dizin yöntemleri, cross validasyona (çapraz geçirme) dayandırılır (Brereton 2003). Bu işlemde her seferinde bir kalibrasyon çözeltisi numune olarak değerlendirilir ve kalan çözeltilerle kalibrasyon yapılır. Örneğin, 10 örneğimiz varsa, 9 örneğe temel bileşen uygulanır ve artık numunelerin tahmini gözlemlenir. Her bir örnek için gerçek ve tahmin edilen değer arası fark hesaplanır. Bu farkların karelerinin toplamı, tahminsel kalıntısız hata kareleri toplamının karesi (PRESS) olarak adlandırılır (Miller 2009).

### 2.5.2.6 Yapay sinir ağları

Günümüzde analitik kimyada, yapay sinir ağlarının çok sayıda kullanımı vardır. En basit şekilde YSA'nda, beyindeki sinir hücrelerinin çalışma sistemi taklit edilir. Beyin sinirleri, gelen sinyalleri sinir lifi adı verilen çok sayıdaki ipliksi uzantılar vasıtasıyla alır ve sinyalleri sinir uzantısı olarak adlandırılan ve elektrik sinyalini iletebilen yine çok uzun, ince teller aracılığıyla gönderir. Sinir uzantısı, hücre çekirdeğinden belli uzaklıkta sonlanan çok sayıda dallara sahiptir. Bu dalların uçlarındaki temas noktaları, sinir iletim moleküllerini kullanarak diğer sinirlerin sinir liflerine sinyali iletirler.

Benzer şekilde YSA'ları da girdi ve çıktı tabakaları dahil, birbirine bağlanmış çok sayıda yapay sinirlerden oluşurlar. Ölçülen değişkenler girdi tabakasına dahil edilerek bir veya daha fazla ara ('gizli') tabaka kullanılarak bir veya daha fazla çıktı elde etmek üzere işlenirler (Miller 2009).

Yapay sinir ağları, paralel hesaplama tekniğinin bütün avantajlarını kullanabilen, algoritmik olmayan bir yöntemdir. Nöronlar belirli bir problemi, programlamadan doğrudan mevcut örnekler üzerinden eğitilerek öğrenirler. Ağın eğitilmesiyle, yapay sinir ağlarına verilen girdilere göre çıktı üretilebilir. Yapay sinir hücrelerine gelen bilgiler geldikleri bağlantıların ağırlığıyla ( $w$ ) çarpılarak girdiler üzerinden çekirdeğe iletilir ve girdilerin çıktılar üzerindeki etkisi ayarlanabilir. Ağırlıklar ağın her bir işlem birimini temsil ederler ve birbirleriyle bağlanarak ağı oluştururlar (Cansu-Ergün 2010).

Sinir ağları değişkenler arasındaki karmaşık ilişkileri modellemekte kullanılan çok yönlü ve oldukça esnek yöntemlerdir. Bu yöntemler çok sayıda spektroskopik, kromatografik ve elektrokimyasal yöntemlerle ilişkili olarak desen tanınması ve kalibrasyon çalışmalarında yaygın biçimde kullanılmaktadır (Miller 2009).

## 2.6 Potansiyometri

Bir çözeltinin elektrokimyasal bir hücre haline getirilerek önemli miktarda akım almadan potansiyelinin ölçülmesi, ölçülen potansiyelden yararlanarak da içindeki maddenin konsantrasyonunun tayin edilmesi prensibi üzerine kurulmuş olan yöntemler topluluğuna potansiyometrik analiz yöntemleri denir. Potansiyometri, bu asrın başından beri titrimetrik analizlerde kullanılmaktadır. Yöntem renkli ve renksiz bütün maddelere uygulanabilmektedir. Yakın zamanda geliştirilen iyon seçici membran elektrot yöntemleriyle bu alandaki tayinler daha da artırılmıştır. Membran elektrotlarla katyon ve anyonlar büyük bir doğruluk derecesinde süratle tayin edilebilmektedir.

Potansiyometride kullanılan cihazlara, potansiyometre denir. Potansiyometreler genelde basit ve ucuz cihazlardır. Bunlar üç kısımdan oluşur:

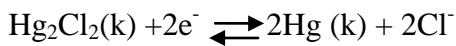
- Referans elektrot
- İndikatör elektrot
- Potansiyel ölçme cihazı

Referans elektrot: Bir referans elektrot, analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız ve belli bir sıcaklıkta sabit elektrot potansiyeline sahip bir yarı-hücredir. Tersinir olmalı ve Nernst denkleminde uymalıdır. Zamanla bağımlı olmayan sabit bir potansiyel vermelidir. Az miktarda akım alındıktan sonra eski haline kısa zamanda dönmelidir. Ancak, hiçbir referans elektrot yukarıda sayılan şartların hepsini birden yerine getirmez. Her elektrodun kendine has bazı kusurları vardır.

Sıklıkla kullanılan referans elektrotlara ait yarı hücre şemaları aşağıdaki gibidir:

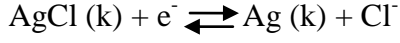
Doygun Kalomel elektrot (DKE) için,

KCl (doygun) | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (doygun) | Hg



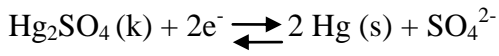
Gümüş, gümüş klorür elektrot için,

KCl (doygun), AgCl (doygun) | Ag



Cıva, cıva(I) sülfat elektrodu için,

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (doygun) | Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Hg



İndikatör elektrot: Deney çözeltisindeki tek bir türün konsantrasyonundaki derişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevap veren elektrottur.

### 2.6.1 İndikatör elektrotların sınıflandırılması

#### 1. Metalik indikatör elektrotlar:

İdeal indikatör elektrotlar analit iyon aktivitesindeki derişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Hiçbir indikatör elektrot cevabı, mutlak anlamda spesifik değildir. Günümüzde mevcut birkaç elektrot dikkate değer biçimde seçicilik göstermektedir. İndikatör elektrotlar, metalik ve membran olmak üzere iki çeşittir. Dört çeşit metalik elektrot tanımlanabilir: Birinci sınıf elektrotlar, ikinci sınıf elektrotlar, üçüncü sınıf elektrotlar ve redoks elektrotlarıdır.

#### • Birinci sınıf elektrotlar:

Birinci sınıf elektrotlar, elektrot metalinden türeyen katyonla doğrudan dengededir. Burada tek bir reaksiyon söz konusudur. Örneğin bakır indikatör elektrot için,

$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu(k)}$  reaksiyonu yazılabilir. Bu elektrot için  $E_{\text{ind}}$  potansiyeli aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0,0592}{2} p\text{Cu}$$

Anılan elektrot, bakır elektrot çözeltisinin pCu değerinin doğrudan ölçülmesini sağlar.

Ancak kullanılan elektrotlar çok seçici olmamalarından ve cevaplarını sadece kendi katyonları için değil daha kolayca indirgenen katyonlar için de geçerli olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmamaktadır.

- İkinci sınıf elektrotlar:

Bir metal elektrot, kendi katyonuyla çökelek veya dayanıklı kompleks iyon oluşturan bir anyonun aktivitesine cevap verecek şekilde tasarlanabilir. Örneğin gümüş, halojenür ve halojenür benzeri iyonlar için ikinci sınıf bir elektrot işlevi görür.

- Üçüncü sınıf elektrotlar:

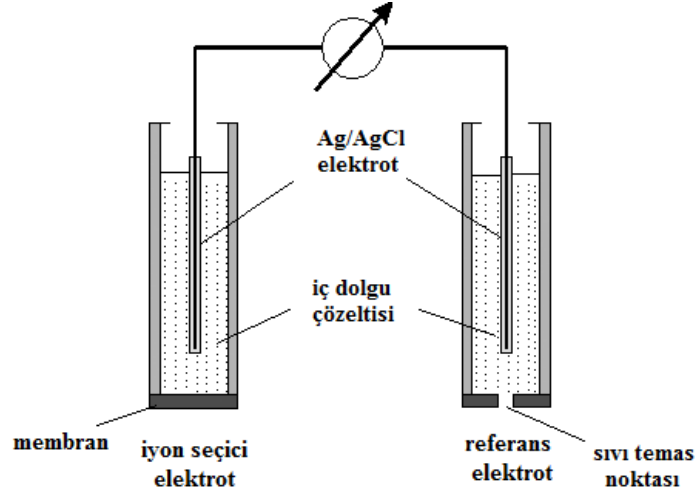
Bir metal elektrot farklı bir katyona cevap verebilecek şekilde yapılandırılarak üçüncü sınıf elektrot haline dönüşebilir. Örneğin, bir civa elektrot, kalsiyum içeren bir çözeltinin pCa değerinin tayininde kullanılabilir.

- Metalik redoks indikatör elektrotlar:

Platin, altın, paladyum veya diğer inert metallerden yapılan elektrotlar genellikle yükseltgenme ve indirgenme sistemleri için indikatör elektrot görevini görürler. İntert elektrot, çözeltideki redoks sisteminden elektron alır ve sisteme elektron verir. Ancak inert elektrotlar, elektrot potansiyelleri çizelgede bulunan yarı reaksiyonların çoğunda öngörülen biçimde cevap vermez.

2. Membran indikatör elektrotlar:

Potansiyometrik sinyal veren, elektrokimyasal sensör sınıfının en önemlilerinden biri, iyon seçici elektrotlardır.



Şekil 2.10 İyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması

Potansiyometrik sensörlerde, çözeltideki yüklü türler ile seçici bileşenlerin kimyasal etkileşimleri sonucunda bir indikatör elektrot, referans elektroda göre elektrokimyasal bir potansiyel gösterir. Potansiyometrik indikatör elektrodun seçici bileşeni bir iyon-seçici membran olabilir. İyonofor bazlı İSE membranları genellikle, plastikleştirilmiş bir polimerik faz (PVC gibi), lipofilik iyon değiştirici bölgeler ve bir lipofilik veya kovalent olarak hareketsiz kılınmış iyonofor içerir.

Çok sayıda anyon ve katyonun doğrudan potansiyometrik ölçümlerle hızlı ve seçici tayinine imkân veren çeşitli ticari membran elektrotlar bulunmaktadır. Bu tür düzeneklerinin çoğunun yüksek seçicilikleri nedeniyle membran elektrotlar çoğunlukla “iyon seçici elektrotlar” olarak da adlandırılmaktadır.

Bir metalik elektrotun potansiyeli, elektrot yüzeyinde oluşan bir yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu eğilimi nedeniyle artmaktadır. Membran elektrotlarda ise gözlenen potansiyel, analit çözeltisini referans çözeltiden ayıran bir membran boyunca gelişen bir temas potansiyelidir.

Aşağıda membran elektrotlar listelenmektedir. Bunlar fiziksel ve kimyasal bileşimlerine göre farklılık gösterirler. Bu düzeneklerde oluşan iyon-seçici potansiyel mekanizması,



membranın yapısına bağlıdır ve metalik indikatör elektrottaki potansiyel kaynağından tümüyle bağımsızdır (Skoog 1997).

## 2.6.2 İyon-seçici membran elektrotların tipleri

### A. Kristalin olan membran elektrotlar

- Tek kristalli olanlar:

Örnek:  $F^-$  iyonu tayin etmede kullanılan  $LaF_3$  tek kristali.

- Çok kristalli veya karışık kristalli olanlar:

Örnek:  $S^{2-}$  ve  $Ag^+$  iyonlarını tayin etmede kullanılan  $Ag_2S$  kristali.

### B. Kristalin olmayan membran elektrotlar

- Cam olanlar:

Örnek:  $H^+$  ve  $Na^+$  iyonları tayin etmede kullanılan silikat camları.

- Sıvı olanlar:

Örnek:  $Ca^{2+}$  tayininde kullanılan sıvı iyon değiştiriciler ve  $K^+$  tayininde kullanılan nötral taşıyıcılar.

- Katı polimer içerisinde hapsedilmiş sıvı:

Örnek:  $Ca^{2+}$  ve  $NO_3^-$  tayini için polivinil klorür matriks.

## 2.6.3 İyon-seçici membranların özellikleri

Membran elektrotlar belli katyon veya anyonlara duyarlı ve seçici hale getirilmiş, çeşitli

ortak özelliklere sahiptirler. Bu özellikler şunlardır:

- **En az çözünürlük:** İyon seçici ortam için gerekli olan özelliklerden biri iyon-seçici membranların analit çözeltilerindeki (genellikle sulu çözeltiler) çözünürlüklerinin sıfıra yaklaşmasıdır. Bunun için genellikle çoğu membran, silika camlar veya polimerik reçineler gibi büyük moleküllerden oluşurlar.
- **Elektriksel iletkenlik:** Membranların, az da olsa bir elektriksel iletkenlikleri olmalıdır. Genellikle bu iletkenlik, tek yüklü iyonların membran içinden göçmesi biçiminde gerçekleşir.
- **Analite karşı seçicilik:** Bir membran veya membran matriksinde yer alan bazı türler, analit iyonuna seçici olarak bağlanabilmelidir. Üç tip bağlanma şekli mevcuttur. Bunlar, iyon değişimi, kristallenme ve kompleksleşme şeklindedir (Skoog 1997).

#### 2.6.4 Seçicilik ve seçicilik katsayısı belirleme yöntemleri

Seçicilik elektrodun en önemli özelliklerinden biridir. Elektrodun potansiyometrik seçiciliği, diğer iyonların varlığında sadece analit iyonuna cevap verme yeteneğidir. Eğer analit iyonun aktivitesi değişmezse, her türlü numune bileşiminde elektrot potansiyeli ve ölçülen EMF'nin yine aynı olması gerektiği düşünülür. En iyi İSE seçiciliği, analit iyonuna bağlandığı ve bozucu iyonlarla etkileşmediğinde elde edilir. Fakat birçok analit için uygun iyonoforlar mevcut değildir. Seçicilik katsayısı ( $K_{ij}^{pot}$ ) Nikolskii-Eisenman eşitliğinden türetilebilir (Eşitlik 2.14). Seçicilik'nin ( $K_{ij}^{pot}$ ) logaritması olarak ifade edilir. Negatif  $\log(K_{ij}^{pot})$  değerleri, bozucu iyonlara nazaran analit iyonunun daha çok tercih edildiğini, pozitif  $\log(K_{ij}^{pot})$  değerleri ise bozucu iyonların analit iyonuna nazaran daha çok tercih edildiğini gösterir (Ayanoğlu 2014).

$$E = E_i^0 \pm \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i(\text{suda}) + K_{ij}^{\text{pot}} a_j(\text{suda})^{z_i/z_j}) \quad (2.14)$$

Deneysel seçicilik katsayıları tayin edildikleri yönteme ve aktiviteye bağlı olarak değişirler. Literatürde, seçiciliğin tayininde kullanılan değişik yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden ikisi IUPAC tarafından önerilmiştir (IUPAC Recommendations 1994): Ayrı çözelti yöntemi (SSM) ve sabit bozucu yöntemi (FIM). Seçiciliğin tayininde kullanılan bir diğer alternatif yöntem ise eş potansiyel yöntemidir (MPM) (IUPAC Recommendations 1994).

### 2.6.5 Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevap fonksiyonu

Potansiyometrik hücrenin EMK'si, diğer bütün faktörler sabit tutulduğunda, iyon seçici elektrotların faz sınır potansiyelleri eşitlik 2.15 ile açıklanabilir.

$$E = E^* \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{i(\text{suda})}}{a_{i(\text{org})}} \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte, R, gaz sabiti; T, sıcaklık; F, Faraday sabiti ve n analitin yüküdür. E\* standart elektrot potansiyeli ve a<sub>i</sub> ilgili fazlardaki iyon aktivitelerini ifade etmektedir. ±, i iyonu katyon olduğunda pozitif, anyon olduğunda negatif olarak ele alınır. Eğer a<sub>i</sub>(org) büyüklüğü, a<sub>i</sub>(suda) büyüklüğüne bağlı değilse İSE cevabı Nernst eğimi olan 59/z mV/pX değerini gösterir.

Nernst eşitliği eşitlik 2.16 ve 2.17 ile de ifade edilebilir:

$$E = E^* \pm \frac{2,303RT}{nF} \log a_i \quad (2.16)$$

$$E = E^* \pm S \times \log a_i \quad (2.17)$$

E, ölçülen elektromotor kuvveti (EMK);  $E^*$ , standart elektromotor kuvveti (EMK) ( $a_i=1$ ); S, eğim'dir. Analit konsantrasyonu sinyal ölçümü ile bağlantılı olmak zorundadır. Bileşimi bilinen bir dizi standart çözelti kullanılarak, gerçekte, tüm galvanik hücrenin elektrot kalibrasyonu yapılır. Bu amaçla eşitlik 2.17, aşağıdaki gibi düzenlenebilir (Mikhelson 2013):

$$\frac{E}{\pm S} = \frac{E^*}{\pm S} \pm \log a_i \quad (2.18)$$

$$10^{\frac{E}{\pm S}} = 10^{\frac{E^*}{\pm S}} \times a_i \quad (2.19)$$

Yukarıda anılan düzenleme sonucunda bir doğru denklemi elde edilir. Bu denklem yerine,  $Y = X \times B$  denklemini yerleştirmek düşünülebileceğinden, eşitliğe çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri uygulanabilir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Cihazlar ve Cihaz Donanımları

Acer bilgisayar, multiplekser Lawson-EMF16, Mes mpMinipure basic saf su cihazı, ORİON çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot, Sentek ticari klorür elektrot, Sentek ticari nitrat elektrot, Sentek pH elektrot, Eppendorf mikropipet, Pioneer analitik terazi, Girişim-PLUS (basic) hava örnekleme pompası, membranları hazırlanma aşamasında Sonorex Bandelin ultrasonik banyo, hava örnekleme sırasında Torrey Pines Scientific marka ısıtıcı karıştırıcı, FreeMat veri işleme programı kullanıldı.

##### ❖ Cl<sup>-</sup> ticari elektrotun özellikleri

Cevap aralığı: 10<sup>-1</sup>-10<sup>-4</sup>

Alt tayin sınırı: 5×10<sup>-4</sup>

Eğim: 52-59 mV

Girişim etkisi olan iyonlar: sülfür iyonu, tiyosülfat ve amonyak

pH çalışma aralığı: 3-10

##### ❖ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ticari elektrotun özellikleri

Cevap aralığı: 10<sup>-1</sup>-10<sup>-5</sup>

Alt tayin sınırı: 4×10<sup>-5</sup>

Eğim: 55-59 mV

Girişim etkisi olan iyonlar: Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>F<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>>PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

pH çalışma aralığı: 4-11

##### ❖ Multiplekser

Bir veya birden fazla düşük hızlı örneksel veya sayısal giriş sinyallerini seçebilir, birleştirilebilir ve daha yüksek hızla tekli paylaşım aracına iletebilir. Bu nedenle farklı sinyaller bakır tel, fiber optik kablo gibi tekli araç veya taşıyıcı iletken ile paylaşılabilir (Anonymous 2014). Örneğin iletişimde farklı telefon aramaları bir tel kullanılarak

taşınabilir. Multiplexer (çoğullama) 1870’lerde telgraf ile ortaya çıkmıştır. Şimdi iletişimde geniş bir oranda kullanılmaktadır (Anonymous 2014).

### 3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

#### 3.2.1 Su

Bütün çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlandı.

