

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**[N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin]
KOMPLEKSLERİNDEN YARARLANILARAK
ZEYTİNYAĞINDA METAL ANALİZLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda KÖSE BARAN

Balıkesir, Ağustos-2006

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

[N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin]
KOMPLEKSLERİNDEN YARARLANILARAK ZEYTİNYAĞINDA
METAL ANALİZLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda KÖSE BARAN

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Sema Bağdat YAŞAR

Sınav Tarihi: 11. 08. 2006

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)

Doç. Dr. Cengiz ÖZMETİN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Sema Bağdat YAŞAR (Danışman - BAÜ)

Balıkesir, Ağustos - 2006

ÖZET

[N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] KOMPLEKSLERİNDEN YARARLANILARAK ZEYTİNYAĞINDA METAL ANALİZLERİ

Eda KÖSE BARAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr.Sema BAĞDAT YAŞAR)

Balıkesir, 2006

Zeytinyağında metal tayini için Schiff baz komplekslerinden yararlanılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin ile Cu, Zn, Fe ve Ni kompleksleri oluşturulması ve oluşan komplekslerin yağ fazından sulu çözelti fazına ekstraksiyonu sayesinde metal tayinlerinin yapılabilmesi sağlanmıştır. Metal komplekslerinin oluşma sürelerinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca kompleksleşmeler için uygun pH değerleri belirlenmiştir. Metal Schiff baz komplekslerindeki metal:ligand oranlarının belirlenmesinde Job ve Mol Oranı metotları uygulanmıştır. Komplekslerde metal:ligand oranının 1:1 olduğu gözlenmiştir ve oluşan komplekslerin kompleks oluşum sabitleri (K_{ol}) hesaplanmıştır. Cu, Zn, Fe ve Ni ile Schiff baz komplekslerine bazı katyonların girişim etkileri incelenmiştir.

Zeytinyağından metallerin ekstraksiyonları işleminde optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla merkezi kompozit dizayn yöntemi uygulanmıştır. Merkezi kompozit dizayn denemeleri için metal analizleri FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Cu, Zn, Fe ve Ni komplekslerinin oluşumları için ortalama optimum koşullar; kullanılan Schiff baz çözeltisinin hacminin yağ miktarına oranı (mL/g) 1, karıştırma süresi 60 dakika, sıcaklık 30 °C bulunmuştur. Ayrıca toplam Cu, Zn, Fe ve Ni tayinleri için örnekler mikrodalga ile çözünürleştirilmiş ve ICP-AES ile analizleri yapılmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Bakır / Çinko / Demir / Nikel / Schiff baz / Merkezi kompozit dizayn / Zeytinyağı / Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

ABSTRACT

METAL ANALYSIS WITH [N,N'-bis(salicylidene)-2,2'-dimethyl-1,3-propanediaminato] SCHIFF BASE IN OLIVE OIL

Eda KÖSE BARAN

Balıkesir University, Institute of Science,

Department of Chemistry

(M. Sc. Thesis / Supervisor Assist.Prof.Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR)

Balıkesir-Turkey, 2006

It is aimed to use Schiff-base complexes for the determination of metals in olive oil. To achieve this aim, Cu, Zn, Fe and Ni complexes of Schiff-base have been formed and the determination of metals has been done with the extraction of these complexes from oil phase to aqueous phase. In order to determine the period of the formation of the metal complexes kinetic studies have been done and also the optimum pH values for the complexation have been determined. Job (continuous variation method) and Mol Ratio methods have been implemented to determine the combination ratio of metal/ligand in complex. We have observed that metal/ligand ratio is 1:1 in complexes, and complex formation constants of complexes have been calculated. Interference effects of some metal cations on Cu, Zn, Fe and Ni-Schiff base complexes have been investigated. Average optimum conditions for Cu, Zn, Fe and Ni complexes have been found as following. The ratio of the volume of used Schiff base solution to the amount of olive oil (mL/g) is 1, the stirring time is 60 minutes and the temperature is 30 °C.

With the aim to determine the optimum conditions in the procedure of extracting metals from olive oil, central composite design (one of the chemometric designs) has been applied. The metal analyses for the experiments of the central composite design have been performed with FAAS. Beside these, for the determination of total Cu, Zn, Fe and Ni amounts, samples have been digested in microwave system and then analyzed with ICP-AES.

KEY WORDS: Copper / Zinc / Iron / Nickel / Schiff base extraction / Central Composite Design / olive oil / Atomic absorption spectrophotometer

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
KISALTIMA LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Zeytin Yağı	1
1.1.1 Bitkisel Yağların Kimyasal İçerikleri	7
1.1.2 Yağların Reaksiyonları	9
1.1.2.1 Ester ve Karboksil Bağlarındaki Değişmeler	9
1.1.2.2 Yağ Asidi Zincirindeki Reaksiyonlar	10
1.2 Demir, Nikel, Bakır, Çinko, Mangan	13
1.2.1 Demir	14
1.2.2 Nikel	15
1.2.3 Bakır	15
1.2.4 Çinko	16
1.2.5 Mangan	17
1.3 Schiff Bazları, Özellikleri ve Analitik Kullanım Alanları	18
1.4 Kompleksleşme Dengeleri ve Kantitatif Amaçlı Kompleksleşme Reaksiyonlarının Kullanımı	21
1.5 Analitik Kimyada Verilerin İstatistiksel Değerlendirilmesi	26
1.6 Kemometrik Metotlar ve Deneysel Dizayn	28
1.6.1 Merkezi Kompozit Dizayn	31
2. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER	36
2.1 Deneysel Kullanılan Aletler	36
2.2 Deneysel Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	37
2.3 Deneysel Yapılışı	39
2.3.1 Metallerin Schiff Baz İle Oluşturdukları Kompleksler İle İlgili Deneysel	39
2.3.1.1 Schiff Baz İçin Uygun Çözgen Belirlenmesi	39
2.3.1.2 Schiff Baz İle Metallerin Birleşme Oranlarının Belirlenmesi İçin Yapılan Ön Çalışmalar	40
2.3.1.3 Job Metodu (Sürekli Değiştirme Metodu)'nun Uygulanması	41
2.3.1.4 Mol Oranı Metodu'nun Uygulanması	41
2.3.1.5 Metal Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	42
2.3.2 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonları İle İlgili Deneysel	44
2.3.3 Toplam Metal Tayinleri İle İlgili Deneysel	45

3.	BULGULAR	46
3.1	Metallerin Schiff Baz İle Oluşturdukları Kompleksler İle İlgili Deneyle	46
3.1.1	Schiff Baz İçin Uygun özgen Belirlenmesi	46
3.1.2	alışmalar İçin Uygun Dalgaboyunun Belirlenmesi	46
3.1.3	Kinetik alışmalar	50
3.1.4	pH alışmaları	54
3.1.5	LDM Ligandının Metallerle Birleşme Oranının Tespiti İle İlgili alışmalar	58
3.1.6	Metal Komplekslerinin Oluşumunda Girişimler	63
3.1.7	Metal Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi İçin Yapılan alışmalar	66
3.2	Metallerin Zeytinyağından Ekstraksiyonu İçin Optimum Koşulların Merkezi Kompozit Dizayn İle Belirlenmesi	70
3.2.1	FAAS alışma Koşullarının Optimizasyonu	70
3.2.2	Geri Kazanım Testleri	75
4.	TARTIşMA VE SONUÇ	81
	KAYNAKLAR	87

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin	19
Şekil 1.2	N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin	19
Şekil 3.1	LDM spektrumu	47
Şekil 3.2	Cu-LDM spektrumu	47
Şekil 3.3	Zn-LDM spektrumu	47
Şekil 3.4	Fe-LDM spektrumu	47
Şekil 3.5	Ni-LDM spektrumu	47
Şekil 3.6	Cu, LDM, Cu-LDM spektrumları	48
Şekil 3.7	Zn, LDM, Zn-LDM spektrumları	48
Şekil 3.8	Ni, LDM, Ni-LDM spektrumları	49
Şekil 3.9	Fe, LDM, Fe-LDM spektrumları	49
Şekil 3.10	Cu-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi	50
Şekil 3.11	Zn-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi	51
Şekil 3.12	Fe-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi	51
Şekil 3.13	Ni-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi ($\lambda = 348 \text{ nm}$)	52
Şekil 3.14	Ni-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi ($\lambda = 400 \text{ nm}$)	52
Şekil 3.15	Mn-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi	53
Şekil 3.16	Cu-LDM kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları	54
Şekil 3.17	Zn-LDM kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları	54
Şekil 3.18	Fe-LDM kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları	55
Şekil 3.19	Ni-LDM kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları	55
Şekil 3.20	363 nm dalgaboyunda Cu-LDM kompleksine pH etkisi	56
Şekil 3.21	335 nm dalgaboyunda Zn-LDM kompleksine pH etkisi	56
Şekil 3.22	521 nm dalgaboyunda FeLDM kompleksine pH etkisi	57
Şekil 3.23	297 nm dalgaboyunda Ni-LDM kompleksine pH etkisi	57
Şekil 3.24	363 nm dalgaboyunda Cu-LDM kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi	58
Şekil 3.25	335 nm dalgaboyunda Zn-LDM kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi	59
Şekil 3.26	335 nm dalgaboyunda Zn-LDM kompleksi için mol oranına (nL/nM) bağlı olarak A sinyallerinin değişimi	60
Şekil 3.27	400 nm dalgaboyunda Zn-LDM kompleksi için mol oranına (nL/nM) bağlı olarak A sinyallerinin değişimi	60
Şekil 3.28	529 nm dalgaboyunda Fe-LDM kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi	61
Şekil 3.29	540 nm dalgaboyunda Fe-LDM kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi	61
Şekil 3.30	400 nm dalgaboyunda Ni-LDM kompleksi için mol oranına (nM / nL) bağlı olarak A sinyallerinin değişimi	62
Şekil 3.31	410 nm dalgaboyunda Ni-LDM kompleksi için mol oranına	62

	(nM / nL) bağlı olarak A sinyallerinin değişimi	
şekil 3.32	Cu-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi	63
şekil 3.33	Zn-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi	64
şekil 3.34	Zn-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi	64
şekil 3.35	Fe-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi	65
şekil 3.36	Ni-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi	65
şekil 3.37	Ni-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi	66
şekil 3.38	Cu için FAAS'deki uygun çalışma koşullarının belirlendiği grafikler	71
şekil 3.39	Fe için FAAS'deki uygun çalışma koşullarının belirlendiği grafikler	72
şekil 3.40	Ni için FAAS'deki uygun çalışma koşullarının belirlendiği grafikler	73
şekil 3.41	Zn için FAAS'deki uygun çalışma koşullarının belirlendiği grafikler	74
şekil 4.1	[N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin]metal kompleks molekülü	83

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Tablo 1.1	Zeytinyağının yağ asit içeriği	2
Tablo 1.2	Yağların iyot sayılarına göre sınıflandırılması	8
Tablo 1.3	Zeytinyağının kimyasal bileşimi	8
Tablo 1.4	Bazı yemeklik bitkisel yağların kimyasal bileşimi	9
Tablo 1.5	Oksidasyona etki eden parametreler	12
Tablo 1.6	Demir, Bakır, Çinko elementlerinin özellikleri	13
Tablo 1.7	Nikel ve Mangan elementlerinin özellikleri	14
Tablo 1.8	Şelat ekstraksiyon sistemleri	25
Tablo 1.9	Üç seviyeli full faktöriyel dizayn ile merkezi kompozit dizayn yöntemlerinde yapılacak deney sayıları	31
Tablo 1.10	Faktörler ve aralıkları	32
Tablo 1.11	Seviyelerin aldığı değerler	33
Tablo 1.12	Merkezi Kompozit Dizayn Tablosu	33
Tablo 1.13	Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris	34
Tablo 2.1	FAAS çalışma şartları	37
Tablo 2.2	1×10^{-3} M metal çözeltilerin hazırlanması	38
Tablo 2.3	Girişim çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler	38
Tablo 2.4	Girişim çalışmalarında kullanılan stok çözeltilerin hazırlanması	39
Tablo 2.5	pH çalışmalarında kullanılan asitlerin pK değerleri	39
Tablo 2.6	Deneylerde kullanılan tamponlar	40
Tablo 2.7	Metal iyonlarının ligand ile birleşme oranları	41
Tablo 2.8	Zn : LDM birleşme oranlarının tespiti için çözeltilerin hazırlanması	42
Tablo 2.9	Ni : LDM birleşme oranlarının tespiti için çözeltilerin hazırlanması	42
Tablo 2.10	Faktörler ve belirlenen aralıklar	44
Tablo 2.11	Örneklere uygulanan merkezi kompozit dizayn kapsamındaki deneyler	45
Tablo 2.12	Zeytinyağı örneklerine uygulanan mikrodalga çözünürleştirme programı	45
Tablo 3.1	LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri	67
Tablo 3.2	Cu-LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri	68
Tablo 3.3	Zn-LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri	68
Tablo 3.4	Fe-LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri	69
Tablo 3.5	Ni-LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri	69
Tablo 3.6	Komplekslerin oluşum sabitleri	70
Tablo 3.7	FAAS 'de metaller için hesaplanan belirtme alt sınırları	70
Tablo 3.8	Standart katma yöntemi için hazırlanan standartlar ve analizlerin yapıldığı dalga boyları	75
Tablo 3.9	Cu ve Zn için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	76

Tablo 3.10	Fe ve Ni için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	77
Tablo 3.11	Denemeler sonunda bulunan yanıt değerleri	78
Tablo 3.12	Hesaplamalar sonunda bulunan b değerleri	78
Tablo 3.13	Oluşturulan y denklemleri ve Derive 6 programından yararlanılarak çözülen denklemler	79
Tablo 3.14	Derive 6 programıyla bulunan X_1 , X_2 , X_3 değerleri	80
Tablo 3.15	Metallerin yağdan ekstraksiyonu için bulunan gerçek değerler (optimum koşullar)	80
Tablo 4.1	Kompleks oluşum sabitleri	83
Tablo 4.2	Metallerin yağdan ekstraksiyonu için bulunan optimum koşullar	85
Tablo 4.3	Zeytinyağında toplam Cu, Zn, Fe ve Ni tayinleri	86

KISALTMA LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açılımı</u>
PUFA	Çoklu doymamış yağ asit(ler)i
MUFA	Tekli doymamış yağ asit(ler)i
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GF-AAS	Grafit fırın Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma Kütle Spektroskopisi
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
PA-FI	Paralel akışa enjeksiyon
LDM	N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin
PCA	Temel bileşen analizi
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
SEC	Tanecik boyutlandırma (size-exclusion) kromatografisi

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince hiçbir yardımını ve bilimsel desteğini esirgemeyen, karşılaştığım her türlü sorun ile yakından ilgilenen, azmine hayran olduğum Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR hocama içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmamda kullanmış olduğum Schiff bazı sentezleyen ve bu ligandla çalışmamıza olanak sağlayan Doç. Dr. Raif Kurtaran hocamıza teşekkür ederim. Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi ve Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezindeki tüm çalışanlara, Ayla GÜNGÖR'E uygun çalışma ortamını sağladıkları için teşekkürler.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini gördüğüm arkadaşım Cihan BARAK'a ve matematiksel hesaplarda Derive 6 programının kullanımında bana yardımcı olan arkadaşım B. Barış DEMİR'e de ayrıca teşekkürler.

