

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM VE DEMİR İYONLARINI İÇEREN KARIŞIMLARIN  
ERİYOKROM SİYANİN R KOMPLEKSLERİ HALİNDE KISMİ EN KÜÇÜK  
KARELER YÖNTEMİ İLE ANALİZİ**

Kimyager Cevriye TATAROĞLU

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı:** Prof. Dr. Sıdıka SUNGUR

**2. Tez Danışmanı:** Prof. Dr. Abdürrezzak BOZDOĞAN

İSTANBUL, 2007

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. GİRİŞ.....	9
2. GENEL BİLGİLER.....	10
2.1 Portland Çimentosu .....	10
2.1.1 Genel Bilgi .....	10
2.1.2 Analizleri.....	10
2.2 Eriyokrom Siyanin R .....	12
2.2.1 Özellikleri.....	12
2.2.2 Eriyokrom Siyanin R' nin Alüminyum ve Demir Tayini ile İlgili Uygulamaları. ....	13
2.3 Kalibrasyon Yöntemleri.....	16
2.3.1 Tek Değişkenli Kalibrasyon.....	16
2.3.2 Çoklu Lineer Regresyon .....	17
2.3.3 Ana Bileşenler Analizi .....	18
2.3.4 Ana Bileşenler Regresyonu.....	21
2.3.5 Kısmi En Küçük Kareler .....	23
2.3.5.1 Çok Değişkenli Regresyon Yöntemlerinin Uygulamaları .....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	27
3.1 Kullanılan Malzemeler.....	27
3.2 Çözeltiler.....	27
3.3 Araç ve Gereçler.....	28
3.4 Teknik .....	29
3.4.1 Alüminyum ve Demirin Eriyokrom Siyanin R ile Kompleksleri.....	29
3.4.2 Komplekslerin Oluşumu İçin En Uygun Koşulların Belirlenmesi.....	29
3.4.2.1 Ligand Miktarı.....	29
3.4.2.2 pH .....	29
3.4.2.3 Bekletme Süresi.....	29
3.4.3 Metal Derişimi ve Absorbans İlişkisi .....	30
3.4.4 Kalibrasyon ve Örnek Çözeltilerinin Hazırlanması.....	30
3.4.4.1 Örneklerdeki Alüminyum ve Demirin Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi (AAS) ile Tayini .....	31
3.4.5 Yabancı İyon Etkisi .....	31

4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	32
4.1	Alüminyum ve Demirin Eriyokrom Siyanin R ile Kompleksleri.....	32
4.2	Komplekslerin Oluşumu İçin En Uygun Koşullar .....	32
4.2.1	Ligand Miktarı.....	33
4.2.2	pH .....	35
4.2.3	Bekletme Süresinin Etkisi .....	39
4.2.4	Yabancı İyon Etkisi .....	41
4.3	Metal Derişimi-Absorbans İlişkisi ve Doğrusal Aralığın Bulunması.....	41
4.4	Kalibrasyon Verilerinin Elde Edilmesi.....	43
4.5	Portland Çimentosundaki Al(III) ve Fe(III) ün Tek Değişkenli Kalibrasyon, Çoklu Lineer Regresyon, Ana Bileşenler Regresyonu ve Kısmi En Küçük Kareler ile Spektrofotometrik Tayini ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi Yöntemi ile Karşılaştırılması.....	44
4.5.1	Al(III) Tayini.....	44
4.5.1.1	Tek Değişkenli Kalibrasyon.....	44
4.5.1.2	Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri.....	46
4.5.1.2.1	Çoklu Lineer Regresyon .....	46
4.5.1.2.2	Ana Bileşenler Analizi .....	46
4.5.1.2.3	Ana Bileşenler Regresyonu.....	49
4.5.1.2.4	Kısmi En Küçük Kareler.....	51
4.5.1.3	Ana Bileşenler Regresyonu ile Portland Çimentosu Örneklerindeki Alüminyum Derişimlerinin Tayini.....	52
4.5.1.4	Kısmi En Küçük Kareler ile Portland Çimentosu Örneklerindeki Alüminyum Derişimlerinin Tayini.....	56
4.5.2	Fe(III) Tayini.....	59
4.5.2.1	Tek Değişkenli Kalibrasyon.....	59
4.5.2.2	Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri.....	60
4.5.2.2.1	Çoklu Lineer Regresyon .....	60
4.5.2.2.2	Ana Bileşenler Analizi .....	61
4.5.2.2.3	Ana Bileşenler Regresyonu.....	62
4.5.2.2.4	Kısmi En Küçük Kareler.....	64
4.5.2.3	Ana Bileşenler Regresyonu ile Portland Çimentosu Örneklerindeki Demir Derişimlerinin Tayini.....	65
4.5.2.4	Kısmi En Küçük Kareler ile Portland Çimentosu Örneklerindeki Demir Derişimlerinin Tayini.....	69
5.	TARTIŞMA .....	73
	KAYNAKLAR.....	87
	ÖZGEÇMİŞ.....	90

## KISALTMA LİSTESİ

PLS	Kısmi En Küçük Kareler (Partial Least Squares, PLS)
MLR	Çoklu Doğrusal Regresyon (Multiple Linear Regression, MLR)
UC	Tek Değişkenli Kalibrasyon (Univariate Calibration, UC)
PCR	Ana Bileşenler Regresyonu (Principle Components Regression, PCR)
PCA	Ana Bileşenler Analizi (Principle Components Analysis, PCA)
RSS	Artık Kareler Toplamı (Residual Sum of Squares)
PRESS	Tahmin Edilen Artık Hata Kareler Toplamı (Predicted Residual Error Sum of Squares)
CV	Çapraz Doğrulama (Cross-Validation)
DRS	Difüze Yansıma Spektrofotometrisi (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS)
UV-VIS	Morötesi-Görünür Bölge Spektrofotometrisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi
FI-PDA	Fotodiyod dizisi Spektrofotometrisi
FAAS	Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
ET-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
HPSAM	H-Standart Katma Yöntemi
PCV	Pirokatekol Viyole
MTB	Metiltimol Mavisi
XO	Ksilenol Oranj
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
DDT	Dietilditiyokarbamat
CPB	Setilpiridinyum Bromür
AACD	2-amino-1-sikloheksan-1-ditiyokarbamat
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
PAR	4-(2- pridilazo) resorsinol
PURP	1,2,4 trihidroksiantrakinon
Tiron	1,2- hidroksibenzen, 3-5, disülfonik asit
CPC	Setil piridinyum klorür
DMF	Dimetil formamit
PEG	Polietilen glikol
CAS	Krom azurol S
GA	Gallik Asit
CSA	5- kloro salisilik asit

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	Al(III)-ECR(—) ve Fe(III)-ECR(—) komplekslerine ait absorpsiyon..... spektrumları .....	32
Şekil 4.2	Al(III)- ECR kompleksinin oluşumuna ligand miktarının etkisi .....	34
Şekil 4.3	Fe(III)- ECR kompleksinin oluşumuna ligand miktarının etkisi .....	34
Şekil 4.4	Al(III)-ECR kompleksinin oluşumuna pH'ın etkisi.....	36
Şekil 4.5	Fe(III)-ECR kompleksinin oluşumuna pH'ın etkisi.....	37
Şekil 4.6	Al(III)-ECR kompleksi için pH-absorbans grafiği.....	38
Şekil 4.7	Fe(III)-ECR kompleksi için pH-absorbans grafiği .....	38
Şekil 4.8	Al(III)- ECR kompleks oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	40
Şekil 4.9	Fe(III)- ECR kompleks oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	40
Şekil 4.10	Alüminyuma ait ölçü eğrisi .....	42
Şekil 4.11	Demire ait ölçü eğrisi .....	42
Şekil 4.12	Al(III) kalibrasyon spektrumları .....	43
Şekil 4.13	Fe(III) Kalibrasyon spektrumları .....	44
Şekil 4.14	Önişlemsiz Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum).....	47
Şekil 4.15	Merkezleşmiş Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum).....	47
Şekil 4.16	Standartlaşmış Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum).....	47
Şekil 4.17	Örnek Verileri İçin Önişlemsiz Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum) .....	48
Şekil 4.18	Örnek Verileri İçin Merkezleşmiş Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum) .....	48
Şekil 4.19	Örnek Verileri İçin Standartlaşmış Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum) .....	49
Şekil 4.20	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PCR) (Alüminyum).....	49
Şekil 4.21	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR) (Alüminyum) 50	
Şekil 4.22	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Alüminyum)50	
Şekil 4.23	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PLS) (Alüminyum) .....	51
Şekil 4.24	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Alüminyum) 51	
Şekil 4.25	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Alüminyum)52	
Şekil 4.26	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PCR)(Alüminyum).....	52
Şekil 4.27	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Alüminyum).....	53
Şekil 4.28	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Alüminyum)53	
Şekil 4.29	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR) (Alüminyum).....	54
Şekil 4.30	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Alüminyum) .....	54
Şekil 4.31	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Alüminyum).....	55
Şekil 4.32	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS) (Alüminyum) ....	56
Şekil 4.33	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS) (Alüminyum) .....	56
Şekil 4.34	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Alüminyum) 57	
Şekil 4.35	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Alüminyum) .....	57
Şekil 4.36	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Alüminyum)58	
Şekil 4.37	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Alüminyum) .....	58
Şekil 4.38	Önişlemsiz Ana Bileşenler Analizi(Demir).....	61
Şekil 4.39	Merkezleşmiş Ana Bileşenler Analizi(Demir) .....	61
Şekil 4.40	Standartlaşmış Ana Bileşenler Analizi(Demir) .....	62
Şekil 4.41	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR) (Demir).....	62

Şekil 4.42	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR) (Demir) .....	63
Şekil 4.43	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Demir) .....	63
Şekil 4.44	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PLS) (Demir) .....	64
Şekil 4.45	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Merkezleşmiş PLS) (Demir) .....	64
Şekil 4.46	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Standartlaşmış PLS) (Demir) .....	65
Şekil 4.47	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PCR) (Demir) .....	65
Şekil 4.48	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR) (Demir) .....	66
Şekil 4.49	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Merkezleşmiş PCR) (Demir) .....	66
Şekil 4.50	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR) (Demir) .....	67
Şekil 4.51	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Demir) .....	67
Şekil 4.52	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Demir) .....	68
Şekil 4.53	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS) (Demir) .....	69
Şekil 4.54	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS) (Demir) .....	69
Şekil 4.55	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Demir) .....	69
Şekil 4.56	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Demir) .....	70
Şekil 4.57	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Demir) .....	71
Şekil 4.58	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Demir) .....	71

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1	Al(III)- ECR Kompleksinin Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi.....	33
Çizelge 4.2	Fe(III)- ECR Kompleksinin Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi.....	33
Çizelge 4.3	Kompleks Oluşumuna pH ın Etkisi .....	35
Çizelge 4.4	Kompleks Oluşumuna Bekletme Süresinin Etkisi.....	39
Çizelge 4.5	Alüminyuma ait (Ölçü Eğrisinin) Absorbans Değerleri ve Regresyon Analizi	41
Çizelge 4.6	Demire ait (Ölçü Eğrisinin) Absorbans Değerleri ve Regresyon Analizi .....	41
Çizelge 4.7	Tek Değişkenli Kalibrasyon için Al(III) Derişim ve Absorbans Değerleri .....	45
Çizelge 4.8	Örnek Çözeltilerinin UV Spektrofotometrisi ve AAS ile bulunan Al(III) Derişimleri.....	45
Çizelge 4.9	Çoklu Lineer Kalibrasyon Derişim Değerleri(Alüminyum) .....	46
Çizelge 4.10	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Alüminyum).....	49
Çizelge 4.11	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Alüminyum)	50
Çizelge 4.12	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)(Alüminyum)	50
Çizelge 4.13	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PLS)(Alüminyum) .....	51
Çizelge 4.14	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS)(Alüminyum) .	51
Çizelge 4.15	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS)(Alüminyum)	52
Çizelge 4.16	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Alüminyum).....	53
Çizelge 4.17	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Alüminyum) .....	54
Çizelge 4.18	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Alüminyum).....	55
Çizelge 4.19	Al(III) Derişimleri İçin Hata, Yüzde Hata (PCR).....	55
Çizelge 4.20	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS) (Alüminyum) .....	56
Çizelge 4.21	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (MerkezleşmişPLS) (Alüminyum).....	57
Çizelge 4.22	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Alüminyum) .....	58
Çizelge 4.23	Al(III) Derişimleri İçin Hata, Yüzde Hata (PLS) .....	59
Çizelge 4.24	Tek Değişkenli Kalibrasyon için Fe(III) Derişim ve Dalgaboyu Değerleri.....	59
Çizelge 4.25	Örnek Çözeltilerinin UV Spektrofotometrisi ve AAS ile bulunan Fe(III) Derişimleri.....	60
Çizelge 4.26	Çoklu Lineer Kalibrasyon Derişim Değerleri(Demir) .....	60
Çizelge 4.27	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PCR)(Demir) .....	62
Çizelge 4.28	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Demir) .....	63
Çizelge 4.29	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)(Demir).....	63
Çizelge 4.30	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PLS)(Demir) .....	64
Çizelge 4.31	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Merkezleşmiş PLS)(Demir).....	64
Çizelge 4.32	Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Standartlaşmış PLS)(Demir).....	65
Çizelge 4.33	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Demir).....	66
Çizelge 4.34	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Demir).....	67
Çizelge 4.35	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)(Demir).....	68
Çizelge 4.36	Fe(III) Derişimleri İçin Hata, Yüzde Hata (PCR).....	68
Çizelge 4.37	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS)(Demir) .....	69

Çizelge 4.38	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Demir) .....	70
Çizelge 4.39	Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Demir) .....	71
Çizelge 4.40	Fe(III) Derişimleri İçin Hata, Yüzde Hata (PLS) .....	72
Çizelge 5.1	Alüminyum Derişimlerinin Kalibrasyon Yöntemleri ile Hata ve Yüzde Hata Değerleri .....	73
Çizelge 5.2	Demir Derişimlerinin Kalibrasyon Yöntemleri ile Hata ve Yüzde Hata Değerleri .....	73
Çizelge 5.3	Alüminyum için derişim-absorbans değerleri. ....	75
Çizelge 5.4	Demir için derişim-absorbans değerleri. ....	79
Çizelge 5.5	“Portland Çimento”su örnekleri için absorbans değerleri. ....	82

## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgi, tecrübe ve yardımlarıyla yol gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sıdıka Sungur'a, tezimin oluşturulmasında büyük katkılarda bulunan değerli hocam 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 Erman Yurtseven ve Arş.Gör. Şule Dinç'e, eğitimim ve çalışmalarım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve değerli arkadaşlarıma teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

## ÖZET

Bu çalışmada, Al(III) ve Fe(III)'ün Eriyokrom siyanin R belirteci ile kompleksleri oluşturularak spektrofotometrik yöntemle simultane analizi yapılmıştır. Uygun parametreler seçilmiş ve optimum koşullar sağlanmıştır. En stabil kompleks asetat tamponu ile pH=6' da oluşturulmuştur. CTAB ve CPC gibi yüzeyaktif maddelerin varlığında komplekslerin absorbans değerlerinde azalma gözlenmiştir.

Fe(III) ve Al(III) içeren karışımların spektrofotometrik tayini için Çoklu Lineer Regresyonu(MLR), Ana Bileşen Regresyonu(PCR), Kısmi en Küçük Kareler(PLS) ve Tek Değişkenli Kalibrasyon(UC) yöntemleri kullanılmıştır. Kalibrasyon setinin oluşturulmasında alüminyum ve demir için derişim aralıkları sırası ile 0,20–0,38 ppm ve 0,20–0,80 ppm olmak üzere herbir bileşen için 10 adet standart çözeltiden oluşan kalibrasyon seti hazırlanmış ve 400-600 nm arasındaki absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir.

Farklı kemometrik kalibrasyon yöntemleri ile elde edilen sonuçlar, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi(AAS) yöntemi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Demir(III) iyonu için PCR ve PLS yöntemlerinin UC ve MLR yöntemlerinden, AAS ile yapılabana daha yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Alüminyum iyonu için ise UC, PCR ve PLS yöntemlerinin MLR' den, AAS ile yapılabana daha yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu yöntem, Portland çimentosunda bulunan Al(III) ve Fe(III) metal iyonlarına uygulanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Eriyokrom siyanin- R, alüminyum, demir, PCA, PCR, PLS, MLR, UV.

## **ABSTRACT**

A spectrophotometric method for simultaneous determination of Fe(III) and Al(III) using Eriochrome Cyanine R (ECR) as a reagent was developed. The parameters controlling behavior of the system were investigated and optimum conditions were selected. The analytes formed stable complexes with acetate buffered medium at pH 6.0. In the presence of CTAB and CPC, the absorbance of the Al(III)-ECR and Fe(III)-ECR complexes decreased.

Multivariate regression procedures: Multiple linear regression (MLR), Principal component regression (PCR), Principle Components Analysis (PCA), Partial least squares regression (PLS) and Uniqueness Calibration (UC) are tested as calibration methods for the spectrophotometric determination of the mixtures containing Al(III) and Fe(III) ions. The experimental calibration set was composed of 10 standard solutions in the ranges of 0,20–0,38  $\mu\text{g/ml}$  of Al(III) and 0,20–0,80  $\mu\text{g/ml}$  of Fe(III) and the absorption spectra of these solutions were recorded from 400 to 600 nm.

The results obtained by the application of the different chemometric calibration methods were compared those obtained by with atomic absorption spectrometry (AAS) method. For Fe(III) ion; PCR and PLS methods provided better obtained by with AAS method results than those obtained by UC and MLR. For Al(III) metal ion; UC, PCR and PLS provided slightly better obtained by with AAS method results than those obtained by MLR. These methods were applied to simultaneous determination of these metal ions in Portland cement.

**Keywords:** Eriochrome cyanine- R, aluminium, iron, PCA, PCR, PLS, MLR, UV.

## 1. GİRİŞ

Absorpsiyon piklerinin dalga boyları birbirine yakın olan bileşenleri içeren karışımların spektrofotometrik yöntemle simultane analizi son yıllarda kemometrik kalibrasyon teknikleri ile kolaylıkla yapılmaktadır (Martens ve Naes,1989).

Bu tezin amacı, portland çimentosunda bulunan demir ve alüminyumun spektrofotometrik olarak tayini için çok değişkenli regresyon tekniklerinin incelenmesidir.

Portland çimentosunun ana bileşenleri  $Fe_2O_3$  ,  $Al_2O_3$  ,  $CaO$  ,  $SiO_2$  ,  $Na_2O$  ,  $K_2O$  ,  $MgO$  ve  $S$  tür. Analizlerde her metal için farklı ligandın kullanıldığı farklı spektrofotometrik ( Tarek v.d., 1988; Franco v.d., 2001) ve türev spektrofotometrik yöntemler ( Idriss v.d., 2001) , ICP-AES (Franco v.d., 2001; Farinas ve Ortega, 1992) , alevli AAS (Franco v.d., 2001) ve stripping voltametri ( El Mali v.d., 1997) yöntemleri kullanılmıştır.Bu yöntemlerin tümünde demir ve alüminyum için ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır. Türk Standartları Enstitüsü'nün çimento analizi ile ilgili olan TS EN 196-2 nolu standartında demir ve alüminyumun gravimetrik yöntemle ayrı ayrı tayini önerilmektedir.

Yapılan kaynak araştırmaları, demir ve alüminyumun spektrofotometrik tayinleri için çeşitli ligandların kullanıldığını göstermiştir. Yaptığımız ön denemeler ise, bunlar arasında her ikisi ile de aynı koşullarda kompleks oluşturan ve aynı zamanda çimentonun diğer bileşenleri ile reaksiyon vermeyen yani , demir ve alüminyum için seçici bir ligand olan Eriokrom Siyanin R ( ECR ) nin portland çimentosunda bu iki bileşenin simultane spektrofotometrik analizi için uygun olduğunu ortaya koymuştur.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Portland Çimentosu

#### 2.1.1 Genel Bilgi

Portland çimentosu, kalker, marn, kil, demir cevheri, pirit külü, boksit, vb. hammaddelerin uygun oranda karıştırılıp, öğütülerek, 1400-1500 °C'de döner fırınlarda pişirilerek elde edilen klinkerin, alçıtaşı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ile birlikte öğütülmesinden oluşur.(Çimento, ana hammaddeleri kalkerle kil olan ve mineral parçalarını (kum, çakıl, tuğla, briket ..vs.) yapıştırma kullanılan bir malzemedir. Çimentonun bu yapıştırma özelliğini yerine getirebilmesi için mutlaka suya ihtiyaç vardır. Çimento, su ile reaksiyona girerek sertleşen bir hidrolik bağlayıcıdır (TS 21, 2004).

Portland çimentosunda başlıca (4 kireç) kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ), silis ( $\text{SiO}_2$ ), alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ana yapı taşından başka, alkali metal oksitler ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), magnezyum ( $\text{MgO}$ ) ve kükürt (başlıca alkali metal ve kalsiyum sülfatları olarak) içeren ve çimentonun %2-6'sı oranında bir miktarını oluşturan  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gibi ikincil bileşikler de bulunmaktadır (TS EN 196-2, 2002).

Yüksek dirençli taşıyıcı beton elemanları ve diğer prefabrik imalatlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca yapı kimyasalları üretiminde, yüksek dayanımlı beton sınıfları ve sanat yapılarında en çok kullanılan çimento tipidir. Yine çok katlı yüksek bina inşaatları ile toplu konut inşaatlarında yaygın olan tünel-kalıp sistemlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır (<http://www.cimsa.com.tr/>).

#### 2.1.2 Analizleri

Portland çimentosu bileşenleri ilk başlarda gravimetrik yöntem kullanılarak tayin edilmiş, daha sonraki yıllarda moleküler spektrofotometri, 1. türev spektrofotometrisi, ICP-AES, Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (FAAS), stripping voltametri gibi farklı yöntemlerle çalışmalar yapılmıştır.

Tarek ve çalışma arkadaşları, PCV, CTAB ile Fe(II)'nin üçlü kompleksini oluşturarak spektrofotometrik yöntemle tayinini yapmışlardır. Öncelikle pH=5-7 arasında, Fe(II)-PCV(1:2) kompleksi oluşturulmuş, daha sonra Fe- PCV- CTAB (1: 2: 2) üçlü kompleksi

oluşturularak Fe(II) tayinini yapmışlardır. İkili ve üçlü komplekslerin molar absorptiviteyi sırasıyla 595 ve 605 nm'de  $6,55 \times 10^4$  ve  $1,35 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu yöntem feldspar, sodyum hidroksit ve portland çimentosunda bulunan demirin tayinine başarıyla uygulanmıştır (Tarek v.d., 1988).

Farinas ve Ortega ICP-AES yöntemini kullanarak portland çimentosunda bulunan Ca, Si, Al, Fe, S, Mg, K, Ti, Na, Sr, Mn, Zn ve Cr' un kimyasal analizini yapmışlardır. Örnekler önce grafit krozedde  $\text{LiBO}_2$  ile eritilmiş daha sonra % 5 HCl içerisinde çözündürülmüştür. Kükürt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -  $\text{KNO}_3$  eritişi ve su ile ekstraksiyondan sonra tayin edilmiştir. Ana bileşenlerin tayininde iç standart olarak (yitrium) kullanılmıştır. Bu yöntemin doğruluğunun tespiti, farklı birkaç portland çimentosuna uygulanarak kanıtlanmıştır (Farinas ve Ortega, 1992).

Idriss ve arkadaşları, portland çimentosundaki mangan oksitin tayini için hızlı, duyarlı ve yüksek seçicilikte spektrofotometrik bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem, pH 8,5'da % 50 ethanol- su içinde çözülmüş 1,2,4 trihidroksiantrakinon (purpurin ,PURP)' in mangan(II) ile kompleks oluşturmasına dayanmaktadır. Bu yöntem 1,67- 8,13 ppm aralığında mangan içeren çimento (materyallerinin) analizine uygun bulunmuştur. Bu koşullar altında birinci türev spektrofotometrisinin normal spektrofotometriden daha yüksek duyarlılığa sahip olduğu gözlenmiş ve 0,5 ppm mangan tayinine olanak vermiştir (Idriss v.d., 1999).

Idriss ve diğerlerinin 2001 yılında yaptıkları bir çalışmada, portland çimentosu ve çimento cürufunda bulunan alüminyum oksidi spektrofotometrik yöntemle tayin etmişlerdir. Alüminyumun direkt tayini için en uygun koşulların, pH= 3,8'de 550 nm'de kinalizarin ile yaptığı kompleks sonucu oluştuğunu saptamışlar ve girişim yapan demiri askorbik asitle maskeleymişlerdir. Ayrıca birinci türev spektrofotometrisi kullanılarak başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu yöntem, 1,4 ppm ile 5,75 ppm alüminyum içeren örnekler için uygun bulunmuştur (Idriss v.d., 2001).

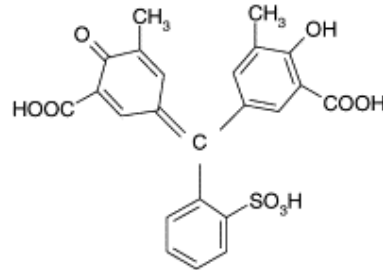
Franco ve çalışma grubu, portland çimentosunda bulunan demir ve titanyum tayini için dört farklı yöntem geliştirmişlerdir. Öncelikle çimento örneği sıcak HCl ve HF de çözündürülmüştür. (Moleküler) absorpsiyon spektrofotometrisi için 1,2- hidroksibenzen, 3-5, disülfonik asit (tiron) ve 5- kloro salisilik asit (CSA) gibi iki farklı belirteç kullanılmış, ICP-AES ve FAAS olmak üzere dört yöntem karşılaştırılmıştır. En uygun çalışma koşulları ICP-AES ve FAAS ile çalışıldığında bulunmuştur (Franco v.d., 2001).