#### 3.2.2 Diğer kimyasal maddeler

Nitrat ve klorür seçici elektrot membranlarının yapımında, kalibrasyon çözeltilerinin, hava ve su örneklerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler temin edildikleri firma ve saflık dereceleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

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

Kullanılan kimyasal maddeler	Temin edildiği firma	Saflık derecesi
Asetik asit	Sigma Aldric	% 99,8 – 100,5
Sodyum nitrat	Sigma Aldric	≥ % 99,5
Sodyum hidroksit	Sigma Aldric	% 98 – 100,5
Sodyum klorür	Sigma Aldric	% 99 – 100,5
Sodyum asetat	Merck	% 99
Potasyum Hidrojen Ftalat	Merck	% 99,5
Sodyum bikarbonat	Merck	≥ % 99.7
Nitrik asit	Sigma Aldric	% 65
Hidroklorik asit	Sigma Aldric	% 36,5 – 38
Tetrahidrofuran	Fluka	% 99
Diklorometan	Sigma Aldric	% 99
Kloroform	Carlo Erba	% 99

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

<b>Kullanılan kimyasal maddeler</b>	<b>Temin edildiği firma</b>	<b>Saflık derecesi</b>
2-nitrofenil oktil eter	Fluka	Selectophore
Klorür iyonofor (C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> ClMnN <sub>4</sub> )	Fluka	% 99,5
Sülfat iyonofor I (C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> )	Fluka	% 99,5
Poli(vinil klorür)	Fluka	Selectophore
Tetradodesil metilamonyum nitrat	Fluka	Selectophore
Amonyum asetat	Riedel-de Haen AG	% 98
Potasyum dihidrojen fosfat	Merck	Analitik saflıkta
Disodyum hidrojen fosfat	Merck	% 98
Potasyum hidrojen ftalat	Merck	% 99,5
Selüloz triasetat	Fluka	Selectophore
Sodyum dihidrojen fosfat	Merck	% 99,0 – 102,0

### 3.3. Kullanılan Çözeltiler

#### 3.3.1 Asetik asit/Sodyum asetat çözeltisi

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'sını sabit tutmak amacıyla analitik derişimi 1,0 M sodyum asetat ve 0,57 M asetik asit ile karıştırıldı. pH'sı 5,0 olan tampon çözelti hazırlandı.

#### 3.3.2 Amonyum asetat çözeltisi

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'ını sabit tutmak amacıyla pH'sı 7,0 analitik derişimi 1 M olan amonyum asetat çözeltisi hazırlandı.

### **3.3.3 Potasyum dihidrojen fosfat/Disodyum hidrojen fosfat çözeltisi**

TS EN İSO 3071’de 25 mL için 0,0975 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 0,0885 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ile hazırlanan çözeltinin pH’sı 25 °C’de 6,87 olarak verilmiştir. Bu verilerden yararlanarak 250 mL tampon çözelti hazırlanmıştır.

### **3.3.4 Sodyum hidroksit çözeltisi**

Hava örneklerindeki HCl ve  $\text{HNO}_3$ ’i suda tutabilmek amacıyla numune alma kabına konulmak üzere, katı sodyum hidroksit alınarak, 200,0 mL  $10^{-3}$  M sodyum hidroksit çözeltisi hazırlandı.

### **3.3.5 Sodyum nitrat çözeltisi**

Deneyde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin ve numunelerin hazırlanması için saf sodyum nitrattan 100 mL 1,00 M’lık stok çözelti hazırlandı.

Tampon çözelti olmadan hazırlanan kalibrasyon seti çözeltilerinde kullanılmak üzere 0,1 M 100 mL stok çözelti hazırlandı.

### **3.3.6 Sodyum klorür çözeltisi**

Deneyde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin ve numunelerin hazırlanması için saf sodyum klorürden 100,0 mL 1,00 M’lık stok çözelti hazırlandı.

Tampon çözelti olmadan hazırlanan kalibrasyon seti çözeltilerinde kullanılmak üzere 0,1 M 100 mL stok çözelti hazırlandı.



### **3.3.7 Ticari gövdeli klorür elektrodu için, iç dolgu çözeltisi**

0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,1 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,01 M  $\text{NaCl}$  50 mL iç dolgu çözeltisi hazırlandı.

### **3.3.8 Çift temaslı referans elektrotun ikinci tuz köprü çözeltisi**

Referans elektrot olarak, çift temaslı  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektrodu kullanıldı. İkinci köprü çözeltisi için 5 mL tampon çözelti, 50 mL balon jöjeye alınarak üzeri ultra saf su ile tamamlandı.

### **3.3.9 pH kalibrasyon çözeltileri**

pH metrenin kalibrasyonu her kullanımda yenilenmek üzere, 50 mL için 1 g potasyum hidrojen ftalat ve 1 g sodyum bikarbonat ve pH'sı 4,12 ve 8,22 olmak üzere kalibrasyon çözeltileri hazırlandı.

### **3.3.10 Kalibrasyon seti için çözeltilerin (training setin) hazırlanması**

Beş seviyeli bir tasarımla oluşturulan, birbirinden farklı 25 kalibrasyon çözeltisinin seviye değerleri, 0,001; 0,003; 0,0001; 0,0003; 0,0001 M olarak belirlendi. Değerler çizelge 3.2'de verilmiştir.

1 M  $\text{NaCl}$  ve 1 M  $\text{NaNO}_3$  stok çözeltileri kullanılarak 100 mL stok kalibrasyon çözeltileri hazırlandı (Çizelge 3.3). 25 kalibrasyon çözeltisinin her birini hazırlanmasında 5 mL stok kalibrasyon çözeltisi, 5 mL tampon çözeltisi, 50 mL'lik balon jöjeye alınarak ultra saf su ile tamamlandı. Değerler çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan seviye değerleri

Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-2	-2	0,0001	0,0001
-1	-1	0,0003	0,0003
0	0	0,0010	0,0010
1	1	0,0030	0,0030
2	2	0,0100	0,0100

Çizelge 3.3 1 M NaCl ve 1 M NaNO<sub>3</sub> stok çözeltileri kullanılarak, 100 mL'lik stok kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri ve gerekli stok çözelti hacimleri

	Seviye Değerleri		Çözelti Derişimleri		Seviye Değerleri		1 M Stok Çözeltilerden Alınan Hacimler	
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> (mol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> (mL)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mL)
1	0	0	0,01	0,01	0	0	1	1
2	0	-2	0,01	0,001	0	-2	1	0,1
3	-2	-2	0,001	0,001	-2	-2	0,1	0,1
4	-2	2	0,001	0,1	-2	2	0,1	10
5	2	-1	0,1	0,003	2	-1	10	0,3
6	-1	2	0,003	0,1	-1	2	0,3	10
7	2	0	0,1	0,01	2	0	10	1
8	0	-1	0,01	0,003	0	-1	1	0,3
9	-1	-1	0,003	0,003	-1	-1	0,3	0,3
10	-1	1	0,003	0,03	-1	1	0,3	3
11	1	2	0,03	0,1	1	2	3	10
12	2	1	0,1	0,03	2	1	10	3
13	1	0	0,03	0,01	1	0	3	1
14	0	2	0,01	0,1	0	2	1	10
15	2	2	0,1	0,1	2	2	10	10
16	2	-2	0,1	0,001	2	-2	10	0,1
17	-2	1	0,001	0,03	-2	1	0,1	3
18	1	-2	0,03	0,001	1	-2	3	0,1
19	-2	0	0,001	0,01	-2	0	0,1	1
20	-2	0	0,01	0,03	-2	0	1	3
21	0	1	0,03	0,03	0	1	3	3
22	1	1	0,03	0,003	1	1	3	0,3
23	1	-1	0,003	0,001	1	-1	0,3	0,1
24	-1	-2	0,001	0,003	-1	-2	0,1	0,3
25	-2	-1	0,003	0,01	-2	-1	0,3	1

Çizelge 3.4 0,1 M 50 mL'lik kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri

	Seviye Değerleri		Çözelti Derişimleri	
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> (mol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)
1	0	0	0,001	0,001
2	0	-2	0,001	0,0001
3	-2	-2	0,0001	0,0001
4	-2	2	0,0001	0,01
5	2	-1	0,01	0,0003
6	-1	2	0,0003	0,01
7	2	0	0,01	0,001
8	0	-1	0,001	0,0003
9	-1	-1	0,0003	0,0003
10	-1	1	0,0003	0,003
11	1	2	0,003	0,01
12	2	1	0,01	0,003
13	1	0	0,003	0,001
14	0	2	0,001	0,01
15	2	2	0,01	0,01
16	2	-2	0,01	0,0001
17	-2	1	0,0001	0,003
18	1	-2	0,003	0,0001
19	-2	0	0,0001	0,001
20	-2	0	0,001	0,003
21	0	1	0,003	0,003
22	1	1	0,003	0,0003
23	1	-1	0,0003	0,0001
24	-1	-2	0,0001	0,0003
25	-2	-1	0,0003	0,001

Çalışmanın başlangıcında, uygun çalışma pH'sının belirlenmesi için öncelikli olarak kalibrasyon çözeltileri 2 faktörlü, 4 seviyeli bir tasarım ile tampon çözelti kullanılmadan hazırlanmıştır.

4 seviyeli, 2 faktörlü tasarım çizelge 3.5'te, seviye değerleri çizelge 3.6'da gösterilmiştir. Kalibrasyon çözeltileri 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO<sub>3</sub> kullanılarak çizelge 3.7'de gösterilen derişimlerde hazırlanmıştır.

Çizelge 3.5 4 seviyeli, 2 faktörlü deneysel tasarım

-2	-2
-2	-1
-1	-1
-1	+2
+2	-1
-1	-2
-2	+1
+1	+1
+1	-1
-1	+1
+1	-2
-2	+2
+2	+2
+2	+1
+1	+2
+2	-2

Çizelge 3.6 Tampon kullanılmayan kalibrasyon setinin hazırlanmasında kullanılan seviye değerleri

Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-2	-2	0,0001	0,0001
-1	-1	0,0040	0,0040
1	1	0,0080	0,0080
2	2	0,0100	0,0100

Çizelge 3.7 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO<sub>3</sub> stok çözeltileri kullanılarak, 50 mL'lik kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri ve gerekli çözelti hacimleri

	Seviye Değerleri		Çözelti Derişimleri		Seviye Değerleri		0,1 M Stok Çözeltilerden Alınan Hacimler	
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> (mol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> (mL)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mL)
1	-2	-2	0,0001	0,0001	-2	-2	0,05	0,05
2	-2	-1	0,0001	0,004	-2	-1	0,05	2
3	-1	-1	0,004	0,004	-1	-1	2	2
4	-1	+2	0,004	0,01	-1	+2	2	5
5	+2	-1	0,01	0,004	+2	-1	5	2
6	-1	-2	0,004	0,0001	-1	-2	2	0,05
7	-2	+1	0,0001	0,008	-2	+1	0,05	4
8	+1	+1	0,008	0,008	+1	+1	4	4
9	+1	-1	0,008	0,004	+1	-1	4	2
10	-1	+1	0,004	0,008	-1	+1	2	4
11	+1	-2	0,008	0,0001	+1	-2	4	0,05
12	-2	+2	0,0001	0,01	-2	+2	0,05	5
13	+2	+2	0,01	0,01	+2	+2	5	5
14	+2	+1	0,01	0,008	+2	+1	5	4
15	+1	+2	0,008	0,01	+1	+2	4	5
16	+2	-2	0,01	0,0001	+2	-2	5	0,05

### 3.3.11 Sentetik numunenin (derişimi bilinen numune) hazırlanması

Sentetik stok çözelti, 1 M NaCl ve 1 M NaNO<sub>3</sub> kullanılarak 0,02 M 100 mL'lik balon jodede hazırlanmıştır.

0,002 M sentetik numune: 5 mL tampon çözelti, 5 mL sentetik stok çözelti 50 mL'lik balon jodede ultra saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

### 3.3.12 İçmece kaynak suyu örneğinin hazırlanması

45 mL su numunesi ve 5 mL tampon çözelti alınarak 50 mL'lik balon jodede hazırlandı.

### 3.3.13 Çeker ocak örneğinin hazırlanması

Su içerisine toplanan hava örneğinden, 5 mL, 5 mL tampon çözelti bir balon jöjeye alınarak hacmi ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlandı.

$10^{-3}$  M 200 mL NaOH çözeltisi yıkama şişesine konuldu. Çeker ocak içine yıkama şişesi yerleştirildi ve belirlenen sürede muhafaza edildi. Hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltileri bir cam behere konuldu; daha çabuk buharlaşması için ısıtıcıda ısıtıldı. Üç saat otuz dakika boyunca, dakikada 3000 mL çekim gücüne ayarlanan GilAir-PLUS (basic) hava örnekleme pompası, yıkama şişesine takıldı. Hava numunesi toplama düzeneği şekil 3.1'de gösterilmiştir.

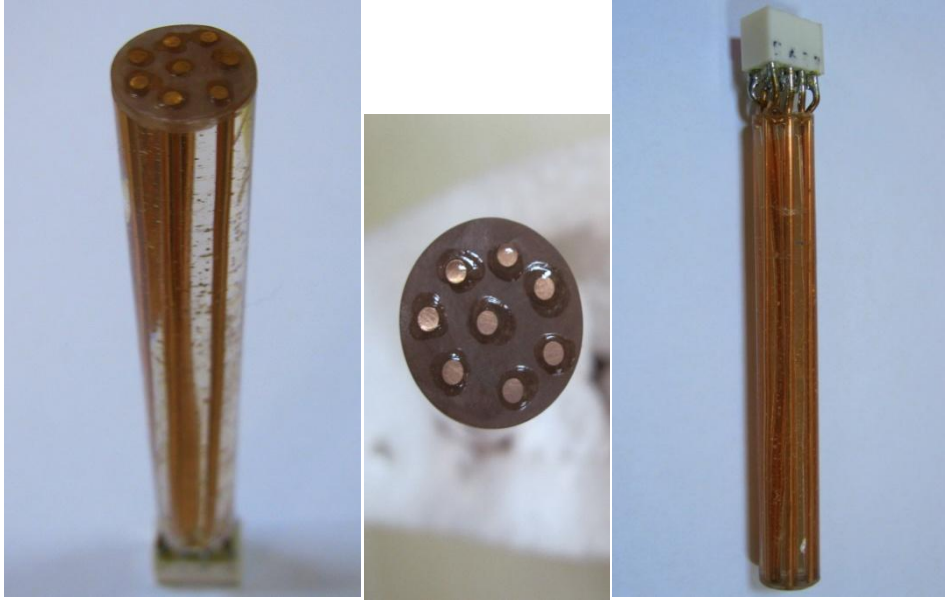


Şekil 3.1 Hava numunesi toplama düzeneği

### 3.4 Yöntem

#### 3.4.1 Bakır elektrot gövdesinin hazırlanması

8 tane 13 cm uzunluğunda bakır tel kesildi ve düzleştirildi. 8 elektrodun bulunacağı yerler için kalıp çıkartıldı. Kalıp ve bakır teller bir cam tüpe alınarak yerleştirildi. 25-30 mL poliester, 8 damla katılaştırıcı, 1 baget ucu ile katalizör alınarak plastik bir kaptaki 5 dakika karıştırıldı. Hazırlanan çözelti cam tüpüne döküldü. Bir gece bekletildi. Cam tüpün içinden elektrot çıkarılarak bakır tellerin dış kısmına soket yerleştirildi.



Şekil 3.2 8'li elektrot düzeneği

#### 3.4.2 Genel anyon membranının hazırlanması

Genel anyon elektrot membranını hazırlamak amacıyla 0,0006 g sülfat iyonofor, 0,0013 g nitrat iyonofor, 0,030 g PVC, 0,0686 g o-NPOE, 5 mL tetrahidrofur ile çözüldü. Homojenlik sağlanması için birkaç dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Oluşan homojen karışım 2 mL'lik polietilen kaplarda 6 saat oda sıcaklığında buharlaşması için bekletildi. Bir diğer genel anyon elektrodu için, ticari gövde elektrodu kullanıldı. Membran 0,001 g klorür iyonoforu, 0,033 g selüloz triasetat, 0,066 g o-NPOE'in 0,8 mL

kloroform, 0,8 mL diklorometan ile çözülmesiyle hazırlandı. Membran kalıbına döküldü. Membran sertleştikten sonra 1 M NaOH ile 7 saat muamele edildi. Ultra saf su ile yıkanarak, kuruması için bekletildi. Kuruduktan sonra NaOH ile muamele edilen taraf dış kısma gelecek şekilde ticari gövdeli elektrota yerleştirildi (Cha 1995).

Çizelge 3.8 Genel anyon membranlarının içeriği

	<b>İyonofor</b>	<b>Polimerleştirici</b>	<b>Plastikleştirici</b>	<b>Çözücü</b>
<b>I</b>	Nitrat+sülfat	PVC	o-NPOE	Tetrahidrofuran
<b>II</b>	Klorür	CTA	o-NPOE	Kloroform/diklorometan

### 3.4.3 Genel anyon membranının elektroda kaplanması

Elde edilen membran çözeltisinden, 20 µL'lik pipet 2 µL olacak şekilde ayarlanarak her bir bakır elektrot yüzeyine damlatıldı. Bu işlem dört kez tekrarlandı. Kuruması için bir saat bekletildi. Şartlandırma çözeltisinde bir gece bekletilerek analiz için hazırlandı.

### 3.4.4 Elektrotların kalibrasyon eğrileriyle eğimlerinin, doğrusal çalışma aralıklarının belirlenmesi

Kalibrasyon eğrileriyle, eğimlerin doğrusal çalışma aralıkların ve gözlenebilir sınırlarının belirlenmesi amacı ile hazırlanan iyon-seçici elektrotlar ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot ile bir elektrokimyasal hücre oluşturuldu.

Klorür ve nitrat seçici elektrot kullanılarak  $1,0 \times 10^{-1}$  M-  $1,0 \times 10^{-6}$  M aralığında bir seri kalibrasyon çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla, 50,0 mL'lik ölçülü balonlara asetik asit/sodyum asetat çözeltisinden 5 mL ilave edildi, hacimleri ultra saf su ile tamamlandı. Düşük derişimden başlamak kaydıyla her bir çözeltinin potansiyeli ölçüldü. Kaydedilen potansiyel değerleri, klorür ve nitrat iyonu derişiminin eksi logaritmasına ( $pCl$ ,  $pNO_3$ ) karşı grafiğe geçirildi. Bu eğrilerin doğrusal kısmı doğrusal çalışma aralığı; bu doğrusal kısmın eğimi de elektrodun eğimi olarak belirlendi.



### 3.4.5 Kalibrasyon çözeltilerinin analizi

Kalibrasyon setinin hazırlanması için Brereton'un önerdiği çizelge 2.9'dan yararlanılmıştır. Seviye değerleri  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  ticari elektrotlarının çalışma aralığında seçilmiş, kalibrasyon setinde 25 çözeltinin her biri, stok çözeltilerden çizelge 3.4'te gösterildiği gibi hazırlanmıştır.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ticari elektrot, 8'li bakır gövdeli membran elektrot, 1 pH elektrot,  $\text{Cl}^-$  membranı bulunan ticari gövdeli elektrot ile toplam 12 elektrotlu bir elektrot dizini oluşturulmuştur. Ag/AgCl çift temaslı referans elektrot kullanılmıştır. Hazırlanan 25 adet kalibrasyon çözeltisinin herbiri potansiyelleri multiplexer cihazının Lawson L-EMF DAQ 3.0 yazılımı ile iki kez ardı ardına okutularak potansiyelleri kaydedilmiştir. Bütün veriler bilgisayara kaydedildikten sonra çoklu analiz yöntemleri kullanılarak  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  derişimleri hesaplanmıştır. Veriler FreeMat programında işlenmiştir.