Her konuda olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım sırasında da hep yanımda olan, beni hiç yalnız bırakmayan eşim Alim BARAN'a, desteklerini her zaman hissettiğim annem, babam, kardeşlerim Ela ve Ensar'a sonsuz teşekkürler.

Balıkesir, 2006

Eda KÖSE BARAN

1. GİRİŞ

1.1 Zeytin Yağı

Zeytinyağı, sadece zeytin ağacı (*Olea europaea*) meyvelerinden elde edilen, hiçbir kimyasal işlem görmeden doğal hali ile tüketilebilen bir yağdır. İçerdiği bileşenler bakımından insan sağlığına birçok açıdan olumlu etkileri olan değerli besinlerden birisidir. Zeytinyağı yıllardır ilaçların bileşimlerinde yer alan doğal maddelerden birisidir.

Zeytinyağı yüzde 72-75 oleik asit, yüzde 13-16 doymuş yağ asitleri (palmitik asit, % 11-14; stearik asit,% 2-3), ve yüzde 6-11,5 arasında değişen miktarlarda çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) (linoleik asit,% 6,5-11; linolenik asit,%0,3-0,8) içerir [1]. Vücudumuzun gereksinim duyduğu 20 farklı yağ asidi vardır. Bu yağ asitlerinden Linoleik (*Omega-6 grubu yağ asitlerinin öncüsü*) ve Linolenik (*Omega-3 grubu yağ asitlerinin öncüsü*) asitleri vücudumuzda sentezlenemezler. Linoleik ve linolenik yağ asitleri vücutta üretilmediği için besinlerden alınır ve bu sebeple temel (esansiyel) yağ asitleri olarak adlandırılır. Linoleik ve linolenik asitler vücudumuzda prostaglandin'lerin yapılmasında kullanılan yapı taşlarıdır. Hormon benzeri maddeler olan prostaglandinler iltihaplanma, ağrı, şişkinlik, tansiyon, kalp, böbrekler, sindirim sistemi ve vücut sıcaklığı gibi vücuttaki birçok faaliyeti düzenler. Ayrıca alerjik reaksiyonlar, kan pıhtılaşması ve diğer hormonların yapılması için de önemlidirler. Yağ asitleri aynı zamanda kalp krizine yol açabilen kan pıhtılaşmasını önleyebilirler.

Tablo 1.1 Zeytinyağının yağ asit içeriği [2]

Asit çeşidi	Bileşen	Konsantrasyon (%)
Doymamış yağ asitleri		
1 cis çift bağ:	Oleik asit	64-80
2 cis çift bağ:	Linoleik asit	8-16
3 cis çift bağ:	Linolenik asit	1-2
Doymuş yağ asitleri		
	Palmitik asit	7-14
	Stearik asit	2-4

Zeytinyağında yüksek miktarda bulunan oleik asidin (tekli doymamış yağ asidi, MUFA); kandaki kolesterol miktarını azaltarak kalp krizi ve damar sertliği riskini düşürdüğü bilinmektedir. Kolesterol, tüm canlıların bünyesinde bulunur ve vücutta özel görevleri vardır, ancak belli bir düzeyde olması gerekir. Kolesterol oranı belli sınırları aşınca zararlıdır. Kolesterol fazlalığında "familiar hiperkolesterolemi" hastalığı oluşur ve bu da damar tıkanıklığı ve kalp krizi ile sonuçlanır. Kolesterolün kandaki taşıyıcısı lipoproteindir ve sağlık açısından lipoprotein yüksek ya da düşük yoğunlukta olması önemlidir. Yapılan araştırmalar sonunda, kalp-damar rahatsızlıkları olanlarda çoğunlukla kandaki düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) ile taşınan kolesterolün yüksek olduğu gözlenmiştir. Yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL) kanda yükselmesi durumunda, kolesterol karaciğere taşınarak safra ve benzer ürünlere indirgenmekte ve böylece damar sertliği olasılığı azalmaktadır. Sonuç olarak sağlık açısından LDL düşük, HDL ise mümkün olduğunca yüksek olmalıdır [3, 4]. Doymamış yağ asitleri, kandaki kolesterolü azaltır. Çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) kandaki LDL ve HDL miktarını azaltırken; tekli doymamış yağ asitlerinin (MUFA) LDL' yi azalttığı, HDL miktarını ise arttırdığı bilinmektedir [5].

Zeytinyağının önemli gıda maddelerinden olmasının bir sebebi de, antioksidanlar içermesidir. Antioksidanlar, vücudumuzdaki serbest radikalleri tanıyan ve etkisiz hale getiren bir sisteme sahiptir. Bu sistem enzimler ile antioksidan olan pek çok vitamin ve minerali içerir. Serbest radikaller, yağ moleküllerinin değişime uğramalarına sebep olurlar. Bu değişim bitkisel yağların

acılaşmasına sebep olur. Yağlar vücutta değişime uğradıklarında; hücre zarının yapısı ve fonksiyonları zarara uğrar. Bunun sonucunda; hücre zarı oksijenin, suyun ve gıdaların uzun süreli olarak transferini yapamaz duruma gelir ve harcanan ürünlerin atılmasını düzenleyemez. Damar sertliği ve kalp hastalıklarının başlıca nedeni; serbest radikallerin dokularda yaratmış olduğu tahribatlardır. Daha ileri safhalar ise; kardiyovasküler hastalıklar, kalp ile beyine giden kan ve oksijenin azalmasıdır. Yağlara katılan antioksidanlar, doğal (tokoferoller, fenolik bileşikler, karotenoid gibi) ve yapay (BHT=butil-hidroksi toluen) antioksidanlar olarak ikiye ayrılır. Zeytinyağında antioksidan özelliğe sahip tokoferoller ve fenolik bileşikler bulunmaktadır. α -tokoferol (vitamin E) miktarı 150-170 mg/kg ve fenolik bileşenler 30-500 mg/kg düzeyindedir [3, 6, 7, 8]. Vücudun serbest radikal kontrol sistemi olarak görev yapan antioksidanlar; yaşlanmanın, hem genel olarak doku ve organlar hem de beyin fonksiyonları üzerindeki etkilerini geciktirmektedir.

Zeytinyağının içeriğinde bulunan E vitamininin, kansere karşı koruyucu etki yaptığı ve saç dökülmelerine karşı iyi geldiği bilinmektedir [9]. Ayrıca, oleik asidin göğüs kanserine karşı koruyucu özellikler taşıması da, zeytinyağının tercih edilme sebeplerinden birisidir. Gerber ve grubunun yapmış olduğu çalışmada; Akdeniz ülkelerinde yapılan bir araştırma sonucunda, zeytinyağı tüketiminin bazı kanser türlerine karşı riski azalttığını belirtilmiş ve bunun, E vitamini ve oleik asit içeriği ile ilgili olduğu ifade edilmiştir [1].

İçerdiği linoleik asit yüzdesi nedeniyle anne sütüne benzeyen zeytinyağı, yağsız inek sütüne bir kaç damla katıldığında anne sütünden kesilmiş bebekler (4 buçuk aydan sonra) için doğal bir besin olarak kullanılabilir.

Hazmı kolay olan zeytinyağı, besinlerin bağırsaklar tarafından çok daha iyi emilmesini sağlayarak, bağırsakların çalışmasını düzenler. Zeytinyağı, mideyi koruyucu bir tabakayla sararak mide asitliğini azaltır ve sindirim sistemini etkiler. Sıcak ve soğuk tüketildiğinde, gastrik asiditeyi azaltarak gastrit ve ülserle karşı koruyucu bir rol oynar. Zeytinyağı, safra kesesinin kontraksiyonlarını (kasılma) ve safra salgılanmasını uyararak; safra taşı oluşum riskini azaltır, hazmı kolaylaştırır. Ayrıca, dalakta taş oluşumunu önler; sarılığa ve karaciğer sancılarına iyi gelir [9].

Szende ve arkadaşları, fareler üzerinde karbontetraklorürün karaciğere olan olumsuz etkisini çeşitli yağlar kullanarak incelemişler ve zeytinyağının karbontetraklorür'den kaynaklanan karaciğer rahatsızlıklarını azalttığını belirtmişlerdir [10].

Literatürde yenilebilir yağlar ile ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Özellikle Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu ve Zn gibi yağ oksidasyonunu katalizleyen metallerin zeytin ve zeytinyağında analizlerinin yapıldığı çalışmalar oldukça fazladır [5].

Atomlaşma prensibine dayalı AAS, ETAAS ve ICP-AES gibi spektroskopik teknikler ile yağ örneğinde metal analizleriyle sıkça karşılaşılmaktadır. Çalışmaların çoğunda toplam element tayinleri amaçlanmıştır. Rastelli, yağlarda eser element analizi için hızlı ve basit bir yöntem olarak AAS tekniğini kullanmıştır [11]. Calapaj ve grubu alkolik KOH ile yağ örneğini grafit fırına enjekte ederek GF-AAS ile yenilebilir yağlarda ağır metal tayinleri yapmışlardır [12]. Slikkerveer'in çalışmasında GF-AAS yöntemiyle yenilebilir yağlarda fosfor tayini yapılmış ve duyarlılığı arttırmak için lantan çözeltisi kullanılmıştır [13]. Gerard Van Dalen palladyumu ortam düzenleyici (matrix modifier) olarak kullanarak ETAAS ile yağlardaki kadmiyum miktarının belirlenmesinde bir yöntem geliştirmiştir [14]. Moffett ve Brodie, Pb, Fe, Cu, Ni elementlerinin tayininde grafit tüp atomlaştırıcı, sadece Pb için grafit tüp içinde pirolitik grafit platform, ayrıca, zemin düzeltmesi için döteryum lambası kullanmışlardır. Çalışmalarında, girişim etkilerini en aza indirmek için standart katma kalibrasyonu önermektedirler [15]. Kowalewska da yağda nikel ve vanadyum tayini için ETAAS ile çalışmıştır [16]. Yine Kowalewska işlenmemiş yağda kurşun analizi için ETAAS'yi tercih etmiş ve ortam düzenleyiciler (organik paladyum, paladyum ve magnezyum) kullanarak kurşunu direkt tayin etmiştir [17]. Yağda metal tayininde, seçici ve çok duyar bir teknik olan indüktif eşleşmiş plazma ile kullanılan kütle spektrometreleri (ICP-MS) ile yapılan çalışmalar da yer almaktadır. Castillo, çalışma koşullarını optimize ederek ICP-MS ile zeytinyağında metal analizi yapmıştır [18]. Bir başka yöntem olan nötron aktivasyon analiziyle (NAA), yağ örneğinde 37 metalin analizi Cichelli ve grubu tarafından çalışılmıştır [19].

Metal tayinlerine ek olarak, katı ve sıvı yağlarda polar bileşiklerin tayinleri de yapılmıştır. Marquez ve çalışma grubu, katı faz ekstraksiyonu ve tanecik boyutlandırma (size-exclusion) kromatografisi (SEC) yöntemiyle yağda polar bileşiklerin tayini için bir metot geliştirmişlerdir [20]. Katı ve sıvı yiyeceklerde yağ asidi analizi için titrimetrik ve kompleksimetrik yöntemler kullanılmıştır [21]. Yağ analizi için Bruno ve Calapaj UV türev spektrofotometri yöntemini uygulamışlar ve bu yöntemin yağın çeşitli kısımlarının farkını görmeye yardımcı olduğunu belirtmişlerdir, ayrıca, kullandıkları yöntemin zeytinyağına farklı yağ karıştırılması ile hazırlanacak olası karışımları bulmayı kolaylaştırdığını ifade etmişlerdir [22]. Toschi ve Christie de zeytinyağında trialkilgliserol yapılarının analizi için HPLC'ye entegre GC kullanmışlardır [23].

Zeytinyağı örneğinde element tayinlerinde reçineler kullanılarak yapılan çalışmalar da bulunmaktadır. Albi ve çalışma grubu, elementlerin tayininden önce anyon ve katyon değiştirici çeşitli reçineler ile metallerin ayrılmasını sağlayarak örneği önişleme tabii tutmuşlardır [24, 25, 26]. Guillaumin de yağlarda kalsiyum ve magnezyum tayininde, yağı izoamilasetat ve metil alkol karışımında çözerek direkt analizini AAS ile yapmıştır [27].

Zeytinyağı alanında yukarıda bahsedilenler dışında birçok çalışma bulunmaktadır. Bu alandaki çalışmalarda kullanılan bir diğer önemli teknikte akışa enjeksiyon teknikleridir. Nouros, Georgiou ve Polissiou paralel akışa enjeksiyon (PA-FI) ile deneysel bir test olan 2-tiyobarbitürik asit (TBA) yöntemini yağların peroksit değerini belirlemede kullanmışlardır. Bu test çoklu doymamış yağ asit (PUFA) peroksitlerinin bozulması sonucu oluşan malondialdehitlerin ölçümüne dayanır [28].

Literatürde, genellikle toplam element tayinleri çalışmaları yer almaktadır. Yiyecek örneklerindeki elementlerin toplam miktarları, elementlerin biyoalınabilirliği hakkında yeterli bilgi vermemektedir. Elementlerin biyoyararlılık ve toksisitelerinin belirlenmelerine açıklık getirebilmek için fraksiyonlama ve türlendirme çalışmaları yapılmaktadır. Türlendirme çalışmalarıyla elementlerin toksisitesi, biyoyararlılığı (bioavailability) ve taşınma mekanizması (mobility)

hakkında bilgi edinilmeye çalışılmaktadır. B. Yaşar, zeytin ve zeytinyağında magnezyum fraksiyonlaması için bir analitik şema geliştirmiş ve enzimatik reaksiyonlarda kofaktör olarak görev yapan magnezyumun biyoyararlılığı ile ilgili bilgilendirici çalışmalar yapmıştır. B. Yaşar, zeytinde farklı çözünenlerle ekstraksiyonlar yaparak zeytin matriksinde, lipid yapısı içinde Mg, klorofil yapısındaki Mg, suda çözünebilir Mg, mideden alınabilen Mg ve bağırsaklardan alınan Mg olmak üzere değişik türlerde magnezyum derişimlerini belirlemiş ve ölçüm teknikleri olarak GF-AAS ile FAAS kullanmıştır [5, 29]. Ayrıca, zeytinyağında toplam magnezyum tayininde, mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanarak yağ matriksini çözünürleştirmiş ve FAAS’de standart katma kalibrasyonu ile Mg derişimini belirlemiştir. B. Yaşar’ın çalışmasında, mikrodalga çözünürleştirme işlemine tabi tutulan örneklerin magnezyum derişimleri ICP-AES ile de belirlenmiş ve ölçüm tekniklerinin karşılaştırılması yapılmıştır [5].

