

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL İYONLARI İÇEREN KARIŞIMLARIN ÇOK DEĞİŞKENLİ
KALİBRASYON YÖNTEMLERİ İLE ANALİZİ**

Kimyager Erman YURTSEVEN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sıdika SUNGUR

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Ferromolibden	2
2.1.1 Genel Bilgi	2
2.1.2 Ferromolibdendeki Molibden Tayini ile İlgili Çalışmalar	3
2.2 Morin	4
2.2.1 Özellikleri	4
2.2.2 Morin ile İlgili Çeşitli Metallerle Yapılmış Çalışmalar	5
2.2.2.1 Morinle Yapılmış Spektrofotometrik Çalışmalar	5
2.2.2.2 Morinle Yapılmış Zenginleştirme Çalışmaları	6
2.3 Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri	6
2.3.1 Tek Değişkenli Kalibrasyon (UC)	7
2.3.2 Çoklu Lineer Regresyon (MLR)	8
2.3.3 Ana Bileşenler Analizi (PCA)	9
2.3.4 Ana Bileşenler Regresyonu (PCR)	13
2.3.5 Kısmi En Küçük Kareler (PLS)	15
2.3.6 Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemlerinin Metal Analizlerindeki Uygulamaları	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1 Kullanılan Malzemeler	19
3.2 Çözeltiler	19
3.3 Araç ve Gereçler	21
3.4 Teknikler	21
3.4.1 Molibden ve Demirin Morin ile Kompleksleri	21
3.4.2 Komplekslerin Oluşumu İçin En Uygun Koşullar	21
3.4.2.1 pH	21
3.4.2.2 Ligand Miktarı	21
3.4.2.3 Yüzey Aktif Madde Miktarı	22
3.4.2.4 Bekletme Süresi	22
3.4.3 Metal Derişimi ve Absorbans İlişkisi	22
3.4.4 Kalibrasyon ve Örnek Çözeltilerinin Hazırlanması	23

3.4.4.1	Kalibrasyon Çözeltileri.....	23
3.4.4.2	Örnek Çözeltileri	23
3.4.5	Yöntem	23
3.4.6	Örneklerdeki Molibden ve Demirin Tayini	24
3.4.6.1	Demirin Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi (AAS) ile Tayini	24
3.4.6.2	Molibdenin TSE Yöntemine Göre Analizi.....	24
3.4.7	TSE Standardına Göre Gerçekleştirilen Analiz.....	24
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	26
4.1	Molibden ve Demirin Morin ile Kompleksleri	26
4.2	Komplekslerin Oluşumu İçin En Uygun Koşullar.....	26
4.2.1	pH	27
4.2.2	Ligand Miktarı	31
4.2.3	Yüzey Aktif Madde Miktarı Etkisi	33
4.2.4	Bekletme Süresinin Etkisi	36
4.3	Metal Derişimi-Absorbans İlişkisi ve Doğrusal Aralığın Bulunması.....	38
4.4	Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri.....	38
4.4.1	Kalibrasyon Verilerinin Elde Edilmesi	38
4.5	Ferromolibden Alaşımındaki Molibden ve Demirin Tek Değişkenli Kalibrasyon, Çoklu Lineer Regresyon, Ana Bileşenler Regresyonu ve Kısmi En Küçük Kareler ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi Yöntemi ile Tayini	40
4.5.1	Fe(III) ve Mo(VI) Tayini	40
4.5.1.1	Tek Değişkenli Kalibrasyon (UC).....	40
4.5.1.2	Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri.....	42
4.5.1.2.1	Çoklu Lineer Regresyon (MLR).....	42
4.5.1.2.2	Ana Bileşenler (Faktör)Analizi (PCA)	44
4.5.1.2.3	Ana Bileşenler Regresyonu (PCR)	46
4.5.1.2.4	Örneklerdeki Demir ve Molibdenin Tayini	48
4.5.1.2.5	Kısmi En Küçük Kareler (PLS).....	51
4.5.1.3	Ana Bileşenler Regresyonu ile Ferromolibden Örneklerindeki Molibden ve Demirin Derişimlerinin Tayini	53
5.	TARTIŞMA	58
	KAYNAKLAR.....	62
	ÖZGEÇMİŞ.....	64

KISALTIMA LİSTESİ

AACD	2-amino-1-sikloheksan-1-ditiyokarbamat
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
C'	Tahmin Edilebilir Örnek Derişimi
\hat{C}	Bilinmeyen Örnek Derişimi
CPB	Setilpiridinyum Bromür
CR	Devamlı regresyon
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
DDT	Dietilditiyokarbamat
GA	Gallik Asit
HPSAM	H-Nokta Standart Katma Yöntemi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi
MLR	Çoklu Doğrusal Regresyon (Multiple Linear Regression, MLR)
MTM	Metiltimol mavisi
M-NTA	Metal-nitritotriasetikasit
PAM	Poliakrilamid
PAR	4-(2- pirdilazo) resorsinol
PARAFAC	Paralel faktör analizi
PCA	Ana Bileşenler Analizi (Principle Components Analysis, PCA)
PCV	Pirokatekol Viyole
PCR	Ana Bileşenler Regresyonu (Principle Components Regression, PCR)
PLS	Kısmi En Küçük Kareler (Partial Least Squares, PLS)
PRESS	Tahmin Edilen Artık Hata Kareler Toplamı (Predicted Residual Error Sum of Squares)
PTFE	Politetrafloroetilen
RMS	Kare Ortalamalarının Karekökü (Root Mean Square)
RSS	Artık Kareler Toplamı (Residual Sum of Squares)
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
UC	Tek Değişkenli Kalibrasyon (Univariate Calibration, UC)
UV-VIS	Morötesi-Görünür Bölge Spektrofotometrisi
XO	Ksilenol Oranj

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	Şekil 4.1 (-)Mo(VI)-Morin ve (-)Fe(III)-Morin Komplekslerine Ait Absorpsiyon Spektrumları	26
Şekil 4.2	Çeşitli pH'larda Mo(VI)-Morin Kompleksinin Oluşumu.....	28
Şekil 4.3	Çeşitli pH'larda Fe(III)-Morin Kompleksinin Oluşumu.....	29
Şekil 4.4	Mo(VI)-Morin Kompleksi için pH-absorbans Grafiği	30
Şekil 4.5	Fe(III)-Morin Kompleksi için pH-absorbans Grafiği	30
Şekil 4.6	Mo(VI)- Morin Kompleksi Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi	32
Şekil 4.7	Fe(III)-Morin Kompleksi Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi.....	32
Şekil 4.8	Mo(VI)-Morin Kompleksi Oluşuma %1'lik Tween-80 Hacminin Etkisi.....	34
Şekil 4.9	Fe(III)-Morin Kompleksi Oluşuma %1'lik Tween-80 Hacminin Etkisi.....	34
Şekil 4.10	Mo(VI)-Morin Kompleksi Oluşuma %1'lik CTAB Hacminin Etkisi	35
Şekil 4.11	Fe(III)-Morin Kompleksi Oluşuma %1'lik CTAB Hacminin Etkisi.....	35
Şekil 4.12	Fe(III)- Morin Kompleks Oluşumuna Bekletme Süresinin Etkisi.....	37
Şekil 4.13	Mo(VI)- Morin Kompleks Oluşumuna Bekletme Süresinin Etkisi.....	37
Şekil 4.14	0,45; 0,60; 0,75 ppm Molibdene Ait Spektrumlar	39
Şekil 4.15	0,35; 0,40; 0,45; ppm Demire Ait Spektrumlar	39
Şekil 4.16	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)	46
Şekil 4.17	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)	47
Şekil 4.18	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)	47
Şekil 4.19	Örneklerdeki Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)	48
Şekil 4.20	Örnek Verileri için Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)	48
Şekil 4.21	Örneklerdeki Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)	49
Şekil 4.22	Örnek Verileri için Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)	49
Şekil 4.23	Örneklerdeki Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)	50
Şekil 4.24	Örnek Verileri için Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)	50
Şekil 4.25	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS)	52
Şekil 4.26	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS)	52
Şekil 4.27	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS)	53
Şekil 4.28	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Ferromolibden)	53
Şekil 4.29	Örnek Verileri için Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)	54
Şekil 4.30	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Merkezleşmiş PCR) (Ferromolibden).....	54
Şekil 4.31	Örnek Verileri için Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)	55
Şekil 4.32	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Ferromolibden)	55
Şekil 4.33	Örnek Verileri için Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)	56

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1	Kompleks Oluşumuna pH in Etkisi	27
Çizelge 4.2	Mo(VI)- Morin ve Fe(III)-Morin Kompleksleri Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi	31
Çizelge 4.3	Mo(VI) ve Fe(III) Komplekslerinin Tween-80 Varlığında Absorbans Değerleri	33
Çizelge 4.4	Mo(VI) ve Fe(III) Komplekslerinin CTAB Varlığında Absorbans Değerleri ..	33
Çizelge 4.5	Kompleks Oluşumuna Bekletme Süresinin Etkisi	36
Çizelge 4.6	Tek Değişkenli Kalibrasyon için Mo(VI) Derişim ve Absorbans Değerleri	40
Çizelge 4.7	Örnek Çözeltilerinin UV Spektrofotometrisi ve AAS ile bulunan Mo(VI) Derişimleri	41
Çizelge 4.8	Tek Değişkenli Kalibrasyon için Fe(III) Derişim ve Absorbans Değerleri	41
Çizelge 4.9	Örnek Çözeltilerinin UV Spektrofotometrisi ve AAS ile bulunan Fe(III) Derişimleri	42
Çizelge 4.10	Molibden Derişimleri	43
Çizelge 4.11	Demir Derişimleri	43
Çizelge 4.12	Önişlemsiz Veriler İçin Özdeğerler (PCA)	44
Çizelge 4.13	Merkezleşmiş Veriler İçin Özdeğerler (PCA)	44
Çizelge 4.14	Standartlaşmış Veriler İçin Özdeğerler (PCA)	44
Çizelge 4.15	Önişlemsiz Veriler için RSS ve PRESS Değerleri	45
Çizelge 4.16	Merkezleşmiş Veriler için RSS ve PRESS Değerleri	45
Çizelge 4.17	Standartlaşmış Veriler için RSS ve PRESS Değerleri	45
Çizelge 4.18	Önişlemsiz Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar (PCR)	46
Çizelge 4.19	Merkezleşmiş Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar (PCR)	47
Çizelge 4.20	Standartlaşmış Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar (PCR)	47
Çizelge 4.21	Örnek için Önişlemsiz Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar	48
Çizelge 4.22	Örnek için Önişlemsiz Örnek Verileri için Sonuçlar	48
Çizelge 4.23	Örnek için Merkezleşmiş Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar	49
Çizelge 4.24	Örnek için Merkezleşmiş Örnek Verileri için Sonuçlar	49
Çizelge 4.25	Örnek için Standartlaşmış Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar	50
Çizelge 4.26	Örnek için Standartlaşmış Örnek Verileri için Sonuçlar	50
Çizelge 4.27	Fe(III) Derişimleri için Hata, Yüzde Hata	51
Çizelge 4.28	Mo(VI) Derişimleri için Hata, Yüzde Hata	51
Çizelge 4.29	Önişlemsiz Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar (PLS)	52
Çizelge 4.30	Merkezleşmiş Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar(PLS)	52
Çizelge 4.31	Standartlaşmış Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar(PLS)	53
Çizelge 4.32	Önişlemsiz Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar (Ferromolibden)	53
Çizelge 4.33	Önişlemsiz Örnek Verileri için Sonuçlar (Ferromolibden)	54
Çizelge 4.34	Merkezleşmiş Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar (Ferromolibden)	54
Çizelge 4.35	Merkezleşmiş Örnek Verileri için Sonuçlar (Ferromolibden)	55
Çizelge 4.36	Standartlaşmış Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar (Ferromolibden)	55
Çizelge 4.37	Standartlaşmış Örnek Verileri için Sonuçlar (Ferromolibden)	56
Çizelge 4.38	Örnekteki Demir Derişimleri için Hata, Yüzde Hata	56
Çizelge 4.39	Örnekteki Molibden Derişimleri için Hata, Yüzde Hata	57
Çizelge 4.40	Fe(III) Derişimleri için Hata, Yüzde Hata	58
Çizelge 4.41	Mo(VI) Derişimleri için Hata, Yüzde Hata	58
Çizelge 4.42	Örneklerdeki Molibden Derişimleri için Hata, Yüzde Hata	59
Çizelge 4.43	Örneklerdeki Demir Derişimleri için Hata, Yüzde Hata	59
Çizelge 4.44	Demir ve Molibden için Derişim ve Absorbans Değerleri	60

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgi, tecrübe ve yardımlarıyla yol gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sıdika Sungur'a, tezimin oluşturulmasında büyük katkılarda bulunan değerli hocam Sayın Prof.Dr.Abdürrezzak Bozdoğan'a, çalışmam sırasında bilgi ve fikirlerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç Dr. Güzin Alpdoğan'a, laboratuvar çalışmalarında bilgi ve emeğini esirgemeyen, Arş. Gör. Dr. Bürge Aşçı ve Arş. Gör. Dr. Özlem Aksu'ya, çalışma arkadaşlarım Arş.Gör. Şule Dinç ve Cevriye Tataroğlu'na, eğitimim ve çalışmalarım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve çok değerli arkadaşlarıma teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

ÖZET

Demir ve molibdenin eş zamanlı spektrofotometrik tayini için morin kompleks ajanı kullanılarak Çoklu Lineer Regresyon (MLR), Ana Bileşenler Regresyonu (PCR), Kısmi En Küçük Kareler (PLS) ve Tek Değişkenli Kalibrasyon (UC) yöntemleri uygulanmıştır. Optimum koşullar incelenmiş ve en kararlı kompleksler %0,075 Tween-80 ve 0,01 M pH=2 KCl-HCl tamponu içeren etanol-su (1:4) çözeltisinde elde edilmiştir.

Kalibrasyon seti demir ve molibdenin ferromolibden alaşımındaki oranı göz önüne alınarak oluşturulmuştur. Dokuz standart çözelti, demir için 0,35-0,45 µg/ml, molibden için 0,45-0,75 µg/ml aralığında hazırlanarak 350-500 nm arasında absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Yukarıdaki regresyon prosedürleri bu spektrumların her 5 nm'deki absorbans datalarına uygulanmıştır. Elde edilen sonuçların hata yüzdeleri AAS ölçümleri baz alınarak hesaplanmıştır. Demir için PLS ve standartlaşmış PCR metotları diğer PCR, MLR ve UC metotlarından daha iyi sonuçlar vermiştir. Molibden için merkezleşmiş ve standartlaşmış PLS metotları ile, önişlemsiz ve standartlaşmış PCR metotları, UC ve MLR metotları ile elde edilen değerlerden daha iyi sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak, her iki metalin eş zamanlı analizi için en uygun yöntem PLS ile alınan sonuçlardır.

Anahtar kelimeler: Morin, Molibden, Demir, PCA, PCR, PLS, MLR, UC, AAS.

ABSTRACT

Multivariate regression procedures: Multiple Linear Regression (MLR), Principal Component Regression (PCR), Principle Components Analysis (PCA), Partial Least Squares Regression (PLS) and Univariate Calibration (UC) were applied for the simultaneous spectrophotometric determination of molybdenum and iron using morin as a complexing agent.

Optimum conditions were investigated and the most stable complexes were obtained in ethanol-water (1:4) solution containing 0,01 M pH=2 KCl-HCl buffer and %0,075 Tween-80.

Experimental calibration set was constructed regarding the iron and molybdenum ratio in ferromolybdenum alloy. Nine standard solutions were prepared having in the range of 0,35-0,45 $\mu\text{g/ml}$ Fe(III), 0,45,-0,75 $\mu\text{g/ml}$ Mo(VI) and the absorbtion spectra of these solutions were recorded from 350 to 500 nm.

The above regression procedures were applied to the absorbance data of these spectra with 5 nm intervals. Estimation of the errors of obtained results were based on atomic absorbtion spectrophotometric measurements.

For iron; PLS and standardized PCR methods provided better results than the other results of PCR, MLR and UC. For Mo; centered and standardized PLS methods, nopreprocess and standardized PCR methods provided better results than those obtained by UC and MLR methods. Finally PLS is the best method for the simultaneous analysis of both metal.

Keywords: Morin, Iron, Molybdenum, PCA, PCR, PLS, MLR,UC, AAS

1. GİRİŞ

Ferromolibdendeki demir ve molibden içeriklerinin kantitatif olarak tayini için gravimetrik ve spektrofotometrik teknikler kullanılmıştır. Bhargava ve arkadaşları ferromolibden ve Mo katkılı maddelerin oksin ile hızlı tayini için gravimetrik analiz yapmışlardır. Analiz örneği; zirkonyum kapsül içerisinde sodyum peroksit ve sodyum karbonatın akışkan karışımları ile muamele edilmiş daha sonra analiz örneğinin su ile süzülmesi, demir ve diğer oksit hidratlardan sodyum molibdat olarak molibdenin hızlı bir şekilde ayrılmasını sağlamıştır (Bhargava,1987).

Ferromolibden içerisindeki molibden ve demir tayini için önerilen spektrofotometrik yöntem, hidrazin sülfat çözeltisi ile indirgenen sülfürik asit çözeltisiyle oluşturulmuş kırmızımsı-portakal rengindeki Mo(V) türlerinin oluşumuna dayanır. Demirden kaynaklanan girişim etkisi kükürt dioksit kullanımıyla Fe(III)'ün Fe(II)'e indirgenmesi ile giderilmiştir (Ashy,1972)

Türk Standartları Enstitüsünün ferromolibden analizine ait 'ferromolibden-molibden tayini-gravimetrik tayini' isimli standardı, deney numunesinin çözülmesi, demirin hidroksitle ayrılması, molibdenin EDTA ve amonyum okzalatl ortanda hidroksikinolat olarak çöktürülmesi, süzülmesi, kurutulması, ve susuz hidroksikinolatın $[MoO_2(C_9H_6NO)_2]$ tartılması esasına dayanır (TS 7286/Mayıs 1989).

Zahmetli, uzun süreli hatta maliyetli olan bu yöntemlerin yanı sıra El-Sayed ve arkadaşı Fe ve Mo içeren bazı alaşımlarda eşzamanlı birinci türev spektrofotometrik tayinlerini incelemişlerdir. Uyguladıkları yöntem yüzey aktif varlığında morinle oluşturdukları komplekslere ait absorpsiyon değerlerinin spektrofotometrik tayinlerine dayanmaktadır. Önerilen metot deneysel verilerin istatistiksel olarak analizi için tavsiye edilir (El-Sayed,1996).

Bu tezin amacı ise çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin ferromolibden alaşımındaki demir ve molibdenin tayini için uygulanmasının incelenmesidir. Absorpsiyon piklerinin dalga boyları birbirine yakın olan bileşenleri içeren karışımların spektrofotometrik yöntemle eş zamanlı analizi son yıllarda kemometrik kalibrasyon teknikleri ile kolaylıkla yapılmaktadır (Martens ve Naes,1989).

Yapılan kaynak araştırmaları, demir ve molibdenin spektrofotometrik tayinleri için çeşitli ligandların ve yüzey aktif maddelerinin kullanıldığını göstermiştir. Yaptığımız ön denemeler ise, bunların arasında demir ve molibden ile aynı koşullarda kompleks oluşturan ve

aynı zamanda ferromolibdenin diğer bileşenleri ile reaksiyon vermeyen yani, morinin ferromolibden içerisindeki demir ve molibdenin eş zamanlı spektrofotometrik analizi için uygun bir ligand olduğunu ortaya koymuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 FERROMOLİBDEN

2.1.1 Genel Bilgi

Molibden (Mo) bileşiklerinin yaklaşık 2/3'ü molibdik oksit, % 20'si ferromolibden, kalan kısmı da amonyum molibdat, kalsiyum molibdat ve sodyum molibdat şeklinde kullanılmaktadır. Ferromolibden, molibdik oksitle demir oksidin silikon ve/veya alüminyumun indirgen olarak kullanıldığı klasik metalotermite prosesi ile elde edilir. Ferromolibden demir-çelik endüstrisinde çeliklerin mekanik özellikleri, şekil verilmesi, stabilitesi, iyi bir homojen kristal yapısı oluşturulması ve yüksek sıcaklığa dayanımı için pekiştirici olarak kullanılır.



Ferromolibden Alaşımı

Molibden ihtiva eden alaşımlar, paslanmaz çelik, tüp ve boru şeklindeki aletlerin yapımında, süper ısıtıcılarda, çelik rezistanslarında, petrol ürünlerinin elde edilmesinde ve kimyasal işlemlerde yaygın olarak kullanılırlar. Molibden; alaşım elementi olarak metali pekiştirmede, sağlamlık ve sertlik özelliği vermede, aşınmaya dayanıklı çeliklerde, döküm demirlerinde ve demirsi metallerde kullanılır (DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Raporu ÖİK Raporu,1993).