El Maali ve çalışma grubu, portland çimentosunda bulunan Al(III) ve Fe(III) tayini için civa damla elektrodu kullanarak stripping voltametri yöntemi kullanılmışlardır. Demirin asetat kompleksi, alüminyumun morin kelatı oluşturularak civa damla elektrot üzerine adsorbe edilmiş oluşan redüksiyon akımı ölçülmüştür. Adsorpsiyon ve redoks davranışları siklik voltametricde açıklanmıştır. Bu yöntemin doğruluğu IR, NMR, elemental analiz ve termal gravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak doğrulanmıştır (El Maali v.d., 1997).

Türk Standartları Enstitüsünün çimento analizine ait “çimentonun kimyasal analizi” isimli standart çimento örneğinin hazırlanması, çimento bileşenlerinin gravimetrik ve fotometrik yöntemle tayinini içermektedir. Çalışmamızda Portland çimento numunesinin hazırlanmasını bu standarttan yararlanarak yapmış bulunmaktayız (TS EN 196-2, 2002).

## 2.2 Eriyokrom Syanin R

### 2.2.1 Özellikleri



Eriyokrom Syanin R' nin kimyasal yapısı

Adlandırma: Eriyokrom Syanin R

5-((3-carboxy-5-methyl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)(2-sulfophenyl)methyl)-2-hydroxy-3-methyl benzoic acid, trisodium salt

Moleküler Formülü: C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>9</sub>S

Molekül ağırlığı: 536,39601 g/ mol

Çözünürlük: Suda çözünür.

Görünüşü: Mor renkli toz halinde.

## 2.2.2 Eriyokrom Siyanin R' nin Alüminyum ve Demir Tayini ile İlgili Uygulamaları

Eriyokrom Siyanin R belirteci, Cu, V, Be, Mg, Sc, Y, La gibi çeşitli metal katyonlarının spektrofotometrik analizlerinde kullanılmış olsa da, en fazla, sentetik örneklerde, alaşımlarda, bitki örneklerinde, hemodiyaliz çözeltilerinde, doğal içme, yer altı, nehir ve musluk sularında bulunan alüminyum ve demirin tayininde kullanılmıştır. Absorbansı arttırmak amacıyla çözeltiye farklı yüzeyaktif maddeler katılmıştır. ECR ile yapılan ilk spektrofotometrik çalışmalar 1950' li yıllara dayanmaktadır.

1951 yılında yapılan ilk spektrofotometrik çalışmalardan biri, Ikenberry ve Thomas' ın çinko ve çelikte eser miktarda bulunan alüminyum ( % 0,002- 0,10 ) fotometrik yöntemle tayin etmesidir. Gravimetrik yöntem ile yapılan çalışmaların uzun, zahmetli ve zor olduğu düşünülerek yapılan bu çalışmada alüminyumun ECR ile renkli kompleksleri oluşturulmuştur (Ikenberry ve Thomas, 1951).

Hill 1956 yılında yaptığı bir çalışmada, demir cevherlerinde bulunan alüminyumun fotometrik yöntemle tayinini yapmıştır. Örnek hidroklorik asit ile çözülmüş, örneğe merkaptasetat eklenerek demir maskelenmiştir. ECR belirteci ve asetat tamponu eklenerek boş denemeye karşı absorbansı ölçülmüş ve 535 nm de maksimum absorbans gözlenmiştir (Hill, 1956).

Honorato ve çalışma grubu bitki dokularında bulunan alüminyumun flow- batch spektrofotometrik yöntemiyle tayinini yapmışlardır. Uygun pH da ECR ile alüminyumun renkli kompleksi oluşturulmuştur. Önerilen bu sistemde bağıl standart sapma < % 1,0'dır. Alüminyum derişimi 0,25- 6,00 ppm aralığındadır ( Honorato vd., 2001).

Royset bir çalışmasında dört farklı kromojenik belirteç kullanarak, akışa enjeksiyon yöntemi ile sudaki alüminyumun miktar tayinini yapmıştır. PCV, aluminon, ECR, ve ECR/CTA belirteçlerini kullanmıştır. ECR/CTA yönteminde alüminyumun tayin sınırı 1 ppm, PCV ve ECR metodunda 5 ppm, en az duyarlı olan aluminon yöntemi ise 50 ppm olarak bulunmuştur. Girişim yapan maddeler (florür, fosfat.vb.), ECR/CTA ve PCV yönteminde hidrosilamonyumklorür; 1,10- fenantrolin ile ECR ve aluminon yönteminde ise askorbik asit ile maskelenmiştir ( Royset, 1985).

Royset 1987 yılında yaptığı başka bir çalışmada , doğal sularda bulunan alüminyumun ECR ve CTAB varlığında, akış enjeksiyon spektrofotometrisi ile tayinini yapmıştır. En iyi performansın pH=7,5' da olduğu gözlenmiştir. Fakat fosfat, florür gibi anyonların girişim etkisinin pH=6' da çok daha az olduğunu gözleyerek çalışmalara pH= 6' da devam etmiştir. Al(III) için tanıma sınırı 1 ppm, kalibrasyon grafiğindeki lineer aralığı 0,4-0,8 ppm bulunmuştur (Royset, 1987).

Rodrigues ve diğerlerinin bir çalışmasında, hemodiyaliz çözeltilerinde bulunan alüminyumun akış enjeksiyon spektrofotometrik yöntemle tayini yapılmıştır. ECR ve CTAB varlığında alüminyumun renkli kompleksi oluşturulmuştur. Diğer girişim yapan maddeler matris karşılaştırma kalibrasyonu ile elimine edilmiştir. Parametreler; tanıma sınırı 3,24 ppm, korelasyon katsayısı 0,9966, lineer cevap aralığı 10,8- 650 ppm şeklinde gözlenmiştir. Karşılaştırma yöntemi olarak elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (ET-AAS) kullanılmıştır. İki yöntem arasında, t- testi ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark bulunmamıştır (Rodrigues vd., 2005).

Ershova ve Ivanov'un yaptığı çalışmada eser miktardaki alüminyumun Eriyokrom siyanin R kompleksi halinde katı destekler üzerinde immobilize edildikten sonra difüze yansıma spektrofotometrisi (DRS) ile tayini yapılmıştır. Alüminyumun farklı katı destek maddeleri üzerindeki absorplama yeteneği incelenmiş ve en iyi absorplamanın selüloz üzerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Tayin sınırı 0,004 ppm bulunmuştur. Bu yöntem gerçek örneklerle, içme sularına ve sodyum asetat tuzuna uygulanmıştır (Ershova ve Ivanov, 2000).

2006 yılında yapılan bir çalışmada musluk sularında eser miktarda bulunan alüminyumun uygun bir adsorban kullanılarak UV- görünür bölge difüze yansıma spektrofotometrisi ile tayini yapılmıştır. Öncelikle alüminyumun ECR ile renkli kompleksleri oluşturularak katı bir adsorban üzerine sorbe edilmiş ve adsorban yüzeyinde direkt tayini yapılmıştır. Oktadesil silika disk, metiltrioktilamonyum klorür- naftalen, MCM- 41 gibi farklı adsorbanlar kullanılmıştır. Bu yöntem musluk sularında bulunan alüminyumun tayininde kullanılmıştır (Zanjanchi vd., 2006).

Başka bir çalışmada, birbirlerine çok yakın absorbans veren alüminyum ve berilyum iyonları karışımının katı- faz spektrofotometrisi ile birinci türevleri alınarak birlikte tayini yapılmıştır. Her iki metal dekstran tip anyon değiştirici jel ile pH= 4,4'te EDTA varlığında ECR ile renkli kompleksler vermiştir. Alüminyum ve Berilyum için uygulama aralığı sırasıyla 60 ng mL<sup>-1</sup> ve 4,0 ng mL<sup>-1</sup>, bağıl standart sapma % 3,5 ve %3,8, tanıma sınırı 2,25 ng mL<sup>-1</sup> ve 0,04 ng mL<sup>-1</sup>

olarak gözlenmiştir. Sentetik sulu çözeltilere uygulanan analizde yüzde hata berilyum için %1,5 iken alüminyum için % 1,75 bulunmuştur. Bu yöntem doğal sulara, portakal sularına, botanik ve jeolojik örneklerle uygulanmıştır (Valencia vd., 1996).

Pourreza ve Behpour' un bir çalışmasında alüminyum iyonları ECR kompleksi haline dönüştürüldükten sonra, naftalin-metilrisetilamonyum klorür (Aliquat-336s) ile doldurulmuş kolon üzerinde sorbe ettirilmiş daha sonra dimetilformamit-asetik asit karışımı ile elüe edildikten sonra 557 nm'deki absorbansı ölçülerek tayin edilmiştir( Pourreza ve Behpour, 1999).

Marczenko ve Ka Owska tarafından yapılan bir çalışmada, Fe(III)' ün trifenilmetan, krom azurol S (CAS) ya da ECR belirteçleri ve CTA, CP gibi yüzey aktif maddelerle üçlü kompleksleri oluşturularak spektrofotometrik tayinini yapmışlardır. Fe- CAS- CTA üçlü kompleksinin molar absorptivitesi 645 nm'de  $1,35 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  iken Fe- ECR- CTA kompleksinin molar absorbtivitesi 635 nm'de  $1,28 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  bulunmuştur. Girişim yapan maddeler, Fe(III)'ün tiyosiyanat ile kompleksi oluşturularak ve ekstrakte edilerek elimine edilmiştir. Bu yöntem analitik saflıkta sodyum hidroksitte eser miktardaki Fe(III)'ün tayinine uygulanmıştır ( Marczenko ve Ka owska, 1981).

1999 yılında Zhang ve diğerleri, faz ayırma yöntemi ile ECR varlığında demirin spektrofotometrik tayinini yapmışlardır. Bu yöntemde ECR ekstraktant olarak kullanılmıştır. pH=4,5- 6,5 arasında asetat tamponu ile çalışılmış ve oluşan kompleks polietilen glikol (PEG) fazı üzerinde sulu çözeltiden ekstrakte edilmiştir. Maksimum absorbans 560 nm, molar absorptivitesi  $5,36 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Zhang vd., 1999).

Gao ve diğerlerinin nehir, göl, yer altı ve musluk sularında ppb düzeyinde bulunan demir(III) iyonunun tayini için geliştirdikleri spektrofotometrik yöntem, bu iyonun Alüminyum- ECR- setilpiridinyum klorür (CPC) üçlü kompleksinden alüminyum iyonunu çıkararak yerine geçmesine dayanmaktadır. Demir(III) iyonu derişimi iki farklı dalga boyunda ölçülen absorbansların oranının farkından hesaplanmıştır (Gao vd., 2005).

### 2.3 Kalibrasyon Yöntemleri

Bu çalışmada, Portland Çimentosundaki Al(III) ve Fe(III) ün 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, PLS1) (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 absorbanı kullanarak bir bileşimin derişimini tayin etmek için uygulanır.

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

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

Bu eşitlikte  $x$  örneklerin tek bir dalga boyundaki absorbanlarından 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.

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

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,  $X$  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 toplamına 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 yüzdelere 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-doğrulmayı (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.

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

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

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

### 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.

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

### 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.

$$\mathbf{c}_n \approx \mathbf{T} \cdot \mathbf{r}_n \quad (30)$$

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

Dönüşüm vektörü,  $\mathbf{r}_n$ , aşağıdaki eşitlikten elde edilebilir.

$$\mathbf{r}_n = (\mathbf{T}' \cdot \mathbf{T})^{-1} \cdot \mathbf{T}' \cdot \mathbf{c}_n \quad (31)$$

$\mathbf{r}_n$  vektörünün her elemanı

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

eşitliğinden, veya vektörlerin çarpımı

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

eşitliklerinden 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,  $\mathbf{c}_i$  vektörü  $\mathbf{C}$  matrisi ile yer değiştirilerek ana bileşenler regresyonu uygulanabilir.  $\mathbf{C}$  matrisinin her sütunu karışımdaki 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

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

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  $n$  bileşigi,  $a$  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.

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

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

Burada,  $q$  derişim yükleme vektörüdür.

Özdeğer aşığıdaki 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 aşığıdaki eşitlikten tahmin edilir.

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

Eşitlik 44 matris terimleri ile aşığıdaki 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.

### 2.3.5.1 Çok Değişkenli Regresyon Yöntemlerinin 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.

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 İndüktif eşleşmiş plazma-Atomik emisyon spektrofotometrisi (ICP-AES) yöntemi ile karşılaştırılmıştır (Coscione vd., 2000).

Coccione ve diğçerlerinin bir çalışmasında ise bitki özütlerindeki Fe(III) ve Al(III)'e, XO/ PLS ve ICP-AES yöntemlerinin her ikisi de uygulanmış, Kennard-Stone algoritmasından yararlanılarak bu analiz için en uygun kalibrasyon yöntemi bulunmuştur (Coccione v.d.,2002).

Abdollahi ve diğçerleri, 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 farklı sentetik örnek hazırlanmış, analizlere ait bağıl standart sapma % 2,2 , derişim aralıkları demir için 0,20-15,00 ppm, vanadyum için 0,20-8,00 ppm olarak saptanmıştır. HPSAM ile 1:20'den 10:1'e kadar değışen derişim aralıklarında demir ve vanadyumun tayininin yapılabileceğı görölmüştür. 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'-penta hidroksi flavon) 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 ppm bulunmuştur. 20 sentetik örneğe bu yöntem uygulanmış, derişim aralıkları Fe (III) için 0,04- 1,5 ppm, Ti (IV) için 0,06- 1,6 ppm ve Al(III) için 0,03-1,0 ppm, bağıl standart sapma % 5 bulunmuştur. Bu yöntem sentetik karışım örneklerine ve birkaç alaşım örneğine uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Safavi v.d., 2003).

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 değışkenli kalibrasyon yöntemi uygulanmıştır. En kararlı kompleks pH= 6,1'de hekzamin tamponu varlığında oluşmuş ve 580 nm'de maksimum absorbands vermiştir. Üç bileşenin verilerinin ortalamaları merkez alınarak PLS regresyonu uygulanmış ve en iyi kalibrasyon yöntemi elde edilmiştir. Gerçek örnekteki Al(III) ve Fe(III)' in ortalama derişim aralığı sırasıyla 0,20- 0,60 ppm , tayin sınırı 0,04- 0,52 ppm bulunmuştur (Nascimento v.d., 2006).

Fe(III), Al(III) ve Cu(II) 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, derişim aralıkları ise

Fe(III), Al(III) ve Cu(II) için sırasıyla 450-6000, 140-4000 ve 450-15000 ngmL<sup>-1</sup> dir (Safavi v.d., 2006).

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 bağıl standart hata %1,5 bulunmuştur. Cr(VI) ve Fe(III) için derişim aralığı sırasıyla 0,20- 6,00 ppm ve 0,20- 8,00 ppm' dir. HPSAM ile 1:30'dan 15:1'e kadar değişen derişim oranlarında Cr(VI) ve Fe(III)' ün tayininin yapılabileceği görölmüştür (Abdollahi, 2001).

Fernandez ve diğerlerinin 2001'de yaptıkları bir kinetik spektrofotometrik çalışmada, çok bileşenli örneklerde eser miktarda bulunan Fe, Ni, Zn, Co ve Cu' ın tayini için akışa enjeksiyon sistemini bağlayarak hazırladıkları bir sistemi kullanmışlardır. Analizlerde metal iyonlarının PAR ile doğrudan kompleksini oluşturmak yerine metal-nitritotriasetikasit (M-NTA) kompleksinden yer değiştirme ile PAR kompleksi oluşturarak 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).

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada Eriyokrom siyanin R, alüminyum potasyum sülfat 12 hidrat, demir(III)klorür heksahidrat, amonyum klorür, amonyak, sodyum asetat trihidrat, potasyum klorür, hidroklorik asit (%37), glasiyel asetik asit, nitrik asit (%65), sülfirik asit (Merck), milli-Q su kullanıldı.

#### 3.2 Çözeltiler

$Al^{3+}$  çözeltisi (100 ppm) : 0,175 g  $AlK(SO_4)_2.12H_2O$  tartularak, bir miktar  $1 \times 10^{-3}$  M hidroklorik asitte çözüldü ve hacmi aynı çözelti ile 100 mL'ye tamamlandı.

$Fe^{3+}$  çözeltisi (100 ppm) : 0,048 g  $FeCl_3.6H_2O$  tartularak, bir miktar  $1 \times 10^{-3}$  M hidroklorik asitte çözüldü ve hacmi aynı çözelti ile 100 mL'ye tamamlandı.

10 ppm'lik  $Al^{3+}$  çözeltisi : 100 ppm'lik  $Al^{3+}$  çözeltisinden 1 mL alınarak hacmi  $1 \times 10^{-3}$  M hidroklorik asit çözeltisi ile 10 mL'ye tamamlandı.

10 ppm'lik  $Fe^{3+}$  çözeltisi : 100 ppm'lik  $Fe^{3+}$  çözeltisinden 1mL alınarak hacmi  $1 \times 10^{-3}$  M hidroklorik asit çözeltisi ile 10 mL'ye tamamlandı.

2 ppm'lik  $Al^{3+}$  çözeltisi : 10 ppm'lik  $Al^{3+}$  çözeltisinden 2 mL alınarak hacmi  $1 \times 10^{-3}$  M hidroklorik asit çözeltisi ile 10 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.

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

Eriyokrom siyanin R ( $7,4 \times 10^{-4}$  M) çözeltisi : 0,039 g ECR tartularak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Eriyokrom siyanin R ( $8,9 \times 10^{-4}$  M) çözeltisi : 0,047 g ECR tartularak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Eriyokrom siyanin R ( $1,6 \times 10^{-3}$  M) çözeltisi : 0,085 g ECR tartularak, 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.

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.

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

0,4 M amonyum klorür çözeltisi : 2,14 g amonyum klorür tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,4 M amonyak çözeltisi : Yoğunluğu  $0,91 \text{ g/cm}^3$  olan % 26'lık amonyak çözeltisinden 2,87 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M nitrik asit çözeltisi : Yoğunluğu  $1,4 \text{ g/cm}^3$  olan % 65'lik nitrik asit çözeltisinden 7 mL alınarak hacmi su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

pH=2 tamponu : 0,1 M potasyum klorür çözeltisinin üzerine 0,1 M hidroklorik asit çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile pH=2'ye ayarlandı.

pH=4-6 tamponları : 0,4 M sodyum asetat çözeltisinin üzerine 0,4 M asetik asit çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile ilgili pH'a ayarlandı.

pH=7-10 tamponları : 0,4 M amonyum klorür çözeltisinin üzerine 0,4 M amonyak çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile ilgili pH'a ayarlandı.

### 3.3 Araç ve Gereçler

pH-metre (WTW inoLab pH 720)

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Analytikjena)

UV-Visible spektrofotometre (Agilent) ve kuvarz küvetler

Analitik terazi (Sartorius Analytic)

Milli-Q su cihazı, (Elix)

### 3.4 Teknik

#### 3.4.1 Alüminyum ve Demirin Eriyokrom Siyanin R ile Kompleksleri

Al(III) ve Fe(III)' ün ECR ile en uygun koşullarda komplekslerinin oluşumu için 10 ppm'lik alüminyum çözeltisinin 0,2 mL' si ve 10 ppm'lik demir çözeltisinin 0,5 mL'sine  $1 \times 10^{-3}$  M ECR çözeltisinin 1 mL'si katılarak tampon çözelti ile 10 mL'ye tamamlandı ve 10 dk bekletildi. Çözeltilerin 400-600 nm arasındaki spektrumları boş deneme çözeltisine karşı alındı. Şekil 4.1'de pH= 6'da elde edilen spektrumlar görülmektedir.

#### 3.4.2 Komplekslerin Oluşumu İçin En Uygun Koşulların Belirlenmesi

##### 3.4.2.1 Ligand Miktarı

Al(III)- ECR ve Fe(III)- ECR komplekslerinin oluşumu için en uygun ligand miktarının bulunması amacı ile 10 ppm'lik Al(III) metal çözeltisinin 0,2 mL'sine  $7,4 \times 10^{-4}$  M ECR çözeltisinden, 10 ppm'lik Fe(III) metal çözeltisinin 0,5 mL'sine  $8,9 \times 10^{-4}$  M ECR çözeltisinden 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0 ve 1,2 mL eklendi. Çözeltilerin hacimleri pH= 6 tamponu ile 10 mL'ye tamamlandı ve 10 dk bekletildi. Oluşan çözeltilerin ilgili  $\lambda_{\max}$  Al(III)=535nm, Fe(III)=563nm dalga boyundaki absorbansları ölçüldü. Sonuçlar Bölüm 4.2.1'de verilmiştir.

##### 3.4.2.2 pH

10 ppm' lik Al(III) çözeltisinin 0,2 mL'sine  $7,4 \times 10^{-4}$  M ECR çözeltisinden 1 mL ve 10 ppm'lik Fe(III) çözeltisinin 0,5 mL'sine,  $8,9 \times 10^{-4}$  M ECR çözeltisinden 1 mL katılarak 10 mL' lik balon jöjelere alındı ve pH= 4; 5; 6; 7; 8 tampon çözeltileri ile hacimlerine tamamlandı ve 10 dk bekletildi. Oluşan çözeltilerin spektrumları boş deneme çözeltisine karşı alındı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.2'de gösterilmiştir.

##### 3.4.2.3 Bekletme Süresi

10 ppm' lik Al(III) çözeltisinin 0,2 mL'sine  $7,4 \times 10^{-4}$  M ECR çözeltisinden 1 mL ve 10 ppm'lik Fe(III) çözeltisinin 0,5 mL'sine  $8,9 \times 10^{-4}$  M ECR çözeltisinden 1 mL eklenip hacimleri pH= 6 asetat tamponu ile 10 mL' ye tamamlandı. Oda sıcaklığında 5'er dk

aralıklarla absorbanları ilgili  $\lambda_{\max}$  dalga boyunda ölçüldü. Bulunan absorban değerleri Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.

### 3.4.3 Metal Derişimi ve Absorbans İlişkisi

Al-ECR kompleksine ait ölçü eğrisinin hazırlanması için 10mL'lik 7 adet balon jøjeye 10ppm'lik alüminyum çözeltisinden sırasıyla 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4 mL ve her birine  $1,6 \times 10^{-3}$  M ECR çözeltisinden 1mL konuldu ve pH=6 tamponu ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltilerin absorban değerleri boş deneme çözeltisine karşı okundu. Her derişim için 3 kez ölçüm yapıldı. Ortalama değerlerle derişimler arasında grafik çizilerek ölçü eğrisi oluşturuldu.

Fe-ECR kompleksine ait ölçü eğrisinin hazırlanması için 10mL'lik 6 adet balon jøjeye 10ppm'lik demir çözeltisinden sırasıyla 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 mL ve her birine  $1,6 \times 10^{-3}$  M ECR çözeltisinden 1mL konuldu ve pH=6 tamponu ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltilerin absorban değerleri boş deneme çözeltisine karşı okundu. Her derişim için 3 kez ölçüm yapıldı. Ortalama değerlerle derişimler arasında grafik çizilerek ölçü eğrisi oluşturuldu. Bu ölçü eğrileri Bölüm 4.3'de verilmiştir.

### 3.4.4 Kalibrasyon ve Örnek Çözeltilerinin Hazırlanması

Kalibrasyon verilerinin elde edilmesi için 2 ppm'lik alüminyum ve 10 ppm'lik demir çözeltileri hazırlandı. 7 adet 10 mL'lik balon jøjeye 10 ppm'lik Fe çözeltisinden sırasıyla 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 mL konuldu ve üzerlerine 1'er mL  $1,6 \times 10^{-3}$  M ECR çözeltisi eklenip hacimleri pH= 6 asetat tamponu ile 10 mL'ye tamamlandı. Diğer 10 adet 10 mL'lik balon jøjeye de 2 ppm'lik Al çözeltisinden sırasıyla 1; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9 ml konuldu ve üzerlerine 1'er mL  $1,6 \times 10^{-3}$  M ECR çözeltisi eklenip hacimleri pH=6 asetat tamponu ile 10 mL'ye tamamlandı. Alüminyum çözeltisinin 496- 600 nm, demir çözeltisinin 503-600 nm arasındaki spektrumları boş deneme çözeltisine karşı kaydedildi ve her dalga boyundaki absorban değerleri okundu. Bu değerler Çizelge 5.3 ve 5.4'de görülmektedir.

Portland çimentosu örneği olarak (TS EN 197-1-CEM I 42,5R) kullanıldı. 1 g çimento örneği tartıldı ve 100 mL'lik behere kondu. 10 mL derişik hidroklorik asit (%37) beherin çeperlerinden aşağı doğru akacak şekilde eklendi. Beherin ağzı saat camı ile kapatıldı. Köpürme sona erdikten sonra, 10 mL nitrik asit (%65) eklendi ve cam bagetle iyice karıştırıldı. Beher ve saat camı kaynamakta olan su banyosunun üzerine yerleştirildi ve 30 dk bekletildi. Geniş gözenekli süzgeç kağıdından 500 mL'lik balon jøjeye süzüldü. Beher ve

çökelti (1+99)'luk sıcak hidroklorik asitle yıkandı ve hacmine tamamlandı.

