

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ISPARTA İLİNİN İÇME SUYUNDA BULUNAN BAZI AĞIR METALLERİN
KEMOMETRİK YÖNTEMLER İLE BELİRLENMESİ**

İlknur GENÇER

**Danışman
Prof. Dr. A. Hakan AKTAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2024**



© 2024 [İlknur GENÇER]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kurşun.....	2
1.1.1. Kurşun Bileşikleri	2
1.2. Bakır.....	3
1.2.1. Bakır Bileşikleri	4
1.3. Kadmiyum.....	6
1.3.1. Kadmiyum Bileşikleri	7
1.4. Amonyum Piroldin Ditiyokarbamat (APDC).....	8
2. KULLANILAN YÖNTEM.....	9
2.1. Spektrofotometri.....	9
2.1.1. UV ve Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi	9
2.2. Kemometrik Yöntemler	11
2.2.1. Çok Değişkenli Kalibrasyon Algoritmaları	12
2.2.1.1. Temel Bileşen Regresyon Analizi (PCR).....	12
2.2.1.2. Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (PLS).....	13
2.2.2. Kalibrasyon (Derişim) Setinin Tasarımı	13
2.2.3. Çapraz Validasyon İşlemi (Cross-Validation Procedure)	13
2.2.4. Varyans Analizi (ANOVA)	14
3. KAYNAK ÖZETLERİ.....	15
4. MATERYAL VE METOT	19
4.1. Materyal.....	19
4.2. Kullanılan Cihazlar	19
4.2.1. UV-GB Spektrofotometre Cihazı.....	19
4.2.2. pH Metre.....	20
4.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
4.4. Optimum Şartların Belirlenmesi.....	21
4.4.1. Uygun Ligand Miktarının Belirlenmesi	21
4.4.2. Uygun pH'ın Belirlenmesi	22
4.4.3. Kompleks Oluşum Süresinin Belirlenmesi.....	22
4.4.4. Metal Derişimi – Absorbans İlişkisi	22
5. YÖNTEM	23
5.1. Spektrofotometre ile Çalışma.....	23
6. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	24
6.1. Komplekslerin Oluşumu İçin Optimum Koşullar.....	24
6.1.1. Ligand Miktarı.....	24
6.1.2. Optimum pH.....	26
6.1.3. Bekletme Süresi.....	27
6.1.4. Metal Derişimi – Absorbans Derişimi	28
6.2. Kalibrasyon Setinin Hazırlanması	30

6.3. En Uygun Spektral Şartlar	32
6.3.1. Temel Bileşen Regresyonu Yöntemi (PCR)	32
6.3.1.1. PCR Kalibrasyon Yönteminin Validasyonu	34
6.3.1.2. PCR Yöntemi İçin ANOVA Testi	34
6.3.1.3. PCR Yönteminde İstatiksel Analiz	35
6.3.1.3.1. Kalibrasyonun Standart Hatası.....	35
6.3.2. Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (PLS)	37
6.3.2.1. Kalibrasyon Yönteminin Validasyonu.....	37
6.3.2.2. PLS Yöntemi İçin ANOVA Testi	38
6.3.2.3. PLS Yönteminde İstatiksel Analiz	38
6.3.2.3.1. Kalibrasyonun Standart Hatası.....	38
6.4. PLS ve PCR Validasyon Yönteminin Alınan Su Numunesine Uygulanması	40
7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ.....	45

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ISPARTA İLİNİN İÇME SUYUNDA BULUNAN BAZI AĞIR METALLERİN KEMOMETRİK YÖNTEMLER İLE BELİRLENMESİ

İlknur GENÇER

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. A. Hakan AKTAŞ

Bu tez çalışmasında şehir şebeke suyu örnekleri ile çalışılmıştır. Doğal kaynakların sebep olduğu muhtemel ağır metallerden Kurşun, Bakır ve Kadmiyumun APDC ligandı ile kompleksleri oluşturularak eş zamanlı tespitine olanak sağlayan spektrofotometri yöntemi uygulanmıştır. Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) ve Temel Bileşen Regresyonu (PCR) yöntemleri herhangi bir ön ayırma işlemi yapılmasına gerek duyulmadan başarıyla uygulanmıştır. Uygulanan kemometrik yöntemler UV Görünür Bölge Spektroskopisi yönteminde elde edilen verilere uygulanmıştır. Bu çalışmada hatayı en aza indirmek amacıyla ilk önce pH, ligand miktarı, bekletme süresi ve metal konsantrasyonu-absorbans ilişkisi parametrelerinin optimum koşullarının sağlanması gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar sağlandıktan sonra öncelikle kalibrasyon konsantrasyon seti otuz iki adet çözelti olacak şekilde hazırlanmış ve araştırılan metaller arasındaki korelasyonlar belirlenmiştir. Korelasyonlar belirlendikten sonra kalibrasyon setinin uygun sonuçlarla doğrulanması amacıyla çalışılan on beş metali içeren validasyon seti, Pb^{2+} ve Cu^{2+} için 0,10-0,50 $\mu g/mL$ konsantrasyon aralığında ve 0,10-0,90 $\mu g/mL$ konsantrasyon aralığında uygun solvent ile kullanılmıştır. Cd^{2+} için $\mu g/mL$ seyreltik hidroklorik asit (0.1 M HCl) çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan validasyon setinin 200 – 450 nm aralığındaki absorpsiyon spektrumu kaydedilmiş ve elde edilen verilere çalışılan kemometrik yöntemlerden olan PCR ve PLS yöntemleri ayrı ayrı uygulanmış ve sonuçları birbiri ile yorumlanmıştır. Her yöntemin tahmin edilen hatalarının kareleri toplamı (PRESS) ve standart kalibrasyon hatası (SEC) değerleri bulunmuş olup, sonuçları değerlendirilerek uygulanan yöntemlerin doğruluğunu ve kesinliğini test etmek amacıyla ANOVA testi uygulanmıştır. ANOVA testinden elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Geliştirilen yöntemle birbirine çok yakın yerlerde absorbans veren ağır metallerin belirlenmesinde doğru ve hassas sonuçlar verdiği saptanmıştır. Son işlem olarak ise Isparta ilinin şebeke suyu ve Süleyman Demirel Üniversitesi Kampüsü'nden alınan şebeke suyuna geliştirilen yöntemler uygulanarak analiz edilmiş ve geliştirilen yöntemin şehir şebeke sularındaki ağır metallerin tayinlerinde, herhangi bir ön ayırma işlemi gerektirmeksizin rutin analiz için son derece uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Uygulanan yöntemler basit, hızlı, tekrarlanabilir ve ucuzdur. Araştırılan su numunesinde metallerin (Pb,Cu,Cd) miktarı WHO, Türk

Standartları Enstitüsü ve Sağlık Bakanlığı 'nın belirlemiş olduğu değlererin altında bulunması şehir şebeke suyunun güvenilirliğini kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Kemometri, Ağır Metal, Spektrofotometri.

2024, 45 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN DRINKING WATER OF ISPARTA PROVINCE USING CHEMOMETRIC METHODS

İlknur GENÇER

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. A. Hakan AKTAŞ

In this thesis study, city tap water samples were studied. Spectrophotometry method was applied, which allows simultaneous detection of Lead, Copper and Cadmium, which are possible heavy metals caused by natural sources, by forming complexes with APDC ligand. Partial least squares method (PLS) and Principal Component Regression (PCR) methods have been successfully applied without the need for any preliminary separation. The applied chemometric methods were applied to the data obtained from the UV-Visible Spectroscopy method. In this research, in order to minimize the error, first the optimum conditions of pH, ligand amount, holding time and metal concentration-absorbance relationship parameters were ensured. After optimum conditions were achieved, the calibration concentration set was prepared as thirty-two solutions and the correlations between the investigated metals were determined. After the correlations were determined, the validation set containing the fifteen metals studied was used with the appropriate solvent in the concentration range of 0.10-0.50 µg/mL for Pb²⁺ and Cu²⁺ and in the concentration range of 0.10-0.90 µg/mL for the purpose of verifying the calibration set with appropriate results. . For Cd²⁺, µg/mL was prepared in dilute hydrochloric acid (0.1 M HCl) solution. The absorption spectrum of the prepared validation set in the range of 200 – 450 nm was recorded and PCR and PLS methods, which are among the chemometric methods studied, were applied to the obtained data separately and the results were interpreted with each other. The estimated sum of squares of errors (PRESS) and standard calibration error (SEC) values of each method were found, and the ANOVA test was applied to test the accuracy and precision of the applied methods by evaluating the results. The results obtained from the ANOVA test are discussed. It has been determined that the developed method gives accurate and sensitive results in determining heavy metals that give absorbance in very close proximity to each other. As a final process, the developed methods were analyzed by applying the developed methods to the mains water of Isparta province and the mains water taken from Süleyman Demirel University Campus, and it was concluded that the developed method is highly applicable for routine analysis in the determination of heavy metals in city tap water, without requiring any preliminary separation process. The methods applied are simple, fast, reproducible and inexpensive.

The fact that the amount of metals (Pb, Cu, Cd) in the investigated water sample was below the values determined by WHO, Turkish Standards Institute and the Ministry of Health proved the reliability of city mains water.

Keywords: Chemometry, Heavy Metal, Spectrophotometry.

2024, 45 pages



TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. A. Hakan AKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

FYL-2022-8682 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

İlknur GENÇER
ISPARTA, 2024



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. İnsan Gözünün Görebildiği Işık Spektrumu	10
Şekil 2.2. Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri.....	10
Şekil 2.3. Spektrofotometrenin Çalışma Prensibi	11
Şekil 2.4. Kemometrinin İlişkili Olduğu Diğer Alanlar	12
Şekil 6.1. Pb ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumunda ligand miktarının etkisi.....	25
Şekil 6.2. Cu ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumunda ligand miktarının etkisi.....	25
Şekil 6.3. Cd ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumunda ligand miktarının etkisi.....	25
Şekil 6.4. Cu ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumunda pH'ın etkisi	26
Şekil 6.5. Pb ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumunda pH'ın etkisi	26
Şekil 6.6. Cd ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumunda pH'ın etkisi	27
Şekil 6.7. Pb ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	27
Şekil 6.8. Cu ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	28
Şekil 6.9. Cd ²⁺ -APDC kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	28
Şekil 6.10. Pb ²⁺ -APDC kompleksinin soğurma spektrumları	29
Şekil 6.11. Cu ²⁺ -APDC kompleksinin soğurma spektrumları.....	29
Şekil 6.12. Cd ²⁺ -APDC kompleksinin soğurma spektrumları	30
Şekil 6.13. Simetrik Kalibrasyon Setinin Üçgen Düzlemdeki Görüntüsü	31
Şekil 6.14. Pb+2-APDC, Cu+2-APDC, Cd+2-APDC ile üç bileşiğe karşılık gelen karışımın absorpsiyon spektrumları (0,1 M HCl içerisinde).....	32
Şekil 6.15. PCR Kalibrasyonunda Pb İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiği Ve İstatistiksel Sonuçlar	36
Şekil 6.16. PCR Kalibrasyonunda Cu İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiği Ve İstatistiksel Sonuçlar	36
Şekil 6.17. PCR Kalibrasyonun Cd İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiği Ve İstatistiksel Sonuçlar	36
Şekil 6.18. PLS Kalibrasyonun Pb İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiği Ve İstatistiksel Sonuçlar	39
Şekil 6.19. PLS Kalibrasyonun Cu İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiği Ve İstatistiksel Sonuçlar	39
Şekil 6.20. PLS Kalibrasyonun Cd İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiği Ve İstatistiksel Sonuçlar	39
Şekil 6.21. Şehir Merkezinden Alınan Doğal Su Numunesinin Absorpsiyon Spektrumu (0.1 M HCl içerisinde).	40
Şekil 6.22. Süleyman Demirel Üniversite Kampüsünden Alınan Doğal Su Numunesinin Absorpsiyon Spektrumu (0,1 M HCl içerisinde).	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. ANOVA Testi Çizelgesi.....	14
Çizelge 6.1. Maksimum Absorbans, Molar Absorbsiyon Katsayısı, Korelasyon Denklemi, Korelasyon Katsayısı.....	29
Çizelge 6.2. Pb ⁺² -APDC, Cu ⁺² -APDC, Cd ⁺² -APDC Analizi İçin Kalibrasyon Çizelgesi	31
Çizelge 6.3. PCR Kalibrasyonunun Özdeğer, Oran, Kümülatif Değerleri.....	33
Çizelge 6.4. PCR Kalibrasyonunun PCA Değerleri.....	33
Çizelge 6.5. PCR Yönteminin Validasyon Tablosu.....	34
Çizelge 6.6. PCR Yönteminin ANOVA Testi Tablosu.....	35
Çizelge 6.7. PCR Yönteminin İstatiksel Analiz Tablosu.....	35
Çizelge 6.8. PLS Yönteminin Validasyon Tablosu.....	37
Çizelge 6.9. PLS PCR Yönteminin ANOVA Testi Tablosu	38
Çizelge 6.10. PLS Yönteminin İstatiksel Analiz Tablosu.....	38
Çizelge 6.11. İçme Suyu Numunesinde Geri Kazanım Değerleri	41
Çizelge 6.12. Dünya Sağlık Örgütü, TS 266 Ve Sağlık Bakanlığı Değerleri.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ANOVA	Varyans Analizi (Analysis Of Variance)
APDC	Amonyum Pirolidin Ditiyokarbamat
GK	% Geri Kazanım
HCL	Hidroklorik Asit
PCA	Ana Bileşenler Analizi (Principal Component Analysis)
PCR	Temel Bileşen Regresyon Yöntemi (Principal Component Regression)
PLS	Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (Partial Least Squares)
PRESS	Tahmin Edilen Artık Hata Kareler Toplamı (Prediction error sum of squares)
SEC	Standart Error of Calibration
SEP	Standart Error of Prediction
UV	Ultra Viyole Görünür Bölge Spektroskopisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
TS266	Türk standartları 266

1. GİRİŞ

İçme Suyu Kalitesi ve Bazı Ağır Metaller

Günümüzde şebeke suyunun kalite kontrolü büyük önem taşımaktadır. Yüzey suyu veya yeraltı suyu alımları genellikle içme suyu üretimi için kullanılır. İyi ve güvenli içme suyu sadece sıhhi gereksinimleri karşılamamalı, aynı zamanda lezzetli, temiz, tortu ve kötü kokudan arındırılmış olmalıdır. Şebeke suyu su dağıtımı, depolanması ve su arıtma işlemleri sırasında kaynaklananlar olmak üzere 3 büyük kirleticisi vardır (Michalski, 2007). Bu kirleticiler insanlarda kanser gibi sağlık sorunlarına yol açabilen metaller ve metaloidlerin şebeke suyuna karışmasına neden olabilir. Çinko, demir, selenyum, krom, kobalt, vanadyum ve bakır gibi belirli metaller ile metaloidler, insanların sağlıklı gelişimi için elzem olan eser elementlerdir; bununla birlikte, bu elementlerin aşırı birikimi vücutta istenmeyen etkilere yol açabilir. Bunun yanı sıra kurşun ve kadmiyum gibi bazı metaller de metabolik faaliyetlerde olumsuz bir rol oynar, vücut dokularına toksik etki edebilir.

İnorganik kirleticiler kimyasal kararlılık, zayıf bozunma (ayırışma), geniş kaynak yelpazesi, yüksek toksisite, biyolojik birikim ve iyileştirme güçlükleri gibi kendine özgü özelliklere sahip oldukları için en tehlikeli su kirleticileri arasındadır.