2.1.2 Ferromolibdendeki Molibden ve Demir Tayini ile İlgili Çalışmalar

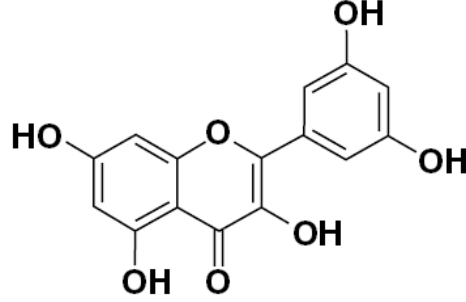
Ferromolibden ve Mo katkılı maddelerin oksin ile hızlı tayini için Bhargava ve arkadaşları gravimetrik bir analiz yapmışlardır. Analiz örneği, zirkonyum kapsül içerisinde tam ayrışma için sodyum peroksit ve sodyum karbonatın akışkan karışımları ile muamele edilmiş daha sonra, soğutulmuş örneğin su ile süzülmesi, demir ve diğer oksit hidratlardan sodyum molibdat olarak molibdenin hızlı bir şekilde ayrılmasını sağlamıştır. Süzülme sonrasında molibdenin, diğer metal oksinatların girişim etkilerinden uzaklaştırılması için EDTA ve oksalat eklenerek oksin ile çöktürülmüş ve gravimetrik olarak tayin edilmiştir (Bhargava, 1987).

Ferromolibden içerisindeki molibden ve demir tayini için Ashy ve arkadaşı spektrofotometrik bir yöntem önermişlerdir. Önerilen spektrofotometrik yöntem, hidrazin sülfat çözeltisi ile indirgenen sülfürik asit çözeltisiyle oluşturulmuş kırmızımsı-portakal rengineki Mo(V) türlerinin oluşumuna dayanır. Demirden kaynaklanan girişim etkisi kükürt dioksit ile Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirgenmesi ile giderilmiştir. Ferromolibden içerisinde eser düzeyde bulunan bakır ve fosfor az bir girişim etkisi göstermişlerdir. On altı ferromolibden alaşımındaki molibden tayininde bakırdan gelen düşük girişim göz önüne alındığında tam ve kesin sonuçlar elde edilmiştir (Ashy, 1972).

Türk Standartları Enstitüsünün ferromolibden analizine ait 'ferromolibden-molibden tayini-gravimetrik tayini' isimli standardı, deney numunesinin çözülmesi, demirin hidroksitle ayrılması, molibdenin EDTA ve amonyum okzalatlı ortamda hidroksikinolat olarak çöktürülmesi, süzülmesi, kurutulması ve susuz hidroksikinolatın $[MoO_2(C_9H_6NO)_2]$ tartılması esasına dayanır. Çalışmalarımız bu standart esas alınarak gerçekleştirilmiştir. (TS 7286/Mayıs 1989).

2.2 MORİN

2.2.1 Özellikleri



Morin'in kimyasal yapısı

Adlandırma: Morin

2', 3, 4', 5, 7-Pentahidroksiflavon

Molekül formülü : $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2(H_2O)$

Molekül ağırlığı : 338,23 g/ mol

Elementel analizi : C (%59,61) H (%3,34) O (%37,06)

Görünüş : Sarıya dönük kahve, ince toz halinde

Çözünürlük : Etanol

2.2.2 Morin ile İlgili Çeşitli Metallerle Yapılmış Çalışmalar

2.2.2.1 Morinle Yapılmış Spektrofotometrik Çalışmalar

Morin belirteci metal tayinlerinde bir kompleksleşme ajanı olarak kullanılmış, bu konuda El-Sayed ve arkadaşları Fe ve Mo için kobalt-krom ve nikel-krom alaşımlarında eşzamanlı birinci türev spektrofotometrik tayinlerini incelemişlerdir. Uyguladıkları yöntem katyonik yüzey aktif varlığında morinle oluşturdukları komplekslere ait absorpsiyon değerlerinin spektrofotometrik tayinlerine dayanmaktadır. Farklı oranlarda Fe(II) (0,9-1,5 µg /mL) ve Mo(VI) (0,3-4,2 µg /mL) eşzamanlı olarak tayin edilmiştir. Önerilen metot deneysel verilerin istatistiksel olarak analizi ile değerlendirilmiştir. Ayrıca yöntemin değişik alaşımlardaki Fe ve Mo tayinleri için uygulanabileceği öngörülmüştür (El-Sayed, 1996).

Hernandez ve arkadaşları morini, iyonik olmayan yüzey aktif varlığında çinko ile kompleksleştirerek florimetrik yöntemle analiz etmişlerdir. Yüzey aktif olmadığına oluşan kompleksin floresans etkisi olmamasına rağmen Genapol PF-20 eklendiğinde düşük derişimlerde dahi çinko için florimetrik tayin mümkün kılınmıştır. %0,009 morin ve %1,5 yüzey aktif varlığında pH=4,7 için maksimum floresans elde edilmiştir (Hernandez, 2002).

Alüminyumun morin kompleksleştirme ajanı ile tayini Ahmed ve arkadaşları tarafından spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Morin; zayıf asidik, %50 etanolü (0,0001-0,00015 M H₂SO₄) ortamda alüminyum ile kompleks oluşturarak 421 nm'de absorpsiyon vermiştir. Çalışmada ortalama molar absorbtivite $5,3 \times 10^3$ L/mol.cm olarak bulunmuştur. Kompleksleşme reaksiyonunun çabuk oluştuğu ve absorpsiyonun 48 saat dengede kaldığı öngörülmüştür. Kelatin sitökiyometrik bileşimi alüminyum ve morin için 2:3 (Al: morin) 'tür. 50'den fazla anyon, katyon ve kompleksleşme ajanları için girişim etkileri çalışılmıştır. Metodun, alaşım ve çelik gibi materyal örneklerine, yer altı ve yer üstü gibi çevresel sulara, bazı biyolojik örneklere (insan kanı, idrar), toprak ve sentetik kompleks karışımlarına başarıyla uygulandığı açıklanmıştır (Ahmed, 1995).

Morinle alüminyum tayininde yapılan bir diğer çalışmada Liu, poliakrilamid gibi dengeleyici bir maddenin varlığında basit, hızlı ve yüksek duyarlılıklı spektrofotometrik bir uygulama geliştirmiştir. Kompleks bileşim oranı sırasıyla alüminyum ve morin için 1:2 olarak uygulanmıştır. Alüminyumun 0,04-0,28 g/L aralığında Beer yasasına uygunluğu saptanmıştır ve tayin sınırı $4,0 \times 10^{-10}$ g/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca, PAM (poliakrilamid) ile morin arasında PAM'ın tayininde kullanılabilecek bir başka kompleks oluştuğu da bulunmuştur.

Yöntemin alüminyum ve PAM tayini için su örneklerinde ayırma yapmaksızın kullanılabileceği söylenmiştir (Liu, 1999).

Morin kompleksleştirme ajanının La(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) ve Er(III) iyonları ile oluşturduğu kompleks bileşikleri incelenmiş, elementel analiz, termogravimetrik ve spektrofotometrik çalışmalar ile bu metal kompleksleri karakterize edilmiştir (Kopacz ve Woznicka, 2004).

Yapılan bir diğer çalışmada ise morinin Mn, Co, Ni, Cu, Cd ve Zn ile kompleksleri oluşturulup, elementel analiz, molar iletkenlik, IR, NMR ve UV-VIS spektroskopik teknikler yardımıyla ve de floresans özelliklerinin incelenmesiyle karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca morinin Cu ve Zn ile oluşturduğu iki kompleksinin antitümör aktiviteleri karşılaştırılarak test edilmiştir (Zhang vd., 1996).

2.2.2.2 Morinle Yapılmış Zenginleştirme Çalışmaları

Morin üzerine yapılan bir başka çalışmada, Luo ve arkadaşları başlangıç maddesi olarak aminlenmiş polivinil klorür kullanarak morin kelatlaştırıcı reçine sentezlemişlerdir. Mo ve W için incelenen konular asitlik, akış hızı, hız sabiti, adsorbsiyonun doygunluk kapasitesi yeniden kullanım ve girişim yapan iyonların etkilerinin araştırılmasıdır. Mo ve W'in 0,4 mg/L konsantrasyonunda yapılan çalışmada bağıl standart sapma Mo için %2,8; W için %2,6 olarak elde edilmiştir. Kelatlaştırıcı reçinenin yapısı infrared spektrometresi ile aydınlatılmış, Mo ve W'in zenginleştirme mekanizması için önerilmiştir (Luo, 1992).

2.3 Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri

Bu çalışmada, ferromolibden alaşımındaki Mo ve Fe'nin spektrofotometrik tayini için, Tek Değişkenli Kalibrasyon (Univariate Calibration, UC), Çoklu Lineer Regresyon (Multiple Linear Regression, MLR), Ana Bileşenler Analizi (Principal Components Analysis, PCA) Ana Bileşenler Regresyonu (Principal Components Regression, PCR) ve Kısmi En Küçük Kareler (Partial Least Squares, PLS) (Martens, Brereton) yöntemleri uygulanmıştır.

2.3.1 Tek Değişkenli Kalibrasyon (UC)

Tek değişkenli kalibrasyon iki değişken arasındaki ilişkiyi içerir. Bu kalibrasyona lineer regresyon da denir. Bu kalibrasyon, tek bir spektroskopik dalga boyundaki absorbansı kullanarak bir bileşiğin derişimini tayin etmek için uygulanır.

Matematiksel olarak, derişimler ile absorbanslar arasında, aşağıdaki şekilde bir eşitlik yazılabilir.

$$x \approx c.s \quad (1)$$

Bu eşitlikte x örneklerin tek bir dalga boyundaki absorbanslarından oluşan bir vektörü ve c ise örneklerin derişimlerinden oluşan vektörü göstermektedir. Her iki vektörün de uzunluğu I , örneklerin sayısına eşittir. s skaları ise, bu iki parametre arasındaki ilişkiyi verir ve aşağıdaki eşitlikten bulunur.

$$s \approx (c'.c)^{-1} .c'.x = \frac{\sum_{i=1}^I x_i c_i}{\sum_{i=1}^I c_i^2} \quad (2)$$

Yeni veya bilinmeyen bir örneğin derişimi ise,

$$\hat{c} = (1/s)x \quad (3)$$

eşitliğinden tahmin edilebilir.

Tahmin edilen derişimin hata kareleri ortalaması kökü, E , aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (c_i - \hat{c}_i)^2}{d}} \quad (4)$$

Bu eşitlikte,

$$d = I - 1 \quad (5)$$

dir.

2.3.2 Çoklu Lineer Regresyon (MLR)

Çoklu lineer regresyon birden fazla absorbans kullanıldığında uygulanır. Bunun iki önemli sebebi vardır. Birincisi, bir karışımda bir bileşenden daha fazla bileşen bulunabilir. Böyle durumlarda, bir absorbans değerinden daha fazlası kullanılmalıdır. N tane bileşen için, en az N tane dalga boyundaki absorbanslar kullanılmalıdır. İkincisi, her dalga boyundaki absorbans ilave ve genellikle tamamlayıcı bilgi içerir. Ayrıca, bir spektrumdaki bazı dalga boyları gürültü veya bilinmeyen, girişim yapıcı maddeler tarafından etkilenebilirler.

Kalibrasyon eşitlikleri aşağıdaki şekilde bulunabilir. X veri matrisi ile C derişim ve S spektral matrisleri arasında aşağıdaki ilişki yazılabilir.

$$X \approx C.S \quad (6)$$

S matrisi aşağıdaki eşitlikten tahmin edilebilir.

$$\hat{S} = (C'.C)^{-1} C'.X \quad (7)$$

Derişimler ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak tahmin edilebilir.

$$\hat{C} = X.\hat{S}'.(\hat{S}.\hat{S}')^{-1} \quad (8)$$

Bilinmeyen bir spektrumdaki derişimler aşağıdaki eşitlikten tahmin edilebilir.

$$\hat{c} = x.\hat{S}'.(\hat{S}.\hat{S}')^{-1} = x.B \quad (9)$$

Tahmin edilen derişimin hata kareleri ortalaması kökü, E , aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (c_i - \hat{c}_i)^2}{d}} \quad (10)$$

Bu eşitlikte,

$$d = I - P \quad (11)$$

dir. Burada, P modeldeki bileşiklerin sayısıdır.

2.3.3 Ana Bileşenler Analizi (PCA)

Çoklu lineer regresyonu esas alan yöntemlerin dezavantajı, karışımdaki tüm önemli bileşenlerin bilinmesi gerektiğini kabul etmeleridir. Bu kabul doğru ise, iyi sonuçlar elde edilebilir. Bu yöntemler, bilinmeyen ve girişim yapıcı bileşenlerin bulunduğu karışımlara uygulandığında, önemli tahmin hatalarına sebep olabilirler. Ana bileşenler analizini esas alan yöntemler bir karışımdaki tüm bileşiklerin spektrumları veya derişimleri hakkında ayrıntılı bilgilere ihtiyaç duymamalarına rağmen, bir karışımı oluşturan önemli bileşenlerin sayısını duyarlı bir şekilde tahmin etmek, hataları azaltmak için önemlidir.

Eşitlik 7 aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir.

$$X = C.S + E \quad (12)$$

Burada, E hata matrisidir. Eğer X matrisi deneysel olarak bulunur ise, C ve S matrisleri tahmin edilebilir ve eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$X \approx \hat{C}.\hat{S} \quad (13)$$

İdeal durumda, tahmin edilen spektrumlar gerçek spektrumlara yakındır. Fakat, gerçekte, deneysel verilerde her zaman ölçüm hatası yapılır.

Ana bileşenler analizi, veri matrisinin, X , aşağıdaki şekilde soyut matematiksel dönüşümüyle yapılır.

$$X = T.P + E \quad (14)$$

Bu eşitlikte, T ye skorlar (scores), P ye yüklemeler (loadings) denir. T matrisindeki sütunların sayısı P matrisindeki satırların sayısına eşittir.

Her skor matrisi sütun vektörlerinden ve her yükleme matrisi de satır vektörlerinden oluşur. Bu vektörler t_a ve p_a ile gösterilir. Burada, a ana bileşen sayısıdır (1,2,3,...A). T ve P matrisleri bu vektörlerden oluşur. Bu vektörlerin her biri bir ana bileşene aittir. Birinci skor ve birinci yükleme vektörlerine genellikle birinci ana bileşenin özvektörleri denir. Her bileşen bir özvektör çifti ile tanımlanır.

Tüm skor ve yükleme vektörleri aşağıdaki özelliklere sahiptir.

$$\sum_{i=1}^I t_{ia} \cdot t_{ib} = 0 \quad \text{ve} \quad \sum_{j=1}^J p_{aj} \cdot p_{bj} = 0 \quad (15)$$

Burada, $a \neq b$ dir ve t ve p ilgili özvektörlerin elemanlarını göstermektedir.

Her yükleme vektörü için

$$\sum_{j=1}^J p_{aj}^2 = 1 \quad (16)$$

eşitliği yazılabilir.

Orijinal veriler ana bileşenler kullanılarak yeniden elde edilebilir. A sayıda ana bileşen kullanarak, \mathbf{X} matrisinin her elemanı için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$x_{ij} = \sum_{a=1}^A t_{ia} p_{aj} + e_{ij} = \hat{x}_{ij} + e_{ij} \quad (17)$$

Ana bileşen analizinden sonra, her bileşenin büyüklüğü özdeğeri (*eigenvalue*) hesaplanarak bulunabilir. Daha önemli bileşenler daha büyük özdeğerlere sahiptir. Özdeğer skorların kareleri toplamlarına eşittir.

$$g_a = \sum_{i=1}^I t_a^2 \quad (18)$$

Burada g_a , a nıncı özdeğerdir.

Bir veri matrisinde sıfır olmayan tüm özdeğerlerin toplamı tüm veri matrisinin kareleri toplamına eşittir.

$$\sum_{a=1}^K g_a = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2 \quad (19)$$

Özdeğerler yüzde olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$V_a = 100 \frac{g_a}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2} \quad (20)$$

Ard arda gelen özdeğerler daha küçük yüzdelerle sahiptir. Birikimli yüzde özdeğer, ana bileşenler analizini kullanarak, verilerin hangi oranda modellendiğini tayin etmek için kullanılır ve $\sum_{a=1}^A g_a$ ile verilir.

Artık kareler toplamı (Residual Sum of Squares, RSS) aşağıdaki eşitlikten bulunabilir.

$$RSS = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2 - \sum_{a=1}^A g_a \quad (21)$$

Artık aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$e_{ij} = x_{ij} - \hat{x}_{ij} = x_{ij} - \sum_{a=1}^A t_{ia} p_{aj} \quad (22)$$

Bu eşitliklerden,

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2 - \sum_{a=1}^A g_a = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J e_{ij}^2 \quad (23)$$

bulunur.

Önemli bileşenlerin (faktörlerin) sayısını tayin etmek için kullanılan yöntemlerin önemli bir kısmı çapraz-doğrulamayı (cross-validation, CV) esas almaktadır..

Çapraz-doğrulama yöntemi aşağıdaki şekilde uygulanır.

1. Birinci örnek $1 (= i)$ veri setinden çıkarılır.
2. Geri kalan $I - 1$ örneğe ana bileşenler analizi uygulanır. T skorları ve P yüklemeleri elde edilir.
3. i örneği için skorlar bulunur.

$$\hat{t}_i = x_i \cdot P' \quad (24)$$

4. i örneği ve a sayıda ana bileşen için model tayin edilir.

$${}^{a,cv} \hat{x}_i = {}^a \hat{t}_i \cdot {}^a P \quad (25)$$

5. Daha sonra, diğer bir örnek veri setinden çıkarılır ve 2. basamaktan itibaren işlemler tekrarlanır. Bu işlemlere tüm örnekler veri setinden birer defa çıkarılıncaya kadar devam edilir.

6. Tahmin edilen artık hata kareler toplamı (*predicted residual error sum of squares*, PRESS) hesaplanır.

$$\text{PRESS}_a = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J ({}^{a,cv} \hat{x}_{ij} - x_{ij})^2 \quad (26)$$

PRESS hataları, artık kareler toplamı (*residual sum of squares*, RSS) hataları ile karşılaştırılır.

$$\text{RSS}_a = \sum_{i=1}^I \sum_j x_{ij}^2 - \sum_{k=1}^a g_k \quad (27)$$

Ölçekleme (Scaling, Preprocessing)

Ana bileşenler analizi (PCA), ana bileşenler regresyonu (PCR) ve kısmi en küçük kareler (PLS) yöntemlerinde merkezleştirme (mean centering) ve standartlaştırma (standardisation) gibi ölçekleme yöntemleri de kullanılır.

Merkezleştirme

Merkezleştirme, her sütunun ortalamasından sütundaki veriler çıkarılarak yapılır.

$${}^{cen} x_{ij} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (28)$$

Merkezleştirme birinci özdeğeri önemli ölçüde düşürür ve önemli bileşenlerin sayısını etkileyebilir. Ayrıca baseline problemi var ise, etkili olabilir.

Standartlaştırma

Standartlaştırma aşağıdaki eşitliğe göre yapılır.

$${}^{stn} x_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sqrt{\sum_{i=1}^I (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 / I}} \quad (29)$$

2.3.4 Ana Bileşenler Regresyonu (PCR)

Ana bileşenler soyut matematiksel büyüklüklerdir. Çok değişkenli kalibrasyonda amaç, bu soyut büyüklükleri bileşik derişimlerine dönüştürmektir. Ana bileşenler regresyonunda, ana bileşen skorları regresyon yöntemi kullanılarak derişimlere dönüştürülür.

Eğer c_n , n bileşiminin bilinen derişimini içeren bir vektör ise, o zaman ana bileşen skorlarının matrisi, T , için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$c_n \approx T.r_n \quad (30)$$

Bu eşitlikte, r_n bir sütun vektörüdür ve uzunluğu ana bileşenlerin sayısına eşittir. Bu vektöre çevirme (rotation) veya dönüştürme (transformation) vektörü de denir. İdeal durumda, r_n vektörünün uzunluğu karışımındaki bileşiklerin sayısına eşit olmalıdır. Fakat, gerçekte, gürültü (noise), spektral benzerlikler ve derişimler arasındaki korelasyonlar ana bileşenlerin sayısını tam olarak tahmin etmeyi zorlaştırmaktadır.

Dönüşüm vektörü, r_n , aşağıdaki eşitlikten elde edilebilir.

$$r_n = (T'.T)^{-1}T'.c_n \quad (31)$$

r_n vektörünün her elemanı

$$r_n = \frac{\sum_{i=1}^I t_{ia} c_{in}}{\sum_{a=1}^A g_a} \quad (32)$$

eşitliğinden, veya vektörlerin çarpımı

$$r_{na} = \frac{t'_a.c_n}{\sum_{a=1}^A g_a} \quad (33)$$

eşitlikliğinden bulunabilir. Bu eşitliklerde, daha önceki eşitliklerde de belirtildiği gibi, n bileşik sayısını, a ana bileşen sayısını ve i de örnek sayısını göstermektedir.

Bileşiklerin bir kısmının veya tamamının derişimleri biliniyor ise, c_i vektörü C matrisi ile yer değiştirilerek ana bileşenler regresyonu uygulanabilir. C matrisinin her sütunu karışımındaki bir bileşiğe karşılık gelir. O zaman,

$$\mathbf{C} \approx \mathbf{T} \cdot \mathbf{R} \quad (34)$$

ve

$$\mathbf{R} = (\mathbf{T}' \cdot \mathbf{T})^{-1} \cdot \mathbf{T}' \cdot \mathbf{C} \quad (35)$$

eşitlikleri yazılabilir. Ana bileşenlerin sayısı en az karışımdaki ilgili bileşiklerin sayısına eşit olmalıdır. \mathbf{R} matrisinin boyutu $A \times N$ dir. Eğer ana bileşenlerin sayısı ile önemli bileşiklerin sayısı eşit ise, o zaman \mathbf{R} matrisi boyutları $N \times N$ olan bir kare matristir ve

$$\hat{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{P} = \hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (36)$$

dir.

c_{in} , ve tahmin edilen, \hat{c}_{in} , derişimleri arasındaki artıkların kareleri toplamı

$$S_c = \sum_{i=1}^I (c_{in} - \hat{c}_{in})^2 \quad (37)$$

eşitliğinden bulunur. Bu eşitlikte,

$$\hat{c}_{in} = \sum_{a=1}^A t_{ia} r_{an} \quad (38)$$

Bu eşitliklerde n bileşiği, a ise ana bileşen sayısını göstermektedir. Hata kareleri ortalaması kökü (hata), E , aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (c_{in} - \hat{c}_{in})^2}{I - a}} \quad (39)$$

Eğer veriler merkezleştirilir veya standartlaştırılır ise, o zaman serbestlik derecesi $I - a - 1$ olur. Yüzde hata aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$E_{\%} = 100E / \bar{c}_n \quad (40)$$

Burada, \bar{c}_n ortalama derişimdir.