Şekil 3.3 Multiplexer cihazına bağlı elektrot dizini

### 3.4.6 Su ve hava örneklerinin analizi

Hazırlanan kalibrasyon setinin potansiyelleri okutulduktan hemen sonra, içmece kaynak suyu numunelerinde, çeker ocakta oluşturulan hava numunelerinde ve sentetik numunelerde ölçümler yapılmıştır. Elektrot potansiyelleri, multiplekser cihazının Lawson L-EMF DAQ3.0 yazılımı ile okutulmuş; kalibrasyon çözeltilerinde yapıldığı gibi her bir gerçek ve sentetik numunelerin potansiyelleri de ardı ardına 2 kez okutularak kayıt edilmiştir. 4 sentetik örnek, 4 içmece kaynak suyu örneği, 4 çeker ocak hava örneği bölüm 3.3.12, 3.3.13'te anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Her bir numunenin biri şartlandırma çözeltisi olarak kullanılmış, bir numuneden diğerine geçişte, elektrotlar 5 dakika boyunca şartlandırma çözeltilerinde bekletilmiştir. Analizler 3 numune üzerinden yürütülmüştür. İlk olarak sentetik örneğe, aynı anda 1 M NaCl ve NaNO<sub>3</sub> 'tan, aynı çözeltiliye sırasıyla 50 µL, 100 µL, 100 µL, 100 µL ilave edilmiş; her ilavede elde edilen sinyaller kaydedilmiştir. Aynı işlemler içmece kaynak suyu örneği ve çeker ocak hava örneği için tekrarlanarak çoklu standart ilave etme işlemi tamamlanmıştır. Ardından tekli standart ilave etme işlemleri yapılmıştır. Bunun için de hazırlanan 4 sentetik örnek, 4 içmece kaynak suyu örneği, 4 çeker ocak hava örneği alınmıştır. Her bir numunenin biri şartlandırma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Bir numuneden diğerine geçişte, elektrotlar 5 dakika boyunca şartlandırma çözeltilerinde bekletilmiştir. Öncelikle bir sentetik örnek alınmış, 1 M NaCl aynı çözeltiliye sırasıyla 50 µL, 100 µL, 100 µL, 100 µL ilave edilerek, her ilavede elde edilen sinyaller kaydedilmiştir. Sentetik numuneye tekli standart ilave etme işlemi uygulandıktan sonra, bölüm 3.3.12, 3.3.13'te anlatıldığı gibi hazırlanan içmece kaynak suyu ve çeker ocak hava örneğine, aynı işlemler uygulanmıştır. Tüm klorür ilaveleri her bir numuneye yapıldıktan sonra, bu kez aynı çözeltilere 1 M NaNO<sub>3</sub> ilaveleri yapılmış ve tekli standart ilave işlemleri bu şekilde tamamlanmıştır. Toplam 6 numune kullanılarak çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ile klorür ve nitrat derişimleri tahmin edilmiş, geri kazanma değerleri hesaplanmıştır.

Sentetik numuneler için, her bir ilave ile çözeltide bulunan derişimler M ve ppm cinsinden çizelge 3.9'da gösterilmiştir. İlk numune 0,002 M'dir. Daha sonra eklenen NaCl ve NaNO<sub>3</sub> çözeltileri ile derişimler; 0,003, 0,005, 0,007, 0,009 M olmuştur.

Çizelge 3.9’da, çeker ocak hava örneği ve içmece kaynak suyu örneği için aynı derişimde NaCl ve NaNO<sub>3</sub> çözeltileri eklendiği için, aynı sütunda M ve ppm cinsinden gösterilmiştir.

Çizelge 3.9 Sentetik, içmece kaynak suyu ve çeker ocak hava örneklerine Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tuzlarının tekli ve çoklu standart ilavesi, M, ppm

Numune Sayısı	Numune Sayısı	Sentetik örnek			Kaynak suyu örneği Çeker ocak hava örneği		
		Bilinen Cl <sup>-</sup> ,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> derişimi (M)	Bilinen Cl <sup>-</sup> derişim (ppm)	Bilinen NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> derişim (ppm)	Eklenen Cl <sup>-</sup> ,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> derişimi (M)	Eklenen Cl <sup>-</sup> derişimi (ppm)	Eklenen NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> derişimi (ppm)
3	3	0,002	71	124	-	-	-
3 (50 µL)	3 (50 µL)	0,003	106,5	186	0,001	35,5	62
3 (150 µL)	3 (150 µL)	0,005	177,5	310	0,003	106,5	186
3 (250 µL)	3 (250 µL)	0,007	248,5	434	0,005	177,5	310
3 (350 µL)	3 (350 µL)	0,009	319,5	558	0,007	248,5	434

### 3.4.7 Su ve hava örneklerinde, klorür ve nitrat iyonu derişimlerinin, çok değişkenli kalibrasyon yöntemi ile analizi

Kalibrasyon setinin ve ardından gerçek numunelerin potansiyelleri bölüm 3.4.6’da anlatıldığı gibi kaydedildi ve aynı çözeltilerin iki kez okutulmasından yararlandı. Elde edilen 25 satırlı (çözelti sayısı), 12 sütunlu (elektrot sayısı) iki matris seti, yan yana yerleştirilerek, 25 satır ve 24 sütunlu yeni bir matris elde edildi.

#### ❖ Cross validasyon işlemi

25 kalibrasyon çözeltilerinden biri numune olarak sayılmış ve kalan 24 çözelti ile de kalibrasyon yapılmıştır. 24 çözelti ile yapılan kalibrasyonda 25’inci çözeltilerin içeriği tayin edilmiştir. Her çözelti için aynı uygulama tekrarlanmıştır. Bu işleme cross validasyon adı verilmektedir.

### ❖ PRESS değerlerinin hesaplanması

PRESS değeri, gerçek ve tahmin edilen değer arasındaki hata karelerinden yararlanarak hesaplanmaktadır. Tahmini artık kareler toplamı olarak nitelendirilir. Bu değer in sıfıra yakın olması kullanılan modelin tahmin gücünün iyi olduğunu göstermektedir.

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

Burada;

$y_i$  ; her bir kalibrasyon çözeltisindeki analit derişimi,

$\hat{y}_i$  ; her bir kalibrasyon çözeltisi için cross validasyon işlemi uygulanarak hesaplanan analit derişimidir.

Öncelikle kalibrasyon çözeltilerine cross validasyon işlemi yapıldı. Bunun ardından PRESS değerlerine karşılık, faktör sayısı grafiğı çizilerek, temel bileşen sayısı bulundu. Bulunan temel bileşen sayısıyla tekrar bir cross validasyon işlemi uygulanarak PCR ve PLS1 çoklu analiz yöntemleri ile kalibrasyon setinde, sentetik ve gerçek numune setlerinde klorür ve nitrat derişimleri tahmin edildi.

#### **3.4.8 Su ve hava örneklerinde klorür ve nitrat iyonu derişimlerinin, tek elektrotlu sistem kullanılarak, tek değışkenli kalibrasyon yöntemi ile analizi**

Yalnızca ticari klorür ve nitrat elektrotları ile okunan potansiyellerden yararlanarak, gerçek ve sentetik numunelerdeki klorür ve nitrat iyonu derişimleri hesaplanmıştır. Bölüm 3.4.4'te anlatıldığı gibi elektrotların kalibrasyon eğrileriyle, eğim ve kesim noktası belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Her bir numune için hem tekli hem de çoklu standart ilave etme yöntemiyle elde edilen potansiyeller birlikte kullanılmıştır. Eşitlik 3.1'den yararlanarak derişimler hesaplanmıştır. Toplam 6 numuneden okunan potansiyellerle tek değışkenli kalibrasyon yöntemi kullanılmış, bilinmeyen klorür ve nitrat derişimlerine ulaşarak, geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Tekli elektrot

sistemi kullanılarak bilinen sentetik numune derişimlerine karşı bulunan sentetik numune derişimleri grafiğe geçirilmiştir.

$$E = E^* \pm S \cdot \log c \quad \Longleftrightarrow \quad c = 10^{\frac{E - E^*}{\pm S}} \quad (3.1)$$

### 3.4.9 Elektrotların seçiciliklerinin belirlenmesi

Çalışmada kullanılan ticari nitrat elektrodunun, klorür iyonuna karşı seçicilik katsayısı; ticari klorür elektrodunun, nitrat iyonuna karşı seçicilik katsayısı, ayrı çözelti yöntemi kullanılarak analiz edildi. Nitrat ve klorür için  $10^{-1} - 10^{-6}$  M aralığında 6 farklı çözelti hazırlandı.  $10^{-3}$  M çözeltisi seçilerek, hem nitrat seçici elektrodun hem de klorür seçici elektrodun potansiyelleri ölçüldü. Elektrodun kendi çözeltisinde okunan potansiyel  $E_1$ , farklı iyonla karşı okunan potansiyel  $E_2$  olarak belirlendi. Eşitlik 3.2'e dayalı olarak hesaplamalar yapıldı. Her bir deney en az 3 kez tekrarlandı. Aşağıdaki formülden her bir derişim için hesaplanan seçicilik katsayısı ( $K_{A,B}^{pot}$ ) değerlerinin ortalaması alınarak elektrotların seçicilik katsayıları hesaplandı.

$$E_1 = E^* \pm S \cdot \log a_A \quad (3.2)$$

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

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

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

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

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1 Elektrotların Kalibrasyon Eğrileriyle Eğimlerinin ve Doğrusal Çalışma Aralıklarının Belirlenmesi

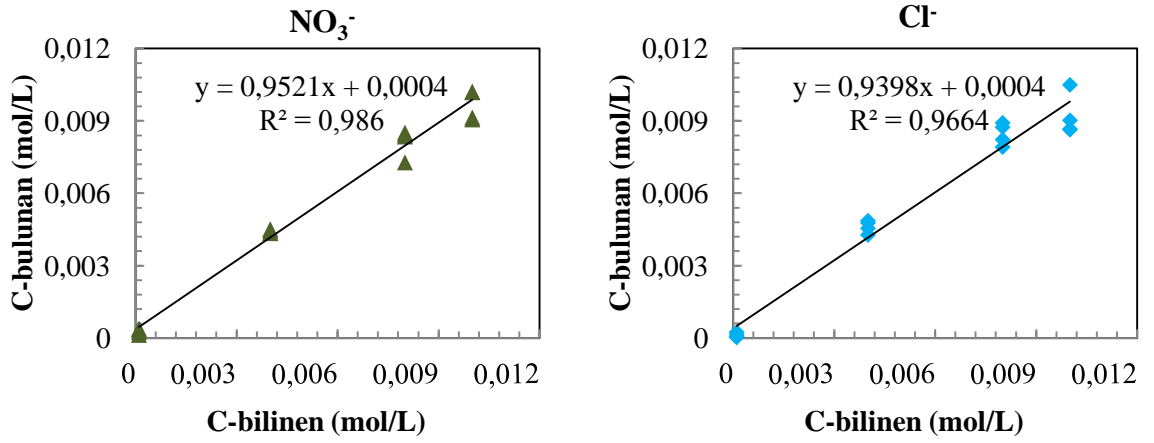
Oluşturulan kalibrasyonda kesim noktası ve eğim değerleri çizelge 4.1’de ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Tekli anyonlarını içeren çözeltilerde ISE’lerin cevabı

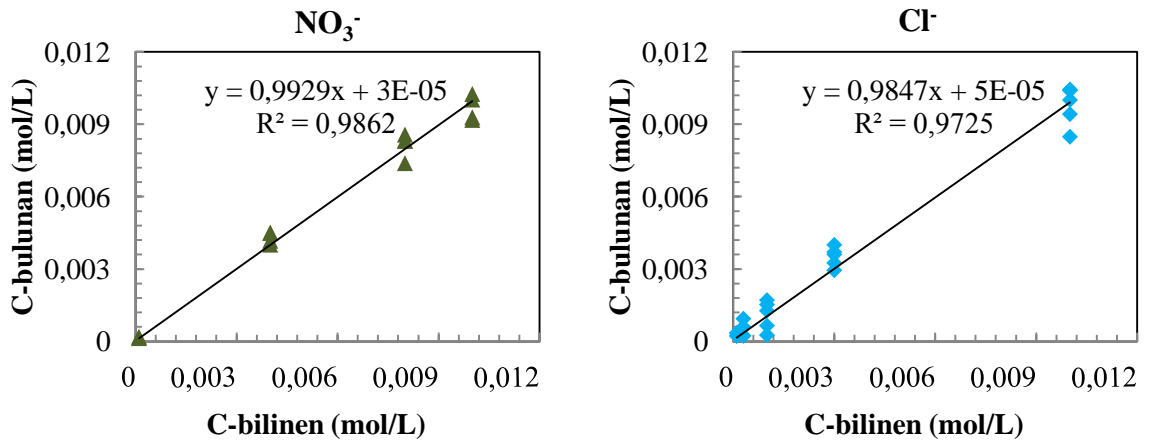
Elektrot	Temel iyon	A(mV/decade) (eğim)	B(mV) (kesim noktası)	Korelasyon	Konsantrasyon aralığı (M)
Ticari klorür	Cl <sup>-</sup>	51,483	1,537	1	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>-3</sup>
Ticari nitrat	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	51,148	219,31	0,9964	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>-4</sup>
Klorür membran	Cl <sup>-</sup>	22,029	58,143	0,9641	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>-3</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	18,82	64,209	0,9808	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>-3</sup>
Nitrat membran	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	48,742	43,131	0,9964	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>-4</sup>
	Cl <sup>-</sup>	31,8965	59,543	0,9767	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>-3</sup>

### 4.2 Uygun Tampon Çözelti Bileşiminin ve Çalışma pH’sının Belirlenmesi

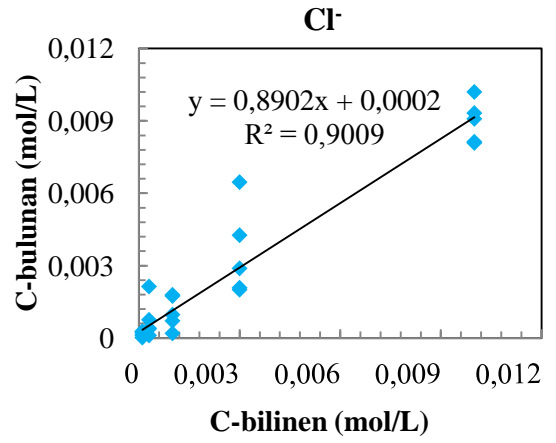
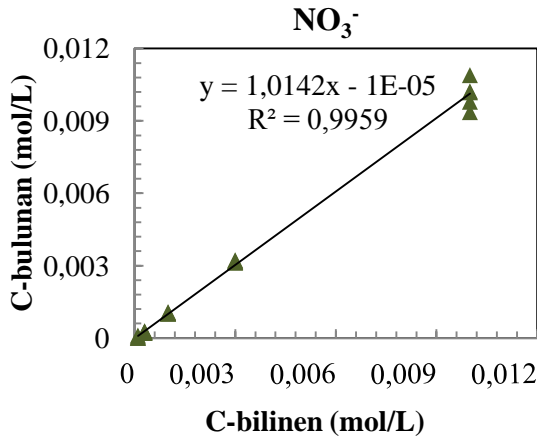
Elektrotların cevabına deney çözeltilerinin pH’sının etkisi incelendi. Tampon çözelti kullanılmadan ve üç farklı tampon çözelti kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonu için PCR ve PLS1 yöntemi ile cross validasyon karşılaştırma grafikleri çizildi. 10 elektrot sistemi birlikte kullanılarak analizler yapıldı (2 klorür ve nitrat ticari elektrodu, 8 genel anyon elektrodu). Grafikler incelendiğinde en doğru ve kesin sonuçlar asetik asit/sodyum asetat (pH:5) tampon çözeltisi varlığında elde edildi. R<sup>2</sup> değeri ve eğimi bire çok yakın elde edildiğinden dolayı, yapılan çalışmalara asetik asit/ sodyum asetat (pH:5) tampon çözeltisi kullanarak devam edildi.