Yağda metal tayinleri için değişik yöntemler uygulanmaktadır. Yağ örneğini analize hazırlamak için uygulanan yöntemlerden biri, mikrodalga ile çözünürleştirme işlemidir. Mikrodalga ile örnek çözünürleştirme de en fazla 0,5 g yağ örneği kullanılmakta ve parçalama işleminden sonra örnek bir miktar seyreltilmektedir. Bu yöntem seyrelme etkisinden dolayı, eser elementlerin tayininde duyar bir cihaz gerektirmektedir. Bu nedenle, çoğu zaman örnek çözünürleştirme işlemiyle birlikte analizlenecek analite uygun bir önderleştirme yöntemi gerekir. Ancak bu yöntemin oldukça zaman alıcı olduğunu ve hata kaynaklarının da fazla olduğunu unutmamak gerekir. Bir başka yöntem de kül fırınında yakma işlemidir. Bu yöntemde 0,5 gramdan fazla yağ kullanılabilirle birlikte örneğin kirlenme riski oldukça fazla, hata kaynağı çok ve kesinlik kötüdür. Bir başka yağda metal analiz yöntemi de, asit ile ekstraksiyondur. Burada da ekstraksiyon veriminin ve/veya tekrarlanabilirliğinin kötü olma ihtimali söz konusudur ve doğruluk kontrol edilmelidir. Bahsetmiş olduğumuz yağ analize hazırlama işlemleri olmaksızın, yağda metallerin direkt tayini de mümkündür. Triton X-100 ile yağ emülsiyonu oluşturarak yağ örneği GF-AAS’ye veya bazı durumlarda ICP’ye direkt olarak verilebilir. Bu yöntemin de bazı dezavantajları vardır; girişim olasılığı fazladır, GF –AAS veya ICP gibi duyar cihaz gerekmektedir, ayrıca kesinliği de iyileştirmek zordur. Anthemidis ve Arvanitidis Triton X-100 ‘ü yağ emülsiyonu oluşturmak için kullanmış ve ICP ile yenilebilir

yağlarda çoklu-metal tayini yapmışlardır [30]. Prevot, metil izobutil keton (MIBK)'da yağı çözerek Na ve K gibi alkali metalleri direkt tayin etmiştir [31]. Solinas ve grubunun çalışmasında da yağda metallerin direkt tayini için MIBK kullanılmış ve Fe, Cr, Ni metalleri GF-AAS ile tayin edilmiştir [32]. Ayrıca, Leivre, GF-AAS ile Cu ve Fe 'nin yağda direkt analizini yapmıştır [33].

Çalışmamızda zeytinyağında metal tayini için oldukça hızlı; kolay ve ucuz alternatif bir yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Metallerin ligand ile oluşturduğu komplekslerden yararlanarak metaller yağ fazından su fazına ekstrakte edilebilir ve FAAS ile tayin edilebilir.

1.1.1 Bitkisel Yağların Kimyasal İçerikleri [34]

- Trigliseridler (gliserinin yağ asitleri ile olan esteri)
- Serbest yağ asitleri
- Fosfolipidler (Lesitin, Sefalin, Fosfoinosidol vb.)
- Lipoprotein kompleksleri
- Liposakkarid kompleksleri
- Uzun zincirli alkoller (yağ alkolleri), esterler (doğal mumlar)
- Steroidler (ergosterol, kolesterol vb.)
- Hidrokarbonlar (squalan, pristan, polisiklik aromatik hidrokarbonlar)
- Renk maddeleri (karoten, ksantofil, klorofil)
- Lipovitaminler (provitaminler A ve E vitaminleri)
- Antioxidanlar (tokoferoller, sesamol, sesamolin vb.)
- İz elementler ($\text{Cu}^{1+,2+}$, $\text{Fe}^{2+,3+}$ vb.)
- Yağın oksidasyon ürünleri, koku ve tat oluşturuucu maddeler (epoksitler, peroksitler, azotlu bileşikler, daha kısa zincirli aldehitler, ketonlar, karboksilli asitler, aromatikler vb.)

Yağların bileşenlerinden trigliseridler, yağın esasını oluştururlar ve “nötral yağ” olarak adlandırılırlar. Trigliseridleri oluşturan yağ asitleri, yağlara farklı özellik

kazandıran en önemli bileşenlerdir. Yağ asitlerinin cins ve miktarları ve bunların trigliserid molekülündeki dağılımları yağların farklı özellikte olmasına sebep olurlar. Yağlar içerdikleri yağ asitleri miktarının bir ifadesi olan iyot sayılarına göre Tablo 1.2’de gösterildiği gibi üç gruba ayrılırlar.

Tablo 1.2 Yağların iyot sayılarına göre sınıflandırılması [34]

	İYOT SAYISI	ÖRNEKLER
Kuruyan Yağlar	> 170	Ketentohumu yağı, Odun yağı
Yarı Kuruyan Yağlar	170-100	Soya yağı, Ayçiçeği yağı, Balık yağı
Kurumayan Yağlar	<100	Zeytinyağı, Yerkıstığı yağı, palm yağı, Hindistancevizi yağı, iç yağ (don yağı)

Tablo 1.3 Zeytinyağının kimyasal bileşimi [35]

Bileşimler	Oranı – Miktarı
Trigliseritler	% 99.8
Doymuş yağ asitleri	% 14
Palmitik asit (C 16:0)	% 7.5-20
Stearik asit (C 18:0)	% 0.5-5.0
Tekli doymamış yağ asitleri	% 72
Oleik asit (C 18:1, n-9)	% 55-83
Palmitoleik asit (C 16:1)	% 0.3-3.5
Çoklu doymamış yağ asitleri	% 12
Linoleik asit (C 18:2, n-6)	% 3.5-21
Linolenik asit (C 18:3, n-3)	% 0.0-1.5
Trigliserit olmayan ögeler	% 0.2
Tokoferoller (Vitamin E)	150 mg/kg
Polifenoller	300 mg/kg
Kolesterol	0

Tablo 1.4 Bazı yemeklik bitkisel yağların kimyasal bileşimi [35]

	Ayçiçek yağı	Soya yağı	Mısırözü yağı
Palmitik asit (%)	3-10	7-14	8-19
Stearik asit (%)	1-10	1.4-5.5	0.5-4
Oleik asit (%)	14-65	19-30	19-50
Linoleik asit (%)	20-75	44-62	34-62
Linolenik asit (%)	<0.7	4-11	<2.0
Tokoferoller (mg/kg)	250	175	200

1.1.2 Yağların Reaksiyonları

1.1.2.1 Ester ve Karboksil Bağlarındaki Değişmeler

Gıda işleme esnasında yağların ester grupları hidrolize olabilmektedir. Hidroliz reaksiyonları; gıda depolanması ve üretilmesi sırasında özellikle enzimatik olarak gerçekleşmektedir. Yağların ester ve karboksil bağlarında meydana gelen değişiklikler; hidrolitik ve esterifikasyon reaksiyonları olarak sınıflandırılabilir.

a. Hidrolitik reaksiyonlar: Katı ve sıvı yağ içerikleri çok olan gıda örneklerinin depolanmaları süresince, gıdalarda bulunan yağlar yavaşça hidrolize olmaktadır. Gıdanın hidrolitik acılaşmasına neden olan hidroliz; yüksek sıcaklıkta su, lipolitik enzimler ya da kontamine olmuş küf ve bakterilerin ürettiği lipazlar tarafından gerçekleştirilmektedir. Bazı gıdalarda istenen aromaya bazı gıdalarda istenmeyen aromaya neden olan lipolitik enzimler, 14-22 karbonlu yağ asitlerine karşı inaktif, 4-10 karbonlu yağ asitlerine karşı etkindirler. Lipazlardan başka esterazlar, lipo-protein lipazlar, fosfolipazlar da yağ hidrolizine katılmaktadırlar. Demir, magnezyum ve mangan gibi iyonlar lipazları aktive edebilirler.

b. Esterifikasyon: Yağ asitleri alkoller ile enzimatik kataliz veya kuvvetli asitlerin varlığında esterlenebilirler. Transesterifikasyon olarak adlandırılan ester değiş-tokuşu gıdaların işlenmeleri ve depolanmaları süresince meydana gelebilmektedir. Triaçilgliserole (yağ molekülüne) aşırı miktarda yağ asidi ilave edildiğinde; ilave edilen yağ asitlerinin ester moleküllerindeki orijinal yağ asitleri ile

yer değiştirmeleri sonucu yeni ester bileşiği oluşması olayı asidolizis olarak tanımlanmıştır.

Gıdaların depolanması s¼recinde yağlardaki değişmeler, gıdaların su i¼erięine bağlıdır ve su i¼erięi % 14,5-15'i ge¼ince lipolizis ¼ok hızlı bir şekilde başlamaktadır. Zeytinyağının su i¼erięi % 0,095'dir.

Yağların sodyum hidroksit ile ısıtılmaları ile saponifikasyon (sabunlaşma) ger¼ekleřtirilmektedir. Triaçilgliserol yapısındaki yağ asitlerinin molek¼l i¼indeki pozisyonlarındaki yer değiştirmeleri olayı interesterifikasyon olarak tanımlanmıştır. Yağların interesterifikasyonu ile yağların tekstr¼nde değişmeler ger¼ekleřtirilmekte ve uygun izomerler elde edilmektedir.

1.1.2.2 Yağ Asidi Zincirindeki Reaksiyonlar

a. ¼ift bağın hidrojenasyonu: doymamış yağ asitleri ve t¼revleri uygun kataliz¼rler veya enzimler varlığında hidrojenlenebilirler.

b. Pozisyonel izomerizasyon ve ¼ift bağların konjugasyonu: hidrojenize olmuş sıvı yağlarda, doymamış ¼ift bağların %3 ile 10'u hidrojenizasyonun ilk basamağında konjuge olurlar. Gıda r¼nlerindeki doymamış yağ asitlerinin ¼oęu, cis konfig¼rasyonuna sahiptirler fakat otooksidasyon, arıtma, polimerizasyon gibi durumlarda trans-doymamış yağ asitlerinin de meydana geldiği belirtilmiştir.

c. Polimerizasyon ve halka oluşumu: inert gaz ortamında, doymamış yağ asitlerinin 270-300 °C' ye kadar ısıtılmaları sonucunda polimerizasyon ger¼ekleřebilmektedir. Konjuge doymamış yağ asitleri polimerizasyon reaksiyonlarına daha duyarlıdırlar.

d. Oksidasyon reaksiyonları: yağların oksidasyonu sonucu acılaşma meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların oluşmasında yağın doymamışlığı ve oksijenin rol¼ b¼y¼kt¼r. Oksidatif tepkimeler; kimyasal ya da enzimatik,

otokatalitik, termik oksidasyon, oksipolimerizasyon (kuruma) ya da bunların karışımı şeklinde görülmektedir.

Yağların otooksidasyonunda tepkime hızı bazı parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Kısmi oksijen basıncı, oksijen ile temas edilen yüzeyin genişliği, yağ asitlerinin çeşit ve miktarı, depolama koşulları (sıcaklık, nem), içerdiği protein ve antioksidanların etkinlik ve miktarı otooksidasyonda tepkime hızını etkileyen faktörlerdendir. Doymamış yağ asitlerinin konjugasyonu sırasında meydana gelen aktif karbon radikaline oksijen bağlandıktan sonra otokatalitik karakterli peroksit radikalleri oluşmaktadır.

Bitkisel yağlarda bulunan lipoksigenaz enzimi, düşük sıcaklıklarda yapılarında 1-cis, 4-cis doymamışlığındaki pentadieni içeren yağ asitlerini okside etmektedir ve hidroperoksitler oluşmaktadır.

60 °C'nin üzerinde ısıtıldıklarında yağların termik oksidasyonu oluşmakta ve bu olay en fazla kızartma ürünlerinin hazırlanmasında meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonları sonucunda oluşan hidroperoksitler hızlıca hidroksi ve alkoksi radikallerine parçalanarak aldehit ve ketonlar oluşmaktadır.

Yağların depolanmaları ve işlenmeleri süresince, yağ asitlerinin reaksiyonu sonucu oluşan ürünler proteinler ile reaksiyona girmeleri sonucu lipoproteinler ve diğer reaksiyonlar meydana gelmektedir [36].