2.3.5 Kısmi En Küçük Kareler (PLS)

Ana bileşenler regresyonu (PCR) derişimlerin hatasız olduğunu kabul etmektedir. Buna karşılık, kısmi en küçük kareler (PLS) yöntemi derişim ve spektrumların her ikisindeki hataları da göz önüne almaktadır. Bilindiği gibi, örnek hazırlamada, örneğin, tartımlarda ve seyreltmelerde önemli hatalar yapılmaktadır. Dolayısıyla, bağımsız değişkenin kendisi de hatalar içerebilir.

PLS1 yöntemi aşağıdaki şekilde uygulanır.

$$X = T \cdot P + E \quad (41)$$

$$c = T \cdot q + f \quad (42)$$

Burada, q derişim yükleme vektörüdür.

Özdeğer aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$g_a = \left(\sum_{i=1}^I t_{ia}^2 \right) \left(\sum_{j=1}^J p_{aj}^2 \right) \quad (43)$$

n bileşiminin derişimi aşağıdaki eşitlikten tahmin edilir.

$$\hat{c}_{in} = \sum_{a=1}^A t_{ian} q_{an} + \bar{c}_n \quad (44)$$

Eşitlik 44 matris terimleri ile aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$c_n - \bar{c}_n = T_n \cdot q_n \quad (45)$$

Bu eşitlikte, \bar{c}_n ortalama derişim vektörüdür.

Derişimin tahminindeki hata, ana bileşenler regresyonundaki gibi hesaplanır.

2.3.6 Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemlerinin Metal Analizlerindeki Uygulamaları

Metal katyonlarının çeşitli ligandlarla oluşturdukları kompleksler üzerinden spektrofotometrik analizi uzun yıllardır yapılmaktadır. Karışımların analizinde türev spektrofotometrisi yada çeşitli kalibrasyon yöntemlerine ilaveten 1990'lı yılların sonunda PLS yöntemi de kullanılmaya başlanmıştır.

Kompany-Zareh ve diğerklerinin 1999 yılında yayınladıkları bir çalışmada, sulu anyonik misel olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ve dietilditiyokarbamat (DDTC) varlığında Cu(II) ve Ni(II)' in spektrofotometrik yöntemle tayinini yapmışlardır. Uygun bir çözücü ile ekstraksiyon yapılarak miseller elimine edilmiş ve metal-DDTC kompleksinin tayini yapılmıştır. Kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen veriler PLS yöntemine uygulanmıştır. Sentetik karışımdaki Cu ve Ni'nin derişim aralığı sırasıyla 0-286 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ ve 0-619 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ bulunmuştur. (Kompany- Zareh v.d., 1999).

Khayamihan'ın 1999 yılında yaptığı bir çalışmada, Co, Cu ve Ni metal iyonları içeren alaşım örneklerinde amonyum 2-amino-1-sikloheksan-1-ditiyokarbamat (AACD) kullanılarak bu iyonların spektrofotometrik yöntemle birlikte tayini yapılmış ve PLS uygulanmıştır. Co(AACD)₃, Ni(AACD)₂ ve Cu(AACD)₂ kompleksleri sırasıyla 445, 535 ve 470 nm'de absorpsiyon pikleri verdi ve tayin sınırları sırasıyla 0,072; 0,021 ve 0,063 $\mu\text{g mL}^{-1}$ şeklinde olmuştur. (Khayamihan v.d., 1999).

1999 yılında yapılan başka bir çalışmada, 2-(5- bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP) ve setilpridinyumbromür (CPB) varlığında Mn, Zn, Co ve Cd gibi dört metale kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) uygulanarak, spektrofotometrik yöntemle birlikte tayinleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar her iki yöntemin de bu analiz için uygun olduğunu göstermiştir (Gao ve Ren, 1999).

Crouch ve diğerkleri birinci mertebe kinetik sistemiyle, Co, Ni ve Ga'un üçlü karışımlarının kinetik spektrofotometrik tayini için PAR belirtecini kullanarak MLR, PCR, PLS, devamlı regresyon (CR) ve paralel faktör analizi (PARAFAC) gibi kalibrasyon yöntemlerini test etmişlerdir. Bu çalışmada farklı kalibrasyon yöntemlerindeki deneysel sonuçlar ve üçlü bileşim sistemindeki gürültü farklılıklarının etkileri incelenmiştir. PARAFAC ve MLR yöntemleri üçlü bileşen sistem çalışmalarına önerilmemiş, CR biraz daha iyi sonuçlar verse de PLS, PCR ve nPLS yöntemlerinin en iyi sonuçları verdiği gözlenmiştir (Crouch v.d., 2000).

Kromojenik belirteç olan ksilenol oranjla (XO) bitki örnekleri içerisindeki alüminyum ve demirin birlikte tayini için PLS yöntemi kullanılmıştır. Uygun koşulların belirlenmesi için rutin analizler yapılmış ve Al-XO kompleksinin daha iyi oluşması için etanolik çözelti kullanılmıştır. En iyi sonuçlar PLS-2 yöntemi kullanılarak bulunmuş ve sonuçlar ICP-AES yöntemi ile karşılaştırılmıştır (Coscione vd., 2000).

Abdollahi, HPSAM ve PLS'yi kullanarak sentetik alaşım örneklerindeki Cr(VI) ve Fe(III)'ün birlikte tayinini yapmıştır. pH=2'de Triton X-100, difenilkarbazit ve 1,10-fenantrolin varlığında kompleks oluşturulmuş, uygun bir çözücü ile ekstraksiyon yapılarak miseller elimine edilmiştir. 15 sentetik örnek yapılarak PLS yöntemine uygulanmış ve toplam bağlı standart hata %1,5 bulunmuştur. Cr(VI) ve Fe(III) için derişim aralığı sırasıyla 0,20-6,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve 0,20-8,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dir. HPSAM ile 1:30' dan 15:1'e kadar değişen derişim oranlarında Cr(VI) ve Fe(III)'ün tayininin yapılabileceği görülmüştür (Abdollahi, 2001).

Ghasemi ve Niazi yaptıkları bir çalışmada, bazı alaşımlarda bulunan Co ve Ni'nin birlikte tayini için çoklu kalibrasyon yöntemlerinden PLS ve PCR'den yararlanmışlardır. Kalibrasyon matrislerini optimize etmek için orjinal, 1. ve 2. türev spektrumlarını almışlardır. Analizler de pH=8,2'de 4-(2-pridilazo)resorsinol (PAR) belirtecinden yararlanmışlardır (Ghasemi ve Niazi, 2001).

Fernandez ve diğerlerinin 2001'de yaptıkları bir kinetik spektrofotometrik çalışmada, çok bileşenli örneklerde eser miktarda bulunan Fe, Ni, Zn, Co ve Cu'nun tayini için akışa enjeksiyon sistemini bağlayarak hazırladıkları bir sistemi kullanmışlardır. Analizlerde metal iyonlarının PAR ile direkt kompleksini oluşturmak yerine metal-nitritotriasetikasit (M-NTA) kompleksinden yer değiştirme ile PAR kompleksi oluşturularak farklı spektral aralıklarda renkli kompleksler elde etmişlerdir. Tayin edilecek metal sayısını arttırmak ve daha iyi sonuçlar elde etmek için PLS ve PCR yöntemleri de uygulanmıştır. Bu yöntem sub-ppm aralığındaki beş farklı metalin daha hızlı ve kolay olarak birlikte tayininin yapılabileceğini göstermiştir (Fernandez v.d., 2001).

Abdollahi ve diğerleri, demir ve vanadyumun gallik asit (GA) ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile oluşturdukları komplekslerine dayanan spektrofotometrik tayininde H-nokta standart katma yöntemi (HPSAM) ve PLS kalibrasyon yöntemlerini kullanmışlardır. 15 adet farklı sentetik örnek hazırlanmış, analizlere ait bağlı standart sapma % 2,2, derişim aralıkları demir için 0,20-15,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$, vanadyum için 0,20-8,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak saptanmıştır. HPSAM ile 1:20'den 10:1'e kadar değişen derişim aralıklarında demir ve vanadyumun tayininin yapılabileceği görülmüştür. HPSAM ve PLS yöntemleri birlikte kullanılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Abdollahi v.d., 2003).

Safavi ve çalışma arkadaşları, demir, titanyum ve alüminyumun Triton-X varlığında morin (3,5,7,2',4'-pentahidroksiflavon) ile komplekslerini oluşturarak spektrofotometrik olarak birlikte tayinlerini yapmışlardır. Demir, titanyum ve alüminyum üçlü karışımına PLS uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Fe(III), Ti(IV) ve Al(III)'ün tayin sınırları sırasıyla 0,03; 0,04 ve 0,02 $\mu\text{g mL}^{-1}$ bulunmuştur. 20 sentetik örneğe bu yöntem uygulanmış, konsantrasyon aralıkları Fe(III) için 0,04-1,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Ti(IV) için 0,06-1,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve Al(III) için 0,03-1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, bağıl standart sapma % 5 bulunmuştur. Bu yöntem sentetik karışım örnekleri, birkaç alaşım örneğine uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Safavi v.d., 2003).

Ghasemi ve Seifi'nin bir çalışmasında, metalokromik belirteç olan metiltimol mavisi (MTB) varlığında Pb(II) ve Zn(II) spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiş, matrisleri gidermek için tahmini hata analizleri yaparak verileri PLS yöntemine uygulanmıştır. pH= 6'da Pb ve Zn standart çözeltileri için konsantrasyon aralıkları sırası ile 0,5- 5,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve 0,1- 2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ bulunmuştur. İki bileşenli karışımdan 20 örnek hazırlanarak 400-700 nm arasında spektrumları alınmış ve sonuçlara PLS yöntemi uygulanmıştır. Bu çalışma Pb ve Zn içeren alaşım örneklerine uygulanmıştır (Ghasemi, 2004).

Zou ve çalışma arkadaşları gıda örneklerinde bulunan kalay, germanyum ve molibdenin salisilfluran ve CTAB ile spektrofotometrik tayininde PLS yöntemini kullanmışlardır. Bağıl standart sapma % 4,4-7,8 arasında gözlenmiştir. Ayrıca örnekler, ICP-AES yöntemine uygulanarak sonuçlar arasında karşılaştırma yapılmış ve iki yöntem arasında anlamlı fark gözlenmemiştir (Zou v.d., 2004).

2006 yılında yapılan bir çalışmada kromojenik belirteç olan pirokatekol viyole (PCV) varlığında post-hemodiyaliz akışkanlarında bulunan Fe(III) ve Al(III)'ün spektrofotometrik yöntemle tayini yapılarak sonuçlara çok değişkenli kalibrasyon yöntemi uygulanmıştır. En kararlı kompleks pH=6,1'de hegzamin tamponu varlığında oluşmuş ve 580 nm' de maksimum absorptans vermiştir. Üç bileşenin verilerinin ortalamaları merkez alınarak PLS regresyonu uygulanmış ve en iyi kalibrasyon yöntemi elde edilmiştir. Gerçek örnekteki Al(III) ve Fe(III)'nin ortalama konsantrasyon aralığı sırasıyla 0,20-0,60 mgL^{-1} , tayin sınırı 0,04- 0,52 mgL^{-1} bulunmuştur (Nascimento v.d., 2006).

Fe, Al ve Cu metal iyonları içeren birkaç sentetik alaşım örneğine spektrofotometrik yöntemle PLS uygulanmış, analizlerde pH=5'te Alizarin Red-S belirtecinden yararlanılmıştır. Çalışılan dalga boyu aralığı 400-800 nm, konsantrasyon aralıkları ise Fe(III), Al(III) ve Cu(II) için sırasıyla 450-6000, 140-4000 ve 450-15000 ng mL^{-1} 'dir (Safavi v.d., 2006).

3. Deneysel Çalışmalar

3.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, morin dihidrat, sodyum molibdat dihidrat, demir(III) klorür hekzahidrat, Tween-80, CTAB(setiltrimetilamonyumbromür), amonyum klorür, amonyak, potasyum klorür, sodyum asetat, hidroklorik asit (%37), nitrik asit çözeltisi %25 (v/v)'lik (%65), glasiyel asetik asit, asetik asit çözeltisi ($d=1,05 \text{ g/cm}^3$), hidroklorik asit çözeltisi ($d=1.14 \text{ g/mL}$)(%40), sülfürik asit (Merck), sodyum hidroksit, 8-Hidroksikinolin çözeltisi, EDTA (disodyum tuzu), amonyum okzalat, milli-Q su kullanıldı.

3.2 Çözeltiler

Mo(VI) çözeltisi($1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) : 0,003 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar 10^{-3} M hidroklorik asitte çözüldü ve hacmi aynı çözelti ile 100 mL' ye tamamlandı.

Fe(III) çözeltisi ($1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) : 0,003 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar 10^{-3} M hidroklorik asitte çözüldü ve hacmi aynı çözelti ile 100 mL' ye tamamlandı.

20 ppm'lik Mo(VI) çözeltisi : 0,0050 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar 10^{-3} M hidroklorik asitte çözüldü ve hacmi aynı çözelti ile 100 mL' ye tamamlandı.

7,5 ppm'lik Fe(III) çözeltisi : 0,0036 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar 10^{-3} M hidroklorik asitte çözüldü ve hacmi aynı çözelti ile 100 mL' ye tamamlandı.

$2,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Morin çözeltisi : 0,0650 g morin dihidrat ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tartılarak, bir miktar etanolde çözüldü ve hacmi etanol ile 100 mL' ye tamamlandı.

$1,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Morin çözeltisi : 0,0453 g morin dihidrat ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tartılarak, bir miktar etanolde çözüldü ve hacmi etanol ile 100 mL' ye tamamlandı.

Morin ($1,2 \cdot 10^{-3}$) çözeltisi : 0.040 g morin dihidrat ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tartılarak, bir miktar etanolde çözüldü ve hacmi etanol ile 100 mL' ye tamamlandı.

0,1 M hidroklorik asit çözeltisi : Yoğunluğu $1,19 \text{ g/cm}^3$ olan % 37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 8,2 mL alınarak hacmi su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

$1 \times 10^{-3} \text{ M}$ hidroklorik asit çözeltisi : 0,1 M hidroklorik asitten 1 mL alıp hacmi su ile 100 mL' ye tamamlandı.

0,1 M potasyum klorür çözeltisi : 0,745 g KCl tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,4 M sodyum asetat çözeltisi : 5,44 g sodyum asetat trihidrat tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,4 M asetik asit çözeltisi : Yoğunluğu $1,05 \text{ g/cm}^3$ olan asetik asit çözeltisinden 2,28 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Nitrik asit çözeltisi, %25 (v/v)'lik : Yoğunluğu $d=1,42\text{g/mL}$ olan %65'lik nitrik asit çözeltisinden 250 mL alınıp 1000 mL'ye seyreltilip karıştırıldı.

Hidroflorik asit çözeltisi : Yoğunluğu ($d=1.14\text{g/mL}$) olan % 40'lık hidroflorik asit .

Sülfürik asit çözeltisi, %50 (v/v)'lik : 400 mL suya, 500 mL sülfürik asit ($d=1,84\text{g/mL}$) ilave edilip karıştırılıp soğutuldu ve 1000 mL'ye seyreltildi.

% 1 Tween-80 : 1 g Tween-80 suda çözülerek 100 mL'ye su ile tamamlandı.

% 1 CTAB: 1 g CTAB bir miktar sıcak suda çözülerek 100 mL'ye su ile tamamlandı.

8-Hidroksikinolin çözeltisi: 3 g 8-hidroksikinolin, 12 mL buzlu asetik asitte çözüldü, 60 mL su ilave edilerek yaklaşık $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldı. Kalıcı hafif bir çökelek oluşuncaya kadar damla damla amonyak çözeltisi ve oluşan çökeleğin tam çözünme noktasına kadar damla damla buzlu asetik asit ilave edildi, soğutulup ve 100 mL 'ye seyreltildi.

Amonyak çözeltisi, %50 (v/v)'lik: Yoğunluğu $d=0,91\text{g/ml}$ olan %26'lık amonyak çözeltisinden 500 mL alınıp 1000 mL'ye seyreltilerek karıştırıldı.

Sodyum hidroksit çözeltisi, 460-480 g/L'lik : 460-480 g sodyum hidroksit suda çözülür, 1000 mL'ye seyreltilip karıştırıldı.

EDTA (disodyum tuzu) Çözeltisi, 10g/L'lik : 10 g etilendiamintetraasetikasit suda çözülerek 1000 mL'ye seyreltilerek karıştırıldı.

pH=1-2,5 tamponu : 0,1 M potasyum klorür çözeltisinin üzerine 0,1 M hidroklorik asit çözeltisi ilave edilerek pH-metrede ilgili pH'a ayarlandı.

pH=3-5 tamponu : 0,4 M sodyum asetat çözeltisinin üzerine 0,4 M asetik asit çözeltisi ilave edilerek pH-metrede ilgili pH' a ayarlandı.

3.3 Araç ve Gereçler

pH-metre (WTW inoLab pH 720)

Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (Analytikjena)

UV-Visible spektrofotometre (Agilent) ve kuvarz küvetler

Analitik terazi (Sartorius Analytic)

Milli-Q su cihazı, (Elix)

Bilgisayar 1.98 Ghz, 1.00 Ram, 80 GB Harddisk, Intel(R) Core(TM) 2 Duo cpu (HP Compaq)

Elek (200 mesh)

3.4 Teknikler

3.4.1 Molibden ve Demirin Morin Kompleksleri

Mo(VI) ve Fe(III)'ün morin ile en uygun koşullarda komplekslerinin oluşumu için $1,2 \cdot 10^{-4}$ M molibden çözeltisinin 1 mL'si ve $1,2 \cdot 10^{-4}$ M demir çözeltisinin 1 mL'sine $1,2 \cdot 10^{-3}$ M morin çözeltisinin 1 mL'si, 1 mL etanol, %1'lik yüzey aktif çözeltisinden 0,75 mL ve 1 mL tampon çözelti (pH=2) eklenerek su ile 10 mL'ye tamamlandı. Oluşan bu çözeltilerin molibden için 415 nm'de, demir için 420 nm'de absorbanları kaydedilmiştir. pH=2'de elde edilen spektrumlar Şekil 4.1'de görülmektedir.

3.4.2 Komplekslerin Oluşumu İçin En Uygun Koşullar

3.4.2.1 pH

$1,2 \cdot 10^{-4}$ M molibden çözeltisinin 1 mL'si ve $1,2 \cdot 10^{-4}$ M demir çözeltisinin 1 mL'sine $1,2 \cdot 10^{-3}$ M morin çözeltisinin 1 mL'si ve 1 mL etanol eklenerek 10 mL' lik balon jodelere alındı ve pH=1; 1,5; 2 ve 2,5 için KCl-HCl, pH= 3; 3,5; 4; 4,5 ve 5 için asatet tampon çözeltileri hacimlerine tamamlandı. pH=1; 1,5; 2; 2,5; 3'de oluşan çözeltilerin spektrumları boş denemeye karşı alındı ve en uygun pH değeri bulundu. Molibden için 415 nm'de, demir için 420 nm'de elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.1' de gösterilmiştir.

3.4.2.2 Ligand Miktarı

Mo(VI)-Morin ve Fe(III)-Morin komplekslerinin oluşumu için en uygun ligand miktarının bulunması amacı $1,2 \cdot 10^{-4}$ M Mo(VI) ve $1,2 \cdot 10^{-4}$ M Fe(III) metal çözeltilerinin 1'er mL'lik her porsiyonuna $1,2 \cdot 10^{-3}$ M Morin çözeltisinden 0,5; 0,8; 1; 1,2 ve 1,5 mL eklendi.

Morinle 2 mL hacim oluşturacak şekilde etanol ilave edildi. %1'lik Tween-80'den 0,75 mL ve pH=2 tamponundan 1 mL eklenerek çözeltilerin hacimleri su ile 10 mL'ye tamamlandı. Oluşan çözeltilerin absorbanları demir (Fe) için 420 nm'de, molibden (Mo) için 415 nm'de kaydedilmiştir.. Sonuçlar Bölüm 4.2.2' de verilmiştir.

3.4.2.3 Yüzey Aktif Madde Miktarı

Mo(VI) ve Fe(III)'ün morinle yaptığı kompleks için uygun miktardaki yüzey aktif madde miktarını belirlemek için öncelikle CTAB (setiltrimetilamonyumbromür) ve Tween-80 için çeşitli uygulamalar yapıldı. Bunun için $1,2 \cdot 10^{-4}$ M Mo(VI) ve $1,2 \cdot 10^{-4}$ M Fe(III) metal çözeltilerinin 1 mL'sine $1,2 \cdot 10^{-3}$ M morin çözeltisinden, etanolden ve pH=2 tamponundan 1'er mL eklendi. %1'lik Tween-80 çözeltisinden 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 ve 1,1 mL eklenerek su ile 10 mL'lik hacme tamamlandı. Molibden için 415 nm' de demir için 420 nm' de elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.3'dedir.