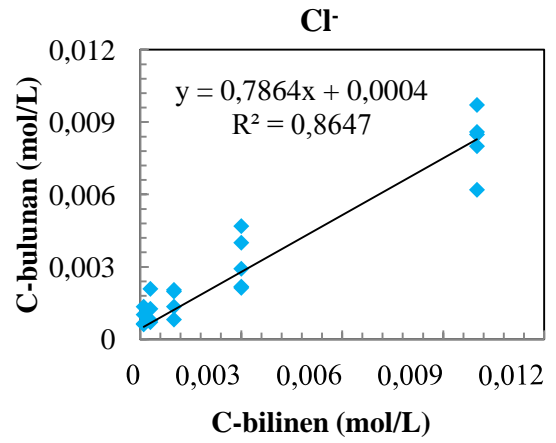
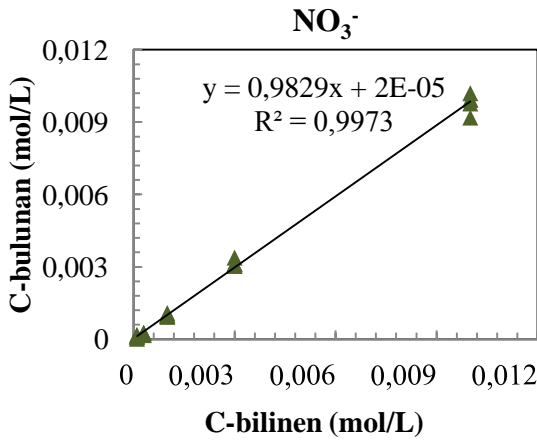
Şekil 4.1 Tampon yer almadığında, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için PCR yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği



Şekil 4.2 Tampon yer almadığında, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için PLS1 yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği

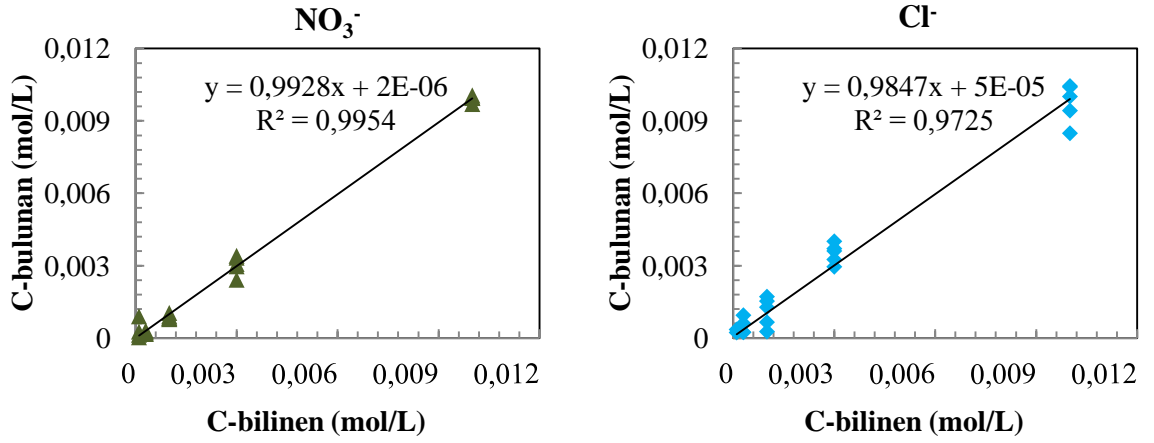


Şekil 4.3 NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO tamponu (pH:7) varlığında, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için PCR yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği

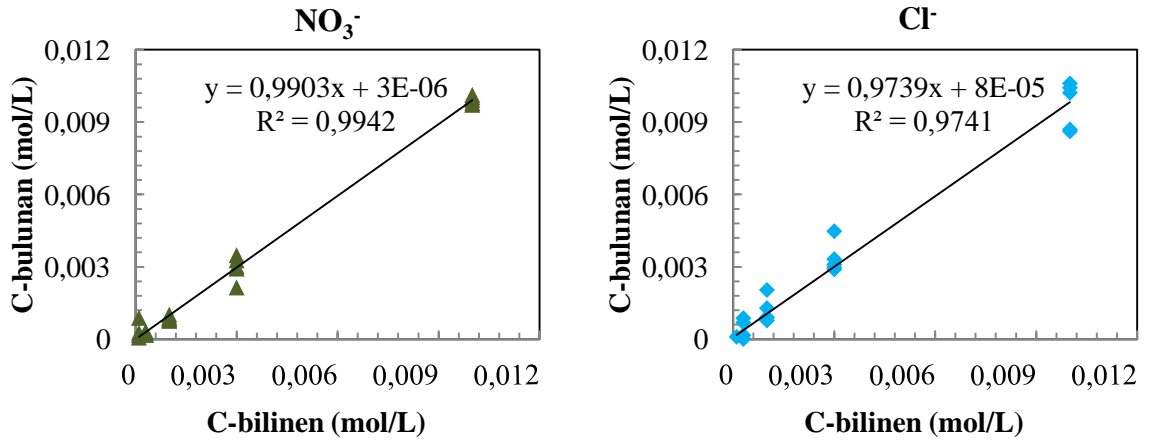


Şekil 4.4 NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO tamponu (pH:7) varlığında, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için PLS1 yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği

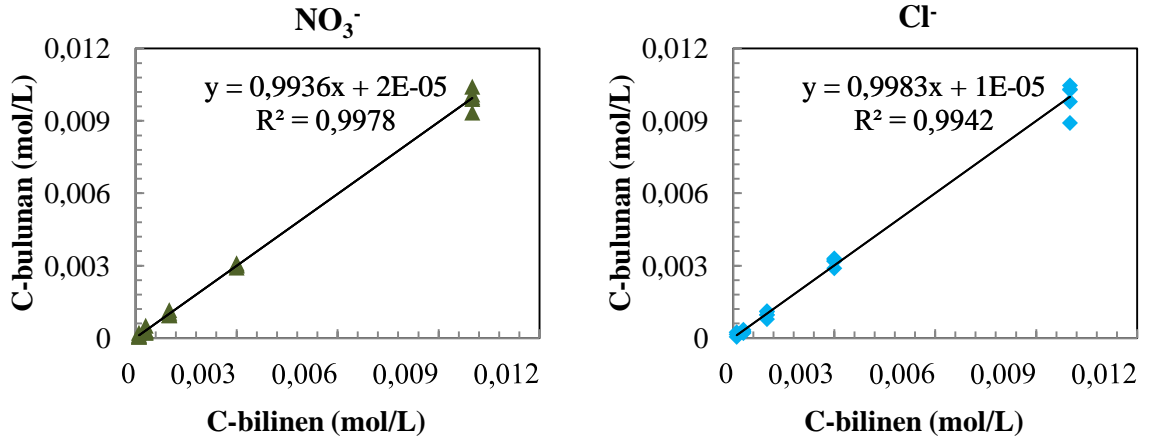




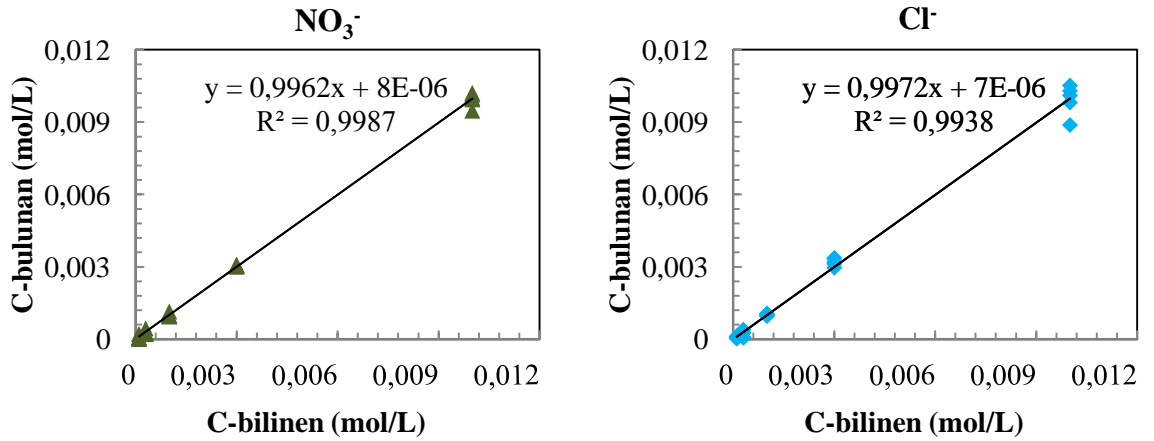
Şekil 4.5 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tamponu (pH:6,87) varlığında, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için PCR yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği



Şekil 4.6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tamponu (pH:6,87) varlığında, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için PLS1 yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği



Şekil 4.7 CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa tamponu (pH:5) varlığında, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için PCR yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği



Şekil 4.8 CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa tamponu (pH:5) varlığında, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için PLS1 yöntemi ile bulunan cross validasyon karşılaştırma grafiği

### 4.3 Kalibrasyon

PCR ve PLS1 kalibrasyonlarının kurulmasında önemli faktör sayılarını belirlemek için dizin yöntemleri cross validasyona dayandırılır. Bunun için her bir örnekte gerçek ve tahmin edilen derişimler arası farklılardan yararlanıldı ve faktör sayısına karşı, PRESS değerleri grafiğe geçirildi. Bulunan temel bileşen sayısıyla tekrar bir cross validasyon

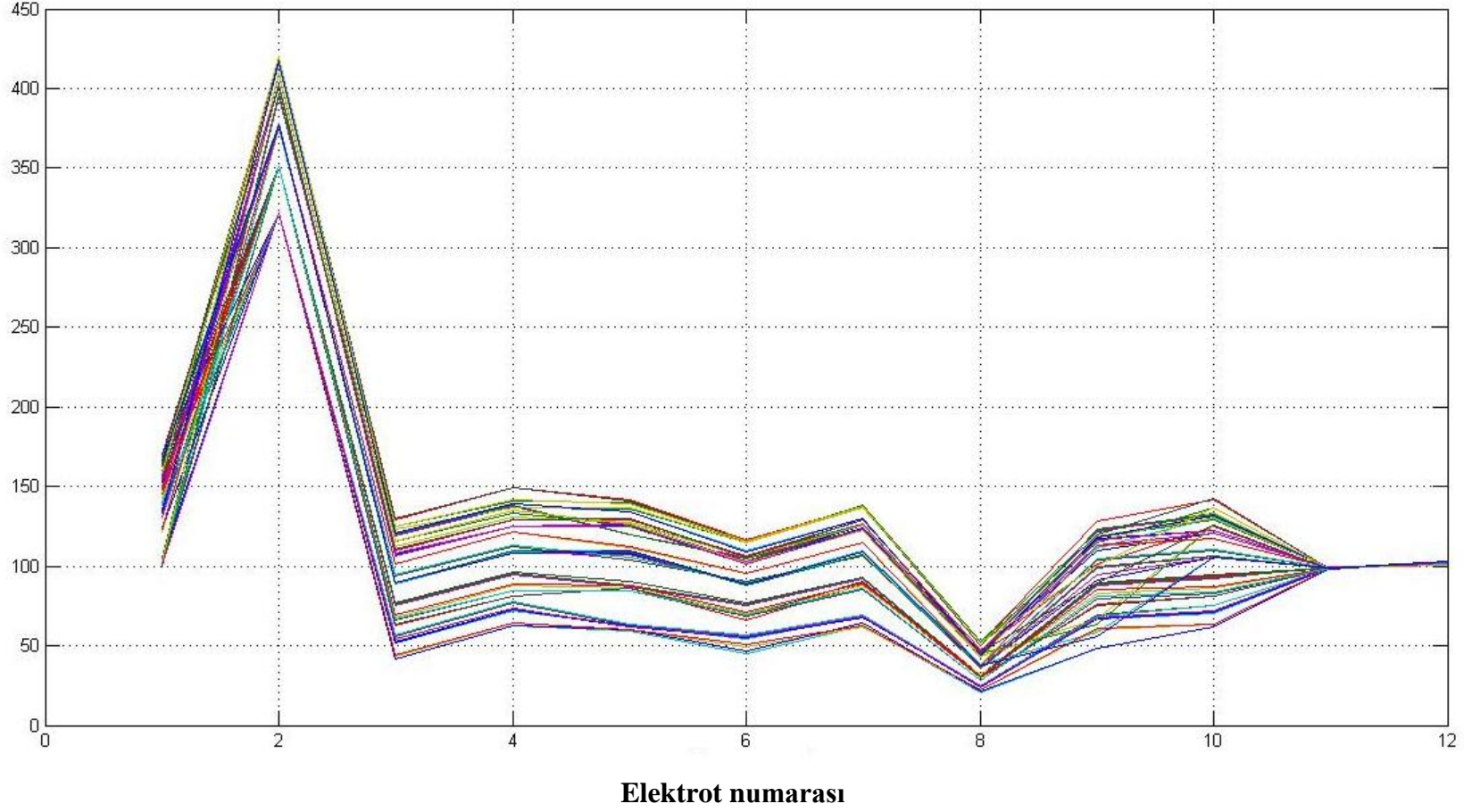
işlemi uygulanarak, PCR ve PLS1 çoklu analiz yöntemleri ile kalibrasyon setinde klorür ve nitrat derişimleri tahmin edildi.

Kalibrasyon setinin elektrot numarasına karşı potansiyel değişimleri şekil 4.9 ile incelenmiştir. 1. elektrot ticari klorür, 2. elektrot ticari nitrat, 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9., 10., 11. elektrotlar genel anyon , 12. elektrot pH elektrodudur. Buna ilişkin potansiyellere bakıldığında 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9., 10. elektrotlarda aynı membranlar olmasına karşın potansiyelde sapmalar görölmektedir. 11. ve 12 elektrotlarda ise, her hangi bir potansiyel değişimi gözlenmemiştir.

Bu verilerle birlikte deney çalışmasında. yalnızca ticari elektrotlar kullanılarak, 2 elektrotlu sistem (1 ve 2. elektrotlar), sadece 1., 2., 3., 4., 6., 7., 8. elektrotlar kullanılarak, 7 elektrotlu sistem ve tüm elektrotlar kullanılarak, 12 elektrotlu sistem oluşturulmuştur.

2'li elektrot sistemi ile potansiyel verileri, 4 kolon 25 satırdan oluşturuldu (bir numune için ardı ardına yapılan analizlerden yararlanılarak 2 elektrot, 4 elektrot olarak kabul edildi, bu nedenle 4 kolon olarak alındı). 7 elektrotlu sistemde 14 sütun 25 satırdan oluşan bir matris elde edildi. 12'li elektrot sisteminde ise 24 sütun 25 satırdan oluşan bir matris ile PLS1 ve PCR yöntemleri kullanılarak, klorür ve nitrat derişimleri hesaplandı.

Potansiyel

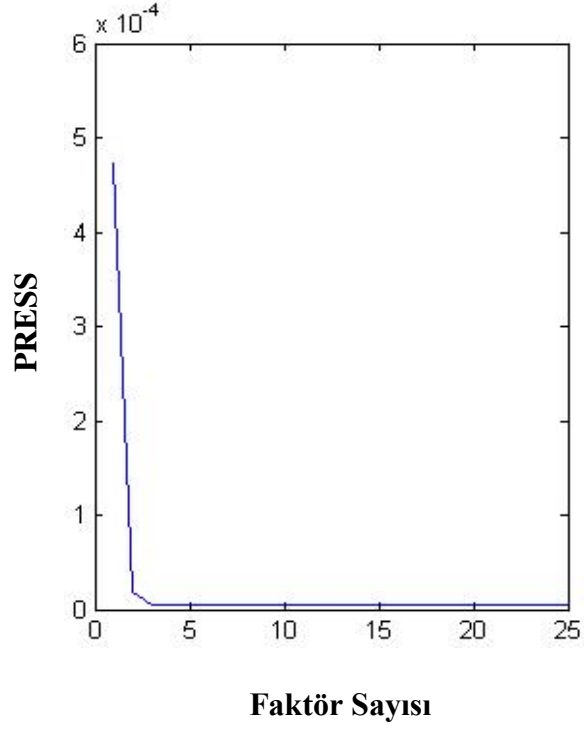


Şekil 4.9 Kalibrasyon setinde elektrot numarasına karşı, okunan potansiyel değerleri

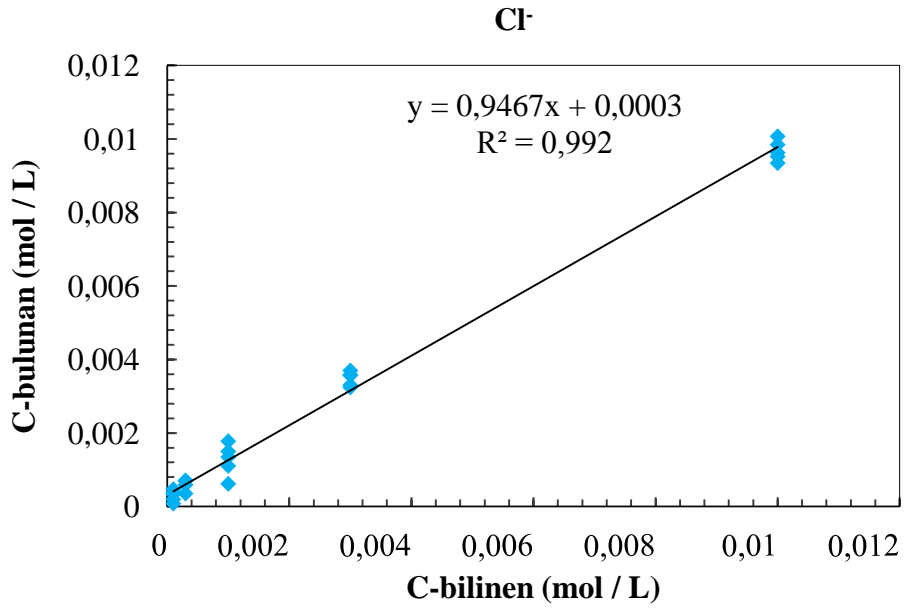
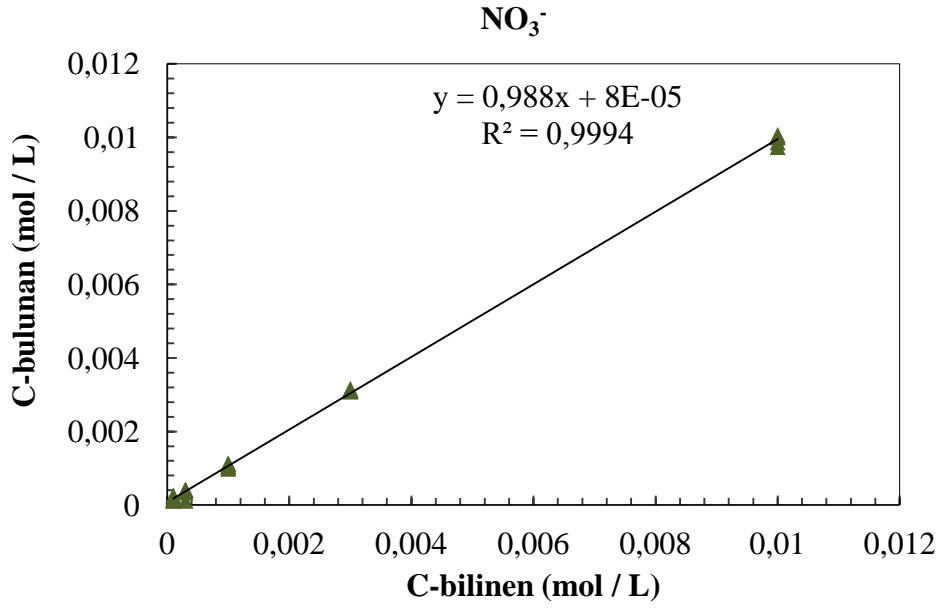
### 4.3.1 2'li, 7'li ve 12'li elektrot sistemleri kullanılarak PCR ve PLS1 yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi

#### 4.3.1.1 2'li elektrot sistemi

##### ❖ PCR yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi

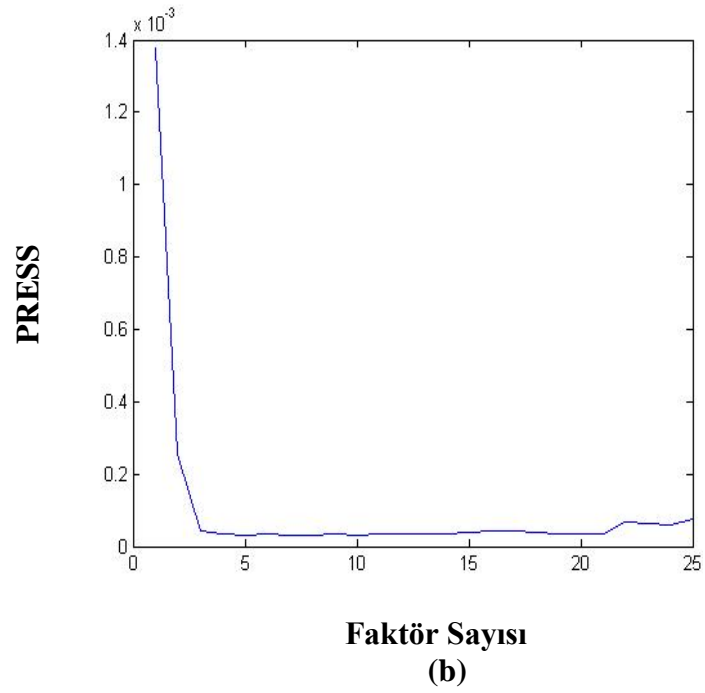
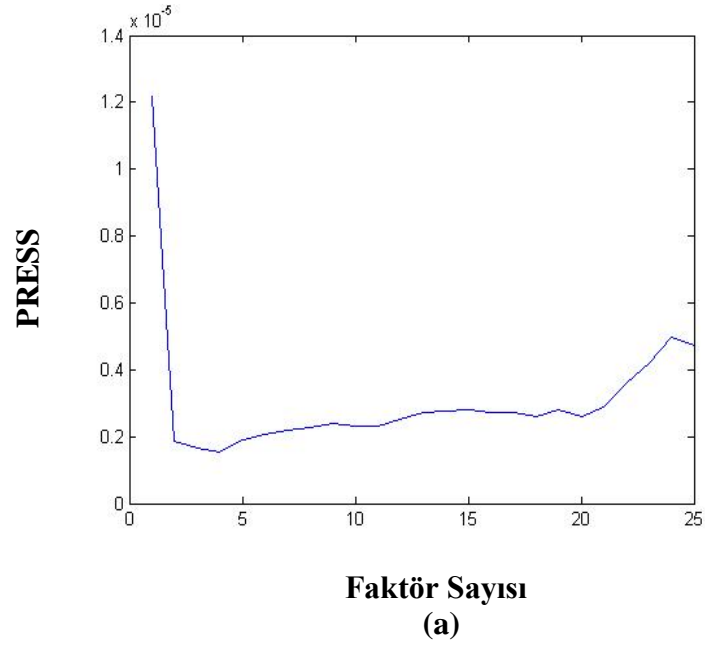