Tablo 1.5 Oksidasyona etki eden parametreler [36]

Parametre	Oksidasyona etkisi
Yağ asidi bileşimi	Yağ asidi bileşimindeki doymamışlık sayısı ile yağların oksidasyon undaki artış doğru orantılıdır
Sıcaklık	Sıcaklıkla yağların oksidasyonu artmaktadır
Su aktivitesi	Yağ oksidasyonu su aktivitesiyle düşmektedir (yaklaşık 0,2 değerinde oksidasyon en düşüktür)
Metal iyonları	Özellikle çözülmüş demir ve bakır tuzları, katalizör görevi görerek yağların oksidasyonunu arttırmaktadır
Oksijen	Yağda çözülmüş haldeki oksijen oksidasyonu arttırmakta ve hidroperoksit oluşumunu başlatmaktadır
Işık	Başlangıçta radikal oluşumuna sebep olur, oksidasyonu hızlandırır

1.2 Demir, Nikel, Bakır, Çinko, Mangan

Tablo 1.6 Demir, Bakır, Çinko elementlerinin özellikleri [37]

	Fe	Cu	Zn
Temel Özellikleri			
Atom Numarası	26	29	30
Grup, Periyot, Blok	8, 4, d	11, 4, d	12, 4, d
Görünüş	Metalik gri	Metalik kahverengi	Mavimsi açık gri
Atom Ağırlığı	55,845(2) g/mol	63,546(3) g/mol	65,409(4) g/mol
Elektronik Konfigürasyonu	Ar 3d ⁶ 4s ²	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹	Ar 3d ¹⁰ 4s ²
Enerji Seviyesi Başına Elektronlar	2, 8, 14, 2	2, 8, 18, 1	2, 8, 18, 2
İzotop Sayısı	11	8	12
Fiziksel Özellikleri			
Maddenin Hali	katı	katı	katı
Yoğunluk	7,86 g/cm ³	8,96 g/cm ³	7,14 g/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	6,98 g/cm ³	8,02 g/cm ³	6,57 g/cm ³
Ergime Noktası	1811 °K 1538 °C 2800 °F	1357,77 °K 1084,62 °C 1984,32 °F	692,68 °K 419,53 °C 787,15 °F
Kaynama Noktası	3134 °K 2861 °C 5182 °F	2835 °K 2562 °C 4643 °F	1180 °K 907 °C 1665 °F
Ergime Isısı	13,81 kJ/mol	13,26 kJ/mol	7,32 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	340 kJ/mol	300,4 kJ/mol	123,6 kJ/mol
Isı Kapasitesi(25 °C) J/(Mol·K)	25,10	24,440	25,390
Molar Hacmi	7.09 ml/mol	7.11 ml/ mol	9.16 ml/mol
Isı İletkenliği(300K)	0.80 W cm ⁻¹ K ⁻¹	4 W/cmK	1.20 W/cmK
Özgül Isı	0.440 J g ⁻¹ K ⁻¹	0.38 J g ⁻¹ K ⁻¹	0.390 J/gK
Buharlaşma Entalpisi	347 kJ mol ⁻¹	300 kJ mol ⁻¹	119 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi	415 kJ mol ⁻¹	338 kJ mol ⁻¹	131 kJ mol ⁻¹
Elektrik Direnci	96,1 nΩ·m (20°C'de)	16,78 nΩ·m (20°C'de)	59,0 nΩ·m (20°C'de)
Isıl Genleşme	11,8 μm/(m·K) (25°C'de)	16,5 μm/(m·K) (25°C'de)	30,2 μm/(m·K) (25°C'de)
Ses Hızı	5120 m/s (20°C'de)	3810 m/s (20°C'de)	3850 m/s (25°C'de)
Mineral Sertliği (Mohs Sertliği)	4,0	3,0	2,5
Atom Özellikleri			
Kristal Yapısı	Hacim merkezli kübik	Kübik	Hegzagonal
Yükseltgenme Basamağı (Sayısı)	2, 3, 4, 6	2, 1	2, Amfoter oksit
Elektronegatifliği	1,83 Pauling ölçeği	1,90 Pauling ölçeği	1,65 Pauling ölçeği
1. İyonlaşma Enerjisi	762,5 kJ/mol	745,5 kJ/mol	906,4 kJ/mol
Atom Yarıçapı	140 pm	135 pm	135 pm
Atom Yarıçapı (Hes.)	156 pm	145 pm	142 pm
Kovalent Yarıçapı	125 pm	138 pm	131 pm

Tablo 1.7 Nikel ve Mangan elementlerinin özellikleri [37]

	Ni	Mn
Temel özellikleri		
Atom Numarası	28	25
Grup, Periyot, Blok	10, 4, d	7, 4, d
Görünüş	Gümüşümsü parlak metalik	Gümüş renkli metal
Atom Ağırlığı	58.6934 g/mol	54.938049 g/mol
Elektronik Konfigurasyonu	[Ar].3d ⁸ .4s ²	[Ar].3d ⁵ .4s ²
Enerji Seviyesi Başına Elektronlar	2.8.16.2	2.8.13.2
İzotop Sayısı	11	6
Fiziksel Özellikleri		
Maddenin Hali Oda Koşullarında (25°C 298 K)	katı	katı
Yoğunluğu	8.908 g/mL	7.470 g/ml
Erime Noktası	1455 °C (1728K)	1246 °C (1519 K)
Kaynama Noktası	2913°C (3186K)	2061 °C (2334K)
Molar Hacmi	6.59 ml/mol	7.35 ml/mol
Mineral Sertliği	4.0	6.00
Isı İletkenliği(300K)	0.907 W cm ⁻¹ K ⁻¹	0.480 Jg ⁻¹ K ⁻¹
Özgül Isı	0.440 J g ⁻¹ K ⁻¹	0.0782 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaşma Entalpisi	378 kJ mol ⁻¹	220 kJmol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi	431 kJ mol ⁻¹	280 kJmol ⁻¹
Kimyasal Özellikleri		
Yükseltgenme Basamağı (Sayısı)	2, 3	7, 6, 4 2, 3
Elektronegatiflik	1.91 (Pauling birimine göre 1.94 (Sanderson elektronegatifliğine göre))	1.55 (Pauling birimine göre) 2.20 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
Atomik Yarıçapı	135 pm (149 pm hesaplama ile)	140 pm (161 pm hesaplama ile)
Elektron İlgisi	112 kJmol ⁻¹	0 kJmol ⁻¹

1.2.1 Demir

Demir, İnsan ve hayvan yaşamının en önemli parçası olan hemoglobinin yapısında bulunan, oksijen ve elektron taşımayı gerçekleştiren ve enzim işlevi olan çok önemli esansiyel bir metaldir. Demir eksikliği anemi ve diğer patolojik sonuçlara neden olur [38]. Aşırı miktarda alınan iki değerli demir (Fe⁺²) vücuttaki peroksitlerle reaksiyona girerek serbest radikaller yapar bu nedenle demirin aşırısı insanlar için zehirleyicidir. İnsan vücudunun demirin emilimini çok iyi kontrol eden

bir mekanizmaya sahip olmasına rağmen demirin vücuttan atılmasına ilişkin fizyolojik bir yetisi yoktur. Dolayısıyla, alınan aşırı miktardaki demir, sindirim sistemine zarar verebilir ve kan dolaşım sistemine girebilir. Kan dolaşımına giren demir, kalp, karaciğer ve diğer organlara da zarar vermeye başlar ve bu da uzun süreli organ hasarlarına sebep olabilir, hatta aşırı dozdan ölümlere kadar gidebilir. İnsanlarda demir zehirlenmesinin başlangıç değeri; vücut ağırlığının kilogramı başına alınacak 20 miligram demirdir; kilogram başına 60 miligram demir öldürücü dozdur. Vücudun dayanabileceği günlük demir üst sınırı yetişkinlerde 45 miligram, 14 yaş altı çocuklarda 40 miligramdır [37, 39]

1.2.2 Nikel

İnsan sağlığı açısından nikelin en toksik bileşiği nikel karbonildir. Aşırı nikel karbonil alımı; zatürre belirtilerine, akciğerlerle ilgili semptomlara, baş ağrısına, baş dönmesine, mide bulantısına, kusmaya, uykusuzluğa ve sinirsel rahatsızlıklara yol açar. Bunların yanı sıra karaciğer, böbrekler, adrenal bezleri, dalak ve beyin de olumsuz etkilenir. Nikel zehirlenme vakaları, nikel sülfat ve nikel klorür bulaşmış suyu yanlışlıkla tüketen hastalarda görülmüştür. Nikel rafinerilerinde çalışanlarda rinit, sinüzit, genizsel mikrobik yaralar ve astım gibi kronik rahatsızlıkların görüldüğü rapor edilmiştir [40].

Nikel, normal koşullar altında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda nikel ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucunda nikel(II) oksit oluşur. Seyreltik sülfürik asit ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Ni(II) çözeltisini oluşturur, Ni(II) iyonu aslında $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halindedir. Ayrıca organik kimya alanında hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır [37].

1.2.3 Bakır

Bakır; askorbit asit, oksidaz, tirozinaz, laktoz ve monoamin gibi yükseltgeyici enzimlerin bir parçasıdır ve bu proteinlerde oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren

bağlanma bölgelerinde sıkıca bağlanır. Bu enzimlerin bir parçası olarak birçok bitki ve hayvanda çok az miktarda bulunan bakır elementi, bunların sağlıklı yaşamı için gereklidir [37]. Kalıtsal protein seruloplasmin eksikliği hemen hemen bütün dokularda, özellikle beyin ve karaciğerde bakır miktarının artmasıyla birlikte gelişir. İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2-5 mg arasında bakır gerektirir. Düşük miktarlarda bakır, sağlıklı yaşam sürdürebilmek ve sağlığımızı koruyabilmek için gerekliyken, yüksek miktarda bakırın ise zararlı etkileri vardır. Yüksek düzeyde bakır alımı, ağız, göz ve burunda tahrişlere sebep olabilir; ayrıca baş dönmesi, baş ağrısı, kusma, ishal ve mide bulantısı gibi rahatsızlıklarda sonuçlanabilir. Aynı zamanda yüksek dozda bakır alımı, karaciğer ve böbrek rahatsızlıklarına, hatta ölüme bile sebep olabilir [41].

Bakır metali havada kararlıdır, ısıtılarak oksijen ile reaksiyonu sonucunda Cu_2O oluşturur, sıcak derişik sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda Cu(II) çözeltisi oluşturur. Bu iyon aslında $[\text{Cu(OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksidir. Bakır metali seyreltik ve derişik nitrik asit de çözünür.

Bakır metali; tel, yüksek frekans hattı, renkli cam yapımında ve elektrik endüstrisinde kullanılan bir metaldir. Bunların yanı sıra bakır, mikrodalga fırınlarda, vakum tüplerinde ve katot ışık tüplerinde kullanılır. Ayrıca bileşikleri, şeker analizinde Fehling çözeltisinin hazırlanmasında; bakır sülfat da tarım zehri olarak ve suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır [37].

1.2.4 Çinko

Çinko elementinin insan sağlığı açısından önemi büyüktür. Günlük besinlerle vücuda yeterli çinko alınmadığında iştahsızlık, tat ve koku duyularında azalma, bağışıklık fonksiyonlarının zayıflaması ve cilt problemleriyle karşılaşmak muhtemeldir. Yeterli çinko alamayan küçük çocukların yaşlarına göre boylarının daha kısa ve kilolarının da daha az olduğu bilinmektedir [41].

Dünyada yıllık kullanım miktarı açısından demir, alüminyum ve bakırdan sonra çinko gelmektedir. Çinko metali, metallerin korozyona karşı koruması amacı

ile galvanizlenmesinde; pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında; otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında; pillerin gövdelerinin yapımında ve bozuk para yapımında kullanılır. Çinko oksit (ZnO) bileşiği; sulu boyalarda beyaz pigment ve lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılır. Ayrıca ZnO bileşiği kauçuk, kozmetik, plastik, sabun, yazıcı mürekkebi ve ilaç üretiminde kullanılmaktadır. Reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunan çinko oksit, ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önler; yazın güneş kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucu özelliğe sahiptir. Çinko oksit yaşa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde de kullanılmaktadır. Çinkonun başka bir bileşiği olan çinko sülfür (ZnS) floresans özelliğe sahiptir ve bu özelliğinden dolayı saatlerin parlak kadranlarının yapımında, floresans ışıklarda, X-ışınları eldesinde ve televizyon ekranlarının yapımında kullanılmaktadır. Çinko klorür, deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılır. Çinko metil ($Zn(CH_3)_2$), pek çok organik maddenin sentezinde kullanılmaktadır.

Çinko, insan vücudu için önemli bir element olduğundan pek çok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşeni olarak vitaminlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Çinko elementinin cildin ve kasların erken yaşlanmasını önleyen anti-oksidan özellikler taşıdığına inanılmaktadır [37].

1.2.5 Mangan

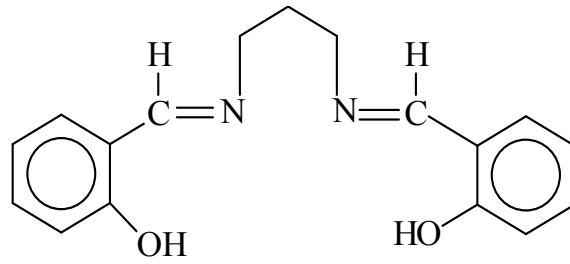
Sağlık açısından mangan da her gün bir miktar alınması gereken esansiyel elementlerdendir. Günlük besinlerle yeterli miktarda mangan alınmadığında kan pıhtılaşmasının yavaşlaması, deri problemleri, düşük kolesterol seviyesi ve saç renginde değişme gibi sorunlarla karşılaşılabilir. Hava yoluyla gereğinden yüksek düzeyde mangana maruz kalındığında zihinsel ve duygusal rahatsızlıklar, sinirsel problemler, zatürree gibi akciğer enfeksiyonlarıyla karşılaşılabilir [41, 42].

1.3 Schiff Bazları, Özellikleri ve Analitik Kullanım Alanları

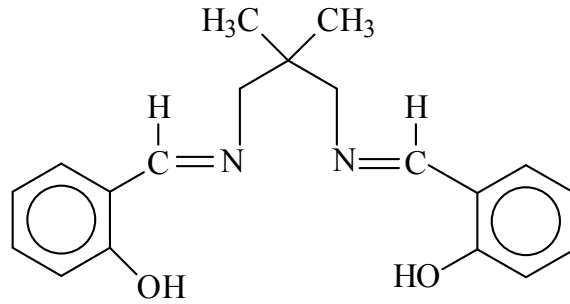
Ligand olarak kullanılabilen Schiff bazları, içinde $>C=N$ grubu bulunan bileşiklerdir [43]. Karbonil bileşiklerinin primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonu sonucu meydana gelen karbon azot çifte bağı, imin bağı olarak adlandırılır. Kondensasyon reaksiyonları, karbonil bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinlerine olanak sağlamaktadır [44]. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğü için ortamın pH değeri önemlidir. Bu reaksiyonlarda H^+ 'nin önemi büyüktür, fakat aşırı H^+ reaksiyon verimini düşüreceğinden aşırısından da kaçınmak gerekir [44].