Aynı çalışma %1 CTAB (setiltrimetilamonyumbromür) için de gerçekleştirildi. Bunun için yine aynı şekilde $1,2 \cdot 10^{-4}$ M Mo(VI) çözeltisinin 1 mL' si ve $1,2 \cdot 10^{-4}$ M Fe(III) çözeltisinin 1 mL'sine $1,2 \cdot 10^{-3}$ M morin çözeltisinin 1mL' si, 1mL etanol, 1 mL tampon çözelti eklendi. CTAB'nin %1'lik çözeltisinden 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,25 ve 1,50 mL ekleyerek su ile 10 mL'lik hacme tamamlandı. Molibden için 415 nm'de demir için 420 nm'de elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.3'dedir.

3.4.2.4 Bekletme Süresi

$1,2 \cdot 10^{-4}$ M molibden çözeltisinin 1 mL' si ve $1,2 \cdot 10^{-4}$ M demir çözeltisinin 1 mL' sine $1,2 \cdot 10^{-3}$ M morin çözeltisinin 1 mL' si, 1 mL etanol, %1'lik yüzey aktif çözeltisinden 0,75 mL ve 1 mL tampon çözelti eklenerek su ile 10 mL' ye tamamlandı. Oda sıcaklığında 5'er dk. aralıklarla absorbanları ilgili maksimum dalga boylarında ölçüldü ve bulunan absorban değerleri Bölüm 4.2.4' de verilmiştir.

3.4.3 Metal Derişimi ile Absorbans İlişkisi

Mo-Morin kompleksine ait ölçü eğrisinin hazırlanması için 10 mL'lik 5 adet balon jöjeye 20 ppm'lik molibden çözeltisinden sırasıyla 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 mL ve her birine $2,1 \cdot 10^{-3}$ M morin çözeltisinden 1 mL konuldu. 1 mL etanol, %1'lik yüzey aktif çözeltisinden 0,75 mL ve 1 mL pH=2 tamponu eklenerek su ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltinin absorban değeri 415 nm'de alınmıştır.

Fe-Morin kompleksine ait ölçü eğrisinin hazırlanması için 10 mL' lik 5 adet balon jöjeye 7,5 ppm'lik demir çözeltisinden sırasıyla 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mL ve her birine $1,34 \cdot 10^{-3}$ M morin çözeltisinden 1 mL konuldu. 1 etanol, %1'lik yüzey aktif maddesinden 0,75 mL ve 1 mL pH=2 tamponu eklenerek su ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltinin absorbans değeri 420 nm'de alınmıştır. Ölçü eğrilerine ait absorbans değerleri ve regresyon denklemleri Bölüm 4.3' verilmiştir.

3.4.4 Kalibrasyon ve Örnek Çözeltilerinin Hazırlanması

3.4.4.1 Kalibrasyon Çözeltileri

$1,2 \cdot 10^{-4}$ M' lık Mo(VI) ve Fe(III) çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin demir için 0,52; 0,60 ve 0,67 ml, molibden için 0,39; 0,52 ve 0,65 ml'lik porsiyonlarına Bölüm 3.4.5'te anlatılan işlemler uygulandı ve Çizelge 4.44'de görülen karışımlar oluşturuldu. Kalibrasyon çözeltilerine ait spektrumlar Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

3.4.4.2 Örnek Çözeltileri

Ferromolibden alaşımının farklı yerlerinden matkapla alınan porsiyonlar birleştirildikten sonra kırılarak toz haline getirildi ve 200 mesh elekten geçirildikten sonra yaklaşık 1,25 gr civarında örnek doğru olarak tartıldı. PTFE beher içine 10 ml derişik H_2SO_4 ile aktarılarak kaynatılmaksızın ısıtıldı. Daha sonra çözününceye kadar damla damla HNO_3 ve 5 ml HF eklenerek kükürt trioksit buharları çıkıncaya kadar buharlaştırıldı, soğutuldu ve 5 ml HCl, 5 ml HNO_3 ilave edilip 10 dk süreyle ısıtıldı. Su ile 100 ml'ye seyreltildi, karıştırıldı ve süzgeç kağıdından süzöldü. Süzöntünün 1 ml'si ölçölü balonda su ile 1000 ml'ye seyreltildi. Böylece elde edilen analiz çözeltisinden 0,7-0,9 ml arasındaki porsiyonlara Bölüm 3.4.5'te anlatılan işlemler uygulandı.

3.4.5 Yöntem

Kalibrasyon seti ve örnek çözeltilerinden yukarıdaki bildirilen hacimler üzerine $1,2 \cdot 10^{-3}$ M' lık morin çözeltisinden kalibrasyon ve örnek çözeltileri için 1,5 ml eklendi. Daha sonra 1 ml etanol, %1'lik yüzey aktif çözeltisinden 0,75 ml ve 1 ml pH=2 tampon çözeltisi katıldı ve su ile 10 ml'ye tamamlandı.

Elde edilen çözeltilerin 350-500 nm arasındaki spektrumları boş deneme çözeltisine karşı kaydedildi. Spektrumlarda her 5 nm'de bir olmak üzere absorbans değerleri okundu. Elde edilen bu veriler ilgili bilgisayar programında bir arada değerlendirildi.

3.4.6 Örneklerdeki Molibden ve Demirin Tayini

Türk Standartları Enstitüsünün “Ferromolibden-Molibden Tayini” analizi ile ilgili TS 7286/Mayıs 1989 kod numaralı standardında ferromolibden alaşımında molibden tayini verilmiştir. TSE'nin ferromolibdende demir tayini ile ilgili standardı bulunmamaktadır. Bu sebeple analiz örneğindeki molibden miktarı TSE standardına göre, demir miktarı ise atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile gerçekleştirilmiştir. Bölümümüzde molibden lamba bulunmadığından AAS ile molibden tayini yapılamamıştır.

3.4.6.1 Demirin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (AAS) ile Tayini

Ferromolibden alaşım örneğindeki demir miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile aşağıdaki şekilde tayin edildi.

Mevcut 1000 ppm'lik demir standart çözeltisinin 1 mL' si 10 mL'lik balon jöjelere alınarak 0,1 M HNO₃ çözeltisi ile hacmine tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerden 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1 mL alınarak hacimleri 0,1 M HNO₃ ile 10 mL' ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanmış olan 2-10 ppm'lik çözeltilerin absorbanları ilgili dalga boylarında ölçüldü.

Bölüm 3.4.4'de anlatıldığı şekilde hazırlanan alaşım örneğinden 0,8 mL alınarak hacmi distile su ile 10mL' ye tamamlandı ve AAS ile absorbanı ölçüldü. Bulunan sonuçlar Bölüm 4.5'de verilmiştir.

3.4.6.2 Molibdenin TSE Yöntemine Göre Analizi

Yaptığımız çalışmada, analiz örneği olarak ferromolibdenin analizi TSE'nin ilgili standardına göre gerçekleştirildi. Analiz için 1,25 g toz haline getirilmiş numune 250 mL'lik politetrafloroetilen behere alındı. 10 mL sülfürik asit çözeltisi %50 (v/v) ilave edildi ve kaynatılmaksızın ısıtıldı. Deney numunesi çözününceye kadar damla damla nitrik asit %25 (v/v) ilave edildi. Nitrik asidin 0,5 mL fazlası ve 5 mL hidroflorik asit (d=1,14 g/mol) ilave edildi ve kükürt trioksit buharları çıkıncaya kadar buharlaştırıldı. Buharlaştırmaya 15 dk süreyle devam edildi, soğutulup 5 mL hidroklorik asit (d=1,19 g/mL) ve 5 ml nitrik asit (d=1,42 g/mL) ilave edilip 10 dk. süreyle ısıtılarak 50 mL'ye seyreltildi. 1 L'lik uzun tip bir behere 50 mL sodyum hidroksit çözeltisi ve 50 mL su koyulup kaynayıncaya kadar ısıtıldı ve beherin ağzına bir huni yerleştirildi.

Beherdeki sodyum hidroksit çözeltisinin kaynaması devam ederken deney çözeltisi huniden yavaşça behere aktarılıp, PTFB beheri sıcak su ile yıkanarak huniye aktarıldı. Çözelti 2-3 dk. kaynatıldı ve 450 mL' ye seyreltilip soğutmaya bırakıldı. Çözelti 500 mL' lik ölçülü

balona aktarılıp işaretine kadar seyreltildi ve iyice karıştırıldı. Kullanılan uzun tip beher kurutulup, ölçülü balondaki çözelti bu behere aktarılıp 15–20 dk. bekletildi.

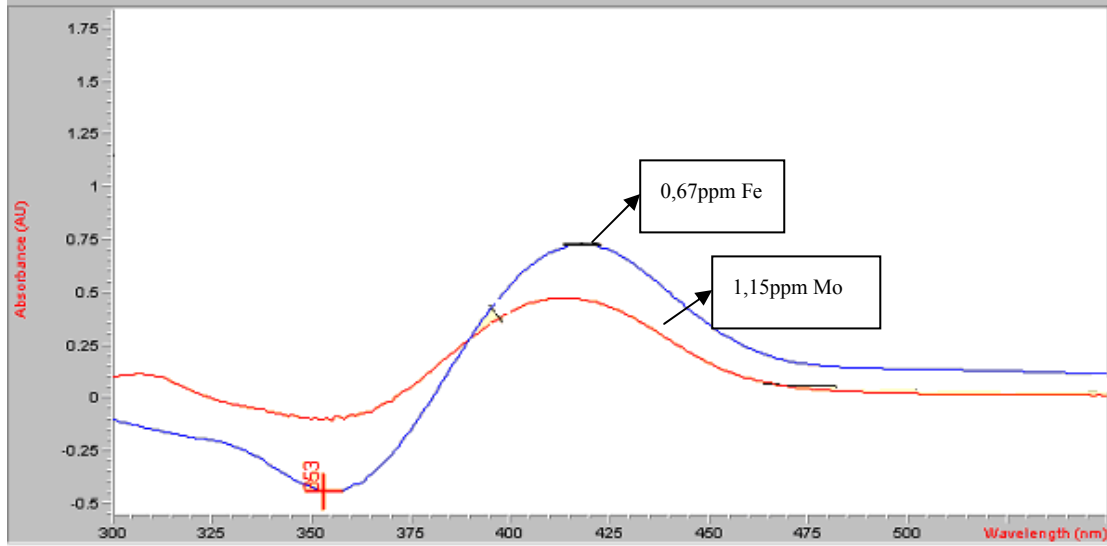
Çözeltinin bir kısmını kuru, hızlı süzen sertleştirilmiş bir süzgeç kağıdıyla süzülüp 100 mL'si 400 mL'lik behere alınıp yaklaşık 200 mL'ye seyreltildi. 10 mL EDTA çözeltisi ve 3 g amonyum okzalat ilave edildi. Amonyum okzalatın çözünmesi için hafifçe ısıtılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Hidroklorik asit çözeltisi ($d=1,19$ g/mL) ve amonyak çözeltisi ilave edilip pH'ı 4'e ayarlandı. Çözelti kaynayıncaya kadar ısıtılıp, 20 mL hidroksikinolin çözeltisi ilave edildi. 80-90°C de ara sıra karıştırılıp 5-10 dk. bekletilip ve darası alınmış süzgeç krozedden hafif bir emme uygulayarak süzüldü. Beherin çeperlerinde kalan çökeleğin tamamı cam bagetle krozeye aktarıldı ve krozedeki çökelek yaklaşık 100 mL sıcak su ile yıkandı.

Kroze 125 °C' de bir gece kurutuldu. Daha sonra tartımı alındı. Kurutma ve tartım işlemlerine sabit tartıma ulaşıncaya kadar devam edildi ve susuz molibden hidroksikinolat kütlesi bulundu. (Türk Standartları Enstitüsü, (1989), "Ferromolibden-Molibden Tayini-Gravimetrik Metot" TS 7286 /Mayıs 1989)

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Molibden ve Demirin Morin Kompleksleri

Bölüm 3.4.1’de anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda Şekil 4.1’deki spektrumlar elde edildi. Absorbsiyon maksimumları molibden için 415 nm, demir için 420 nm’ dir.



Şekil 4.1 (-)Mo(VI)-Morin ve (-)Fe(III)-Morin komplekslerine ait absorpsiyon spektrumları (pH=2)

4.2 Komplekslerin Oluşumu İçin En Uygun Koşullar

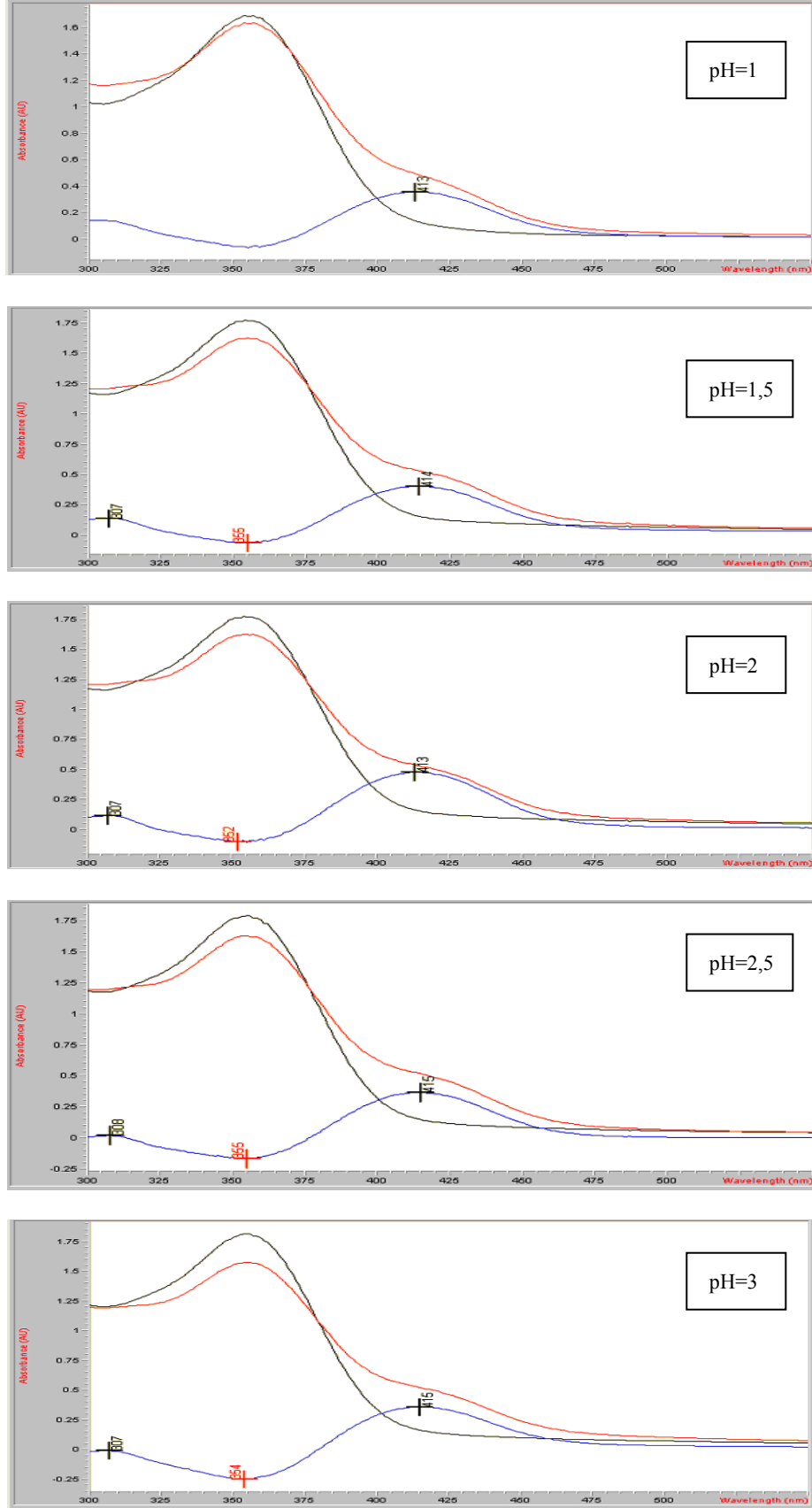
Metal katyonlarının kompleksleri üzerinden spektrofotometrik analizinde çözeltiye katılan yüzey aktiflerin absorbansı ve dolayısıyla duyarlılığı artırma etkilerinden yararlanılmaktadır. Bu düşünceyle molibden ve demirin morin komplekslerinin oluşumunda Tween-80 ve CTAB’nin farklı hacimleri ile Bölüm 3.4.2.1’de anlatıldığı gibi denemeler yapılmış Bölüm 4.2.3’deki sonuçlar elde edilmiştir. Fe ve Mo’nun morin komplekslerinin oluşumu için pH, ligand miktarı, yüzey aktif ve bekletme süresi gibi etkilerinin incelenmesiyle optimum koşullar belirlenmiş ve aşağıdaki sonuçlar alınmıştır.

4.2.1 pH

Mo(VI) ve Fe(III) komplekslerinin oluşumuna pH'ın etkisini incelemek amacı ile pH= 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0' de Bölüm 3.4.2.1'de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.1'de verilen değerler elde edildi. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de pH= 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0'e ait olan spektrumlar görülmektedir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de absorbens değerlerine karşı pH grafiği gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda kompleks oluşumunun pH=2'de en yüksek oranda gerçekleştiği görülmektedir. Molibden için λ_{\max} : 415 nm, demir için λ_{\max} : 420 nm'dir.

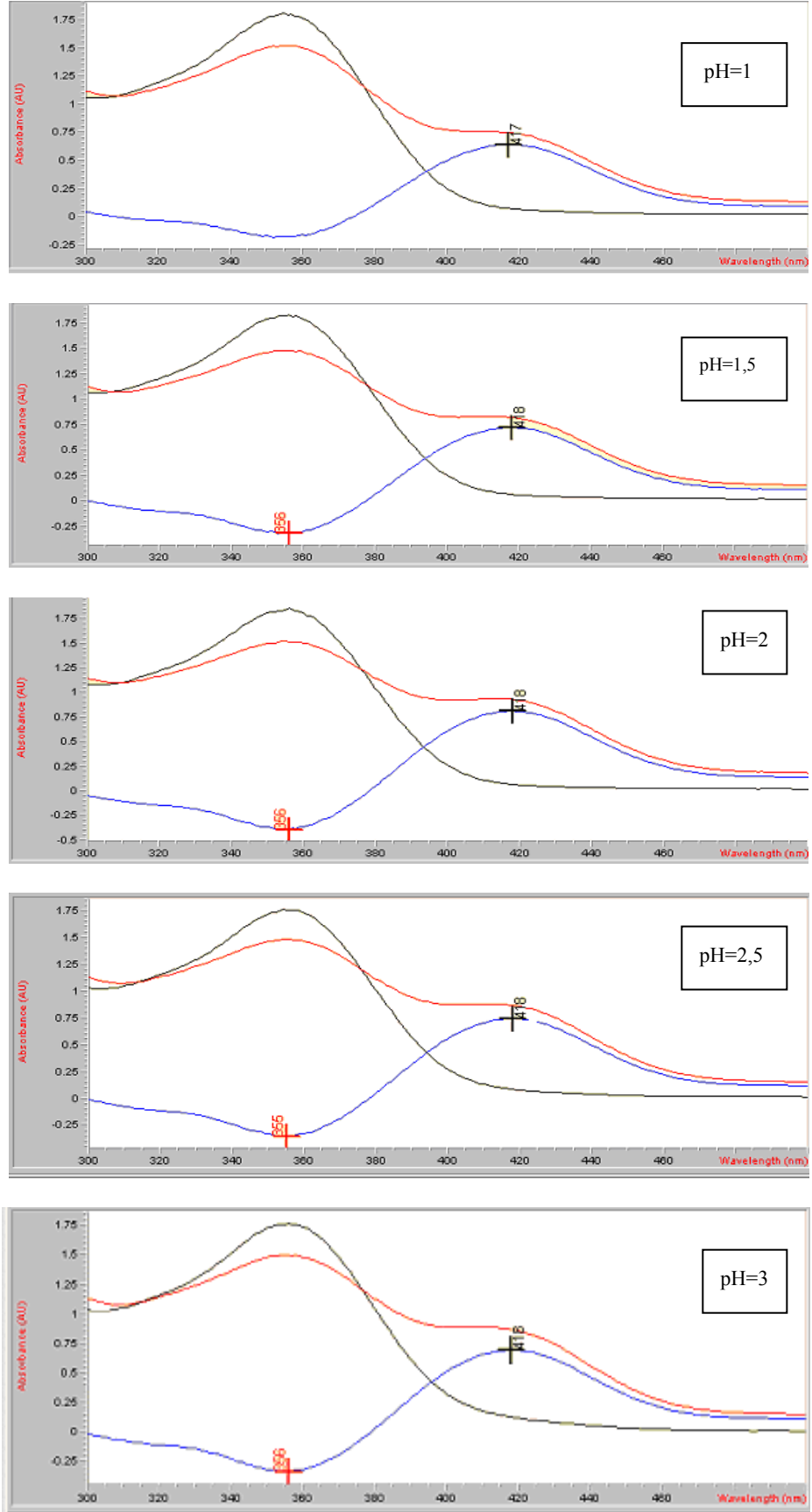
Çizelge 4.1 Kompleks Oluşumuna pH'ın Etkisi

pH	Absorbans	
	Mo(VI)	Fe(III)
1,0	0,355	0,638
1,5	0,400	0,717
2,0	0,478	0,805
2,5	0,367	0,738
3,0	0,354	0,690
3,5	0,297	0,485
4,0	0,121	0,283
4,5	0,063	0,178
5,0	0,019	0,114