Şekil 4.10 PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: 3)

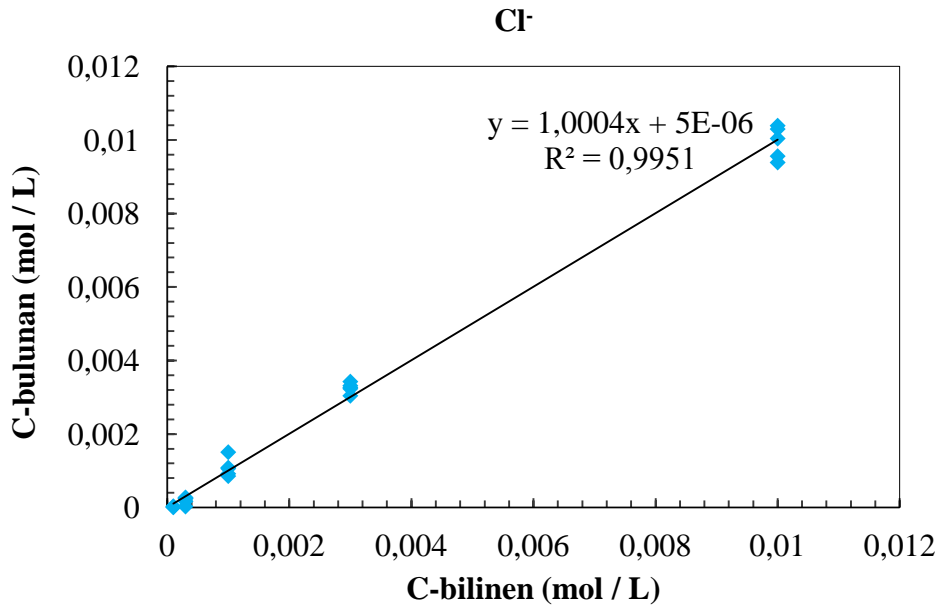
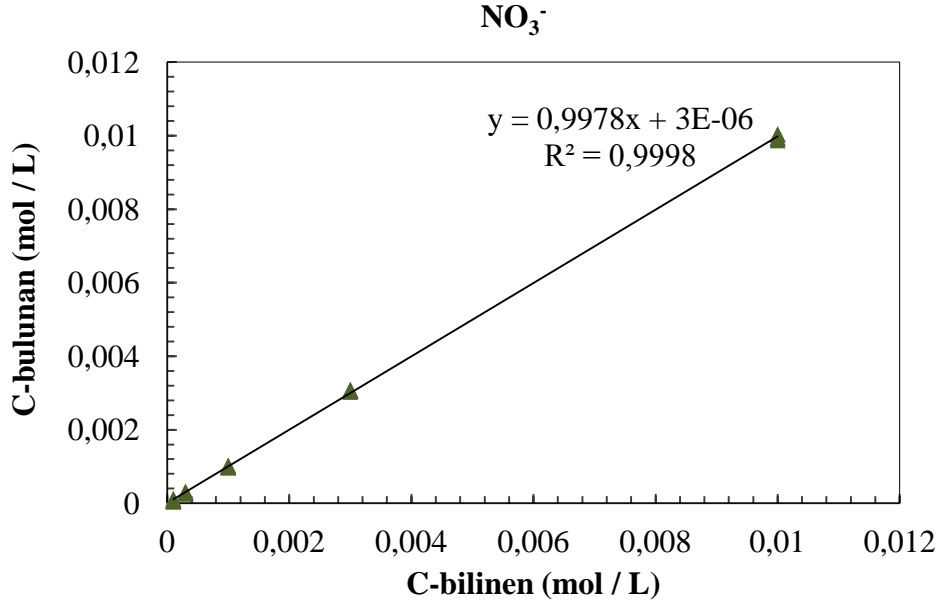


Şekil 4.11 Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PCR yöntemiyle hesaplanan Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (2'li elektrot sistemi)

❖ PLS1 yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi



Şekil 4.12 PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: Cl<sup>-</sup>:3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:4)  
a.Cl<sup>-</sup>, b.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

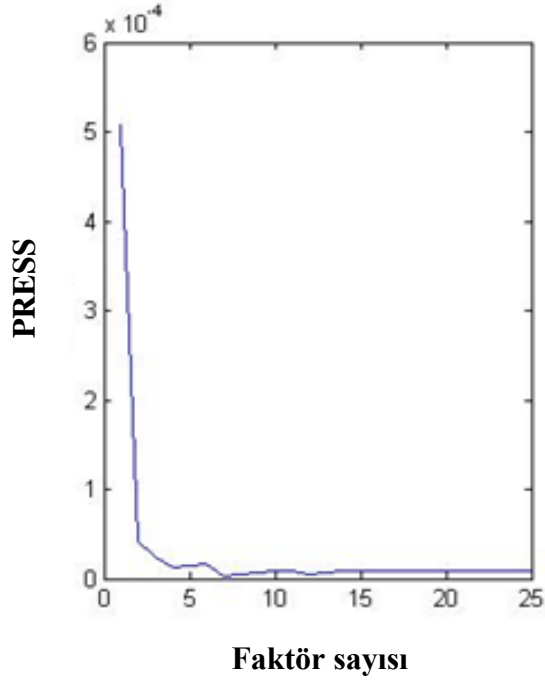


Şekil 4.13 Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PLS1 yöntemiyle hesaplanan Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (2'li elektrot sistemi)

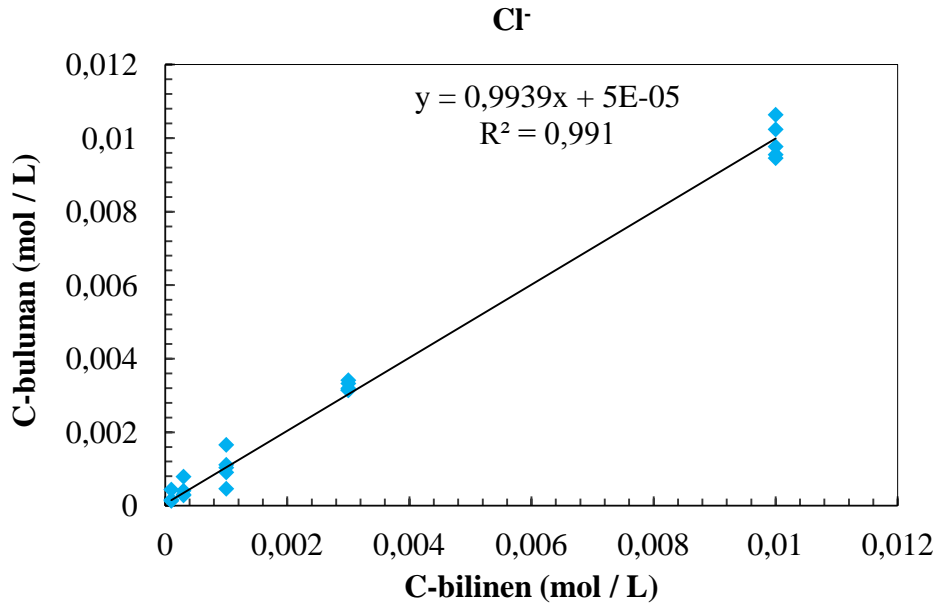
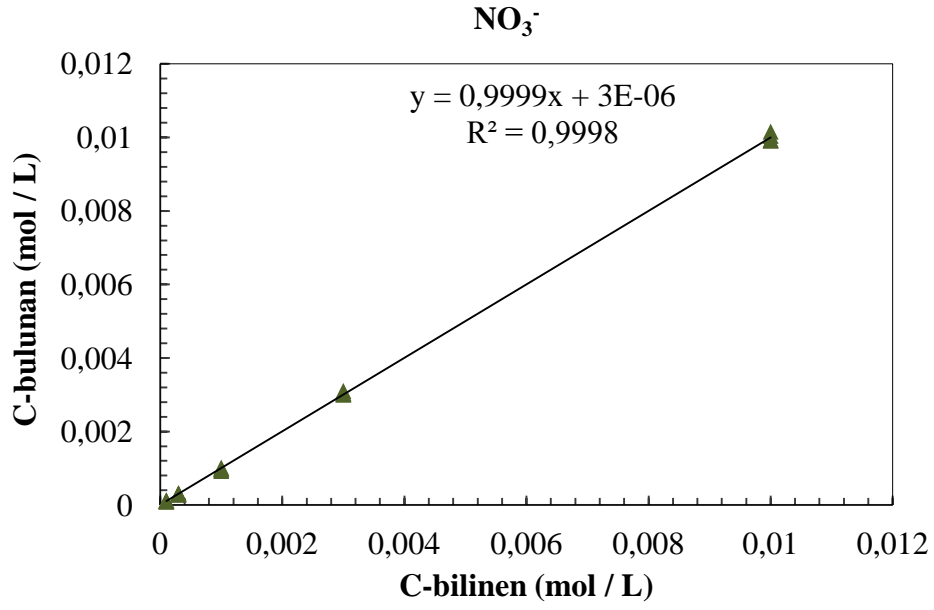


#### 4.3.1.2 7'li elektrot sistemi

##### ❖ PCR yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi

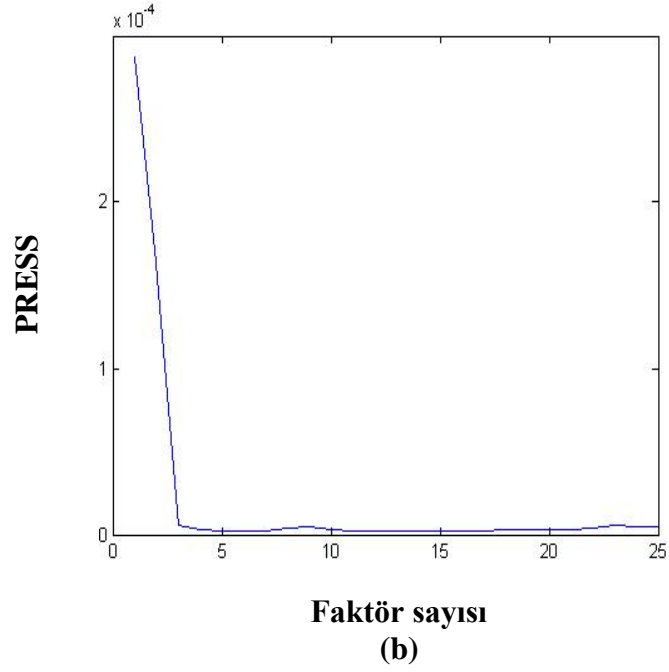
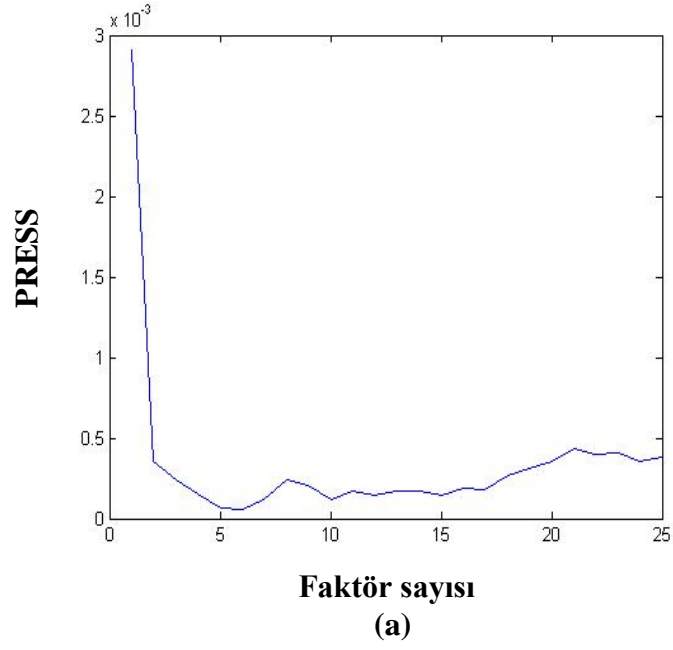


Şekil 4.14 PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: 7)

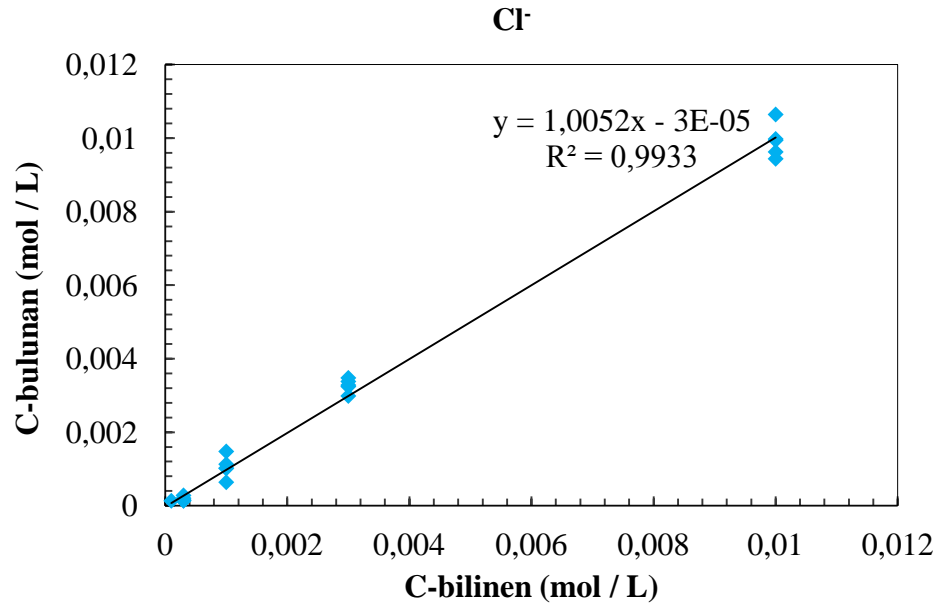
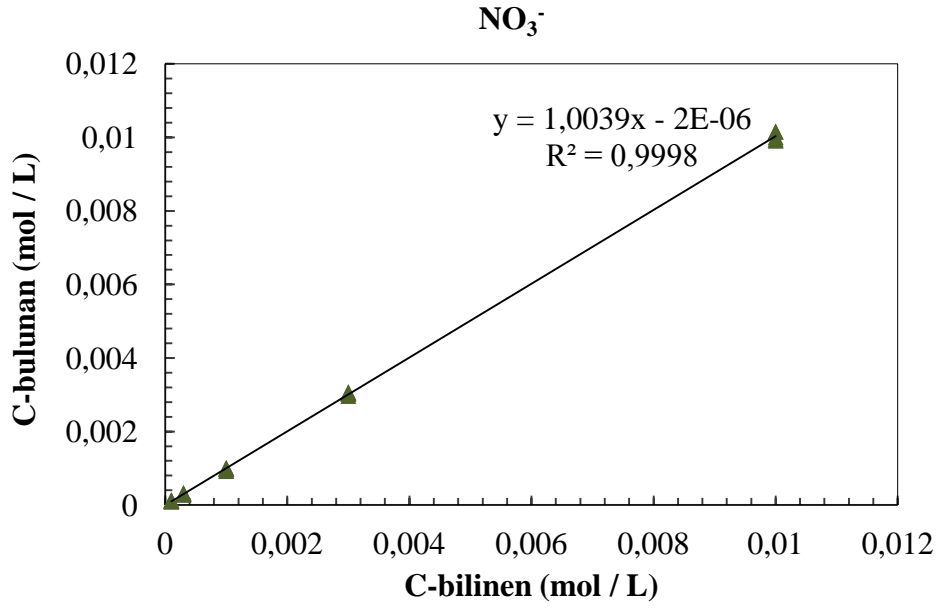


Şekil 4.15 Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PCR yöntemiyle hesaplanan Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (7'li elektrot sistemi)

❖ PLS1 yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi



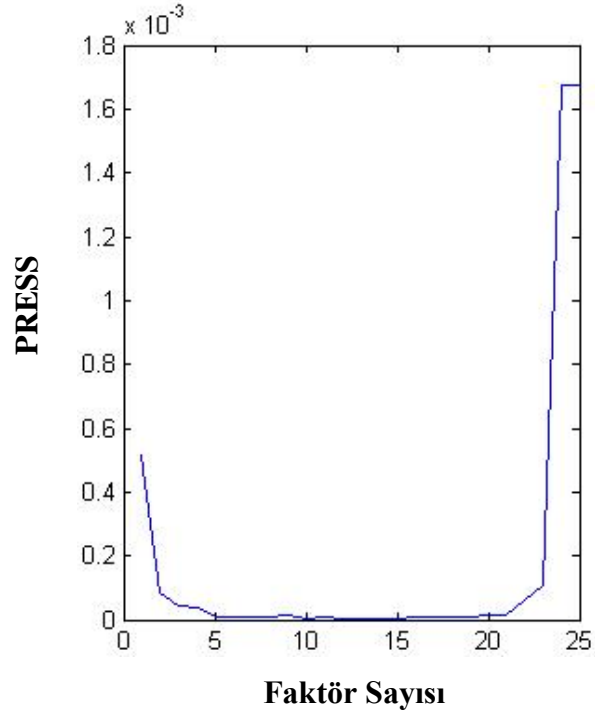
Şekil 4.16 PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: Cl<sup>-</sup>:6, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:6)  
a.Cl<sup>-</sup>, b.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>



