

**İÇME SULARINDA KALSİYUM VE MAGNEZYUMUN
SPEKTROFOTOMETRİK METOTLA SİMULTANE TAYİNİ VE YAPAY
SINIR AĞLARI İLE KEMOMETRİK ANALİZİ**

Meltem ŞENER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ISPARTA -2006

**İÇME SULARINDA KALSİYUM VE MAGNEZYUMUN
SPEKTROFOTOMETRİK METOTLA SİMÜLTANE TAYİNİ VE YAPAY
SİNİR AĞLARI İLE KEMOMETRİK ANALİZİ**

Meltem ŞENER

Danışman

Yrd. Doç. Dr. A.Hakan AKTAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ISPARTA -2006

İÇİNDEKİLER	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Magnezyum (Mg)	2
1.1.1. Magnezyum metalinin elde edilmesi	2
1.1.2. Magnezyumun özellikleri ve kullanıldığı yerler	2
1.2. Kalsiyum (Ca)	3
1.2.1. Metalik kalsiyumun elde edilişi	4
1.2.2. Kalsiyum metalinin özellikleri	4
1.3. Toprak Alkali Metaller	5
1.4. Sert Su	6
1.4.1. İyon değiştirme yöntemi	8
1.5. UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi	10
1.5.1. Absorpsiyonun nicel yorumu	11
1.5.2. UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometreleri	12
1.5.3. Işık kaynakları	12
1.5.4. Dedektörler	13
1.5.5. UV ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisinin uygulamaları	15
1.5.6. Kemometrik yöntemler	15
1.5.7. Yapay sinir ağları (Artificial Neural Network) teorisi	17
2. KAYNAK BİLGİSİ	19
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1 Genel Bilgi	23
3.2. Kullanılan Cihazlar	23
3.2.1 UV-görünür spektrofotometre cihazı	23
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.3.1 Kullanılan Çözeltiler	24
3.4 Metot	25
3.5. Numune Analizi	29
3.6. Metodoloji	29
3.7. Metodun Validasyonu	31
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	32
5. KAYNAKLAR	38

ÖZET

İçme Sularında Kalsiyum ve Magnezyumun Spektrofotometrik Metotla Simultane Tayini ve Yapay Sinir Ağları ile Kemometrik Analizi

Bu çalışmada kalsiyum ve magnezyum içeren tuzlardan çeşitli derişimlerde çalışma çözeltileri hazırlanarak Arsenazo (III) ile komplekse alındı. Bu komplekslerin her birinin UV-görünür bölge spektrofotometresinde spektrumları alındı. Alınan spektrumlar Matlab 7.0 kullanılarak yapay sinir ağları (ANN) ile işleme tabi tutuldu. Bu işlemler neticesinde kalsiyum ve magnezyum arasındaki korelasyonlar saptandı. Bu saptamadan sonra Isparta ilindeki çeşitli istasyonlardan alınan su numuneleri spektrofotometrik yöntemle analiz edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Yapay sinir ağları, spektrofotometrik tayin, kalsiyum, magnezyum.

ABSTRACT**Simultaneous Spectrophotometric Determination of Calcium and Magnesium in Natural Waters and Chemometric Study by Artificial Neural Network Calibration.**

In this study , test samples containing various amounts of calcium and magnesium were prepared which were later treated with Arsenazo(III).Each treated sample's spectra was obtained using UV/VIS spectrophotometry.These spectras were then applied to Artificial Neural Network using Matlab 7.0 and correlations between calcium and magnesium were determined.After establishing this process,water samples which were obtained from different stations in Isparta were analysed using this spectrophotometric method.

KEYWORDS: Artificial neural networks,spectrophotometric determination, calcium, magnesium.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında her türlü desteğini esirgemeyen danışman hocam Kimya Bölümü Öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. A.Hakan AKTAŞ'a, laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm Arş Gör. Güzide Pekcan ERTOKUŞ ve Yüksek lisans öğrencisi Sibel AYDOĞDU' ya , çalışmalarda kullandığım kimyasal maddeleri sağlayan Bilimsel Araştırma Projelerine (1173-YL-05), spektrofotometrik ölçümlerim esnasında benden yardımlarını esirgemeyen Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi elemanlarına, çalışmalarım esnasında manevi desteğini asla esirgemeyen sevgili eşim ve çocuklarıma, son olarak beni bugünlere getiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Meltem ŞENER

Isparta - 2006

SİMGELER DİZİNİ

ANN	: Yapay sinir ağıları
UV-Vis	: Ultra viyole görünür bölge spektrometresi
Ca	: Kalsiyum
Mg	: Magnezyum
b_1 ve b_2	: Bias birimleri
Kondüktivite	: İletkenlik
nm	: Dalga boyu
Input layer	: Giriş tabakası
Hidden layer	: Gizli tabaka
Output layer	: Çıkış tabakası
Recovery	: Geri kazanım
SD	: Standart sapma
RSD	: Bağlı standart sapma
ppm	: Milyonda bir kısım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bir kapta bulunan bir çözelti üzerine gönderilen ışın demetinde yansıma, saçılma (dağılma) ve absorbansla I_0 demetinin zayıflaması ve I demeti olarak çözeltiyi terk etmesi	12
Şekil 1.2. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri	13
Şekil 1.3. D_2 , W, H_2 ve Xe lambalarının yaydıkları ışımının spektrumları	13
Şekil 1.4 Üç tabakalı geri beslemeli neural network' ün yapısı (b_1 ve b_2 bias birimleri)	19
Şekil 3.1 Kalsiyumun Tablo 3.1' deki verilere göre 200 – 800 nm arasında verdiği absorpsiyon spektrumu	28
Şekil 3.2 Magnezyumun Tablo 3.2' deki verilere göre 200-800 nm arasında verdiği absorpsiyon spektrumu	28
Şekil 3.3 Tablo 3.3' deki verilere göre kalsiyum ve magnezyum sentetik karışımlarının 200 – 800 nm arasında verdikleri absorpsiyon spektrumları	29
Şekil 3.4 Spektrofotometrik metodun kullanıldığı network yapısı	32
Şekil 4.1 Kalsiyum ve magnezyumun aktüel değerlerinin train veri setlerinin NN14 modelden tahmin edilen sonuçlarının karşılaştırılması	36
Şekil 4.2 Kalsiyum ve magnezyumun aktüel değerlerinin test veri setlerinin NN14 modelden tahmin edilen sonuçlarının karşılaştırılması	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Toprak alkali metallereinden Magnezyum ve Kalsiyumun bazı özellikleri	6
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve formülleri	25
Çizelge 3.2. Kullanılan kimyasalların özellikleri	26
Çizelge 3.3 Kalsiyum - arsenazo(III) kompleksinin hazırlanması	29
Çizelge 3.4 Magnezyum - arsenazo(III) kompleksinin hazırlanması	30
Çizelge 3.5 Mg^{2+} ve Ca^{2+} nın karışımlarını içeren çözeltilerin hazırlanış şeması	30
Çizelge 4.1 Hazırlanan yapay sinir ağlarının performans değerleri	31
Çizelge 4.2 Oluşturulan yapay sinir ağları ve en küçük kareler ortalaması hata oranı değerleri	35
Çizelge 4.3 Sentetik ikili karışımların yapay sinir ağları metoduyla elde edilen geri kazanım değerleri	38
Çizelge 4.4 Yapay sinir ağları kullanarak kalsiyum ve magnezyumun su numuneleri içindeki analizlerinin kantitatif sonuçları	39

1. GİRİŞ

Su kalitesinin tayin edilmesi bir çok parametreyi kapsar. Bunlar fiziksel ve kimyasal özellikler, majör iyonlar, metaller, organik bileşikler ve mikrobiyolojik kontroller olarak sınıflanabilir. Su kalitesinin değişimi bir kirlilik göstergesi olduğu için, sıklıkla suyun içindeki değişimler incelenmelidir. Kalsiyum ve magnezyum su sertliğini etkileyen majör katyonlar olduğundan bunların rutin olarak izlenmesi gerekir. Çünkü bunların su içinde yüksek derişimlerde bulunması, su sertliğine sebep olmakta ve içilen ve kullanılan suyun kalitesini düşürmektedir.

Eskiden su sertliği sabunlardaki sodyum veya potasyum iyonlarının sudaki katyonlarla yer değiştirme ve az çözünen ürünler oluşturma kapasitesi olarak tanımlanırdı. Çok yüklü katyonlar bu istenmeyen özelliğe sahiptir. Fakat doğal sularda kalsiyum ve magnezyum iyonlarının derişimleri genellikle diğer metal iyonlarından çok fazladır. Bu nedenle, sertlik günümüzde, numunedeki bütün çok yüklü katyonların toplam derişimine eşdeğer kalsiyum karbonat derişimi cinsinden ifade edilir. Sertliğin tayini, evlerde ve endüstride kullanılan su kalitesinin bir ölçüsünü veren faydalı bir analitik testtir. Test, endüstride çok önemlidir. Çünkü sert su ısıtılınca, kalsiyum karbonat çökerek borularda ve kazanlarda birikir.

Bu parametrelerin öneminin kabul edilmesi dolayısıyla, kalsiyum ve magnezyumun tayinleri için çok çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlara örnek olarak Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ve kompleksometrik titrasyon verilebilir. Bunların dışında sıklıkla spektrofotometrik metotların kullanıldığı da bilinmektedir. Bu katyonların spektrofotometrik tayinleri için çok çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Yine bunlara örnek olarak 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR), arsenazo I, arsenazo III, emodin, klorfosfanazo I ve III verilebilir yine etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) en çok bilinen kompleksleştirici maddeler arasındadır. Çalışmamızın Magnezyum ve Kalsiyum'un tayinleri olduğu düşünüldüğünde, bu kısımda Magnezyum ve Kalsiyum metallerinin özellikleri üzerinde durulacaktır.

1.1. Magnezyum (Mg)

Çok aktif bir element olan magnezyum doğada serbest halde bulunmaz, fakat bileşik halinde bol miktarda bulunur. Volkanik kayaların %2,09'unu teşkil eden magnezyum, yeryüzünde en fazla bulunan metaller arasında altıncı sırayı işgal eder.

Talk $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ veya $[4SiO_2.3MgO.H_2O]$ ve amyant $CaMg_3(SiO_3)_4$ veya, $[4SiO_2.3HgO.CaO]$ gibi silikatlı minerallerin birçok çeşitlerinde magnezyum bulunur. Magnezyum ihtiva eden dolomit $MgCO_3.CaCO_3$ minerali doğada bol miktarda bulunmaktadır. Magnezit $MgCO_3$ az rastlanan değerli bir magnezyum mineralidir. Magnezyum tuzlarına bazı büyük tuz yataklarında rastlanır. Bugün deniz suyundan bol miktarda magnezyum tuzu elde edilmektedir.

Bu arada potasyum - magnezyum çifte tuzlarına da çok rastlanır. Bunlar, Karnalit $KCl.MgCl_2.6H_2O$ Kainit $KCl.MgSO_4.3H_2O$ ve Şönit $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$ mineralleridir. Magnezyum, acı tuz adı verilen $MgSO_4.7H_2O$ halinde bazı maden sularında bulunur.

1.1.1. Magnezyum metalinin elde edilmesi

Magnezyumun yüksek kimyasal aktivitesi bulunması dolayısıyla bileşiklerinden indirgenmek suretiyle elde edilmesi çok yorucu bir iştir. Bununla beraber, magnezyum oksitten çok yüksek sıcaklıkta karbon ile indirgeyerek metalik magnezyum elde etmek mümkündür. Burada magnezyum oksit, magnezyum karbonatın yakılması ile elde edilir.

1.1.2. Magnezyumun özellikleri ve kullanıldığı yerler

Magnezyum bilinen bütün metallerin en hafifi olup, Yoğunluğu $1,74 \text{ gr/cm}^3$ dür. Magnezyum metalinin işlenmesi çok kolay olup dövülebilir ve rulo haline getirilebilir. Magnezyum gümüş beyazlığında oldukça sert bir metaldir. Diğer saf

metaller gibi saf magnezyumun da mekanik direnci zayıftır. Fakat, alüminyum, bakır, nikel, çinko ve kurşun gibi metaller ile meydana getirdiği alaşımları hafif ve çok dayanıklıdır. Bu gibi alaşımları hafif olduklarından uçak, otomobil, gemi ve mensucat endüstrisinde kullanılır. Alüminyum metaline ilave edilen bir miktar magnezyum ile bu metalin direnci, sertliği ve korozyona karşı dayanıklılığı çok artar. Dökme demire ilave edilen magnezyum bu demirin sertliğini ve mekanik direncini çok artırır. Magnezyum şerit veya toz halinde oksijen veya hava oksijeni ile yakıldığında son derece parlak ışık veren bir alev ile yanar ve ısı açığa çıkartarak MgO haline döner. Bu reaksiyonda meydana gelen magnezyum ışığı, gözleri kamaştırarak kadar güçlüdür. Fotoğrafçılıkta bu ışık flaş görevini görür. Bunların dışında, işaret fişeklerinde de kullanılır. Magnezyum yüksek ısı vererek yandığından roket ve mermi yakıtlarında katkı maddesi olarak kullanılır (Özdemir 1981).