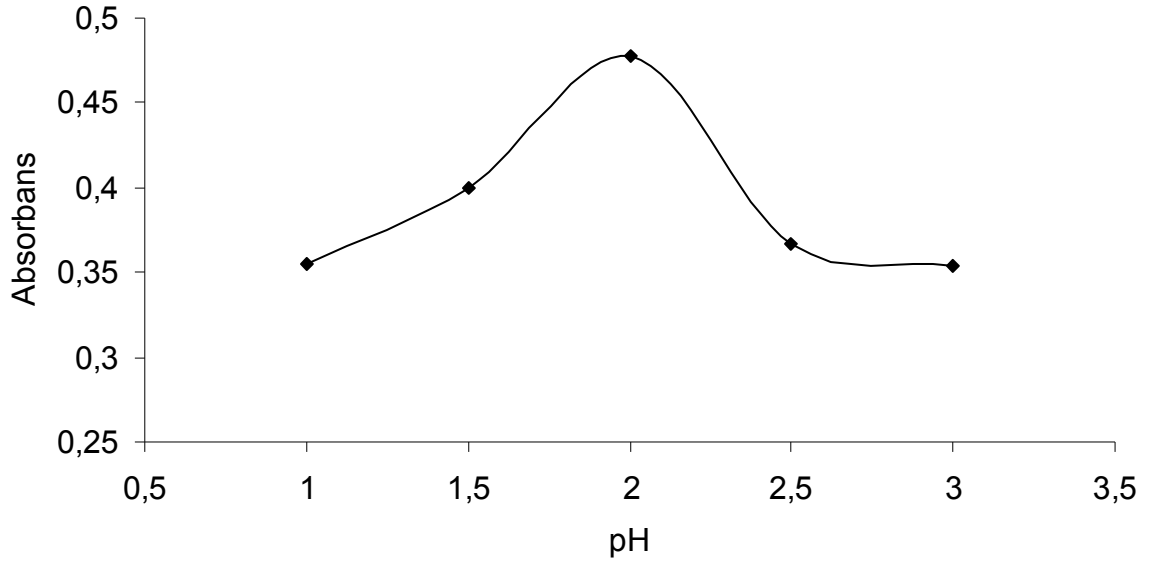


Şekil 4.2 Çeşitli pH'larda Mo(VI)-Morin kompleksinin oluşumu

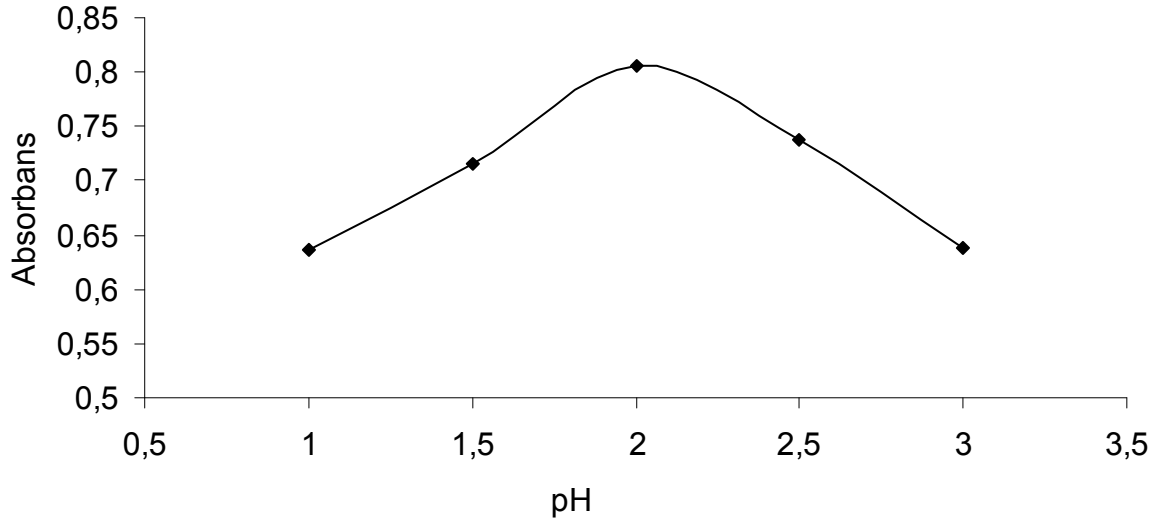
suya karşı boş deneme (-), suya karşı örnek (-), boş denemeye karşı örnek(-)



Şekil 4.3 Çeşitli pH'lerde Fe(III)-Morin kompleksinin oluşumu
suya karşı boş deneme (-), suya karşı örnek (-), boş denemeye karşı örnek(-)



Şekil 4.4 Mo(VI)-Morin kompleksi için pH-absorbans grafiği



Şekil 4.5 Fe(III)-Morin kompleksi için pH-absorbans grafiği

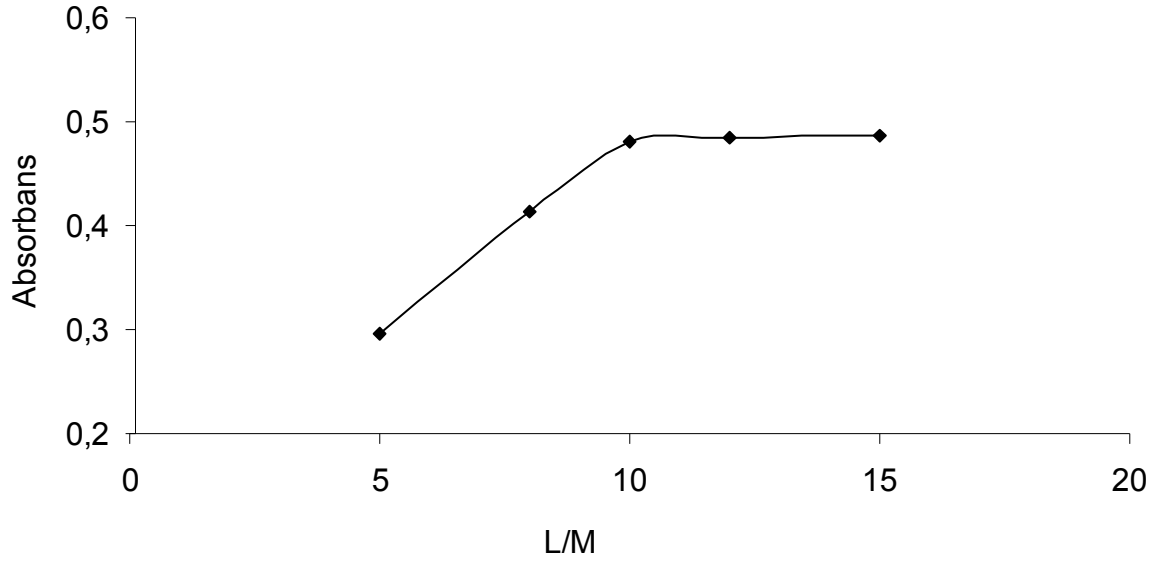
4.2.2 Ligand Miktarı

Mo(VI) ve Fe(III)'ün morin komplekslerinin oluşumu için en uygun ligand miktarının bulunması amacı ile Bölüm 3.4.2.2'de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.2'de verilen değerler elde edilmiştir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de bu sonuçlara ait grafikler verilmiştir.

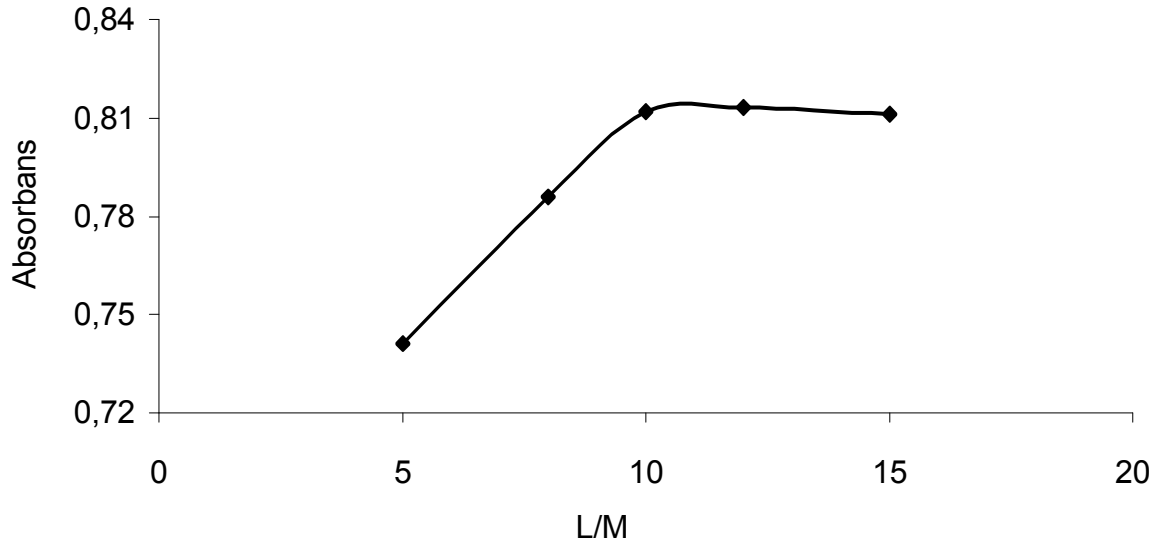
Çizelge 4.2 Mo(VI)- Morin ve Fe(III)-morin kompleksleri oluşumuna ligand miktarının etkisi

Morin ($1,2 \times 10^{-3} \text{M}$) mL	Ligand/Metal oranı	Absorbans	
		Molibden (Mo)	Demir (Fe)
0,5	5	0,296	0,741
0,8	8	0,414	0,786
1,0	10	0,481	0,810
1,2	12	0,484	0,813
1,5	15	0,487	0,811

Görüldüğü gibi en uygun Ligand/Metal mol oranı 10 kattır. Molibden için λ_{max} : 415 nm, demir için λ_{max} : 420 nm'dir.



Şekil 4.6 Mo(VI)-Morin kompleksi oluşumuna ligand miktarının etkisi



Şekil 4.7 Fe(III)- Morin kompleksi oluşumuna ligand miktarının etkisi

4.2.3 Yüzey Aktif Madde Miktarı Etkisi

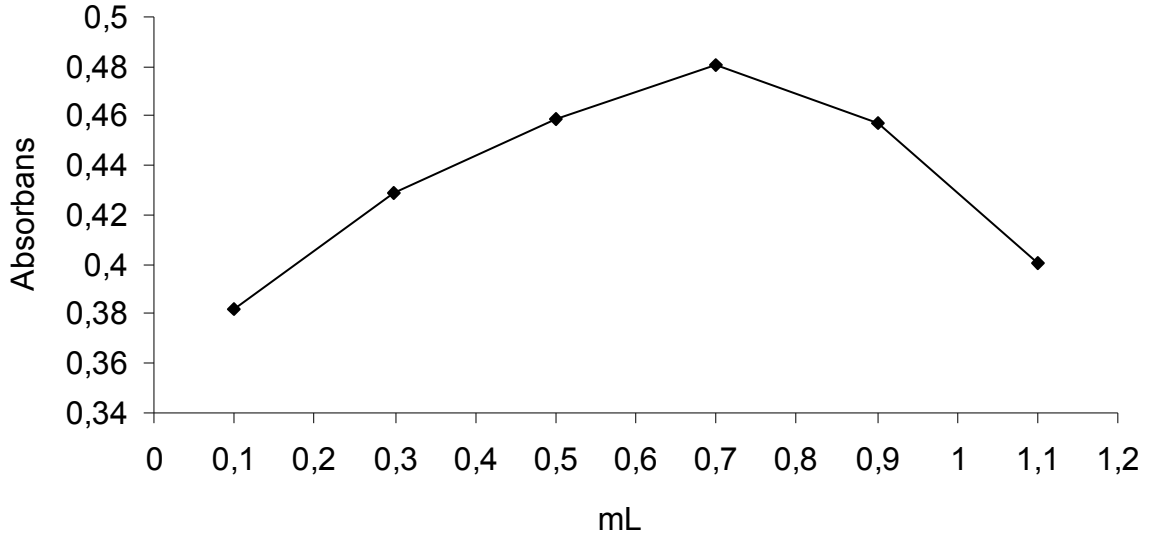
Yüzey aktif maddelerin absorbansı ve dolayısıyla duyarlılığı artırma etkilerinden yararlanmak için molibden ve demirin morin komplekslerinin oluşumunda Tween-80 ve CTAB'nin farklı hacimleri ile Bölüm 3.4.2.3'de anlatıldığı şekilde denemeler yapılmış aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.3 Mo(VI) ve Fe(III) komplekslerinin Tween-80 varlığında absorbans değerleri

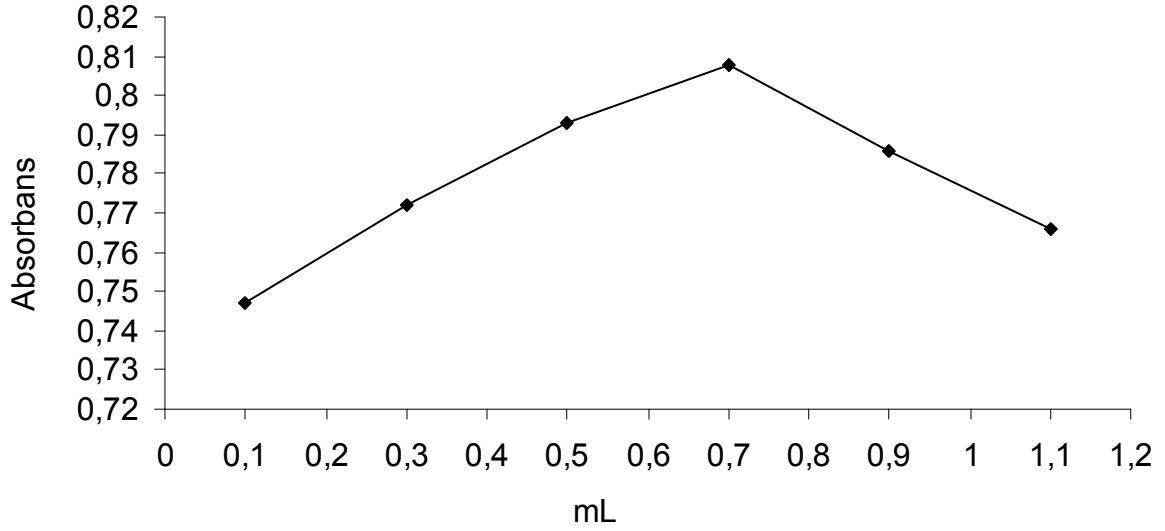
%1 Tween-80 (mL)	Mo(VI)		Fe(III)	
	λ_{\max}	Absorbans	λ_{\max}	Absorbans
0,1	417	0,382	416	0,747
0,3	415	0,429	419	0,772
0,5	415	0,459	420	0,793
0,7	415	0,481	420	0,808
0,9	414	0,457	419	0,786
1,1	415	0,401	418	0,766

Çizelge 4.4 Mo(VI) ve Fe(III) komplekslerinin CTAB varlığında absorbans değerleri

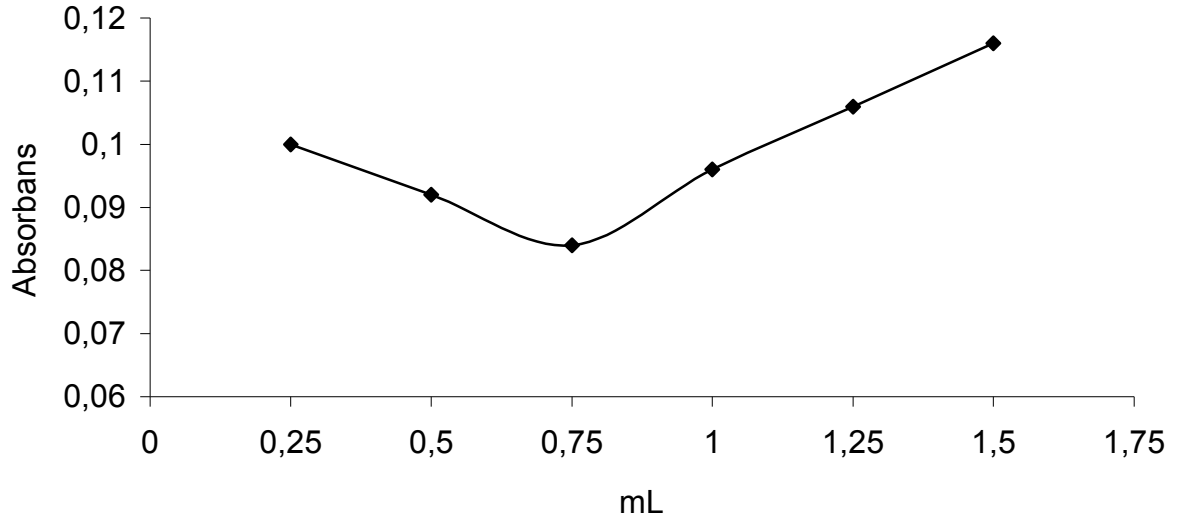
%1 CTAB (mL)	Mo(VI)		Fe(III)	
	λ_{\max}	Absorbans	λ_{\max}	Absorbans
0,25	414	0,100	416	0,616
0,50	415	0,092	418	0,572
0,75	418	0,084	420	0,513
1,00	417	0,096	418	0,508
1,25	418	0,106	419	0,52
1,50	418	0,116	419	0,532



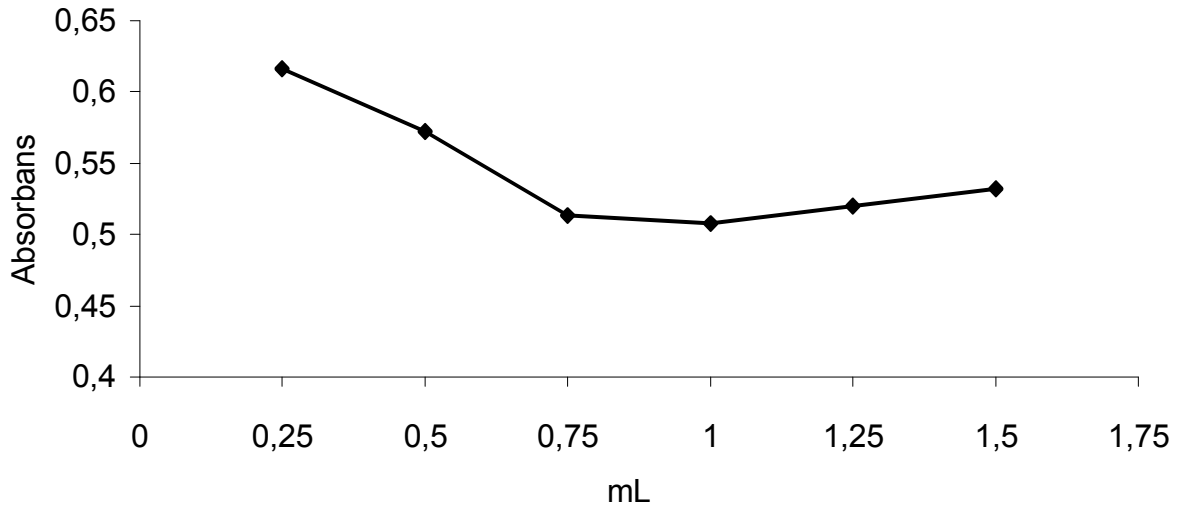
Şekil 4.8 Mo(VI)-Morin kompleksi oluşumuna %1'lik Tween-80 hacminin etkisi



Şekil 4.9 Fe(III)-Morin kompleksi oluşumuna %1'lik Tween-80 hacminin etkisi



Şekil 4.10 Mo(VI)-Morin kompleksi oluşuma %1'lik CTAB hacminin etkisi



Şekil 4.11 Fe(III)-Morin kompleksi oluşuma %1'lik CTAB hacminin etkisi

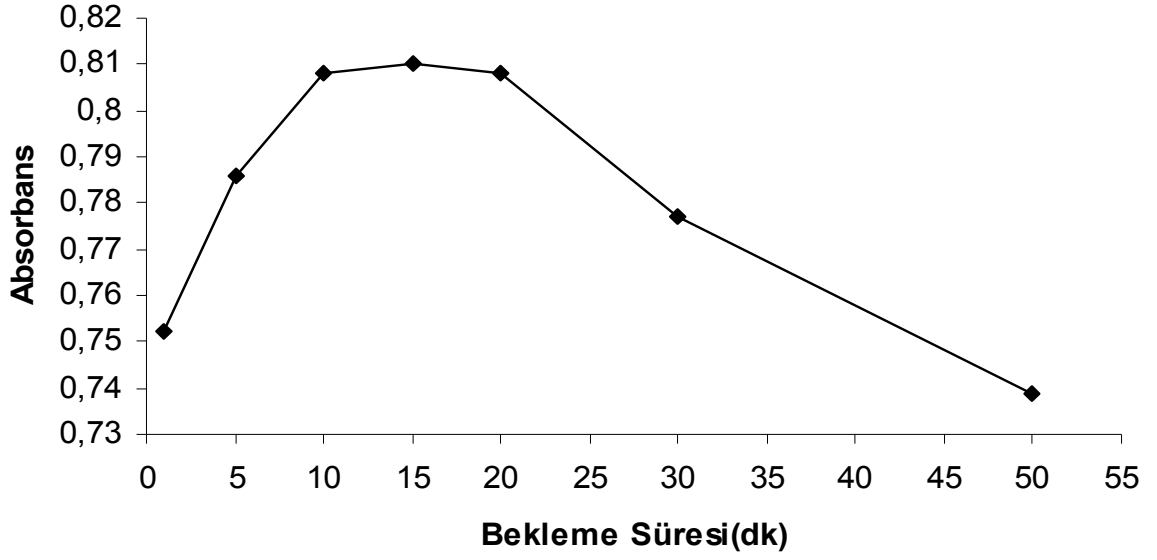
4.2.4 Bekletme Süresinin Etkisi

Metallerin morin ile oluşturduğu komplekslerin, absorbands değerlerinin zamana karşı değişiminin incelenmesi amacıyla Bölüm 3.4.2.4'te anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de ayrıca Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