Bu şekilde hazırlanan çimento örneğinden 1 mL alınarak 10 mL'lik balon jojeye konuldu ve distile su ile hacmine tamamlandı. Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı şekilde kompleks oluşturuldu. Bu işlem 10 kez tekrarlandı ve her bir çözeltinin 496- 600 nm arasındaki spektrumları kaydedildi ve her dalga boyunda absorbans değerleri okundu. Bu değerler Çizelge 5.5'de verilmiştir.

#### **3.4.4.1 Örneklerdeki Alüminyum ve Demirin Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi (AAS) ile Tayini**

Portland Çimentosu örneğindeki alüminyum ve demir miktarları atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile aşağıdaki şekilde tayin edildi.

Mevcut 1000 ppm'lik alüminyum ve demir standart çözeltilerinin 1 mL' si 10 mL'lik balon jöjelere alınarak 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerden 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1 mL alınarak hacimleri 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile 10 mL'ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanmış olan 2-10 ppm'lik çözeltilerin absorbansları ilgili dalga boylarında ölçüldü.

Bölüm 3.4.4'te anlatıldığı şekilde hazırlanan çimento örneğinden 0,3 mL alınarak hacmi distile su ile 10mL'ye tamamlandı ve AAS ile absorbansı ölçüldü. Bulunan sonuçlar Bölüm 4.5'te verilmiştir.

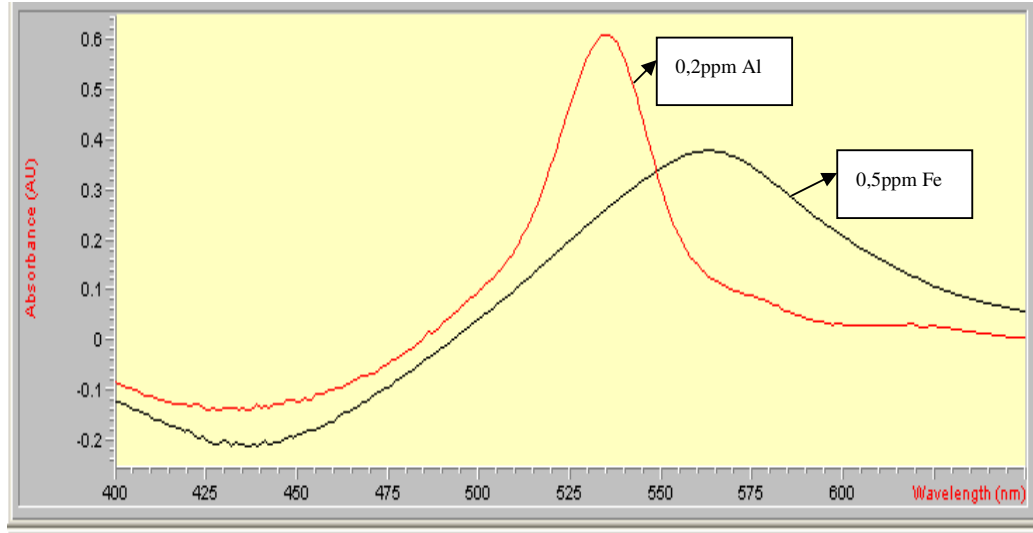
#### **3.4.5 Yabancı İyon Etkisi**

Kalsiyum, silisyum, sodyum, potasyum, magnezyum, fosfor, mangan, titanyum iyonlarının 100 ppm' lik çözeltilerinin 0,5 mL' sine  $1 \times 10^{-3}$  M ECR çözeltisinin 1 mL' si katılarak tampon çözelti ile 10 mL' ye tamamlandı ve 10 dk bekletildi. Çözeltilerin 400-600 nm arasındaki spektrumları boş deneme çözeltisine karşı alındı. Sonuçlar Bölüm 4.2.4' te verilmiştir.

## 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Alüminyum ve Demirin Eriyokrom Siyanin R ile Kompleksleri

Bölüm 3.4.1’de anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda Şekil 4.1’deki spektrumlar elde edildi. Absorpsiyon maksimumları alüminyum için 535 nm, demir(III) için 563 nm’ dir.



Şekil 4.1 Al(III)-ECR(—) ve Fe(III)-ECR(—) komplekslerine ait absorpsiyon spektrumları (pH= 6)

### 4.2 Komplekslerin Oluşumu İçin En Uygun Koşullar

Metal kationlarının kompleksleri üzerinden spektrofotometrik analizinde çözeltiye katılan yüzeyaktiflerin absorbansı ve dolayısıyla duyarlılığı artırma etkilerinden yararlanılmaktadır. Bu düşünceyle alüminyum ve demirin ECR komplekslerinin oluşumunda CPC ve CTAB’ nin farklı derişimleri ile denemeler yapılmış ancak olumlu sonuç elde edilememiştir. Diğer koşulların etkisinin incelenmesiyle ilgili denemeler Bölüm 3.4.2’deki gibi yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar alınmıştır.

#### 4.2.1 Ligand Miktarı

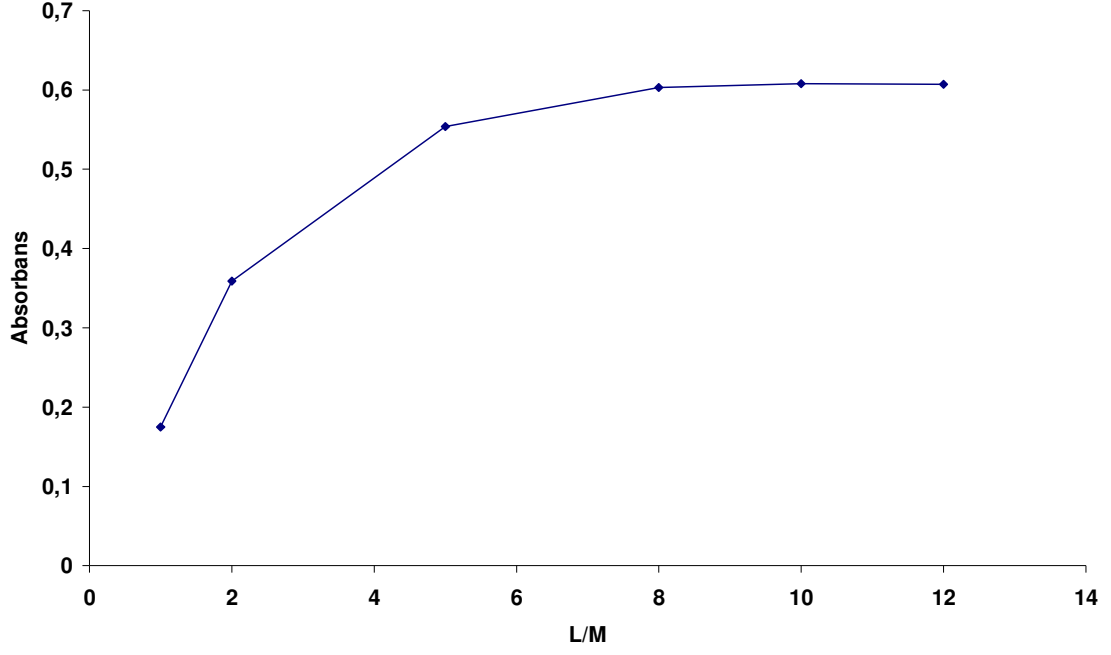
Al(III) ve Fe(III)'ün ECR komplekslerinin oluşumu için en uygun ligand miktarının bulunması amacı ile Bölüm 3.4.2.1'de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilen değerler elde edilmiştir. En yüksek absorbands değerine 10 kat ligand ile ulaşılmıştır. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te bu sonuçlara ait grafikler verilmiştir. Görüldüğü gibi 10 kat mol oranında ligand fazlası yeterlidir.

Çizelge 4.1 Al(III)- ECR Kompleksinin Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi

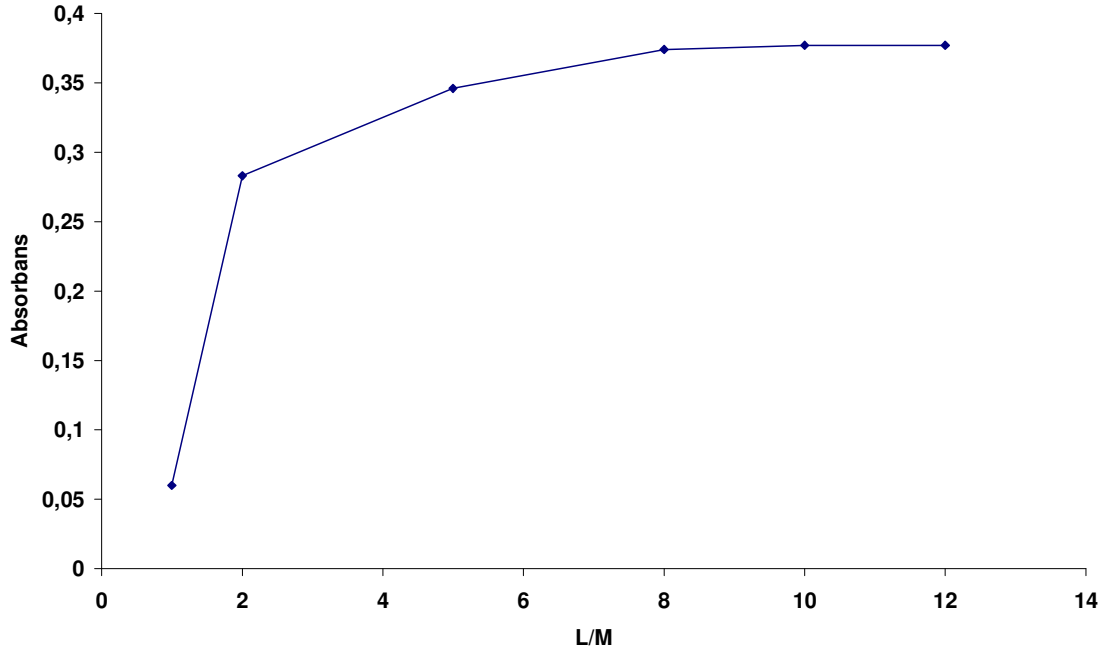
ECR ( $7,4 \times 10^{-4}$ M) miktarı (mL)	Ligand/Metal mol oranı	Absorbans
0,1	1	0,175
0,2	2	0,359
0,5	5	0,554
0,8	8	0,603
1	10	0,608
1,2	12	0,607

Çizelge 4.2 Fe(III)- ECR Kompleksinin Oluşumuna Ligand Miktarının Etkisi

ECR ( $8,9 \times 10^{-4}$ M) miktarı (mL)	Ligand/Metal mol oranı	Absorbans
0,1	1	0,06
0,2	2	0,283
0,5	5	0,346
0,8	8	0,374
1	10	0,377
1,2	12	0,378



Şekil 4.2 Al(III)- ECR kompleksinin oluşumuna ligand miktarının etkisi



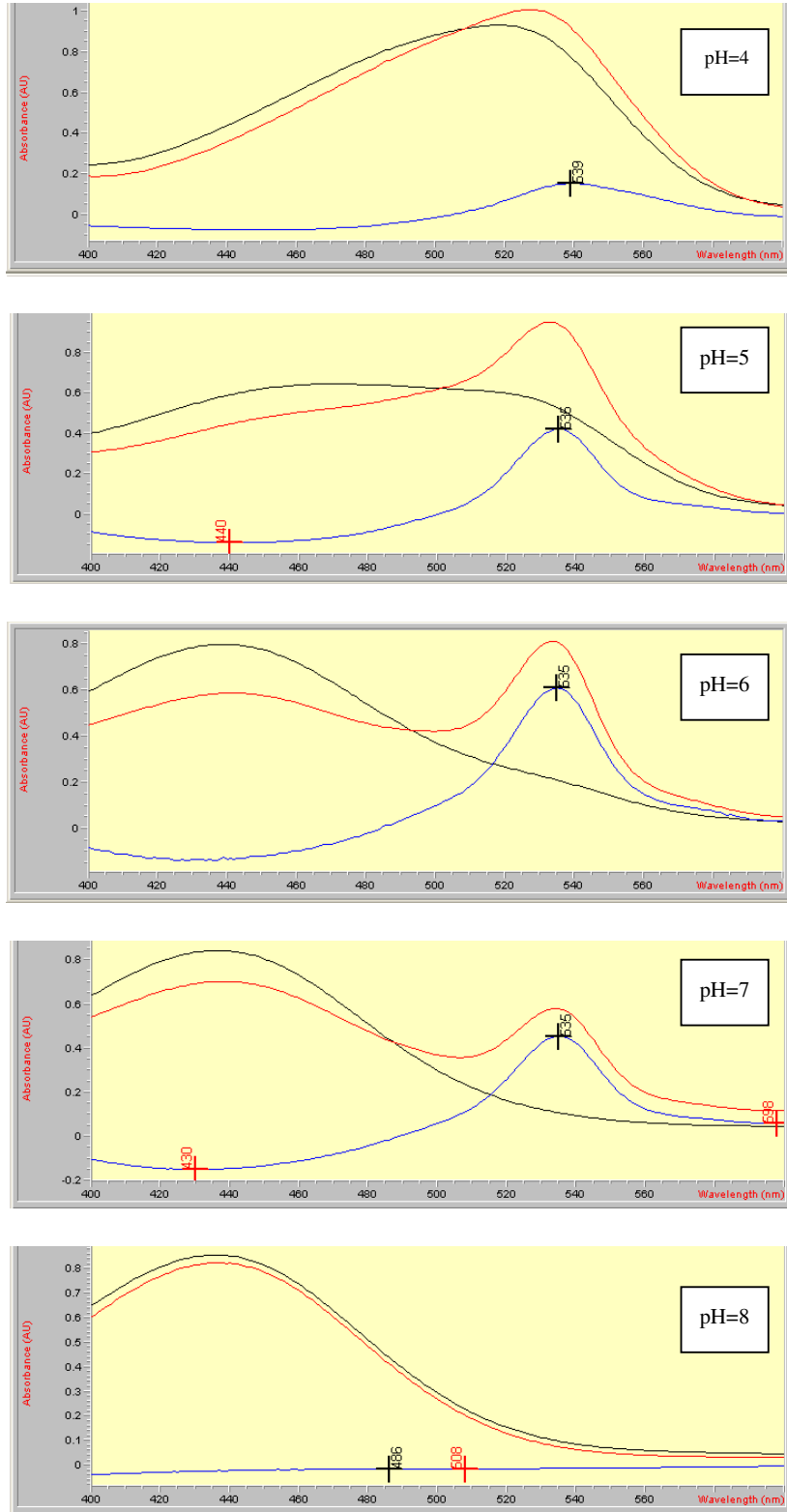
Şekil 4.3 Fe(III)- ECR kompleksinin oluşumuna ligand miktarının etkisi

#### 4.2.2 pH

Metallerin ECR komplekslerinin oluşumuna pH ın etkisini incelemek amacı ile pH= 4; 5; 6; 7; 8 de Bölüm 3.4.2.2’de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.3 ’te verilen değerler elde edilmiştir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de ilgili spektrumlar görülmektedir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de absorbans değerlerine karşı pH grafiği gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda kompleks oluşumunun pH=6’da en yüksek oranda gerçekleştiği görülmektedir.

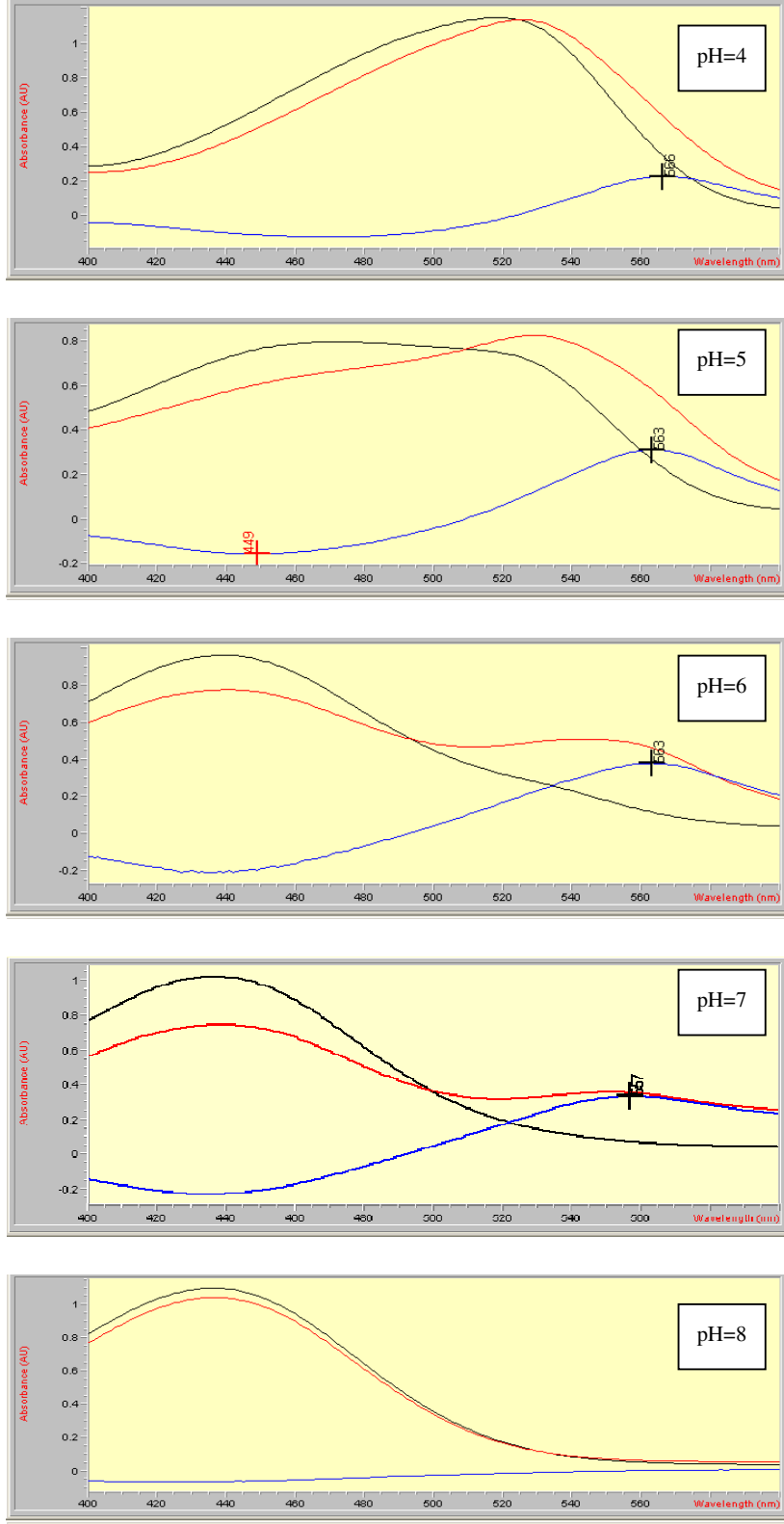
Çizelge 4.3 Kompleks Oluşumuna pH ın Etkisi

pH	Absorbans	
	Al(III)	Fe(III)
4	0,151	0,226
5	0,419	0,310
6	0,610	0,374
7	0,453	0,339
8	0,014	0,012



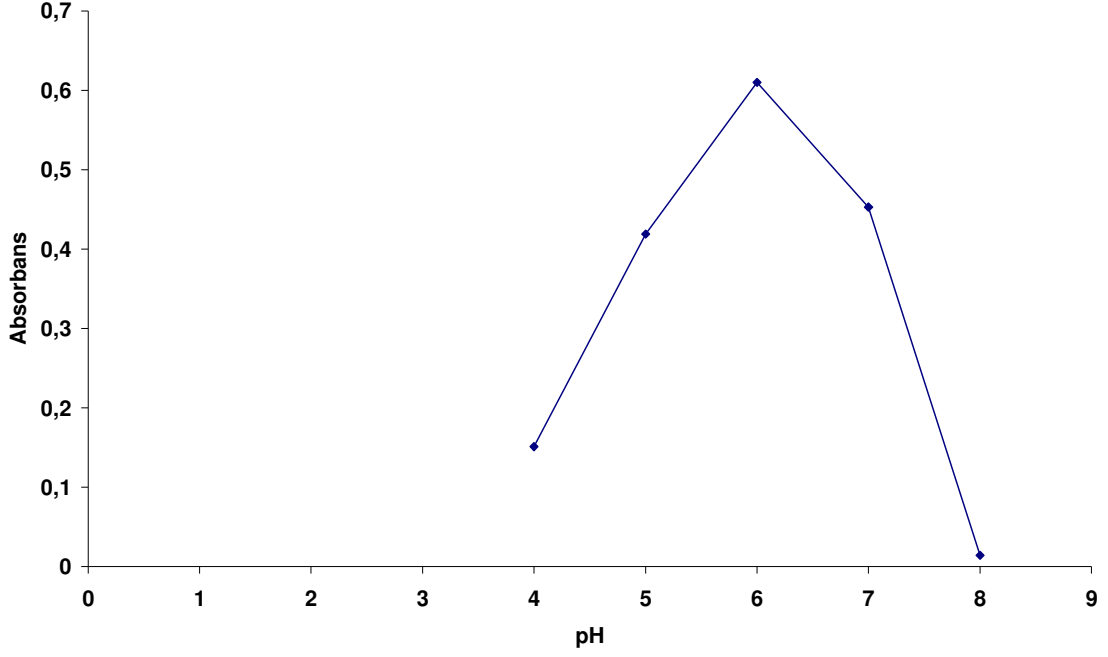
Şekil 4.4 Al(III)-ECR kompleksinin oluşumuna pH'ın etkisi.

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

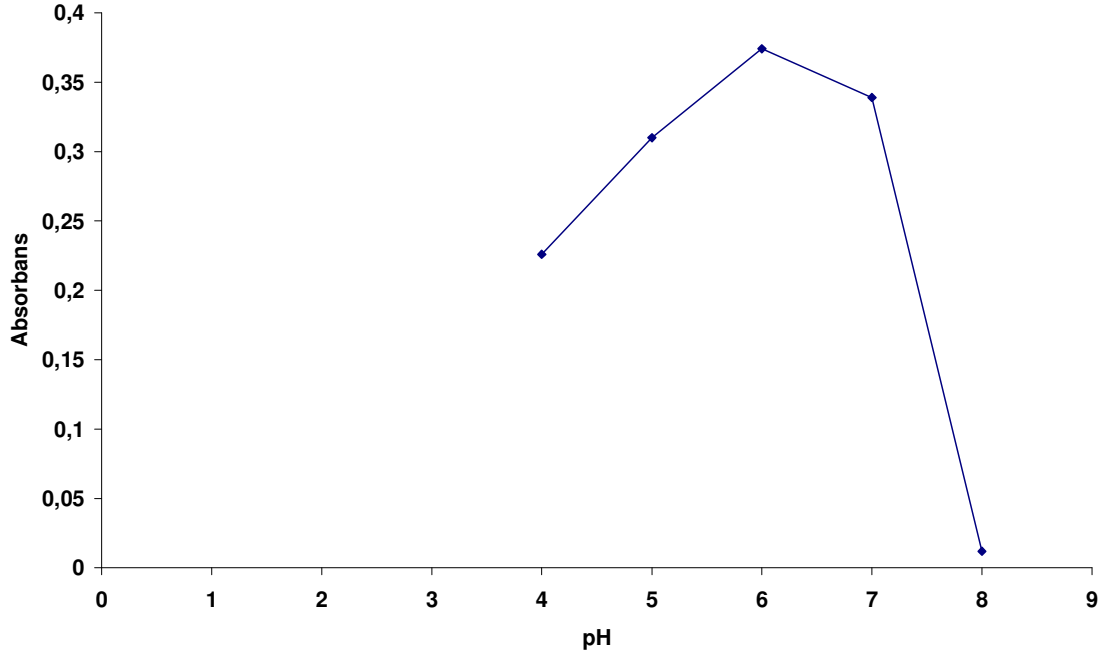


Şekil 4.5 Fe(III)-ECR kompleksinin oluşumuna pH'ın Etkisi.