Özellikle salisilaldehitten türeyen Schiff bazları, 1869'da Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiş ve ligand olarak ilk kez Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır [43, 44]. Schiff bazları çok zayıf bazik özellik gösterirler [44]. Schiff bazlarının ligand olarak kullanılmasında karşılaşılan en büyük problem suda çözünmemeleri veya az çözünmeleridir, bu sebeple kompleks oluşumu güçleşmekte ve meydana gelen komplekslerin saflaştırılması zorlaşmaktadır. Gündüz ve Kızılkılıç çalışmalarında, suda çözünürlüğü arttırmak amacıyla sülfü grubu içeren Schiff bazlar sentezlemişlerdir [43]. Atakol ve çalışma grubu da, salisilaldehitten türeyen, suda çözünebilen Schiff bazları sentezlemişler, ayrıca, IR spektroskopisi ve kristal X-ışını diffraksiyon ile sentezlemiş oldukları Schiff bazlarının yapılarını aydınlatmışlardır [45]. Kurtaran, μ -köprüsü içeren çok çekirdekli komplekslerin hazırlanması ve bu maddelerin analitik kimya alanında uygulanabilirliği üzerinde çalışmıştır. Schiff bazların yanında yardımcı ligand olarak μ -köprüsü oluşturmak amacı ile azit anyonu kullanılmıştır [44]. 1980'li yıllarda enstrümantal analiz yöntemlerinde yapılan atılımlar, μ -köprülü kompleksler üzerine daha çok çalışılmasına sebep olmuştur. Literatürde çok sayıda μ -köprülü kompleks çalışmaları yer almaktadır. μ -köprüleri magnetik özellik, elektriksel iletkenlik, empedans gibi özellikleri etkiler ve magnetik anomalilere sebep olur. Ayrıca μ -köprülü komplekslerde, merkez atomlarının ve ligandların spektral özellikleri, çözünürlük gibi fiziksel özellikleri de değişir. Kurtaran, literatürde benzerine rastlanmayan doğrusal yapılu dört çekirdekli bakır(II) kompleksleri hazırlamıştır ve yapılarını aydınlatmıştır [44]. Koordinatif özelliği olan Schiff bazları kolay ve

istenen geometrik yapılar hazırlanabilirler. Bu sebeple koordinasyon kimyası çalışmalarında kullanılan en önemli ligand sınıflarından birisidir. Kurtaran ve grubu, Şekil 1.1 ve 1.2’de molekül yapıları verilen N,N’-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve N,N’-bis(salisiliden)-2,2’-dimetil-1,3-propandiamin Schiff bazları sentezlemişler, bu Schiff bazların bazı metallerle komplekslerini elde etmişler ve yapılarını aydınlatmışlardır [46, 47].



Şekil 1.1 N,N’-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin [47]



Şekil 1.2 N,N’-bis(salisiliden)-2,2’-dimetil-1,3-propandiamin [46]

Analitik kimya alanında Schiff bazlarından anyon ve katyon seçici elektrotlar ve sensörler üretilmektedir. Kurtaran, anyon duyarlı elektrot yapımında bazı Schiff baz komplekslerinin iyonofor olarak kullanılabilme özelliklerini araştırmıştır [44]. Mahajan ve çalışma arkadaşları, p-tert-butylcalix[4]arene Schiff bazı kullanarak

gümüş(I) iyonu için sensör hazırlamışlardır [48]. Ayrıca literatürde Schiff bazlarının selatlaştırıcı madde olarak HPLC kolonlarında kullanıldığı görülmektedir.

Literatürde, Schiff bazlarının metallerin tayini amaçlı kullanıldığı çalışmalara rastlanmaktadır. Shamspur'un çalışmasında Schiff bazı ligandı ile önderiştirme işlemi uygulanmış ve gümüş iyonları FAAS ile tayin edilmiştir [49]. Tantarü, Mn(II) iyonlarının spektrofotometrik tayininde Schiff bazı kullanmış ve ortam pH'sinin 6 olduğu değerde Mn(II) kompleksinin stabilitesinin maksimum olduğunu gözlemlemiştir [50]. Oshima ve Hirayama'da nötral di-Schiff bazı ve picrate anyonu kullanarak metal (M^{+2}) katyonlarını ekstrakte etmiş ve metal: ligand: picrate oranını belirlemiştir [51]. Mashaly ve çalışma ekibi Co, Ni, Cu ve Zn metallerinin triazin Schiff bazlarıyla kompleks oluşumu üstüne çalışmış ve her bir metal için metal: ligand oranlarını belirlemişlerdir, ayrıca kompleks oluşum sabitlerini ve termodinamik parametreleri (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) hesaplamışlardır [52]. Seleem, Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), UO₂(II) ve Th(IV) iyonlarının Schiff baz kompleksleşme özelliklerini potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle çalışmıştır, ayrıca termodinamik parametreleri hesaplamıştır [53]. Turak ve çalışma grubu, bazı metallerin Schiff baz ile kompleksleşmelerini potansiyometrik titrasyon yöntemiyle incelemişler ve kararlılık sabitlerini belirlemişlerdir [54, 55]. Demirhan ve Avcıata da benzo-15-krown-5'den türetilen metal-Schiff baz komplekslerini potansiyometrik yöntemle çalışmışlardır [56, 57]. Kara, N,N'-bis(hidroksi-5-bromobenzil)1,2 diaminopropan (HBDAP) ligandını sentezlemiştir. Çalışmasında bazı geçiş metal katyonlarının çözücü ekstraksiyon yöntemi ile önderiştirilmesi ve tayini için HBDAP ligandını kullanarak yöntem geliştirmiştir [58].

Schiff bazlarının fluorimetrik reaktif olarak kullanılmaları ile floresant kompleksler oluşturulabilir [44]. Literatürde Schiff baz-metal komplekslerinin floresans spektral özelliklerinin incelendiği çalışmalar yer almaktadır. Liu ve Liao, suda çözünebilir metal(Mn, Ni, Cu)-Schiff baz komplekslerinin floresans şiddetlerini karşılaştırmışlar, ayrıca, DNA derişimine bağlı olarak komplekslerin floresans şiddetlerindeki değışimleri incelemişlerdir [59].

Günümüzde bazı Schiff bazları sıvı kristal üretimi gerçekleştirmek için, bazıları da boya ve pigment amaçlı kullanılmaktadır. İnsan metabolizmasında bazı biyokimyasal reaksiyonlarının Schiff bazı basamağı üzerinden yürüdüğü bilinmektedir. Buna bağlı olarak son birkaç yıldır farmakoloji ve tıp alanlarında Schiff bazları kullanılmaktadır. Radyolojide kullanılan pozitron emisyon termografisi yönteminde Schiff bazı metal kompleksleri kullanılmaktadır [44]. Schiff bazlarının kansere aleyh ilaç (anticancer drug) potansiyelleri vardır bu yüzden son yıllarda Schiff bazlarla ilgili çalışmalarda artış görülmektedir. Schiff bazlar metal iyonlarıyla kompleks oluşturduklarında, Schiff baz komplekslerinin anti kanser etkinlikleri (activity) artmaktadır [59]. Ayrıca, Schiff baz ve Schiff baz kompleksleri antibakteriyel özelliklere sahiptirler ve bakteri gelişimini önlemekte etkindirler. Schiff baz ile Schiff bazı kompleksleri karşılaştırıldığında, komplekslerin bakteri gelişimini önlemede daha etkili olduğu belirtilmektedir [60]. Literatürde Schiff bazlarının antibakteriyel etkinliklerinin araştırıldığı çalışmalar yer almaktadır ve bu alanda Chandra ve Gupta'nın çok sayıda çalışması göze çarpmaktadır. Chandra ve Gupta Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Schiff baz komplekslerini sentezlemişler ve bu komplekslerin bakteri gelişimini önleme kapasitelerini araştırmışlardır. Geniş kapsamlı araştırmaları sonucunda, bakır(II) komplekslerinin diğer metal kompleksleriyle kıyaslandığında en yüksek bakteri gelişimini önleme kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir [60].

1.4 Kompleksleşme Dengeleri ve Kantitatif Amaçlı Kompleksleşme Reaksiyonlarının Kullanımı

Kompleks oluşum tepkimeleri analitik kimyanın önemli bir alanıdır. Analitik kimyada titrimetrik amaçla ve spektrofotometrik ölçmelerde, kompleks oluşum tepkimelerinden yararlanılmaktadır. Ayrıca girişim gidermede maskeleyici, ayırma işlemlerinde seçimliliği artırıcı ve bazı az çözünen tuzları çözünürleştirici olarak da kompleks oluşum tepkimeleri kullanılmaktadır.

Kompleks oluşturan maddeler metal iyonları ile kovalent bağ oluşturacak donör (elektron sunan) gruplar içeren organik bileşiklerdir. Elektron sunabilen tür

ligand olarak adlandırılmaktadır. Birçok metal iyonu elektron çifti sunabilen maddeler ile reaksiyona girerek koordinasyon bileşiklerini bir başka söylemle komplekslerini oluştururlar. Kompleksler, metal iyonlarının elektron sunabilen türlerle koordinatif kovalent bağ yapması sonucu oluşan bileşiklerdir. Ligand ile merkez iyon arasında koordinatif bağ oluşumu ligandın en az bir çift ortaklanmamış elektron içermesiyle mümkündür. Metal iyonunun ligandlarla oluşturduğu kovalent bağların sayısı, metalin koordinasyon sayısıdır. Bir elektron çifti sunan gruba sahip bir ligand tek dişli olarak adlandırılır, NH₃ tek dişli liganda örnek verilebilir. Ligand ortaklanmamış elektron çifti içeren birden fazla grup içerdiğinde çok dişli olarak adlandırılır. Koordinatif kovalent bağ oluşturacak iki grup içeren ligand iki dişli, üç grup içeren ligand üç dişli olarak ifade edilmektedir [61, 62].

Merkez atomun bağlayacağı ligand sayısı, merkez iyonuna ve ligandın tek dişli veya çok dişli olmasına bağlıdır. Merkez iyonun bağlayabileceği tek dişli ligandın en büyük sayısına maksimum koordinasyon sayısı denir. En çok görülen maksimum koordinasyon sayısı 4 ile 6 olmakla birlikte, molibden gibi kimi metal iyonları için 8 olabilmektedir.

Bir katyonun tek bir ligandda bulunan iki veya daha fazla elektron çifti sunabilen gruba bağlanmasıyla oluşan halkalı komplekslere şelat (chelate) denmektedir. Şelat oluşturucu ligandlarla oluşan kompleksler tek tür ve çoğunlukla 1:1 kompleksleri oldukları için, kompleks oluşumuna dayalı titrasyonlar çoğunlukla şelat oluşturucularla yapılır. Kompleksometrik titrasyon amacıyla kullanılan şelat oluşturucular genellikle aminokarboksilik asitlerdir. Karboksilik asit gruplarını da içeren tersiyer aminler pek çok metal iyonu ile önemli ölçüde kararlı şelatlar oluştururlar. Titrasyon amaçlı kullanılan önemli şelat oluşturucu ligandlar; nitrilotriasetik asit (NTA), etilendiamintetraasetik asit (EDTA), 1,2 diamino sikloheksantetraasetik asit (DCTA), etilen glikolbis-(2 amino etileter) tetra asetik asit (EGTA), dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA), trietilentetraamin hekzaasetik asit (TTHA), tetraetilenpentaamin (TETREN), trietilentetraamin (TRİEN)'dir [61, 62].

Komplekslerin çoğu tek merkez atomu içerirler ve mono nükleer (tek merkezli) kompleks olarak adlandırılırlar. Merkez atomun derişimi liganda oranla

çok aşırı olduğu durumlarda poli nükleer (çok merkezli) komplekslerinde oluşabildiği bilinmektedir. Kompleks oluşum tepkimelerinin bazılarında dengenin oluşması hızlı, bazılarında da yavaş olmaktadır. Dengeleri hızlı oluşan komplekslere labil, yavaş oluşanlara inert kompleksler denilmektedir [61].

Metal kompleksinin bir fazdan diğer bir faza ekstraksiyonu analitik bir yöntemin duyarlılığında artışa sebep olmakla birlikte; bazen girişime sebep olan maddelerden analitin ayrılmasında da etkili olmaktadır ve komplekslerin ekstraksiyonları için farklı organik çözen sistemleri kullanılmaktadır. Hidroksilik çözenlerle Fe(III) ve Mo(V)'in tiyosiyonat komplekslerinin sudan ekstraksiyonu; Fe(III)'ün hidroklorik asit çözeltilerinden etil eter ile ekstraksiyonu; Ag, Hg, Cu, Pd, Bi, Pb, Zn ve Cd'nin ditizon komplekslerinin kloroform yada karbon tetra klorüre ekstraksiyonu analitik uygulamalara örnek olarak verilebilir. Analitik kimyada uygulanan çözen ekstraksiyon sistemlerini aşağıdaki gibi incelemek mümkündür [63]:

1. Net elektrik yük taşımayan metal şelat kompleksleri organik moleküller gibi davranırlar ve bu tür kompleksler genellikle, metal kompleksleriyle güçlü şekilde koordine olmayan inert organik çözenlerde çözülebilirler.

2. Eğer çözenler nötral komplekslerin bazen ekstrakte edilebildiği organik çözen çeşitlerindense, metal iyonu etrafındaki koordinasyon mevkileri organik ligandlar tarafından tamamıyla doldurulmadığı durumda metal iyonlarla güçlü bir şekilde koordinasyon kurabilirler. Bu durum alkol, ester, eter ve keton gibi oksijen içeren çözenlerle benzen ve karbontetra klorür gibi apolar çözenlerin keskin bir ayırımına sebep olmaktadır.

3. Nötral inorganik moleküllerin internal bağının kovalent olması durumunda, bazı nötral inorganik moleküller inert organik çözen ile su arasında dağılırlar. İyot, osmiyum ve ruthenyum tetroksitler; arsenik ve kurşun klorürler örnek olarak verilebilirler.

4. HAuBr_4 , HAuCl_4 , HInCl_4 , HGaBr_4 HGaCl_4 ve $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ gibi metal halojenür türlerin ekstraksiyonu için etil eter, amil alkol, ya da metil izobütil keton gibi protonlama (protonasyon) kapasitesi olan çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır.

5. Kendi başına sudan ekstrakte edilemeyen çiftler, büyük katyonlarla anyonlar arasındaki iyon çifti oluşumu ile ekstrakte edilebilir hale gelir.

6. Apolar çözümlerde çözünebilir ve iyon değiştirici olarak davranabilen ligandlar bulunmaktadır. Suda çözünmeyen triizooktilamin noniyonik uranil sülfat kompleksini asit çözeltisinden ekstrakte eder. Organik fosforik asitler katyon ekstraktant olarak davranır ve kerosen içindeki dibutilhidrojenfosfat sudan katyonları uzaklaştırır.

AsCl_3 , GeCl_4 , SbI_3 , HgBr_2 ve SnI_4 gibi yüksek kovalent karakterli türlerin ekstraksiyonunda karbon tetra klorür, kloroform ve benzen de kullanılmaktadır. Florürlerin çözümlerinin ekstraksiyonu sınırlıdır; Nb ve Ta flor kompleksleri diizopropil keton, sikloheksanon, metil etil keton gibi çözümlerle ekstrakte edilebilirler. Yüksek derişimlerde hidrobromik asit içinde In, Tl(I), Tl(III), Au(III), Fe(III), Te(IV), Sn(II), Sn(IV), ve Sn(V) metal iyonlarının bromür kompleksleri etil eter ile ekstrakte edilebilir. Tiyosiyonat iyonları renkli kompleks oluşturmaları bakımından halojenür iyonlarına benzer ve Fe(II), U(VI), Bi(III), Co(II), W(III), Mo(V) ve Nb(III) gibi katyonların kompleksleri alkoller, eterler ve esterlere ekstrakte edilebilirler. Nitrat komplekslerinden uranil nitratın etil eter ile ekstraksiyonu da bilinmektedir [63].