Magnezyum metalinin diğer ilgi çekici bir uygulaması da gemilerin su içinde kalan kısmı, toprağa gömülen çelik depo ve borularının, tanker kompartımanlarının ve çelik yığınlarının korozyonuna engel olmak için kullanılmasıdır. Bu iş için ufak bir magnezyum metali parçası yukarıda saydığımız korunacak çelik malzemeler ile, elektriksel olarak temas ettirilir. Burada yüksek oksidasyon potansiyeli bulunan magnezyum bir anot vazifesi görerek çelik malzemelerin kimyasal tesirden belirli bir süre korunmaları için kendisi ağır ağır tükenir. Böylece magnezyum kendisinden daha az aktif olan metalleri korumuş olur.

1.2. Kalsiyum (Ca)

Kalsiyum çok aktif bir element olduğu için, doğada serbest halde bulunmaz. Fakat bileşik halinde, bol miktarda bulunmaktadır. Dünyanın %3,24'ünü oluşturan kalsiyum, yeryüzünde en fazla bulunan metaller arasında üçüncü sırayı alır. Bütün minerallerin hemen hemen en basiti olan kalsiyum karbonat CaCO_3 , silisyumu içermeyen yegane mineraldir.

Kalsiyum, kireçtaşı (CaCO_3), mermer (kireç taşının diğer bir şekli olup, daha sert ve daha sıkı bir kristal yapıya sahiptir) olarak önemli bileşikler halinde bulunduğu gibi,

yumurta kabuğu, tebeşir, deniz hayvanlarının kabukları, inci gibi daha, az önemli şekillerde de bulunabilir. Bunlardan başka doğada kalsiyumun diğer önemli bileşikleri ise şunlardır. Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), Anhidrit, (CaSO_4), Jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Fluspat (CaF_2), Apatit [$\text{Ca}(\text{F}; \text{Cl})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], Kireç -güherçilesi, [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]. Hayvan, kemik ve dişlerinin başlıca maddesi kalsiyum fosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ' tır.

1.2.1. Metalik kalsiyumun elde edilişi

Kalsiyum metali ilk defa olarak 1808 yılında İngiliz bilim adamı Sir Humphry Davy tarafından aşağıda tarif edilen şekilde yapılmıştır. Davy, bu çalışmasında nemli bir kalsiyum oksit ile cıva oksit karışımının elektrolizini yapmış ve devamında oluşan kalsiyum-cıva amalgamını damıtmak suretiyle metalik kalsiyumu elde etmiştir.

Kalsiyum metali, doğada daima kalsiyum iyonu (Ca^{2+}) halinde bulunduğu için, bu elementi metal halinde elde edebilmek için, bir indirgenme olayına ihtiyaç vardır. Bugün metalik kalsiyum, ergimiş kalsiyum klorür (CaCl_2) bileşiğinin elektrolizinden elde edilir.

1.2.2. Kalsiyum metalinin özellikleri

Taze olarak kesilmiş kalsiyum metali, gümüş beyazlığında parlak bir cisimdir, fakat birkaç saat sonra bu parlaklığını kaybedip, yerini mavimsi - gri donuk bir renk alır. Kalsiyum metali kurşundan daha sert olmasına rağmen, kurşunun sekizde biri ağırlığındadır. Su ile işleme tutulan kalsiyum, metali, suyu ayrıştırarak hidrojen gazı ve hidroksit verir. Bu reaksiyon, suyun sodyum veya potasyum ile yaptığı reaksiyondan daha az şiddetlidir. Bu reaksiyonda meydana gelen kalsiyum hidroksit suda çok güç çözünür. Kalsiyum metali mükemmel bir indirgendir. Hemen hemen bütün oksitleri indirger. Hatta demir veya bakır oksit, kalsiyum metali ile karıştırıldığında kuvvetli bir patlama ile indirgenir.

Kalsiyum metali, oksijen ile portakal kırmızısı bir alev ile yanar. Klor gazı ile direkt olarak birleşir. Alev muayenesinde kalsiyum tuzlarının portakal sarısı bir rengi vardır. Bundan dolayı kalsiyumun alev muayenesi sağlıklı bir sonuç sağlamaz. Kalsiyum, özellikle ufak miktarlardaki çeliklerin ve bakırın oksijenini uzaklaştırmak için kullanılır. Kurşun – kalsiyum alaşımları, makinelerde yatak görevi görmek için kullanılır. Yine bu arada kalsiyum, kurşun kabloların ve akümülatör ayrıştırıcıların sertleştirilmesinde kullanılır (Plane 1984).

Magnezyum ve Kalsiyumun periyodik cetvelde Toprak Alkali Metaller grubunda bulunması nedeniyle, bu grup hakkında da kısaca bilgi sahibi olmalıyız.

1.3. Toprak Alkali Metaller

Bu gruptaki metaller, alkali metallere göre daha serttir; yoğunlukları daha büyük, erime noktaları daha yüksektir. Çünkü toprak alkali metallerin atomlarında soy gaz yapısının dışında iki değerlik elektronu vardır. Katı halde elektron bulutu ile artı iki yüklü iyonlar arasındaki etkileşim daha kuvvetlidir. Alkali metallerde olduğu gibi bu etkileşim, grupta aşağı doğru inildikçe azalmaktadır.

Toprak alkali metallerde, birbirini izleyen iyonlaşma enerjileri incelendiğinde 1. ve 2. iyonlaşma enerjileri arasındaki farkın küçük, 2. ve 3. iyonlaşma enerjileri arasındaki farkın çok büyük olduğu görülmektedir. Çünkü 3. elektron soy gaz yapısındaki iyondan koparılmaktadır. İkinci elektronun kopartılması birinci elektronun kopartılmasından daha güç olduğu halde; toprak alkali metaller kararlı bileşiklerinde +2 değerliklidir. Yük/çap oranının yüksek olması, örgü enerjisi ve hidratlaşma enerjisini artırarak ikinci iyonlaşma için gereken enerjiyi fazlasıyla karşılamaktadır.

Yük/çap oranının çok yüksek olması, iyon bileşiğinde polarlanmayı, dolayısı ile kovalent karakteri artırır. Bu etki toprak alkali metallerin eritilmiş tuzlarının iletkenliğinde görülür. Magnezyumun, polarlanabilirliği yüksek büyük hacimli anyonlarla oluşturduğu tuzlar, sıvı halde zayıf iletkenlerdir. Diğer toprak alkali

metallerin eritilmiş tuzlarının iletkenliği yüksektir. Çizelge 1.1 de toprak alkali metallereinden Magnezyum ve Kalsiyumun bazı özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.1 Toprak alkali metallereinden Magnezyum ve Kalsiyumun bazı zellikleri

	Mg	Ca
Yerkabuğundaki bolluğu(%)	2,09	3,63
Yoğunluğu (g/cm ³)	1,74	1,54
Erime noktası (°C)	651	842
Kaynama noktası (°C)	1107	1240
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)		
Birinci	738	590
İkinci	1451	1146
nc	7734	4913
Atom yarıçapı (pm)	160	197
Hidratlaşma enerjisi (kJ/mol)	1940	1600
İndirgenme potansiyeli (V)	-2,37	-2,87

1.4. Sert Su

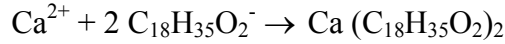
Kireç taşı çok yaygın olduğundan yer altı suların çoğu küçümsenmeyecek ölçüde kalsiyum iyonu ihtiva eder. Kalsiyum iyonunun (veya Mg²⁺) sularda bulunması arzu edilmez. Çünkü böyle sulara sabun ilave edildiği veya kaynatıldığı vakit bir okelek meydana gelir. Bu özelliği gösteren sulara sert sular denir. Böyle sular hem evlerde ve hem de endüstride önemli problemler doğururlar.

Sudaki sertlik her zaman kalsiyum ve magnezyum iyonlarından ileri gelir. İki türlü sertlik vardır:

- Geçici veya karbonat sertliği denen ve yukarda adı geçen iyonlarla bikarbonattan ileri gelen sertlik

- Daimi veya karbonattan meydana gelmeyen sertlik.

Bu sertliği yukarda adı geçen katyonlarla bikarbonattan gayri iyonlar meydana getirir. Her iki sertlik de söz konusu suyun sabunla bulanma ve okme vermesiyle anlaşılır. Sabun çeşitli organik asitlerin sodyum tuzudur. Sertlik tayininde kullanılan sabun sodyum stearat ($\text{NaC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$) dır. Bu da pozitif sodyum ve negatif stearat iyonlarını ihtiva eder. Kalsiyum iyonları ihtiva eden suya sabun ilave edildiği zaman suda çözünmeyen kalsiyum stearat meydana gelir.



Çözünmeyen bir kalsiyum stearat çok bilinen bulanıklık veya lavabo kiridir.

Kalsiyum ve bikarbonat iyonları ihtiva eden çözelti kaynatıldığı zaman, kalsiyum karbonattan ibaret bir tabaka bıraktıkları için de sert sular istenmez. Bir çok tuzlar gibi kalsiyum karbonat ısıyı iyi iletmediğinden buhar kazanları borularına kaplanan kalsiyum karbonat, önemli ve ekonomik bir problem doğurur. Çünkü bu kaplanma neticesinde yakıt sarfiyatı son derece artar ve yer yer aşırı ısınmalar nedeniyle kazan kullanılmaz hale gelir.

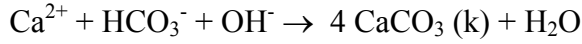
Önemli olan soru, sert suları ekonomik bir şekilde nasıl yumuşatmalı sorusudur. İlk akla gelen şey (ev işlerinde olduğu gibi) oka sabun atarak suyu yumuşatmaktır. Böylece kalsiyum gibi istenmeyen iyonlar stearat iyonlarıyla öktürölür ve geriye kalan stearat iyonları temizleme işlerini görür.

Sert suyu yumuşatmak için diğer bir yöntem, suyu kaynatmaktır (bu geçici sertlik için geçerlidir). Tersinir olan řu reaksiyonda,



kaynatma neticesi, karbondioksit ortamdan uzaklaştığından reaksiyon sağ tarafa kayar. Fakat büyük ölçüde suyu yumuşatmak için kaynatma yöntemi pratik olmaz.

Sert suyu yumuşatmak için baş vurulan üçüncü yöntemde, kalsiyum iyonları çöktürülerek ayrılır. Bu da suya soda ilavesiyle yapılır. Ortama ilave edilen karbonat iyonları kalsiyum iyonlarıyla çözünmeyen kalsiyum karbonat verir. Bikarbonat iyonları mevcutsa amonyak gibi bazlar ilavesiyle de sert su yumuşatılabilir. İlave edilen baz bikarbonat iyonunu da kalsiyum karbonat halinde çöktürür. Geçici sertlik, büyük ölçüde, kireç suyuyla (kalsiyum hidroksit) ortadan kaldırılır. Kireç suyuyla ilave edilen OH⁻ ortamdaki HCO₃⁻ ile reaksiyona girer ve CaCO₃ çöker.



Kendisi Ca²⁺ ihtiva eden kireç suyunu, Ca²⁺ nu çöktürmek için kullanılması acayip gibi gelmektedir. Ama, Ca(OH)₂ ilave etmekle kalsiyum iyonu ile birlikte OH⁻ iyonu da ilave edilmektedir. İki mol OH⁻, iki mol HCO₃⁻ nötralleştirmekte ve iki mol CO₃²⁻ meydana getirmekte, meydana gelen iki mol CO₃²⁻, iki mol Ca²⁺ yi çöktürmektedir (kalsiyum iyonlarının bir molü ortamdaki, ikinci molü de Ca(OH)₂ den gelir).

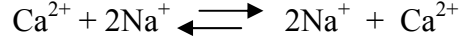
Suyu yumuşatmak için baş vurulan dördüncü yöntem Ca²⁺ nı bağlayarak zararsız hale getirmektir. Bunu yapmak için bir yol Ca²⁺ nu kompleks içine almaktır. (NaPO₃)_n gibi sodyum metafosfatlar Ca²⁺ nu bağlarlar.