İçme sularında bulunan ağır metallerin insan sağlığına, çevreye zarar vermemesi için filtreleme işlemleri yapılmalıdır. Seçilen örneklerde ağır metal analizlerinin yapılması için kimyasal işlemlere gerek duyulmadan kemometrik yöntemler kullanılarak analizler gerçekleştirilebilir. Araştırdığımız su numunesi için çok bileşenli madde (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} metallerini bulunduran karışım çözeltileri) ile çalışılmış hesaplamaları ise istatistiksel olarak yorumlanmıştır. Alınan numenlerin değerlendirilmesi sırasında kemometrik kalibrasyon yöntemlerinden olan PCR ve PLS yöntemleri uygulanmıştır.

1.1. Kurşun

Kurşun elementi; periyodik tablonun 4A grubuna ait, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 g/mol olan ve Pb sembolü ile gösterilen bir metaldir. Kurşun, dünyanın dış tabakasında az miktarda bulunur, doğal oluşan mavimsi gri renge sahiptir. Kurşun doğada bulunabilir. Bunların çoğu fosil yakıtların yakılması, madencilik ve imalat dahil olmak üzere insan faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Kurşun birçok farklı malzemede bulunur. Kurşun bazı boyalarda, pillerde, lehim ve boru gibi metal ürünlerde ve X ışınlarını koruyan cihazlarda bulunur.

Kurşun basit şekilde işlenebilir ve kimyasal aşınmaya karşı direnç gösterir. Bu özellikleri kurşun metaline üstünlük kazandırır (Demir vd.,2014).

Su, sıhhi tesisat malzemelerini, boruları ve armatürleri aşındırma potansiyeline sahip olabilir; bu durum, suyun yüksek asitliği veya düşük mineral içeriği nedeniyle ortaya çıkabilir. Ayrıca, korozyon meydana geldiğinde suyun içeriğine kurşun karışabilir.

İnsan vücudunda bulunması durumunda kötü sonuçlar doğurmayan ortalama kurşun miktarı 125-200 mg civarındadır. Daha fazlası vücutta biyolojik olarak birikebileceğinden kaynaklı kurşun zehirlenmelerine sebep olur ve birçok rahatsızlığa neden olabilir(Demir vd.,2014).

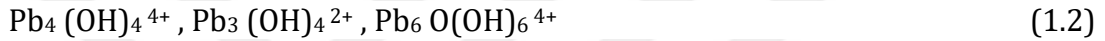
1.1.1. Kurşun Bileşikleri

Kurşun(II) hidroksit ($Pb(OH)_2$)⁺² oksidasyon durumunda bir kurşun hidroksittir. 1964 yılında, kurşun hidroksitin bulunduğu yerlerde kurşun bazik karbonat ($PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$) veya kurşun(II) oksit (PbO) gibi basit bir bileşiğin bulunamayacağına inanılıyordu. Bu geçmişte önemli bir kafa karışıklığı konusu olmuştur. Bununla birlikte, sonraki araştırmalar kurşun(II) hidroksitin gerçekten de bir dizi kurşun hidroksitten biri olarak var olduğunu göstermiştir.

Bir kurşun(II) tuzu çözeltisine bir hidroksit eklendiğinde, hidratlı bir kurşun oksit $PbO \cdot xH_2O$ ($x < 1$ ile) elde edilir. Kurşun (II) asetat çözeltisinin hidrolizi ,



formülüne sahip kristalli bir ürün verir. Bu malzeme, her yüzü bir oksit veya bir hidroksit ile kaplanmış bir oktahedron Pb merkezlerinden oluşan bir küme bileşiğidir. Çözeltide kurşun (II) hidroksit biraz zayıf bir bazdır ve zayıf asidik koşullar altında kurşun (II) iyonu , Pb^{2+} oluşturur. Bu katyon hidrolize olur ve giderek artan alkali koşullar altında, $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2(sulu)$, $Pb(OH)_3^-$ ve birkaç polinükleer tür de dahil olmak üzere



gibi türleri oluşturur.

1.2. Bakır

Bakır elementi, periyodik tablonun 1B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Cu sembolü ile gösterilir ve atom numarası 29, atom ağırlığı ise 63,55 g/mol'dür. Özgül ağırlığı ise 8.9 g/cm³ dür. Kırmızımsı ve son derece sünek bir metaldir. Bileşiklerin tümü diyamanyetiktir; iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Saf bakır, çoğu kullanım için genellikle çok yumuşaktır.

Bakır; eritme veya liç ile üretilir. Genellikle sülfat çözeltilerinden elektrodpozisyon yapılır. Bitkiler, toprak, hayvanlar ve suda doğal olarak oluşur ve kuprit, malakit, azurit, kalkopirit ve bornit gibi birçok mineralde bulunur.

Bakır kolayca şekillendirilebilir. Bu yüzden üretilen bakırın büyük bir kısmı elektrik endüstrileri tarafından elektrik kablolarının ve ev tesisat malzemelerinin yapımında kullanılır. Geri kalanın çoğu ise diğer metallerle birleştirilerek kullanılır. Hava, nem ve deniz suyundan kaynaklanan korozyona

karşı dirençli olduğundan, bakır madeni paralarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır bileşikleri ayrıca tarım ilaçları olarak ve göllerde ve rezervuarlardaki algleri kontrol etmek için kullanılır. İnsanlar dahil tüm canlı organizmalar hayatta kalmak için bakıra ihtiyaç duyar; bu nedenle, iyi bir sağlık için diyetimizde eser miktarda bakır gereklidir. Bununla birlikte, bazı bakır türleri veya fazla miktarları da sağlık sorunlarına neden olabilir.

Sıhhi tesisat sisteminden geçen su aşındırıcı ise bakır içme suyuna karışabilir. Korozyon su, sıhhi tesisat parçalarındaki bakırı çözebilir. Borularınızda iğne deliği sızıntıları, oyuklar veya sıhhi tesisat armatürlerinde mavi yeşil lekeler, aşındırıcı su olduğuna dair işaretler olabilir. İçinde bol miktarda çözünmüş bakır bulunan su, içme suyunun tadını veya kokusunu kötüleştirebilir, mavi bir renk verebilir.

Her bir litre su ($\mu\text{g/L}$) başına 1.300 mikrogramdan fazla bakır içeren su içmek herkes için sağlık riski oluşturabilir. Bebekler ve Wilson hastalığına sahip bireylerin, sağlıklarını korumak amacıyla daha düşük düzeyde bakır içeren suya duydukları ihtiyaç öne çıkarılmaktadır.

1.2.1. Bakır Bileşikleri

Kimyasal formülü CuSO_4 olan Bakır(II)sülfat, küprük sülfat, bakır sülfat olarak da bilinen bir bileşiktir. Susuz formu soluk yeşil ya da grimsi beyaz bir tozdur. Fakat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) formu, parlak mavi renktedir. Pentahidratın çok az miktarı bile çevreye çok zararlıdır. İnsan vücudunu ciddi manada tahriş eder ve ağız yolu ile alındığında sağlık sorunlarına neden olur.

Bakır(II)sülfat, oktahedral moleküler geometriye ve paramanyetik özelliğe sahip olan bir bileşiktir ve ekzotermik özellik gösterir. Bu tepkimenin sonucunda suda çözünerek $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksini oluşturur. Mavi vitriyol, göztaşı ve göktaşı olarak da adlandırılmaktadır. Endüstriyel üretimi ise bakır oksitinin sulandırılmış sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu



meydana gelir. Ya da bakır metalinin sıcak ve derişik sülfürik asit ile karşılaşması ile meydana gelir.



Derişik sülfürik asit'in yükseltgen etkisi bulunmaktadır ve etkiden kaçınmak ve verimliliği arttırmak için, reaksiyon koşullarında değışiklik yapılarak sulandırılmış sıcak sülfürik asit ile bol miktarda havanın reaksiyonu sonucunda ticari üretim gerçekleştirilir.



Bakırın susuz formu kalkosiyanit olarak bilinir ve doğada nadiren bulunur. Hidratlı bakır sülfat doğada kalkantit (pentahidrat) ve ondan daha az olarak da bonattit (trihidrat) ve boothit (heptahidrat) olarak bulunmaktadır.

Bakır(II) sülfat pentahidrat 150 °C'de bozunur. 63 °C'de iki su molekülünü, 109 °C'de diğeri iki su molekülünü ve 200 °C' de ise son su molekülünü kaybeder. Bakır(II) sülfat 650 °C'de, bakır(II) oksit (CuO) ve kükürt trioksit (SO₃)'e halinde bozunur.



Hidrasyon suyundan kaynaklı bakır sülfat'ın rengi mavidir. Kristaller alevde ısıtıldığında su kaybettiğinden dolayı grimsi beyaz renge dönüşürler. Bakır sülfat, hidroklorik asit (HCl) ile reaksiyona girer. HCl ile reaksiyonu sonucunda, bakır(II) çözeltisinin mavi rengi tetraklorokuprat(II)'in oluşmasından dolayı yeşile döner:



1.3. Kadmiyum

Kadmiyum elementi, periyodik cetvelin 2B grubunda bulunan, atom numarası 48, atom ağırlığı 112,41 g/mol olan, Cd sembolü ile gösterilir ve parlak olan gümüşü bir metaldir. Kadmiyumun suda çözünürlüğü yüksektir. Nemli havada oksit ile kaplanır, ısıtıldığında kızarır ve mineral asitlerde kolayca çözünür.

Kadmiyum yerkabuğunda ve toprakta doğal olarak bulunan bir elementtir. Pillerde, boyalarda, pigmentlerde, kaplamalarda ve bazı ucuz mücevher türlerinde kullanılır. Genellikle, çelik elektrolizle kaplanarak korozyon etkilerinden korunması amaçlanmaktadır. Günümüzde ise, bu yöntem özellikle uçaklar ve petrol platformları gibi önemli bileşenlerin korunmasında kullanılmaktadır. Kadmiyum sülfür ve selenit, plastiklerin pigmentasyonunda yaygın olarak tercih edilmektedir. Aynı zamanda, kadmiyum bileşikleri elektrik pillerinde, elektronik bileşenlerde ve nükleer reaktörlerde kullanım bulmaktadır.

Kirlenmemiş doğal sulardaki kadmiyum konsantrasyonları genellikle 1 µg/L'nin altındadır. Galvanizli borulardaki çinko veya kadmiyum içeren lehimlerdeki safsızlık olarak kadmiyumun fittinglerde, su ısıtıcılarında, su soğutucularında ve musluklarda bulunması sonucunda içme suyunun kirlenmesi meydana gelebilir.

Suda çözünürlüğü yüksek olduğundan bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sisteme alınırlar. Kadmiyum buharının veya tozunun solunması zehirlenmeye neden olur. Toksik, kanserojen ve teratojenik olduğundan embriyo veya fetüsün gelişimini olumsuz yönde etkiler. Ortalama olarak günde 0,05 miligram kadar az alınmaktadır. Kadmiyum vücudumuzu kolayca terk etmez ve böbreklerde birikme eğilimindedir. İnsan vücudunda 40 mg kadar kadmiyum bulunabilir ve daha fazlası sağlık açısından tehdit oluşturmaya başlar. Kadmiyuma düşük düzeyde maruz kalmak kemik yoğunluğunu azaltır ve kemik bileşimini bozar.

1.3.1. Kadmiyum Bileşikleri

Kadmiyum sülfat kokusuz beyaz bir katıdır. Su ile karıştırıldığında yavaş yavaş batar ve karışır. En yaygın formu monohidrat $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur, ancak diğer iki form $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ve susuz tuz olarak bilinen kadmiyum sülfat (CdSO_4)'tır. Tüm tuz formları renksizdir ve suda yüksek oranda çözünür. Kadmiyum sülfat, elektronik devrelerde kadmiyumun elektrokaplanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda kadmiyum sülfat gibi kadmiyum bazlı pigmentlerin öncüsüdür. Aynı zamanda bir Weston standart hücresindeki elektrolit ve floresan ekranlarda bir pigment için de kullanılır (Demir, D., Göktürk, T., Akçay, O., 2014)

X-ışını kristalografisi, $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun tipik bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterir. Her bir Cd^{2+} merkezi, dört sülfat ligandı tarafından sağlanan dört oksijen merkezi ve köprü oluşturan su ligandlarından iki oksijen merkezi ile çevrili olan oktahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. Kadmiyum sülfat oktohidrat, kadmiyum metali veya onun oksit veya hidroksitinin seyreltik sülfürik asit ile reaksiyonu ile hazırlanabilir:



Susuz malzeme, sodyum persülfat kullanılarak hazırlanır :



Saf kadmiyum sülfat çok nadir mineraller olarak drobesit ($\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), voudourisit (monohidrat) ve lazaridisit (8/3-hidrat) olarak bulunur.

1.4. Amonyum Pirolidin Ditiyokarbamat (APDC)

Araştırılan bu tez çalışmasında, içme suyunda bulunabilecek bazı ağır metallerin tayini için amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) şelatı ile çalışıldı.

APDC'nin amacı araştırılan metallerin katı fazını oluşturmak ve metal iyonları ile şelat oluşturmaktır. Bu nedenle, çöktürücü ürün olan APDC'nin, Pb, Cu ve Cd metallerinin geri kazanımları incelendi.

APDC'yi ilk araştıran kişi Malissa ve Schöffmann'dır. APDC'nin saf halde bulunan amonyum tuzunun erime derecesi 149-152°C dir. APDC, çeşitli pH değerlerinde birçok metalin birlikte çöktürülmesi amacıyla kullanılmıştır. Pek çok metal ile suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Alkali ve toprak alkali elementler ile çalışmaz. Çalışmadığı elementler ile EDTA, tartarat, sitrat veya siyanür gibi reaktiflerin ilavesiyle seçicilik sağlanabilir (Flaschka, 1972).

2. KULLANILAN YÖNTEM

2.1. Spektrofotometri

Spektroskopi, maddenin yüklü ve yüksüz tanecikler ile etkileşmesi sonucu meydana gelen olayların incelenmesi olarak bilinmektedir. Spektrofotometri ise ışık enerjisinin absorpsiyonuna dayalı bir yöntemdir. . Belirli bir enerji düzeyinde bulunan atom, molekül veya iyonun bir üst enerji düzeyine geçişini incelemektedir (Aydın, 2017). Bu incelemeyi sağlayan cihaza ise spektrofotometre denir. Kalitatif ve kantitatif analizde, denge sabitinin tayininde, molekül ağırlığının belirlenmesinde fotometrik titrasyonda kullanılır.

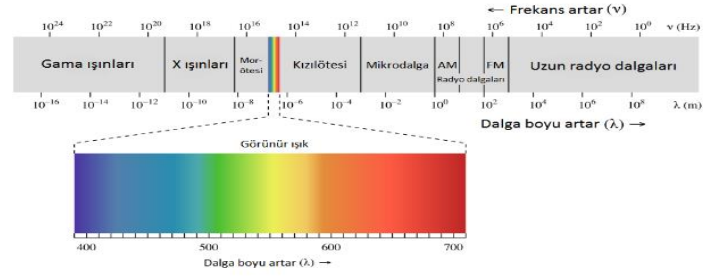
Etkileşimi incelenen maddeye göre Atomik Spektroskopi ve Moleküler Spektroskopi adını alan spektroskopik yöntemler vardır. Ultraviyole (mor ötesi) Absorbsiyon Spektroskopisi (UV) ve Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi (GB) moleküler spektroskopinin incelediği spektroskopik yöntemlerdir.