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



Şekil 4.6 Al(III)-ECR kompleksi için pH-absorbans grafiği



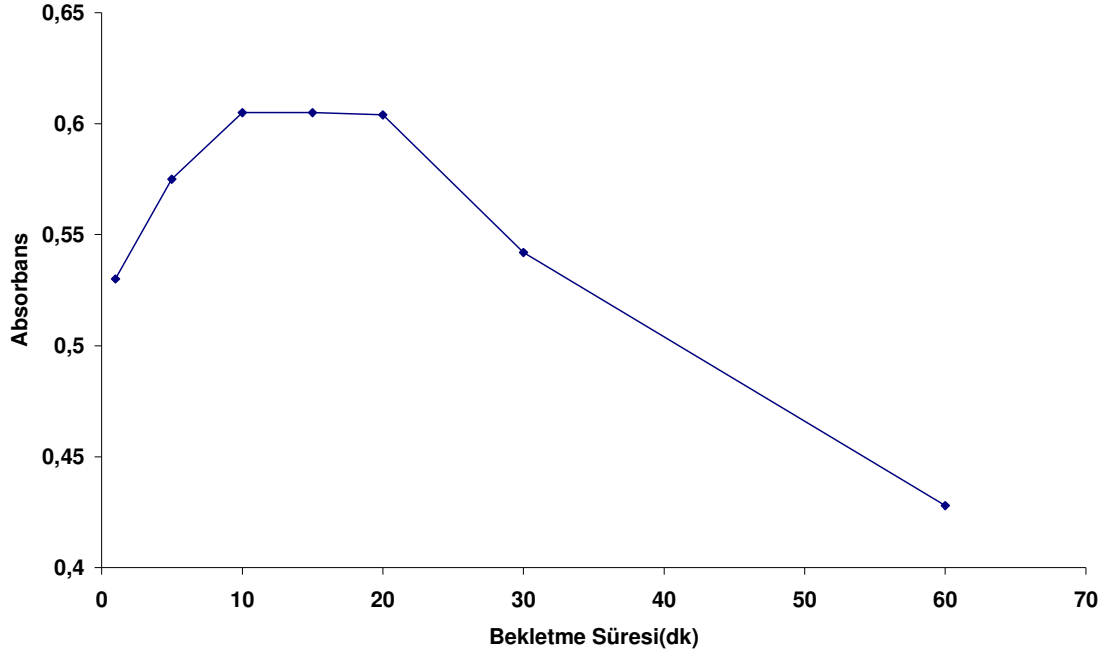
Şekil 4.7 Fe(III)-ECR kompleksi için pH-absorbans grafiği

### 4.2.3 Bekletme Süresinin Etkisi

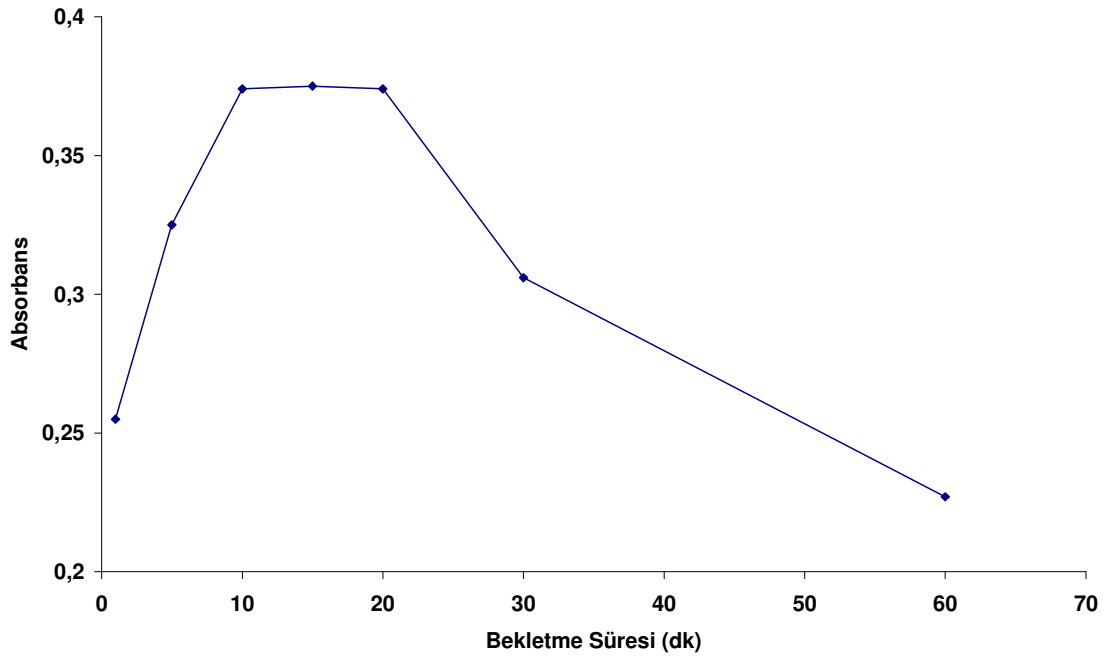
Metallerin ECR ile komplekslerinin absorbands değerlerinin zamana karşı değişiminin incelenmesi amacıyla Bölüm 3.4.2.3' de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4' de ve ayrıca Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da gösterilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, kompleks oluşumu 10. dk' da tamamlanmakta ve 20 dk' dan sonra absorbands değerleri düşmektedir. Buna göre absorbands ölçümünün 10-20 dk arasında yapılması gerekmektedir.

Çizelge 4.4 Kompleks Oluşumuna Bekletme Süresinin Etkisi

Süre (dk)	Absorbans	
	Al(III)	Fe(III)
1	0,530	0,255
5	0,575	0,325
10	0,605	0,374
15	0,605	0,375
20	0,604	0,374
30	0,542	0,306
60	0,428	0,227



Şekil 4.8 Al(III)- ECR kompleks oluşumuna bekleme süresinin etkisi



Şekil 4.9 Fe(III)- ECR kompleks oluşumuna bekleme süresinin etkisi

#### 4.2.4 Yabancı İyon Etkisi

Bölüm 3.4.5’ te yapılan çalışmalar sonucunda alüminyum ve demir dışında Portland çimentosunda bulunma olasılığı olan kalsiyum, silisyum, sodyum, potasyum, magnezyum, fosfor, mangan, titanyum iyonları ile ECR ligandının çalışma koşullarında absorbands oluşumuna etki edecek herhangi bir reaksiyon vermediği saptanmıştır.

#### 4.3 Metal Derişimi-Absorbans İlişkisi ve Doğrusal Aralğın Bulunması

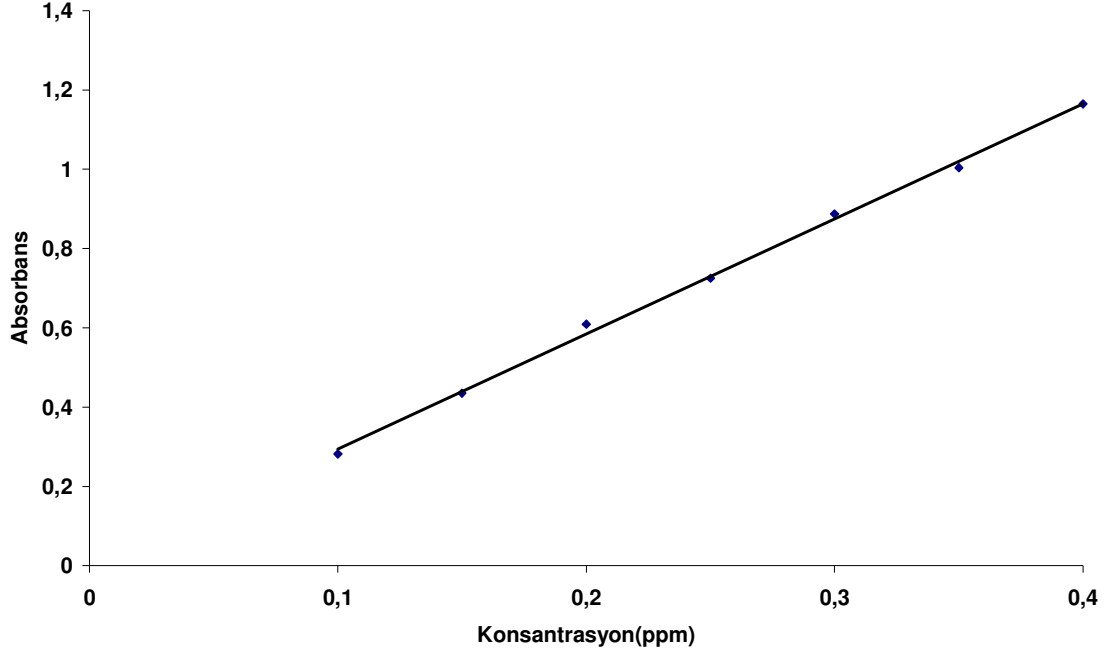
Bölüm 3.4.3’de anlatıldığı şekilde çalışılarak elde edilen Al(III) ve Fe(III)’e ait (ölçü eğrileri) Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ da ve bu ölçü eğrilerine ait regresyon denklemleri Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Alüminyuma ait (Ölçü Eğrisinin) Absorbans Değerleri ve Regresyon Analizi

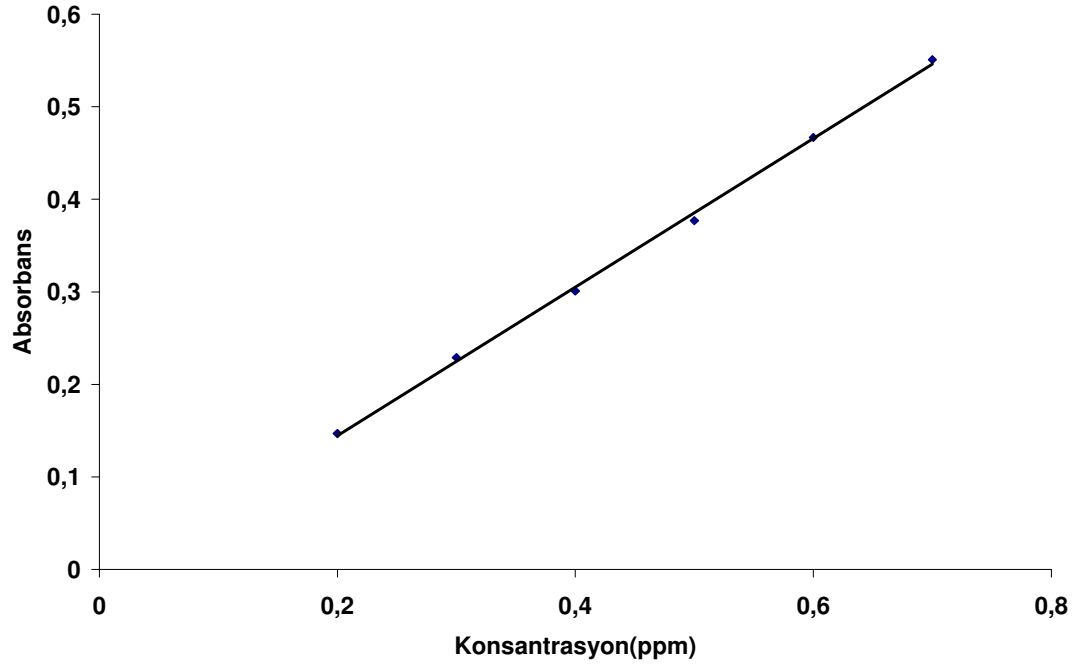
C(ppm)	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
A	0,282	0,435	0,609	0,725	0,887	1,004	1,165
A=2,9036C+0,0037				r =0.9990		R <sup>2</sup> = 0,9980	

Çizelge 4.6 Demire ait (Ölçü Eğrisinin) Absorbans Değerleri ve Regresyon Analizi

C(ppm)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
A	0,147	0,229	0,301	0,377	0,467	0,551
A=0,8029C-0,016				r =0.9994		R <sup>2</sup> =0,9988



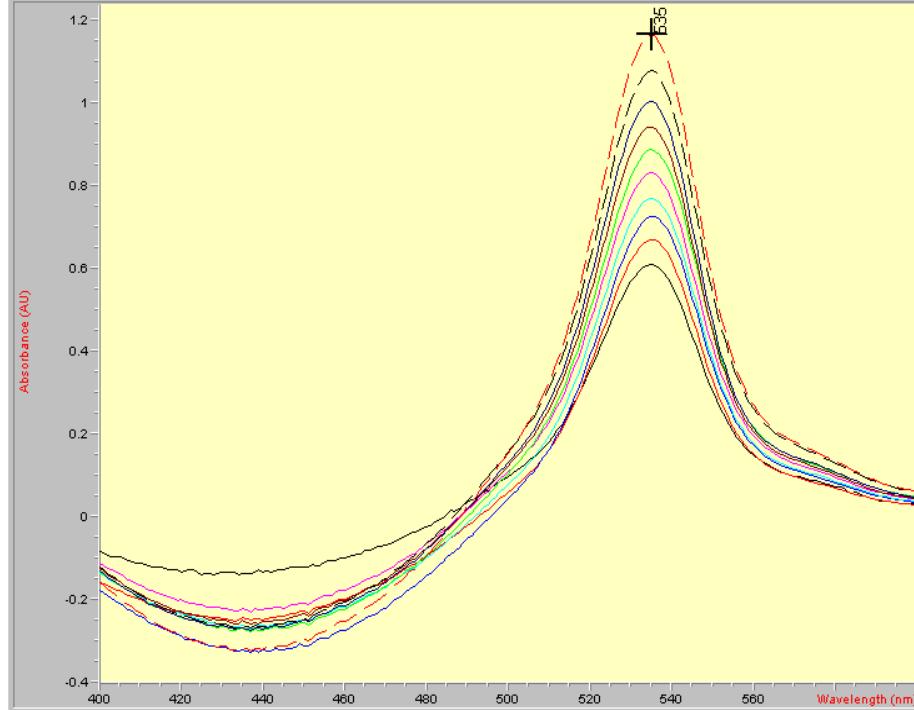
Şekil 4.10 Alüminyuma ait ölçü eğrisi



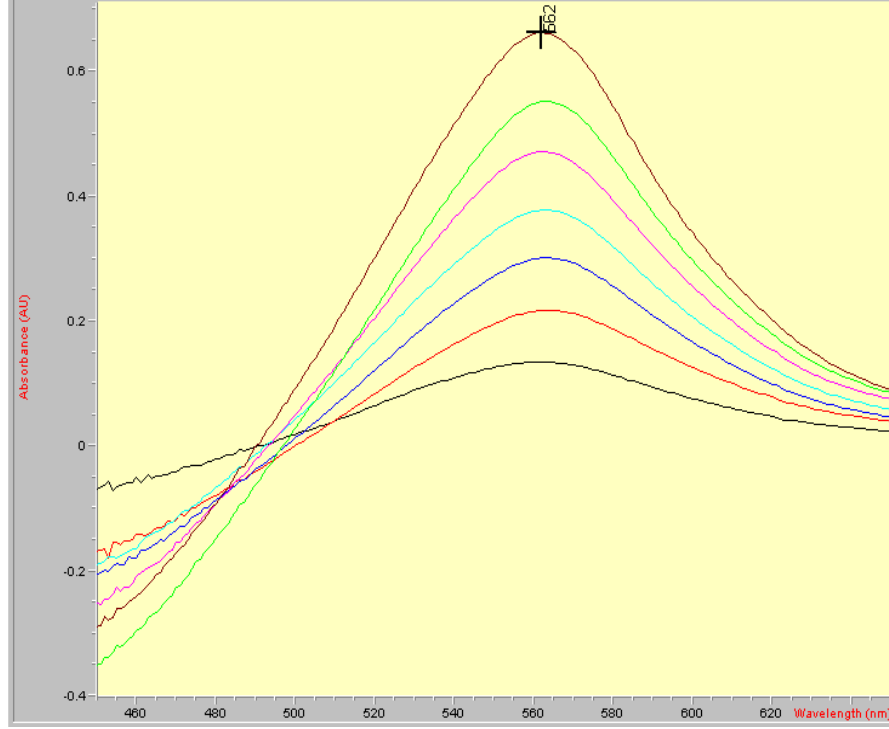
Şekil 4.11 Demire ait ölçü eğrisi

#### 4.4 Kalibrasyon Verilerinin Elde Edilmesi

Portland çimentosundaki Al(III) ve Fe(III) spektrofotometrik tayini için, kalibrasyon verilerinin elde edilmesinde en uygun derişim aralıkları, Portland çimentosu içindeki Al(III) ve Fe(III) miktarları (%2,4 Al: %2,6 Fe) ve Bölüm 4.3 de belirlenen derişim aralıkları göz önünde tutularak belirlendi. Alüminyum için 0,02 ppm artışla, demir için de 0,1 ppm artışla farklı derişimlerde çalışılarak, spektrumları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 gösterildiği şekilde kaydedildi. Derişim aralıkları belirlenirken alüminyumun molar absorptivitesinin demire göre büyük olması göz önünde tutuldu ve alüminyum spektrumunun alınabileceği maksimum derişim, demirin ise güvenilir olarak ölçülebileceği minimum derişim olacak şekilde seviyeler tespit edildi. Buna göre, alüminyum için derişimler 0,2; 0,22; 0,24; 0,26; 0,28; 0,30; 0,32; 0,34; 0,36; 0,38 ppm, demir için 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 ve 0,8 ppm olarak belirlendi. Bölüm 3.4.4 de belirtilen koşullarda çalışılarak, verilen derişimlerdeki absorbans değerleri Çizelge 5.3 ve 5.4 de verilmiştir.



Şekil 4.12 Al(III) kalibrasyon spektrumları



Şekil 4.13 Fe(III) kalibrasyon spektrumları

#### 4.5 Portland Çimentosundaki Al(III) ve Fe(III) ün Tek Değişkenli Kalibrasyon, Çoklu Lineer Regresyon, Ana Bileşenler Regresyonu ve Kısmi En Küçük Kareler ile Spektrofotometrik Tayini ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi Yöntemi ile Karşılaştırılması

##### 4.5.1 Al(III) Tayini

###### 4.5.1.1 Tek Değişkenli Kalibrasyon

Kalibrasyonu için alüminyum derişim,  $c$  (ppm) ve optimum dalgaboyundaki (534 nm) absorbans değerleri,  $x$ , Çizelge 4.7 de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Tek Değişkenli Kalibrasyon için Al(III) Derişim ve Absorbans Değerleri

C(ppm)	x (534nm)
<b>0,20</b>	0,608151
<b>0,22</b>	0,667875
<b>0,24</b>	0,722187
<b>0,26</b>	0,767093
<b>0,28</b>	0,828282
<b>0,30</b>	0,883600
<b>0,32</b>	0,940177
<b>0,34</b>	1,001960
<b>0,36</b>	1,073610
<b>0,38</b>	1,160250

Çizelge 4.7 deki veriler kullanılarak derişimin tahmini için  $\hat{c} = 0.3355x - 0.0003$  ( $r^2 = 0.9945$ ) modeli bulunmuştur. Çizelge 4.8 de, 534 nm deki örnek absorbans değerleri, bu absorbansların verilen modelde kullanılması ile bulunan alüminyum derişimleri ve atomik absorbsiyon spektrofotometrisi ile aynı örnekler için bulunan alüminyum derişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.8 Örnek Çözeltilerinin UV Spektrofotometrisi ve AAS ile bulunan Al(III) Derişimleri

$X_{\text{örnek}}$ (534 nm)	$\hat{c}$ (ppm) (UV)	$\hat{c}$ (ppm) (AAS)
1,166010	0,391	0,356
1,189840	0,399	0,369
1,187420	0,398	0,362
1,160060	0,389	0,361
1,176750	0,395	0,364
1,180030	0,396	0,365
1,186030	0,398	0,368
1,158290	0,388	0,358
1,163230	0,390	0,360
1,176680	0,395	0,363

Çizelge 4.8 deki derişim değerleri kullanılarak, tahmin edilen alüminyum derişiminin hata kare kökü (hata)  $E=0,0329$  ve yüzde hatası  $\%E= 9,0733$  bulunmuştur.

## 4.5.1.2 Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri

### 4.5.1.2.1 Çoklu Lineer Regresyon

Çizelge 5.3' deki derişim değerleri ve 496-600 nm aralığındaki absorbans değerleri kullanılarak çoklu lineer regresyon yöntemi ile bulunan alüminyumun derişim değerleri Çizelge 4.9' da verilmiştir.

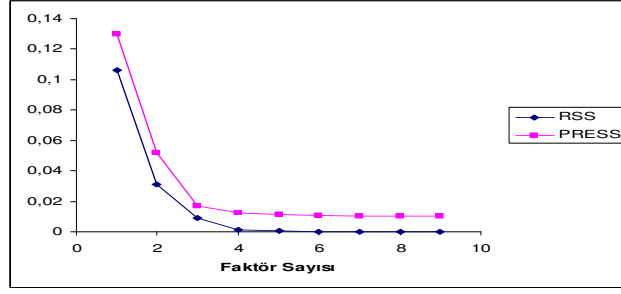
Çizelge 4.9 Çoklu Lineer Kalibrasyon Derişim Değerleri (Alüminyum)

$\hat{c}$ (ppm)
0.446
0.454
0.453
0.443
0.448
0.450
0.452
0.442
0.444
0.447

Çizelge 4.8' de verilen atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile bulunan derişim değerleri ve Çizelge 4.9' daki çoklu lineer kalibrasyon ile bulunan derişim değerleri kullanılarak, tahmin edilen derişimin hatası,  $E = 0,0898570$  ve yüzde hatası,  $\% E = 24,7801$  bulunmuştur.

### 4.5.1.2.2 Ana Bileşenler Analizi

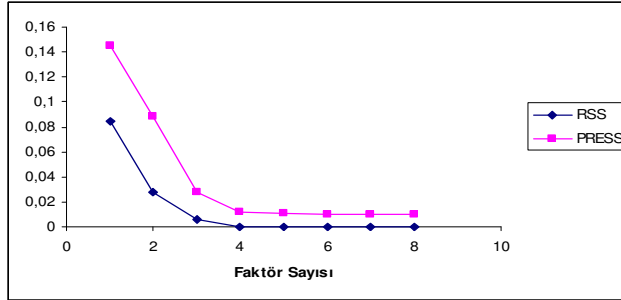
Örneklerdeki alüminyum derişimlerini ana bileşen regresyonu ve kısmi en küçük kareler yöntemleri ile tayin edebilmek için, ana bileşen (faktör) sayılarının doğru belirlenmesi gerekir. Bu amaçla, kalibrasyon için bulunan 496-600 nm aralığındaki absorbans değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler analizi sonuçları Şekil 4.14' de verilmiştir.



Şekil 4.14 Önişlemsiz Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum)

Şekil 4.14'deki *RSS* değerlerinden dört faktörün, *PRESS* değerlerinden ise, üç faktörün önemli olduğu görülmektedir.

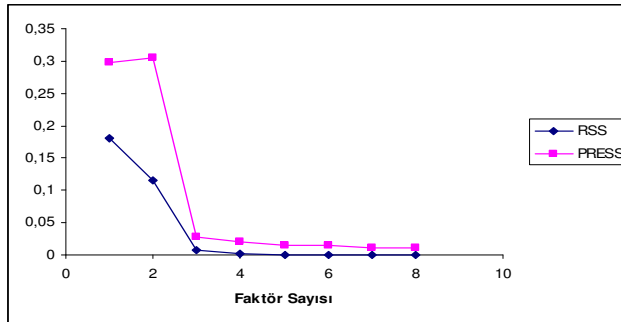
Merkezleşmiş kalibrasyon absorbands değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler analizi sonuçları ise Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15 Merkezleşmiş Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum)

Şekil 4.15'deki *RSS* ve *PRESS* değerlerinden üç faktörün önemli olduğu görülmektedir.

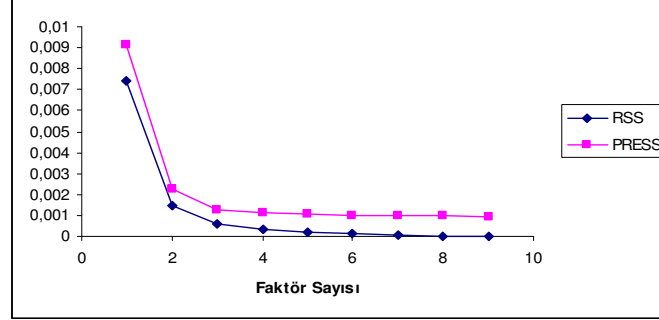
Standartlaşmış kalibrasyon absorbands değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler analizi sonuçları da Şekil 4.16'de verilmiştir.



Şekil 4.16 Standartlaşmış Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum)

Şekil 4.16'daki *RSS* ve *PRESS* değerlerinden üç faktörün önemli olduğu görülmektedir.

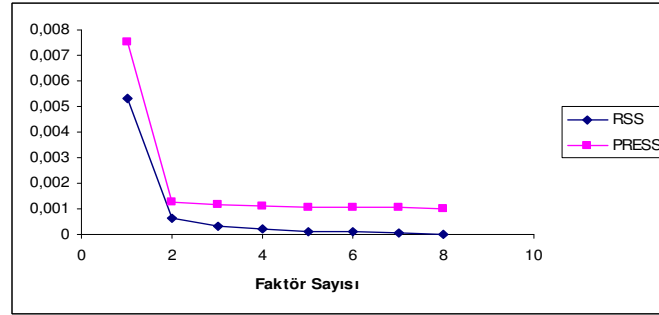
Örnekler için Çizelge 5.5'de verilen 496-600 nm aralığındaki absorbands değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler analizi sonuçları Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Örnek Verileri İçin Önişlemsiz Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum)

Şekil 4.17'den üç faktörün önemli olduğu görülmektedir.

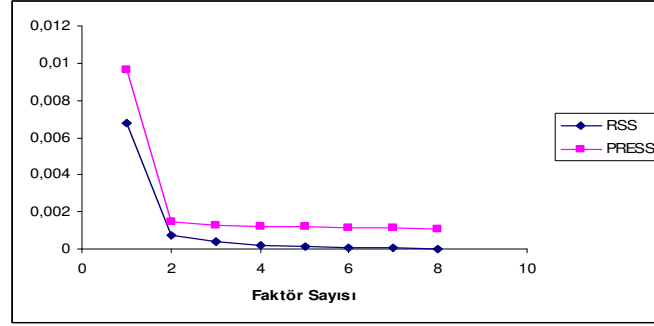
Merkezleşmiş örnek absorbands değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler analizi sonuçları Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 Örnek Verileri İçin Merkezleşmiş Ana Bileşenler Analizi(Alüminyum)

Şekil 4.18'den iki faktörün önemli olduğu görülmektedir.