Beşinci ve en dikkate değer yöntem de kalsiyum iyonları sodyum iyonlarıyla değiştirilir. Bu da iyon değiştiriciler yardımıyla gerçekleştirilir.

1.4.1. İyon değiştirme yöntemi

Bir iyon değiştirici, özel yapılı üç boyutlu dev moleküllerden meydana gelir. Böyle bir moleküle pek çok sayıda negatif yük taşıyan atom grupları kovalent bağlarla bağlanmışlardır. Buna göre bir iyon değiştirici örgüsünde çok sayıda negatif yük taşıyan süngerimsi bir moleküldür. Süngerin boşlukları su ve molekülün yüklerini karşılayacak kadar katyonlarla doludur. Görevleri sadece elektrikçe nötralliği, gerçekleştirmek olan katyonların cinsi o kadar önemli değildir. Bundan dolayı iyon değiştirici bünyesinde herhangi bir değişiklik meydana getirmeden sodyum

iyonlarının yerine kalsiyum iyonları geçebilir. Su sertliğinin giderilmesinde işte bu türlü iyon değiştiriciler kullanılır. Ca^{2+} nu ihtiva eden sert su hareketli iyonu Na^+ olan, iyon değiştiriciyle temasa getirildiğinde aşağıda verilen denkleme göre bir denge kurulur.



Denklemden negatif daireler iyon değiştiricideki negatif kısımları temsil eder. Bu reaksiyon dengesinin sabiti 10 civarında olduğundan sert suda bulunan bütün Ca^{2+} nu uzaklaştırmak için sert suyu geniş bir iyon değiştirici tabakasından geçirmek gerekir. Bu da sert suyu, 35 - 40 cm uzunluğunda iyon değiştiriciyle doldurulmuş bir silindirden geçirmekle gerçekleştirilir. İyon değiştirici sodyum iyonlarının hepsini verdikten sonra artık kalsiyum iyonlarını tutamaz ve sert suyu yumuşatamaz. Bu hale gelmiş olan iyon değiştirici derişik NaCl zeltisiyle muamele edilir ve yukarıdaki reaksiyon tersine döndürülür (kalsiyum iyonlarının yerini sodyum iyonları alır).

Suları yumuşatmak için eskiden kullanılan iyon değiştiriciler, zeolitler denen bir takım doğal silikatlardır. Zeolitin dev gövdesi kovalent bağlı silisyum, oksijen ve alüminyumla negatif yüklerden meydana gelmiştir. Zeolitin sünger yapısının içinde bulunan Na^+ iyonları Ca^{2+} iyonlarıyla değiştirirler. Zeolitler yapı bakımından killere çok benzerler. Killer de az çok bu özeliği gösterirler. Bir çok iyonları topraktan bu Şekilde aldıklarından iyon değiştirme işlemi bitkiler için de çok önemlidir.

Polimer tekniğinin başlamasıyla birlikte kimyacılar zeolitlere daha üstün iyon değiştiriciler elde etmeğe muvaffak oldular. Bu maddelerden çoğunun yapısında kovalent olarak karbona bağlanmış negatif $-SO_3^-$ grupları vardır. Dev iyon değiştirici molekülüne kovalent olarak bağlanmış sayısız $-N(CH_3)_3^+$ gruplarını ihtiva eden iyon değiştiriciler de sentez edilmişlerdir. Böyle pozitif yüklü gruplar ihtiva eden maddeler anyon değiştiricilerdir. Bunlar hareketli negatif yüklü iyonlarını, diğer negatif yüklü (anyon) iyonlarla değiştirme özeliğine sahiptirler.

Sentetik anyon ve katyon değiştiricilerin müştereken kullanılmasıyla tuz çözeltilerinden hem anyon ve hem de katyonları uzaklaştırmak mümkün olmaktadır.

M^+ ve A^- iyonlarını ihtiva eden bir çözelti önce geçirilirse, tuz çözeltisi tamamen H^+ ve A^- iyonlarını ihtiva eden bir asit çözeltisine dönüşür. Bundan sonra bu çözelti değiştirilebilen anyonu OH^- olan bir iyon değiştiriciden geçirilirse A^- iyonları tamamen OH^- iyonlarıyla değiştirilir. Tuz çözeltisinde negatif iyonların sayısı, pozitif iyonların sayısına eşit olduğundan ve bu iyonlar da tamamen H^+ ve OH^- iyonlarıyla değiştirildiğinden nötralleşme olayı olur ve saf su teşekkül eder. Böylece iyonlarından kurtarılmış olan bu su damıtılan suların pek çoğundan daha az iyon ihtiva eder.

1.5. UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi

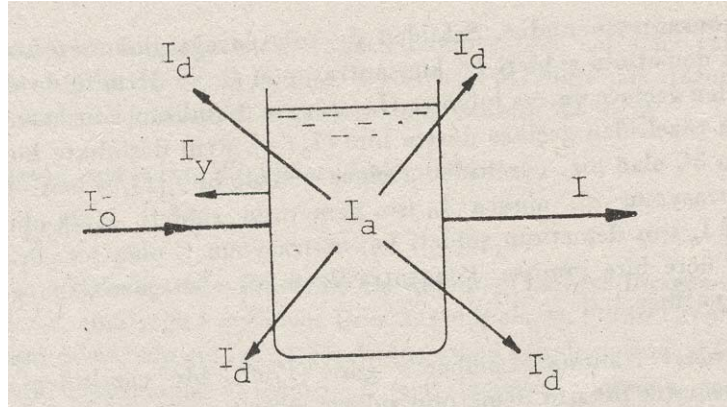
Her madde üzerine düşürülen ışıklardan bazılarını absorplayabilir. Maddenin hangi dalga boylarındaki ışınları absorplayacağı kendine özgüdür. Bundan yararlanılarak nitel analiz yapılabilir. Bir maddenin absorplayacağı ışın şiddeti ise madde miktarı ile orantılıdır. Bundan yararlanılarak da nicel analiz yapılabilir. Bu amaçla madde üzerine çok çeşitli enerjilere sahip ışınlar gönderilebilir. Madde ile etkileşen ışının enerjisi değiştiğinde madde ile etkileşim mekanizması da değişir. Buna bağlı olarak ölçüm tekniğinin de değişmesi gerekir. Bu nedenle elektromanyetik spektrumun tümü için ölçüm yapılabilecek tek bir cihazın bulunması mümkün değildir. Elektromanyetik spektrumun farklı bölgeleri için farklı cihazlar kullanılır. Dalga boyu 110 nm – 1000 nm arasındaki UV ve görünür bölge ışınları ile çalışılabilen cihazlara *UV ve Görünür Bölge Spektrofotometreleri* denir. Bu bölgedeki ışınların absorplanmalarının ölçümlerini temel alan analitik yöntem de *UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi* denir. UV ve görünür bölge ışınları molekülün en üst enerji seviyesindeki bir elektronun daha yüksek bir enerji düzeyine geçiş yapmasına sebep olur. UV ve görünür bölge ışınları, moleküllerde benzer etki yaptığı için birleştirilmişlerdir. Hem organik, hem de anorganik moleküller UV ve görünür bölge ışınlarını absorplarlar. Her iki grup molekülde de ışın absorpsiyonu elektron geçişi ile gerçekleşmesine rağmen etkileşim mekanizmaları farklıdır. Organik moleküllerdeki absorpsiyon molekül orbital teorisine göre, anorganik moleküllerdeki absorpsiyon ise kristal alan teorisine göre açıklanır.

1.5.1. Absorpsiyonun nicel yorumu

Işığın geçiren bir kap içerisinde bulunan bir madde üzerine I_0 şiddetindeki monokromatik ışın demeti gönderilecek olursa demetten bir kısım ışın yansır (I_y) (ışın demeti çözeltiye dik olarak geldiği için çözelti kabının cidarına dik olarak geri döner), bir kısmı maddenin tanecikleri (iyon, molekül) tarafından absorplanır (I_a), bir kısmı çözültide bulunan büyük veya büyükçe moleküller tarafından etrafa saçılır (I_d), bir kısmı da çözültiden geçer (I). Şekil 1.1'de bu olaylar görülmektedir. Bunlar arasında,

$$I_0 = I + I_a + I_y + I_d \quad \dots(1.1)$$

şeklinde bir bağıntı vardır.

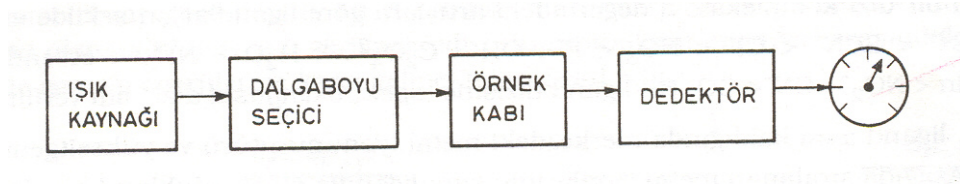


Şekil 1.1. Bir kapta bulunan bir çözelti üzerine gönderilen ışın demetinde yansıma, saçılma (dağılma) ve absorpsiyonla I_0 demetinin zayıflaması ve I demeti olarak çözeltiyi terk etmesi.

Burada amaç ışık şiddetinin madde tarafından absorplanan ışık miktarını ölçmektir. Bu nedenle saçılma ve yansıma oluşun kayıpların engellenmesi gerekir. Bu amaçla I_0 şiddetindeki ışın demeti birkaç kez çözücünden birkaç kez de incelenecek maddeyi içeren çözültiden geçirilir. Saf çözücünden geçen ışık şiddeti I_0 olarak alınır. Maddeyi içeren çözültide yansıma, saçılma ve absorpsiyon, saf çözücüde ise sadece yansıma ve saçılma gerçekleşir.

1.5.2. UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometreleri

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzenegi Şekil 1.2’de görüldüğü gibi başlıca. ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür.

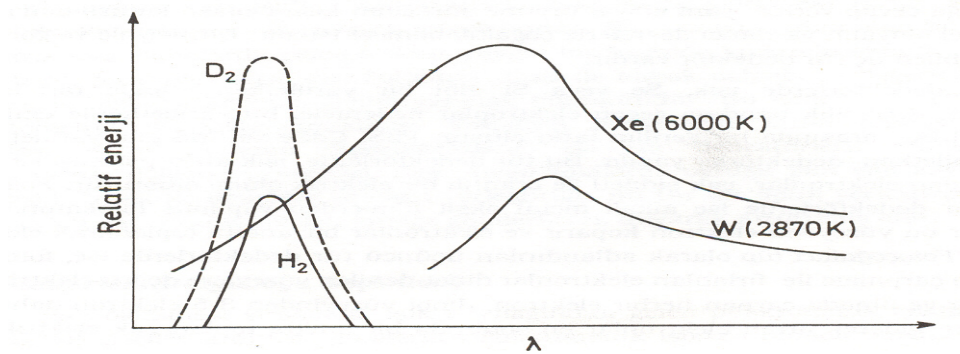


Şekil 1.2 Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri.

Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler ve giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir.

1.5.3. Işık kaynakları

UV ve görünür bölgede D_2 , W, H_2 ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Şekil 1.3’de en yaygın olarak kullanılan bu dört lambanın yaydığı ışığın spektrumları görülmektedir.



Şekil 1.3. D_2 , W, H_2 ve Xe lambalarının yaydıkları ışımının spektrumları

Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık siyah cisim ışıması olup 320 nm ile 3 000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. 3000 K de çalışan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin ancak %15'i görünür bölgededir. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten -halojen lambası olarak adlandırılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar hidrojen veya döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mm Hg) H₂ veya D₂ gazı içeren bu lambalarda 40 voltluk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Bu lambalar 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D₂ lambasının yaydığı ışığın şiddeti H₂ lambasına göre çok daha fazladır. UV ve görünür bölgenin tümünde (150 nm - 700 nm) kullanılacak bir başka şiddetli ve sürekli ışık kaynağı, Xe ark lambasıdır. Bundan başka cıva buhar lambası da her iki bölgede ışımaya yapabilen bir ışık kaynağıdır. Cıva buhar lambası, sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir. Ksenon ve cıva lambaları, daha çok luminesans spektroskopisi yönteminde ışık kaynağı olarak kullanılırlar.

Kuartz 200 - 320 nm arasındaki ultraviyole ışığı geçirdiğinden bu bölgedeki ışıkla çalışabilmek için, lambaların pencereleri, mercekler, örnek kaplarının duvarları ve detektörün giriş penceresi kuartzdan yapılır. 320 - 700 nm arasındaki bölgede ise, bu kısımların camdan yapılmış olması yeterlidir.

1.5.4. Dedektörler

Maddenin ışığı absorplayip absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşene **dedektör** adı verilir. Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. Ultraviyole ve görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır.