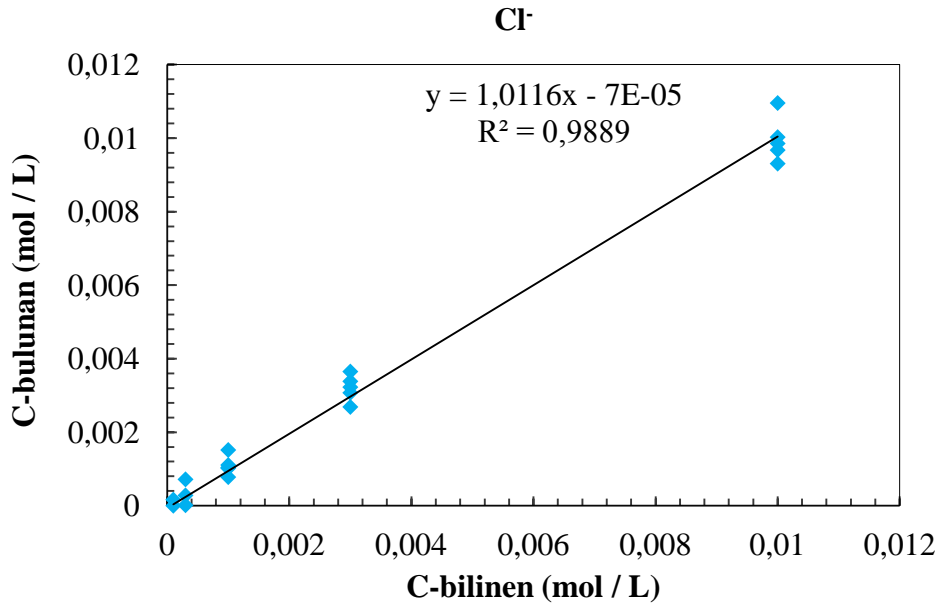
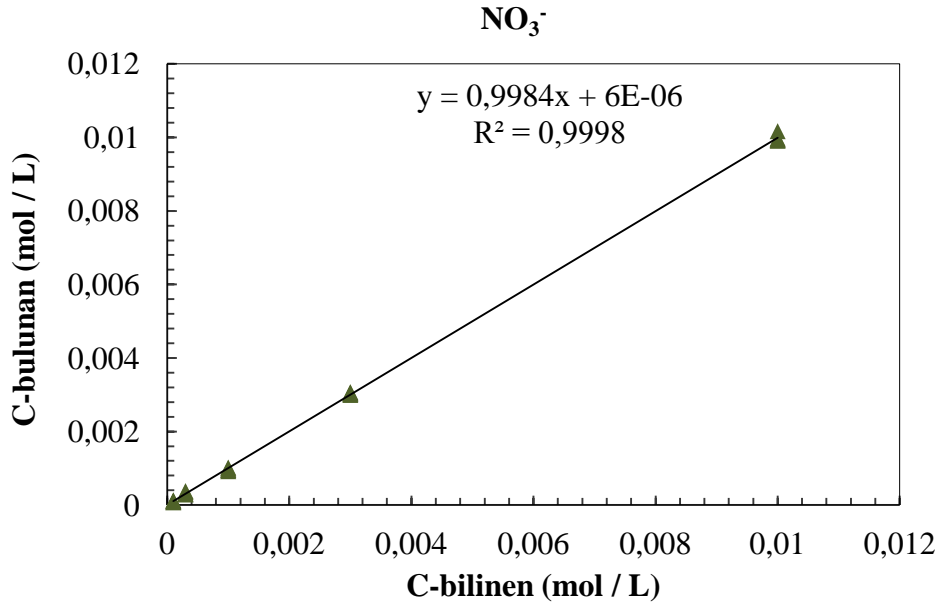
Şekil 4.17 Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PLS1 yöntemiyle hesaplanan Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (7'li elektrot sistemi)

#### 4.3.1.3 12'li elektrot sistemi

##### ❖ PCR yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi

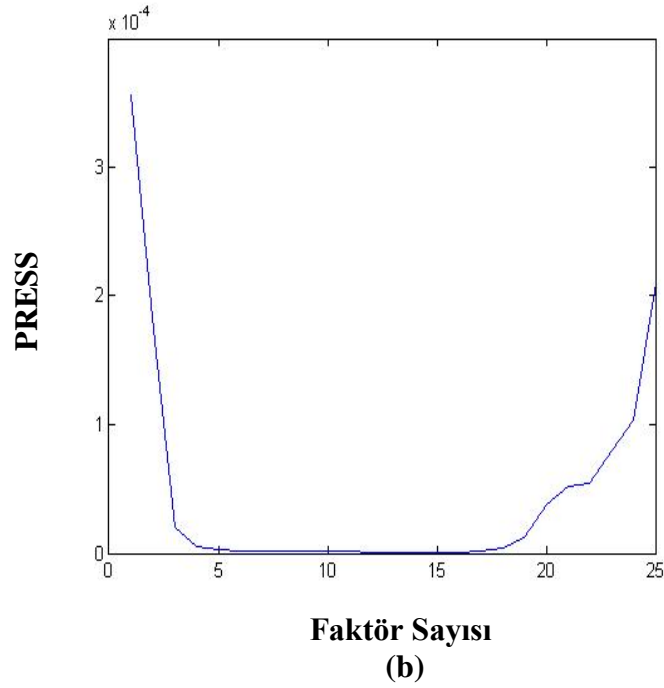
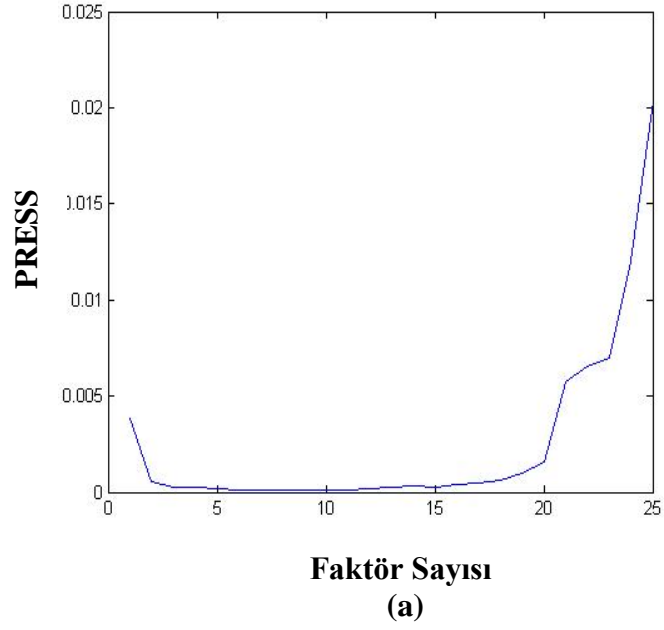


Şekil 4.18 PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen sayısı: 10)

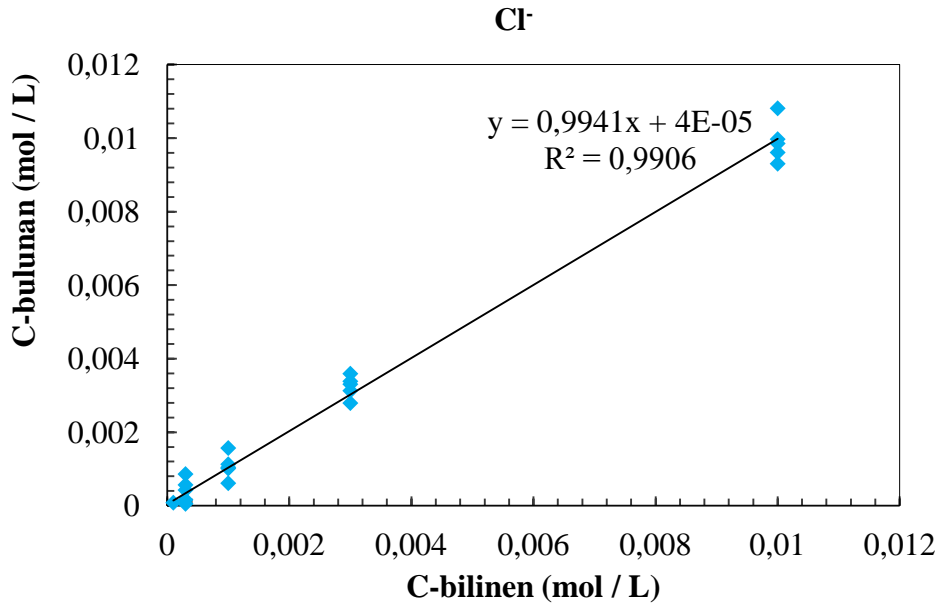
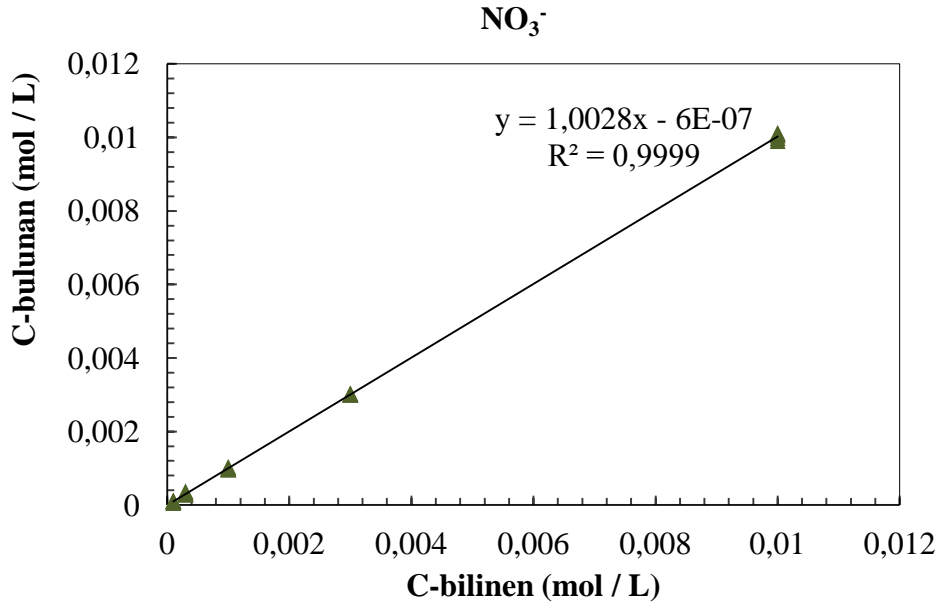


Şekil 4.19 Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PCR yöntemiyle hesaplanan Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişim sonuçlarının bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (12'li elektrot sistemi)

❖ PLS1 yöntemiyle kalibrasyon setindeki çözeltilerin değerlendirilmesi



Şekil 4.20 PRESS değerlerine göre faktör sayısı (Temel bileşen:  $\text{Cl}^-:6$   $\text{NO}_3^-:11$ )  
a.  $\text{Cl}^-$ , b.  $\text{NO}_3^-$



Şekil 4.21 Kalibrasyon çözeltileri için, cross validasyon işlemi uygulanarak PLS1 yöntemiyle hesaplanan Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişim sonuçlarının, bilinen derişim sonuçlarına karşı grafiği (12'li elektrot sistemi)



#### 4.4 Elektrotların Seçicilik Katsayılarının Belirlenmesi

Elektrotların nitrat ve klorüre karşı seçicilik katsayıları bölüm 3.4.9’da anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2 Ticari klorür elektrodunun, nitrat iyonuna karşı, ticari nitrat elektrodunu klorür elektroduna karşı seçicilik katsayıları

Elektrot	Analit, x	$\log K_{x, Cl^-}^{pot}$	$\log K_{x, NO_3^-}^{pot}$
Cl <sup>-</sup> ticari elektrot	Cl <sup>-</sup>	-	0,205
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ticari elektrot	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,054	-

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### Sentetik örnekte klorür iyonu tayini

Hazırlanan sentetik numunelerin klorür iyonu geri kazanım sonuçları çizelge 5.1' de gösterilmiştir. Çizelge 5.1'de PCR ile ANOVA testi uygulandığında 2'li, 7'li, 12'li elektrotlardan elde edilen klorür değerlerinden 2'li 7'li elektrotlar arasında fark olmadığı 2'li ve 12'li ile 7'li ve 12'li elektrotlar arasında fark olduğu gözlenmiştir. Buradan 2'li ve 7'li elektrot sistemlerinin oldukça iyi çalıştığı; buna karşılık 12 elektrotlu sistemden elde edilen sonuçların diğerleri kadar uygun olmadığı tespit edilmiştir. PCR yöntemiyle ortalama klorür geri kazanımı %  $(94,5 \pm 6,0)$  olduğu bulunmuştur.

Aynı çizelgeden PLS1 yöntemiyle elde edilen sonuçlara ANOVA testi uygulandığında, PCR ile elde edilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği; 2'li 7'li elektrotlar arasında fark olmadığı 2'li ve 12'li ile 7'li ve 12'li elektrotlar arasında fark olduğu gözlenmiştir. PLS1 yöntemiyle ortalama klorür geri kazanımı %  $(97,1 \pm 4,9)$  olduğu bulunmuştur.

PCR ve PLS1 yöntemleriyle elde edilen geri kazanma verimleri arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı fark olup olmadığına bakılmış ve  $t_d = 0,57$  bulunmuştur (Çizelge 5.1). Bu değer  $t_k = 2,78$ 'den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Farklı derişimlerde hazırlanan klorür sentetik numunelerin geri kazanma verimlerinde, sistematik hata olup olmadığı % 95 ve % 99 güven seviyesi için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). % 95 güven seviyesi için, PCR yöntemiyle elde edilen geri kazanma verimlerinden, 2 elektrotlu sistemlerde sistematik hata olmadığı ( $2,0 < 3,18$ ); 7 elektrotlu sistemlerde ( $1,21 < 2,78$ ) sistematik hata olmadığı, ancak 12 elektrotlu sistemlerde ( $4,95 > 2,78$ ) sistematik hata olduğu gözlenmiştir. Aynı değerlendirmeler % 99 güven seviyesi için de yapılmış ve sistematik hata olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1 Klorür ilave edilen sentetik numunelerde 2’li, 7’li ve 12’li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması

Sentetik örnek ve standart klorür ilavesi, (ppm)	Bulunan sentetik örnekte klorür geri kazanımı, %						$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$	$\frac{\bar{X}_{PCR} - \bar{X}_{PLS1}}{s_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} \times N_{PLS1}}}}$
	PCR			PLS1				
	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$		
Sentetik 1 (71)	-	108,8 ± 8,7*	89,2 ± 13,6*	-	-	-	SD= 2 % 95 $t_k= 4,30$ % 99 $t_k= 9,92$	SD= 4  % 95 $t_k= 2,78$ % 99 $t_k= 4,60$  0,57 < 2,78
Sentetik 2 (106,5)	116,2 ± 3,7*	97,2 ± 3,0*	78,4 ± 8,8*	-	104,3 ± 1,7*	86,0 ± 4,9*		
Sentetik 3 (177,5)	102,9 ± 4,3*	94,4 ± 1,9*	76,9 ± 3,3*	105,1 ± 4,3*	98,7 ± 3,*7	88,7 ± 2,3*		
Sentetik 4 (248,5)	99,2 ± 3,7*	93,3 ± 3,6*	82,4 ± 3,4*	103,7 ± 3,1*	98,3 ± 4,2*	86,9 ± 8,5*		
Sentetik 5 (319,5)	96,7 ± 3,5*	93,2 ± 3,8*	84,8 ± 6,2*	102,6 ± 2,8*	97,0 ± 5,3*	89,6 ± 8,8*		
Ortalama	103,8 ± 3,8	97,4 ± 4,8	82,3 ± 8,0	103,8 ± 3,5	99,6 ± 3,9	87,8 ± 6,7	SD= 4 % 95 $t_k= 2,78$ % 99 $t_k= 4,60$	
$t_d$	2,0	1,21	4,95	1,88	0,21	3,64		

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (5 numune)	12 elektrot (5 numune)	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (4 numune)	12 elektrot (4 numune)
Ortalama	103,8 ± 3,8	97,4 ± 4,8	82,3 ± 8,0	103,8 ± 3,5	99,6 ± 3,9	87,8 ± 6,7
Genel ortalama	94,5 ± 6,0			97,1 ± 4,9		
	SSF	1132,2	LSD= 8,3 Elektrotlar arası farklar $X_2-X_7= 6,4$ $X_2-X_{12}= 21,5$ $X_7-X_{12}= 15,1$	SSF	695,1	LSD= 7,0 Elektrotlar arası farklar $X_2-X_7= 4,2$ $X_2-X_{12}= 16,0$ $X_7-X_{12}= 11,8$
	SSE	391,5		SSE	217	
	MSF	566,1		MSF	275,2	
	MSE	35,6		MSE	24,1	
	$F_d$	15,9		$F_d$	11,4	
	$F_{k(2,11)}$	4,0		$F_{k(2,9)}$	4,26	

Aynı değerlendirme PLS1 ile yapıldığında, PCR yöntemiyle aynı sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum sentetik numunelerde klorür tayininde elde edilen potansiyellerin her iki yöntemle de değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Klorür ilave edilen sentetik numunelerde, aynı elektrot sistemleri ile elde edilen geri kazanma verimlerinin birbirleriyle karşılaştırılmaları ile ilgili çizelge 5.2’de oluşturulmuştur. Buradaki sonuçlar incelendiğinde PCR ve PLS1 yöntemlerindeki elektrot sistemleri birbirleriyle karşılaştırıldıklarında, % 95 ve % 99 güven seviyeleri için aralarında anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Çizelge 5.2 Sentetik numune; klorür ilavesinde PCR ve PLS1 yöntemlerinde 2’li, 7’li, 12’li elektrot sistemlerinin birbirleriyle karşılaştırılması

$\frac{\bar{X}_{\text{PCR}} - \bar{X}_{\text{PLS1}}}{s_b \sqrt{\frac{N_{\text{PCR}} + N_{\text{PLS1}}}{N_{\text{PCR}} \times N_{\text{PLS1}}}}} < t_k$	Elektrot sistemi (numune sayısı)	$t_d$	$t_k$ , % 95	$t_k$ , % 99
	2’li (4 + 4)	0,92	SD: 6	
			2,45	3,71
	7’li (5 + 4)	0,74	SD: 7	
2,36			3,50	
12’li (5 + 4)	1,09	SD: 7		
		2,36	3,50	

### Sentetik örnekte nitrat iyonu tayini

Hazırlanan sentetik numunelerin nitrat iyonu geri kazanım sonuçları çizelge 5.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.3’te PCR ile elde edilen veriler için ANOVA testi uygulandığında 2’li, 7’li 12’li elektrotlardan elde edilen nitrat iyonu değerlerinden, 2’li ve 7’li elektrotlar arasında fark olmadığı 2’li ve 12’li ile 7’li ve 12’li elektrotlar arasında fark olduğu gözlenmiştir. Buradan 2’li ve 7’li elektrot sistemlerinin oldukça iyi çalıştığı; buna karşılık, 12 elektrotlu sistemden elde edilen sonuçların diğerleri kadar uygun olmadığı tespit edilmiştir. PCR yöntemiyle ortalama geri kazanım % (98,1 ± 4,4) olarak bulunmuştur.

Aynı çizelgede PLS1 yönteminde de ANOVA testi ile benzer sonuçlar tespit edilmiştir. 2'li ve 7'li elektrotlar arasında fark olmadığı 2'li ve 12'li ile 7'li ve 12'li elektrotlar arasında fark olduğu gözlenmiştir. PLS1 yöntemiyle ortalama nitrat iyonu geri kazanımı %  $(98,7 \pm 3,0)$  olduğu bulunmuştur.

Bu yöntemlerde 12'li elektrotlu sistemlerden elde edilen sonuçların diğerleri kadar uygun olmadığı tespit edilmiştir. PCR ve PLS1 yöntemleriyle elde edilen geri kazanma verimleri arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı fark olup olmadığına bakılmış ve  $t_d = 0,19$  bulunmuştur (Çizelge 5.3). Bu değer  $t_k = 2,78$ 'den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Farklı derişimlerde hazırlanan nitrat iyonu sentetik numunelerinin geri kazanma verimlerinde, sistematik hata olup olmadığı % 95 ve % 99 güven seviyeleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 5.3). % 95 güven seviyesi için PCR yöntemiyle elde edilen geri kazanma verimlerinden, 2 elektrotlu sistemde, sistematik hata olmadığı ( $0,96 < 2,78$ ); 7 elektrotlu sistemde sistematik hata olmadığı ( $0,75 < 2,78$ ), ancak 12 elektrotlu sistemde hata olduğu ( $2,89 > 2,78$ ) gözlenmiştir.