Standartlaşmış örnek absorbands değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler analizi sonuçları da Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 Örnek Verileri İçin Standartlaşmış Ana Bileşenler Analizi (Alüminyum)

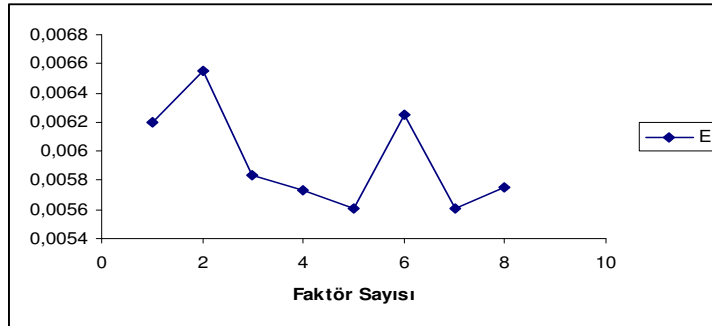
Şekil 4.19'dan iki faktörün önemli olduğu görülmektedir.

#### 4.5.1.2.3 Ana Bileşenler Regresyonu

Alüminyum için Çizelge 5.3' de verilen derişim ve 469-600 nm aralığındaki absorbands değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler regresyonu sonucunda bulunan faktör sayılarına karşı derişim hataları Çizelge 4.10 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.10 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR) (Alüminyum)

Faktör sayısı	$E$
1	0,0062
2	0,0066
3	0,0058
4	0,0057
5	0,0056
6	0,0063
7	0,0056
8	0,0058



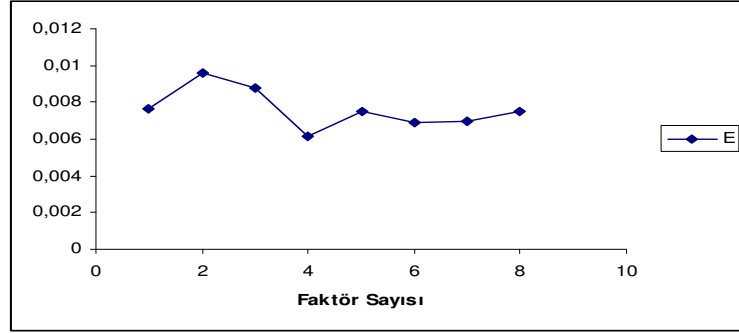
Şekil 4.20 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR) (Alüminyum)

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.20'den, kalibrasyon verileri için, 3-5 faktörlü çözümlerin derişim tayininde uygun olduğu görülmektedir.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri kullanılarak yapılan ana bileşenler regresyonu sonuçları Çizelge 4.11 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Alüminyum)

Faktör sayısı	E
1	0,0076
2	0,0096
3	0,0088
4	0,0062
5	0,0075
6	0,0069
7	0,0069
8	0,0074



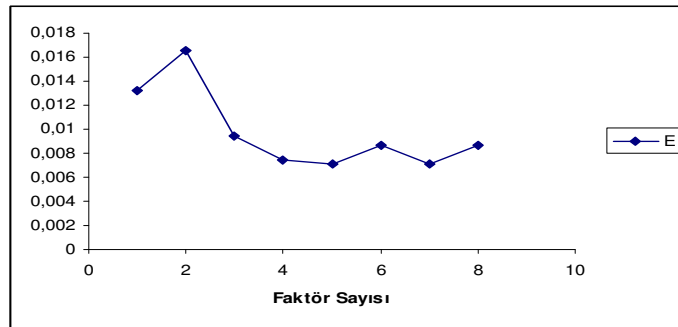
Şekil 4.21 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR) (Alüminyum)

Çizelge 4.11 ve Şekil 4.21'den, merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, 4 faktörlü çözümün derişim tayininde uygun olduğu görülmektedir.

Standartlaşmış kalibrasyon veriler kullanılarak yapılan ana bileşenler regresyonu sonuçları da Çizelge 4.12 ve Şekil 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.12 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)(Alüminyum)

Faktör sayısı	E
1	0,0131
2	0,0165
3	0,0094
4	0,0075
5	0,0071
6	0,0087
7	0,0071
8	0,0087



Şekil 4.22 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Alüminyum)

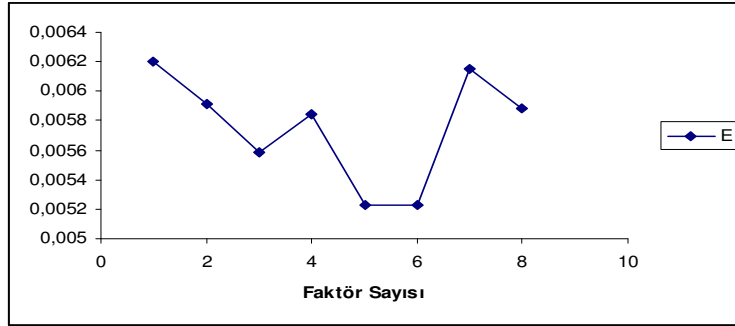
Çizelge 4.12 ve Şekil 4.22'den, standartlaşmış kalibrasyon verileri için, 4 ve 5 faktörlü çözümlerin derişim tayininde uygun olduğu görülmektedir.

#### 4.5.1.2.4 Kısmi En Küçük Kareler

Alüminyum için Çizelge 5.3'de verilen derişim ve 469-600 nm aralığındaki kalibrasyon absorbans değerleri kullanılarak yapılan kısmi en küçük kareler kalibrasyonu sonucunda bulunan faktör sayılarına karşı derişim hataları Çizelge 4.13 ve Şekil 4.23'de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında, kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.13 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PLS)(Alüminyum)

Faktör Sayısı	E
1	0,0062
2	0,0059
3	0,0056
4	0,0059
5	0,0052
6	0,0052
7	0,0062
8	0,0059



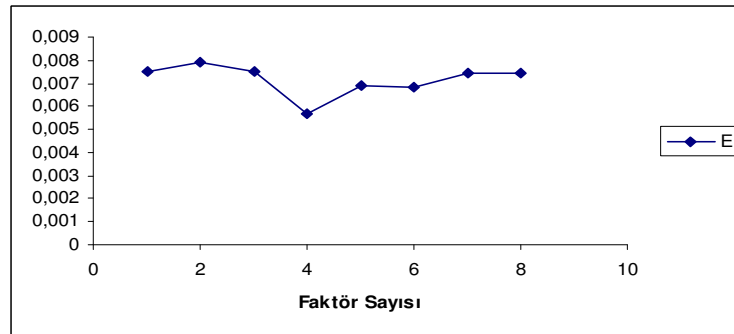
Şekil 4.23 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PLS) (Alüminyum)

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.23'den, kalibrasyon verileri için, 5 ve 6 faktörlü çözümlerin derişimlerin tayininde uygun olduğu görülmektedir.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri kullanılarak yapılan kısmi en küçük kareler kalibrasyonu sonuçları ise, Çizelge 4.14 ve Şekil 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.14 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS)

Faktör sayısı	E
1	0,0075
2	0,0079
3	0,0075
4	0,0057
5	0,0069
6	0,0068
7	0,0074
8	0,0075



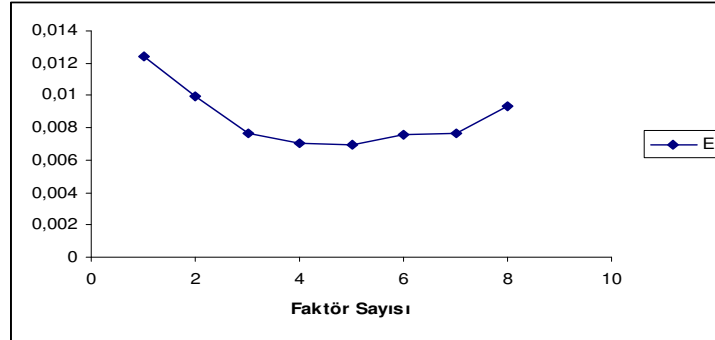
Şekil 4.24 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Alüminyum)

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.24'den, merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, 4 faktörlü çözümlerin derişim tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri kullanılarak yapılan kısmi en küçük kareler kalibrasyonu sonuçları ise, Çizelge 4.15 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.15 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS)(Alüminyum)

Faktör sayısı	$E$
1	0,0124
2	0,0099
3	0,0077
4	0,0070
5	0,0069
6	0,0076
7	0,0077
8	0,0094

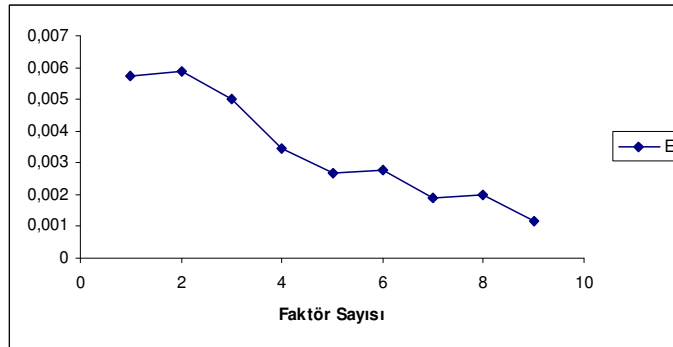


Şekil 4.25 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Alüminyum)

Çizelge 4.15 ve Şekil 4.25'den, standartlaşmış kalibrasyon verileri için, 4 ve 5 faktörlü çözümlerin derişim tayininde uygun olduğu görölmektedir.

#### 4.5.1.3 Ana Bileşenler Regresyonu ile Portland Çimentosu Örneklerindeki Alüminyum Derişimlerinin Tayini

Kalibrasyon verileri kullanılarak yapılan ana bileşenler regresyonu ile bulunan faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.26'de verilmiştir.



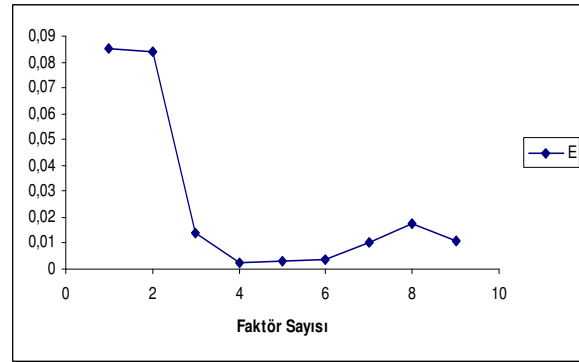
Şekil 4.26 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PCR)(Alüminyum)

Şekil 4.26'dan, kalibrasyon verileri için, 5 ve 6 faktörlü çözümlerin derişimlerin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Örnek verileri için, faktör sayılarına karşı örneklerdeki alüminyum derişimlerinin hata değerleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında, atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile bulunan alüminyum derişimleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.16 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Alüminyum)

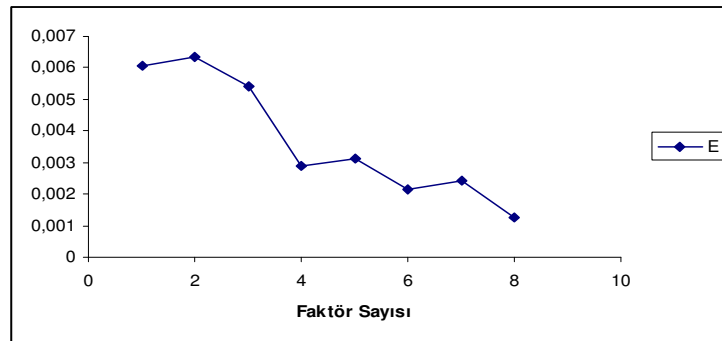
	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0,361	-0,005
	0,368	0,002
	0,367	-0,005
	0,359	0,002
	0,364	3,57E-05
	0,365	-0,0001
	0,367	0,001
	0,359	-0,001
	0,360	-0,0001
	0,364	-0,001
<i>E</i>	0,002	



Şekil 4.27 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Alüminyum)

Şekil 4.27'den, örnek verileri için, 4-6 faktörlü çözümlerin derişimlerin tayininde uygun olduğu görölmektedir. Minimum hata 4 faktörlü çözümde elde edilmiştir ve  $E=0.002$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.28' de verilmiştir.



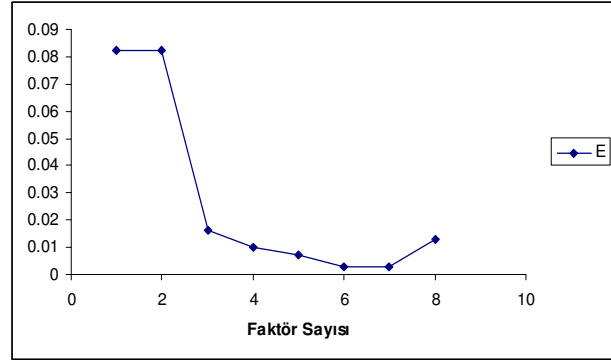
Şekil 4.28 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Alüminyum)

Şekil 4.28'den, merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, 6 faktörlü çözümün derişim tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Merkezleşmiş örnek verileri için, faktör sayılarına karşı örneklerdeki alüminyum derişimlerinin hata değerleri Şekil 4.29'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR) (Alüminyum)

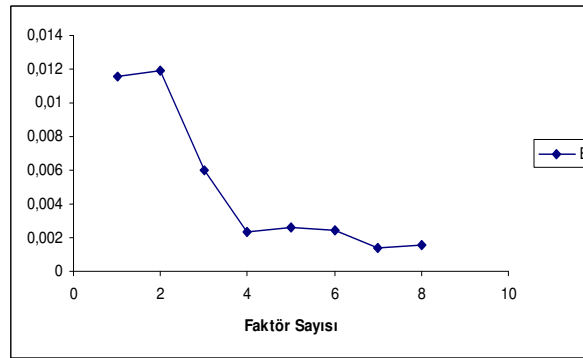
	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0,367	-0,011
	0,374	-0,005
	0,373	-0,011
	0,365	-0,004
	0,371	-0,007
	0,372	-0,007
	0,374	-0,006
	0,364	-0,006
	0,366	-0,006
	0,370	-0,007
<i>E</i>	0,007	



Şekil 4.29 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR) (Alüminyum)

Şekil 4.29'dan, merkezleşmiş örnek verileri için, 6 faktörlü çözümün derişimin tayininde minimum hatayı verdiği görölmektedir ve  $E=0.007$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.30'de verilmiştir.



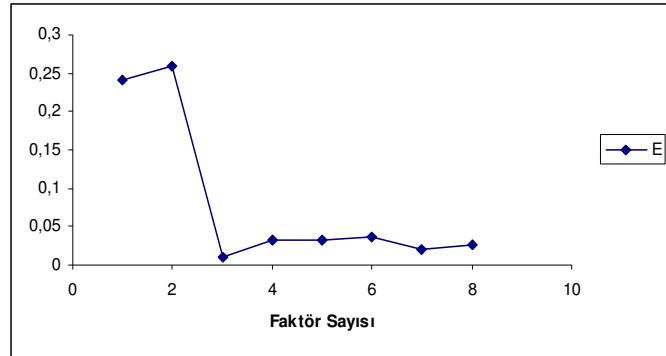
Şekil 4.30 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Alüminyum)

Şekil 4.30'dan, standartlaşmış kalibrasyon verileri için, 4 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görülmektedir.

Standartlaşmış örnek verileri için faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Alüminyum)

	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0,369	-0,013
	0,376	-0,007
	0,375	-0,013
	0,368	-0,007
	0,373	-0,009
	0,373	-0,008
	0,375	-0,007
	0,368	-0,010
	0,368	-0,008
	0,372	-0,009
<i>E</i>	0,009	



Şekil 4.31 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Alüminyum)

Şekil 4.31'den, standartlaşmış örnek verileri için, 3 ve daha fazla faktörlü çözümlerin derişim tayininde uygun olduğu görülmektedir. Minimum hata 3 faktörlü çözümde elde edilmiştir ve  $E=0.009$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Ana bileşenler regresyonu ile ön işlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış örnek verileri kullanılarak bulunan Portland çimentosundaki alüminyum derişimleri için hata,  $E$ , yüzde hata,  $\%E$ , değerleri ve faktör sayıları Çizelge 4.19'da verilmiştir.

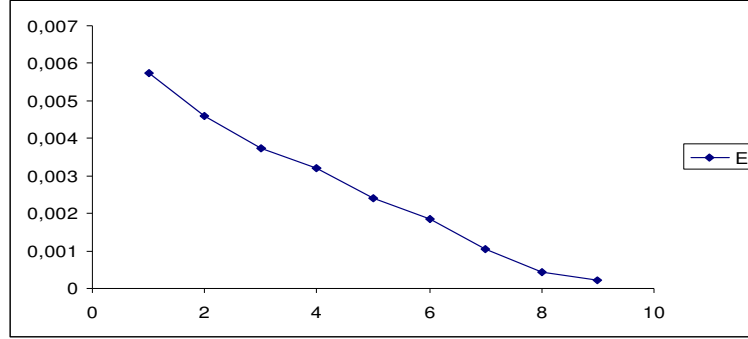
Çizelge 4.19 Al(III) Derişimleri İçin Hata, Yüzde Hata (PCR)

	Faktör Sayısı	$E$	$\%E$
Ön İşlemsiz	4	0,002	0,660
Merkezleşmiş	6	0,003	0,802
Standartlaşmış	3	0,009	2,565

Bu sonuçlara göre, en düşük hata, ön işlemsiz örnek verileri kullanılarak dört faktörlü çözüm ile elde edilmiştir.

#### 4.5.1.4 Kısmi En Küçük Kareler ile Portland Çimentosu Örneklerindeki Alüminyum Derişimlerinin Tayini

Kalibrasyon verileri için kısmi en küçük kareler yöntemi ile bulunan faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.32’de verilmiştir.



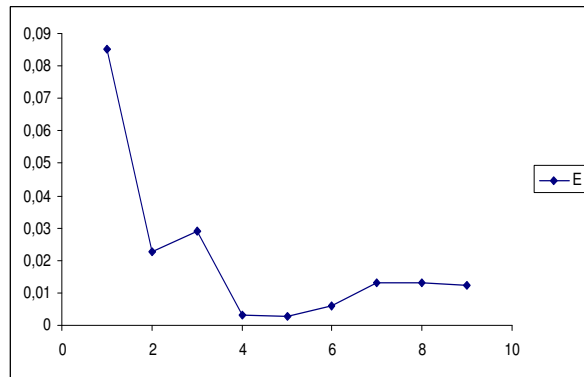
Şekil 4.32 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS)(Alüminyum)

Şekil 4.32’den, kalibrasyon verileri için, 8 faktörlü çözümün derişim tayininde uygun olduğu görülmektedir.

Örnek verileri için, faktör sayılarına karşı derişim data değerleri Şekil 4.33’de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında, atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile bulunan derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.20 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS) (Alüminyum)

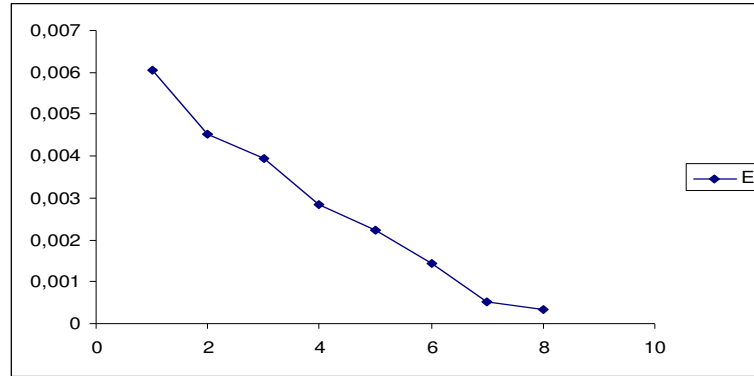
	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0,360	-0,004
	0,366	0,003
	0,365	-0,003
	0,357	0,004
	0,362	0,003
	0,365	0,001
	0,365	0,003
	0,356	0,003
	0,359	0,001
	0,361	0,002
<i>E</i>	0,0028	



Şekil 4.33 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS) (Alüminyum)

Şekil 4.33'den, örnek verileri için, 5 faktörlü çözümün derişimlerin tayininde uygun olduğu görölmektedir. Minimum hata 5 faktörlü çözümde elde edilmiştir ve  $E= 0.0028$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.34'de verilmiştir.



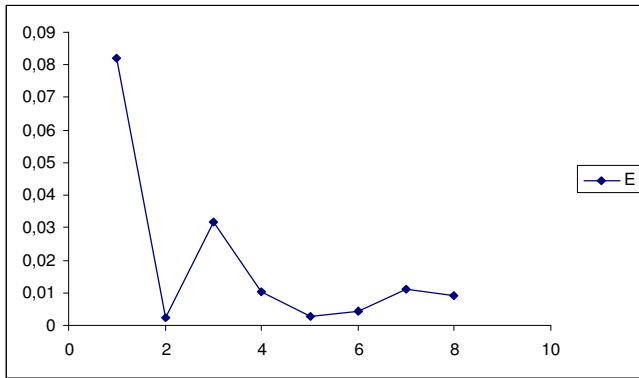
Şekil 4.34 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS)(Alüminyum)

Şekil 4.34'den, merkezleştirilmiş veriler için, 7 faktörlü çözümün derişim tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Merkezleşmiş örnek verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.35'de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Alüminyum)

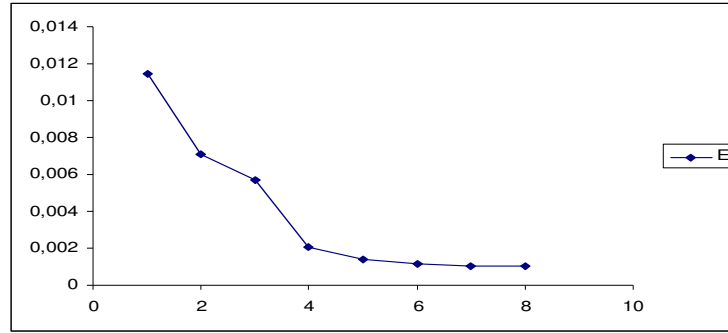
	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})(ppm)$
	0,361	-0,005
	0,368	0,001
	0,367	-0,005
	0,358	0,003
	0,364	0,0001
	0,367	-0,002
	0,367	0,001
	0,356	0,002
	0,360	0,0003
	0,364	-0,0007
$E$	0,0026	



Şekil 4.35 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS) (Alüminyum)

Şekil 4.35'den, merkezleştirilmiş örnek verileri için, 2 faktörlü çözümün derişim tayininde uygun olduğu görölmesine rağmen, 3 faktörlü çözümde hatanın arttığı ve 4 faktörlü çözümden itibaren tekrar azaldığı görölmektedir. Dolayısıyla, bu aralıkta çözüm kararlı değildir Minimum hata 5 faktörlü çözümde elde edilmiştir ve  $E= 0,0026$  bulunmuştur Derişim değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.36 de verilmiştir.



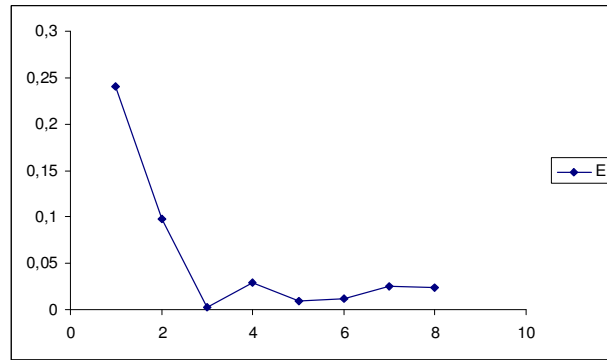
Şekil 4.36 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS)(Alüminyum)

Şekil 4.36'dan, standartlaştırılmış kalibrasyon verileri için, 4 ve daha fazla faktörlü çözümlerin derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Standartlaşmış örnek verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.37' de verilmiştir.

Çizelge 4.22 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Alüminyum)

	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0,362	-0,006
	0,369	0,0002
	0,368	-0,006
	0,361	-6,1E-05
	0,366	-0,002
	0,366	-0,001
	0,368	-4,1E-05
	0,361	-0,003
	0,362	-0,001
	0,365	-0,002
$E$	0,0031	



Şekil 4.37 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS) (Alüminyum)

Şekil 4.37'den, standartlaştırılmış örnek verileri için, 3 ve daha fazla faktörlü çözümlerin derişim tayininde uygun olduğu görölmektedir. Minimum hata 3 faktörlü çözümde elde edilmiştir ve  $E=0,0031$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Kısmi en küçük kareler ile ön işlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış örnek verileri kullanılarak Portland çimentosu örneklerindeki alüminyum derişimlerinin hata,  $E$ , yüzde hata,  $\%E$ , değerleri ve faktör sayıları Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23 Al(III) Derişimleri İçin Hata, Yüzde Hata (PLS)

	Faktör Sayısı	$E$	$\%E$
Ön İşlemsiz	5	0,0028	0,783
Merkezleşmiş	5	0,0026	0,728
Standartlaşmış	3	0,0031	0,852

Bu sonuçlara göre, en düşük hata değerleri ön işlemsiz ve merkezleşmiş veriler kullanılarak 5 faktörlü çözümler ile elde edilmiştir.