Fotovoltaik dedektörlerde ışık, Se veya Si gibi bir yarıiletken madde tarafından absorplandığında, iletkenlik bandına geçen elektronlar nedeniyle, bu yarı iletkenle temasta olan bir metal filmi (Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur. PtS, CdSe ve CdS gibi yarıiletken maddelerle ise fotoiletken dedektörler yapılır. Bu tür dedektörlerde, ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddeti ile orantılı bir elektrik akımı oluşturur. Fototüp adını alan ikinci tür dedektörlerde ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Foto çoğaltıcı tüp olarak adlandırılan üçüncü tür dedektörlerde ise, fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

Bir absorpsiyon spektrumundaki değişmelerin sadece incelenen örneğin özelliği olduğundan emin olabilmek için, absorbans ölçümünün yapıldığı her dalga boyunda kaynaktan yayılan ışığın eşit şiddette ve dedektörün duyarlılığının her dalga boyunda aynı olması istenir. Bu yüzden kaynağın şiddetinin az olduğu ve dedektörün duyarlılığının düşük olduğu dalga boylarında ışığın geçtiği aralık geniş tutulur ve daha şiddetli ışık elde edilir. Ancak bu durumda, ışığın bant genişliği büyük olduğu için monokromatiklikten sapmalar olur. Günümüz elektronik teknolojisini kullanarak foto çoğaltıcı dedektörlerle çok düşük şiddetteki ışığa söz konusu olduğunda bile, fotonları tek tek saymak mümkündür. Foton sayma adını alan bu yöntem spektrofotometrik uygulamalarda giderek daha yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Daha hızlı bir dedektör türü, *fotodiyot dizisi* dir. Fotodiyot dizisi ile birçok dalga boyu değerlerinde, aynı zamanda ve çok hızlı bir biçimde ölçüm yapmak mümkündür. Bu nedenle özellikle bilgisayarlı spektrofotometrelerde kullanılmaktadır. Fotodiyot dizisindeki her bir fotodiyot, farklı dalga boyundaki ışığın şiddetini ölçebilmektedir. Bu tür dedektörlerin kullanıldığı spektrofotometrelerde dalga boyu seçicisi, diğer uygulamalarda olduğu gibi ışık kaynağı ile örnek arasına değil, örnek ile dedektör arasına yerleştirilir. Bu tür bir optik yerleştirmede, ışık kaynağından gelen ışığın tümü birden örneğe gönderilerek duyarlık arttırılmış olur.

1.5.5. UV ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisinin uygulamaları

Bu yöntemin başlıca uygulama alanları şunlardır.

1. Nitel Analiz: Analizi yapılacak olan bilinmeyen madde saflaştırıldıktan sonra uygun bir çözücüde çözülerek spektrumu alınır. Bu spektrum bilinen bileşiklerin aynı koşullarda çekilmiş spektrumları ile karşılaştırılır. Bilinmeyen madde spektrumu kendisinininkine tam olarak uygun maddedir. Bu yöntem nitel analiz için çok uygun bir yöntem değildir. Çünkü moleküllerin absorpsiyon bantları oldukça geniştir ve bazı kromoforların absorpsiyon bantları birbiri ile örtüşebilir. Ayrıca moleküllerin UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında çok az sayıda bant bulunur. Bu az sayıda bandın birbiri ile karşılaştırılarak karar verilmesi bazen hatalı sonuçlara yol açabilir.

2. Nicel Analiz: Işının absorplamasına dayanan analiz yöntemleri nicel analiz için oldukça yararlı ve güçlü yöntemlerdir. Bu yöntemlerin klasik yöntemlere göre önemli avantajları vardır.

a) Analiz süresi kısadır. Sonuç çabuk alınır.

b) Doğruluk derecesi yüksektir. Çoğunlukla analizlerdeki hata binde bir veya iki civarındadır.

c) Oldukça duyarlı bir yöntemdir. 10^{-8} M a kadar seyreltik çözeltilerin bile analizleri yapılabilir.

d) Her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu olduğu için seçiciliği yüksektir. Çoğunlukla bir karışımdaki maddeler bir ön ayırma işlemine gerek kalmaksızın analizleri yapılabilir.

e) Hem organik hem de anorganik pek çok molekül UV ve görünür bölge ışınları absorpladığından uygulama alanı geniştir.

1.5.6. Kemometrik yöntemler

Nümerik yöntemler olarak da adlandırılan kemometrik yöntemler son yıllarda spektrumlardan elde edilen ölçüm değerlerinin bilgisayar destekli programlar ile

lineer denklem sistemlerinin çözümüne dayalı kalibrasyonların ve ölçüm değerlerinin dekompozisyonunu içeren algoritmalar kullanılarak kalibrasyonların kurulduğu matematiksel yöntemlerdir.

Günümüzde kemometrik yöntemlerin gelişmesiyle birden fazla etken madde içeren ürünlerin kantitatif analizi hiçbir kimyasal ön ayırma işlemi ve hiçbir grafik işlemi gerektirmeksizin hızlı, doğru ve hassas olarak gerçekleştirilmektedir. Kemometrik hesap yöntemlerini spektrofotometrik, elektrokimyasal ve kromatografik ölçüm cihazlarından elde edilen verilere uygulamak mümkündür.

Birden fazla etken maddenin bir arada bulunduğu bileşiklerde bu etken maddelerin aynı bölgede absorpsiyon vermeleri sonucunda spektral girişimleri nedeniyle doğrudan kantitatif analizleri mümkün olmadığı için bir ayırma işleminin ardından ancak analizleri yapılabilir. Bu durum, uzun yıllar ürün analizlerinde UV- görünür alan spektrofotometrilerin kullanımını kısıtlayıcı bir faktör olmuştur. Ancak günümüzde karışım analizlerinde UV-görünür alan spektrofotometrisi, kemometrik yöntemlerin kullanımıyla tekrar güncellik kazanmıştır.

Kemometrik yöntemlerle bir maddenin kantitatif analizi, maddenin UV-görünür alan spektrumundaki birden fazla dalga boyundaki absorpsiyon ölçümleri kullanılarak, daha hassas bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Son yıllarda classical least squares (CLS), principal component regression (PCR) , partial least squares (PLS) ve artificial neural network gibi kemometrik yöntemler analitik kimyacıların sık sık kullandıkları yöntemler olmuştur. Kompleks karışımların kantitatif analizinde kemometrik yöntemler, spektrumlardan ölçülen absorpsiyon değerleri ile konsantrasyonlar arasındaki kalibrasyon algoritmalarına göre kalibrasyonlar hazırlanır ve bu kalibrasyonlarda çok sayıda dalga boyunun ölçümlerinde kullanılması sonucunda ortalama nedeniyle gürültü piklerinin etkisi ya tamamen ortadan kaldırılır ya da azaltılır.

Bu kemometrik kalibrasyonların hesaplanması matris matematiği içeren bilgisayar programları ile yapılmaktadır. CLS, PCR, PLS ve ANN kalibrasyon algoritmalarına

ek olarak kompleks karışımlardaki etken maddelerin analizinde son zamanlarda kullanılmaya başlanan bivariate kalibrasyon (BC) ve multilinear regression kalibrasyon (MLRC) yöntemleri de kompleks karışımların analizinde son derece başarılı sonuçlar vermektedir. Bu bivariate kalibrasyon ve multilinear regression kalibrasyon yöntemleri PCR ve PLS gibi soyut vektör işlemlerini de içermediği gibi basit bir matematiksel algoritmaya sahip olmaları diğer kemometrik kalibrasyon yöntemlerine alternatif oluşturmaktadır. Kemometri günümüzde lineer cebir matematiğine dayalı olarak bilgisayar destekli kalibrasyonlar kurularak kantitatif analizlerin yapılmasına olanak tanıyan Analitik Kimyanın bir koludur.

1.5.7. Yapay sinir ağları (Artificial Neural Network) teorisi

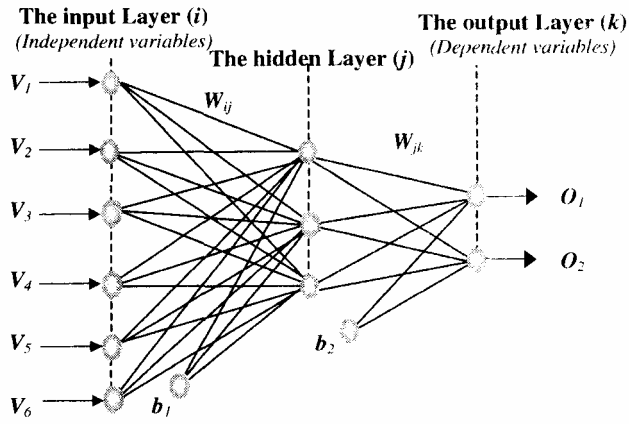
Biz bu çalışmada kemometrik yöntemlerden son yıllarda popülaritesi artan artificial neural network (ANN) yöntemini kullanacağımız için bu yöntemin teorisi hakkında kısaca bilgi vermemiz uygun olacaktır.

Biyolojik nöronların yapısı ve fonksiyonlar neural network' lere ilham kaynağı olmuştur. Bir neural network nöron yapılarını temsil eden nodüllerden veya nöronlardan oluşmuştur. Nöronlar içten birbirine bağlıdır ve bu bağlantılar, bağlantı ağırlıkları ile orantılıdır. Her nöron iki parçadan oluşur. İlk parça ağırlıklı girişleri toplar ve buna miktar I denir. İkinci parça filtredir. Genelde aktivasyon fonksiyonu ile diye tabir edilir ve $\phi(I)$ olarak simgelenir. En geniş kullanılan aktivasyon fonksiyonu, lojistik fonksiyondur ve Sigmoidal aktivasyon fonksiyonu bunlardan biridir. Feed-forward neural network Şekil 1.4' de gösterilmiştir (Çilek 2002).

Buradaki örnekte 6 nörondan oluşan giriş tabakası, 3 nörondan oluşan gizli tabakası, 2 nörondan oluşan çıkış tabakası bulunmaktadır. Bir nöronun gizli tabakadan çıkışı $\phi(I_j)$ olarak sembolize edilir ve aşağıdaki lojistik fonksiyonla hesap edilebilir.

$$\phi(I_j) = \frac{1}{1 + \exp(-\alpha \sum V_i w_{ij})}$$

Burada w_{ij} girişle gizli tabaka arasındaki bağlantı ağırlığı, V_i giriş tabakasındaki i th nöronun giriş sinyali ve α sabittir.



Şekil 1.4 Üç tabakalı geri beslemeli neural network' ün yapısı (b_1 ve b_2 bias birimleri)

Bir nöronun çıkış tabakasındaki verimi $\phi(I_k)$ ise;

$$\phi(I_k) = \frac{1}{1 + \exp\left[-\alpha \sum \phi(I_j) w_{jk}\right]}$$

Burada w_{jk} gizli ve çıkış tabakaları arasındaki bağlantı ağırlığıdır. Nöronun çıkış tabakasındaki çıkışı, hedef değerinden çıkartılarak ve karesi alınarak hata değerinin karesi bulunur. Bağlantı ağırlıkları geriye dağılım algoritması ile deneme yanılma metotları kullanılarak adapte edilir. Ağırlıklar tespit edildikten sonra test verileri network girişleri olarak kullanılarak network' un hassaslığı oluşturulur. Bu proste her deneyin çalışma setinde doğru neticeler vermesi ve hata payını azaltması için ağırlıkları her seferinde düzeltilerek network' ün tahmini ilgili cevapları vermesi sağlanır. Bütün deneyler network' e tanımlanınca gerekli işlemler tekrarlanarak network' ün tatmin edici neticeleri sağlanır. Gizli tabakaların ve bu tabakalardaki nöronların sayısı network' ün cevap verme ve uyma kapasitesine göre seçilmelidir. Gizli tabakaları ve / veya gizli tabakalardaki nöron sayısını arttırmakla çok esnek network' lar elde edilebilir. Bu network' lar çok iyi model alma kabiliyetine sahip olabilirler. Ancak bu sefer network' ün datayı öğrenmesi neticesini doğurur. Bu da sistem fonksiyonlarını ve hareketlerini belirleme konusunda genel kurallara uymaz. Bu proses bir çok network için tekrarlanır. Her seferinde farklı sayıda tabakalar ve her sayıda farklı nöronlar tekrarlanır. Böylece suni neural network' lerin bu kabiliyetlerini başka tekniklerle neticelerinin kontrol edilmesi çok önemlidir.