Organik fazla sulu faz arasında metalin dağılım dengesinde ortamın pH değeri, metal şelatının değışmezlik sabiti ve organik fazdaki çözümlülüğü önemli niceliklerdendir.

Analizlenecek örneklerde tayin sınırlarının altında bulunan, çok küçük derişimlerdeki elementlerin tayini için önderişirme yöntemleri kullanılmaktadır. Şelatlaştırıcı reaktiflerle metallerin ekstraksiyonu için yöntemler geliştirilmekte ve metaller önderiştirilmektedir. Tayin edilecek metalin, analit sinyalinin değışimine

sebeup olan girişimcilerden ayrılması için şelatları halinde ekstraksiyonla ayrılması söz konusudur. Dioksim, dimetilglioksim, asetilaseton, thenoyltrifloroaseton, kupferron, nitrosofenol, 8-hidroksikinolin ve türevleri de metal kompleksleştirici olarak kullanılan organik ligandlardandır. Aşağıdaki çizelgede bazı metallerin ekstraksiyonunda kullanılabilen şelat oluşturucu rektifler verilmiştir:

Tablo 1.8 şelat ekstraksiyon sistemleri [64]

şelatlaştırıcı reaktif	Ekstrakte edilen metaller
β -Diketonlar (asetilaseton, thenoyltrifloroaseton)	50'nin üzerinde metalle reaksiyon verirler, özellikle alkali metaller, Be, Sn, Cr, Mn ve Mo metalleri için yararlıdırlar
8-Hidroksikinolin (oxine) ve türevleri	50'nin üzerinde metalle reaksiyon verirler, özellikle Al, Mg, Sr, V, W metalleri için yararlıdırlar
α -Dioksimler (dimetilglioksim)	Ni, Pd
Dialkilditiyokarbamatlar	Bi, Tl(III), Sb(III), Te(IV), As(III), Se(IV), Sn(IV), V(V)
Kupferron (N-nitrosophenylhidroksilamin)	Fe(III), Ga, Sb(III), Ti(IV), Sn(IV), Hf, Zr, V(V), U(IV), Mo(VI)
PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol]	50'nin üzerinde metalle reaksiyon verir, U(VI), V(V), Pd, Zn, Cd, Mn, Y
1-Nitroso-2-naftol	Co(II)

Kaneko ve Hoshino 2,2'-dihydroxyazobenzen (DHAB) ligandını HPLC kolonunda şelatlaştırıcı olarak kullanmış ve RP- HPLC ile kobalt tayini yapmışlardır [65]. Tani'de yüklü şelatlar oluşturmuş ve bu iyonların iyon çift ekstraksiyonu üzerine çalışmış; α , β , γ , δ -tetrakis(1-metilpiridinyum-4-yl)forfin ile pozitif yüklenmiş Cu(II) şelatını zıt yüklü dodesilbenzen sülfonat ile ekstrakte etmiştir [66]. Ayrıca Cordero, Triton X-114 ü uranyumun ayrılması ve önderiştirilmesi prosedüründe kullanmıştır [67]. B. Yaşar, zeytin örneğinde katyonik Magnezyum tayini için Dowex 50Wx8-40 kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine, adsorpsiyon işlemiyle organik bileşiklerin ayrılması için Amberlite XAD-4 adsorbentini

kullanmıştır [29]. Cesur, Cu metalinin önderiştirilmesi için katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanmış ve Cu'ın önderiştirilmesi için yeni bir yöntem önermiştir [68]. Bakırcıoğlu da, Co, Fe ve Pb için kromosorb-103 reçinesi ile önderiştirme ve ayırma tekniği geliştirmiş ve FAAS ile analizlerini yapmıştır [69].

1.5 Analitik Kimyada Verilerin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Analiz amacıyla alınan ve bir maddenin tümünü temsil edebilen küçük bir kesimine örnek (sample) denir. Bir örneğin analizlenecek bileşenlerine de analit denilmektedir. Analitik kimya, maddelerin neleri ve ne kadar içerdiklerini belirlemeye yönelik teorik bilgileri ve bir örnekteki bileşenleri ayırma, tanıma ve bağıl miktarlarının tayin edilmesiyle ilgili yöntemleri içerir. Örnekteki türlerin kimyasal olarak belirlenmesi nitel (kalitatif) analiz; türlerin bağıl miktarının sayısal olarak belirlenmesi de nicel (kantitatif) analiz olarak ifade edilmektedir. Bir yöntemi analiz yönüyle doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve seçimlilik olarak tanımlanan kriterler karakterize eder.

Doğruluk: Herhangi bir ölçümün gerçek ya da kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanmaktadır. Tek ölçüm işlemin kesin olmaması sebebiyle kimi belirsizlikler taşır ve analizin doğruluğunu ortaya koymak için birçok tekrar yapmak önemlidir. Ölçülen bir değer doğru değerden sistematik sapmasına hata denilmektedir. Ölçülen değer gerçek kabul edilen değerden ne kadar fazla sapma gösterirse, o oranda hata oluşmasına sebep olur. Hatanın küçük olması doğruluğun yüksek olduğunu göstermektedir. Aşağıdaki eşitliklerde verilen mutlak hata ve bağıl hata doğruluğu ifade etmek için kullanılmaktadır.

$$E = X_{\text{ö}} - X_{\text{g}} \quad (1.1)$$

$$E_r = \frac{X_{\text{ö}} - X_{\text{g}}}{X_{\text{g}}} \times 100 \quad (1.2)$$

$X_{\text{ö}}$: ölçülen değer, X_{g} :gerçek kabul edilen değer, E : mutlak hata, E_r : yüzde bağıl hata

Kesinlik: Ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin bir ifadesi olan kesinlik, aynı yolla elde edilen ölçümlerin yakınlığının göstergesidir. Doğruluk ve kesinlik arasındaki farka dikkat edilmeli ve birbiriyle karıştırılmamalıdır. Doğruluk ölçülen bir değer ile gerçek değer arasındaki yakınlığı açıklarken kesinlik, ölçümlerin tekrarlanmasıyla belirlenebilir. Verilerin kesinliğini ifade etmek için standart sapma, varyans, bağıl standart sapma ve varyasyon katsayısı (yüzde bağıl standart sapma) terimleri kullanılmaktadır. Bilimsel çalışmalarda daha çok standart sapma tercih edilmektedir. Standart sapma ne kadar küçükse, kesinlik bir başka söylemle tekrarlanabilirlik o kadar iyidir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\delta} - X_{ort})^2}{N-1}} \quad (1.3)$$

$$V = (s)^2 \quad (1.4)$$

$$\% \text{ BSS} = (s / X_{ort}) \times 100 \quad (1.5)$$

s: standart sapma, V: varyans, % BSS: yüzde bağıl standart sapma, X_{δ} :ölçülen değer, X_{ort} : ortalama değer, N: ölçüm sayısı

Duyarlılık: Yöntemin duyarlılığı, o yöntemle ölçülebilen en küçük derişim olarak ifade edilmektedir. Duyarlılık; ölçüm cihazının duyarlılığına bağılı olan kalibrasyon duyarlılığı ve cihaz duyarlılığına bağılı olmayan analitik duyarlılık olmak üzere ikiye ayrılır. Kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinin yüksek olması kalibrasyon duyarlılığının yüksek olduğunun göstergesidir.

Seçimlilik: Seçilen yöntemin analit için seçimli olması, ölçülen fiziksel ya da kimyasal büyüklüğün sadece analit tarafından sağlanmasıyla mümkündür. Analite ait sinyali arttıran yada azaltan bileşenlere girişim (interferans) denir. Girişim seçimliliği bozmakta ve doğruluğu azaltmaktadır.

1.6 Kemometrik Metotlar ve Deneysel Dizayn

İlk kez 1972 yılında İsveçli bilim adamı Svante Wold ve Amerikalı bilim adamı Bruce R. Kowalski, rakamlar ve işaretler sistemi kemometri'yi bilim dünyasına tanıtmış ve kemometrinin betimlemesi 1974'de Uluslararası Kemometri kuruluşu tarafından yapılmıştır. Kemometri, bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulandığı bir kimya bilgi dalıdır. Kemometride, en uygun ölçüm prosedürlerinin ve deneylerinin seçimi veya dizaynı için matematiksel ve istatistiksel yöntemler kullanılır. Kemometri kimyasal verilerin analizinde maksimum kimyasal bilgiyi sağlamaktadır [70]. Analitik kimya, modern analitik enstrümantal yöntemlerle oluşturulan veriler sayesinde kemometrik yöntemlerin uygulanmasının gelişmesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur [70].

Verilerin değerlendirilmesi ve açıklanması için uygulanan bazı kemometrik metodlar aşağıda verilmiştir [70]:

- Tanımlayıcı ve girişim istatistikleri (Descriptive and interference statistic)
- Sinyal prosesi (Signal processing)
- Deneysel dizayn (Experimental design)
- Modelleme (Modeling)
- Optimizasyon (Optimization)
- Numune tanıma (Pattern recognition)
- Sınıflandırma (Classification)
- Yapay zeka metodları (Artificial intelligence methods)
- Görüntü prosesi (Image processing)

Kimyasal problemlerin çözümü için uygun kemometrik metotların kullanılması, bu metotların sınırlarını ve varsayımlarının tam olarak anlaşılmasıyla mümkün olmaktadır. Kimyasal veriler bir yada birçok değişkene bağlı olabilir. Tek değişkenli verilerin analizinden çok değişkenli verilerin analizinde kemometrik metotlar tercih edilmektedir. Kemometrik yöntemler, kimyasal verilere etki eden parametreleri, bu parametrelerin etkisinin ne ölçüde olduğunu ve parametreler arasındaki etkileşim miktarlarını belirlemek amaçlı geliştirilmiştir. Verilerin

kemometrik yöntemlerle analizinde MATLAB, VISUAL BASIC ve C⁺⁺ gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır [71]. Analizde optimum koşulların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur.

Deneysel dizaynın kimyasal verilere uygulanma sebepleri kısaca aşağıda özetlenmiştir:

- İzleme (screening) : deneysel sonucu etkileyen en önemli faktörler nelerdir? Hangi faktörler detaylı incelenmeli, hangileri optimize edilmelidir? Bu sorulara yanıt aranmaktadır.
- Optimizasyon : Önemli faktörlerin optimum koşulları belirlenmektedir.
- Zaman ve maliyet tasarrufu yapılmaktadır.

Deneysel dizayn da sık sık karşılaşılabilecek terimlerden bazıları faktör, yanıt ve seviyedir. Deneyin sonucunu etkileyen deneysel değişkenler faktör, deneyden elde edilen sonuç yanıt, faktörlerin aldığı değerler seviye olarak ifade edilir [72]. Sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi değişkenler kontrol edilebilen faktörlerdir. Deneyi yapan kişilerden kaynaklı farklılıklar gibi kontrol edilemeyen faktörlerde olabilmektedir ve deneyin dizaynında kontrol edilemeyen faktör etkilerinin en aza indirilmesi de önemli bir basamaktır. Kontrol edilemeyen faktörlerin dikkate alınabilmesi için randomizasyon (randomization) tekniği kullanılabilir ve böylece konu dışı değişkenlere karşı önlem alınmış olur [72].

Deneysel dizayn;

- Tek faktörlü (single-factor) dizayn (Graeco-Latin Square Dizayn, Youden Square)
- Birden fazla faktörlü dizayn veya Faktöriyel Dizayn (Full Faktöriyel Dizayn, Fraksiyonel Faktöriyel Dizayn, vb.)

En basit ve en popüler faktöriyel dizaynlardan biri iki seviyeli full faktöriyel dizayndır ve 2^k ile gösterilir; burada 2 seviye sayısını, k ise faktör sayısını belirtmektedir. 2^k 'da yapılacak deney sayısını vermektedir. Full faktöriyel dizayn 3

seviyeli olarak da yapılabilir ve deney sayısı 3^k formülüyle belirlenir. Deneysel dizayn tablosu kodlanmış değerlere göre oluşturulur ve 2 seviyeli dizaynlarda; minimum seviye (-), maksimum seviye (+) olarak gösterilir. Faktör sayısı küçük olduğu sürece full faktöriyel dizayn uygulanabilir ancak faktör sayısı arttıkça deney sayısı artacak ve zamandan tasarruf edilemeyecektir. İki seviyeli full faktöriyel dizaynda 7 faktör için 128, 10 faktör için 1024 deney yapılması gerekmektedir. Bu noktada deney sayısının azaltılabileceği fraksiyonel faktöriyel dizayn tercih edilebilir. Fraksiyonel faktöriyel dizaynda deney sayısı azaltılırken bazı faktörler arası etkileşimler incelenememektedir. Bir başka kemometrik yöntem de Plackett Burman dizayndır. Plackett Burman dizaynla her bir faktörün sonuç üzerine etkileri incelenirken, faktörler arası etkileşimler dikkate alınmamaktadır [70 - 72].

Bahsedilen faktöriyel dizaynlar ile her bir faktörün etkileri genel olarak incelenmekte, faktörlerin optimum koşulları bulunmamaktadır. Her bir faktörün optimum koşulları bulunmak istendiğinde, yaygın olarak merkezi kompozit dizayn yöntemi uygulanır [71]. Merkezi kompozit dizayn 3 yada 5 seviyeli yapılmaktadır. Box-Behnken dizaynın da merkezi kompozit dizayna benzer avantajları vardır ve sadece 3 seviyeli yapılabilir. Merkezi kompozit dizayn genellikle 5 seviyeli yapılmakta ve üç seviyeli merkezi kompozit dizayndansa Box-Behnken dizaynın tercih edilmesi uygun olmaktadır [70]. Bir başka kemometrik optimizasyon tekniği de Simpleks Optimizasyonudur ve en çok kullanılan ardıl (sequential) optimizasyon yöntemlerindedir. Simpleks Optimizasyonu, deneysel dizayn temeline dayanan, çıkan veya inen adımlar yönünde daha ileri ölçümlerin yapıldığı bir yöntemdir. Bu yöntemde seçilen faktörler arasında miktarsal ilişkiler yoktur, yol alma yüzeyleri en uygun yol boyunca araştırılır, verimler değerlendirilir. Sabit boyutlu ve değişken boyutlu olmak üzere iki farklı Simpleks Optimizasyon yöntemi geliştirilmiştir [70, 71].