## 4.5.2 Fe(III) Tayini

### 4.5.2.1 Tek Değişkenli Kalibrasyon

Kalibrasyonu için demir derişim,  $c$  (ppm) ve optimum dalgaboyundaki (555 nm) absorbands değerleri,  $x$ , Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.24 Tek Değişkenli Kalibrasyon için Fe(III) Derişim ve Dalgaboyu Değerleri

$c$ (ppm)	$x$ (555 nm)
0,2	0,144008
0,3	0,225334
0,4	0,289155
0,5	0,363912
0,6	0,452774
0,7	0,528438
0,8	0,640256

Çizelge 4.24'deki veriler kullanılarak derişimin tahmini için  $\hat{c} = 1.2332x + 0.0342$  ( $r^2 = 0.9947$ ) modeli bulunmuştur. Çizelge 4.25'de, 555 nm deki örnek absorbands değerleri, bu absorbandsların verilen modelde kullanılması ile bulunan demir derişimleri ve ayrıca

atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile aynı örnekler için bulunan demir derişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.25 Örnek Çözeltilerinin UV Spektrofotometrisi ve AAS ile bulunan Fe(III) Derişimleri

$x$ (555 nm)	$\hat{c}$ (ppm) (UV)	$\hat{c}$ (ppm) (AAS)
0,709652	0,931	0,436
0,726344	0,953	0,448
0,723185	0,949	0,446
0,703198	0,922	0,432
0,712390	0,934	0,445
0,716064	0,939	0,439
0,721992	0,947	0,440
0,700949	0,919	0,431
0,706407	0,927	0,432
0,711971	0,934	0,428

Çizelge 4.25'deki derişim değerleri kullanılarak, tahmin edilen demir derişiminin hatası (hata kareleri ortalaması kökü)  $E=0.5018$  ve yüzde hatası  $\%E= 114.6517$  bulunmuştur.

#### 4.5.2.2 Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri

##### 4.5.2.2.1 Çoklu Lineer Regresyon

Çizelge 5.4' deki derişim değerleri ve 503-600 nm aralığındaki absorpsiyon değerleri kullanılarak çoklu lineer regresyon yöntemi ile bulunan demirin derişim değerleri Çizelge 4.26'de verilmiştir.

Çizelge 4.26 Çoklu Lineer Kalibrasyon Derişim Değerleri(Demir)

$\hat{c}$ (ppm)
0.981
1.001
0.997
0.972
0.984
0.989
0.995
0.969
0.976
0.983

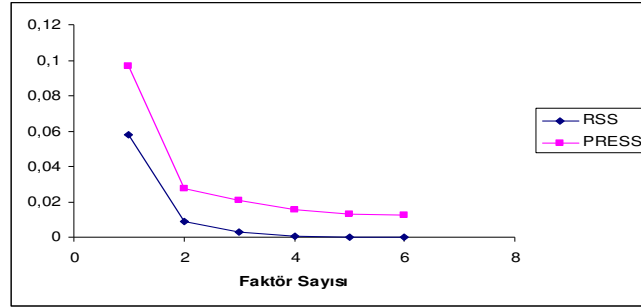
Çizelge 4.25'de verilen atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile bulunan derişim değerleri

ve Çizelge 4.26'daki çoklu lineer kalibrasyon ile bulunan derişim değerleri kullanılarak, tahmin edilen derişimin hatası,  $E= 0.5767$  ve yüzde hatası,  $\%E= 131.7489$  bulunmuştur.

#### 4.5.2.2.2 Ana Bileşenler Analizi

Örneklerdeki demir derişimlerini ana bileşen regresyonu ve kısmi en küçük kareler yöntemleri ile tayin edebilmek için, ana bileşen (faktör) sayılarının belirlenmesi gerekir. Demirin kalibrasyonu için bulunan

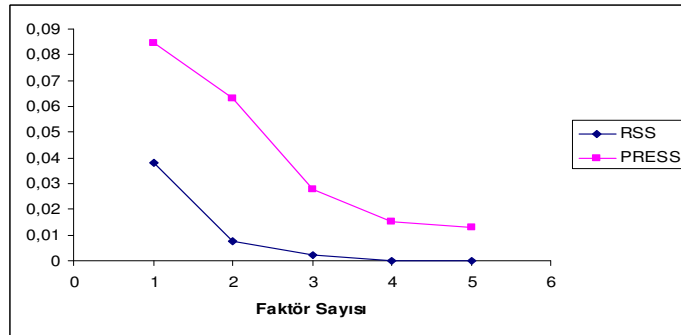
Çizelge 5.2'de 503-600 nm aralığındaki absorbands değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler analizi sonuçları Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38 Önişlemsiz Ana Bileşenler Analizi(Demir)

Şekil 4.38'den, kalibrasyon verileri için, 2 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

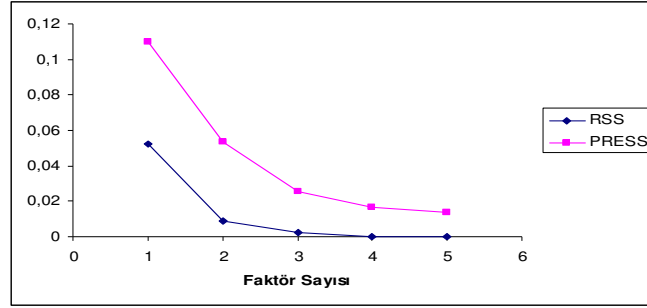
Merkezleşmiş kalibrasyon veriler için ana bileşenler analizi sonuçları Şekil 4.39'de verilmiştir.



Şekil 4.39 Merkezleşmiş Ana Bileşenler Analizi(Demir)

Şekil 4.39'dan merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, 3 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Standartlaştırılmış kalibrasyon verileri için ana bileşen analizi sonuçları Şekil 4.40'de verilmiştir.



Şekil 4.40 Standartlaştırılmış Ana Bileşenler Analizi(Demir)

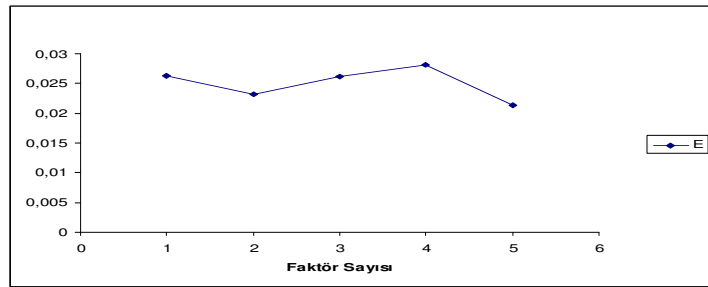
Şekil 4.40'dan standartlaştırılmış kalibrasyon verileri için, 3 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

#### 4.5.2.2.3 Ana Bileşenler Regresyonu

Demirin kalibrasyonu için bulunan Çizelge 5.4'deki derişim ve 503-600 nm aralığındaki absorbans değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler regresyonu sonucunda demir için bulunan faktör sayılarına karşı derişim hataları Çizelge 4.27 ve Şekil 4.41'de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.27 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Demir)

Faktör sayısı	E
1	0.0263
2	0.0232
3	0.0262
4	0.0281
5	0.0214



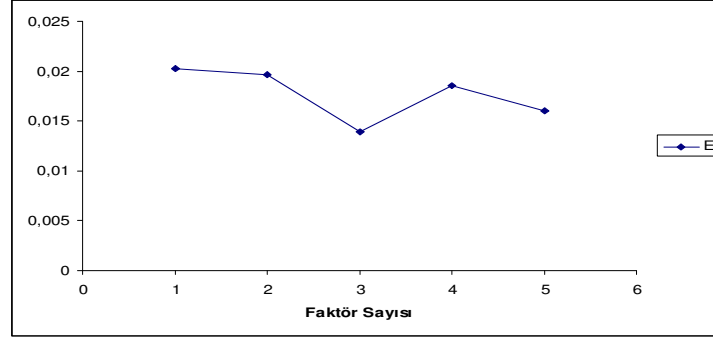
Şekil 4.41 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR) (Demir)

Çizelge 4.27 ve Şekil 4.41'den, kalibrasyon verileri için, 2 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, faktör sayısına karşı hata değerleri Çizelge 4.28 ve Şekil 4.42'de verilmiştir.

Çizelge 4.28 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Demir)

Faktör sayısı	E
1	0.0202
2	0.0196
3	0.0139
4	0.0185
5	0.0160



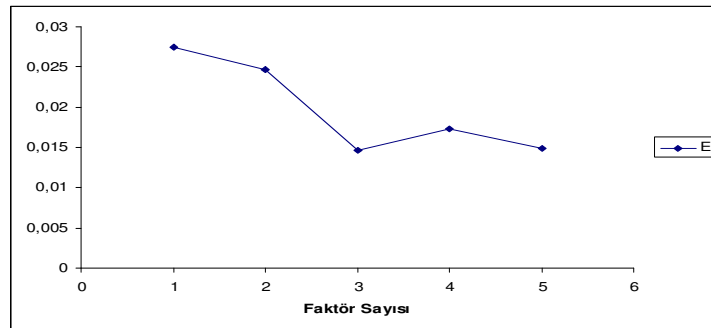
Şekil 4.42 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR) (Demir)

Çizelge 4.28 ve Şekil 4.42'den merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, 3 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı hata değerleri Çizelge 4.29 ve Şekil 4.43'de verilmiştir.

Çizelge 4.29 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)(Demir)

Faktör sayısı	E
1	0.0275
2	0.0247
3	0.0147
4	0.0172
5	0.0149



Şekil 4.43 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR) (Demir)

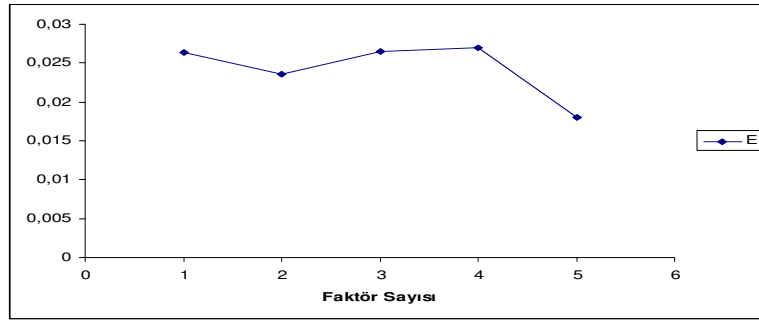
Çizelge 4.29 ve Şekil 4.43'den, standartlaştırmış kalibrasyon verileri için, 3 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

#### 4.5.2.2.4 Kısmi En Küçük Kareler

Demirin kalibrasyonu için bulunan Çizelge 5.4'deki derişim ve 503-600 nm aralığındaki absorbans değerleri kullanılarak yapılan kısmi en küçük kareler kalibrasyonu sonucunda bulunan faktör sayılarına karşı derişim hataları Çizelge 4.30 ve Şekil 4.44'de verilmiştir. Hataların hesaplanmsında, kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.30 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PLS)(Demir)

Faktör sayısı	$E$
1	0.0264
2	0.0235
3	0.0265
4	0.0270
5	0.0181

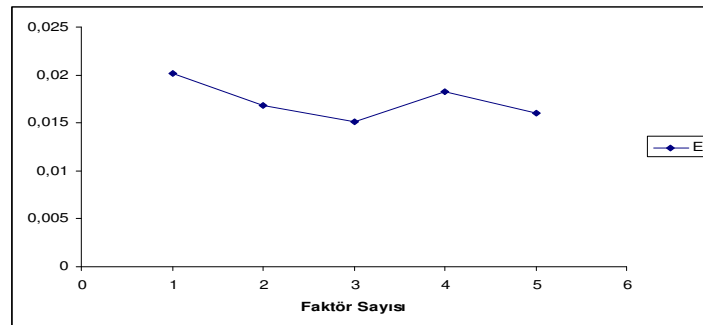


Şekil 4.44 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PLS) (Demir)

Çizelge 4.30 ve Şekil 4.44'den kalibrasyon verileri için, 2 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir. Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Çizelge 4.31 ve Şekil 4.45'de verilmiştir.

Çizelge 4.31 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Merkezleşmiş PLS) (Demir)

Faktör sayısı	$E$
1	0.0202
2	0.0168
3	0.0151
4	0.0182
5	0.0160



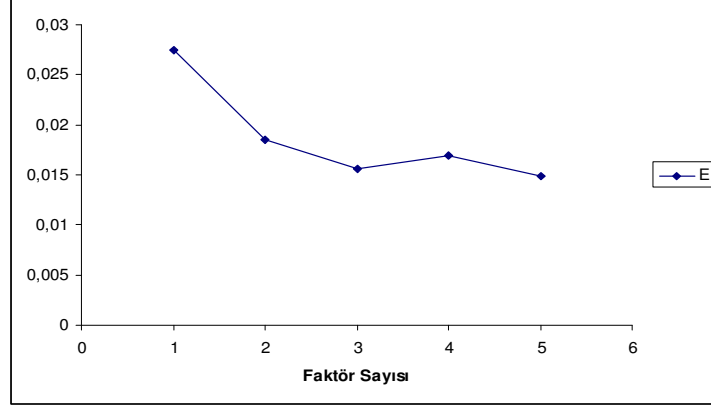
Şekil 4.45 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Merkezleşmiş PLS)(Demir)

Çizelge 4.31 ve Şekil 4.45'den merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, 3 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Çizelge 4.32 ve Şekil 4.46'de verilmiştir.

Çizelge 4.32 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS)(Demir)

Faktör sayısı	$E$
1	0.0274
2	0.0185
3	0.0156
4	0.0169
5	0.0149

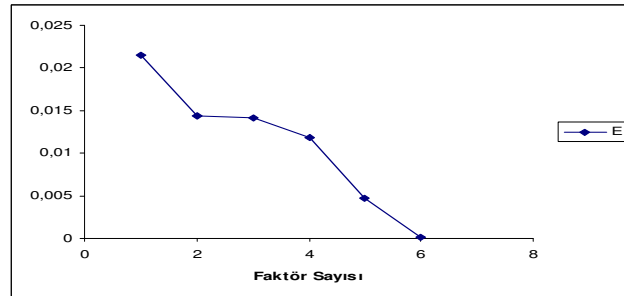


Şekil 4.46 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Standartlaşmış PLS) (Demir)

Çizelge 4.32 ve Şekil 4.46'den, standartlaşmış kalibrasyon verileri için, 3 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

#### 4.5.2.3 Ana Bileşenler Regresyonu ile Portland Çimentosu Örneklerindeki Demir Derişimlerinin Tayini

Kalibrasyon için bulunan Çizelge 5.4' deki derişim ve 503-600 nm aralığındaki absorbans değerleri kullanılarak yapılan ana bileşenler regresyonu sonucunda bulunan faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.47' de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.



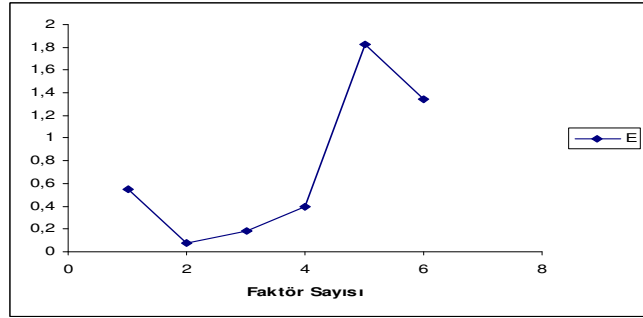
Şekil 4.47 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Önişlemsiz PCR)(Demir)

Şekil 4.47'den, kalibrasyon verileri için, 2 ve 3 faktörlü çözümlerin demir derişiminin tayininde uygun olduğu görölmektedir

Örnek verileri için faktör sayılarına karşı hata değerleri Şekil 4.48' de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile bulunan demir derişimi değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.33 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR) (Demir)

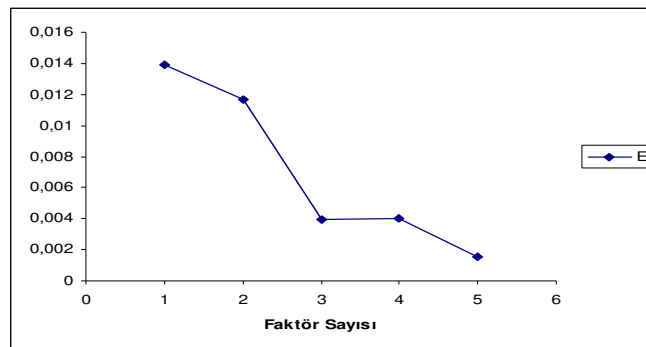
	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0.5129	-0.0769
	0.5294	-0.0814
	0.5269	-0.0809
	0.5084	-0.0764
	0.5202	-0.0752
	0.5231	-0.0841
	0.5265	-0.0865
	0.5065	-0.0755
	0.5111	-0.0791
	0.5206	-0.0926
$E$	0.0811	



Şekil 4.48 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PCR)(Demir)

Şekil 4.48' den, örnek verileri için, 2-4 faktörlü çözümlerin derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir. En düşük hata 2 faktörlü çözüm ile elde edilmiştir ve  $E=0,0811$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.33' de verilmiştir.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.49'de verilmiştir



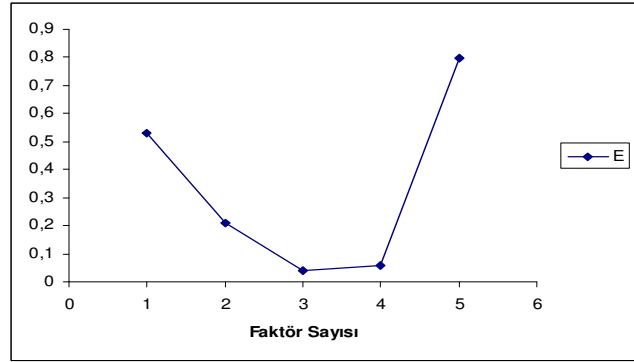
Şekil 4.49 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Merkezleşmiş PCR)(Demir)

Şekil 4.49'dan merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, 3 ve 4 faktörlü çözümlerin derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Merkezleşmiş örnek verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.50'de verilmiştir.

Çizelge 4.34 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Demir)

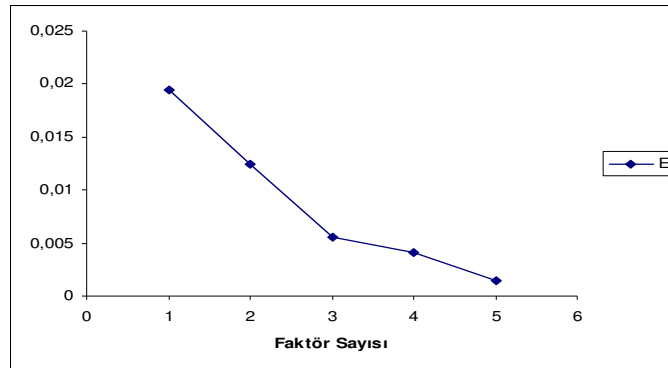
	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0.3999	0.0360
	0.4058	0.0422
	0.4024	0.0436
	0.3931	0.0389
	0.3948	0.0502
	0.4004	0.0386
	0.4016	0.0384
	0.3902	0.0408
	0.3970	0.0350
	0.3941	0.0339
<i>E</i>	0.04001	



Şekil 4.50 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PCR)(Demir)

Şekil 4.50'den merkezleşmiş örnek verileri için, 3 ve 4 faktörlü çözümlerin derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir. Minimum hata 3 faktörlü çözümde elde edilmiştir ve  $E=0,04001$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.34' de verilmiştir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.51'de verilmiştir.



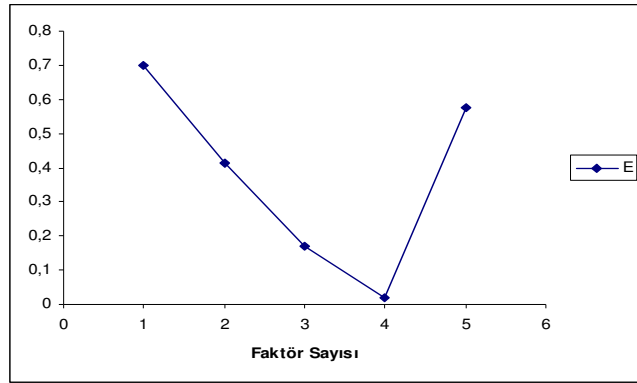
Şekil 4.51 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları(Standartlaşmış PCR)(Demir)

Şekil 4.51'den standartlaştırılmış kalibrasyon verileri için, 3 ve 4 faktörlü çözümlerin derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Standartlaşmış örnek verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.52'de verilmiştir.

Çizelge 4.35 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)(Demir)

	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0.4216	0.0144
	0.4276	0.0204
	0.4239	0.0221
	0.4134	0.0186
	0.4143	0.0307
	0.4203	0.0187
	0.4225	0.0176
	0.4105	0.0206
	0.4180	0.0140
	0.4136	0.0144
<i>E</i>	0.0197	



Şekil 4.52 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PCR)(Demir)

Şekil 4.52' den standartlaşmış örnek verileri için, 4 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir. Minimum hata 4 faktörlü çözüm ile elde edilmiştir ve  $E = 0,0197$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.35'de verilmiştir.

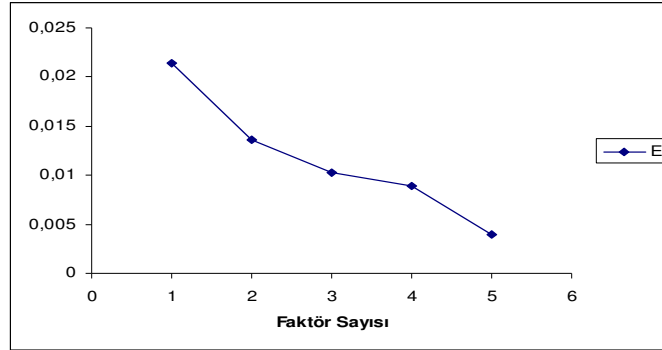
Ana bileşenler regresyonu ile ön işlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış örnek verileri kullanılarak Portland çimentosu örneklerindeki demir derişimi için bulunan hata,  $E$ , yüzde hata,  $\%E$ , ve faktör sayıları Çizelge 4.36'de verilmiştir.

Çizelge 4.36 Fe(III) Derişimleri İçin Hata, Yüzde Hata (PCR)

	Faktör Sayısı	$E$	$\%E$
Ön İşlemsiz	2	0,0811	18,517
Merkezleşmiş	3	0,04001	9,1417
Standartlaşmış	4	0,0197	4,5024

#### 4.5.2.4 Kısmi En Küçük Kareler ile Portland Çimentosu Örneklerindeki Demir Derişimlerinin Tayini

Kalibrasyon için bulunan Çizelge 5.4'deki derişim ve 503-600 nm aralığında absorbands değerleri kullanılarak yapılan kısmi en küçük kareler kalibrasyonu sonucunda bulunan faktör sayılarına karşı derişim hataları Şekil 4.53'de verilmiştir. Hataların tayininde kalibrasyon derişim değerleri esas alınmıştır.



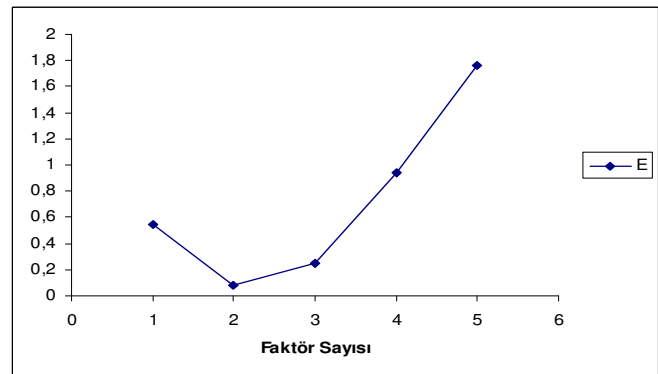
Şekil 4.53 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS)(Demir)

Şekil 4.53'den kalibrasyon verileri için 3 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görülmektedir.

Demir örnekleri verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.54'de verilmiştir. Hataların hesaplanmasında, atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile bulunan demir derişimi değerleri esas alınmıştır.

Çizelge 4.37 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS) (Demir)

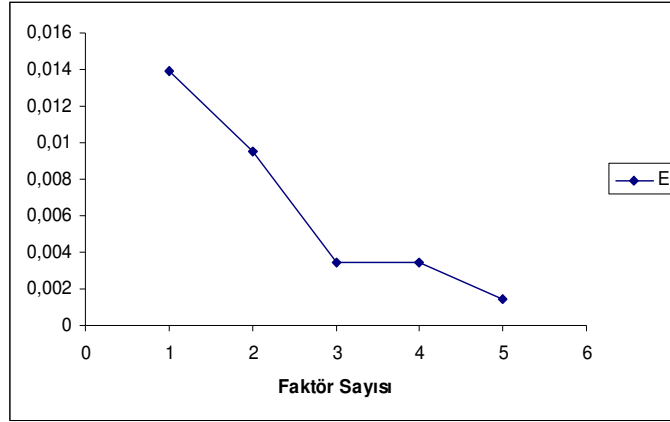
	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0.5117	-0.0758
	0.5279	-0.0799
	0.5254	-0.0794
	0.5071	-0.0751
	0.5185	-0.0735
	0.5216	-0.0826
	0.5249	-0.0849
	0.5051	-0.0741
	0.5098	-0.0778
	0.5189	-0.0909
<i>E</i>	0.0796	



Şekil 4.54 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Önişlemsiz PLS)(Demir)

Şekil 4.54'den örnek verileri için, 2 çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir 2 faktörlü çözüm için  $E= 0,0796$  bulunmuştur.Derişim değerleri Çizelge 4.37'de verilmiştir.