2.1.1. UV ve Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi

Dalga boyu 110 nm – 1000 nm arasında çalışan bir ışının örnekten geçtikten sonraki şiddetinin ölçülmesine yarayan cihazdır. Bir çözeltiden geçen ışık miktarı, çözelti derişimi, ışığın çözeltiden geçerken aldığı yol ile logaritmik olarak ters, absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılı olduğunu anlatan yasa Lambert-Beer Yasası'dır. Lambert-Beer eşitliğine (eşitlik1.1) göre moleküllerin monokromatik ışınları absorbe etmesine dayanır.

$$A = E . l . C \quad (2.1)$$

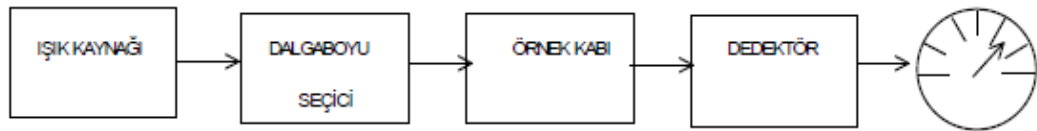
Şekil 1.1.' de görüldüğü üzere görünür ışık, 400- 720 nm aralığında bulunan elektromanyetik spektrumun çok küçük olduğu ve insan gözü tarafından algılanabilen bir bölgesidir. İnsan gözünün görebildiği renkler görünür bölgedeki elektromanyetik ışıkların yansımasıdır.



Şekil 2.1. İnsan Gözünün Görebildiği Işık Spektrumu

Görünür alandaki ışıklar kullanılarak örnek numunede bulunan atomların dış elektronları özelliklerine göre bu ışıkların belirli dalga boylarını kendi içine absorblaması sonucuna göre ya görünür alan spektroskopisi ya da elektron spektroskopisi adını alır.

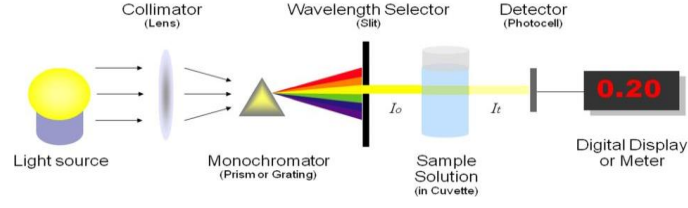
Maddenin ışığı absorbe etmesini incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi denir. Şekil 1.2.'de düzeneği gösterilen spektrofotometrede de görüldüğü gibi ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve detektörden oluşur. Dedektörde optik sinyal elektrik sinyaline çevrilir ve bir galvanometre ile ölçülür. Çalışma prensibi ise numune çözeltisine ışık gönderilir ve çözelti bu ışığın bir kısmını absorbe eder bunun sonucunda çözeltiye giren ışık şiddeti ve çözeltiden çıkan ışık şiddeti oluşur, arasındaki fark ise çözeltinin absorbe edebildiği ışık şiddetidir.



Şekil 2.2. Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri

Şekil 1.3.'de anlatıldığı üzere kör çözeltiye karşı okuması yapılacak numune spektrofotometre cihazına yerleştirilip cihaz açıldıktan sonra numune içerisine sarı çizgi gönderilir ve bunun sonucunda bileşen dalga boylarına ayrılır. Ayrılan ışık her dalga boyunun yoğunluğuna bağlı olarak dizinin bir pikseli tarafından ölçülür ve bir bilgisayar yardımıyla spektrum değerleri okunur ve sonuç olarak ışığın her dalga boyunun yoğunluğunu gösteren bir spektrum değeridir.

Spektrofotometre



Şekil 2.3. Spektrofotometrenin Çalışma Prensibi

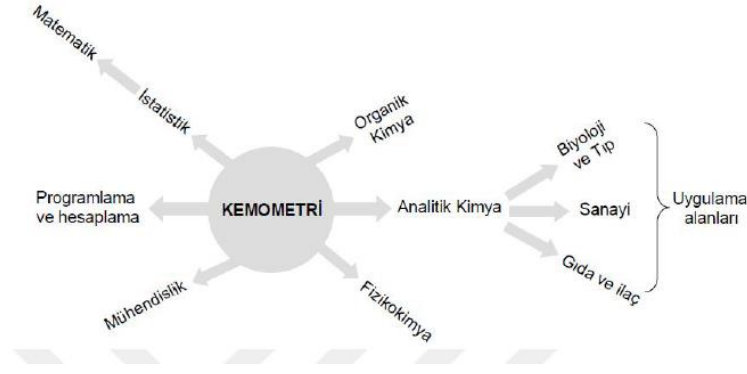
2.2. Kemometrik Yöntemler

Çeşitli yöntemler sayesinde elde edilen kimyasal verilerden daha fazla bilgiye ulaşabilmek için matematiksel tekniklerin uygulanması kemometri olarak tanımlanmaktadır. Yapılan çalışmaların sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve tasarlanıp yorumlanabilmesi açısından yol gösterici olmaktadır.

Kemometrik yaklaşımın özellikleri en iyi klasik yaklaşımla karşılaştırılarak anlaşılabilir. Klasik yaklaşım, baskın faktörleri anlamayı amaçlarken, kemometrik yaklaşım ise etkileri anlama zorunluluğu dışında tahmin, sınıflandırma gibi amacı vardır. Kemometri yaklaşımda tüm değişkenler aynı zamanda dikkate alınır. Kemometrik yaklaşımın olumlu yönü, değişkenler arasındaki korelasyonlardan yararlanılabilmesidir.

Rastgele seçilen veriler, istatistiklerin sırasıyla tanımlayıcı ve çıkarım yöntemleriyle karakterize edilir ve test edilir. Kalitenin kontrolü ve güvencesi amacıyla bağlantılı olarak önemleri artmaktadır. Sinyal işleme, yumuşatma, filtreleme, türetme ve entegrasyon için algoritmalar aracılığıyla gerçekleştirilir. Fourier veya Hadamard yöntemleri de dönüşümleri gibi bu alana aittir.

Verimli deney, deneysel tasarım yöntemlerine ve nicel değerlendirmesine dayanır. Aşağıda bulunan Şekil 2.4. 'de kemometrinin ilişkili olduğu diğer dallar bulunmaktadır(Dinç 2007).



Şekil 2.4. Kemometrinin İlişkili Olduğu Diğer Alanlar

Kemometrik çalışmalarda, analitik kimyacıların ve diğer ilgili disiplinlerin ihtiyaçları ölçüsünde uygulamalı matematik ve istatistik bilgisine sahip olmaları gerekir.. Burada programlama ve hesaplama çok önemlidir.

Kemometrik uygulamalar karmaşık hesaplamalar ile ilgilenmektedir. Bu hesaplamaları klasik yöntemler ile hesaplamak mümkün olmadığından dolayı bilgisayar programlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Kemometrik hesaplamalarda çoğunlukla excel, matlab, minitab gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır (Dinç 2007).

2.2.1. Çok Değişkenli Kalibrasyon Algoritmaları

Kemometrik yöntemler çok sayıda kompleks veriyi basit bir şekilde işlemeye yardımcı olmaktadır. Örnek olarak tıp alanında kan, idrar gibi numunelerin birçok analizinin sonucunu belirlemede sıklıkla kullanılmaktadır. Bazı spektroskopik yöntemlerde, sadece tek bir örneğin bileşenlerine ait analitik verilere ulaşılabilir. Fakat çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinde durum farklıdır. Birçok değişkenin ölçülmesi gerekli olduğu durumlarda, çok değişkenli veri üretilebilmektedir (Miller and Miller, 2000).

2.2.1.1. Temel Bileşen Regresyon Analizi (PCR)

PCR yöntemi, çeşitli yöntemler ile elde edilen absorpsiyon verilerinin dekompozisyonu ile birbirine dik doğrular elde edilmesi esasına dayanır. Bu yöntemle elde edilen doğrular kalibrasyonun koordinat sistemini oluşturur. (Aydın, 2017).

PCR yöntemi çok değişkenli verileri en aza indirmek için kullanılan bir yöntemdir. Çok değişkenli verilere PCR yönteminin uygulanmasının amacı iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan birincisi, PCA n sayıda orijinal doğrunun transformasyonunu kapsamaktadır. Bu transformasyon işleminde yeni doğrular, verilerin maksimum varyans yönelimleri boyunca uzanır.

2.2.1.2. Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (PLS)

PLS yöntemi kemometrik yöntemler arasında en yaygın olanıdır. PLS yönteminde kalibrasyonun kurulması için kullanılan PLS algoritmalarına göre iki çeşidi vardır. Bunlar ortogonalize edilmiş PLS algoritması ve ortogonalize edilmemiş PLS algoritmasıdır. Bu iki PLS algoritması arasındaki temel fark X den faktörlerin çıkarılmasıdır. PLS kalibrasyonu iki tiptir. Bunlar PLS1 ve PLS2 tipleridir. PLS1 de bir bileşik model içerisinde iken; PLS2 de bütün bileşikler modele dahil edilmektedir(Aydın 2017).

2.2.2. Kalibrasyon (Derişim) Setinin Tasarımı

Kemometrik kalibrasyon işlemini yapmak için kalibrasyon seti, araştırılacak numunenin içerisinde bulunan maddelerin derişimlerini de kapsayacak şekilde hazırlanır. Kalibrasyon setinin tasarımının yapımında araştırılacak maddelerin derişimleri, kalibrasyon setinin içinde ana kümenin permütasyonları şeklinde alt kümeler oluşturmmalıdır. Kemometrik çalışmalarda kalibrasyon setinin hazırlanması, elde edilecek verilerin doğruluğu ve hataların minimize edilmesi bakımından tercih edilir. Derişim seti hazırlamasında, çeşitli tasarım şekilleri verilmekle birlikte rastgele hazırlanan derişim setleri de kullanılmaktadır(Aydın, 2017).

2.2.3. Çapraz Validasyon İşlemi (Cross-Validation Procedure)

Kemometrik kalibrasyonların validasyonu için kullanılacak parametreler vardır. Bunlar tayin basamaklarında kalibrasyonun standart hatası (standard error of calibration, SEC) ve tayinin standart hatası (standard error of prediction, SEP) gibi parametrelerdir. SEC ve SEP değerlerinin minimum yapan kalibrasyon koşulları ve F-istatistiği kullanılır. Kalibrasyon sonuçlarını değerlendirmek için,

bilinen derişim değęerlerinin lineer regresyon analizi yapılarak, kesim (n) korelasyon katsayısı (r) ve doğrunun eğim (m) değęerleri kullanılır.

PCR ve PLS kalibrasyonlarının kurulmasında faktör seçimi için çapraz validasyon işlemi kullanılır. Bunun için karelerin tahmin hatalarının toplamı hesaplanır. Optimal faktör sayısını bulmak için önerilen kriterler minimum PRESS değeri ve F-istatistiğidir (Dinç, 2007).

2.2.4. Varyans Analizi (ANOVA)

ANOVA testi kullanılarak grup ortalamaları arasındaki farklılığın ortalamalarının önemine bakılabilir. Bu araştırmada k sayıda işlemin, n sayıda tekrarının sonunda elde edilen veriler kontrol ve karşıt hipotez için aşağıdaki gibi eşitlik kurulur.

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots \dots \mu_k \text{ dir.}$$

Karşıt hipotez kurulurken en az iki işlem arasındaki fark önemlidir. Çünkü kontrol hipotezinin yapılan analiz sonunda reddedilmesi için denemede dikkate alınan k tane numunenin birbirinden farklı olması gerekmez. En az iki işlem arasındaki farklılık kontrol hipotezinin reddedilmesine neden olur. Kurulan hipotezin kontrolünün sonunda karşıt hipotez kabul edilmiş ise bu en az iki grup ortalaması arasındaki farklılığın önemli olduğu anlamına gelir (Dinç, 2007).

Çizelge 2.1. ANOVA Testi Çizelgesi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri
Yöntemler arası (Gruplar arası)	k-1	$\sum_{i=1}^k n_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2$	$\sum_{i=1}^k n_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2 / (k - 1)$	$F = \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2 / (k - 1)}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 / (k(n - 1))}$
Yöntemler içi (Gruplar içi)	k(n-1)	$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2$	$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 / (k(n - 1))$	
Genel varyasyon	nk-1	$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X})^2$		

3. KAYNAK ÖZETLERİ

Jamaluddin, 1995 yılında gerçekleştirdiği çalışmada alüminyum (III) morin ligandı ile komplekse almış ve yeni bir spektrofotometrik bir metot geliştirmiştir. Çalışmada en yüksek absorbans değerini 421 nm de gözlemiştir. Araştırmada oluşan reaksiyonun çok hızlı gerçekleştiğini ve iki gün boyunca ölçülen absorbansın kararlı kaldığını ifade edilmiştir. Oluşan kompleksin 10 ng/mL den 5 ppm'e kadar stabil olduğu (Beer yasasına uyduğu) ve kompleksin oranının 2:3 (Al: morin) olduğu belirtilmiştir. Yöntem birçok örneğe başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Safavi vd., 2005 yılında yaptıkları çalışmada, kompleksleştirici olarak Alizarin Kırmızısının başarılı bir şekilde bağlanmasıyla demir (III), alüminyum (III) ve bakır(II) spektrofotometrik metotla bir arada tayin etmişlerdir. Oluşturulan kompleksin optimum şartları araştırmacılar tarafından oluşturulduktan sonra, üçlü karışımın tayini için PLS kemometrik yöntemi araştırmacılar tarafından uygulanmıştır. Bu amaçla karışımların spektrumları alınmıştır. Uygulanan metodun çeşitli metal alaşımlarına uygulanmasıyla % 3 den daha az bağıl standart hatanın olduğu bildirilmiştir.

Reddy vd., 2000 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, OHNZABH ligandının kullanımıyla herhangi bir ayırma yapılmadan Cu(II), V(V) ve Fe(II) den oluşan üç bileşenli sistemin analizi için yeni ve basit bir spektrofotometrik yöntem önerilmiştir. Optimum pH araştırmacılar tarafından 5 olarak tespit edilmiş ve %30 DMF çözücüsü içinde renkli türlerini oluşturmuştur. Çeşitli karakteristikler, istatistiksel analiz ve kompleks oluşumlarının analizi için yöntemin uygulaması çalışmada verilmiştir.

Platkanov vd., 2019 da yaptıkları çalışmada Akdeniz nehirlerindeki su kalitesini kemometrik metotla tayin etmişlerdir. Bu amaçla su kalitesini karakterize eden ana faktörleri ortaya çıkarmak için izleme sensörleri ve laboratuvar analizlerinden oluşturulan parametrelere sahip veri setleri kullanmışlardır. İçme suyu arıtma tesislerinin (dwtp'ler) su alımında nehir suyu kalitesini

değerlendirmek amacıyla farklı fizikokimyasal ve mikrobiyolojik parametreler arasındaki korelasyonları araştırmak ve analiz etmek için Ana Bileşen Analizi (PCA) gibi kemometrik araçlar kullanmışlardır. Organik ve inorganik madde içeriğindeki güçlü mevsimsel eğilimler ve DWTP su alımındaki ham nehir suyu kalitesindeki olağan dışı olaylar ortaya çıktığı araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir.

Utylska vd., 2023 yılında yaptıkları çalışmada, Polonya'nın Yukarı Silezya bölgesinden musluk suyunda seçilen metallerin belirlenmesi ve tüketiciler için riskin değerlendirilmesine odaklanmıştır. İçme suyundaki ağır metallerin potansiyel riskini karakterize etmek için ağır metal kirliliği endeksi ve metal endeksi kullanılmıştır. Co, Mn, Cu, Ni, Pb, As, Zn ve Sr derişimlerini ölçmek için ICP-MS ve ICP-OES kullanılmıştır. Elde edilen verilerin kemometrik analizi, analiz edilen numunelerin bileşimi ile aykırı değerler arasındaki benzerlikleri vurgulayarak ana bileşen analizi ve küme analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kemometrik analiz, spesifik analizlerde içeriği belirlenemeyen kimyasal bileşime sahip numuneleri hızlı ve etkili bir şekilde analizlediği için, su dağıtım şebekesinde gerekli önlemlerin alınmasında karar aracı olarak kullanılabileceği öne sürülmüştür.