2.KAYNAK BİLGİSİ

Yamane ve Goto tarafından 1991 yılında yapılan çalışmada Kalsiyum ve Magnezyumun iki örnek tampon ve maskeleyici ajanı tamponu kullanarak akım enjeksiyon sistemi ile eş zamanlı tespiti yapılmıştır. Sistem Kalsiyum ve Magnezyumun etilen glikolbis (2-aminoetileter) – N,N,N',N' –tetra-asetik asit tamponu ve iki küçük tamponun aynı taşıma akımında ve 3,3'-bis[N,N-bis(karboksimetil)aminometil]-o-kresolftalein'in çözeltisi içine karıştırılarak spektrofotometrik olarak tespit edilmesini içerir. Doğal suların analizinde teklif edilen metodu kullanmak, titrasyon metodu ile elde edilen neticelerle oluşur. Bu metot ile saatte 15 numune analiz edilebilir.

Falco ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptıkları çalışmada, çalışmacılar iki analizin eş zamanlı spektrofotometrik tespitinde anlamsız eğilim hatasının hesaplanması ve ortadan kaldırılması için H-noktası standart toplamlar (HPSAM) metodunun kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmanın amacı HPSAM' ın iki analizin tespitinde gerekli olan absorplanan maddenin kendi tüketiminden dolayı sabit bir analitik sinyal vermemesinden kaynaklanan hata sinyalinin tespiti ve yok edilmesidir. HPSAM metodu kullanılarak bu problem çözülmüştür. Bu metotla diğer iki numune aynı absorpsiyon özellikleri gösterirken, bir numunenin derişimini iki dalga boyunda hapsetmiştir. Bu dalga boyu çiftleri kolaylıkla bulunmuş ve çok hassas neticeler vermek üzere seçilmiştir. Seçilmiş dalga boylarındaki örnek absorpsiyon değerleri maddenin kalibrasyon grafiklerinin eğimi ve diğer iki numunenin spektral kat sayıları metodu kullanmak için gerekli verilerdir. Eğer matriks etkisinin mevcut olmadığı biliniyorsa, metot ve saf maddelerin absorpsiyon katsayıları kullanılarak uygulanabilir. Ticari olarak bulunabilen tüketim sularında Kalsiyum ve Magnezyumun tespiti için arsenazo III metodu test etmek için seçilmiştir.

Araujo ve arkadaşları 1997 yılında yaptıkları çalışmada mineral sulardaki kalsiyum ve magnezyumun tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresindeki sıralı enjeksiyon sistemini kullanmışlardır. Rutin alevli atomik absorpsiyon metodunun kullanımı ve bütünlüğünü arttırmak maksadı ile bir akım düzeni (sıralı enjeksiyon

analizine dayalı –SIA-) teklif edilmiştir. Mineral sulardaki magnezyum ve kalsiyumun tayini için 4 işlem seçilmiştir. Kalsiyum için seçilen çalışma aralığı 0,03 – 10,00 ve 0,58 – 200,00 mgL⁻¹ ve magnezyum için 0,03 – 1,5 ve 0,80 – 50,0 mgL⁻¹ dir. Geliştirilen sistem kalsiyum tespitinde kullanılan ajanın tüketimini 142 ve 97 µL' ye sınırlamış ve magnezyum içinde 26 ve 12 µL' ye sınırlamıştır. 15 tane mineral suyun analizinden elde edilen neticeler konvansiyonel metotlarla elde edilen neticelerle karşılaştırıldığında uygun değerler bulunduğu çalışmacılar tarafından belirtilmiştir. Bütün durumlarda örnekleme hızı 110 saat⁻¹ 'den yüksek tekrar edilebilirliği %3 daha iyi çıkmıştır.

Falco ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmada kalsiyum ve magnezyum tayini için akım enjeksiyon prosedürleri için H-noktası ve genelleştirilmiş H-noktası standart ilaveler metotları geliştirdiklerini bildirmişlerdir. Bu çalışma akım enjeksiyon tekniklerindeki H-noktası standart ilaveler metodu (HPSAM) ve genelleştirilmiş H-noktası standart ilaveler metodunun (GHPSAM) temel prensiplerini oluşturmaktadır. 2 çeşit analitik sinyal kullanılmıştır. Bunlar akım enjeksiyon pikleri ve spektraldir. Farklı analitik problemler çalışılmıştır. Bunlar matriks etkisinin varlığında ve yokluğunda bir analitin tespiti ve de anlamsız eğilim hatası etkisinin varlığında iki analitin tespitidir. Klorür ile cive tiyosiyanatın tespiti ayrıca kalsiyum ve/veya magnezyumun arsenazo III ile tespiti çalışılmıştır. Metotlar konvansiyonel veri uygulamaları ile karşılaştırılmış ve analit sinyalinin genel sinyalden izole edildiği görülmüştür. Böylece şişe sularında bahsedilen maddenin tespitinde tam ve doğru neticeler verebileceği gösterilmiştir. Metotları uygulamak için başka ilave deneysel çalışmaya ihtiyaç görülmediği çalışmacılar tarafından belirtilmiştir.

Ruisanchez ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptıkları çalışmada, çalışmacılar yapay sinir ağları kullanan sıralı enjeksiyon analiz sistemlerinde on-line analitik sinyalin teşhisini çalışmışlardır. Bu çalışma spektrofotometrik tepkileri tanıyan otomatik analitik sistemi tarif etmektedir (hatalı cevapları bulan ve hataların sebebini tespit eden). Bu sistem sadece hatalı spektrayı tespit etmekle kalmayıp aynı zamanda onu düzeltme kapasitesine sahiptir. Bunu yaparken geri dönüşüm tepkisi yolu ile bütün

analitik sistemi ve gerekiyorsa sıralı enjeksiyon sisteminin şartlarını rapor etmiş ve de eş zamanlı tanı sinyali vermiştir. Yapay sinir ağları (ANN), kullanılarak hata tepkileri yapılmış ve sıralı enjeksiyon sistemi içinde tanı sinyali elde edilmiştir. Bu strateji doğal su numunelerinin analizinde kullanılmıştır. Özellikle kalsiyum ve magnezyumun spektrofotometrik tanı ile tespitini sağladığı çalışmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Ohta ve Tanaka' nın 1998 yılında yaptıkları çalışmada çeşitli çevresel sulardaki magnezyum ve kalsiyum iyonlarını, anorganik anyonların indirekt UV fotometrik iyon kromatografisi metodunu kullanarak tayin etmişlerdir. Çeşitli çevresel sularda anorganik anyonların (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- ve SO_4^{2-}) toplam karbonat (HCO_3^-), Mg^{2+} ve Ca^{2+} bir arada tayini trimellitik asit ve EDTA kullanarak dolaylı fotometrik iyon kromatografisi ile incelenmiştir. 0.5 mM trimellitik asit kullanıldığında oldukça hassas ve mükemmel ayırma 15 dakika'da elde edilmiştir. Çeşitli çevresel su numunelerinin karakterinin ölçülmesinde teklif edilen metot başarı ile uygulanmıştır.

Gomez ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmada doğal sulardaki kalsiyum ve magnezyumun eş zamanlı tayini için kemometrik bir çalışma yaptıklarını bildirmişlerdir. Mineral sulardaki kalsiyum ve magnezyumun eş zamanlı spektrofotometrik tayini için bir FIA sistemi test edilmiştir. Metot analit ile arsenazo III'ün reaksiyonu üzerine oturtulmuştur. Her iki analitin miktarlarının hesaplanması, H-noktası standart ilave metodu (HPSAM) ile ve PLS (partial least squares) modeli ile yapılmıştır. Kalsiyum tayini için her iki metodunda birbirine uyum gösterdiği çalışmacılar tarafından bildirilmiştir. HPSAM kullanarak çalışmak, numunedeki kalsiyum derişiminin, magnezyum ile arsenazo III' ün reaksiyonu üzerinde etkisi dikkat çekmiştir. HPSAM, ayrıca numunedeki magnezyum derişiminin tahminini mümkün kıldığı belirtilmiştir.

Oliveira ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları çalışmada sıralı enjeksiyonda mikrodalga yardımı ile numune hazırlama yöntemini kullanarak magnezyum, kalsiyum ve demirin yiyeceklerde spektrofotometrik tayinini çalışmışlardır. Yiyeceklerin spektrofotometrik analizinde sıralı enjeksiyon sistemi, doğrudan

numune kullanılarak ön görülmüştür. Numune ve derişik nitrik asit sırası ile aspire edilip, mikrodalga fırın içerisinde sindirim bombasına yönlendirilmek sureti ile numunenin bozulumu sağlanmıştır. Sindirimden sonra, işlenen numunenin ve rastgele seçilen reaktifler sırası ile dedektöre pompalanmıştır. Sütte ve meşrubatlarda, o-kresolftalein (EGTA ilavesi ile ve ilavesiz) ve o-fenantralin renklendirici olarak kullanılarak kalsiyum, magnezyum ve demir tayin edilmiştir. Sistem çok yönlü olup, alev atomik emilim spektrometresi kullanılarak varılan neticelerle uyum sağladığı çalışmacılar tarafından bildirilmiştir.

Mesquita ve Rangel' in 2004 yılında yaptıkları çalışmada çalışmacılar su numunelerinde kalsiyum, magnezyum ve su sertliğinin sıralı enjeksiyon sistemi ile spektrofotometrik tayinini çalışmışlardır. Kalsiyum, magnezyum ve su sertliğinin spektrofotometrik tayini için, sıralı enjeksiyon metodolojisi öngörülmüştür. Üç analitin tayini için tek çeşit kullanılmakta ve aynı protokol dizini kalsiyum ve magnezyumun sıralı tayinine imkan vermiştir (toplamı su sertliğine karşılık gelmektedir). Her iki metalin tayini , onların kresolftalein ile komplekse alınması reaksiyonu üzerine kurulmuştur. Birbirlerine etkileşimi kalsiyum için 8-hidroksikinolin kullanarak en aza indirilmiştir. Magnezyum için ise EGTA kullanılmıştır. Toplam sertliğin tayini için asetik asit ile reaksiyona ve bromo kresol yeşilin'deki karşılık gelen renk değişimine dayandırılmıştır. Kalsiyum için 0,5 – 5 mg dm³, magnezyum için 0.5 – 10 mg dm ve toplam sertlik için ise 10 – 100 mg HCO₃ dm³ çalışma aralığı sağlanmıştır. Su numuneleri için varılan neticeler, referans metotları ile varılan neticeler ve sertifikalı referans su numuneleri ile uyum göstermiştir. %5' den düşük RSD elde edilmiştir. Düşük madde kullanımı ve düşük atık hedefine ulaşılmıştır. Kalsiyum ve magnezyum için tespit hızı 80 saat⁻¹ , her bir element için 40 saat⁻¹, olmak üzere ve toplam sertlik için saatte 65 tayin yapılabildiği çalışmacıların yayınladığı çalışmada bildirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Genel Bilgi

Bu çalışmada, spektrofotometrik ölçümlerle çözücü olarak suyun kullanıldığı kalsiyum ve magnezyum çözeltilerinin Arsenazo(III) ile pH = 10 da amonyak tamponu ortamında kompleksleri oluşturulmuştur. Önce tek tek sonra farklı oranlarda karışımların spektrumları alınmıştır. Son işlem olarak ta 3 farklı noktadan alınan su numuneleri incelenmiştir ve kemometrik olarak hesaplamaları yapılmıştır.

3.4. Kullanılan Cihazlar

3.2.1 UV-görünür spektrofotometre cihazı

UV – Vis spektrumları , bilgisayar tarafından kontrol edilen 1 cm uzunluğundaki hücre ile donatılan Perkin – Elmer LAMBDA 20 spektrofotometresi kullanılarak not edilen spektrum değerleri su numunesindeki kalsiyum ve magnezyum miktarını belirlemek için kemometrik metoda uygulandı.

3.5. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylede analitik saflıkta olan kimyasallar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasallar Çizelge 1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve formülleri.

BİLEŞİĞİN ADI	BİLEŞİĞİN FORMULÜ
Kalsiyum nitrat tetrahidrat	Ca(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O
Magnezyum nitrat heksahidrat	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Amonyak –Amonyum klorür tamponu (pH = 10)	NH ₃ - NH ₄ Cl
Arsenazo (III)	C ₂₂ H ₁₆ As ₂ N ₄ Na ₂ O ₁₄ S ₂

Çalışmada kullanılan kimyasalların özellikleri Çizelge 2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan kimyasalların özellikleri

BİLEŞİĞİN ADI	ÖZELLİĞİ
Kalsiyum nitrat heksahidrat	Merck
Magnezyum nitrat tetrahidrat	Merck
Amonyak – amonyum klorür tamponu (pH = 10)	Fluka
Arsenazo(III)	Merck

Su , 0.05 S. cm⁻¹ den düşük kondüktiviteye sahip , Milli – Q su arıtma (Millipore Corp.) sisteminden sağlanmıştır.