Merkezleşmiş kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.55'da verilmiştir.



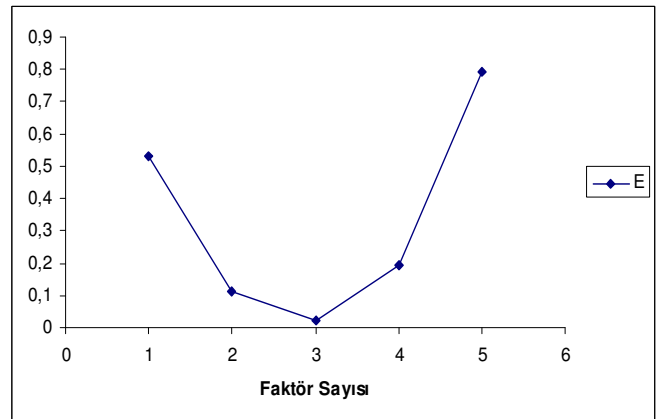
Şekil 4.55 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS)(Demir)

Şekil 4.55' den merkezleştirilmiş kalibrasyon verileri için, 3 ve 4 faktörlü çözümlerin derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Merkezleşmiş örnek verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.56'da verilmiştir.

Çizelge 4.38 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS)(Demir)

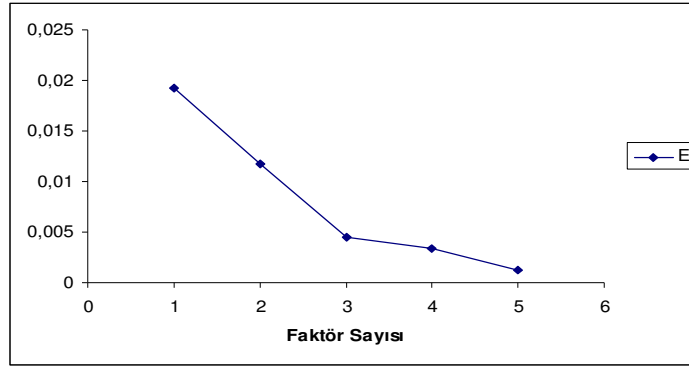
	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0.4624	-0.0264
	0.4697	-0.0217
	0.4661	-0.0201
	0.4552	-0.0232
	0.4579	-0.0129
	0.4635	-0.0245
	0.4653	-0.0253
	0.4523	-0.0213
	0.4593	-0.0273
	0.4572	-0.0292
$E$	0.0236	



Şekil 4.56 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Merkezleşmiş PLS)(Demir)

Şekil 4.56'dan, merkezleşmiş örnek verileri için, 3 faktörlü çözümün derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir. 3 faktörlü çözüm için  $E= 0,0236$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.38'de verilmiştir.

Standartlaşmış kalibrasyon verileri için, faktör sayılarına karşı derişim hata değerleri Şekil 4.57'de verilmiştir.



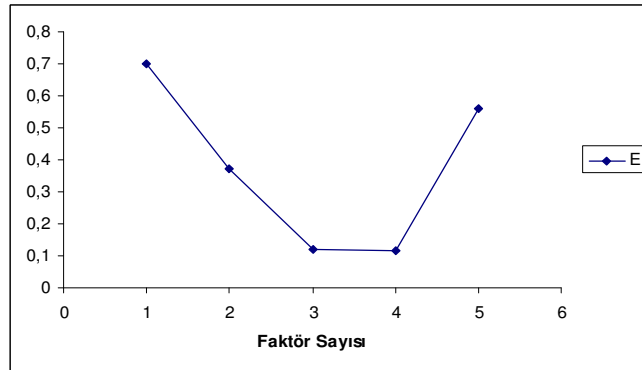
Şekil 4.57 Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS)(Demir)

Şekil 4.57'den, standartlaştırılmış kalibrasyon verileri için, 3 ve 4 faktörlü çözümlerin derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir.

Standartlaşmış örnek verileri için, faktör sayılarına karşı hata değerleri Şekil 4.58'de verilmiştir.

Çizelge 4.39 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS)(Demir)

	$\hat{c}(ppm)$	$(\hat{c} - \hat{c}_{AAS})$ (ppm)
	0.5573	-0.1213
	0.5660	-0.1179
	0.5620	-0.1160
	0.5486	-0.1166
	0.5520	-0.1070
	0.5582	-0.1192
	0.5607	-0.1207
	0.5456	-0.1146
	0.5534	-0.1214
	0.5511	-0.1231
$E$	0.1179	



Şekil 4.58 Örnek Verileri İçin Faktör Sayılarına Karşı Derişim Hataları (Standartlaşmış PLS)(Demir)

Şekil 4.58' den, standartlaşmış örnek verileri için, 3 ve 4 faktörlü çözümlerin derişimin tayininde uygun olduğu görölmektedir. Minimum hata 4 faktörlü çözümde elde edilmiştir.  $E=0,1179$  bulunmuştur. Derişim değerleri Çizelge 4.39' da verilmiştir.

Kısmi en küçük kareler ön işlemsiz, merkezleşmiş ve standartlaşmış örnek verileri kullanılarak Portland çimentosu örneklerindeki demir derişimi için bulunan hata,  $E$ , yüzde hata,  $\%E$ , değerleri ve faktör sayıları Çizelge 4.40' de verilmiştir.

Çizelge 4.40 Fe(III) Derişimleri İçin Hata, Yüzde Hata (PLS)

	Faktör Sayısı	$E$	$\%E$
Ön İşlemsiz	2	0,0796	18,1739
Merkezleşmiş	3	0,0236	5,3936
Standartlaşmış	4	0,0118	26,9248

Bu sonuçlara göre, en düşük hata merkezleşmiş veriler kullanılarak 3 faktörlü çözüm ile elde edilmiştir.

## 5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında alüminyum ve demir iyonlarının, Eriyokrom siyanin R ile oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik yöntemle simultane analizi yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda UC, MLR, PCR, PLS gibi dört farklı kalibrasyon yöntemi uygulanmıştır. Portland çimentosu örneklerindeki alüminyum(III) derişiminin bu kalibrasyon yöntemleri ile hata ( $E$ ) ve yüzde hata ( $E\%$ ) değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Alüminyum derişimlerinin kalibrasyon yöntemleri ile hata ve yüzde hata değerleri

	Tek Değişkenli Kalibrasyon	Çoklu Lineer regresyon	Ana Bileşenler Regresyonu	Kısmi En Küçük Kareler
$E$	0,0329	0,0899	0,0024	0,0026
$\%E$	9,0733	24,7813	0,6597	0,7281

Portland çimentosu örneklerindeki demir(III) derişiminin bu kalibrasyon yöntemleri ile hata ( $E$ ) ve yüzde hata ( $E\%$ ) değerleri Çizelge 5.2’ de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Demir derişimlerinin kalibrasyon yöntemleri ile hata ve yüzde hata değerleri

	Tek Değişkenli Kalibrasyon	Çoklu Lineer regresyon	Ana Bileşenler Regresyonu	Kısmi En Küçük Kareler
$E$	0,5018	0,5767	0,0197	0,0236
$\%E$	114,651	131,748	4,5024	5,3936

Bu sonuçlara göre ; demir(III) iyonu tayininde matriks etkisi nedeniyle Tek Değişkenli Kalibrasyon ve Çoklu Lineer Regresyon yöntemlerinde çok yüksek olan hata yüzdelerinin, Ana Bileşenler Regresyonu (PCR) ve Kısmi En Küçük Kareler (PLS) yöntemlerinde faktör analizi uygulanması sebebiyle %4,5 ve %5,4 gibi kabul edilebilir değerlere indiği görülmektedir.

Alüminyum(III) iyonu için ise; yine Tek Değişkenli Kalibrasyon ve Çoklu Lineer regresyon Yöntemlerinde hata yüzdeleri yüksek bulunmuş olmalarına karşılık, Ana Bileşenler Regresyonu ve Kısmi En Küçük Kareler Yöntemleriyle yapılan tayinlerde hata yüzdeleri %0,66 ve %0,73 gibi oldukça küçük değerlere indiği görülmüştür.

Demir ve alüminyum için hesaplanan hata yüzdeleri kıyaslandığında, demir tayinindeki hata değerlerinin alüminyuma göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi demirin ECR kompleksinin absorptivitesinin alüminyumunkine göre düşük olması nedeniyle girişim etkilerine karşı daha duyarlı olmasıdır.

Sonuç olarak, bu çalışmada Portland çimentosunda Al(III) ve Fe(III) ün Tek Değişkenli Kalibrasyon ve Çoklu Lineer Regresyon yöntemleriyle tayinlerinin mümkün olmadığını, ancak Ana Bileşenler Regresyonu ve Kısmi En Küçük Kareler yöntemleriyle tayin edilebilecekleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 Alüminyum için derişim-absorbans değerleri.

c( $\mu\text{g/mL}$ )	Dalga Boyu ( $\lambda$ )												
	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508
0,20	0,072264	0,080005	0,084804	0,091479	0,097447	0,104466	0,113080	0,119936	0,126256	0,135430	0,142970	0,150312	0,160798
0,22	0,026989	0,035669	0,043267	0,051788	0,059173	0,067151	0,077315	0,085210	0,094005	0,104537	0,113523	0,123863	0,136085
0,24	0,004285	0,001329	0,024067	0,033751	0,043233	0,052986	0,064010	0,074208	0,084155	0,096255	0,108006	0,120102	0,134010
0,26	0,040803	0,048963	0,058959	0,068810	0,077361	0,086802	0,097517	0,107409	0,117343	0,128621	0,140337	0,153386	0,166695
0,28	0,071935	0,080835	0,090232	0,100509	0,109210	0,117738	0,129845	0,138691	0,150129	0,162535	0,172309	0,185378	0,199597
0,30	0,062997	0,073272	0,084554	0,095016	0,105116	0,115746	0,127640	0,139349	0,150864	0,163744	0,177030	0,190448	0,204956
0,32	0,080463	0,091190	0,101930	0,113101	0,123893	0,133893	0,146058	0,156881	0,169219	0,181740	0,195432	0,209527	0,225068
0,34	0,086295	0,097388	0,108797	0,119596	0,130601	0,142457	0,155975	0,167427	0,179686	0,192830	0,207477	0,222862	0,240108
0,36	0,109621	0,120837	0,134006	0,145883	0,158483	0,169649	0,183044	0,196222	0,209941	0,224383	0,239388	0,255564	0,272493
0,38	0,101846	0,114120	0,128335	0,141619	0,154048	0,167579	0,183466	0,196484	0,212337	0,228444	0,244014	0,263344	0,281526

Çizelge 5.3 devamı

Dalga Boyu ( $\lambda$ )												
509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521
0,170998	0,182802	0,195956	0,208715	0,223251	0,238816	0,254537	0,271804	0,290457	0,310205	0,331614	0,353273	0,375148
0,148662	0,162811	0,176891	0,192709	0,210405	0,228510	0,247894	0,269152	0,291252	0,314196	0,339382	0,364299	0,391031
0,148252	0,163889	0,179933	0,197647	0,216924	0,237091	0,259268	0,281862	0,306633	0,331795	0,359340	0,386717	0,415698
0,180332	0,196228	0,211987	0,229764	0,250885	0,270678	0,293558	0,317447	0,342189	0,368667	0,396480	0,425021	0,455820
0,213712	0,230319	0,247655	0,265641	0,286332	0,307683	0,331647	0,357319	0,381418	0,410248	0,440047	0,468338	0,501319
0,221585	0,239724	0,257846	0,278642	0,300740	0,323447	0,349254	0,374800	0,403511	0,434047	0,465231	0,496952	0,530843
0,241117	0,260300	0,280324	0,301215	0,324877	0,349215	0,376147	0,404501	0,434091	0,466815	0,500085	0,533700	0,570937
0,257661	0,277825	0,298029	0,321127	0,345986	0,372335	0,401038	0,431039	0,462954	0,497607	0,533523	0,569253	0,608510
0,291748	0,312252	0,333780	0,358176	0,384843	0,411494	0,442609	0,473271	0,506059	0,543069	0,581219	0,618783	0,659546
0,303195	0,326042	0,350090	0,376741	0,405083	0,434419	0,469796	0,503730	0,539606	0,579875	0,620269	0,662009	0,708277

Çizelge 5.3 devamı

Dalga Boyu (λ)												
522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534
0,397975	0,421425	0,445575	0,468836	0,491648	0,512698	0,533016	0,552969	0,568240	0,582660	0,593966	0,603323	0,608151
0,418180	0,445984	0,473926	0,500549	0,527918	0,553021	0,578003	0,599394	0,618223	0,636237	0,649650	0,660571	0,667875
0,445298	0,476295	0,506586	0,536064	0,565869	0,594066	0,620226	0,645447	0,666407	0,686450	0,702036	0,714005	0,722187
0,485369	0,517341	0,548430	0,579771	0,609917	0,639108	0,666357	0,691415	0,713462	0,732572	0,747871	0,759512	0,767093
0,533500	0,565982	0,599318	0,632159	0,663197	0,694051	0,723834	0,749104	0,772270	0,793040	0,807934	0,819407	0,828282
0,564823	0,601025	0,637156	0,670466	0,705051	0,737772	0,769236	0,795313	0,822062	0,843590	0,860309	0,874218	0,883600
0,607595	0,646438	0,683249	0,720064	0,756019	0,789808	0,824976	0,854578	0,879523	0,900904	0,918610	0,931890	0,940177
0,647905	0,688720	0,728765	0,767821	0,805366	0,843307	0,877209	0,911095	0,937044	0,960418	0,979243	0,992239	1,001960
0,700447	0,742126	0,784158	0,824437	0,865749	0,904837	0,940217	0,975457	1,002940	1,028620	1,048950	1,064660	1,073610
0,751591	0,797339	0,845068	0,890539	0,932555	0,975725	1,015780	1,052720	1,085020	1,110810	1,135610	1,150890	1,160250

Çizelge 5.3devamı

Dalga Boyu (λ)												
535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547
0,609245	0,606245	0,599985	0,590192	0,576409	0,559467	0,538976	0,516176	0,491306	0,464462	0,436892	0,409400	0,381520
0,670325	0,668566	0,661743	0,651489	0,637162	0,618324	0,595773	0,570383	0,542445	0,512198	0,480957	0,449334	0,417825
0,725118	0,724786	0,718536	0,707762	0,693525	0,674348	0,650834	0,624628	0,595013	0,562866	0,529916	0,496614	0,462715
0,770838	0,767093	0,759325	0,747065	0,731273	0,709536	0,684074	0,654738	0,622950	0,588479	0,552199	0,516988	0,480215
0,830733	0,827699	0,818206	0,805275	0,787416	0,764314	0,736147	0,705433	0,670718	0,633431	0,595200	0,557621	0,518548
0,887903	0,883512	0,876705	0,863418	0,845082	0,822465	0,793147	0,760183	0,725135	0,686443	0,646364	0,606864	0,566199
0,941452	0,938424	0,927247	0,911644	0,888909	0,862008	0,828382	0,790927	0,751117	0,707680	0,663356	0,618146	0,572752
1,004160	0,999287	0,986384	0,968277	0,945769	0,915496	0,880028	0,839993	0,797086	0,749948	0,702162	0,654323	0,605523
1,077950	1,074340	1,062050	1,044230	1,021050	0,992508	0,956556	0,916659	0,873639	0,825914	0,777580	0,728486	0,678796
1,165280	1,159850	1,144670	1,129630	1,100770	1,069720	1,030820	0,984452	0,936851	0,885097	0,931480	0,779153	0,723677

Çizelge 5.3 devamı

Dalga Boyu (λ)												
548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560
0,355096	0,328811	0,303686	0,280798	0,259359	0,240308	0,222442	0,206593	0,192478	0,179388	0,167310	0,157195	0,148826
0,387310	0,357495	0,329683	0,302639	0,278027	0,255968	0,235465	0,217045	0,200458	0,185905	0,172513	0,161027	0,150770
0,429735	0,398190	0,367520	0,338243	0,311779	0,287335	0,264803	0,244597	0,226237	0,210371	0,195537	0,183046	0,171695
0,444977	0,411237	0,379035	0,348108	0,320255	0,294755	0,271264	0,250514	0,231633	0,215079	0,200303	0,187317	0,175623
0,480949	0,445177	0,411263	0,378451	0,348783	0,321772	0,296892	0,274620	0,254699	0,236997	0,221052	0,207493	0,194592
0,525816	0,487696	0,451240	0,416464	0,384356	0,355241	0,328369	0,304164	0,282294	0,263075	0,245502	0,230346	0,216479
0,529417	0,488281	0,448821	0,410758	0,376764	0,346182	0,317879	0,293029	0,270597	0,250873	0,233358	0,218412	0,204999
0,558533	0,514319	0,471870	0,432018	0,395582	0,362943	0,332936	0,306500	0,282824	0,262172	0,243696	0,228036	0,213877
0,630271	0,584508	0,540451	0,498024	0,459773	0,425727	0,392740	0,363971	0,338088	0,315179	0,294448	0,276519	0,260137
0,670425	0,620025	0,571512	0,525684	0,484076	0,446416	0,411173	0,380568	0,352130	0,327828	0,305683	0,286386	0,269152

Çizelge 5.3 devamı

Dalga Boyu (λ)												
561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573
0,140946	0,133664	0,127345	0,121997	0,116797	0,111997	0,108173	0,104712	0,101770	0,099067	0,097272	0,095714	0,091716
0,141856	0,134036	0,127092	0,120872	0,115765	0,110991	0,106984	0,103361	0,099956	0,097183	0,094259	0,091518	0,088307
0,161778	0,153269	0,145428	0,138793	0,133046	0,127706	0,123189	0,119264	0,115841	0,112454	0,109471	0,106289	0,103968
0,165997	0,157351	0,149644	0,142785	0,137220	0,132075	0,127659	0,123732	0,120325	0,117052	0,114199	0,111106	0,108361
0,184097	0,174749	0,166348	0,159024	0,152911	0,147108	0,142075	0,137768	0,133541	0,130120	0,126543	0,123286	0,119718
0,204603	0,194179	0,185019	0,176743	0,169802	0,163446	0,157742	0,152717	0,148484	0,144182	0,140467	0,136583	0,133236
0,193649	0,183649	0,174905	0,167169	0,160833	0,154948	0,149914	0,145558	0,141543	0,138051	0,134570	0,131268	0,127588
0,202278	0,191966	0,182808	0,174994	0,168598	0,162632	0,157448	0,153066	0,149028	0,145356	0,142049	0,138478	0,134917
0,246186	0,234131	0,223087	0,213258	0,205211	0,197658	0,190862	0,185004	0,179698	0,174967	0,170360	0,165876	0,161124
0,254606	0,241534	0,230443	0,220214	0,211732	0,204047	0,197134	0,191278	0,185829	0,180847	0,176387	0,171748	0,166971

Çizelge 5.3 devamı

Dalga Boyu (λ)												
574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586
0,089714	0,089087	0,085380	0,081048	0,079888	0,077176	0,072871	0,071312	0,068344	0,061129	0,057570	0,059177	0,054304
0,086020	0,083293	0,080326	0,077646	0,075114	0,072009	0,068979	0,066002	0,063870	0,060272	0,056975	0,054876	0,052131
0,100338	0,097791	0,094895	0,091853	0,088696	0,085626	0,082173	0,079815	0,075708	0,072417	0,069563	0,066776	0,063101
0,104959	0,102310	0,099182	0,096151	0,092980	0,089644	0,086184	0,083283	0,079639	0,076251	0,072868	0,069945	0,066383
0,116182	0,113202	0,109806	0,105933	0,102784	0,099373	0,095344	0,091388	0,088339	0,085182	0,080722	0,077124	0,073981
0,128941	0,125626	0,121966	0,118046	0,114247	0,110432	0,106273	0,102868	0,098268	0,094560	0,090672	0,086983	0,082838
0,124058	0,120772	0,117103	0,113274	0,109843	0,105817	0,101625	0,097683	0,094048	0,089952	0,085373	0,081905	0,077935
0,131247	0,127905	0,124178	0,120200	0,116424	0,112388	0,107958	0,103817	0,099818	0,095624	0,090849	0,087163	0,083082
0,156594	0,152464	0,147892	0,143222	0,138923	0,134216	0,129210	0,124401	0,120029	0,115284	0,110063	0,105807	0,101294
0,162444	0,158088	0,153325	0,148601	0,144005	0,139117	0,133927	0,128962	0,124194	0,119275	0,113744	0,109261	0,104454

Çizelge 5.3 devamı

Dalga Boyu (λ)													
587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600
0,050274	0,048537	0,045002	0,041761	0,039787	0,038443	0,039079	0,036003	0,034692	0,032500	0,031383	0,032003	0,031801	0,030957
0,049210	0,047085	0,044461	0,042259	0,040209	0,038291	0,037290	0,035514	0,034130	0,033047	0,031657	0,031012	0,030389	0,029836
0,060616	0,057324	0,054640	0,051975	0,049410	0,047801	0,045735	0,043360	0,042028	0,040078	0,038587	0,037600	0,036553	0,035344
0,063453	0,060352	0,057550	0,054747	0,052137	0,050259	0,048242	0,046024	0,044491	0,042685	0,041187	0,040031	0,039012	0,037855
0,070614	0,067274	0,064375	0,061317	0,058581	0,056065	0,053842	0,052021	0,049939	0,048323	0,046546	0,045126	0,043978	0,042977
0,079584	0,075659	0,072427	0,069190	0,066073	0,063953	0,061297	0,058739	0,056927	0,054595	0,052821	0,051319	0,050134	0,048636
0,074108	0,070707	0,067341	0,063953	0,061012	0,058322	0,056235	0,053881	0,051879	0,050011	0,048054	0,046832	0,045579	0,044577
0,079102	0,075393	0,071886	0,068275	0,065216	0,062429	0,060080	0,057704	0,055544	0,053574	0,051673	0,050209	0,049099	0,047987
0,096834	0,092690	0,088715	0,084956	0,081250	0,078272	0,075371	0,072598	0,070080	0,067729	0,065356	0,063654	0,061965	0,061190
0,099829	0,095428	0,091228	0,087050	0,083365	0,080026	0,077120	0,074169	0,071583	0,069066	0,066742	0,064962	0,063341	0,061789

Çizelge 5.4 Demir için derişim-absorbans değerleri.

c( $\mu\text{g/mL}$ )	Dalga Boyu ( $\lambda$ )													
	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516
<b>0,2</b>	0,002230	0,004875	0,008143	0,011558	0,014654	0,016980	0,019651	0,022491	0,025820	0,028034	0,031012	0,034419	0,037163	0,039900
<b>0,3</b>	0,006180	0,010578	0,015042	0,020590	0,024670	0,028507	0,033006	0,037797	0,042728	0,046919	0,051523	0,056135	0,060610	0,065029
<b>0,4</b>	0,028186	0,032873	0,038159	0,043741	0,049037	0,053977	0,059945	0,065467	0,070668	0,076396	0,081656	0,087417	0,092615	0,098815
<b>0,5</b>	0,059572	0,066264	0,072202	0,077262	0,083560	0,089858	0,095622	0,102385	0,108202	0,114793	0,120822	0,126765	0,133543	0,140574
<b>0,6</b>	0,085850	0,093090	0,100342	0,107151	0,113618	0,120663	0,127813	0,135084	0,142410	0,150126	0,157806	0,165820	0,173496	0,180763
<b>0,7</b>	0,055315	0,064893	0,073490	0,083354	0,092763	0,102366	0,110611	0,120637	0,130595	0,140423	0,150610	0,159845	0,169744	0,179543
<b>0,8</b>	0,121570	0,131314	0,141565	0,150970	0,160334	0,171366	0,181283	0,191814	0,203553	0,214530	0,225235	0,235860	0,246015	0,257183

Çizelge 5.4 devamı

Dalga Boyu ( $\lambda$ )													
517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530
0,042879	0,045549	0,048858	0,051297	0,054591	0,057745	0,060323	0,063411	0,066295	0,069496	0,072114	0,074863	0,077991	0,080838
0,070080	0,074479	0,078793	0,083714	0,088340	0,092839	0,097354	0,102531	0,107121	0,111575	0,116630	0,121308	0,125564	0,130315
0,104733	0,109934	0,115520	0,121267	0,127069	0,132536	0,138220	0,143816	0,149654	0,155282	0,160467	0,166658	0,171880	0,177406
0,146841	0,153202	0,159500	0,166005	0,172862	0,179358	0,185777	0,192446	0,198992	0,205561	0,211568	0,219011	0,224710	0,231023
0,188547	0,196102	0,203562	0,211654	0,219088	0,227003	0,234906	0,242311	0,250196	0,257601	0,265562	0,272940	0,281054	0,288691
0,189144	0,199203	0,209423	0,218458	0,228409	0,238449	0,249031	0,258812	0,269033	0,279134	0,289041	0,298703	0,308555	0,318429
0,267858	0,279528	0,290794	0,301296	0,312261	0,323226	0,334887	0,345628	0,356886	0,368314	0,378622	0,389834	0,401588	0,412068