Aynı değerlendirmeler PLS1 yöntemiyle elde edilen geri kazanma verimlerinden 2 elektrotlu sistemde, % 95 güven seviyesinde sistematik hata olduğu ( $4,33 > 2,78$ ); 7 elektrotlu sistemde ( $1,38 < 2,78$ ) sistematik hata olmadığı; 12 elektrotlu sistemde ( $4,63 > 2,78$ ) sistematik hata olduğu gözlenmektedir. Aynı değerlendirmeler % 99 güven seviyesi için uygulandığında 2 elektrotlu ve 7 elektrotlu sistemlerde sistematik hata olmadığı; 12 elektrotlu sistemde sistematik hata olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.3 Nitrat ilave edilen sentetik numunelerde 2'li, 7'li ve 12'li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması

Sentetik örnek ve standart nitrat ilavesi, (ppm)	Bulunan sentetik örnekte nitrat geri kazanımı, %						$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$	$\frac{\bar{X}_{PCR} - \bar{X}_{PLS1}}{s_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} * N_{PLS1}}}}$
	PCR			PLS1				
	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$		
Sentetik 1 (124,0)	99,9 ± 4,6*	97,7 ± 5,1*	88,9 ± 9,3*	101,4 ± 0,5*	98,7 ± 3,9*	89,7 ± 6,4*	SD= 4  % 95 $t_k = 2,78$  % 99 $t_k = 4,60$	SD= 4  % 95 $t_k = 2,78$  % 99 $t_k = 4,60$  0,19 < 2,78
Sentetik 2 (186,0)	100,7 ± 3,2*	99,5 ± 4,2*	90,3 ± 7,3*	102,6 ± 1,0*	100,2 ± 3,1*	90,6 ± 5,0*		
Sentetik 3 (310,0)	102,1 ± 2,3*	102,3 ± 2,9*	92,9 ± 5,2*	104,2 ± 2,5*	102,8 ± 2,5*	92,1 ± 3,6*		
Sentetik 4 (434,0)	101,5 ± 1,0*	102,7 ± 1,5*	93,2 ± 4,3*	103,8 ± 1,3*	103,0 ± 1,2*	91,9 ± 2,5*		
Sentetik 5 (558,0)	101,0 ± 1,7*	103,2 ± 1,1*	94,4 ± 3,0*	103,4 ± 1,8*	103,3 ± 1,2*	92,4 ± 1,1*		
Ortalama	101,2 ± 2,8	101,1 ± 3,3	92 ± 6,2	103,1 ± 1,6	101,6 ± 2,6	91,3 ± 4,2		
$t_d$	0,96	0,75	2,89	4,33	1,38	4,63		

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (5 numune)	12 elektrot (5 numune)	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (4 numune)	12 elektrot (4 numune)
Ortalama	101,2 ± 2,8	101,1 ± 3,3	92 ± 6,2	103,1 ± 1,6	101,6 ± 2,6	91,3 ± 4,2
Genel ortalama	98,1 ± 4,4			98,7 ± 3,0		
	SSF	279,1	LSD= 6,0 Elektrotlar arası farklar $X_2 - X_7 = 0,1$ $X_2 - X_{12} = 9,2$ $X_7 - X_{12} = 9,1$	SSF	412,6	LSD= 4,1 Elektrotlar arası farklar $X_2 - X_7 = 1,5$ $X_2 - X_{12} = 11,8$ $X_7 - X_{12} = 10,3$
	SSE	228,7		SSE	107,8	
	MSF	139,6		MSF	206,3	
	MSE	19		MSE	9	
	$F_d$	7,3		$F_d$	22,9	
	$F_{k(2,12)}$	3,89		$F_{k(2,12)}$	3,89	

Her iki yöntemde, aynı elektrot sistemlerinin geri kazanma verimlerine t testi uygulanmıştır (Çizelge 5.4). Nitrat ilave edilen sentetik numunelerde, aynı elektrot sistemleri ile elde edilen geri kazanma verimlerinin karşılaştırılmaları ile ilgili çizelge 5.4’de oluşturulmuştur. Buradaki sonuçlar incelendiğinde PCR ve PLS1 yöntemleri arasında aynı elektrot sistemlerinde % 95 ve % 99 güven seviyeleri için aralarında anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Çizelge 5.4 Sentetik numune; nitrat ilavesinde, PCR ve PLS1 yöntemlerinde, 2’li, 7’li, 12’li elektrot sistemlerinin karşılaştırılması

	Elektrot sistemi (numune sayısı)	$t_d$	$t_k$ , % 95	$t_k$ , % 99
			SD: 8	
$\frac{\bar{X}_{PCR} - \bar{X}_{PLS1}}{S_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} \times N_{PLS1}}}} < t_k$	2’li (5 + 5)	1,31	2,31	3,36
	7’li (5 + 5)	0,26		
	12’li (5 + 5)	0,20		

### Çeker ocak örneğinde klorür iyonu tayini

Klorür ilave edilen çeker ocak numunelerinde, klorür iyonu geri kazanma verimleri çizelge 5.5’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.5’te PCR yöntemiyle elde edilen veriler için ANOVA testi uygulandığında 2’li, 7’li ve 12’li elektrotlardan elde edilen klorür değerlerinden 2’li, 7’li, 12’li elektrotlar arasında fark olmadığı gözlenmiştir. PCR yöntemiyle ortalama klorür geri kazanım % (90,1 ± 4,1) olduğu bulunmuştur. Aynı çizelgeden PLS1 yöntemiyle elde edilen sonuçlara ANOVA testi uygulandığında PCR ile elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermiştir. 2’li, 7’li ve 12’li elektrotlardan elde edilen klorür değerlerinden 2’li, 7’li, 12’li elektrotlar arasında fark olmadığı gözlenmiştir. PLS1 yöntemiyle ortalama klorür geri kazanımı % (91,9 ± 3,4) olduğu bulunmuştur.

PCR ve PLS1 yöntemleriyle elde edilen geri kazanma verimleri arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı fark olup olmadığına bakılmış ve  $t_d = 0,58$  bulunmuştur (Çizelge 5.5). Bu değer  $t_k = 3,18$ 'den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Farklı derişimlerde hazırlanan klorür geri kazanma verimlerinde sistematik hata olup olmadığı % 95 ve % 99 güven seviyeleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 5.5). % 95 güven seviyesi için PCR yöntemiyle elde edilen geri kazanma verimlerinden  $t_d$  değerlerinin  $t_k$  değerlerinin tamamının büyük olduğu için anlamlı bir fark olduğu söylenebilir. Ancak aynı çizelge % 99 güven seviyesi için incelendiğinde PCR yönteminde 7 elektrotlu sistemde ve PLS1 yönteminde 2 ve 7 elektrotlu sistemlerde sistematik hata olmadığı söylenebilir.



Çizelge 5.5 Klorür ilave edilen çeker ocak numunelerinde 2’li, 7’li ve 12’li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması

Çeker ocak numunesi ve standart klorür ilavesi (ppm)	Bulunan çeker ocak örneğinde klorür geri kazanımı, %						$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$	$\frac{\bar{X}_{PCR} - \bar{X}_{PLS1}}{S_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} * N_{PLS1}}}}$
	PCR			PLS1				
	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$		
Çeker ocak numunesi + 35,5 ppm klorür	93,8 ± 4,0*	93,5 ± 8,7*	94,3 ± 4,1*	95,4 ± 4,5*	94,5 ± 5,2*	94,0 ± 3,0*	SD= 3 % 95 $t_k = 3,18$ % 99 $t_k = 5,84$	SD= 3 % 95 $t_k = 3,18$ % 99 $t_k = 5,84$ 0,58 < 3,18
Çeker ocak numunesi + 106,5 ppm klorür	88,9 ± 3,8*	88,3 ± 6,3*	86,6 ± 3,8*	92,8 ± 4,8*	89,5 ± 3,8*	87,7 ± 3,3*		
Çeker ocak numunesi + 177,5 ppm klorür	88,1 ± 2,5*	89,1 ± 3,1*	89,5 ± 1,2*	93,3 ± 3,4*	90,1 ± 3,0*	90,0 ± 1,4*		
Çeker ocak numunesi + 248,5 ppm klorür	87,7 ± 1,6*	89,5 ± 1,5*	92,0 ± 1,9*	93,8 ± 2,7*	90,1 ± 2,9*	91,5 ± 1,8*		
<b>Ortalama</b>	89,6 ± 3,1	90,1 ± 5,6	90,6 ± 3,0	93,8 ± 3,8	91,1 ± 3,8	90,8 ± 2,5		
<b><math>t_d</math></b>	6,71	3,54	6,27	3,26	4,68	7,36		

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (5 numune)	12 elektrot (5 numune)	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (4 numune)	12 elektrot (4 numune)
<b>Ortalama</b>	89,6 ± 3,1	90,1 ± 5,6	90,6 ± 3,0	93,8 ± 3,8	91,1 ± 3,8	90,8 ± 2,5
<b>Genel ortalama</b>	90,1 ± 4,1			91,9 ± 3,4		
	<b>SSF</b>	2	<b>LSD= 5,8</b> Elektrotlar arası farklar $X_2 - X_7 = 0,5$ $X_2 - X_{12} = 1$ $X_7 - X_{12} = 0,5$	<b>SSF</b>	21,8	<b>LSD= 4,9</b> Elektrotlar arası farklar $X_2 - X_7 = 2,7$ $X_2 - X_{12} = 3,0$ $X_7 - X_{12} = 0,3$
	<b>SSE</b>	149,9		<b>SSE</b>	105,4	
	<b>MSF</b>	1		<b>MSF</b>	10,9	
	<b>MSE</b>	16,7		<b>MSE</b>	11,7	
	<b>F<sub>d</sub></b>	0,05		<b>F<sub>d</sub></b>	0,91	
	<b>F<sub>k(2,9)</sub></b>	4,26		<b>F<sub>k(2,9)</sub></b>	4,26	

Klorür ilave edilen çeker ocak numunelerinde, aynı elektrot sistemi kullanılarak elde edilen verimler birbirleriyle karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.6). Buradaki sonuçlar incelendiğinde PCR ve PLS1 yöntemlerinin aynı elektrot sistemlerinde % 95 ve % 99 güven seviyeleri için anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Çizelge 5.6 Çeker ocak; klorür ilavesinde PCR ve PLS1 yöntemlerinde, 2’li, 7’li, 12’li elektrot sistemlerinin birbirleriyle karşılaştırılması

	Elektrot sistemi (numune sayısı)	$t_d$	$t_k$ , % 95	$t_k$ , % 99
			SD:6	
$\frac{\bar{X}_{PCR} - \bar{X}_{PLS1}}{S_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} * N_{PLS1}}}} < t_k$	2’li (4 + 4)	1,66	2,45	3,71
	7’li (4 + 4)	0,29		
	12’li (4 + 4)	0,10		

#### Çeker ocak örneğinde nitrat iyonu tayini

Hazırlanan klorür ilave edilen çeker ocak numunelerinde geri kazanma verimleri çizelge 5.7’de gösterilmiştir. Çizelge 5.7’de PCR ve PLS1 yöntemiyle elde edilen veriler için ANOVA testi uygulanmıştır. PCR için 2’li, 7’li ve 12’li elektrotlardan elde edilen nitrat değerlerinde, 2’li ve 7’li elektrotlar arasında fark olmadığı, 2’li ve 12’li ile 7’li ve 12’li elektrotlar arasında fark olduğu gözlenmiştir. Buradan 2’li ve 7’li elektrot sistemlerinin oldukça iyi çalıştığı; buna karşılık, 12 elektrotlu sistemden elde edilen sonuçların diğerleri kadar uygun olmadığı tespit edilmiştir. PCR yöntemi ile ortalama nitrat iyonu geri kazanımı % (100,4 ± 1,9) olduğu bulunmuştur.

Aynı çizelgeden PLS1 yöntemiyle elde edilen sonuçlara ANOVA testi uygulandığında PCR ile elde edilen sonuçlara benzerlik göstermiş; 2’li ve 7’li elektrotlar arasında fark olmadığı, 2’li ve 12’li ile 7’li ve 12’li elektrotlar arasında fark olduğu görülmüştür. PLS1 yöntemiyle ortalama nitrat geri kazanımı % (101,0 ± 2,0) olduğu bulunmuştur. Bu yöntemle de 12’li elektrotlu sistemlerden elde edilen sonuçların diğer elektrotlar kadar uygun olmadığı tespit edilmiştir.

PCR ve PLS1 yöntemiyle elde edilen geri kazanma verimleri arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark olup olmadığı incelenmiş ve  $t_d = 0,38$  bulunmuştur (Çizelge 5.7). Bu değer  $t_k = 3,18$ 'den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Farklı derişimlerde hazırlanan çeker ocak nitrat numunelerinin geri kazanma verimlerinde sistematik hata olup olmadığı % 95 ve % 99 güven seviyesi için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 5.7). % 95 güven seviyesi için PCR yöntemiyle elde edilen geri kazanma verimlerinde, 2 elektrotlu sistemde sistematik hata olmadığı ( $1,09 < 3,18$ ); 7 elektrotlu sistemde sistematik hata olmadığı ( $3,06 < 3,18$ ); 12'li elektrot sisteminde sistematik hata olmadığı ( $3,00 < 3,18$ ) gözlenmiştir. Aynı değerlendirmeler % 99 güven seviyesi için de uygulanmış; sistematik hatanın olmadığı gözlenmiştir.

Aynı değerlendirme PLS1 ile yapıldığında 12 elektrotlu sistemde % 95 güven seviyesinde sistematik hata oluşurken ( $3,57 > 3,18$ ), % 99 güven seviyesinde sistematik hatanın olmadığı görülmüştür ( $3,57 < 5,84$ ). Bu sonuç çeker ocak numunelerindeki nitrat miktarları geliştirilen yöntemle her bir elektrot için sistematik hata olmaksızın tayin edilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.7 Nitrat ilave edilen çeker ocak numunelerinde 2’li, 7’li ve 12’li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması

Çeker ocak numunesi ve standart nitrat ilavesi (ppm)	Bulunan çeker ocak örneğinde nitrat geri kazanımı, %						$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$	$\frac{\bar{X}_{PCR} - \bar{X}_{PLS1}}{S_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} * N_{PLS1}}}}$
	PCR			PLS1				
	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$		
Çeker ocak numunesi	100,8 ± 2,2*	101,2 ± 2,2*	98,6 ± 2,6*	101,4 ± 2,7*	101,4 ± 2,3*	99,0 ± 2,0*	<b>SD=3</b>  <b>% 95</b> <b>t<sub>k</sub>= 3,18</b>  <b>% 99</b> <b>t<sub>k</sub>= 5,84</b>	<b>SD=3</b>  <b>% 95 t<sub>k</sub>= 3,18</b>  <b>% 99 t<sub>k</sub>= 5,84</b>  <b>0,38 &lt; 3,18</b>
Çeker ocak numunesi + 62 ppm nitrat	101,4 ± 1,9*	102,6 ± 1,6*	97,5 ± 1,9*	102,5 ± 2,3*	103,0 ± 1,8*	98,0 ± 1,1*		
Çeker ocak numunesi + 186 ppm nitrat	101,4 ± 2,2*	103,3 ± 1,5*	97,0 ± 1,2*	102,8 ± 2,5*	103,6 ± 1,9*	97,0 ± 1,0*		
Çeker ocak numunesi + 310 ppm nitrat	101,1 ± 2,3*	103,3 ± 1,5*	96,0 ± 1,1*	102,7 ± 2,4*	103,8 ± 1,9*	95,9 ± 1,1*		
<b>Ortalama</b>	101,2 ± 2,2	102,6 ± 1,7	97,3 ± 1,8	102,4 ± 2,5	103,0 ± 2,0	97,5 ± 1,4		
<b>t<sub>d</sub></b>	1,09	3,06	3,00	1,92	3,00	3,57		

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (5 numune)	12 elektrot (5 numune)	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (4 numune)	12 elektrot (4 numune)
<b>Ortalama</b>	101,2 ± 2,2	102,6 ± 1,7	97,3 ± 1,8	102,4 ± 2,5	103 ± 2,0	97,5 ± 1,4
<b>Genel ortalama</b>	100,4 ± 1,9			101,0 ± 2,0		
	<b>SSF</b>	60,4	<b>LSD= 2,7</b> Elektrotlar arası farklar <b>X<sub>2</sub>-X<sub>7</sub>= 1,4</b> <b>X<sub>2</sub>-X<sub>12</sub>= 3,9</b> <b>X<sub>7</sub>-X<sub>12</sub>= 5,3</b>	<b>SSF</b>	72,8	<b>LSD= 2,9</b> Elektrotlar arası farklar <b>X<sub>2</sub>-X<sub>7</sub>= 0,6</b> <b>X<sub>2</sub>-X<sub>12</sub>= 4,9</b> <b>X<sub>7</sub>-X<sub>12</sub>= 5,5</b>
	<b>SSE</b>	32,9		<b>SSE</b>	36,6	
	<b>MSF</b>	30,2		<b>MSF</b>	36,4	
	<b>MSE</b>	3,7		<b>MSE</b>	4,1	
	<b>F<sub>d</sub></b>	8,15		<b>F<sub>d</sub></b>	8,88	
	<b>F<sub>k(2,9)</sub></b>	4,26		<b>F<sub>k(2,9)</sub></b>	4,26	

Her iki yöntemde aynı elektrotlar arasında t testi uygulanmıştır (Çizelge 5.8). Çeker ocak numunelerinden elde edilen geri kazanma verimlerin aynı elektrot sistemlerinin birbirleriyle karşılaştırılmaları çizelge 5.8’de verilmiştir. Buradaki sonuçlar incelendiğinde PCR ve PLS1 yöntemleri ayrı elektrot sistemlerinde % 95 ve % 99 güven seviyeleri için anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Çizelge 5.8 Çeker ocak; nitrat ilavesinde, PCR ve PLS1 yöntemlerinde, 2’li, 7’li, 12’li elektrot sistemlerinin birbirleriyle karşılaştırılması

	Elektrot sistemi (numune sayısı)	$t_d$	$t_k$ , % 95	$t_k$ , % 99
			SD:6	
$\frac{\bar{X}_{PCR} - \bar{X}_{PLS1}}{S_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} * N_{PLS1}}}} < t_k$	2’li (4 + 4)	0,71	2,45	3,71
	7’li (4 + 4)	0,30		
	12’li (4 + 4)	0,18		

### İçmece kaynak suyu örneğinde klorür iyonu tayini

Hazırlanan içmece kaynak suyu örneğinde klorür iyonu geri kazanım sonuçları çizelge 5.9’da gösterilmiştir. Çizelge 5.9’da PCR ve PLS1 yöntemiyle elde edilen veriler için ANOVA testi uygulanmıştır. PCR için 2’li, 7’li ve 12’li elektrotlardan elde edilen klorür iyonu değerlerinde, 2’li, 7’li ve 12’li elektrotlar arasında fark olmadığı gözlenmiştir. PCR yöntemi ile ortalama klorür iyonu geri kazanımı % (99,8 ± 6,0) olduğu bulunmuştur.