3.3.1 Kullanılan Çözeltiler

Çalışmada spektrofotometrik ölçümler için :

Kalsiyum ve magnezyum maddelerinin 0.4864 g / 100 mL olacak şekilde çözeltileri hazırlandı.

Arsenazo(III) maddesi 0,245 g/ L olacak şekilde hazırlandı.

Kalsiyum çözeltisi

Ca(NO₃)₂.4H₂O maddesinde 40 gram Ca bulunduğu düşünülerek 0.4864 g / 100 mL miktarını sağlamak için 2, 871 gram Ca(NO₃)₂.4H₂O maddesinden tartılarak bir miktar saf suda çözüldükten sonra son hacim 100 mL ye tamamlandı.

Magnezyum çözeltisi

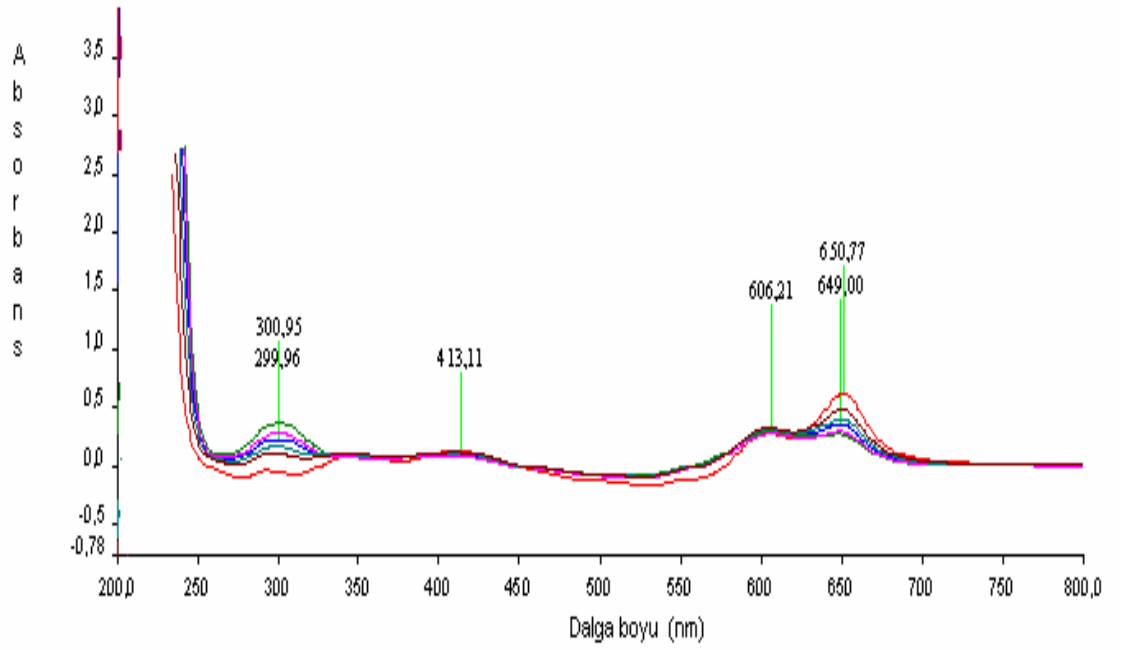
Mg(NO₃)₂.6H₂O maddesinde 24.32 gram Mg bulunduğu düşünülerek 0.4864 g / 100 mL miktarını sağlamak için 5,1282 gram Mg(NO₃)₂.6H₂O maddesinden tartılarak bir miktar saf suda çözüldükten sonra son hacim 100 mL ye tamamlandı.

Arsenazo (III)

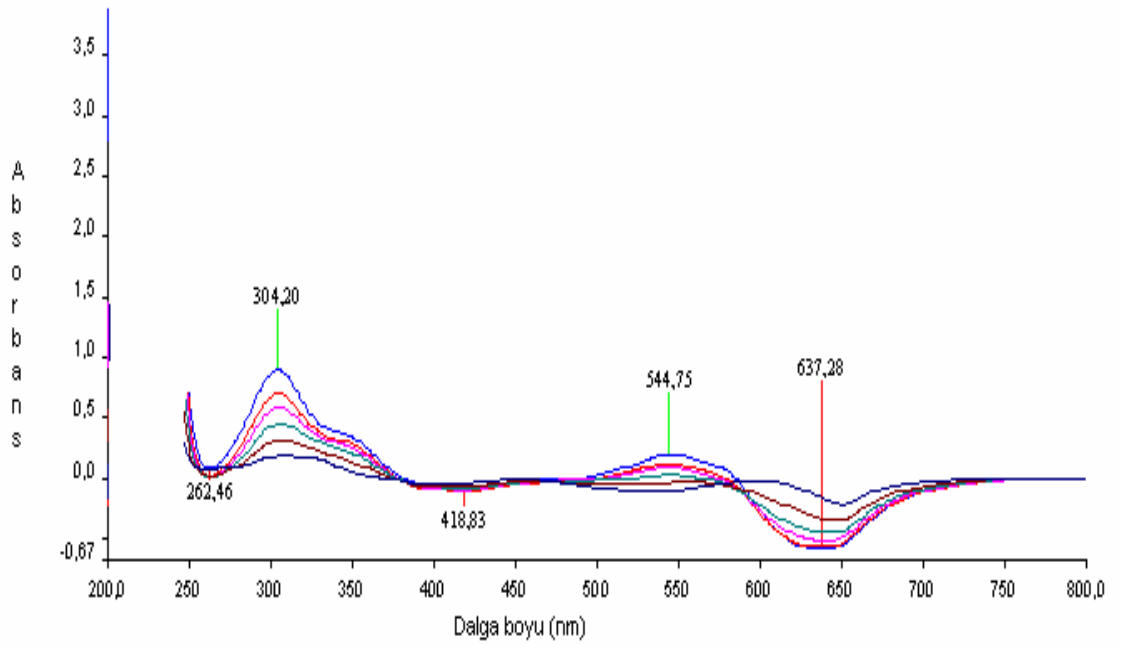
0,245 g arsenazo (III) tartılarak bir miktar saf suda çözüldükten sonra son hacim 1 L ye tamamlandı.

3.4 Metot

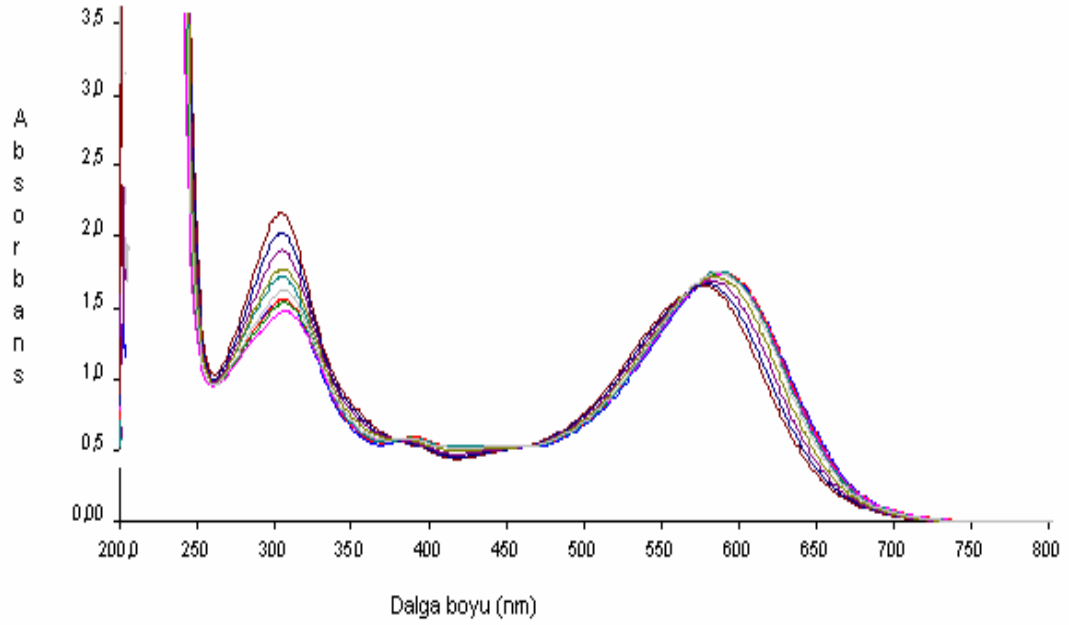
Bu çalışmada, spektrofotometrik ölçümlerle çözücü olarak suyun kullanıldığı kalsiyum ve magnezyum çözeltilerinin Arsenazo(III) ile pH = 10 da amonyak tamponu ortamında kompleksleri oluşturulmuştur. Önce tek tek sonra farklı oranlarda karışımların spektrumları alınmıştır. Kalsiyumun, magnezyumun ve karışımların alınan spektrumları sırasıyla Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3' de verilmiştir. Son işlem olarak da 3 farklı noktadan alınan su numuneleri incelenmiştir ve kemometrik olarak hesaplamaları yapılmıştır. İlk basamakta, UV spektrofotometre cihazının kalibrasyonu (sıfırlama işlemi) yapıldı. Kalibrasyon işlemi önce her iki hücre boş bırakılarak havaya karşı yapıldı. Sonra aynı işlem bu kez her iki ışık yoluna 5 mL arsenazo, 5 mL amonyak tamponu ve 15 mL su ile hazırlanan kör numunesi konularak yapılır. Bütün okumalarda hep kör bu şekilde hazırlanmıştır. Kör içerisine arsenazo konularak arsenazonun kalsiyum ve magnezyum numunelerine etkisi yok edildi ve sadece oluşan kalsiyum ya da magnezyum kompleksinin spektrumu okundu. İkinci basamakta, kalsiyum ve magnezyum maddelerinin tek tek arsenazo(III) ile kompleksleri oluşturularak, bu oluşan komplekslerin spektrumları alındı. Bu işlem esnasında komplekslerin hazırlanma işlemi 1 dakika içinde yapıldı. Bu sürede yapılmazsa arsenazo(III) etkisini kaybediyordu. Kalsiyum ve magnezyumun arsenazo(III) komplekslerinin hazırlanması Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4' gibidir.



Şekil 3.1 Kalsiyumun Çizelge 3.1’deki verilere göre 200 – 800 nm arasında verdiği absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.2 Magnezyumun Çizelge 3.2’deki verilere göre 200-800 nm arasında verdiği absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.3 Çizelge 3.3’ deki verilere göre kalsiyum ve magnezyum sentetik karışımlarının 200 – 800 nm arasında verdikleri absorpsiyon spektrumları

Çizelge 3.3 Kalsiyum - arsenazo(III) kompleksinin hazırlanması.

No	g/25 mL	Mg/25mL	Ca mL	Tampon Çözelti	Ca-arsenazo(III) mmol	Arsenazo(III) mL	Toplam Hacim
1	48	0,048	1,0	5,0	0,002	5,0	25,0
2	96	0,096	2,0	5,0	0,004	5,0	25,0
3	144	0,144	3,0	5,0	0,006	5,0	25,0
4	192	0,192	4,0	5,0	0,008	5,0	25,0
5	240	0,240	5,0	5,0	0,010	5,0	25,0
6	288	0,288	6,0	5,0	0,012	5,0	25,0

Çizelge 3.4 Magnezyum - arsenazo(III) kompleksinin hazırlanması.

No	g/25 mL	mg/25mL	Mg mL	Tampon Çözelti	Mg- arsenazo(III) mmol	Arsenazo(III) mL	Toplam Hacim
1	48	0,048	1,0	5,0	0,002	5,0	25,0
2	96	0,096	2,0	5,0	0,004	5,0	25,0
3	144	0,144	3,0	5,0	0,006	5,0	25,0
4	192	0,192	4,0	5,0	0,008	5,0	25,0
5	240	0,240	5,0	5,0	0,010	5,0	25,0
6	288	0,288	6,0	5,0	0,012	5,0	25,0

Magnezyum ve kalsiyum karışımlarının arsenazo(III) komplekslerinin hazırlanması Çizelge 3.5' deki gibidir.

Çizelge 3.5 Mg^{2+} ve Ca^{2+} nın karışımlarını içeren çözeltilerin hazırlanış şeması

No	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_3-NH_4Cl (pH=10) mL	Arsenazo (III) mL	Toplam numune hacmi
	$\mu g/mL$ (ppm)	$\mu g/mL$ (ppm)	mL	mL			
1	0,096	0,216	2,00	3,75	5,00	5	25
2	0,144	0,216	3,00	3,75	5,00	5	25
3	0,192	0,216	4,00	3,75	5,00	5	25
4	0,240	0,216	5,00	3,75	5,00	5	25
5	0,288	0,216	6,0	3,75	5,0	5	25
6	0,072	0,096	1,50	2,00	5,00	5	25
7	0,072	0,144	1,50	3,00	5,00	5	25
8	0,072	0,192	1,50	4,00	5,00	5	25
9	0,072	0,240	1,50	5,00	5,00	5	25
10	0,072	0,288	1,50	6,0	5,00	5	25

Hazırlanan her bir örneğin spektrumu alındı ve veriler kaydedildi.