Stanimirova vd., 2007 yılında yaptıkları çalışmada, Polonya'nın içme suyu üretimini tanımlayan verilerin işlenmesinde kemometrik analizin yararlılığını göstermeye çalışmışlardır. Su numuneleri bir yıl boyunca toplanmış ve suyun kalitesi bir dizi fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik parametre ile karakterize edilmiştir. Komple su arıtma prosesi hakkında bilgi edinmek için temel bileşen analizi (PCA) ve STATIS (Structuration des Tableaux A Trois Indices de la Statistique) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, su tesisinin iki bağımsız filtreleme dalı tarafından üretilen suyun benzer kalitede olduğunu ve içme suyunun öngörülen kalite özelliklerinin yerine getirildiğini göstermektedir.

Safavi vd., 2006 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, Fe(III), Al(III), ve Cu(II) yi Alizarin Kırmızısı ile komplekse alarak pH 5 de spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Araştırmacılar metal katyonlarının bir arada tayinleri için güçlü bir

kemometrik kalibrasyon yöntemi olan PLS yönteminden faydalanmışlardır. UV Vis spektrofotometresinde belirli dalga boyları aralığında kaydedilen spektrumlar MATLAB istatistik programında araştırmacıların değerlendirilmiştir. Çoklu karışımları içeren ortamda kalibrasyon çalışmalarını gerçekleştirmişler hızlı sonuçlar aldıklarını belirtmişlerdir.

Nadia vd., 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada, araştırmacılar hemodiyaliz sıvısında Al (III) ve Fe(III) metallerini krom azurol S ligandı ile optimum pH 5.5 da komplekse almışlar ve bu karışımları spektrofotometrik olarak analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacıların önerdiği yöntem analizlenen metallerde doğru sonuçlar verdiklerini ifade etmişlerdir.

Gao vd., 2005 yılında yaptıkları çalışmada, birçok kaynaktan alınan çeşitli sularda ppb düzeyinde bulunan demir(III) iyonunun tayini için spektrofotometrik bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla setil piridinyum klorür (CPC) kompleksi kullanılmış ve birden fazla dalga boyunda yaptıkları ölçümler neticesinde elde ettikleri absorbans oranlarına göre hesap yaptıklarını belirtmişlerdir.

Kaba ve Aktaş 2014 yılında yaptıkları çalışmada, Demir (III), Alüminyum (III) ve Bakır (II) metallerini eriockrom siyahı ligandı ile komplekse almış, optimum şartlarda uygun parametreleri oluşturmuş (örneğin pH, bekleme zamanı, uygun ligand miktarı vs.) ve bu üç metali bir arada bulunduran karışım çözeltileri içinde bunların spektrofotometrik analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri verilere de güçlü kemometrik kalibrasyon yöntemleri uygulamış ve uygulanan bu yöntemlerin basit, hızlı ve tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir.

Chen ve Teo 2001 yılında yaptıkları çalışmada, Bulut noktası ekstraksiyonu (CPE), 1- (2-tiyazolilazo) -2-naftol (TAN) içeren bir kompleks oluşturulduktan sonra kadmiyum, bakır, kurşun ve çinkonun eşzamanlı ön derişimi ve daha sonra alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile oktilfenoksipolietoksietanol (Triton) kullanılarak analiz edilmesi için

kullanılmışlardır. Ayırma fazını etkileyen kimyasal değişkenler ve tespit sürecini etkileyen viskozite optimize edilmiş, pH 8,6'da, % 0,05 Triton X-114 ve 2×10^{-5} mol L⁻¹ TAN varlığında sadece 50 ml numunenin ön derişimi, sırasıyla 0,099, 0,27, 1,1 ve 0,095 ng ml⁻¹ kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko tespitine izin verdiğini tespit etmişlerdir. Önerilen yöntem, su numunelerinde kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko tayinine ve standart bir referans malzemeye uygulanmıştır.

Aktaş ve Mutlutürk'ün 2014 yılında yaptıkları çalışmada, doğal sularda Demir (III) ve Al(III) ün bir arada tayinlerine olanak sağlayan spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmiş ve elde edilen veriler PCA, PCR ve PLS kemometrik yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Araştırmacılar çalıştıkları metalleri chrome azurol violet (CAS) ligandı ile komplekse almış ve oluşturdukları komplekslerin çeşitli parametrelere uygunluk testlerini gerçekleştirdikten sonra spektrofotometrik tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Takiben spektrofotometrik verileri kemometrik olarak değerlendirmişlerdir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

Tez çalışmasında Isparta ilinin şebeke suyundaki bazı ağır metallerin varlığının tespiti ve miktar tayinlerinin yapılması amaçlanmıştır. Öncelikle daha önce yapılmış çalışmalar literatürde araştırılarak bir ön bilgi elde edilmiştir. Yapılan literatür araştırmasının sonunda kompleksleştirici olarak APDC (amonyum 1-pirolidin ditiyokarbamat)'a karar verilmiştir. APDC kullanılarak metallerin kompleksleri elde edilmiştir. Araştırmaya devam edebilmek için oluşturulan metal komplekslerinin en doğru sonuca ulaşabilmesi için ortam optimum koşullara hazırlanmıştır. Optimum koşulları sağlamak adına uygun ligand miktarı, uygun pH değeri, metal derişimi ve absorbans ilişkisi ve uygun bekletme süresi parametreleri çalışılmıştır. Optimum koşullar sağlanarak araştırılan ağır metaller olan kurşun, bakır, kadmiyum spektrofotometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Bu metallerin varlığının araştırılabilmesi için yöntem geliştirilmiş ve sonuçlar kemomerik yöntemler ile değerlendirilmiştir. Kemometrik yöntemlerden PCR ve PLS yöntemleri ayrı ayrı uygulanmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen verilerin kemometrik analizleri MİNİTAB 16 bilgisayar programı ile değerlendirmeye alınmıştır. Bu yöntemlerin sonunda elde edilen sonuçlar ile içme suyunda bulunabilecek metallerin miktar analizi gerçekleştirilmiştir.

4.2. Kullanılan Cihazlar

4.2.1. UV-GB Spektrofotometre Cihazı

Bu çalışmada optimum koşullar sağlanarak hazırlanan çözeltilerin spektrumları UV 1700 PHarmaspec Shimadzu spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen spektrum değerleri içme suyundaki bakır, kurşun ve kadmiyumun miktarlarını belirlenmesinde ve sonuçların kemometrik olarak değerlendirmesinde yardımcı olmuştur.

4.2.2. pH Metre

Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin elde edilmek istenen değere ayarlayabilmek için Thermo Orion 5-Star pH metre cihazı kullanılmıştır.

4.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

0,1 M Hidroklorik Asit Çözeltisi: Kullanılan kurşun, bakır, kadmiyumun çözücüsü olarak kullanılmıştır. Yoğunluğu $1,19 \text{ g/cm}^3$, %37' lik olan HCl' den 8,2 ml alınıp üzerine 1000 ml' ye tamamlayacak şekilde saf su eklenerek elde edildi. İhtiyaç doğrultusunda çözelti tekrar hazırlandı.

Pb⁺² Çözeltisi (100 ppm): 0,008 gram kurşun II asetat trihidrat tartılıp hacmi HCl ile 100 ml' ye tamamlandı.

Pb⁺² Çözeltisi (10 ppm): 100 ppm' lik kurşun çözeltisinden 2,5 ml alınarak hacmi 0,1 M HCl ile 25 ml' ye tamamlandı.

Cd⁺² Çözeltisi (100 ppm): 0,02 gram kadmiyum asetat dihidrat tartılıp hacmi HCl ile 100 ml' ye tamamlandı.

Cd⁺² Çözeltisi (10 ppm): 100 ppm' lik kadmiyum çözeltisinden 2,5 ml alınarak hacmi 0,1 M HCl ile 25 ml ye tamamlandı.

Cu⁺² Çözeltisi (100 ppm): 0,02 gram bakır II nitrat trihidrat tartılıp hacmi HCl ile 100 ml' ye tamamlandı.

Cu⁺² Çözeltisi (10 ppm): 100 ppm' lik bakır çözeltisinden 2,5 ml alınarak hacmi 0,1 M HCl ile 25 ml' ye tamamlandı.

APDC Çözeltisi: 2g APDC tartılarak az miktar metanolde çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

Tampon çözeltiler: pH 2 ile 10 arasındaki tamponlar için hidroklorik asit potasyum klorür, sodyum asetat, asetik asit, amonyak ve amonyum klorür amonyak çözeltilerinden bir miktar kullanılarak istenilen pH'a ayarlandı.

4.4. Optimum Şartların Belirlenmesi

Şebeke suyunda tayin edilmesi istenen metallerin miktarının belirlenebilmesi için en uygun koşulları sağlamak gereklidir. Bu koşullar deneyde oluşabilecek hataları minimize etmek için yapılmaktadır. Uygun koşulların sağlanması gereken parametreler; pH, ligand miktarı, bekletme süresi ve metal derişimi – absorbans ilişkisidir.

4.4.1. Uygun Ligand Miktarının Belirlenmesi

Ligandlar metal tuzları ile kompleks oluşturan kimyasallardır. Kompleks bileşiklerde bulunan metal iyonuna merkez atomu denir. Metal iyonuna bağlı bileşiklere ise ligand denir (Atakol, 1986). Ligandlar metallerin reaktivitesini kontrol ederek hedefleme, teşhis koyma ve etkinliğin arttırılması gibi özelliklere sahiptir (Abdullah 2017).

Bu araştırmada tayin edilen metallerin (Pb, Cd, Cu) kompleksleştiricisi olarak amonyum 1-pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ligandı kullanılmıştır. Kompleksleştirici olarak seçilen APDC'nin görevi sulu çözeltide eser miktardaki metal iyonları ile şelat oluşturmaktır.

Tayin edilecek metallerin komplekslerinin oluşumu için (Pb^{2+} -APDC, Cd^{2+} -APDC, Cu^{2+} -APDC) kullanılacak ligandın miktarının belirlenmesi amacıyla 10 ppm lik metal çözeltilerine, metal çözeltilerin 20-60 kat fazlası ligand eklenmiş ve hacmi pH 10 tamponu ile ayarlanıp metallerin çözücüsü olan HCl asit ile 25 ml ye tamamlanmıştır. Daha sonra spektrofotometrede spektrum alınmıştır.

Ortamin pH'ı için uygun değer henüz bu aşamada belirlenmediğinden dolayı daha önce yapılmış, yayınlanmış tez ve makalelerden yola çıkılarak pH 10 tamponu kullanılarak uygun ligand miktarına ulaşılmıştır. Uygun pH değeri araştırıldığında ise pH 10 tamponu kullanılmasının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

4.4.2. Uygun pH'ın Belirlenmesi

pH in optimizasyonunu belirlemek için 10 ppm lik metal çözeltilerden 1 ml alındıktan sonra üzerine bir önceki aşamada belirlenen hacimde kompleksleştirici (APDC) eklenerek pH 6-10 aralığındaki tampon çözeltiler eklendikten sonra hacmi metallerin çözücüsü olan HCl asit ile 25 ml ye tamamlanmış ve spektrofotometrede spektrum değerleri elde edilmiştir.

4.4.3. Kompleks Oluşum Süresinin Belirlenmesi

Optimum ligand miktarına ve optimum pH değerine karar verdikten sonraki aşama kompleks oluşum süresidir. Optimum bekletme süresi belirlenirken önceki aşamada tespit edilen optimum ligand miktarı ve optimum pH değeri koşulları sağlanmıştır. Optimum şartlarının belirlenmesinin bu aşamasında 10 ppm lik metal çözeltilerden 1 ml alınıp belirlenen ligand miktarı ve pH değeri de sağlandıktan sonra metallerin çözücüsü olan HCl asit ile 25 ml lik hacme tamamlanıp 10, 20, 30, 40, 50, 60 dk sürelerde bekletilerek spektrofotometrede spektrum alınmıştır. Alınan spektrum değerleri yorumlanarak optimum bekletme süresine karar verilmiştir.

4.4.4. Metal Derişimi - Absorbans İlişkisi

Optimum ligand miktarı, pH değeri ve bekletme süresi belirlendikten sonraki bu aşamada araştırmak istediğimiz ağır metallerin stok çözeltileri ile bu optimum şartlar sağlanarak elde edilen spektrum değerleri ilgili metal ile absorbans ilişkisini vermektedir.

Hazırlanan 10 ppm lik metal çözeltilerinden 5 adet 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 ml alınarak üzerine belirlenen optimum ligand miktarı kadar APDC eklenerek, belirlenen pH tampondan 1 ml ilave edilerek çözücüsü olan HCl asit ile hacmine tamamlandıktan sonra optimum bekletme süresi kadar beklenip spektrofotometrede spektrum değerleri alınmıştır. Alınan spektrum değerleri ile metal derişimi-absorbans eğrisi hazırlanmıştır.

5. YÖNTEM

5.1. Spektrofotometre ile Çalışma

Optimum koşulların sağlanması ve değerlendirmek için elde edilen spektrum değerler spektrofotometre cihazı ile sağlanmıştır. Bu spektrum değerlerini elde edebilmek için metallerin stok çözeltileri ve yine bu metallerin çözücü olan HCl asitin 0,1 M çözeltisi hazırlanmıştır. Spektrum değeri alınabilmesi için spektrofotometrede ilk önce boş kuvvetler ile sıfırlama işlemi yapılır. Daha sonra metal çözeltilerin çözücüsü olan HCl asit (kör çözelti) kullanılarak spektrofotometre spektrum değeri elde etmek için hazır hale getirilmiştir. Kör çözelti kullanılmasının amacı girişim etkilerini yok etmektir.

Optimum koşullar sağlanarak hazırlanan metal çözeltiler spektrofotometrede 250-450 nm aralığında kör çözeltiye karşı okunup spektrum değerleri alınmıştır. Son olarak da doğal su örneklerinde ölçümler yapılmıştır. Doğal su numunelerinde Pb^{2+} -APDC, Cu^{2+} -APDC, Cd^{2+} -APDC komplekslerinin çözeltileri incelenmiştir. Elde edilen veriler önceki bölümlerde anlatılan kemometrik yöntemler ile değerlendirilmiştir.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

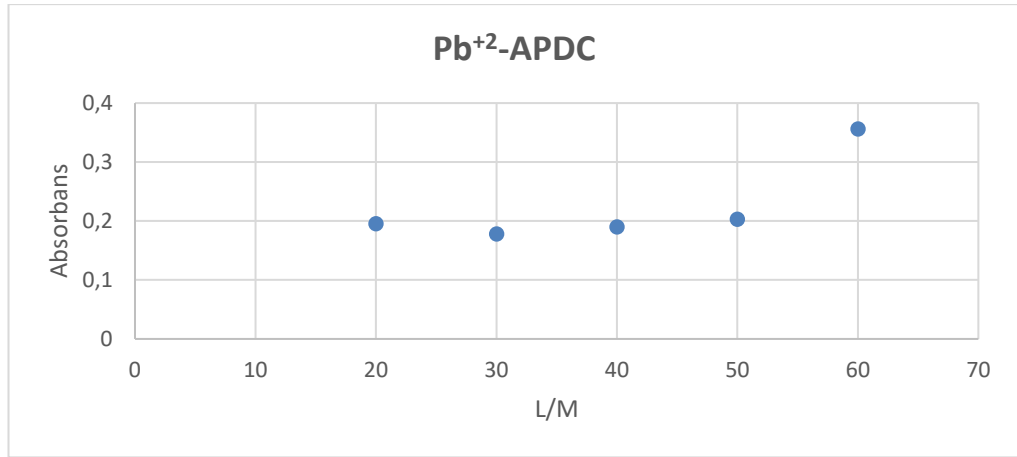
Isparta ilinin içme suyunda araştırılması amaçlanan Pb, Cu, Cd gibi ağır metallerin kullanılan APDC ile oluşturulan Pb^{+2} -APDC, Cu^{+2} -APDC, Cd^{+2} -APDC kompleksleri optimum şartları sağlanarak kemometrik yöntemler uygulanmıştır. Uygulanan kemometrik yöntemler PCA ve PLS yöntemleridir.