Spektroskopi ve Kromatografi alanında, karışımların analizinde çok değişkenli veri analiz yöntemleri gibi kemometrik yöntemler kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır. Çok değişkenli veri analizinde, temel bileşen analizi (Principal Component Analysis, PCA) en çok kullanılan tekniklerdendir. Kromatografik

çalışmalarda, karışımdaki bileşen sayısını, bileşenin alıkonma zamanını ve spektrumunu belirlemek amaçlı temel bileşen analizi kullanılmaktadır [70, 71].

1.6.1 Merkezi Kompozit Dizayn

Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle:

- Faktörlerin etkisi incelenebilir,
- Faktörler arasındaki etkileşim incelenebilir,
- Tekrarlanan deneyler ile deneysel hatanın olup olmadığının anlaşılabilir,
- Her bir faktörün parabolik etkileri inceleyebilir ve optimum koşullar bulunur.

Merkezi kompozit dizayn, full faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel ve star dizaynın kombinasyonu şeklinindedir. Deney sayısı aşağıdaki formülle belirlenir:

$$\text{Deney sayısı} = 2^k + 2k + 1 \quad (1.6)$$

(k: faktör sayısı)

2^k full faktöriyel yada fraksiyonel faktöriyel dizayndaki deney sayısını, $2k$ star dizayn deney sayısını ve 1' de orta seviyedeki deney sayısını belirtmektedir [71, 72].

Tablo 1.9 Üç seviyeli full faktöriyel dizayn ile merkezi kompozit dizayn yöntemlerinde yapılacak deney sayıları [72]

Faktör sayısı (k)	3 seviyeli full faktöriyel dizayn, (3^k)	Merkezi kompozit dizayn, ($2^k + 2k + 1$)
2	9	9
3	27	15
4	81	25
5	243	43
6	729	77

Tablo 1.9’da üç seviyeli full faktöriyel dizayn ile merkezi kompozit dizayn yöntemlerinde yapılacak deney sayıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu tablodan da anlaşılacağı gibi birçok avantajının yansira deney sayısı da dikkate alındığında merkezi kompozit dizaynın avantajı yüksektir. Merkezi kompozit dizaynda, deneysel hataların saptanabilmesi için, orta seviyede 5 tekrar deneyi yapılır ve 3 faktör için deney sayısı 15’den 20’ye; 4 faktör için 25’den 30’a çıkmaktadır. Deneysel dizayn tablosu oluşturulurken kodlanmış değerler kullanılır; 2^k ‘daki seviyeler (-1) ve (+1), 2 k’ dakiler $\pm\alpha$ ve 1’ deki seviye (0) olarak alınır. Merkezi kompozit dizaynda star noktalar (α) dairesel ve ortogonal olmak üzere iki şekilde hesaplanabilir [71, 72]. 3 faktör için star değerleri aşağıdaki gibidir:

Dairesel dizaynda; $\alpha = \pm 1,682$

Ortogonal dizaynda; $\alpha = \pm 1,732$

Star değerleri çalışma aralığındaki alt ve üst sınırları belirtmektedir. Star seviyelerinde faktörlerin aldığı değerler aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad (1.7)$$

Bu çalışmada zeytin yağında metal tayini için etkili olan Schiff baz/zeytinyağ oranı, süre ve sıcaklık optimize edilmek istenmiştir. Merkezi kompozit dizaynın kimyasal verilere uygulanmasıyla ilgili aşağıda yer alan çizelgeler çalışmamızdaki değerleri de içermektedir.

Tablo 1.10 Faktörler ve aralıkları

X ₁ (1. faktör)	Schiff baz / Zeytinyağ (V/W) oranı (mL / g)	0,5	1	1,5
X ₂ (2. faktör)	Karıştırılma süresi (dakika)	30	60	90
X ₃ (3. faktör)	Sıcaklık (°C)	20	30	40

Star seviyelerinin aldığı değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\pm \alpha = \frac{X - \text{orta değer}}{\text{Orta değer ile en yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.8)$$

Tablo 1.11 Seviyelerin aldığı değerler

	-1,682	-1	0	+1	+1,682
X ₁	0,159	1/2	1	1,5	1,841
X ₂	9,56	30	60	90	110,46
X ₃	13,18	20	30	40	46,82

Tablo 1.12 Merkezi Kompozit Dizayn tablosu

Deney	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	y
1	-1	-1	-1	1/2	30	20	0,801282
2	+1	-1	-1	1,5	30	20	0,056357
3	-1	+1	-1	1/2	90	20	0,166223
4	+1	+1	-1	1,5	90	20	0,080334
5	-1	-1	+1	1/2	30	40	0,030758
6	+1	-1	+1	1,5	30	40	0,480769
7	-1	+1	+1	1/2	90	40	0,274123
8	+1	+1	+1	1,5	90	40	1,388889
9	0	0	0	1	60	30	2,155172
10	-1,682	0	0	0,159	60	30	0,015791
11	+1,682	0	0	1,841	60	30	0,137363
12	0	-1,682	0	1	9,56	30	0,021101
13	0	+1,682	0	1	110,46	30	0,056004
14	0	0	-1,682	1	60	13,18	0,063646
15	0	0	+1,682	1	60	46,82	0,02867
16	0	0	0	1	60	30	0,563063
17	0	0	0	1	60	30	0,440141
18	0	0	0	1	60	30	0,473485
19	0	0	0	1	60	30	0,265957
20	0	0	0	1	60	30	1,388889

Tablodaki “y” değerleri Fe elementi için hesaplanan yanıt değerleridir.

Merkezi kompozit dizayn yönteminde her bir deney için değiştirilecek parametrelerin tespitinde matematiksel bir matris oluşturulur. Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 1.13 Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris

DENEY	x1	x2	x3	x11	x22	x33	x12	x13	x23	x123
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1
4	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1
6	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
7	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
8	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1
9	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0	0
13	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0	0
14	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
15	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
16	0	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
17	0	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tablo 1.13'deki matrisin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımıyla yapılması gereken işlemler aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- Tablo 1.13'deki matrisin türevi alınır, (X')
- Matrisin türevi ile kendisi çarpılır, $(X * X')$
- $(X * X')$ matrisinin tersi alınır, $(X * X')^{-1}$
- Denemeler sonunda elde edilen yanıt değerleri ile $(X * X')^{-1} * X'$ çarpılması sonucu bulunan değerler b değerleri olarak kodlanır, $[b = (X * X')^{-1} * X' * y]$
- b değerlerinin belirlenmesinden sonra aşağıdaki denklem oluşturulur,
$$y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$
- Düzenlenen denklemin X_1 , X_2 , X_3 'e göre türevleri alınır ve yeni denklemler elde edilir, bu denklemler sıfıra eşitlenerek çözüldüğünde X_1 , X_2 , X_3 'ün kod değerleri bulunur,
- Elde edilen kodların gerçek değerlere dönüştürülmesiyle seçilen faktörlerin optimum koşulları belirlenmiş olur.

2. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

2.1 Deneylerde Kullanılan Aletler

pH ayarlamalarında NEL marka pH-metre kullanılmıştır.

Moleküler absorpsiyon spektrumları alınırken CARY | 1E | marka UV-VIS spektrofotometre ve kuartz küvetler kullanılmıştır.

Örneklerin çözünürleştirilmesi CEM Mars 5 marka mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle teflon çözünürleştirme kaplarıyla yapılmıştır. Kullanılan mikrodalga çözünürleştirme sistemi bilgisayar kontrollüdür, basınç veya sıcaklık kontrollü olarak çalışabilmektedir.

Mikrodalga ile çözünürleştirilen örneklerdeki toplam metal tayini Perkin Elmer Optima 3100 XL İndüklenmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrofotometresi (ICP-AES) ile yapılmıştır. Çoklu element analizlerini aynı anda yapabilen ICP-AES cihazının torch pozisyonu aksiyal moddadır. Polikromatör Echelle bazlı polikromatör ve dedektörü segmented array charge coupled device dedektördür.

Metal tayinlerinde Unicam 929 A marka, döteryum düzeltmeli alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Cu, Zn, Fe, Ni oyuk katot lambalarıyla çalışılmış ve her bir element için FAAS çalışma koşullarının optimizasyonu yapılmıştır.

Tablo 2.1 FAAS çalışma şartları

	Cu	Zn	Fe	Ni
Dalga boyu (nm)	324,8	213,9	248,3	232,0
Bant genişliği (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2
Lamba akımı (mA)	3,5	5	5	4
Yakıt akış hızı(L/dak)	0,70	0,58	0,70	0,70
Alev yüksekliği (mm)	13	15	13	15

Jencons Sealpette marka 200-1000 µL mikropipet kullanılmıştır.

Tartımlar alınırken ölçüm kapasitesi 220.0000 g olan Shimadzu LIBROR AEG-220 marka terazi kullanılmıştır.

Sıcaklığı sabit tutmak amacıyla termostatlı Nüve marka su banyosu kullanılmıştır.

2.2 DeneYlerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

DeneYlerde, analitik saflıkta kimyasal maddeler ve bidestile saf su kullanılmıştır. Kurtaran ve grubu tarafından sentezlenen Şekil 1.1’de molekülü verilen N,N’-bis(salisiliden)-2,2’-dimetil-1,3-diaminopropan (LDM) isimli Schiff baz ile metallerin kompleksleşme özellikleri incelenmiştir.

Salisilaldehit ve 2,2’-dimetil-1,3-diaminopropanın uygun oranlarda etil alkol içinde karıştırılarak ısıtılması ile N,N’-bis(salisiliden)-2,2’-dimetil-1,3-diaminopropan (LDM) elde edilmiştir.

LDM Schiff bazı ile Cu^{+2} kationunun kompleksleşme özelliklerinin incelenmesi için, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0,0171 g tartılmış ve 88 mL etanol ilave edilerek saf su ile 100 mL’ye tamamlanarak 1×10^{-3} M Cu^{+2} çözeltisi hazırlanmıştır. Schiff baz ile Zn, Fe, Ni ve Mn metallerin kompleksleşme özelliklerinin incelenmesinde 1000 ppm (mg/L)’ lik standart stok çözeltiler (Merck, Titrisol)

kullanılmıştır. 1×10^{-3} M metal çözeltileri, stok çözeltilerden % 88 lik etanol-su karışımında hazırlanmıştır ve aşağıda verilmektedir.

Tablo 2.2 1×10^{-3} M metal çözeltilerin hazırlanması

	1000 ppm Stok çözelti (mL)	Etanol (mL)	Son hacim (mL)	Derişim (mol/L)
Zn	6,54	88	100	1×10^{-3}
Fe	5,58	88	100	1×10^{-3}
Ni	5,87	88	100	1×10^{-3}
Mn	5,49	88	100	1×10^{-3}

0,1552 g LDM çözeltisi 88 mL etanolde çözülerek 100 mL'ye tamamlandı ve 5×10^{-3} M stok LDM çözeltisi hazırlandı.

Tablo 2.3 Girişim çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler

Katyon	Kullanılan tuzu	Molekül Ağır. (g/mol)	Markası
Na^+	NaCl	58,44	Riedel-de Haen
Ca^{+2}	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147,02	Riedel-de Haen
Mg^{+2}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203,31	Carlo Erba
Mn^{+2}	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	161,87	Merck
Ni^{+2}	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	237,70	Riedel-de Haen
Cu^{+2}	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	Merck
Zn^{+2}	ZnCl_2	136,29	Riedel-de Haen
Fe^{+3}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,30	Merck

Tablo 2.4 Girişim çalışmalarında kullanılan stok çözeltilerin hazırlanması

Katyon	Tuz kütlesi (g)	Son hacim (mL)	Stok çözelti derişimi (ppm)
Na ⁺	7,626	100	30000
Ca ⁺²	7,336	50	40000
Mg ⁺²	12,547	50	30000
Mn ⁺²	4,419	50	30000
Ni ⁺²	6,074	50	30000
Cu ⁺²	2,0121	25	30000
Zn ⁺²	5,212	50	50000
Fe ⁺³	7,260	50	30000

Tablo 2.5 pH çalışmalarında kullanılan asitlerin pK değerleri

Kullanılan asit	K ₁	pK ₁
Asetik asit (CH ₃ COOH)	1,75 x 10 ⁻⁵	4,76
NH ₄ ⁺	5,7 x 10 ⁻¹⁰	9,24

2.3 Deneylerin Yapılışı

2.3.1 Metallerin Schiff Baz İle Oluşturdukları Kompleksler İle İlgili Deneyler

2.3.1.1 Schiff Baz İçin Uygun Çözgen Belirlenmesi

Yaklaşık 0,01 g LDM son hacim 25 mL olacak şekilde farklı çözgen ortamlarında hazırlanmıştır. LDM'yi çözmek için metanol, aseton ve etanol çözgenlerinin farklı oranlardaki su ile karışımları denenmiştir.

2.3.1.2 Schiff Baz İle Metallerin Birleşme Oranlarının Belirlenmesi İçin Yapılan Ön Çalışmalar

1×10^{-3} M Schiff baz çözeltisi ve 1×10^{-3} M Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) çözeltilerinin spektrumları alındı. Schiff baz ile metallerin kompleks oluşturup oluşturmadıklarının belirlenmesi ve çalışmaların yapılacağı uygun dalga boylarının seçilebilmesi amacıyla eşit derişimlerde (1×10^{-3} M) metal ve ligand çözeltileri 1 : 1 oranında karıştırılarak, ligand ile aynı çözgen ortamında spektrumu alınmıştır.

Kinetik Çalışma

Kompleks oluşum ve dayanıklılık süresinin tespit edilebilmesi amacıyla 1×10^{-3} M Schiff baz (LDM) çözeltisi ve 1×10^{-3} M metal çözeltilerinin 1 : 1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan çözeltilerin spektrumları alınarak kinetik çalışma yapılmıştır. Kinetik çalışmalar sırasında bir dakikada üç absorbans sinyali ölçülmüştür.

pH Çalışması

Kompleks oluşumu için uygun pH'nın belirlenebilmesi amacıyla, aşırı ligand ortamında farklı pH'larda spektrumlar alınmıştır. Son hacim 10 mL olacak şekilde hazırlanan çözeltiler 1 mL tampon içermekte ve çözeltilerde metal /ligand oranı 1 / 5 olarak alınmıştır. Farklı pH değerleri için kullanılan tampon çeşitleri aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Tablo 2.6 Deneilerde kullanılan tamponlar

pH = 4	CH ₃ COOH/CH ₃ COONa
pH = 5	CH ₃ COOH/CH ₃ COONa
pH = 6	Trishidroksimetilaminometan
pH = 7	Trishidroksimetilaminometan
pH = 8	NH ₃ / NH ₄ ⁺
pH = 9	NH ₃ / NH ₄ ⁺
pH = 10	NH ₃ / NH ₄ ⁺
pH = 11	NH ₃ / NH ₄ ⁺
pH = 12	NH ₃ / NH ₄ ⁺

Çözeltileri pH 1, 2 ve 3'e ayarlamak için HCl ve NaOH kullanılmıştır.