3.5. Numune Analizi

Önerilen yapay sinir ağıları metodu, kalsiyum ve magnezyumun bir arada bulunduğu çeşitli sularda bir arada tayinleri için uygulandı. Aşağıda yerleri belirtilen istasyonlardan alınan bu sularda 6 tayin yapıldı. Deney sonuçları tartışma ve sonuç bölümünde verildi. Uygulanan yapay sinir ağıları metodu için içme sularındaki analiz sonuçlarının makul neticeler olduğu gözlemlendi.

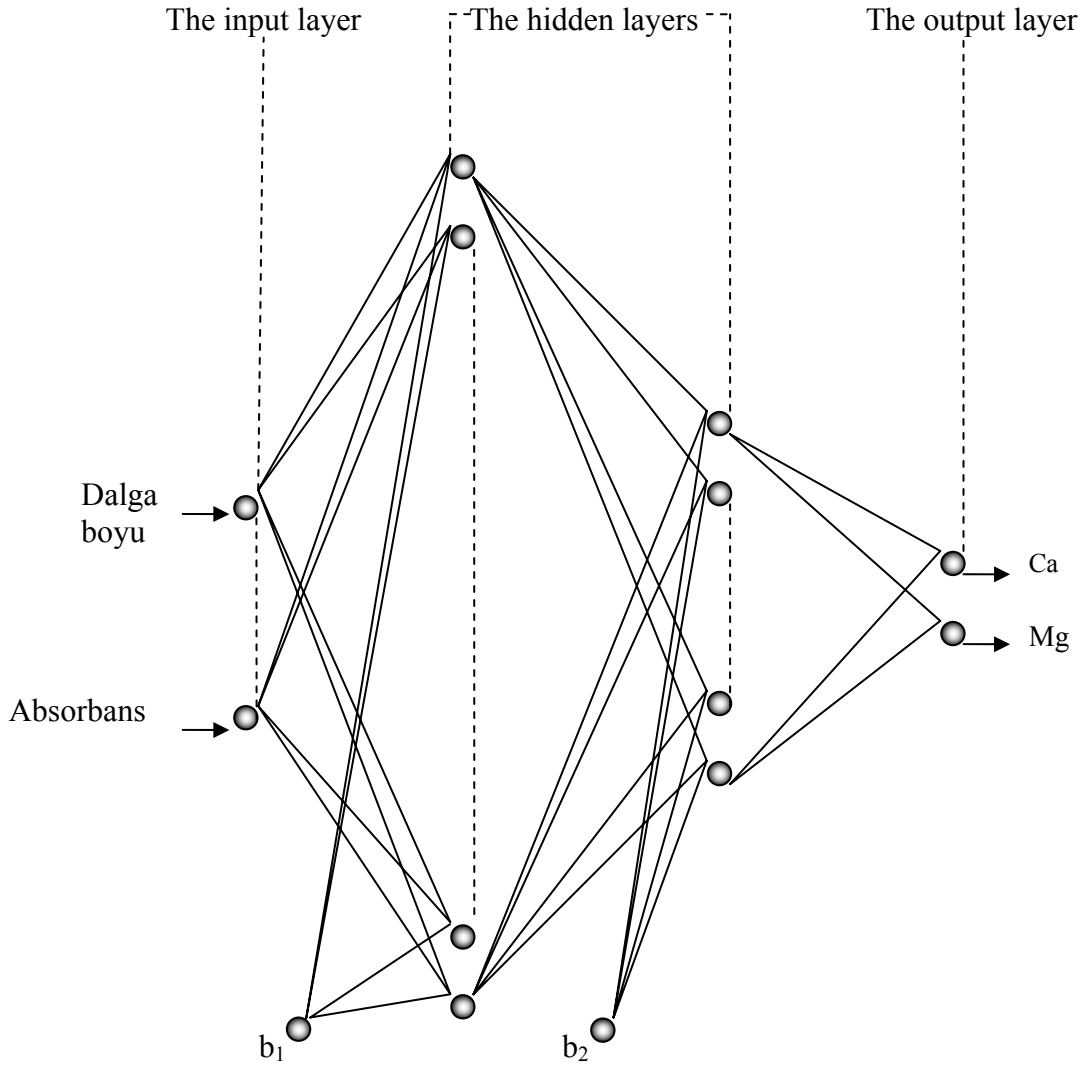
Bu işlemlerden sonra su numuneleri ile çalışıldı. 3 ayrı noktadan su numunesi alındı.

1. Şehir suyu
2. Migros kuyu suyu
3. Demiryolu kuyu suyu

Su numunelerinden 5 mL alındı, üzerine 5 mL tampon çözelti, 5 mL arsenazo(III) çözeltisi ve 10 mL saf su eklenerek spektrumları alındı. Veriler bu deneysel aşamadan sonra Artificial Neural Network Calibration programına uygulandı. Bu işlemler üniversitemizin lisanslı kullanıcısı olduğu Mat-Lab 7.0 programında yapıldı.

3.6. Metodoloji

Yapay sinir ağlarının yapısı, giriş elemanları olarak spektrofotometrede okunan absorbans değerleri ve dalga boyları, çıkış elemanları olarak da çalışılan kalsiyum ve magnezyum derişimleri olarak Şekil 3.4' de gösterildiği gibi oluşturuldu.



Şekil 3.4 Spektrofotometrik metodun kullanıldığı network yapısı

Yapay sinir ağı programının içinde aktivasyon fonksiyonu olarak logistik fonksiyon kullanıldı. Deneylerden elde edilen veriler train ve test verileri olarak iki kısma ayrıştırıldı. İki kısma ayrılan her bir veri grubu tekrar kendi içerisinde giriş ve çıkış verileri olarak (train in ; train out ve test in ; test out) iki ayrı gruba ayrıldı. Her bir veri grubu sayısal değerlerin çok fazla sapma göstermemesi için 0,1-0,9 aralığında aşağıdaki formülde gösterildiği gibi normalize edildi (Aktaş ve Yaşar 2004).

$$X_N = 0.1 + \frac{0.8(X - X_{\min})}{(X_{\max} - X_{\min})}$$

Burada X_N kurulan network' ün girişinde veya çıkışındaki değişkenlerin normalize edilmiş değerleridir. X değişken orijinal değeri, X_{max} ve X_{min} ise değişkenlerin orijinal değerlerinin en büyüğünü ve en küçüğünü temsil etmektedir.

Yapay sinir ağlarında ilk olarak kalsiyum ve magnezyumun tablo 1 ve 2' de verilen değerlerine uygun olarak alınan spektrofotometrik verilerden her bir iyon için normalizasyon işlemleri yapıldı. Daha sonra Tablo 3' de belirtilen karışım değerlerine uygun olarak hazırlanan karışımların absorban değerleri normalize edildi. Toplam 416 veri ile çalışıldı. Bu verilerden rasgele seçilen 254 tanesi oluşturulan yapay sinir ağının train bölgesine, kalan 162 tanesi ise test bölgesine yerleştirilerek oluşturulan neural network' ler çalıştırıldı. Ve aralarında en iyi ilişkiyi veren sistem oluşturulmaya çalışıldı. Elde edilen neural network' ün test sonuçlarının kantitatif olarak ispatlanan doğruluğu için en küçük karelerin hata oranı (RMS) değerleri aşağıdaki formülle hesaplandı.

$$RMS = \sqrt{0.5N^{-1} \sum_{i=1}^N (X'_1 - X_1)^2}$$

Burada N test verileri sayısını ve X'_1 ise hedeflenen değeri göstermektedir.

3.7. Metodun Validasyonu

Yapay sinir ağları metodu çeşitli derişimlerde çalışılan sentetik bileşiklerin test edilmesinde uygulandı. Önerilen yapay sinir ağları metodu için iyi ve hassas sonuçlar elde edildi. Geri kazanımlar (recovery), bunların ortalamaları ve standart sapma değerleri tartışma ve sonuç bölümünde verildi. Hazırlanan karışımlarda bileşenlerin birbirleriyle uygun ilişkileri olduğu sonuçlarda gözlemlendi.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Spektrofotometrik metotla elde edilen veriler deneysel kısımda anlatılan yöntemle çeşitli yapay sinir ağları oluşturmak üzere normalize edildi. Bu amaçla çeşitli yapay sinir ağları oluşturularak en uygun sonuçlar bulunmaya çalışıldı. Çizelge 4.1’ de oluşturulan yapay sinir ağları ve bu programdan elde edilen performans değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 Hazırlanan yapay sinir ağlarının performans değerleri

Model	Performans
NN1 2-1-2	0,00680752
NN2 2-2-2	0,00589936
NN3 2-3-2	0,00660153
NN4 2-4-2	0,00458802
NN5 2-5-2	0,00523746
NN6 2-6-2	0,0205337
NN7 2-7-2	0,00381666
NN8 2-8-2	0,00338984
NN9 2-9-2	0,00403756
NN10 2-10-2	0,0189427
NN11 2-11-2	0,00252871
NN12 2-12-2	0,00353699
NN13 2-13-2	0.00303996
NN14 2-14-2	0,00229821

Çizelge 4.2’ de oluşturulan yapay sinir ağları ve programdan elde edilen RMS değerleri gösterilmiştir.

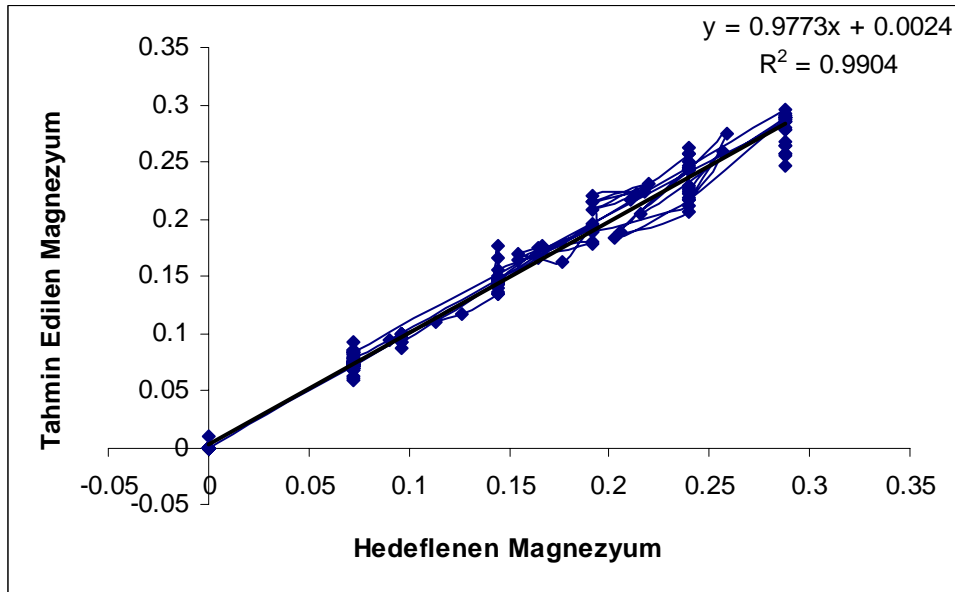
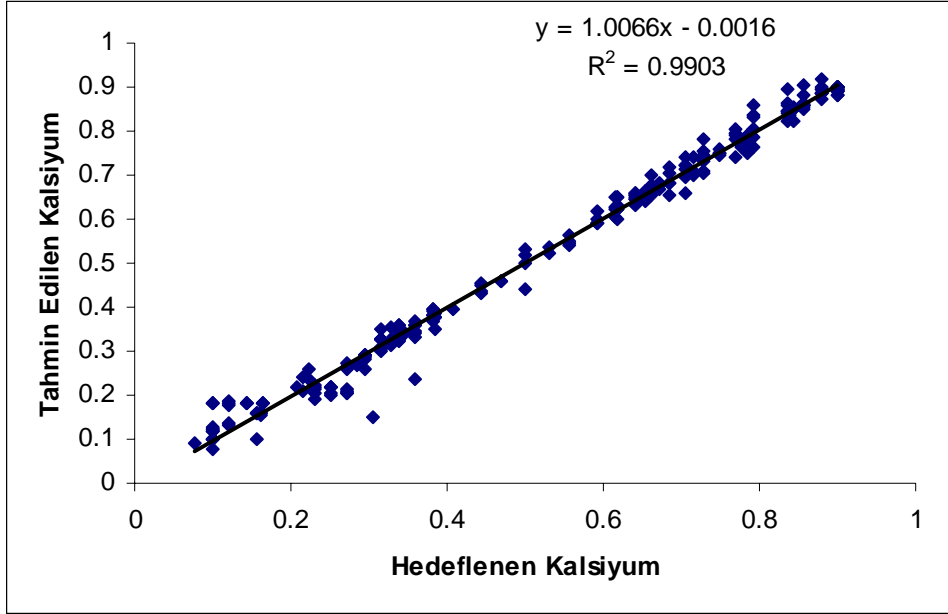
Çizelge 4.2 Oluşturulan yapay sinir ağları ve RMS değerleri