Spektrum verileri incelemek için kullanılan spektrofotometre cihazı 250-450 nm aralığında kullanılmıştır. Kemometrik kalibrasyon için de aynı aralık kullanılmıştır. Kemometrik kalibrasyonlar bu dalga boyu aralığında elde edilen bütün absorbans değerlerinin vektörel ölçümleri kullanılarak elde edilmiştir. Kemometrik algoritmalar sayesinde hesaplanan PCA, PLS kalibrasyonları içme suyu numunesine uygulanarak yorumlanmıştır.

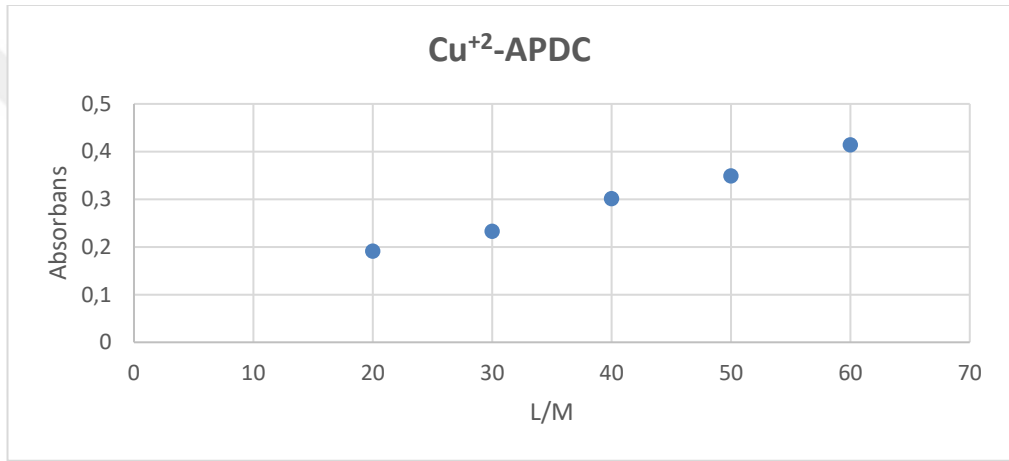
6.1. Komplekslerin Oluşumu İçin Optimum Koşullar

6.1.1. Ligand Miktarı

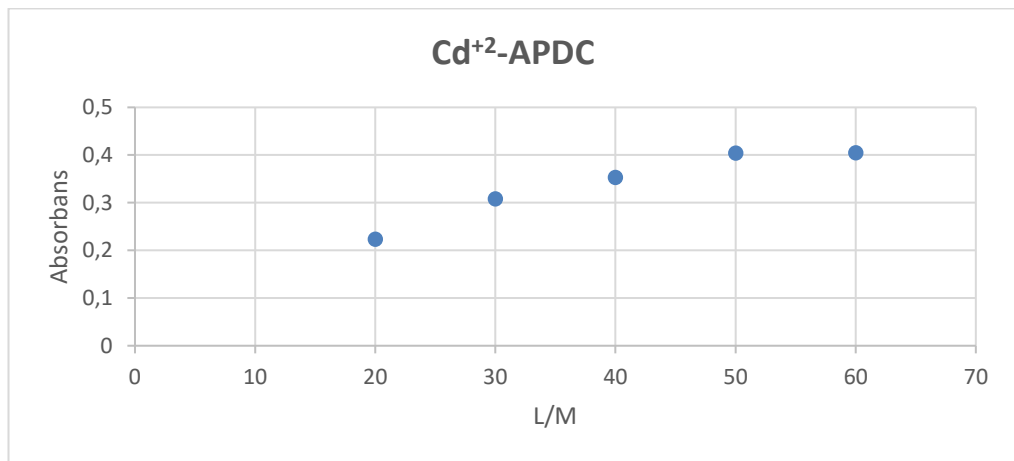
Araştırmada kompleksleştirici olarak APDC (amonyum 1-pirolidin ditiyokarbamat) seçilmiştir. Pb^{+2} -APDC, Cu^{+2} -APDC, Cd^{+2} -APDC komplekslerinin oluşumunda optimum ligand miktarına karar verebilmek için kullanılan metal çözeltisi miktarının 20-60 kat fazlası APDC eklenerek spektrofotometre cihazında 6 adet spektrum sonucu elde edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.1, 6.2, 6.3 de görüldüğü gibi grafik üzerinde değerlendirilerek en uygun ligand miktarı olarak 60 kat fazlasına karar verilmiştir.



Şekil 6.1. Pb²⁺-APDC kompleksinin oluşumunda ligand miktarının etkisi



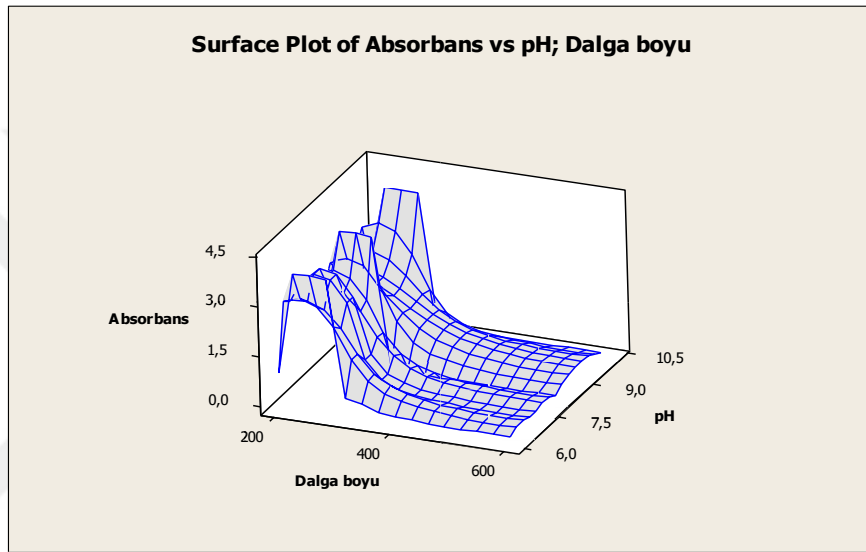
Şekil 6.2. Cu²⁺-APDC kompleksinin oluşumunda ligand miktarının etkisi



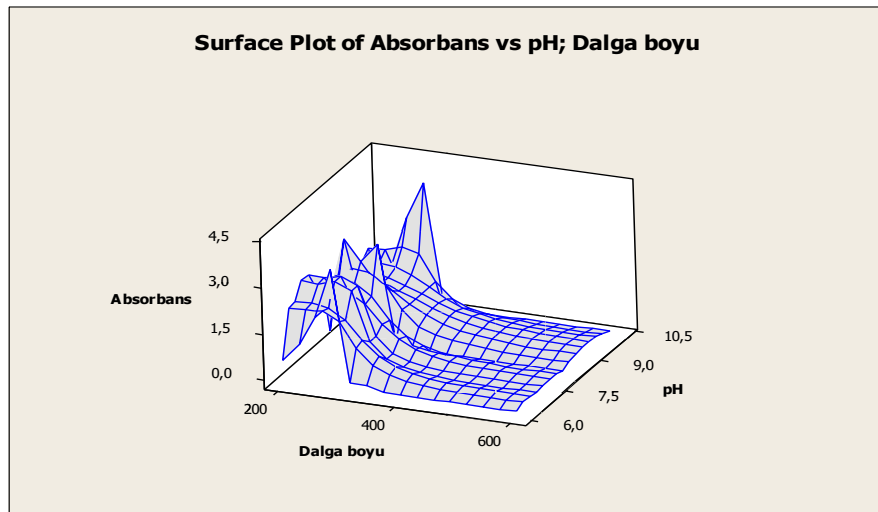
Şekil 6.3. Cd²⁺-APDC kompleksinin oluşumunda ligand miktarının etkisi

6.1.2. Optimum pH

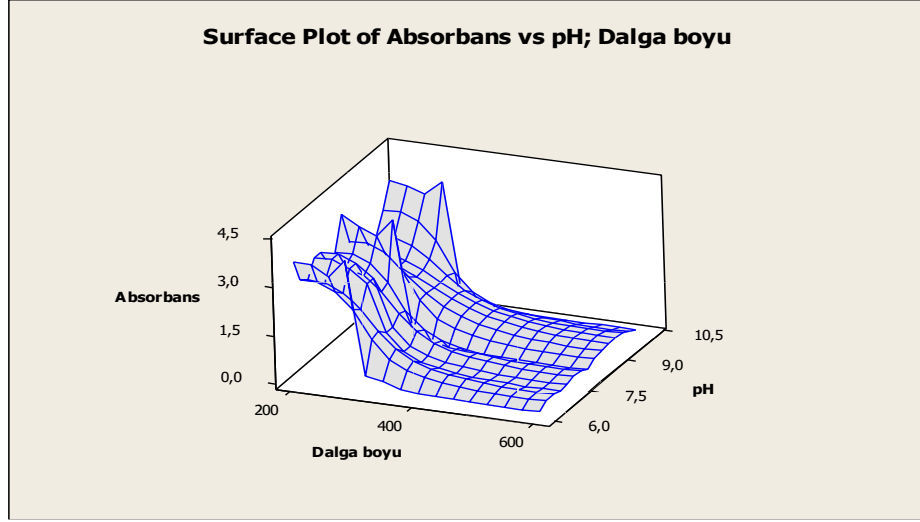
Optimum ligand miktarına karar verildikten sonra optimum pH değerini bulabilmek için 10 ppmlik metal çözeltisinden 1 ml alınarak üzerine metal çözelti miktarının 60 kat fazlası kadar APDC (0,6 ml) eklenerek çeşitli tampon çözeltiler ile oluşturulan çözeltilerin spektrofotometrede spektrum değerleri alınarak ve yorumlanarak optimum pH değerinin Şekil 6.4, 6.5, 6.6 da görüldüğü gibi 10 olmasına karar verilmiştir.



Şekil 6.4. Cu²⁺-APDC kompleksinin oluşumunda pH'ın etkisi



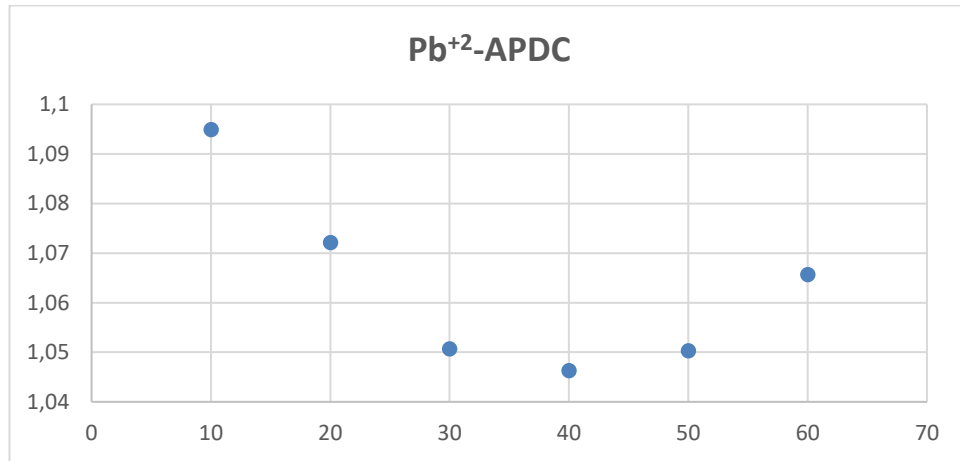
Şekil 6.5. Pb²⁺-APDC kompleksinin oluşumunda pH'ın etkisi



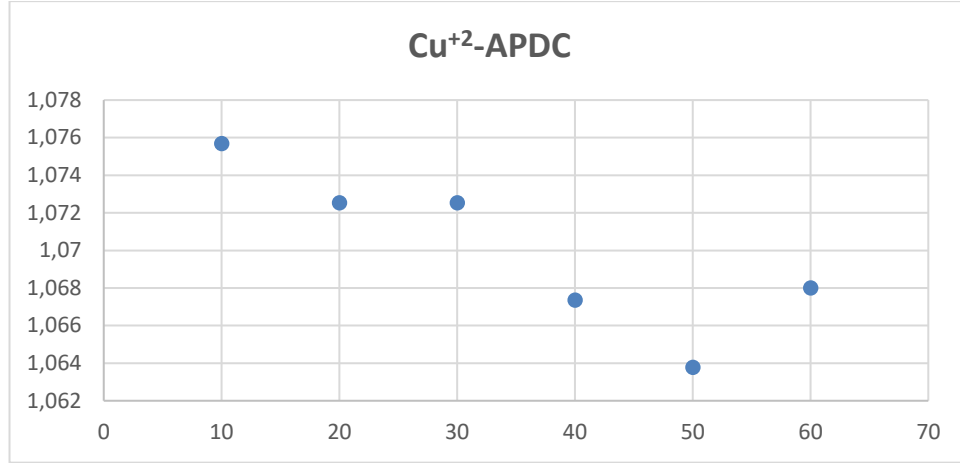
Şekil 6.6. Cd^{2+} -APDC kompleksinin oluşumunda pH'ın etkisi

6.1.3. Bekletme Süresi

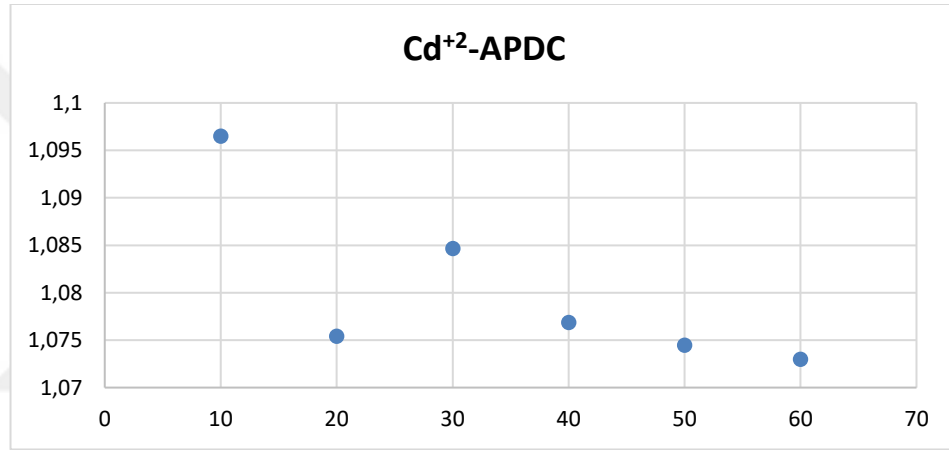
Optimum ligand miktarına ve optimum pH değerine sahip olduktan sonra optimum bekletme süresine ulaşabilmek için 10 ppm lik metal çözeltisinden 1 ml alınarak üzerine metal çözeltisinin 60 kat fazlası kadar APDC eklenip pH 10 tamponu kullanılarak elde edilen çözeltiler 10-60 dk aralığında bekletilerek spektrofotometre cihazında kör çözeltiliye karşılık okunup değerler elde edilmiştir. Elde edilen değerler yorumlanarak Şekil 6.7, 6.8, 6.9 da görüldüğü üzere optimum bekletme süresinin 10 dk olmasına karar verilmiştir.