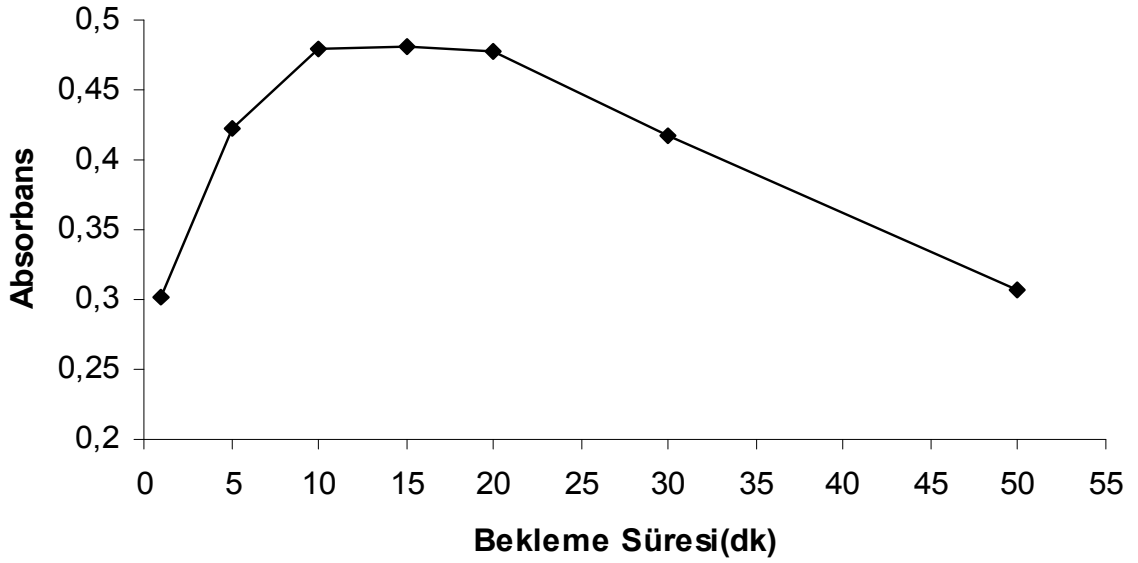
Çizelge 4.5 Kompleks Oluşumuna Bekletme Süresinin Etkisi

Süre(dk)	Absorbans	
	Mo(VI)	Fe(III)
1,0	0,302	0,752
5,0	0,422	0,786
10	0,480	0,808
15	0,481	0,810
20	0,478	0,808
30	0,418	0,777
50	0,307	0,739

Sonuçlardan da görüldüğü gibi 10 dk itibariyle kararlı komplekslerin oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.12 Fe(III)- Morin kompleks oluşumuna bekletme süresinin etkisi



Şekil 4.13 Mo(VI)- Morin kompleks oluşumuna bekletme süresinin etkisi

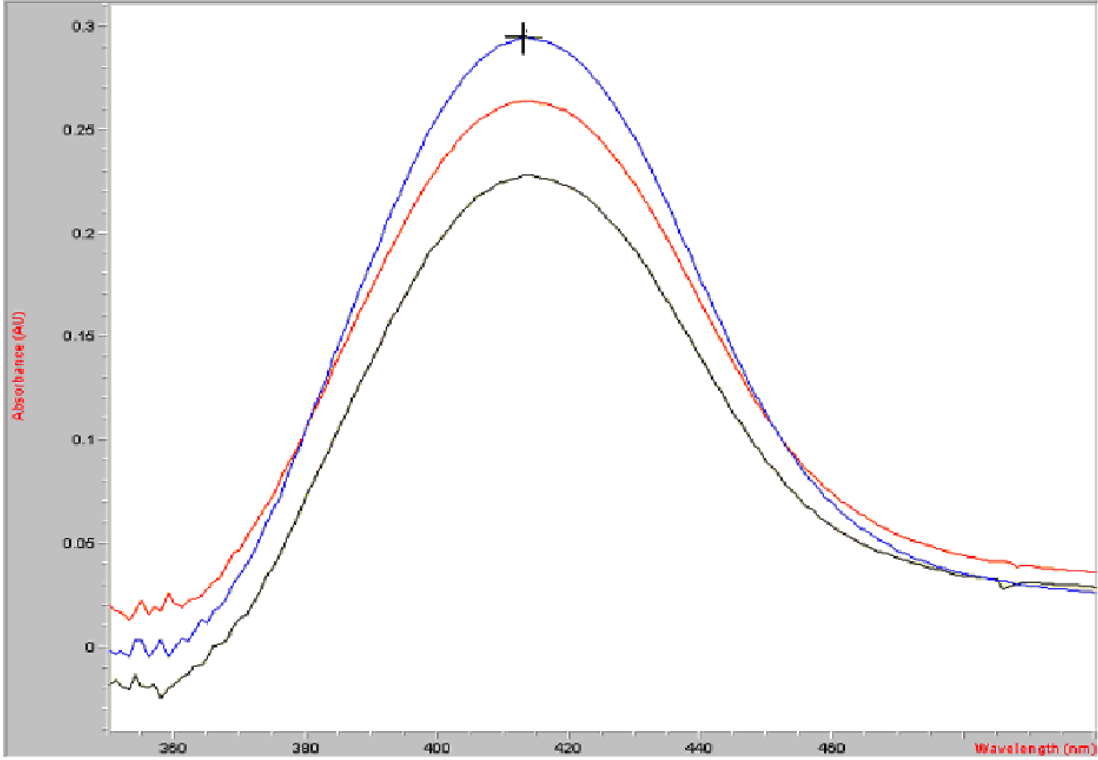
4.3 Metal Derişimi-Absorbans İlişkisi ve Doğrusal Aralığın Bulunması

Bölüm 3.4.3’de anlatıldığı şekilde Mo(VI) için 0,4-2 ppm arasında, Fe (III) için 0,15-0,75 ppm arasında çalışılarak ölçü eğrileri oluşturulmuş ve bu ölçü eğrilerine ait absorbans değerleri ve regresyon denklemleri aşağıda verilmiştir. Mo(VI)-Morin kompleksine ait ölçü eğrisinin absorbans değeri $A=0,4653C-0,0548$ ve regresyon analizi $R^2=0,9956$ olarak bulunmuştur. Aynı şekilde Fe(III)-Morin kompleksine ait ölçü eğrisinin absorbans değeri $A=1,088C+0,0734$ ve regresyon analizi $R^2=0,9984$ olarak bulunmuştur.

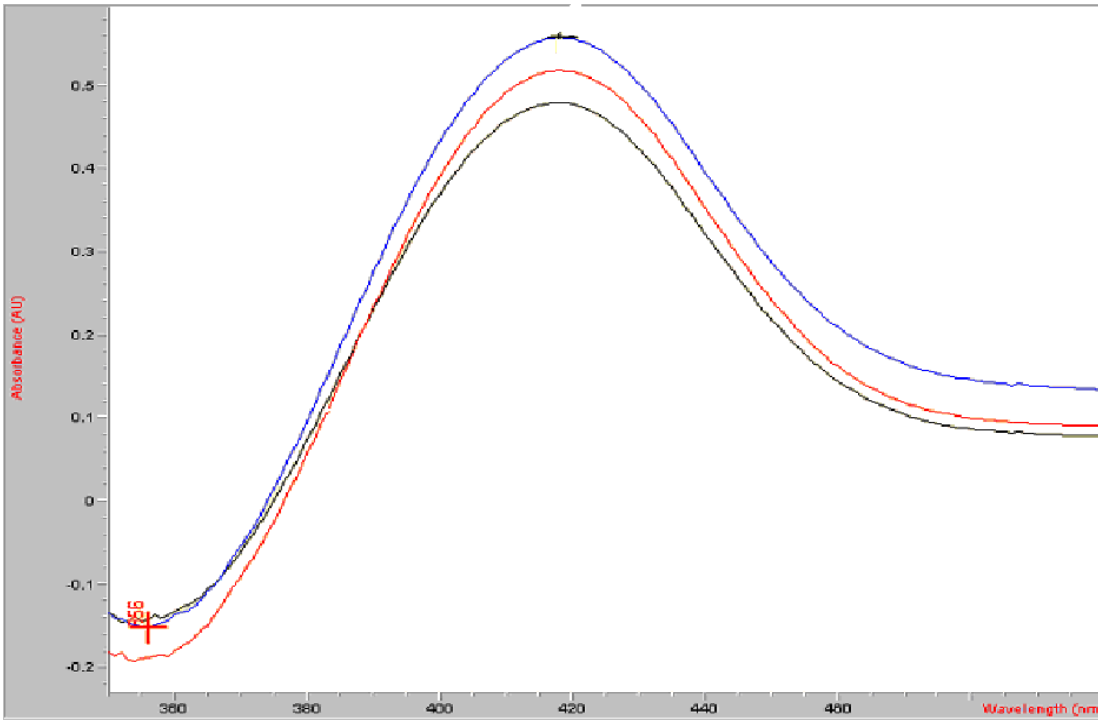
4.4 Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri

4.4.1 Kalibrasyon Verilerinin Elde Edilmesi

Ferromolibden alaşımındaki Mo ve Fe’nin spektrofotometrik tayini için, kalibrasyon verilerinin elde edilmesinde en uygun derişim aralıkları, alaşım içindeki Mo ve Fe’nin yaklaşık miktarları (%60 Mo, %40 Fe) ve molibden için 0,45; 0,60; 0,75 ppm, demir için 0,35; 0,40; 0,45 ppm derişim aralıkları göz önünde tutularak belirlendi. Molibden için 0,15 ppm artışla, demir için de 0,05 ppm artışla farklı derişimlerde çalışılarak, spektrumları Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de kaydedildi. Derişim aralıkları belirlenirken molibden ve demirin alaşım içindeki kütlece bulunma oranları göz önünde tutuldu ve molibden spektrumunun alınabileceği derişim 0,6 ppm, demirin ise ölçülebileceği derişim 0,4 ppm olacak şekilde seviyeler tespit edildi. Bölüm 3.4.4’de belirtilen koşullarda çalışılarak, verilen derişimlerdeki absorbans değerleri Çizelge 4.44’de verilmiştir.



Şekil 4.14 0,45; 0,60; 0,75 ppm molibdene (Mo) ait spektrumlar



Şekil 4.15 0,35; 0,40; 0,45; ppm demire (Fe) ait spektrumlar

4.5 Ferromolibden Alaşımındaki Molibden ve Demirin Tek Değişkenli Kalibrasyon, Çoklu Lineer Regresyon, Ana Bileşenler Regresyonu, Kısmi En Küçük Kareler ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi Yöntemleri ile Tayini

4.5.1 Fe(III) ve Mo(VI) Tayini

4.5.1.1 Tek Değişkenli Kalibrasyon

Kalibrasyonu için molibden derişim, c ($\mu\text{g/ml}$) ve 415 nm'deki absorbans değerleri, x , Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Tek Değişkenli Kalibrasyon için Mo(VI) Derişim ve Absorbans Değerleri

$c(\mu\text{g/mL})$	x (415nm)
0,3	0,070
0,6	0,230
0,9	0,386
1.2	0.502
1.5	0.632

Çizelge 4.6'da ki veriler kullanılarak derişimin tahmini için $\hat{c} = 2.1395x + 0.1212$ ($r^2 = 0.9956$) modeli bulunmuştur. Çizelge 4.7'de, 415 nm'deki örnek absorbans değerleri, bu absorbansların verilen modelde kullanılması ile bulunan molibden derişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.7 Örnek Çözeltilerinin UV Spektrofotometrisi ve Mo(VI) Derişimleri

<i>x</i> _{örnek} (415 nm)	\hat{c} ($\mu\text{g/ml}$) (UV)
0,6700	1,5540
0,6686	1,5520
0,6662	1,5466
0,6639	1,5415
0,6646	1,5430

Çizelge 4.7’de ki derişim değerleri kullanılarak, tahmin edilen molibden derişiminin hatası (hata kare kökü) $E = 1,09835$ ve yüzde hatası $\%E = 193,02$ bulunmuştur.

Kalibrasyonu için demir derişim, c ($\mu\text{g/ml}$) ve optimum dalga boyundaki (420nm) absorbans değerleri, x , Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Tek Değişkenli Kalibrasyon için Fe(III) Derişim ve Absorbans Değerleri

c ($\mu\text{g/mL}$)	x (420nm)
0,15	0,225
0,30	0,407
0,45	0,573
0,60	0,731
0,75	0,879

Çizelge 4.8’de ki veriler kullanılarak derişimin tahmini için $\hat{c} = 0,9177x - 0,0667$ ($r^2 = 0,9984$) modeli bulunmuştur. Çizelge 4.9’da, 420 nm’deki örnek absorbens değerleri, bu absorbensların verilen modelde kullanılması ile bulunan demir derişimleri ve atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile aynı örnekler için bulunan molibden derişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.9 Örnek Çözeltilerinin UV Spektrofotometrisi ve AAS ile bulunan Fe(III) Derişimleri

<i>x</i> _{örnek} (420 nm)	\hat{c} (µg/ml) (UV)	\hat{c} (µg/ml)(AAS)
0,6681	0,5465	0,3900
0,6654	0,5439	0,3800
0,6640	0,5426	0,3700
0,6623	0,5411	0,3600
0,6620	0,5408	0,3700

Çizelge 4.9’da ki derişim değerleri kullanılarak, tahmin edilen demir derişiminin hatası (hata karekökü) $E = 0,13555$ ve yüzde hatası $\%E = 36,24$ bulunmuştur.

4.5.1.2 Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri

4.5.1.2.1 Çoklu Lineer Regresyon (MLR)

Çizelge 4.6’da ki derişim değerleri ve 350–500 nm aralığındaki absorbens değerleri kullanılarak çoklu lineer regresyon yöntemi ile bulunan örneklerdeki molibden derişimleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Molibden Derişimleri

$\hat{c} (\mu\text{g/ml})$
0,473587
0,5430036
0,5981011
0,5644846
0,7033818

Çizelge 4.6'da kalibrasyon değerleri ve Çizelge 4.10'da ki çoklu lineer kalibrasyon ile bulunan derişim değerleri kullanılarak, molibden için tahmin edilen derişimin hatası, $E=0,092534$ ve yüzde hatası $\%E=16,291$ bulunmuştur.

Çizelge 4.8'de ki derişim değerleri ve 350–500 nm aralığındaki absorbans değerleri kullanılarak çoklu lineer regresyon yöntemi ile bulunan örneklerdeki demirin derişim değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Demir Derişimleri

$\hat{c} (\mu\text{g/ml})$
0,4227247
0,4049128
0,3904837
0,3959383
0,3580043

Çizelge 4.8'de kalibrasyon değerleri ve Çizelge 4.11'de ki çoklu lineer kalibrasyon ile bulunan derişim değerleri kullanılarak, tahmin edilen derişimin hatası, $E=0,029778$ ve yüzde hatası $\%E=7,9620$ bulunmuştur.

4.5.1.2.2 Ana Bileşenler (Faktör) Analizi (PCA)

Örneklerdeki molibden ve demir derişimlerini ana bileşen regresyonu ve kısmi en küçük kareler yöntemleri ile tayin edebilmek için, ana bileşen (faktör) sayılarının tayin edilmesi gerekir. Örnek absorbans değerleri kullanılarak yapılan önişlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış veriler için özdeğer analizi sonuçları aşağıda verilmiştir.

Faktör Sayısı	Özdeğerler	
	<i>E-değeri</i>	% Özdeğer
1	19,235465	99,974527
2	0,0048450	0,0251814
3	0,0000502	0,0002610
4	0,0000048	0,0000250

Çizelge 4.12 Önişlemsiz Veriler İçin Özdeğerler

Faktör Sayısı	Özdeğerler	
	<i>E-değeri</i>	% Özdeğer
1	0,0068927	98,02701886
2	0,0001105	1,571714607
3	0,0000243	0,346292062
4	0,0000038	0,054974467

Çizelge 4.13 Merkezleşmiş Veriler İçin Özdeğerler

Faktör Sayısı	Özdeğerler	
	<i>E-değeri</i>	% Özdeğer
1	117,9339	94,34715
2	6,293518	5,034814
3	0,612851	0,490281
4	0,159698	0,127759

Çizelge 4.14 Standartlaşmış Veriler İçin Özdeğerler

Özdeğer analizinde, genel olarak %5'lik özdeğer esas alınarak ana faktör sayısı tayin edilmektedir. Buna göre, önişlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış veriler için iki faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

Faktör sayılarını tayinde kullanılan başka bir yöntem çapraz doğrulama işlemidir. Örnek verileri kullanılarak, çapraz doğrulama işlemi sonunda bulunan *RSS* ve *PRESS* değerleri aşağıda verilmiştir.

Faktör Sayısı	RSS	PRESS	<i>PRESS_{n+1}/RSS_n</i>
1	0,004901	0,007578	
2	0,000056	0,000726	0,148133
3	0,000006	0,000200	3,558718
4	0,000001	0,000119	20,00000

Çizelge 4.15 Önişlemsiz Veriler için RSS ve PRESS Değerleri

Faktör Sayısı	RSS	PRESS	<i>PRESS_{n+1}/RSS_n</i>
1	0,000139	0,001306	
2	0,000028	0,001171	0,842446
3	0,000004	0,001106	39,21985

Çizelge 4.16 Merkezleşmiş Veriler için RSS ve PRESS Değerleri

Faktör Sayısı	RSS	PRESS	<i>PRESS_{n+1}/RSS_n</i>
1	0,000301	0,001812	
2	0,000049	0,001393	4,617940
3	0,000007	0,001323	29,46548

Çizelge 4.17 Standartlaşmış Veriler için *RSS* ve *PRESS* değerleri

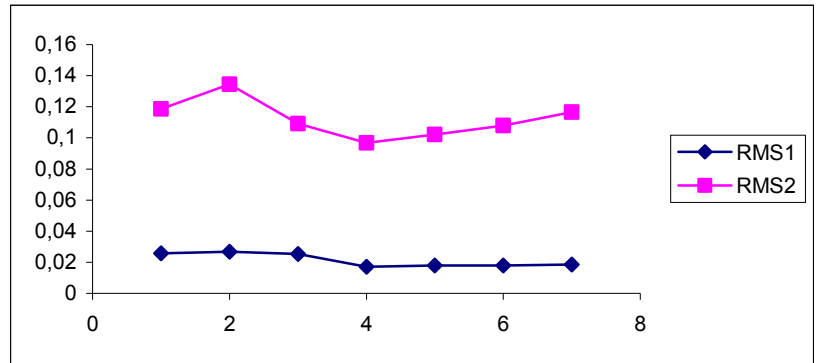
Bu yöntemde, $PRESS_{n+1}/RSS_n$ oranları bulunur. Bu oranın 1'den büyük bulunduğu faktör sayısı esas alınır. Buna göre, demir ve molibden analizinde önişlemsiz veriler için 4, merkezleşmiş ve standartlaşmış veriler için 3 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

4.5.1.2.3 Ana Bileşenler Regresyonu (PCR)

Demirin ve molibdenin kalibrasyonu için bulunan Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.10'daki derişim ve 350-500 nm aralığındaki absorbans değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler regresyonu sonucunda, demir ve molibden için önişlemsiz veriler kullanılarak bulunan faktör sayılarına karşı derişim hataları Çizelge 4.18 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Hataların hesaplanmasında kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.18 Önişlemsiz Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Faktör Sayısı	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,025774	0,118608
2	0,026717	0,134405
3	0,025299	0,109053
4	0,017121	0,096760
5	0,017934	0,102178
6	0,017875	0,107971
7	0,018468	0,116513

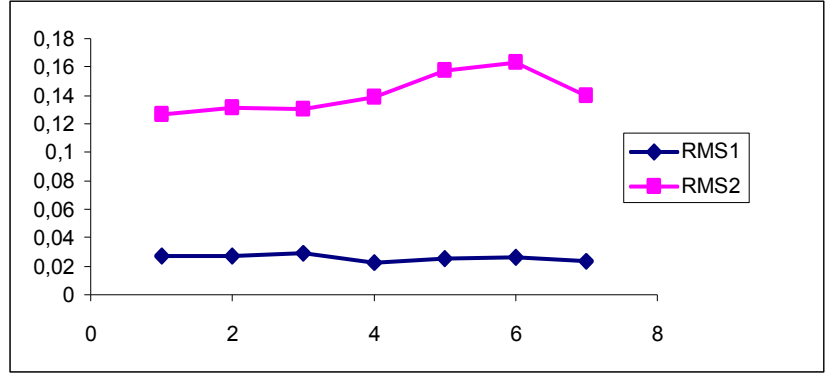


Şekil 4.16 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Önişlemsiz kalibrasyon verileri için demir ve molibdenin tayininde 4 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir. Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı hata değerleri Çizelge 4.19 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.19 Merkezleşmiş Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,027242	0,126491
2	0,026853	0,131465
3	0,02898	0,130327
4	0,022653	0,139066
5	0,025353	0,157045
6	0,026557	0,163545
7	0,023231	0,139902



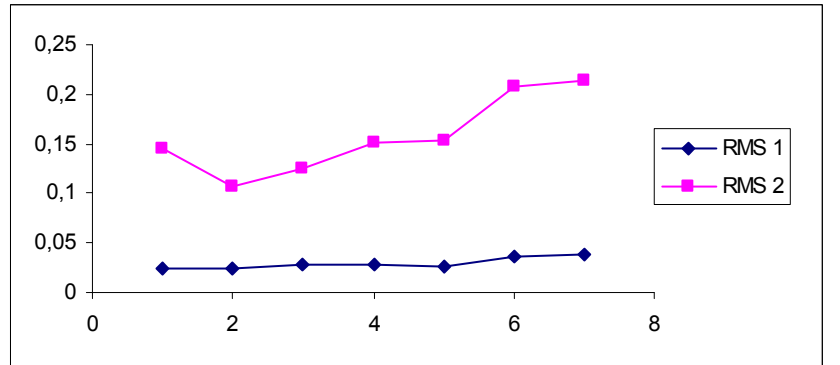
Şekil 4.17 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, demir tayininde 4 ve molibdenin tayininde 3 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri kullanılarak yapılan ana bileşenler regresyonu sonuçları Çizelge 4.20 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.20 Standartlaşmış Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar.