RMS				
Model	Kalsiyum		Magnezyum	
	Training	Testing	Training	Testing
NN1 2-1-2	0,053058	0,056886	0,063185	0,062945
NN2 2-2-2	0,04588	0,05456	0,061599	0,063429
NN3 2-3-2	0,050471	0,056546	0,063676	0,065139
NN4 2-4-2	0,038391	0,054295	0,055805	0,053643
NN5 2-5-2	0,043565	0,059212	0,057789	0,0629
NN6 2-6-2	0,006389	0,136776	0,053428	0,061422
NN7 2-7-2	0,046773	0,058599	0,05128	0,077934
NN8 2-8-2	0,036146	0,041527	0,040235	0,047476
NN9 2-9-2	0,035543	0,042357	0,043963	0,060828
NN10 2-10-2	0,038568	0,048137	0,037495	0,09651
NN11 2-11-2	0,132963	0,136776	0,03547	0,117692
NN12 2-12-2	0,037253	0,04375	0,049144	0,059942
NN13 2-13-2	0,034055	0,042757	0,034536	0,113459
NN14 2-14-2	0,001206	0,002356	0,001527	0,001328

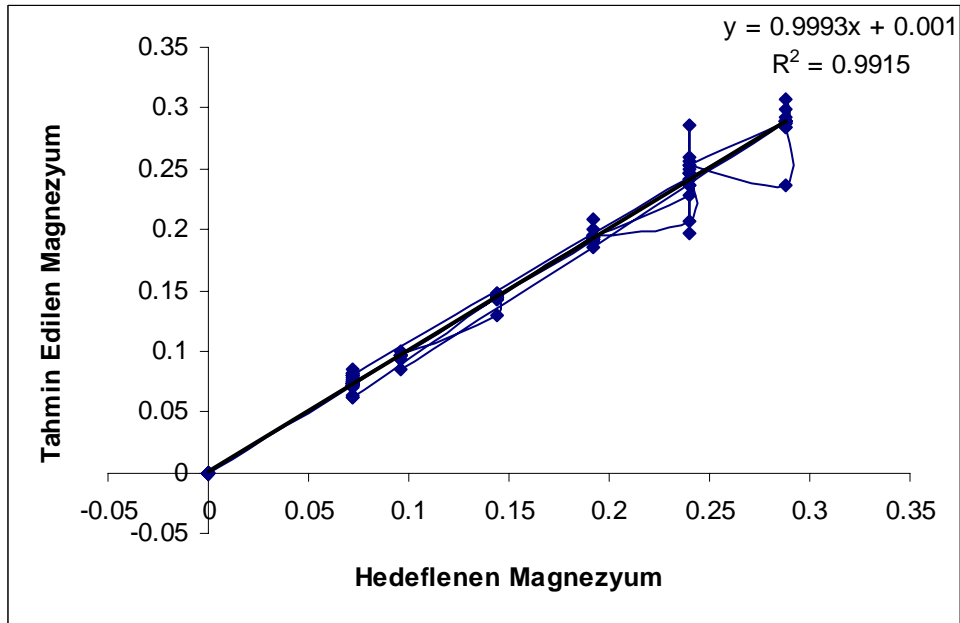
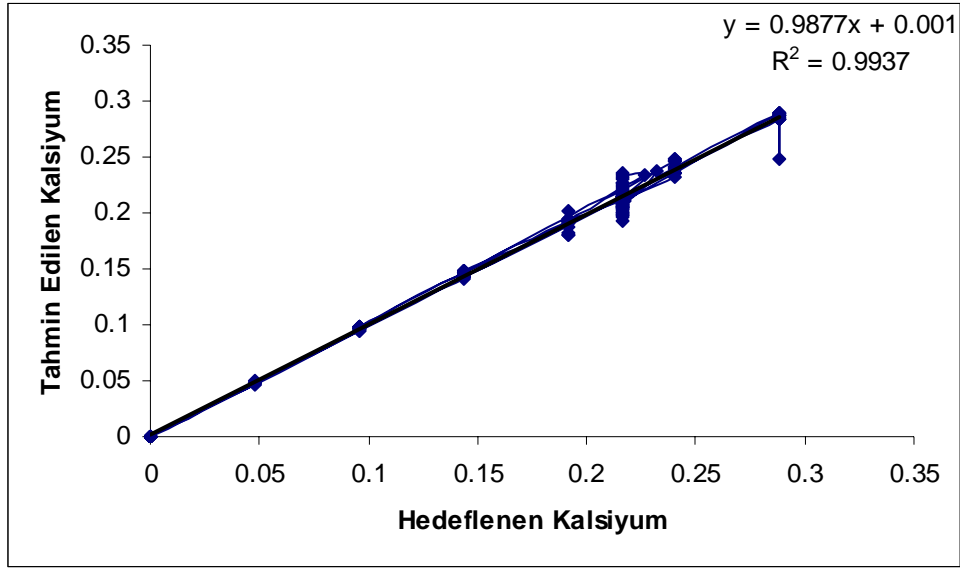
Train ve test işlemlerinden sonra logistik fonksiyona sahip olan çeşitli yapay sinir ağlarının sonuçlarının RMS değerleri ile değerlendirildi ve oluşturulan network' ün gizli nöronları ve gizli tabakalarının sayısı hesaplandı. Çizelge 4.1' de verilen performans değerleri ve Çizelge 4.2' de verilen RMS değerleri değerlendirilerek **NN14** modeli 14 nöronlu gizli tabakası 2 nöronlu çıkış tabakası ile en iyi değerleri verdiği gözlenerek, bu model kalsiyum ve magnezyumun derişimlerini tahmin etmek için kullanıldı.

NN14 modelden tahmin edilen kalsiyum ve magnezyumun tahmin edilen değerlerinin train ve test regrasyon noktaları Şekil 4.1' de gösterildi. Çıkış (hedeflenen) train ve test veri setinin grafiksel gösterimi ise Şekil 4.2' de gösterildi. **NN14** modelden elde edilen korelasyon R^2 değerleri sırasıyla 0,9903 ; 0,9937 ; 0,9904 ve 0,9915'dir.

Tahmin edilen sonuçlar oluşturulan modelden aktüel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1 Kalsiyum ve magnezyumun aktüel değerlerinin train veri setlerinin NN14 modelden tahmin edilen sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.2 Kalsiyum ve magnezyumun aktüel değerlerinin test veri setlerinin NN14 modelden tahmin edilen sonuçlarının karşılaştırılması

Metodun validasyonu için derişimleri Çizelge 3.5' de verilen sentetik karışımlar hazırlandı. Önerilen NN14 modeli için iyi ve hassas sonuçlar elde edildi. Geri kazanımlar (recovery), bunların ortalamaları ve standart sapma değerleri Çizelge 4.3' de verildi.

Çizelge 4.3 Sentetik ikili karışımların yapay sinir ağıları metoduyla elde edilen geri kazanım değerleri

No	Aktüel derişim ($\mu\text{g/mL}$)		Tahmin edilen derişim ($\mu\text{g/mL}$)		Geri Kazanım (%)	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	0,216	0,096	0,209	0,095	96,8	98,9
2	0,216	0,144	0,225	0,141	104,1	97,9
3	0,216	0,192	0,210	0,190	97,2	98,6
4	0,216	0,240	0,214	0,241	99,1	100,4
5	0,216	0,288	0,212	0,285	98,8	99,0
6	0,096	0,072	0,093	0,069	96,9	95,8
7	0,144	0,072	0,146	0,071	101,4	98,6
8	0,192	0,072	0,189	0,066	98,4	91,7
9	0,240	0,072	0,236	0,066	99,2	91,7
10	0,288	0,072	0,287	0,073	99,7	101,4
Ortalama					99,2	97,4
SD					2,23	3,35
RSD					2,25	3,44

SD: Standart sapma

RSD : Bağlı standart sapma

Önerilen NN14 modeli kalsiyum ve magnezyumun bir arada bulunduğu çeşitli sularda bir arada tayinleri için uygulandı. Çeşitli istasyonlardan alınan bu sularda 6 kez analiz yapıldı. Deney sonuçları Çizelge 4.4' de verildi. Uygulanan NN14 modelinin içme sularındaki deney sonuçlarının iyi değerler verdiği gözlemlendi.

Çizelge 4.4 Yapay sinir ağıları kullanarak kalsiyum ve magnezyumun su numuneleri içindeki analizlerinin kantitatif sonuçları

No	µg/mL (ppm)	
	Kalsiyum	Magnezyum
1	0,088	0,073
2	0,086	0,101
3	0,326	0,361
4	0,338	0,393
5	0,345	0,321
6	0,358	0,356

Yapılan analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi seçilen su istasyonlarından alınan sularda gerçekten çok az miktarlarda kalsiyum ve magnezyum iyonlarına rastlanmıştır. Bulunan bu sonuçlar bize aynı zamanda Isparta şehir suyunda ve alınan kuyu sularında sertlik yapacak miktarda iyonların bulunmadığını da göstermiştir. Bu bakımdan çalışılan sular içilebilecek kalitede sulardır.

5.KAYNAKLAR

- Aktaş, A.H., Yaşar, S., 2004. Potentiometric titration of some hydroxylated benzoic acids and cinnamic acids by artificial neural network calibration, *Acta Chim. Slov.*, 51, 273-282.
- Çilek, E.C., 2002. Application of neural network to predict locked cycle flotation test results, *Minerals Engineering*, 15, 1095-1104.
- Falco, P.C., Andres, J.V., Reig, F.B., 1997. Evaluation and elimination of the blank bias error using the H-point Standard additions method (HPSAM) in the simultaneous spectrophotometric determination of two analytes, *Analytica Chimica Acta*, 348, 39-49.
- Falco, P.C., Gomez, F.B., Reig, F.B., 1998. The H-point and generalized H-point Standard additions method for flow injection procedures, *Talanta*, 47, 193-202.
- Gomez, F.B., Reig, F.B., Falco, P.C., 1999. A chemometric study of simultaneous determination of calcium and magnesium in natural waters, *Talanta*, 49, 155-163.
- Marengo, E., Gianotti, V., Angioi, S., Gennaro, M.C., 2004. Optimization by experimental design and artificial neural Networks of the ion-interaction reversed phase-liquid chromatographic separation of twenty cosmetic preservatives, *1029*, 57-65.
- Mesquita, R.B.R., Rangel, A.O.S.S., 2004. A sequential injection system for the spectrophotometric determination of calcium, magnesium and alkalinity in water samples, *Analytical Sciences*, 20, 1205-1210.
- Ohta, K., Tanaka, K., 1998. Simultaneous determination of common inorganic anions, magnesium and calcium ions in various environmental waters by direct UV- photometric detection ion chromatography using trimellitic acid—EDTA as eluent, *Analytica Chimica Acta*, 373, 189-195.
- Oliviera, C.C., Sartini, R.P., Zagatto, E.A.G., 2000. Microwave-assisted sample preparation in sequential injection: spectrophotometric determination of magnesium, calcium and iron in food, *Analytica Chimica Acta*, 413, 41-48.
- Özdemir, İ., 1981. Genel Anorganik ve Teknik Kimya, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, s: 539-547.

- Ruisanchez, I., Lozano, J., Larrechi, M.S., Rius, F.X., Zupan, J., 1997. On-line analytical signal diagnosis in sequential injection analysis systems using artificial neural Networks, *Analytica Chimica Acta*, 348, 113-127.
- Plane, R.A., Sienko, M.J., 1984. *Temel Kimya, Savaş Kitap ve Yayınevi, Ankara*, s: 334 -335.
- Yamane, T., Goto, E., 1991. Simultaneous determination of calcium and magnesium by using a flow-injection system with simultaneous injection of two sample plugs and a masking agent plug, *Talanta*, 38, 139-143.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Meltem ŞENER
Doğum Yeri : Manisa
Doğum Yılı : 1968
Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1982-1985 : Lefkoşe Lisesi
Lisans 1988-1992 : Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yabancı Dil : İngilizce