Şekil 6.7. Pb^{2+} -APDC kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi



Şekil 6.8. Cu^{2+} -APDC kompleksinin oluşumuna bekleme süresinin etkisi



Şekil 6.9. Cd^{2+} -APDC kompleksinin oluşumuna bekleme süresinin etkisi

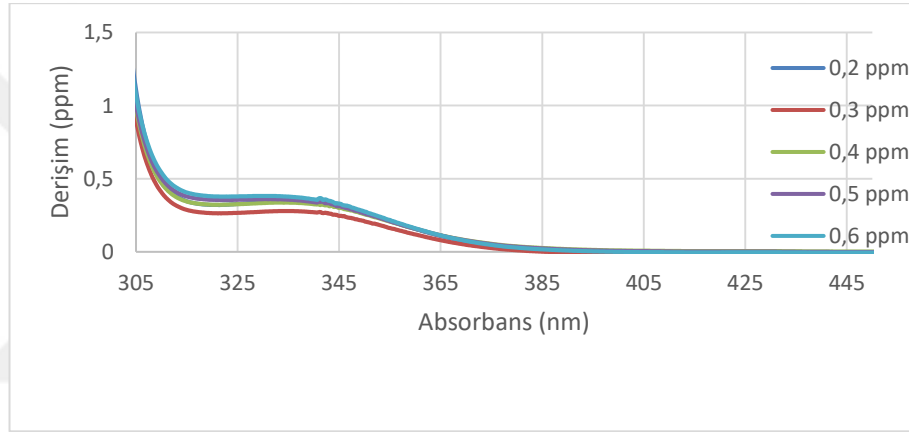
6.1.4. Metal Değişimi – Absorbans Değişimi

Optimum ligand miktarı, pH değeri ve bekleme süresi belirlendikten sonra bu koşullar korunacak şekilde çözeltiler hazırlanarak metal değişimi-absorbans ilişkisi araştırılmıştır. 10 ppm'lik metal çözeltilerinden örneğin 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 pmm 'e karşılık gelen örneğin 0,125, 0,250, 0,375, 0,5, 0,625 ml metal çözeltilerinden alınıp üzerine kompleksleştirici, pH tamponu eklenip bekleme süresi kadar beklenip spektrofotometrede spektrum alınmıştır. Çizelge 6.1'de gösterildiği gibi her bir metal kompleksinin en yüksek spektrum verdiği dalga boyu, absorpsiyon katsayısı, kalibrasyon denklemi ve korelasyon katsayısı belirlenmiştir.

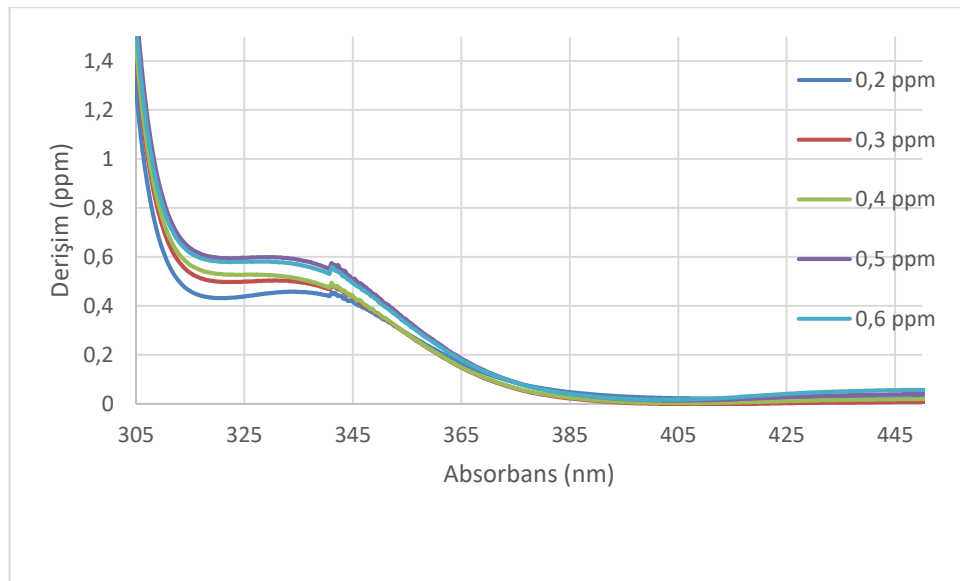
Çizelge 6.1. Maksimum Absorbans, Molar Absorbsiyon Katsayısı, Korelasyon Denklemi, Korelasyon Katsayısı

METAL KOMPEKSİ	MAKSİMUM ABSORBANS	MOLAR ABSORBSİYON KATSAYISI	KALİBRASYON DENKLEMİ	KORELASYON KATSAYISI
Pb²⁺-APDC	339,3 nm	$7,5 \cdot 10^4$	$y = 0,0355x + 0,1933$	0,9763
Cu²⁺-APDC	346,2 nm	$9,1 \cdot 10^7$	$y = 0,1492x - 0,0694$	0,9926
Cd²⁺-APDC	344,5 nm	$1,05 \cdot 10^4$	$y = 0,053x + 0,2774$	0,987

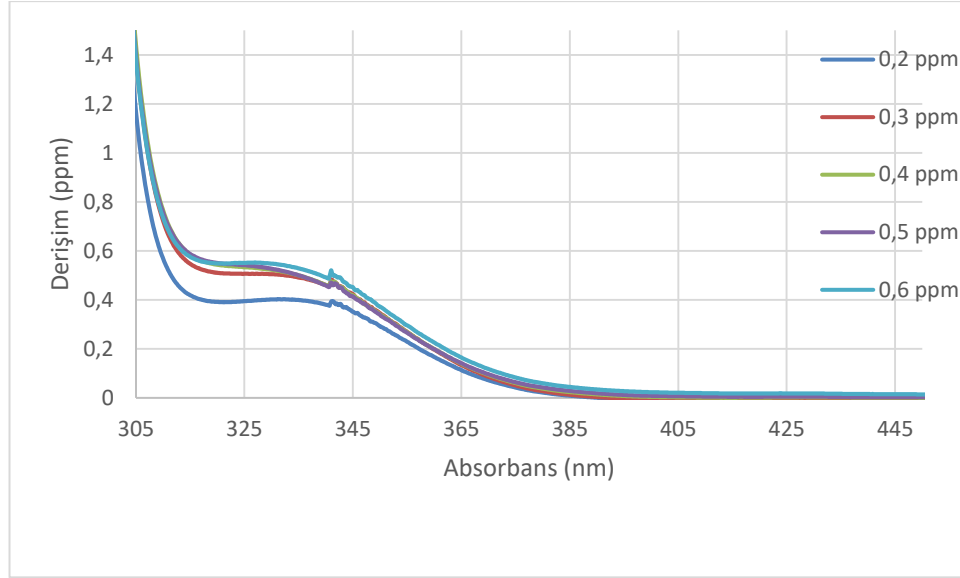
Meydana gelen komplekslerin her biri için spektrum değerleri alınmıştır. Metallerin kompleksleri 0,2 – 0,6 ppm aralığındadır. Lineer doğrusallığın sağlandığı bu derişim aralıklarında belirleme yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.10. Şekil 6.11, Şekil 6.12’ da gösterilmiştir.



Şekil 6.10. Pb²⁺-APDC kompleksinin soğurma spektrumları



Şekil 6.11. Cu²⁺-APDC kompleksinin soğurma spektrumları

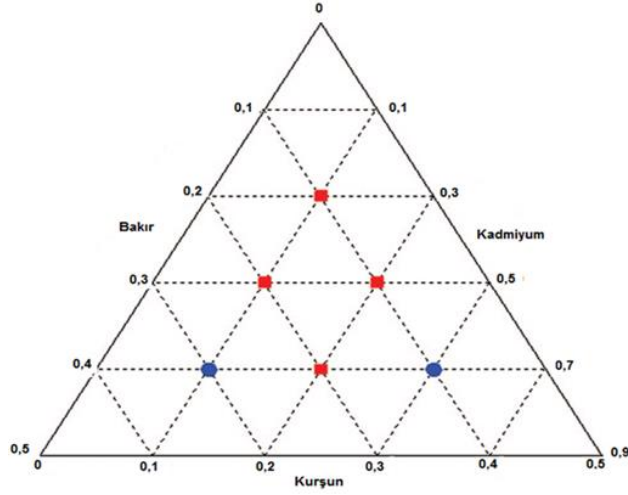


Şekil 6.12. Cd^{2+} -APDC kompleksinin soğurma spektrumları

Sağlanan uygun koşullar ile kalibrasyon setinin 305-445 nm dalga boyu aralığında spektrumlar alınmıştır. Kemometrik kalibrasyonlar 305-445 nm dalga boyu bölgesindeki spektrum değerlerinin 20,0 nm lik vektörel ölçümleri kullanılarak elde edildi. Kemometrik algoritalarla hesaplanan PCR, PLS kalibrasyonları su numunesi üzerinde uygulandı.

6.2. Kalibrasyon Setinin Hazırlanması

Kemometrik kalibrasyonlar için çözücü olarak kullanılan hidroklorik asit içerisinde Pb^{2+} -APDC için 0,1-0,4 ppm, Cu^{2+} -APDC için 0,1-0,4 ppm, Cd^{2+} -APDC için 0,1-0,7 ppm aralıklarında üç bileşik de bulunan 32 farklı adet kalibrasyon seti hazırlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon seti Çizelge 4.2.' de gösterilmiştir. Çalışmada simetrik kalibrasyon seçilmesinin nedeni analiz sırasında meydana gelme ihtimali olan hataları en aza indirmektir. Şekil 6.13' da simetrik kalibrasyon setinin üçgen düzlemdeki görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.13. Simetrik Kalibrasyon Setinin Üçgen Düzlemdeki Görüntüsü

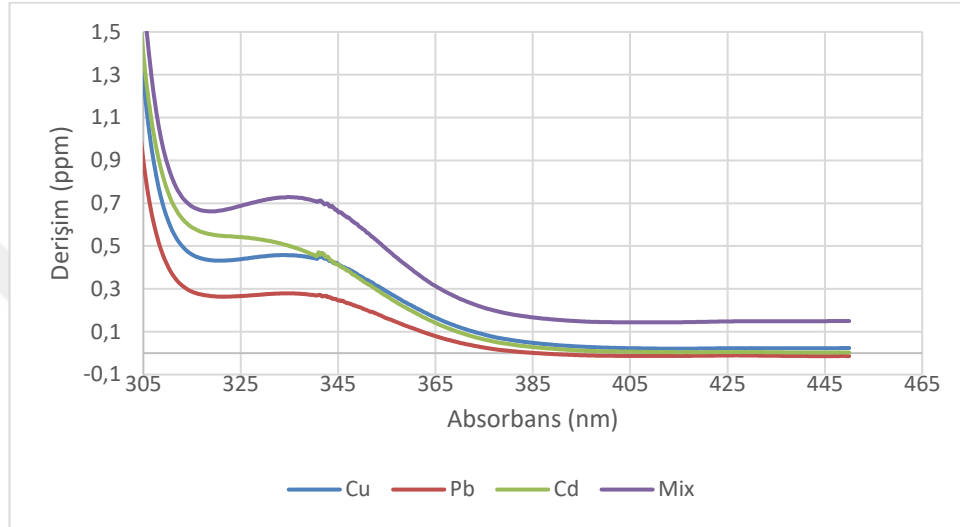
Üçgen üzerinde işaretlenen kırmızı noktalar kalibrasyon noktalarını, mavi noktalar ise validasyon noktalarını göstermektedir. Tablo halinde gösterimi Çizelge 6.2. de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. Pb⁺²-APDC, Cu⁺²-APDC, Cd⁺²-APDC Analizi İçin Kalibrasyon Çizelgesi

No	Derişim (µg/mL)		
	Cu (µg/mL)	Pb (µg/mL)	Cd (µg/mL)
1	0,1	0,1	0,1
2	0,1	0,4	0,1
3	0,1	0,1	0,3
4	0,1	0,4	0,3
5	0,2	0,1	0,1
6	0,2	0,1	0,3
7	0,2	0,4	0,1
8	0,2	0,4	0,3
9	0,2	0,1	0,1
10	0,2	0,1	0,5
11	0,2	0,3	0,1
12	0,2	0,3	0,5
13	0,3	0,1	0,1
14	0,3	0,1	0,5
15	0,3	0,3	0,1
16	0,3	0,3	0,5
17	0,2	0,2	0,3
18	0,2	0,2	0,7
19	0,2	0,3	0,3
20	0,2	0,3	0,7
21	0,4	0,2	0,3
22	0,4	0,2	0,7
23	0,4	0,3	0,3
24	0,4	0,3	0,7
25	0,1	0,2	0,3
26	0,1	0,2	0,5
27	0,1	0,4	0,3
28	0,1	0,4	0,5
29	0,3	0,2	0,3
30	0,3	0,2	0,5
31	0,3	0,4	0,3
32	0,3	0,4	0,5

6.3. En Uygun Spektral Şartlar

Spektrofotometrik çalışmalarda Pb^{+2} -APDC, Cu^{+2} -APDC, Cd^{+2} -APDC için 0,1 M HCl çözücüsünün bu araştırma için uygun çözücü olduğuna karar verilmiştir. 0,1 M HCl içerisinde Pb^{+2} -APDC, Cu^{+2} -APDC, Cd^{+2} -APDC kompleksleri ile buna karşılık gelen karışımının 305-445 nm dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır (Şekil 6.14.).



Şekil 6.14. Pb^{+2} -APDC, Cu^{+2} -APDC, Cd^{+2} -APDC ile üç bileşiğe karşılık gelen karışımın absorpsiyon spektrumları (0,1 M HCl içerisinde).

Şekil 6.14. den da görüldüğü gibi her üç bileşik de aynı dalga boyu aralığında spektrum değeri vermiştir. Bu yüzden klasik spektroskopik işlemler ile her üç bileşiğin aynı zamanda miktar tayinlerine ulaşılması mümkün olmayacağından kemometrik yöntemler kullanılmıştır.