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,025058	0,144525
2	0,023996	0,107305
3	0,027933	0,125326
4	0,027813	0,151343
5	0,02713	0,152392
6	0,035342	0,207173
7	0,037724	0,213856



Şekil 4.18 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

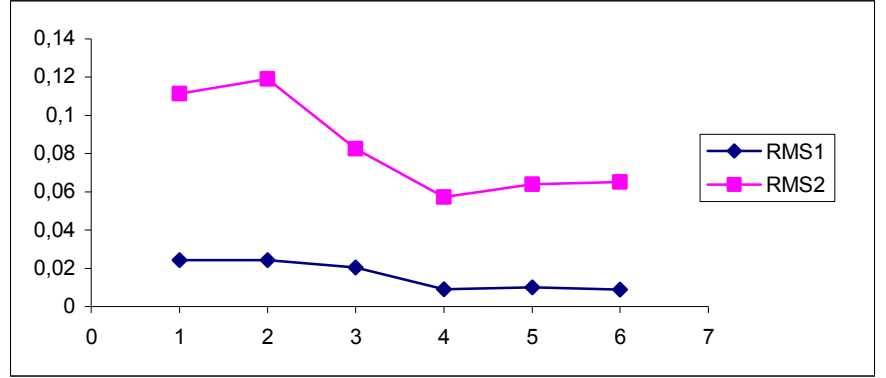
Standartlaşmış kalibrasyon verileri için demir ve molibdenin tayininde 2 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

4.5.1.2.4 Örneklerdeki Demir ve Molibdenin Tayini

Önişlemsiz kalibrasyon verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.21 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. Hataların hesaplanmasında kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.21 Önişlemsiz Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,024242	0,111424
2	0,024352	0,119091
3	0,020469	0,082494
4	0,009055	0,057196
5	0,010104	0,063937
6	0,008863	0,065088

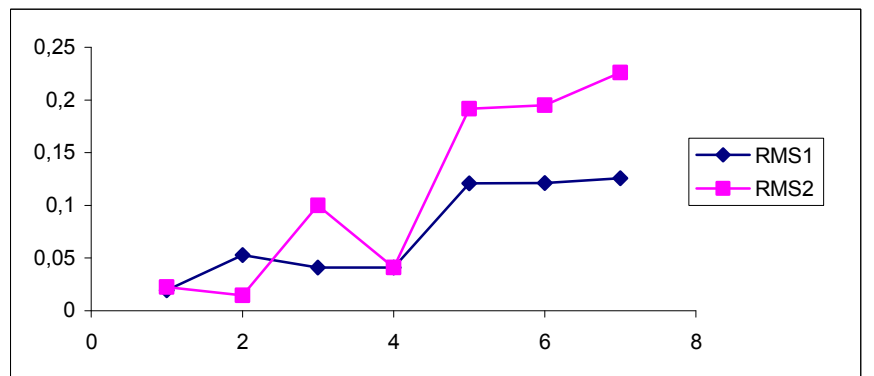


Şekil 4.19 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Önişlemsiz kalibrasyon verileri için demir ve molibdenin tayininde 4 faktörlü çözümün uygun olduğu görülmektedir. Önişlemsiz örnek verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.22 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında atomik absorpsiyon spektrometresi ile örneklerde bulunan derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.22 Önişlemsiz Örnek Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,019507	0,022451
2	0,052721	0,014611
3	0,040994	0,099984
4	0,040994	0,040994
5	0,120954	0,19161
6	0,121331	0,194963
7	0,12583	0,226028



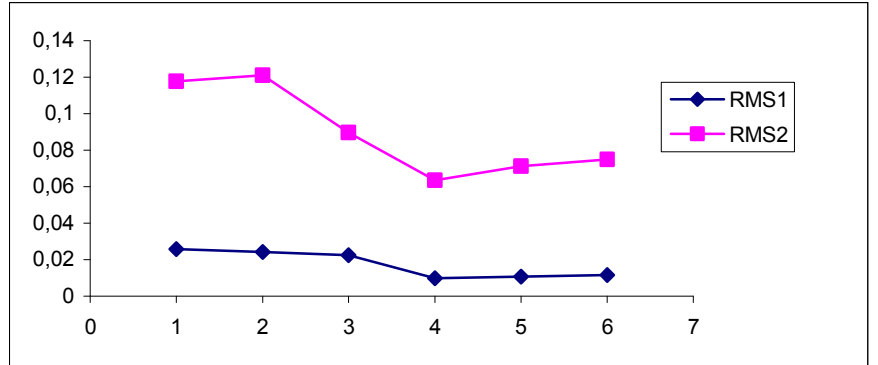
Şekil 4.20 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Önişlemsiz örnek verileri için optimum faktör sayısı demir ve molibden için 4 bulunmuştur.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için bulunan sonuçları Çizelge 4.23 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.23 Merkezleşmiş Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,025829	0,117767
2	0,024173	0,12097
3	0,022379	0,089579
4	0,009849	0,063491
5	0,010764	0,071181
6	0,01157	0,074829



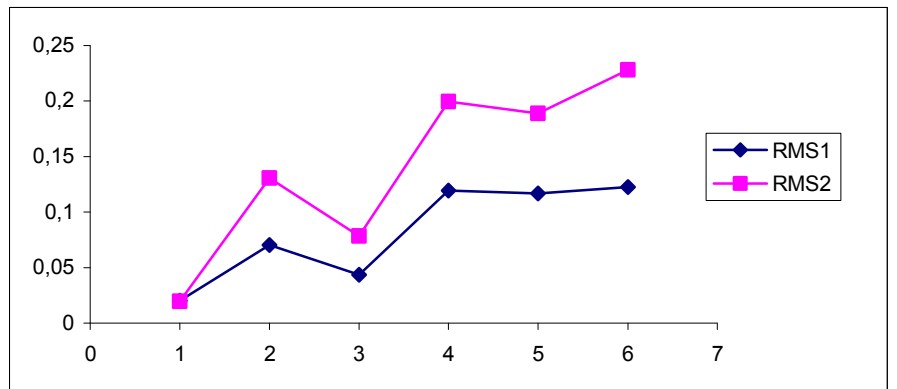
Şekil 4.21 Faktör sayılarına karşı derişim hataları.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, 4 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

Merkezleşmiş örnek verileri için sonuçlar Çizelge 4.24 ve Şekil 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.24 Merkezleşmiş Örnek Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,020172	0,019488
2	0,07045	0,130675
3	0,04363	0,078306
4	0,119449	0,199405
5	0,116722	0,188938
6	0,122584	0,228103



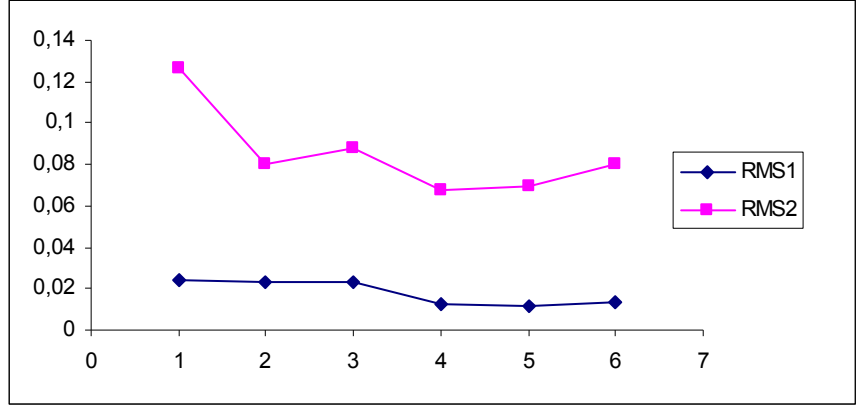
Şekil 4.22 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Merkezleşmiş örnek verileri için optimum faktör sayısı 3 bulunmuştur.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.25 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.25 Standartlaşmış Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,02385	0,126484
2	0,02347	0,080557
3	0,02271	0,087734
4	0,012215	0,067268
5	0,0112	0,069587
6	0,013686	0,080129



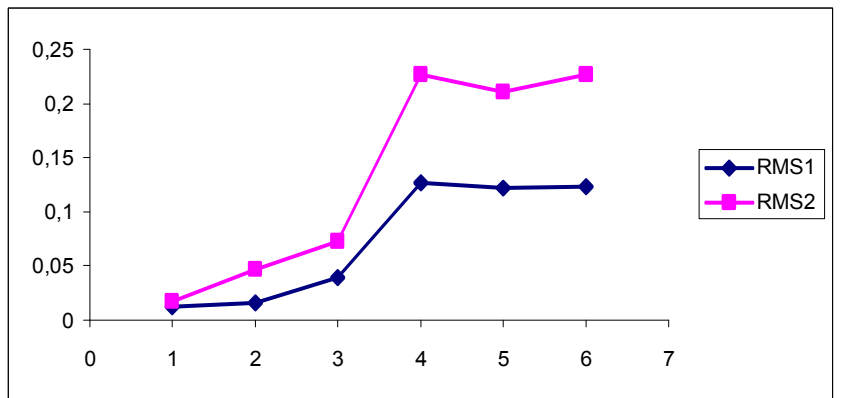
Şekil 4.23 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için, 2 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

Standartlaşmış örnek verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.26 ve Şekil 4.24'da verilmiştir.

Çizelge 4.26 Standartlaşmış Örnek Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,011896	0,017755
2	0,016211	0,04671
3	0,039665	0,072516
4	0,126546	0,226756
5	0,122195	0,210345
6	0,122759	0,226809



Şekil 4.24 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Standartlaşmış örnek verileri için, demir ve molibden derişimlerinin tayininde optimum faktör sayısı 2 bulunmuştur.

Ana bileşenler regresyonu ile önişlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış örnek verileri kullanılarak, örneklerdeki demir derişimi için bulunan E , yüzde hata, $\%E$ ve faktör sayıları Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27 Fe(III) Derişimleri için Hata, Yüzde Hata

	Faktör Sayısı	E	%E
Önişlemsiz	4	0,040994	10,960
Merkezleşmiş	3	0,043630	11,665
Standartlaşmış	2	0,016211	4,334

Çizelge 4.27’de ki sonuçlara göre, demir tayininde en düşük hata standartlaşmış veriler kullanılarak 2 faktörlü çözüm ile elde edilmiştir.

Örneklerdeki molibden derişimi için bulunan E , yüzde hata, $\%E$ ve faktör sayıları Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28 Mo(VI) Derişimleri için Hata, Yüzde Hata

	Faktör Sayısı	E	%E
Önişlemsiz	4	0,040994	7,217
Merkezleşmiş	3	0,078306	13,786
Standartlaşmış	2	0,046710	8,223

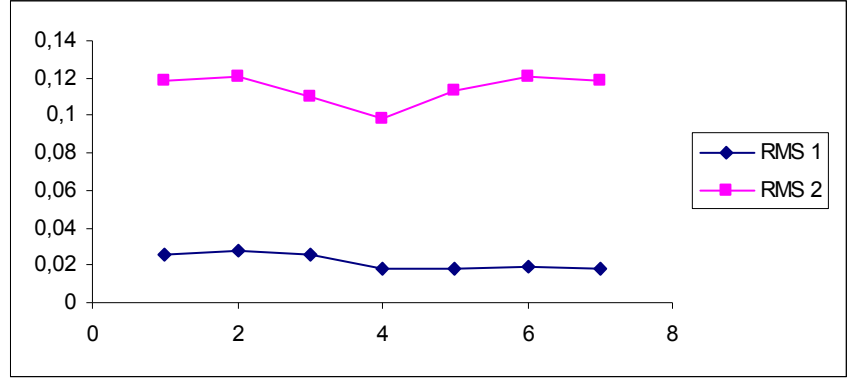
Çizelge 4.28’de ki sonuçlara göre, molibden tayininde en düşük hata önişlemsiz ve standartlaşmış veriler kullanılarak 4 ve 2 faktörlü çözümler elde edilmiştir.

4.5.1.2.5 Kısmi En Küçük Kareler (PLS)

Kısmi en küçük kareler yöntemiyle önişlemsiz kalibrasyon verileri için bulunan faktör sayılarına karşı derişim hataları Çizelge 4.29 ve Şekil 4.25’de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.29 Önişlemsiz Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,0257741	0,1186067
2	0,0273972	0,1206153
3	0,0253084	0,1095917
4	0,0186499	0,0984419
5	0,018511	0,1128545
6	0,0189072	0,1205285
7	0,0183981	0,1187066



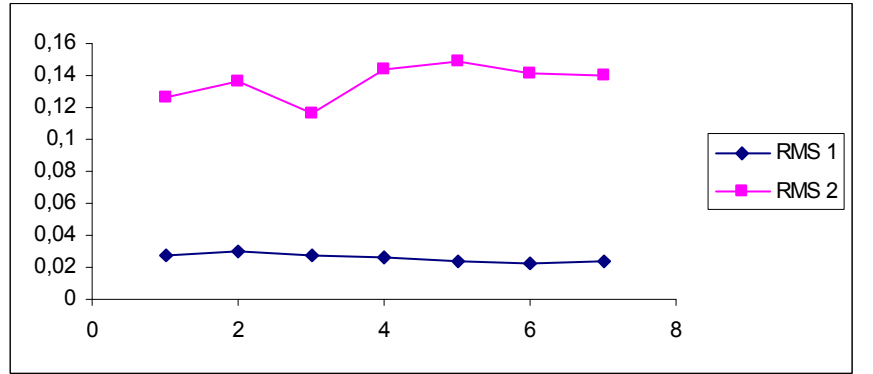
Şekil 4.25 Faktör sayılarına karşı derişim hataları.

Önişlemsiz kalibrasyon verileri için, demir ve molibden tayininde 4 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri kullanılarak bulunan sonuçlar Çizelge 4.30 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.30 Merkezleşmiş Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,0272946	0,1260205
2	0,0299716	0,1366178
3	0,02688	0,1166307
4	0,0264454	0,1436579
5	0,024178	0,1481902
6	0,0230826	0,1412334
7	0,0232314	0,1399022



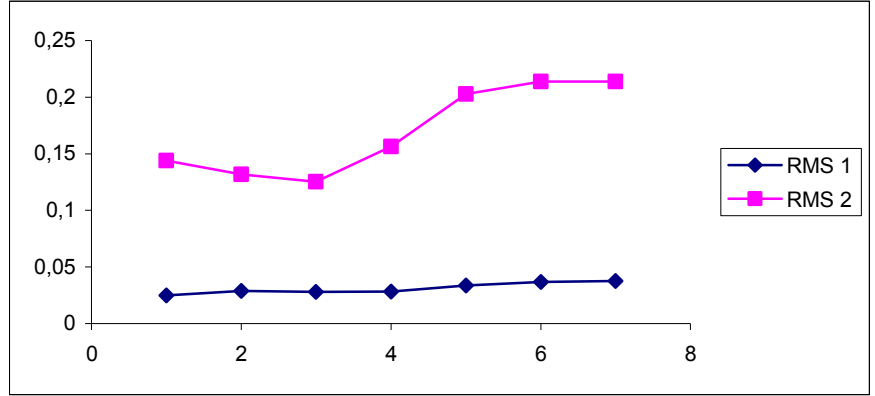
Şekil 4.26 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için demir ve molibdenin tayininde 3 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri kullanarak bulunan sonuçlar Çizelge 4.31 ve Şekil 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.31 Standartlaşmış Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,0250036	0,1440611
2	0,0288813	0,1318533
3	0,0279395	0,1253302
4	0,0284217	0,1564423
5	0,0336309	0,2026691
6	0,0367689	0,2138876
7	0,0377241	0,2138565



Şekil 4.27 Faktör sayılarına karşı derişim hataları.

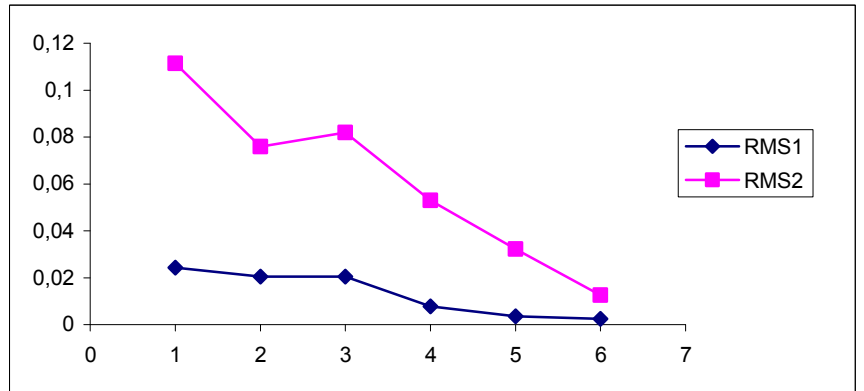
Standartlaşmış kalibrasyon verileri için demir ve molibdenin tayininde 3 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

4.5.1.3 Ana Bileşenler Regresyonu ile Ferromolibden Örneklerindeki Molibden ve Demirin Derişimlerinin Tayini

Önişlemsiz kalibrasyon verileri için sonuçlar Çizelge 4.32 ve Şekil 4.28'de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır

Çizelge 4.32 Önişlemsiz Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,024243	0,111421
2	0,020445	0,075944
3	0,020422	0,081939
4	0,007725	0,053027
5	0,003523	0,032215
6	0,002398	0,012577



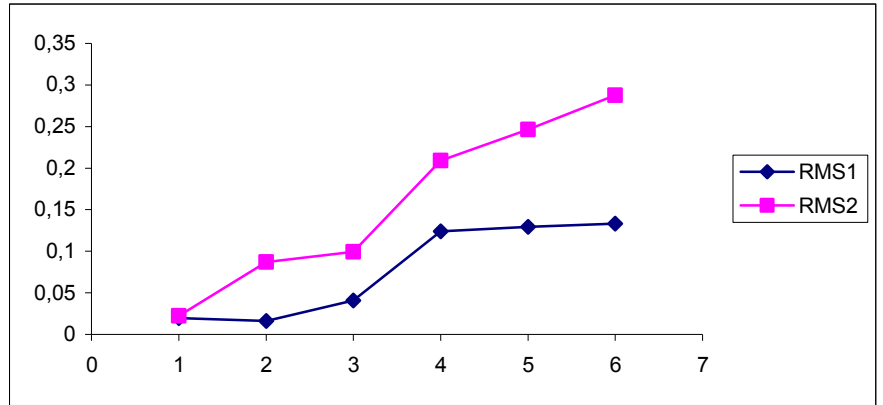
Şekil 4.28 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Önişlemsiz kalibrasyon verilerine göre, demir ve molibden tayininde 4 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

Önişlemsiz örnek verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.33 ve Şekil 4.29'da verilmiştir. Örneklerdeki hataların hesaplanmasında atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemi ile bulunan derişim değerleri esas alınmıştır

Çizelge 4.33 Önişlemsiz Örnek Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,01951	0,022455
2	0,016295	0,086912
3	0,040658	0,099312
4	0,123827	0,208949
5	0,129362	0,246273
6	0,133328	0,287455



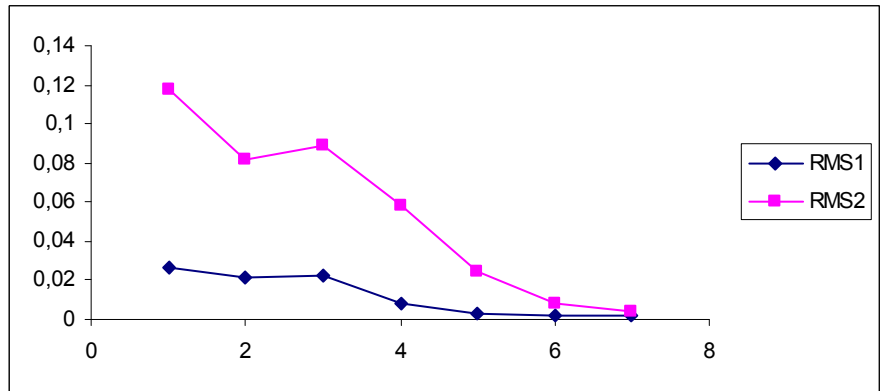
Şekil 4.29 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Önişlemsiz örnek verileri için optimum faktör sayısı demir ve molibden için 2 bulunmuştur.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.34 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.34 Merkezleşmiş Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,026073	0,1172
2	0,021169	0,081696
3	0,022505	0,088629
4	0,008344	0,058476
5	0,003105	0,024249
6	0,001871	0,008032
7	0,002171	0,003793



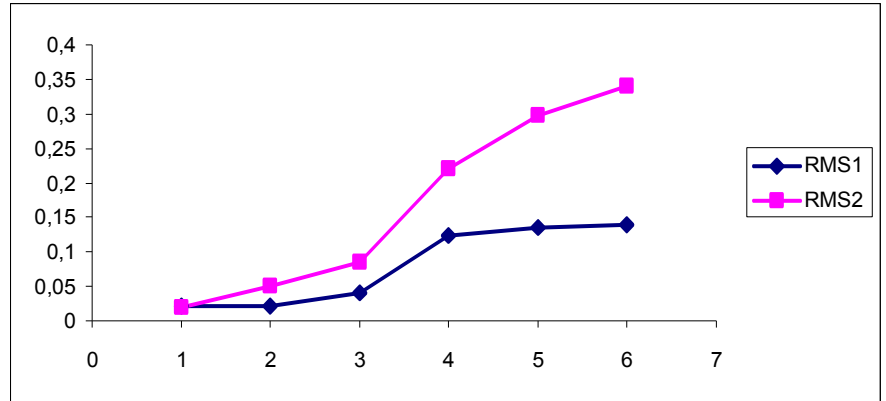
Şekil 4.30 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Merkezleşmiş kalibrasyon verilerine göre, demir ve molibden tayininde 2 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir.