Aynı çizelgeden PLS1 yöntemiyle elde edilen sonuçlara ANOVA testi uygulandığında PCR ile elde edilen sonuçlara benzerlik göstermiş; 2’li, 7’li ve 12’li elektrotlar arasında fark olmadığı gözlenmiştir. PLS1 yöntemiyle ortalama klorür geri kazanımı % (100,2 ± 6,1) olduğu bulunmuştur.

PCR ve PLS1 yöntemiyle elde edilen geri kazanma verimleri arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark olup olmadığı incelenmiş ve  $t_d = 0,08$  bulunmuştur (Çizelge

5.9). Bu değer  $t_k = 3,18$ 'den küçük olduğu için aralarında anlamlı bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Farklı derişimlerde hazırlanan içmece kaynak suyu numunesi geri kazanma verimlerinde sistematik hata olup olmadığı % 95 ve % 99 güven seviyesi için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 5.9). % 95 güven seviyesi için PCR yöntemiyle elde edilen geri kazanma verimlerinde, 2 elektrotlu sistemde sistematik hata olmadığı ( $0,14 < 3,18$ ); 7 elektrotlu sistemde sistematik hata olmadığı ( $0,46 < 3,18$ ); 12'li elektrot sisteminde sistematik hata olmadığı ( $1,89 < 3,18$ ) gözlenmiştir. Aynı değerlendirmeler % 99 güven seviyesi için de uygulanmış; sistematik hatanın olmadığı gözlenmiştir.

Aynı değerlendirme PLS1 ile yapıldığında 12 elektrotlu sistemde % 95 güven seviyesinde sistematik hata oluşurken ( $3,43 > 3,18$ ), % 99 güven seviyesinde sistematik hatanın olmadığı görülmüştür ( $3,43 < 5,84$ ). Bu sonuçlar içmece kaynak suyu numunelerinde klorür tayininin uygulanan her bir yöntemle ve bütün elektrot sistemleriyle tayin edilebileceğini göstermektedir (Çizelge 5.9).

Çizelge 5.9 Klorür ilave edilen kaynak suyu numunelerinde 2'li, 7'li ve 12'li elektrot ile elde edilen sinyallerin PCR ve PLS1 yöntemleriyle geri kazanma verimleri ve bunların ANOVA testi ile karşılaştırılması

Kaynak suyu numunesi ve standart klorür ilavesi (ppm)	Bulunan kaynak suyu örneğinde klorür geri kazanımı, %						$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$	$s_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} * N_{PLS1}}}$
	PCR			PLS1				
	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$	2 elektrot $\bar{X}_2 \pm s$	7 elektrot $\bar{X}_7 \pm s$	12 elektrot $\bar{X}_{12} \pm s$		
Kaynak suyu numunesi + 35,5 ppm klorür	101,0 ± 9,8	101,6 ± 10,1	100,0 ± 2,6	101,5 ± 10,0	101,5 ± 10,1	95,9 ± 1,5	SD= 3 % 95 $t_k = 3,18$ % 99 $t_k = 5,84$	SD= 3 % 95 $t_k = 3,18$ % 99 $t_k = 5,84$ 0,08 < 3,18
Kaynak suyu numunesi + 106,5 ppm klorür	100,1 ± 7,2	101,8 ± 7,5	98,9 ± 1,7	101,6 ± 7,4	101,7 ± 7,5	98,5 ± 1,1		
Kaynak suyu numunesi + 177,5 ppm klorür	99,0 ± 5,8	101,7 ± 6,1	97,4 ± 1,8	101,4 ± 6,0	101,6 ± 6,1	96,8 ± 1,4		
Kaynak suyu numunesi + 248,5 ppm klorür	98,0 ± 4,5	101,6 ± 4,9	96,3 ± 1,5	101,2 ± 4,7	101,5 ± 4,8	95,5 ± 1,3		
Ortalama	99,5 ± 7,1	101,7 ± 7,4	98,2 ± 1,9	101,4 ± 7,3	101,6 ± 7,4	97,6 ± 1,4		
$t_d$	0,14	0,46	1,89	0,38	0,43	3,43		

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

Anova Değerlendirmesi						
	PCR			PLS1		
	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (5 numune)	12 elektrot (5 numune)	2 elektrot (4 numune)	7 elektrot (4 numune)	12 elektrot (4 numune)
Ortalama	99,5 ± 7,1	101,7 ± 7,4	98,2 ± 1,9	101,4 ± 7,3	101,6 ± 7,4	97,6 ± 1,4
Genel ortalama	99,8 ± 6,0			100,2 ± 6,1		
	SSF	25	LSD= 8,6 Elektrotlar arası farklar $X_2 - X_7 = 2,2$ $X_2 - X_{12} = 1,3$ $X_7 - X_{12} = 3,5$	SSF	40,64	LSD= 8,7 Elektrotlar arası farklar $X_2 - X_7 = 0,2$ $X_2 - X_{12} = 3,8$ $X_7 - X_{12} = 4,0$
	SSE	326,3		SSE	330,03	
	MSF	12,5		MSF	20,3	
	MSE	36,2		MSE	36,7	
	$F_d$	0,34		$F_d$	0,55	
	$F_{k(2,9)}$	4,26		$F_{k(2,9)}$	4,26	

Her iki yöntemde aynı elektrotlar arasında t testi uygulanmıştır. Kaynak suyu örneğinden elde edilen geri kazanma verimleri aynı elektrot sistemlerinde birbirleriyle karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.10). Buradaki sonuçlar incelendiğinde PCR ve PLS1 yöntemleri aynı elektrot sistemlerinde % 95 ve % 99 güven seviyeleri için anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Çizelge 5.10 İçmece kaynak suyu:klorür ilavesinde PCR ve PLS1 yöntemlerinde 2’li, 7’li, 12’li elektrot sistemlerinin karşılaştırılması

	Elektrot sistemi (numune sayısı)	$t_d$	$t_k$ , % 95	$t_k$ , % 99
			SD:6	
$\frac{\bar{X}_{PCR} - \bar{X}_{PLS1}}{S_b \sqrt{\frac{N_{PCR} + N_{PLS1}}{N_{PCR} * N_{PLS1}}}} < t_k$	2’li (4 + 4)	0,37	2,45	3,71
	7’li (4 + 4)	0,02		
	12’li (4 + 4)	0,50		

İçmece kaynak suyu numunelerinde nitrat iyonu tayini gerçekleştirilememiştir. Nitrat iyonu miktarı uygulama yönteminde alt tayin sınırları dışında olduğu için nitrat tayini yapılamamıştır.

Bu analiz sonuçları dikkate alınarak, içmece kaynak suyu numunesinde bulunan klorür iyonu, çeker ocakta hazırladığımız hava numunesinde bulunan klorür iyonu ve nitrat iyonu derişimi PLS1 metodu 7 elektrotlu sistem dikkate alınarak hesaplandı.

Çizelge 5.11 Gerçek numunelerde PLS1yöntemi ile 7 elektrotlu sistem kullanarak, bulunan klorür ve nitrat miktarları

Numune	Sıvı örnek	Derişim (M)	Sudaki Derişim (ppm)
Çeker ocak, klorür	5 mL	0,0038	136,46
Çeker ocak, nitrat	5 mL	0,0040	248,91
Kaynak suyu, klorür	45 mL	0,058	2063,08



Bölüm 3.3. 13'te anlatıldığı gibi çeker ocak hava numuneleri sulu ortama alınmıştır. Bu hesaplamalara göre ortamdaki 0,63 m<sup>3</sup> hava çekilmiş ve yapılan hesaplamalara göre 1 m<sup>3</sup> havada 41,87 mg klorür iyonu ve 77,46 mg nitrat iyonu bulunmuştur.

### Tek elektrotlu sistem kullanarak klorür ve nitrat iyonu tayinleri

Tez çalışmasında çoklu elektrot sistemi ile daha güvenilir sonuçlar elde edildiğini göstermek amacıyla tekli klorür ve tekli nitrat elektrotları kullanılmıştır. Çoklu elektrot sistemlerinde kullanılan numuneler, aynı tampon çözeltilerde aynı pH'larda analizlenmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Sentetik klorür numuneleriyle yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara t testi uygulandığında, % 95 ve % 99 güven seviyesi için gerçek değerlerinden anlamlı derecede farklı olduğu gözlenmiştir (Çizelge 5.12). Buradan, tekli elektrot sistemi ile yapılan ölçümlerde, anyonların girişim etkilerinin oldukça fazla olduğu ve klorür analizinin bozulduğu sonucuna varılmıştır.

Çeker ocak numunelerinde ve içmece kaynak suyunda tekli elektrotla yapılan tayinlerde klorür iyonu % 95 ve % 99 güven seviyelerinde sistematik hata olmaksızın tayin edilebilmiştir (Çizelge 5.13 ve 5.14).

Çizelge 5.12 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, sentetik numunede klorür iyonu % geri kazanımı

Bilinen sentetik örnekte klorür iyonu miktarı, ppm	Bulunan klorür iyonu % geri kazanımı	$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$
Sentetik 1 (106,5)	135,2 ± 5,4*	t <sub>d</sub> = 11,84
Sentetik 2 (177,5)	127,7 ± 5,4*	SD= 3 % 95 t <sub>k</sub> = 3,18 % 99 t <sub>k</sub> = 5,84
Sentetik 3 (248,5)	127,3 ± 5,0*	
Sentetik 4 (319,5)	128,2 ± 4,1*	
<b>Ortalama</b>	129,6 ± 5,0	

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

Çizelge 5.13 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, çeker ocak numunesinde klorür iyonu % geri kazanımı

Çeker ocak numunesi + bilinen standart klorür iyonu ilavesi, ppm	Bulunan klorür iyonu % geri kazanımı	$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$
Çeker ocak + 35,5	98,9 ± 5,1*	$t_d = 1,55$ SD= 3 % 95 $t_k = 3,18$ % 99 $t_k = 5,84$
Çeker ocak + 106,5	101,4 ± 6,7*	
Çeker ocak + 177,5	106,0 ± 4,9*	
Çeker ocak + 248,5	110,0 ± 4,2*	
<b>Ortalama</b>	104,1 ± 5,3	

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

Çizelge 5.14 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, içmece kaynak suyu numunesinde klorür iyonu % geri kazanımı

İçmece kaynak suyu numunesi + bilinen standart klorür iyonu ilavesi, ppm	Bulunan klorür iyonu % geri kazanımı	$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$
İçmece kaynak suyu + 35,5	103,4 ± 12,7*	$t_d = 1,73$ SD= 3 % 95 $t_k = 3,18$ % 99 $t_k = 5,84$
İçmece kaynak suyu + 106,5	106,8 ± 9,7*	
İçmece kaynak suyu + 177,5	109,8 ± 8,1*	
İçmece kaynak suyu + 248,5	112,7 ± 6,6*	
<b>Ortalama</b>	108,2 ± 9,5	

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

Sentetik nitrat numuneleriyle yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara da t testi uygulanmıştır. % 95 güven seviyesinde gerçek değerle anlamlı derecede farklı olduğu görülürken % 99 güven seviyesinde bu fark gözlenmemiştir (Çizelge 5.15).

Çeker ocak nitrat numuneleri için % 95 ve % 99 güven seviyesi için bulunan değerlerinin gerçek değerle anlamlı derecede farklı olduğu görülmüştür (Çizelge 5.16).

Çizelge 5.15 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, sentetik numunede nitrat iyonu % geri kazanımı

Bilinen sentetik örnekte nitrat iyonu miktarı, ppm	Bulunan sentetik örnekte nitrat iyonu % geri kazanımı	$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$
Sentetik 1 (124,0)	88,2 ± 2,7	$t_d = 4,27$ SD= 4 % 95 $t_k = 2,78$ % 99 $t_k = 4,60$
Sentetik 2 (186,0)	91,0 ± 1,6	
Sentetik 3 (310,0)	96,9 ± 3,0	
Sentetik 4 (434,0)	100,2 ± 1,6	
Sentetik 5 (558,0)	102,8 ± 2,0	
<b>Ortalama</b>	95,8 ± 2,2	

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

Çizelge 5.16 Tek elektrotlu sistem kullanılarak, çeker ocak numunesinde nitrat iyonu % geri kazanımı

Çeker ocak numunesi + standart nitrat iyonu ilavesi, ppm	Bulunan çeker ocak numunesinde nitrat iyonu % geri kazanımı	$t_d = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$
Çeker ocak + 62	58,2 ± 3,6	$t_d = 25,61$ SD= 3 % 95 $t_k = 3,18$ % 99 $t_k = 5,84$
Çeker ocak + 186	59,8 ± 3,0	
Çeker ocak + 310	61,1 ± 3,0	
Çeker ocak + 434	62,1 ± 2,7	
<b>Ortalama</b>	60,3 ± 3,1	

\*Verilen her bir ortalama, 6 analiz sonucu elde edilmiştir

## 5.1 Sonuç

İyon seçici elektrotlarla anyon tayinlerinin oldukça zor olduğu bilinmektedir. Hemen hemen bütün anyonların tayinlerinde her birinin diğerlerine az veya çok girişim etkileri vardır. Tekli elektrot sistemlerinde özellikle uygun pH değerlerinde bazı anyonların tayinleri örneğin F<sup>-</sup> gibi yüksek doğrulukta yapılabilmektedir. Ancak bu anyonlar çok sınırlı sayıdadır. Bu yüzden anyonların birlikte tayini çok önemlidir. Ancak bu konuda yeterli literatür çalışması mevcut değildir.

Bu tez çalışmasında hemen hemen her numunede bulunması mümkün olan iki anyon klorür ve nitrat iyonları birlikte tayin edilmeye çalışılmıştır. Sentetik numunelere ve doğal numunelere başarı ile uygulanmıştır.

Bu tez, bilime ve dolayısıyla literatüre katkı sağlayacak bir çalışma olmuştur.

## KAYNAKLAR

- Anonim. 2009. Tekstil - Sulu özütte pH tayini. TS EN ISO 3071. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim. 2013. Kimyasal maddelerle çalışmalarda sağlık ve güvenlik önlemleri hakkında yönetmelik. Resmi gazete sayı, 2873.
- Anonymous. 2014. Web Sitesi: <http://www.techopedia.com/definition/24124/multiplexer-mux>, Erişim Tarihi: 01.10.2014.
- Anonymous. 2014. Web Sitesi: <http://en.wikipedia.org/wiki/Multiplexing>, Erişim Tarihi: 01.10.2014.
- Ayanoğlu, M. 2014 Perklorat ve salisilat anyonlarına duyarlı iyon-seçici elektrotlar hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 126, Ankara.
- 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.
- 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.
- Cortina, M., Duran, A., Alegret, S. and del Valle, M. 2006. A sequential injection electronic tongue employing the transient response from potentiometric sensors for anion multidetermination. *Anal Bioanal Chem*, 385, 1186–1194.
- Demir, C., Walczak, B., Bozdoğan, A.E., Dinç, E. and Özdemir, D., 2011. 08–11 Ekim, 1.st international conference on new trends in chemometrics and applications. Antalya. Kemometri kurs programı kitabı.
- Di Natale, C., Davide, F., Brunink, J.A.J., D'Amico, A., Vlasov, Y.G., Legin, A.V. and Rudnitskaya, A.M. 1996. Multicomponent analysis of heavy metal cations and inorganic anions in liquids by a non-selective chalcogenide glass sensor array. *Sensors and Actuators B*, 34, 539–542.

- 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. 2<sup>nd</sup> International conference on new trends in chemometrics and applications. 25-28 Ağustos, Ankara Üniversitesi, Kemometri Kurs Programı Kitabı
- Gallardo, J., Alegret, S. and del Valle, M 2004. A flow-injection electronic tongue based on potentiometric sensors for the determination of nitrate in the presence of chloride. *Sensors and Actuators B*, 101, 72–80.
- Gemperline, P.2006. Practical Guide to Chemometrics. Taylor & Francis, New York.
- Gutierrez, M., Alegret, S., Caceres, R., Casadesus, J., Marfa, O. and del Valle, M. 2007. Application of a potentiometric electronic tongue to fertigation strategy in greenhouse cultivation. *Computers and Electronics in Agriculture*, 57, 12–22.
- Gutierrez, M., Alegret, S., Caceres, R. and Casadesus, J.2009. Nutrient solution monitoring in greenhouse cultivation employing a potentiometric electronic tongue. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 56, 1810–1817.
- Hansenne, M. 1998. Encyclopaedia of occupational health and safety fourth edition. Director-General International Labour Office, Geneva.
- Kılıç, E. (Ed.), Köseoğlu, F.(Ed) ve Yılmaz, H.(Ed). 1997. Enstrümental Analiz İlkeleri. SKOOG, HOLLER, NIEMAN.
- Labrador, R., Soto, J., Martí´nez-Mañez, R. and Gil, L. 2009. An electronic tongue for qualitative and quantitative analyses of anions in natural waters. *J Appl Electrochem*, 39, 2505–2511.
- Legin, A., Smirnova, A., Rudnitskaya, A., Lvova, L., Suglobova, E. and Vlasov, Y. 1999. Chemical sensor array for multicomponent analysis of biological liquids. *Analytica Chimica Acta*, 385, 131-135.
- Miler, J.C., Uyanık, A. (Ed.) 2009. Analitik kimyacılar için istatistik ve kemometri. Pegem akademi,353,Ankara.
- Mikhelson, K.N. 2013. Ion-Selective Electrodes. Springer Heidelberg,162, New York.
- Min Jong Cha, Jae Ho Shin, Bong Kyun Oh, Chang Yong Kim, Geun Sig Cha, Doo Soon Shin and Bokhee Kim,1995, Asymmetric cellulose acetate membrane-based carbonate- and chloride- selective electrodes, *Analytica Chimica Acta*,315, 311–319.

- Morgan E. 1991. *Chemometrics: Experimental Design (Analytical Chemistry by Open Learning)*, Wiley-Blackwell, 294, London.
- Nuñez, L., Cetó, X., Pividori, M.I., Zaroni, M.V.B. and del Valle, M. 2013. Development and application of an electronic tongue for detection and monitoring of nitrate, nitrite and ammonium levels in waters. *Microchemical Journal*, 110, 273–279.
- Rudnitskaya, A., Ehlert, A., Legin, A., Vlasov, Yu. and Büttgenbach, S. 2001. Multisensor system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater. *Talanta*, 55, 425–43.
- Saygılı, R. 2009. Bazı Metal Kayonların Spektrofotometrik Tayinlerinde Çok Bileşenli Kalibrasyon Tekniklerinin Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 77, Ankara.
- Wilson, D., Abbas, M.N., Radwan, A.L.A. and del Valle, M. 2011. Potentiometric electronic tongue to resolve mixtures of sulfide and perchlorate anions. *Sensors*, 11, 3214–3226.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çiğdem Kuş

Doğum Yeri : Tekirdağ

Doğum Tarihi : 05/04/1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### **Eğitim Durumu**

Lise : Namık Kemal Lisesi (YDA) (2000-2004)

Lisans : Pamukkale Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2005-2009)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı  
(Eylül 2012- Aralık 2014 )