6.3.1. Temel Bileşen Regresyonu Yöntemi (PCR)

PCR ölçümleme için hazırlanan ölçümleme setinin 305 – 445 nm dalga boyu aralığında $\Delta\lambda = 20,0$ nm aralıklarla spektrum değerleri okunmuştur. PCR algoritmasına göre ölçümleme setinin absorbans ve derişim değerlerinin varyans-kovaryans matrisleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamadan sonra PCR kalibrasyonu kuruldu. Kompleksleri içeren karışımların 305-445 nm dalga boyları arasındaki absorbans değerleri okunarak karışık maddelerin miktar

tainleri analiz edilmiştir. PCR ölçümlenmesi için Minitab 16 programında ilk olarak PCA değerleri hesaplanarak Çizelge 6.3.'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. PCR Kalibrasyonunun Özdeğer, Oran, Kümülatif Değerleri

Korelasyon Matrisinin Öz Analizi									
Özdeğer	8,9032	0,00681	0,0269	0,0007	0,0006	0,0003	0,0001	0,0	0,0
Oran	0,989	0,008	0,003	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kümülatif	0,989	0,997	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Çizelge 6.4. PCR Kalibrasyonunun PCA Değerleri

Değişken	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9
320	0,333	-0,397	-0,368	-0,643	0,354	0,029	-0,203	-0,121	0,019
325	0,332	-0,442	-0,336	0,494	0,003	-0,254	0,131	0,486	-0,139
330	0,334	-0,298	0,006	0,276	0,266	0,121	0,105	-0,593	0,525
335	0,334	-0,146	0,307	-0,032	0,339	0,253	0,011	-0,201	-0,743
340	0,334	-0,030	0,431	-0,365	0,334	0,081	0,044	0,550	0,382
345	0,334	0,128	0,356	0,292	-0,711	0,383	-0,018	0,062	0,049
350	0,334	0,236	0,229	0,075	-0,024	-0,685	-0,531	-0,151	-0,016
355	0,333	0,399	-0,106	-0,184	-0,098	-0,303	0,750	-0,130	-0,066
360	0,330	0,552	-0,530	0,087	0,246	0,377	-0,290	0,103	0,026

PCR İçin Regreyon Eşitlikleri

$$Pb = 0,556 + 0,286 Z1 - 0,90 Z2 + 3,95 Z3 + 12,7 Z4 + 4,3 Z5 + 44,5 Z6 + 20,8 Z7 - 72 Z8 - 20 Z9$$

$$Cu = 0,209 + 0,462 Z1 - 1,46 Z2 + 2,39 Z3 + 1,9 Z4 + 34,7 Z5 - 17,0 Z6 + 35,9 Z7 + 83,7 Z8 - 16 Z9$$

$$Cd = -0,168 + 0,580 Z1 + 16,28 Z2 - 11,11 Z3 + 46,9 Z4 - 11,6 Z5 + 35,3 Z6 - 122,6 Z7 - 99,5 Z8 + 272 Z9$$

6.3.1.1. PCR Kalibrasyon Yönteminin Validasyonu

PCR yönteminin validasyonu için Pb^{+2} -APDC, Cu^{+2} -APDC, Cd^{+2} -APDC' nin 0,25-0,5 $\mu g/mL$ çalışma aralığında olacak şekilde 15 adet karışım çözeltisi hazırlanmıştır. Çizelge 6.3.' de bulunan değerler ile hazırlanan bu validasyon seti kullanılarak kurulan PCR kalibrasyonu yapıldı. Böylece kesinlik ve doğruluğu test edilip geri kazanım (GK) değerleri hesaplandı. PCR yönteminin sentetik karışımlara uygulanması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5. de gösterilmiştir.

Çizelge 6.5. PCR Yönteminin Validasyon Tablosu

KARIŞIM			BULUNAN			GERİ KAZANIM		
Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
0,25	0,1	0,6	0,247	0,103	0,644	99,070	103,352	107,411
0,25	0,2	0,6	0,251	0,201	0,645	100,510	100,500	107,580
0,25	0,3	0,6	0,245	0,292	0,603	98,337	97,382	100,449
0,25	0,4	0,6	0,256	0,393	0,544	102,401	98,400	90,746
0,25	0,5	0,6	0,240	0,491	0,639	96,161	98,178	106,452
0,25	0,25	0,1	0,254	0,251	0,103	101,851	100,400	103,000
0,25	0,25	0,3	0,243	0,246	0,292	97,454	98,756	97,467
0,25	0,25	0,5	0,246	0,251	0,480	98,751	100,248	96,049
0,25	0,25	0,7	0,244	0,262	0,672	97,698	104,800	96,005
0,25	0,25	0,9	0,258	0,246	0,884	103,456	98,534	98,197
0,1	0,25	0,6	0,096	0,249	0,602	96,703	99,986	100,300
0,2	0,25	0,6	0,196	0,247	0,594	98,240	98,863	99,060
0,3	0,25	0,6	0,297	0,250	0,600	99,018	100,354	100,000
0,4	0,25	0,6	0,394	0,250	0,577	98,535	100,147	96,107
0,5	0,25	0,6	0,497	0,243	0,594	99,583	97,304	98,967
ORTALAMA						99,185	99,814	99,853
STD						2,077	2,059	4,682

6.3.1.2. PCR Yöntemi İçin ANOVA Testi

ANOVA testi, kalibrasyon yöntemlerinin doğruluk ve kesinliğini test etmek için uygulandı. Çizelge 6.6 'da %95 güven aralığındaki değerler bulunmaktadır.

Çizelge 6.6. PCR Yönteminin ANOVA Testi Tablosu

	Pb	Cu	Cd
Gruplar Arası Serbestlik Derecesi	1	1	1
Grup İçi Serbestlik Derecesi	29	29	29
Güven Aralığı	%95	%95	%95
F-Tablo Değeri	4,19597	4,19597	4,19597
F-Test Değeri	0,0035	0,00188	0,00074
P-Değeri	0,95323	0,96573	0,97856

ANOVA testinde $F\text{-hesaplanan} < F\text{-tablo ve } p\text{-değeri} > p=0,05$ olduğu için bu ölçümleme modelinin numunenin incelenmesi için uygun olduğuna karar verildi.

6.3.1.3. PCR Yönteminde İstatiksel Analiz

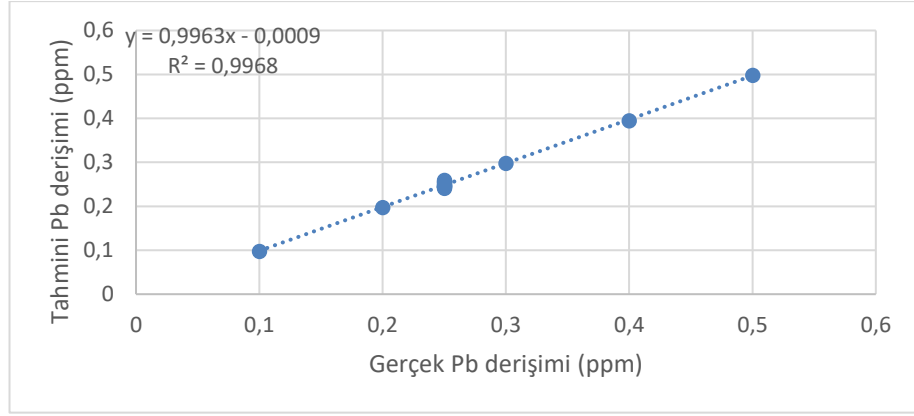
6.3.1.3.1. Kalibrasyonun Standart Hatası

Pb²⁺-APDC, Cu²⁺-APDC, Cd²⁺-APDC içeren karışımlarda metallerin miktar tayinini gerçekleştirebilmek için çapraz validasyon işleminde tahmin edilen hataların karelerinin toplamının (Predicted Residual Error Some of Squares→ PRESS) minimal değerleri elde edilmiştir. Kurulan PCR kalibrasyonunda PRESS değeri Pb²⁺-APDC, Cu²⁺-APDC, Cd²⁺-APDC için Çizelge 6.5.' de gösterilmiştir. PRESS değeri ne kadar sıfıra yakın ise doğruluk derecesini o kadar artmaktadır.

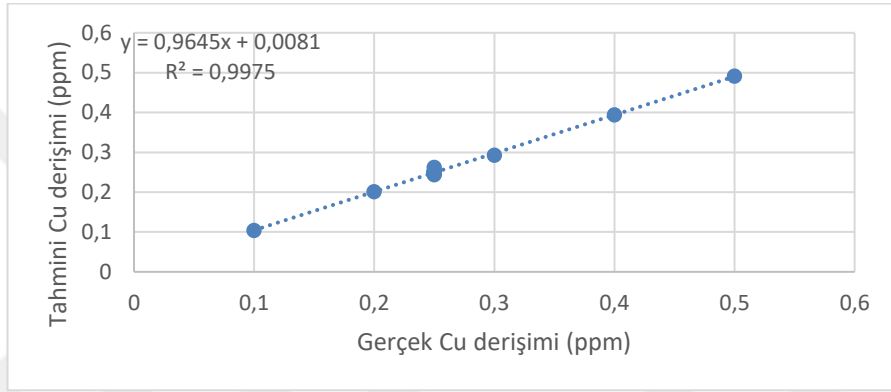
Kalibrasyonun standart hatası (Standard error of calibration →SEC), gerçek ve tahmin edilen derişimler arasındaki ilişkiye dayalı olarak hesaplandı ve Pb²⁺-APDC, Cu²⁺-APDC, Cd²⁺-APDC Çizelge 6.6.'da gösterilmiştir. Gerçek ve tahmin edilen derişim için lineer regresyon analiz sonuçları Pb²⁺-APDC, Cu²⁺-APDC, Cd²⁺-APDC için Şekil 6.15. 6.16. 6.17' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.7. PCR Yönteminin İstatiksel Analiz Tablosu

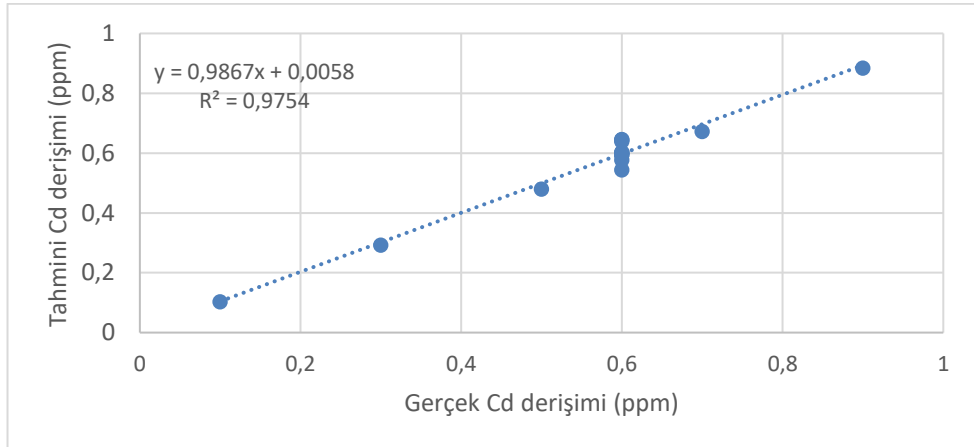
PCR			
	Pb	Cu	Cd
Press Değeri	0,000402487	0,000420774	0,010755952
SEC Değeri	0,00518	0,005296	0,026778



Şekil 6.15. PCR Kalibrasyonunda Pb İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiğı Ve İstatistiksel Sonuçlar



Şekil 6.16. PCR Kalibrasyonunda Cu İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiğı Ve İstatistiksel Sonuçlar



Şekil 6.17. PCR Kalibrasyonun Cd İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiğı Ve İstatistiksel Sonuçlar

6.3.2. Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (PLS)

Şekil 6.13'e göre hazırlanan ölçümleme seti kullanılarak ölçümler 305–445 nm arasında yapılmıştır. Her 20 nm de bir bu noktalara karşılık gelen 32 noktada absorbans değerleri okunmuştur. Daha sonra kalibrasyon setinin absorbans ve derişim değerlerinin varyans-kovaryans matrisleri hesaplanmıştır. Derişimler arasında PLS kalibrasyonu kurulmuştur. Son olarak içme suyu numunesi karışımında bulunabilecek metalleri 305-445 nm arasında absorbans değerleri okunarak PLS kalibrasyonunda bu metallerin miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir.

6.3.2.1. Kalibrasyon Yönteminin Validasyonu

PLS yönteminin validasyonu için Pb^{+2} -APDC, Cu^{+2} -APDC, Cd^{+2} -APDC' nin 0,25-0,5 µg/mL çalışma aralığında olacak şekilde 15 adet karışım çözeltisi hazırlandı. hazırlanan bu validasyon seti kullanılarak kurulan PLS kalibrasyonu yapıldı. Böylece kesinlik ve doğruluğu test edilip geri kazanım (GK) değerleri hesaplandı. PCR yönteminin sentetik karışımlara uygulanması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 6.7. de gösterildi.

Çizelge 6.8. PLS Yönteminin Validasyon Tablosu

KARIŞIM			BULUNAN			GERİ KAZANIM		
Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
0,25	0,1	0,6	0,239	0,104	0,643	95,68	104,88	107,308
0,25	0,2	0,6	0,26	0,208	0,644	104,111	104,216	107,491
0,25	0,3	0,6	0,247	0,293	0,602	99,01	97,885	100,36
0,25	0,4	0,6	0,261	0,384	0,593	104,654	96,227	98,956
0,25	0,5	0,6	0,242	0,482	0,613	97,048	96,527	102,298
0,25	0,25	0,1	0,266	0,255	0,105	106,503	102,326	105,882
0,25	0,25	0,3	0,235	0,247	0,291	94,114	98,962	97,266
0,25	0,25	0,5	0,268	0,244	0,479	107,444	97,71	95,916
0,25	0,25	0,7	0,265	0,263	0,671	106,317	105,322	95,915
0,25	0,25	0,9	0,251	0,247	0,897	100,577	99,137	99,755
0,1	0,25	0,6	0,102	0,251	0,595	102,547	100,544	99,267
0,2	0,25	0,6	0,207	0,248	0,592	103,963	99,438	98,736
0,3	0,25	0,6	0,298	0,252	0,613	99,643	101,05	102,262
0,4	0,25	0,6	0,379	0,251	0,576	94,969	100,72	96,013
0,5	0,25	0,6	0,489	0,264	0,593	97,827	105,783	98,87
ORTALAMA						100,96	100,715	100,42
STD						4,456	3,175	3,903

6.3.2.2. PLS Yöntemi İçin ANOVA Testi

Çizelge 6.8 'de %95 güven aralığındaki değerler bulunmaktadır.