Çizelge 5.4 devamı

Dalga Boyu (Å)													
531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544
0,083849	0,086702	0,089910	0,092670	0,095749	0,098566	0,101455	0,104790	0,107473	0,110182	0,113339	0,116037	0,118921	0,121709
0,134933	0,139242	0,144140	0,148588	0,153167	0,157771	0,162436	0,167068	0,171291	0,175621	0,179994	0,184224	0,188341	0,192335
0,183097	0,188272	0,193596	0,198666	0,204121	0,209263	0,213921	0,218655	0,224031	0,228611	0,233412	0,237997	0,242807	0,247112
0,237762	0,243773	0,250360	0,256222	0,262220	0,268480	0,274361	0,280234	0,285593	0,291193	0,296649	0,302582	0,307669	0,313071
0,295608	0,303875	0,311153	0,311820	0,326371	0,332528	0,340339	0,347336	0,354442	0,361370	0,368419	0,375686	0,382747	0,389291
0,328336	0,337893	0,347490	0,357513	0,366745	0,375710	0,385124	0,393965	0,403509	0,411966	0,420866	0,430003	0,438645	0,447213
0,423076	0,433661	0,445121	0,455535	0,465683	0,475510	0,485431	0,495698	0,505661	0,515969	0,525330	0,535167	0,544120	0,552961

Çizelge 5.4 devamı

Dalga Boyu (Å)													
545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558
0,124246	0,126770	0,129278	0,131868	0,133711	0,132877	0,138088	0,139875	0,141577	0,142735	0,144008	0,145133	0,145873	0,146554
0,196195	0,199934	0,203675	0,207295	0,210429	0,213624	0,216429	0,218947	0,221606	0,223651	0,225334	0,226807	0,227962	0,228703
0,251509	0,255539	0,260308	0,264410	0,268242	0,272697	0,276104	0,279576	0,283191	0,286266	0,289155	0,292034	0,294386	0,296188
0,318485	0,323318	0,328627	0,333681	0,338273	0,343305	0,347825	0,352087	0,356299	0,360158	0,363912	0,366823	0,369522	0,371993
0,395940	0,402414	0,409136	0,415876	0,421475	0,427554	0,433240	0,438866	0,443527	0,448262	0,452774	0,456681	0,459639	0,462194
0,455808	0,463911	0,472294	0,480463	0,487817	0,495503	0,503016	0,509947	0,516327	0,522871	0,528438	0,533572	0,538335	0,542123
0,562771	0,571815	0,580430	0,589648	0,597637	0,605394	0,613415	0,620790	0,627823	0,634728	0,640256	0,645985	0,650528	0,653721

Çizelge 5.4 devamı

Dalga Boyu (Å)													
559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572
0,147017	0,147209	0,147164	0,146926	0,146574	0,145863	0,145215	0,144332	0,143257	0,141912	0,140580	0,139089	0,137431	0,135793
0,229332	0,229781	0,229669	0,229143	0,228408	0,227267	0,226049	0,224363	0,222625	0,226615	0,218099	0,215847	0,213265	0,210466
0,297952	0,299403	0,300692	0,301117	0,301192	0,301325	0,300669	0,299890	0,298442	0,296952	0,295125	0,292888	0,290262	0,287349
0,373724	0,375800	0,376759	0,377400	0,377703	0,377195	0,376595	0,375382	0,373497	0,371650	0,368917	0,366168	0,362738	0,359052
0,464401	0,466122	0,467235	0,467531	0,467132	0,466554	0,465260	0,462694	0,460270	0,457174	0,453243	0,449392	0,444218	0,439099
0,545692	0,548470	0,550492	0,551336	0,551967	0,551933	0,550922	0,548938	0,546375	0,543417	0,539573	0,535093	0,529986	0,524465
0,656840	0,559812	0,661489	0,616676	0,660894	0,660090	0,657952	0,654411	0,650449	0,645931	0,640043	0,634678	0,627984	0,621716

Çizelge 5.4 devamı

Dalga Boyu (Å)													
573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586
0,133907	0,132123	0,130087	0,128026	0,126126	0,124022	0,121848	0,119642	0,117737	0,115313	0,113003	0,111037	0,109087	0,106626
0,207021	0,204236	0,201027	0,197476	0,193973	0,190840	0,187167	0,183451	0,179719	0,176812	0,173059	0,168859	0,165740	0,162550
0,283696	0,280788	0,277080	0,272882	0,268561	0,264860	0,260251	0,255652	0,250806	0,247122	0,242262	0,236746	0,232449	0,228092
0,354600	0,350513	0,345754	0,340230	0,335160	0,329954	0,324400	0,318713	0,312320	0,307436	0,301528	0,294541	0,288821	0,283423
0,432821	0,427443	0,420984	0,413961	0,407297	0,400548	0,392670	0,385334	0,377686	0,371150	0,362928	0,354639	0,347858	0,340426
0,517476	0,511291	0,503846	0,495983	0,488075	0,480237	0,471642	0,462684	0,453475	0,445961	0,436726	0,427038	0,418353	0,409767
0,612641	0,603774	0,596020	0,586210	0,574881	0,565794	0,555286	0,543113	0,532468	0,522036	0,509493	0,496877	0,489093	0,477067

Çizelge 5.4 devamı

Dalga Boyu (Å)													
587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600
0,104586	0,102591	0,100364	0,098330	0,096214	0,094270	0,092383	0,090187	0,088312	0,086350	0,084370	0,082595	0,080845	0,078898
0,158619	0,155527	0,152076	0,148694	0,145495	0,142168	0,139506	0,136639	0,133192	0,130604	0,127457	0,124646	0,122043	0,119515
0,222913	0,218534	0,213707	0,209074	0,204460	0,199672	0,195809	0,191402	0,186788	0,182854	0,178347	0,174250	0,170261	0,166528
0,277005	0,271509	0,265473	0,259580	0,254003	0,248050	0,242853	0,237771	0,231791	0,226865	0,221407	0,216460	0,211207	0,206673
0,332405	0,325631	0,317854	0,310508	0,303780	0,296491	0,290424	0,283455	0,276731	0,270481	0,263814	0,257736	0,251618	0,245868
0,400395	0,392246	0,383260	0,374618	0,366121	0,357556	0,350045	0,342019	0,333836	0,326415	0,318546	0,311400	0,303886	0,296907
0,464896	0,454876	0,443571	0,432818	0,422799	0,412762	0,404685	0,394115	0,384503	0,375137	0,365655	0,357523	0,349421	0,341155

Çizelge 5.5 “Portland Çimento”su örnekleri için absorbands değerleri.

Örnek	Dalga Boyu (Å)												
	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508
1	0,187699	0,201136	0,214372	0,228902	0,242420	0,257162	0,271869	0,286872	0,301742	0,318752	0,334042	0,350522	0,370611
2	0,180914	0,195245	0,209056	0,223656	0,236435	0,252852	0,267842	0,283265	0,299138	0,316893	0,332963	0,348770	0,369206
3	0,179000	0,191820	0,205401	0,220681	0,233024	0,249927	0,265133	0,280577	0,297179	0,314442	0,329978	0,346868	0,366394
4	0,181493	0,194574	0,207264	0,221494	0,235336	0,251622	0,265198	0,280671	0,295977	0,312230	0,327461	0,343718	0,363458
5	0,169580	0,184378	0,197865	0,212670	0,225754	0,241884	0,256660	0,272544	0,288315	0,305702	0,321735	0,337704	0,358761
6	0,175570	0,188578	0,202614	0,217155	0,230689	0,246685	0,261702	0,277549	0,293336	0,311083	0,326663	0,342853	0,362772
7	0,176861	0,190345	0,204023	0,218531	0,232103	0,248588	0,263575	0,278958	0,294600	0,312382	0,328584	0,344551	0,364963
8	0,178588	0,192903	0,205837	0,220899	0,233596	0,248861	0,262587	0,278545	0,293027	0,310261	0,325980	0,341750	0,361454
9	0,184196	0,197273	0,211102	0,224849	0,238263	0,254212	0,268586	0,283217	0,298856	0,315125	0,331078	0,347403	0,366121
10	0,168315	0,181783	0,194735	0,209027	0,223498	0,239756	0,254852	0,270607	0,286754	0,303813	0,318860	0,335825	0,356534

Çizelge 5.5devamı

Dalga Boyu (λ)												
509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521
0,389267	0,410181	0,432813	0,454848	0,480148	0,506189	0,533312	0,563527	0,594322	0,625701	0,661300	0,696392	0,732903
0,389211	0,410271	0,434837	0,458173	0,483257	0,509512	0,537945	0,567511	0,600720	0,632967	0,669096	0,704378	0,742672
0,386423	0,407740	0,431828	0,454848	0,481086	0,507458	0,534846	0,564804	0,596860	0,629837	0,666770	0,701436	0,739552
0,382539	0,404036	0,427636	0,448492	0,474370	0,500401	0,527096	0,556604	0,588058	0,620173	0,655201	0,688513	0,726350
0,378285	0,399137	0,423845	0,446538	0,472384	0,499137	0,526577	0,557154	0,589091	0,621684	0,659019	0,693410	0,730740
0,383228	0,404366	0,427971	0,450674	0,477010	0,503166	0,531430	0,561385	0,594529	0,626314	0,662570	0,698671	0,736871
0,385279	0,406347	0,431587	0,453746	0,479479	0,505632	0,533421	0,563860	0,596490	0,629022	0,666366	0,701298	0,739728
0,381304	0,401411	0,425772	0,447840	0,472024	0,497834	0,524795	0,553387	0,586874	0,616172	0,653230	0,688598	0,722397
0,386287	0,406657	0,429455	0,452646	0,476766	0,503730	0,530081	0,559800	0,591352	0,623073	0,658672	0,693501	0,728701
0,376406	0,397299	0,422102	0,445241	0,470834	0,497777	0,524726	0,555148	0,587878	0,619648	0,657156	0,691937	0,729170

Çizelge 5.5 devamı

Dalga Boyu (λ)												
522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534
0,769150	0,808239	0,846795	0,886306	0,924157	0,962038	0,999436	1,032190	1,063710	1,097570	1,121790	1,146000	1,166010
0,781207	0,818867	0,859401	0,899423	0,941374	0,979312	1,016580	1,051660	1,086040	1,120000	1,143250	1,168310	1,189840
0,778144	0,817301	0,856601	0,897281	0,935938	0,976539	1,012430	1,047940	1,081270	1,116360	1,141130	1,165270	1,187420
0,763659	0,801788	0,839071	0,878868	0,917579	0,954890	0,994326	1,027330	1,059800	1,089990	1,113640	1,139440	1,160060
0,770053	0,810171	0,848004	0,887977	0,927830	0,967334	1,006240	1,039650	1,072170	1,107400	1,130000	1,157080	1,176750
0,773093	0,814759	0,852795	0,893027	0,934168	0,972948	1,007590	1,042220	1,075790	1,108840	1,135630	1,158900	1,180030
0,777122	0,817285	0,854733	0,896000	0,936788	0,975648	1,013700	1,047720	1,080860	1,116040	1,139320	1,166920	1,186030
0,761394	0,801162	0,837275	0,876010	0,917361	0,954917	0,991246	1,024670	1,054750	1,089000	1,114890	1,138670	1,158290
0,765554	0,805393	0,842598	0,881746	0,921279	0,959815	0,994698	1,030190	1,061240	1,095120	1,118750	1,143230	1,163230
0,767603	0,806613	0,847462	0,886724	0,925777	0,967076	1,002460	1,037860	1,070470	1,103160	1,129350	1,155180	1,176680

Çizelge 5.5 devamı

Dalga Boyu (λ)												
535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547
1,177170	1,189660	1,195780	1,193880	1,190340	1,180160	1,164330	1,143590	1,121140	1,095540	1,064620	1,029250	0,996118
1,201790	1,213040	1,216850	1,218140	1,213970	1,203430	1,189150	1,168750	1,142390	1,115870	1,087040	1,052360	1,017530
1,197670	1,210360	1,213830	1,214620	1,211860	1,201600	1,185810	1,165640	1,139920	1,113330	1,083020	1,048390	1,013480
1,172990	1,185210	1,188310	1,186170	1,185090	1,172820	1,156540	1,137400	1,112360	1,087070	1,057030	1,022480	0,988522
1,187500	1,200670	1,203560	1,203610	1,201030	1,187440	1,172670	1,153620	1,126330	1,101450	1,073080	1,035410	1,002130
1,194760	1,202650	1,208900	1,206410	1,205290	1,194310	1,176880	1,157240	1,133730	1,106500	1,076520	1,041380	1,004950
1,196560	1,209740	1,213880	1,212910	1,213560	1,199260	1,183280	1,164800	1,138560	1,113370	1,082470	1,046480	1,011910
1,170310	1,181010	1,187130	1,182270	1,182170	1,171220	1,153370	1,135770	1,109920	1,083380	1,055260	1,019470	0,985436
1,174840	1,185800	1,191060	1,190550	1,186520	1,175140	1,159280	1,140770	1,115440	1,090220	1,061020	1,025420	0,991066
1,187590	1,198790	1,202940	1,201210	1,196900	1,187950	1,172050	1,151790	1,126360	1,099500	1,069950	1,033440	0,999857

Çizelge 5.5 devamı

Dalga Boyu (λ)												
548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560
0,960321	0,923886	0,887665	0,849697	0,813669	0,778973	0,743214	0,709652	0,676993	0,646185	0,615823	0,588037	0,560483
0,982379	0,943913	0,905973	0,869175	0,832379	0,796221	0,760545	0,726344	0,693526	0,661635	0,630772	0,602044	0,574553
0,978333	0,940679	0,903064	0,865198	0,828063	0,793096	0,757848	0,723185	0,690073	0,658181	0,627877	0,598657	0,571515
0,952581	0,916317	0,880167	0,842505	0,806201	0,771615	0,736433	0,703198	0,671179	0,640053	0,610179	0,581467	0,554819
0,966334	0,929244	0,890841	0,852390	0,815658	0,781090	0,745782	0,712390	0,679938	0,648441	0,618090	0,589551	0,562868
0,970412	0,933074	0,894681	0,857004	0,820068	0,785415	0,749657	0,716064	0,683233	0,652144	0,621371	0,592735	0,566266
0,975661	0,939247	0,901608	0,863167	0,826773	0,791250	0,755954	0,721992	0,688834	0,657076	0,626511	0,597474	0,570579
0,950663	0,914008	0,877429	0,839508	0,803433	0,768864	0,734554	0,700949	0,669241	0,637554	0,607464	0,579772	0,552573
0,956787	0,925124	0,882321	0,846016	0,809443	0,774754	0,740043	0,706407	0,674031	0,642996	0,613240	0,584995	0,557970
0,965059	0,927724	0,889653	0,852056	0,815140	0,780435	0,745051	0,711971	0,679367	0,647553	0,617612	0,589079	0,562394

Çizelge 5.5 devamı

Dalga Boyu (λ)												
561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573
0,535399	0,511380	0,488530	0,467722	0,447835	0,428751	0,411086	0,395075	0,379482	0,365721	0,352897	0,342038	0,329637
0,548585	0,524316	0,500571	0,479260	0,458618	0,438650	0,420413	0,404082	0,388441	0,374387	0,362740	0,352865	0,338923
0,545562	0,521470	0,498114	0,476943	0,456097	0,436180	0,418047	0,401943	0,386355	0,372502	0,360775	0,350844	0,337206
0,529817	0,506105	0,483125	0,462393	0,442227	0,423246	0,405850	0,389519	0,374236	0,360546	0,348408	0,338441	0,325378
0,537467	0,513774	0,490132	0,469464	0,448971	0,429187	0,411670	0,395639	0,380707	0,367331	0,355651	0,346623	0,332540
0,540465	0,516467	0,493352	0,472484	0,452082	0,432247	0,414590	0,398671	0,383521	0,369836	0,358559	0,349320	0,335157
0,544919	0,520862	0,497242	0,476256	0,455310	0,435436	0,417543	0,401367	0,385771	0,372142	0,360208	0,350984	0,336864
0,527495	0,504315	0,480945	0,460566	0,447725	0,421532	0,403997	0,388124	0,372797	0,359186	0,347715	0,337268	0,324188
0,532810	0,508858	0,485776	0,465102	0,445273	0,426130	0,408670	0,392586	0,376951	0,363232	0,357159	0,340762	0,327977
0,537194	0,513319	0,489907	0,469121	0,448647	0,429223	0,411585	0,395542	0,380514	0,367126	0,355608	0,346508	0,332420

Çizelge 5.5 devamı

Dalga Boyu (λ)												
574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586
0,317723	0,308923	0,298294	0,286562	0,279114	0,271135	0,261044	0,251651	0,244472	0,237369	0,228139	0,222501	0,214912
0,327215	0,320154	0,308201	0,294397	0,288312	0,280637	0,268998	0,260380	0,253091	0,241705	0,231694	0,229589	0,219776
0,325278	0,318275	0,306375	0,292647	0,286575	0,278887	0,267207	0,258660	0,251384	0,239797	0,229826	0,227956	0,217936
0,313908	0,306556	0,295800	0,283010	0,276239	0,26752	0,257862	0,249601	0,242111	0,232468	0,223011	0,219823	0,211116
0,320902	0,314562	0,302302	0,288754	0,283022	0,275102	0,263150	0,254971	0,248040	0,236012	0,225750	0,224370	0,214206
0,323779	0,317176	0,305200	0,291478	0,285788	0,278053	0,266116	0,257923	0,251090	0,239002	0,228766	0,227458	0,217242
0,325181	0,318398	0,306262	0,292497	0,286630	0,278758	0,266884	0,258439	0,251305	0,239460	0,229523	0,227746	0,217663
0,312833	0,305748	0,294856	0,281859	0,275393	0,267868	0,256898	0,248740	0,241358	0,231283	0,221968	0,218911	0,210073
0,316128	0,308648	0,298054	0,285389	0,278498	0,270822	0,259939	0,251379	0,243970	0,235195	0,225686	0,222064	0,213527
0,320812	0,314393	0,302251	0,288660	0,282897	0,275089	0,263148	0,254878	0,247911	0,235943	0,225407	0,224321	0,213963

Çizelge 5.5 devamı

Dalga Boyu (Å)													
587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600
0,207026	0,200937	0,194799	0,188066	0,182248	0,176632	0,171652	0,166362	0,160731	0,156152	0,151399	0,146955	0,142575	0,138829
0,210273	0,204472	0,197275	0,189114	0,182290	0,177480	0,174366	0,167736	0,162100	0,156483	0,151762	0,148492	0,144535	0,140600
0,208374	0,202646	0,195328	0,187129	0,181134	0,175725	0,172710	0,166025	0,160348	0,154724	0,149883	0,146810	0,142837	0,138894
0,202658	0,196726	0,190053	0,182703	0,176899	0,171447	0,167868	0,161770	0,156364	0,150929	0,146261	0,142712	0,138877	0,135041
0,204385	0,198737	0,191287	0,182951	0,176817	0,171717	0,169063	0,162311	0,156599	0,151136	0,146184	0,143180	0,139339	0,135615
0,207530	0,201861	0,194436	0,186198	0,180060	0,174769	0,172227	0,165369	0,159886	0,154311	0,149364	0,146315	0,142502	0,138739
0,207979	0,202240	0,194879	0,186550	0,180556	0,175222	0,172340	0,165466	0,159796	0,154375	0,149443	0,146409	0,142367	0,138552
0,201429	0,195493	0,188647	0,181372	0,175481	0,170069	0,166662	0,160479	0,155133	0,149565	0,144896	0,141715	0,137764	0,133962
0,205253	0,199241	0,192603	0,185467	0,179718	0,174164	0,170295	0,164433	0,158964	0,153724	0,148984	0,145289	0,141251	0,137374
0,204165	0,198639	0,191112	0,182824	0,176724	0,171426	0,168950	0,162184	0,156547	0,150998	0,146054	0,143126	0,139249	0,135522

**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.

Brereton, R.G., (2000), "Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry", *Analyst*, 125, 2125 – 2154.

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 aluminium and iron in plants using xylenol orange and partial least-squares regression", *Analytica Chimica Acta* 423, 31–40.

Coscione, A.R., Andrade, J.C., Poppi, R.J., (2002), "PLS regression using real sample calibration for aluminum and iron determination in plant extracts", *Analyst*, 127, 135–139.

El Maali, N.A., Temerk, Y.M., El-Aziz, M.S., (1997), "Application of stripping voltammetry at a static mercury drop electrode for the determination of aluminium and iron in Portland cement", *Analytica Chimica Acta* 353, 113-318.

Ershova, N.I., Ivanov, V.M., (2000), "Application of chromaticity characteristics for direct determination of trace aluminum with Eriochrome cyanine R by diffuse reflection spectroscopy", *Analytica Chimica Acta*, 408, 145–151.

Farinas, J.C., Ortega, P., (1992), "Chemical analysis of portland cement by inductively-coupled plasma atomic emission-spectrometry", *Analisis*, 20, 221-228.

Franco, J.D., Korn, M.D.A., Costa, A.C.S., Santos, A.D., Teixeira, L.S.G., (2001), "Comparative study of analytical methods for iron and titanium determination in Portland cement", *Química Nova*, 24, 195- 199.

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, H.W., Chen, L. ve Yang, Q.Z., (2005), "Direct, Sensitive Determination of Trace Amounts of Dissolved Ferric Iron in Natural Water by Light Absorption Ratio Variation Spectrometry", *Journal of AOAC International*, 88, 1231-1235.

Hill, U.T., (1956), "Direct Photometric Determination of Aluminum in Iron Ores", *Analytical Chemistry*, 28, 1419-1424.

Honorato, R.S., Carneiro, J.M.T., Zagatto, E.A.G., (2001), "Spectrophotometric flow-batch determination of aluminum in plant tissues exploiting a feedback mechanism", *Analytica Chimica Acta*, 441, 309–315.

Ikenberry, L.C., ve Thomas, A., (1951), "Rapid Photometric Determination of Aluminum in Zinc and Steel", *Analytical Chemistry*, 23, 1806-1809.

Idriss, K.A., Sedaira, H., Abdel- Aziz, M.S., Ahmad, H.M., (1999), "Rapid test methods for minor components analysis of hydraulic cement. Spectrophotometric determination of manganese oxide content of Portland cement and cement raw meal", *Talanta*, 50, 913–919.

Idriss, K. A., Hashem, E.Y., Abdel-Aziz, M.S., Ahmed, H.M., (2001), " Direct spectrophotometric determination of aluminum oxide in portland cement and cement clinker", *Cement Concrete And Aggregates*, 23, 57-65.

Marczenko, Z. ve Kałowska, H., (1981), "Spectrophotometric determination of iron(III) with chrome azurol s or eriochrome cyanine R and some cationic surfactants" *Analytica Chimica Acta*, 123, 279-287.

Martens, H. ve Naes, T., (1989), *Multivariate Calibration*, Wiley, Chichester.

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.

Pourreza1, N. ve Behpour, M., (1999), "Column Preconcentration of Aluminum Using Eriochrome Cyanine R and Methyltriocetylammmonium Chloride Adsorbent Supported on Naphthalene with Subsequent Spectrophotometric Determination", *Microchemical Journal*, 63, 250–256.

Rodrigues, J.L., de Magalhaes, S.C., Luccas, P.O., (2005), "Flow injection spectrophotometric determination of Al in hemodialysis solutions", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 36, 1119–1123.

Royset, O., (1985), "Comparison of four chromogenic reagents for the flow-injection determination of aluminum in water", *Analytica Chimica Acta*, 178, 223-230.

Roryset, O., (1987), "Flow Injection Spectrophotometric Determination of Aluminum in Natural Water Using Eriochrome Cyanine R and Cationic Surfactants", *Analytical Chemistry*, 59, 899-903.

Safavi, A., Mirzaee, M., Abdollahi, H., (2003), "Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron, Titanium, and Aluminum by Partial Least-Squares Calibration Method in Micellar Medium", *Taylor & Francis*, 36, 3.

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.

Tarek, M., Zaki, M., Mahmoud, W. H., El-Sayed, A. Y., (1988), "Extraction-spectrophotometric determination of iron(II) by ternary complex formation with pyrocatechol violet and cetyltrimethylammmonium bromide", *Talanta*, 35, 253-257.

Türk Standartları Enstitüsü, (2002), "Çimentonun Kimyasal Analizi", TS EN 196-2.

Türk Standartları Enstitüsü, (2004), "Beyaz Portland", TS 21.

Valencia, M.C., Boudra, S., Bosque-Sendra, J.M., (1996), "Simultaneous Determination of Aluminium and Beryllium at the Subnanogram per Mililitre Level by Solid-Phase Derivative Spectrophotometry", *Analytica Chimica Acta*, 327, 73-82.

Zanjanchi, M.A., Noei, H., Moghimi, M., (2006), "Rapid determination of aluminum by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy with application of suitable adsorbents", *Talanta*, 70, 933-939.

Zhang, Z., Xie, Y., Shi, Y., (1999), "Spectrophotometric determination of iron using eriochrome cyanine R as extractant with phase-separation", *Article in Chinese*, 19(2), 241-243.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	01.10.1982	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1996-1999	Fatih Kız Lisesi
Lisans	2000-2004	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2004-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programı
Çalıştığı Kurum(lar)	2007-Devam Ediyor	Santa Farma İlaç San. A.Ş- İstanbul