Merkezleşmiş örnek verileri için sonuçlar Çizelge 4.35 ve Şekil 4.31’de verilmiştir.

Çizelge 4.35 Merkezleşmiş Örnek Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,020316	0,019473
2	0,021786	0,049505
3	0,039794	0,085163
4	0,123613	0,219646
5	0,134733	0,297152
6	0,139918	0,340187



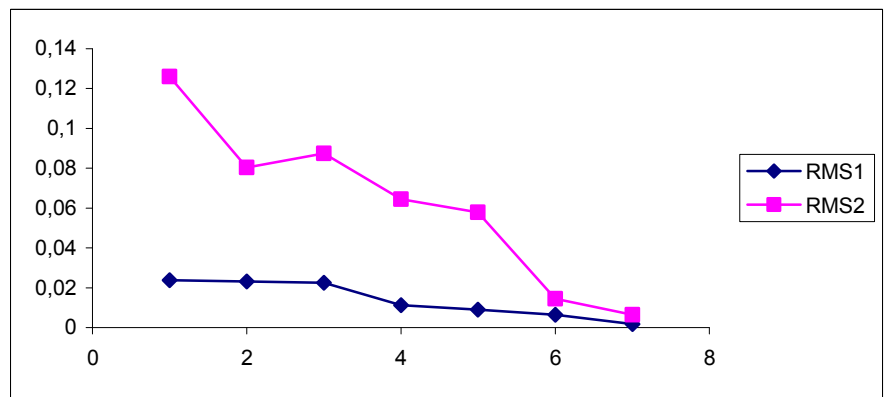
Şekil 4.31 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Merkezleşmiş örnek verileri için optimum faktör sayısı demir ve molibden için 2 bulunmuştur.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.36 ve Şekil 4.32’de verilmiştir.

Çizelge 4.36 Standartlaşmış Kalibrasyon Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,023804	0,125977
2	0,023139	0,080296
3	0,02258	0,087478
4	0,011179	0,064436
5	0,008958	0,057883
6	0,006429	0,014421
7	0,001727	0,006506

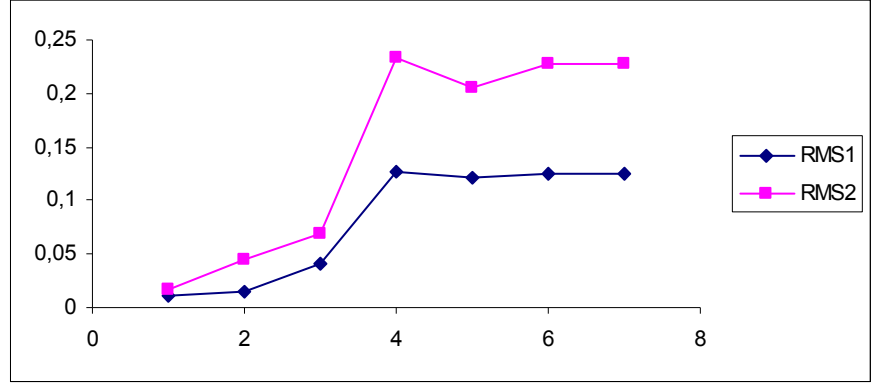


Şekil 4.32 Faktör sayılarına karşı derişim hataları

Standartlaşmış kalibrasyon verilerine göre, demir ve molibden tayininde 2 faktörlü çözümlerin uygun olduğu görülmektedir. Standartlaşmış örnekler verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.37 ve Şekil 4.33’de verilmiştir.

Çizelge 4.37 Standartlaşmış Örnek Verileri için Sonuçlar

Bileşen	Fe(RMS1)	Mo(RMS2)
1	0,011195	0,016093
2	0,015165	0,04517
3	0,040856	0,069586
4	0,127742	0,233773
5	0,121924	0,206055
6	0,124903	0,226797
7	0,124903	0,226797



Şekil 4.33 Faktör sayılarına karşı derişim

Standartlaşmış örnek verileri için optimum faktör sayısı, demir ve molibden için 2 bulunmuştur.

Kısmi en küçük kareler yöntemi ile önişlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış örnek verileri kullanılarak örneklerdeki demir derişimi için bulunan minimum hata, E , yüzde hata, $\%E$ ve faktör sayıları Çizelge 4.38’de verilmiştir.

Çizelge 4.38 Örnekteki Demir Derişimleri için Hata, Yüzde Hata

	Faktör Sayısı	E	$\%E$
Önişlemsiz	2	0,016300	4,360
Merkezleşmiş	2	0,021786	5,825
Standartlaşmış	2	0,015165	4,055

Çizelge 4.38’de ki sonuçlara göre, demir tayininde her üç yöntem ile bulunan sonuçlar birbirine yakındır. En düşük hata standartlaşmış veriler kullanılarak 2 faktörlü çözüm ile elde edilmiştir.

Kısmi en küçük kareler yöntemi ile örneklerdeki molibden derişimi için bulunan E , yüzde hata, $\%E$ ve faktör sayıları Çizelge 4.39’da verilmiştir.

Çizelge 4.39 Örneklerdeki Molibden Derişimleri için Hata, Yüzde Hata

	Faktör Sayısı	E	%E
Önişlemsiz	2	0,086912	15,3010
Merkezleşmiş	2	0,049505	8,7156
Standartlaşmış	2	0,045170	7,9520

Çizelge 4.39’da ki sonuçlara göre, molibden tayininde en düşük hata standartlaşmış veriler kullanılarak 2 faktörlü çözüm ile elde edilmiştir.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında molibden ve demir iyonlarının, morin ile oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik yöntemle eşzamanlı analizi yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda UC, MLR, PCR, PLS gibi dört farklı kalibrasyon yöntemi uygulanmıştır.

Tek değişkenli kalibrasyon yönteminde (UC), örnek çözeltilerin UV ve AAS spektrofotometreleri ile bulunan derişimleri kullanılarak tahmini hata ve yüzde hata değerleri hesaplanmıştır. Molibden derişiminin hatası $E=1,09835$, yüzde hatası $\%E=193,02$ iken, demir derişiminin hatası $E=0,13555$, yüzde hatası, $\%E=36,24$ olarak bulunmuştur.

Çoklu lineer kalibrasyon ile bulunan derişim değerleri kullanılarak, molibden için tahmin edilen derişim hatası, $E=0,092534$ ve yüzde hata, $\%E=16,291$ iken, demirin tahmin edilen derişiminin hatası, $E=0,029778$ ve yüzde hatası $\%E=7,9620$ bulunmuştur. Bu iki yöntemden elde edilen veriler değerlendirildiğinde en düşük yüzde hatanın demir derişiminde elde edildiği görülmüştür.

Ana bileşenler regresyonu (PCR) ile önışlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış örnek verileri kullanılarak, örneklerdeki demir derişimi için bulunan E , yüzde hata, $\%E$ ve faktör sayıları Çizelge 4.40'da verilmiştir.

Çizelge 4.40 Fe(III) Derişimleri için Hata, Yüzde Hata

	Faktör Sayısı	E	%E
Önışlemsiz	4	0,040994	10,960
Merkezleşmiş	3	0,043630	11,665
Standartlaşmış	2	0,016211	4,334

Çizelge 4.40'daki sonuçlara göre, demir tayininde en düşük hata standartlaşmış verilerle 2 faktörlü çözüm ile elde edilmiştir.

Örneklerdeki molibden derişimi için bulunan E , yüzde hata, $\%E$ ve faktör sayıları Çizelge 4.41'de verilmiştir.

Çizelge 4.41 Mo(VI) Derişimleri için Hata, Yüzde Hata

	Faktör Sayısı	E	%E
Önışlemsiz	4	0,040994	7,217
Merkezleşmiş	3	0,078306	13,786
Standartlaşmış	2	0,04671	8,223

Çizelge 4.41'deki sonuçlara göre, molibden tayininde en düşük hata önişlemsiz ve standartlaşmış verilere kullanılarak 4 ve 2 faktörlü çözüm ile elde edilmiştir.

Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) ile ferromolibden örneğindeki molibden(VI) derişimi için hata (E) ve yüzde hata ($E\%$) değerleri Çizelge 4.42'de verilmiştir.

Çizelge 4.42 Örneklerdeki Molibden Derişimleri için Hata, Yüzde Hata

	Faktör Sayısı	E	%E
Önişlemsiz	2	0,086912	15,3010
Merkezleşmiş	2	0,049505	8,7156
Standartlaşmış	2	0,045170	7,9520

Çizelge 4.42'deki sonuçlara göre ferromolibden alaşımındaki molibden(VI) derişimi için en düşük hata merkezleşmiş ve standartlaşmış veriler kullanılarak elde edilmiştir.

Ferromolibden örneğindeki demir(III) derişimi için hata (E) ve yüzde hata ($\%E$) değerleri Çizelge 4.43'de verilmiştir

Çizelge 4.43 Örnekteki Demir Derişimleri için Hata, Yüzde Hata

	Faktör Sayısı	E	%E
Önişlemsiz	2	0,016300	4,360
Merkezleşmiş	2	0,021786	5,825
Standartlaşmış	2	0,015165	4,055

Çizelge 4.43'deki sonuçlara göre demir tayininde her üç yöntem ile bulunan sonuçlar birbirine yakındır.

Demir için PLS ve standartlaşmış PCR metotları diğer PCR, MLR ve UC metotlarından daha iyi sonuçlar vermiştir. Molibden için merkezleşmiş ve standartlaşmış PLS metotları ile, önişlemsiz ve standartlaşmış PCR metotları, UC ve MLR metotları ile elde edilen değerlerden daha iyi sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak, her iki metalin eş zamanlı analizi için en uygun yöntem PLS alınan sonuçlardır.

Çizelge 4.44 Demir ve Molibden için Derişim ve Absorbans Değerleri

c($\mu\text{g/mL}$)		Dalga Boyu(λ)											
Fe	Mo	350	355	360	365	370	375	380	385	390	395	400	405
0,35	0,45	-0,09924	-0,10728	-0,0993	-0,06668	-0,01746	0,051314	0,129823	0,219256	0,305243	0,388629	0,460032	0,515803
0,40	0,45	-0,17691	-0,18766	-0,18048	-0,14005	-0,07945	0,00487	0,102662	0,210098	0,315832	0,41488	0,499541	0,565493
0,45	0,45	-0,14025	-0,15307	-0,14512	-0,10518	-0,0398	0,046407	0,147047	0,258295	0,368838	0,471779	0,561027	0,631372
0,35	0,60	-0,11959	-0,12749	-0,12142	-0,08616	-0,03332	0,042233	0,129962	0,225365	0,319007	0,408354	0,485057	0,544455
0,40	0,60	-0,14231	-0,15597	-0,14539	-0,10698	-0,04098	0,041932	0,136873	0,245806	0,352103	0,450962	0,536194	0,60326
0,45	0,60	-0,15526	-0,17235	-0,15894	-0,11869	-0,05223	0,039566	0,143538	0,259914	0,375274	0,483786	0,575653	0,648957
0,35	0,75	-0,1301	-0,13863	-0,13553	-0,09197	-0,03408	0,049101	0,143995	0,249569	0,353145	0,450228	0,532133	0,597127
0,40	0,75	-0,15587	-0,16984	-0,15953	-0,12013	-0,05166	0,039528	0,146481	0,262486	0,376817	0,483536	0,575204	0,646451
0,45	0,75	-0,2225	-0,23398	-0,22396	-0,17323	-0,09718	0,003662	0,120734	0,250031	0,377428	0,495863	0,597153	0,675303

Çizelge 4.44 devamı

Dalga Boyu(λ)													
410	415	420	425	430	435	440	445	450	455	460	465	470	475
0,551663	0,567764	0,565341	0,541105	0,499857	0,441905	0,377859	0,314582	0,256983	0,20962	0,17373	0,146974	0,128351	0,116354
0,607399	0,627868	0,62555	0,599175	0,552271	0,488647	0,417638	0,345939	0,282024	0,228926	0,187978	0,157662	0,136767	0,123051
0,676625	0,697492	0,694715	0,666407	0,614324	0,546023	0,468106	0,389895	0,320161	0,262682	0,217968	0,184937	0,162599	0,147796
0,583092	0,600801	0,596759	0,570882	0,525517	0,464729	0,395748	0,327767	0,266366	0,214879	0,175841	0,147007	0,126996	0,113674
0,646628	0,666871	0,662772	0,634265	0,584528	0,517478	0,440797	0,365705	0,297754	0,24189	0,198739	0,166934	0,145073	0,130551
0,696664	0,717319	0,712935	0,682226	0,626266	0,552995	0,470022	0,38761	0,313774	0,25294	0,205776	0,170865	0,147085	0,131579
0,638796	0,656389	0,650509	0,622734	0,57246	0,506733	0,431101	0,356707	0,289555	0,234425	0,191439	0,159986	0,138182	0,12322
0,692462	0,712291	0,707316	0,676805	0,623185	0,551878	0,470169	0,388854	0,316564	0,256522	0,209847	0,175678	0,15209	0,136378
0,726497	0,751058	0,747456	0,714555	0,657637	0,581705	0,495833	0,410165	0,332746	0,269068	0,219838	0,183472	0,158997	0,141943

Çizelge 4.44 devamı

Dalga Boyu (λ)				
480	485	490	495	500
0,108334	0,104373	0,100969	0,098517	0,096636
0,11409	0,10872	0,105057	0,102358	0,100003
0,138064	0,132142	0,128372	0,125664	0,123618
0,105237	0,09989	0,096127	0,093613	0,091439
0,121523	0,115789	0,111797	0,109107	0,106807
0,121498	0,115209	0,111381	0,108625	0,106112
0,113822	0,107343	0,103133	0,09989	0,097716
0,126606	0,119903	0,115547	0,112761	0,11014
0,131401	0,124116	0,120323	0,117107	0,114627

KAYNAKLAR

Abdollahi, H., (2001), "Simultaneous spectrophotometric determination of chromium(VI) and iron(III) with chromogenic mixed reagents by H-point standard addition method and partial least squares regression", *Analytica Chimica Acta*, 442 , 327–336.

Abdollahi, H., Zolgharnein, J., Azimi, G.H., Jafarifar, D., (2003), "Simultaneous spectrophotometric determination of iron and vanadium by H-point standard addition method and partial least squares regression in micellar medium", *Talanta*, 59, 1141-1151.

Ahmed, M.J. ve Hassan, J., (1995), 'Spectrometric determination of aluminum by morin', *Talanta*, 42(8): 1135-1142

Ashy, M.A. ve Headridge, J.B., (1972), 'The differential spectrophotometric determination of molybdenum in ferromolybdenum', *Analytica Chimica Acta*, 59(2):217-223.

Bhargava, O.P., Bailey, P.G. ve Overholt, G.R, (1987), 'Rapid determination of molybdenum in ferromolybdenum and molybdenum additives, with oxine', *Talanta* , 1987, 34, 505-506

Coscione, A.R., Andrade, J.C., Poppi, R.J., Mello, C., Raij, B.V., Abreu, M.F., (2000), "Multivariate calibration applied to a highly interfering chemical system The simultaneous spectrophotometric determination of aluminum and iron in plants using xylenol orange and partial least-squares regression", *Analytica Chimica Acta* 423, 31–40.

Crouch, S.R., Coello, J., Maspoeh, S. ve Porcel, M, (2000), "Evaluation of classical and three-way multivariate calibration procedures in kinetic-spectrophotometric analysis " , *Analytica Chimica Acta*, 424 , 115–126.

DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Raporu ÖİK Raporu,1993)

El-Sayed, A.Y., Khalil, M.M.H., (1996), 'Simultaneous first-derivative spectrophotometric determination of iron(III) and molybdenum(VI) in cobalt-chromium and nickel-chromium alloys', *Talanta*, 43 (4): 583-588

Fernández, F.M., Tudino, M.B., Troccoli, O.E., (2001) ,"Multicomponent kinetic determination of Cu, Zn, Co, Ni and Fe at trace levels by first and second order multivariate calibration", *Analytica Chimica Acta* 433 , 119–134.

Gao, L. ve Ren, S., (1999), "Simultaneous spectrophotometric determination of four metals by the kernel partial least squares method " , *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 45,87-93.

Ghasemi, J ve Niazi, A., (2001), "Simultaneous determination of cobalt and nickel. Comparison of prediction ability of PCR and PLS using original, first and second derivative spectra " , *Microchemical Journal*, 68, 1-11.

Ghasemi, J ve Seifi, S., (2004), "β-Correction as a preprocessing method for partial least squares in simultaneous determination of zinc and lead " , *Talanta*, 63, 751-756.

Hernandez, H. F., Escriche, M. J. ve Andreu, G., (2002), 'Enhancement of the fluorescence of the zinc-morin complex by a non-ionic', *Talanta*, 33, 537-540.

Khayamian, T., Ensafi, A.A. ve Hemmateenejad, B., (1999), "Simultaneous spectrophotometric determinations of cobalt, nickel and copper using partial least squares based on singular value decomposition", *Talanta*, 49,587-596.

- Kompany-Zareh, M., Massoumi, A. ve Tavallali, H, (1999), "Simultaneous Spectrophotometric Determination of Copper(II) and Nickel(II) as Complexes with Sodium Diethyldithiocarbamate in an Anionic Micellar Medium Using Partial Least-Squares Regression", *Microchemical Journal*, 63, 257-265.
- Kopacz, M. ve Woznicka, E., (2004), 'Complexes of La(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) and Er(III) ions with morin', *Polish Journal of Chemistry*, 78(4):521-528.
- Liu, J.M., (1999), 'Spectrophotometric determination of trace aluminium and polyacrylamide by morin', *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 27 (8): 972-975.
- Luo, X., Su- X., Gao, W., Zhan, G. Ve Chang, X., (1992), 'Synthesis of a morin chelating resin and enrichment of trace amounts of molybdenum and tungsten prior to their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry', *Analyst*, 117: 145-149.
- Martens, H. Ve Naes, T., (1989), *Multivariate Calibration*, Wiley, Chicester.
- Nascimento, P.C., Jost, C.L., Guterres, M.V., Del' Fabro, L.D., de Carvalho, L.M., Bohrer, D., (2006), "Simultaneous determination of Al(III) and Fe(III) in post-hemodialysis fluids by spectrophotometry and multivariate calibration", *Talanta*, 70, 540-545.
- Safavi, A., Mirzaee, M., Abdollahi, H., (2003), "Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron, Titanium, and Aluminum by Partial Least-Squares Calibration Method in Micellar Medium", *Analytical Letters*, 36, 3, 699-712.
- Safavi, A., Abdollahi, H., Mirzajani, R., (2006), "Simultaneous spectrophotometric determination of Fe(III), Al(III) and Cu(II) by partial least-squares calibration method" *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 196-199.
- Türk Standartları Enstitüsü, (1989), "Ferromolibden- Molibden Tayini-Gravimetrik Metot" TS 7286 /Mayıs 1989
- Zhang, Q., Wang, L.F., Liu, X., Li, S.B. ve He, F.Y., (1996), 'Synthesis characterisation and antitumour properties of metal (II) solid complexes with morin', *Transition Metal Chemistry*, 21(1): 23-27.
- Zou, X., Li, Y., Li, M., Zheng, B. Ve Yang, J., (2004), "Simultaneous determination of tin, germanium and molybdenum by diode array detection-flow injection analysis with partial least squares calibration model", *Talanta*, 62, 719-725.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	13.09.1981	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1996-2000	Pendik Lisesi (YDA)
Lisans	2000-2004	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programı
Çalıştığı Kurum	2008-Devam Ediyor	Unilever Kimya San. A.Ş- Gebze Kalite Güvence Sorumlusu