Çizelge 6.9. PLS PCR Yönteminin ANOVA Testi Tablosu

	Pb	Cu	Cd
Gruplar Arası Serbestlik Derecesi	1	1	1
Grup İçi Serbestlik Derecesi	29	29	29
Güven Aralığı	%95	%95	%95
F-Tablo Değeri	4,19597	4,19597	4,19597
F-Test Değeri	0,00133	1,9E-05	0,00027
P-Değeri	0,9712	0,9966	0,98701

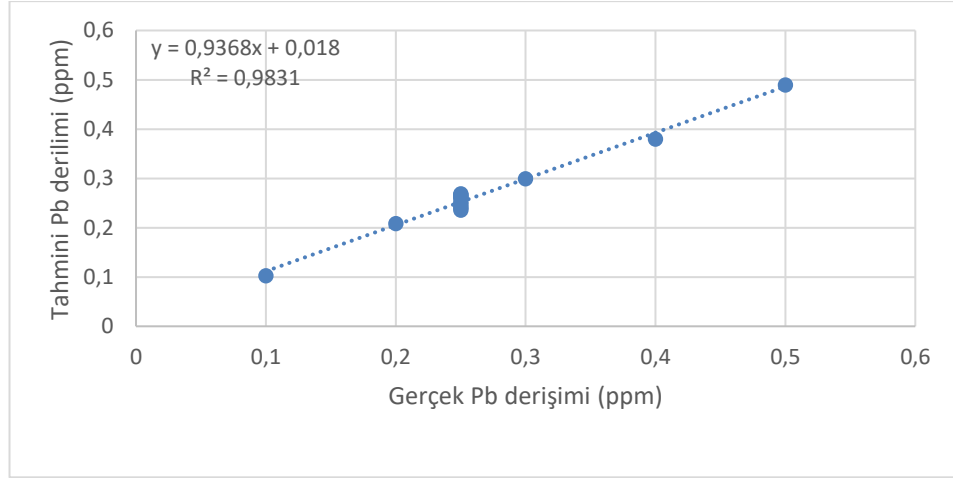
6.3.2.3. PLS Yönteminde İstatiksel Analiz

6.3.2.3.1. Kalibrasyonun Standart Hatası

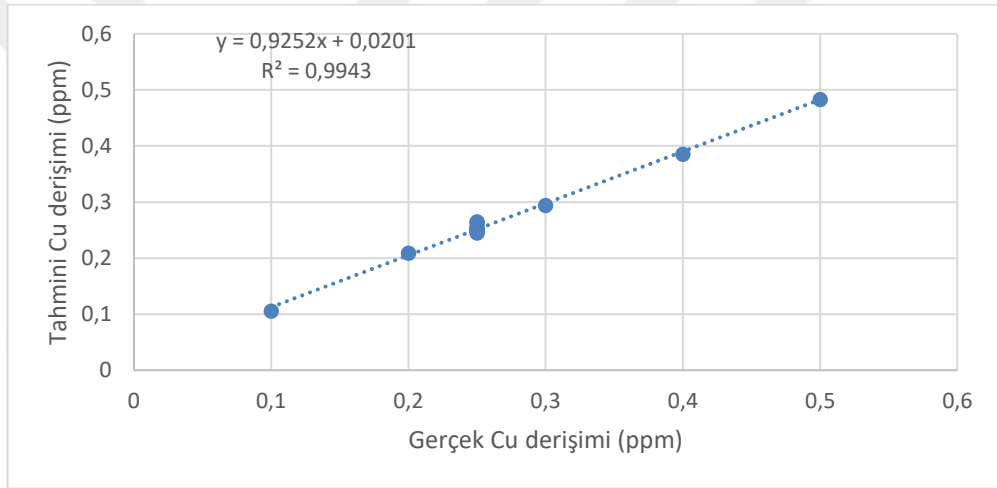
Kalibrasyonun standart hatası (Standard error of calibration →SEC), gerçek ve tahmin edilen derişimler arasındaki ilişkiye dayalı olarak hesaplandı ve Pb⁺²-APDC, Cu⁺²-APDC, Cd⁺²-APDC Çizelge 6.9.'da gösterilmiştir. Gerçek ve tahmin edilen derişim için lineer regresyon analiz sonuçları Pb⁺²-APDC, Cu⁺²-APDC, Cd⁺²-APDC için Şekil 6.18. 6.19. 6.20' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.10. PLS Yönteminin İstatiksel Analiz Tablosu

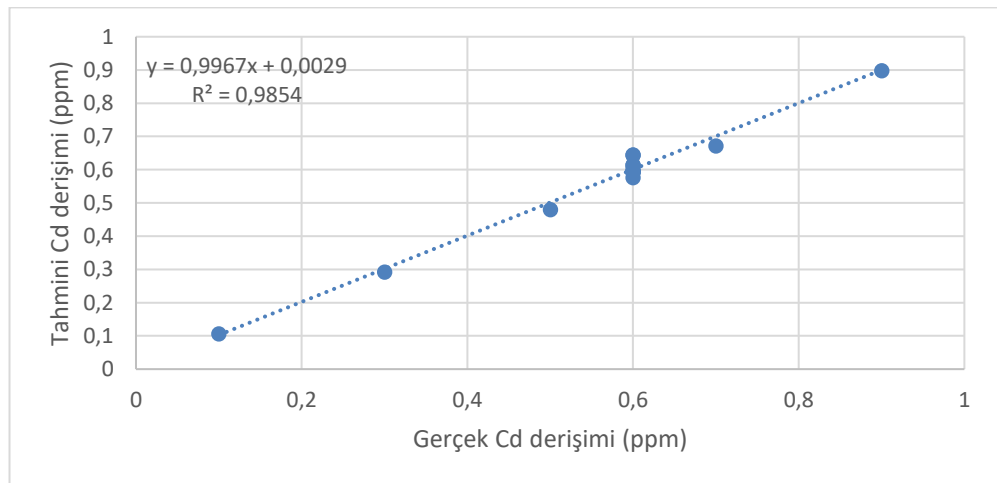
PLS			
	Pb	Cu	Cd
Press Değeri	0,000139355	7,61631E-05	0,000426506
SEC Değeri	0,011804869	0,008727145	0,020652023



Şekil 6.18. PLS Kalibrasyonunun Pb İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiğı Ve İstatistiksel Sonuçlar



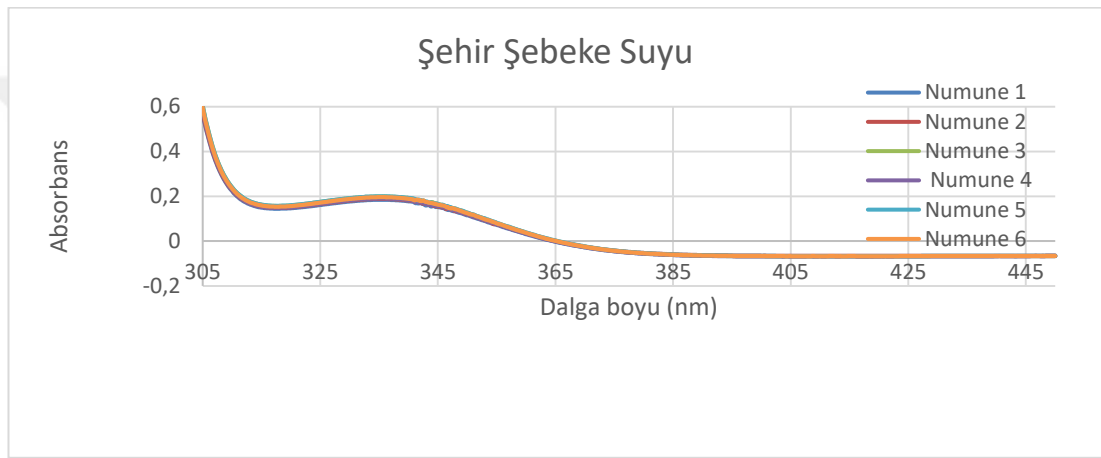
Şekil 6.19. PLS Kalibrasyonunun Cu İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiğı Ve İstatistiksel Sonuçlar



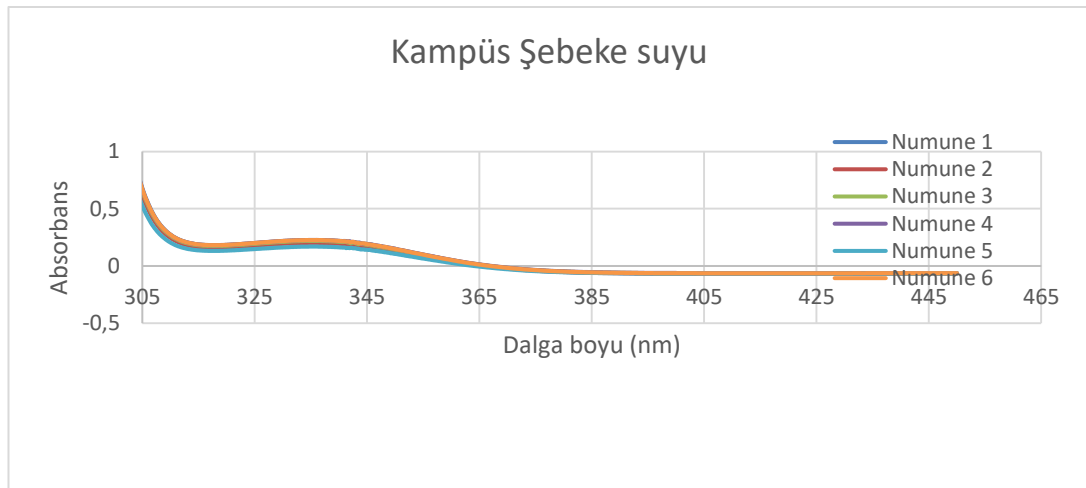
Şekil 6.20. PLS Kalibrasyonunun Cd İçin Gerçek Ve Tahmin Edilen Derişimlerin Lineer Regresyon Grafiğı Ve İstatistiksel Sonuçlar

6.4. PLS ve PCR Validasyon Yönteminin Alınan Su Numunesine Uygulanması

Çalışmada geliştirilerek kalibrasyon ve validasyon basamaklarında yüksek geri kazanım gösteren kemometrik yöntemler, Isparta şehir suyunda ve Süleyman Demirel Üniversitesi kampüs suyunda uygulanarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Çalışılan su numuneleri kompleks oluşumunda sağlanan optimum şartlarda analizleri UV spektrofotometre’ de okunmuştur. Elde edilen grafikler Şekil 6.21. ve Şekil 6.22.’de gösterilmiştir.



Şekil 6.21. Şehir Merkezinden Alınan Doğal Su Numunesinin Absorpsiyon Spektrumu (0.1 M HCl İçerisinde).



Şekil 6.22. Süleyman Demirel Üniversite Kampüsünden Alınan Doğal Su Numunesinin Absorpsiyon Spektrumu (0,1 M HCl İçerisinde).

Bu çalışmada amaçlanan ve geliştirilen yöntem doğrulanmış olup sonuçları içme suyu numunesinde uygulanmış ve elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 6.10.'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar altı deneyin ortalamasıdır.

Çizelge 6.11. İçme Suyu Numunesinde Geri Kazanım Değerleri

Şehir Şebeke suyu	Kampüs suyu	PLS	PCR
Cd²⁺	Cd ²⁺	0,0542	0,0536
Cu²⁺	Cu ²⁺	0,0074	0,0063
Pb²⁺	Pb ²⁺	2,8308	2,5785

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Türk standartları 266 ve Sağlık Bakanlığı'nın kabul ettiği sınır değerlere göre ethicwater.com.tr sitesinden alınan değerler Çizelge 6.11'de ppm cinsinden verilmiştir. Deney sonuçlarının da çizelgedeki sınırlar içinde olduğu içme suyunun güvenilirliğini göstermektedir.

Çizelge 6.12. Dünya Sağlık Örgütü, TS 266 Ve Sağlık Bakanlığı Değerleri

	WHO	TS266	Sağlık Bakanlığı
Cd²⁺	3	5	5
Cu²⁺	2	2	2
Pb²⁺	10	10	10

Bu çalışmanın sonucu olarak uygulanan kemometrik yöntemlerin Cd²⁺, Cu²⁺ ve Pb²⁺ karışımlarının analizinde uygun sonuçlar verdiği uygulanan yöntemlerin duyarlı ve doğru sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında şehir şebeke suyu örnekleri ile çalışılmıştır. Doğal kaynakların sebep olduğu muhtemel ağır metallerden üç tanesinin (Pb, Cu, Cd) APDC ligandı ile kompleksleri oluşturularak eş zamanlı bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem sonucunda elde edilen verilere temel bileşen regresyonu olan kemometrik yöntemlerden PCR ve PLS yöntemleri başarı ile uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemle birbirine çok yakın yerlerde absorbans veren ağır metallerin belirlenmesinde doğru ve hassas sonuçlar verdiği saptanmıştır. Önerilen yöntemin şehir şebeke sularındaki ağır metallerin tayinlerinde, herhangi bir ön ayırma işlemi gerektirmeksizin rutin analiz için son derece uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Araştırılan su numunesinde metallerin (Pb, Cu, Cd) miktarı WHO, Türk Standartları Enstitüsü ve Sağlık Bakanlığı 'nın belirlemiş olduğu değerlerin altında bulunması şehir şebeke suyunun güvenilirliğini kanıtlamıştır.

KAYNAKLAR

- Abdullah, M. F., 2017. Bakır (II) İyonunun Karışık Ligand Komplekslerinin İn Vitro Sitotoksik Ve Genotoksik Etkilerinin Sağlıklı Ve Kansere Hücre Hatlarında Belirlenmesi
- Aktaş, A.H., Mutlutürk, B., 2014. Demir ve alüminyumun doğal sularda UV spektrofotometrik tayini için yöntem geliştirilmesi ve elde edilen verilerin kemometrik kalibrasyon yöntemleriyle değerlendirilmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 18(3), 52-59.
- Alkan, E., 2012, Flurbiprofenin Farmasötik Preparatlarda Analitik Yöntemlerle Miktar Tayini, Erzurum, 20.
- Aydın, Ç., 2017. Kozmetik Ürünlerde Bulunan Bazı Ağır Metallerin Kemometrik Yöntemlerle Belirlenmesi, Isparta, 12.
- Chen, J., Teo, K.C., 2001. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. Analytica Chimica Acta, 450, 215-222.
- Demir, D., Göktürk, T., Akçay, O., 2014 Bazı Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal (Pb, Cd) Tayini, SDU Journal of Science (E- Journal), 9 (2): 194-200.
- Dinç, E., 2007, Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyonlar, c 27, s 1, sf 61-92.
- Gao, H.W., Chen, L., Yang, Q.Z., 2005. Direct sensitive determination of trace amounts of dissolved ferric ion in natural water by light absorption ration variation spectrometry. Journal of AOAC International, 88, 1231-1235.
- H.A. Flaschka and A.J. Barnard, Chelates in Analytical Chemistry, p.1-4, 247-250 Marcel Dekker, New York, 1972.
- Jamaluddin, M.A., 1995. Spectrophotometric determination of aluminium by morin. Talanta, 42, 1135-1142.
- Kaba, A., Aktaş, A.H., 2014. Çeşitli ligandları kullanarak Fe³⁺, Al³⁺ ve Cu²⁺ nin bir arada spektrofotometrik tayinleri için yöntem geliştirilmesi ve elde edilen verilerin en küçük kareler kalibrasyon yöntemi (PLS) ve temel bileşen regresyon (PCR) ile değerlendirilmesi. SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 18(1), 71-79.
- Michalski, R., Kernet, J., Muntean, E., Utylska, P.P., 2023. Indexing methods and chemometric analysis of selected metals and metalloids for drinking water quality assessment in Upper Silesia region, Poland. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 103(17), 1-19.

- Miller, J. N. and Miller, J.,1993. Statistics for Analytical Chemistry, Prentice-Hall, Hemel Hempstead.
- Nadia, A., Mohamed, B., Malek, K., Mohamed, T.D., 2003. Simultaneous determination of Fe(III) and Al(III) by first-derivative spectrophotometry and partial least squares (PLS-2) method – Application to post-haemodialysis fluids. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 22, 175-182.
- Özen, G., 2009, Farmasötik kremlerde UV türev spektrofotometrisi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi yöntemleri ile izokonazol nitrat ve diflukortolon valerat miktar tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-24
- Platikanov, S, Baquero, D., Gonzales, S., Alonso, J.M., Paraira, M., Cortina, J.L., Tauler, R., 2019. Chemometric analysis for river water quality assessment at the intake of drinking water treatment plants. Science of the Total Environment, 667, 552-562.
- Reddy, V.K., Reddy, S.M., Reddy, P.R., Reddy, T.S., 2000. Simultaneous spectrophotometric determination of copper (II), vanadium (V), and iron (III) using 2-hydroxy-1naphthaldehyde benzoylhydrozone. Journal of Analytical Chemistry, 55(5), 435-439.
- Safavi, A. Mizaee, M., Abdollahi, H., 2003. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminum by partial least squares calibration method in micellar medium. Analytical Letters, 36(3), 699-712.
- Stanimirova, I., Polowniak, M., Skorek, R., Kita, A., John, E., Buhl, F., Walczak, B., 2007. Chemometric analysis of the water purification process data. Talanta, 74, 153-162.
- Tunçel, M., 1988, Morötesi Ve Görünür Alan Spektroskopisinin Yeni Çehresi: Türev Spektroskopisi, PHarmacia-JTPA 28 : 62 (3) 115.
- Uysal, H., 2014. Bazı İlaç Etken Maddelerin Tayini İçin Türev Spektrofotometrik Yöntem Geliştirilmesi, Konya, 11.