2.3.1.3 Job Metodu (Sürekli Değişirme Metodu)'nun Uygulanması

Job Metoduyla (sürekli değişirme metodu) kompleks bileşikte metal ve ligandın birleşme oranlarının belirlenmesi için; toplam hacim 5 mL olacak şekilde 1×10^{-3} M ligand ve 1×10^{-3} M metal çözeltileri aşağıdaki tabloda verilen hacimlerde karıştırılarak hazırlandı ve UV-VIS cihazında nm' de absorban ölçümleri alındı.

Tablo 2.7 Metal iyonlarının ligand ile birleşme oranları

V_{metal} (mL)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
V_{ligand} (mL)	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5	0
Katyonun hacim kesri V_m / V_T	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1

Job metodu, Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Fe^{+3} katyonlarının LDM ile birleşme oranlarının belirlenmesi işleminde uygulanmıştır.

2.3.1.4 Mol Oranı Metodu' nun Uygulanması

Mol oranı metodu, Zn^{+2} ve Ni^{+2} katyonlarının LDM ile birleşme oranlarının belirlenmesinde uygulanan prosedürdür. Mol oranı metodunda temel olan metal ya da ligandın herhangi birinin konsantrasyonunu sabit diğerinin değişken alınması ve absorbanın mol oranına bağlı grafiklerinden yararlanılarak metal ile ligandın birleşme oranının belirlenmesidir. Zn : LDM oranının belirlenmesinde metal derişimi sabit LDM derişimi değişken alınırken, Ni : LDM oranının belirlenmesinde LDM derişimi sabit tutulmuş metal derişimi ise değiştirilmiştir. İki metal için Tablo 2.8 ve 2.9'da verilen mol oranlarında çözeltiler hazırlanmış ve uygun dagaboylarında absorban sinyalleri UV-VIS' da ölçülmüştür.

Tablo 2.8 Zn : LDM birleşme oranlarının tespiti için çözeltilerin hazırlanması

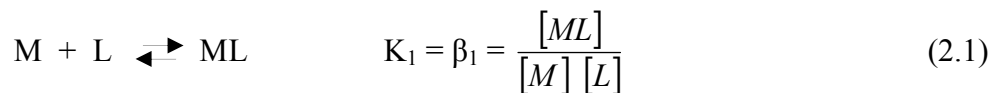
nL / nM	LDM derişimi (mol / L)	Metal (Zn) derişimi (mol / L)	nL / nM oranlarındaki çözeltilerin hazırlanması			
			1000 ppm Zn ⁺² (µL)	5 x 10 ⁻³ M LDM (µL)	Tampon çözelti (µL)	Son hacim (mL)
0	0	0,5 x 10 ⁻³	164	0	500	5
1	0,5 x 10 ⁻³	0,5 x 10 ⁻³	164	500	500	5
2	1 x 10 ⁻³	0,5 x 10 ⁻³	164	1000	500	5
3	1,5 x 10 ⁻³	0,5 x 10 ⁻³	164	1500	500	5
4	2 x 10 ⁻³	0,5 x 10 ⁻³	164	2000	500	5

Tablo 2.9 Ni : LDM birleşme oranlarının tespiti için çözeltilerin hazırlanması

nM / nL	LDM derişimi (mol / L)	Metal (Zn) derişimi (mol / L)	nM / nL oranlarındaki çözeltilerin hazırlanması			
			1 x 10 ⁻³ Ni ⁺² (mL)	5 x 10 ⁻³ M LDM (µL)	Tampon çözelti (µL)	Son hacim (mL)
0	2 x 10 ⁻⁴	0	0	200	500	5
1	2 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻⁴	1	200	500	5
2	2 x 10 ⁻⁴	4 x 10 ⁻⁴	2	200	500	5
3	2 x 10 ⁻⁴	6 x 10 ⁻⁴	3	200	500	5
4	2 x 10 ⁻⁴	8 x 10 ⁻⁴	4	200	500	5

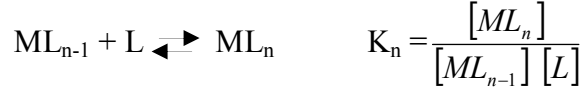
2.3.1.5 Metal Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Metal ile ligandın oluşturduğu kompleksin kompleks oluşum sabiti, kompleksin kararlılığının bir ölçüsüdür. Yüğü dikkate alınmaksızın metali M ile ligandı da L ile gösterecek olursak basit bir kompleks oluşum tepkimesi aşağıdaki gibi olacaktır;





$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad (2.3)$$



$$B_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.4)$$

Bilgisayar yardımıyla çoklu bileşen analiz (multicomponent analysis) yöntemi uygulanarak; metal, ligand ve metal-ligand kompleksi olmak üzere aynı ortamda var olan üç bileşenin derişimleri hesaplanmıştır, bu sonuçlar metal komplekslerinin oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Öncelikle çoklu bileşen analiz yönteminde kullanılmak üzere LDM, metal ve metal komplekslerinin molar absorptiviteleleri farklı dalgaboylarında hesaplanmıştır ve aynı dalgaboylarında absorpsanları UV-VIS ile ölçülmüştür. Çoklu bileşen analiz yönteminde bilgisayar yardımıyla yapılması gereken işlem sırası aşağıda verilmektedir [73]:

$$A = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \epsilon_3 b C_3 \quad (2.5)$$

- Molar absorptivitelelerden $i \times j$ boyutunda E matrisi oluşturulur;
 ϵ_{ij} , i = dalgaboyu, j = bileşenler

$$E = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{vmatrix}$$

- E matrisinin transpozunu alınır, E^t
- E matrisi ile E^t matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur;

$$E \times E^{\perp} = E'$$

- Farklı dalgalarda elde edilen absorbans sinyalleri kullanılarak D matrisi oluşturulur,
- D matrisi ile E^{\perp} matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur;
 $D \times E^{\perp} = D'$
- E' nin tersi ile D' çarpılır ve karışımdaki bileşenlerin derişimlerini içeren matris elde edilir; $C = (E')^{-1} \times D'$

2.3.2 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonları İle İlgili Deneyler

Bu çalışmada zeytin yağında metal tayini için etkili olan Schiff baz/zeytinyağ oranı (V/W), karıştırılma süresi ve sıcaklığın optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla kemometrik dizayn yöntemlerinden biri olan merkezi kompozit dizayn metodu uygulanmıştır. Merkezi kompozit dizaynın kimyasal verilere uygulanmasıyla ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 1 de yer almaktadır. Tablo 2.11'de çalışma şartları verilen 20 deney yapıldı ve FAAS de standart katma kalibrasyon yöntemi ile analizler yapıldı. FAAS ile 20 deney sonucu elde edilen örneklerin analizleri optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.10 Faktörler ve belirlenen aralıklar

X_1 (1. faktör)	Schiff baz / Zeytinyağ (V/W) oranı (mL / g)	0,5	1	1,5
X_2 (2. faktör)	Karıştırılma süresi (dakika)	30	60	90
X_3 (3. faktör)	Sıcaklık ($^{\circ}$ C)	20	30	40

Tablo 2.11 Örneklere uygulanan Merkezi Kompozit Dizayn kapsamındaki deneyler

Deney	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1	1/2	30	20
2	+1	-1	-1	1,5	30	20
3	-1	+1	-1	1/2	90	20
4	+1	+1	-1	1,5	90	20
5	-1	-1	+1	1/2	30	40
6	+1	-1	+1	1,5	30	40
7	-1	+1	+1	1/2	90	40
8	+1	+1	+1	1,5	90	40
9	0	0	0	1	60	30
10	-1,682	0	0	0,159	60	30
11	+1,682	0	0	1,841	60	30
12	0	-1,682	0	1	9,56	30
13	0	+1,682	0	1	110,46	30
14	0	0	-1,682	1	60	13,18
15	0	0	+1,682	1	60	46,82
16	0	0	0	1	60	30
17	0	0	0	1	60	30
18	0	0	0	1	60	30
19	0	0	0	1	60	30
20	0	0	0	1	60	30

2.3.3 Toplam metal tayinleri ile ilgili deneyler

Toplam metal tayinleri için örneğin analize hazırlanmasında mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılmıştır. Teflon çözünürleştirme kabına 0,5 g zeytin yağ örneği alınmış ve üzerine 10 mL derişik HNO₃ ilave edilmiştir. Çözünürleştirme için 3 basamaktan oluşan bir program uygulanmıştır. ICP-AES ile toplam element tayini yapılmıştır.

Tablo 2.12 Zeytinyağı örneklerine uygulanan mikrodalga çözünürleştirme programı

Basamak	Süre ¹ (dak)	Basınç (psi)	Sıcaklık (°C)	Süre ² (dak)	Güç (watt)
1	10	140	130	5	1200
2	10	200	150	10	1200
Soğutma (10 dakika bekleme)					
3	20	200	160	20	1200

3. BULGULAR

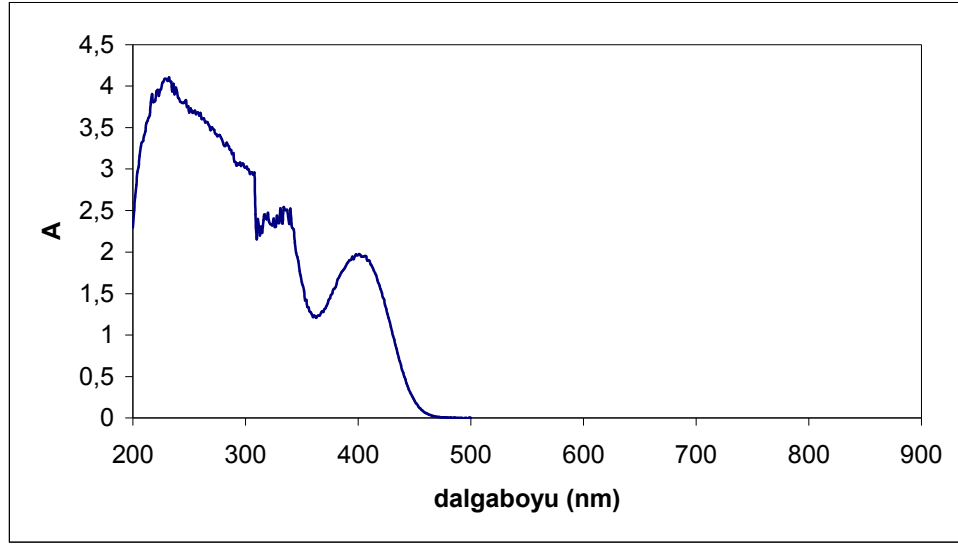
3.1 Metallerin Schiff Baz İle Oluşturdukları Kompleksler İle İlgili Deneyler

3.1.1 Schiff Baz İçin Uygun Çözgen Belirlenmesi

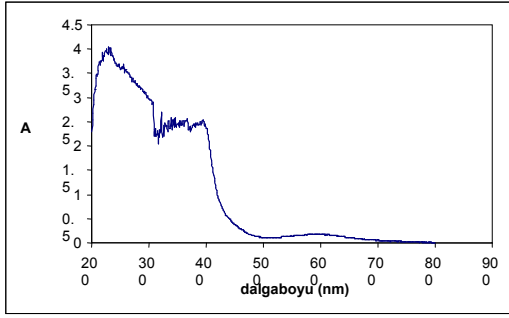
Ligand suda çözünmediğinden, çözmek için alkollü su karışımları ve aseton su karışımı denenmiş ve ligandın aseton ve etanolun %88'lik karışımında iyi çözüldüğü görülmüştür. pH denemeleri esnasında aseton su karışımında hazırlanmış olan çözeltilerin berraklığının kaybolduğu; etanol su karışımında hazırlanan çözeltilerin berraklığını koruduğu gözlemlenmiş ve çözgen olarak su içinde %88'lik etanol tercih edilmiştir. Çalışmamızda LDM ile ilgili tüm çözeltilerin hazırlanmasında %88'lik etanol su karışımı kullanılmıştır.

3.1.2 Çalışmalar İçin Uygun Dalgaboyunun Belirlenmesi

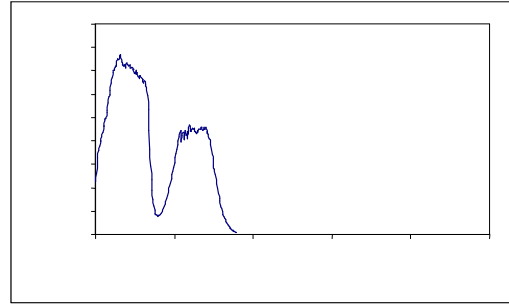
Ligand olarak seçilen LDM Schiff bazının metallerle kompleksleşme özelliklerinin belirlenmesinde en önemli adım, çalışmaların yapılacağı uygun dalgaboylarının seçimidir. Bu amaçla LDM, metal ve metal komplekslerinin 200-900 nm arasında spektrumları alınmıştır, spektrumlar şekil 3.1 ile 3.9 arasında verilmektedir.



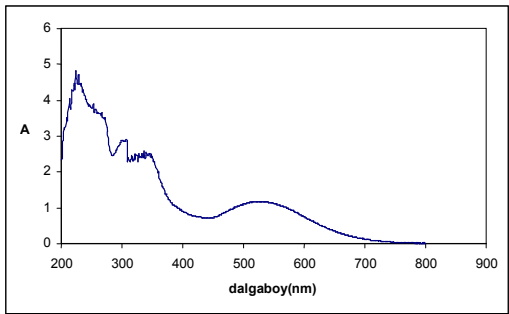
Şekil 3.1 LDM spektrumu (25 °C)



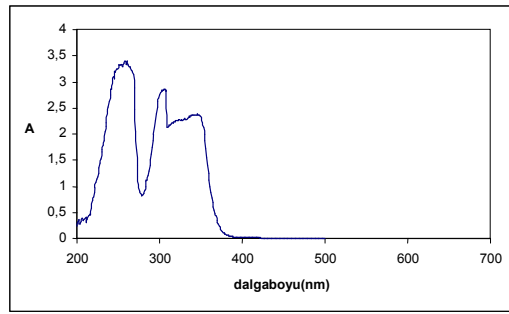
Şekil 3.2 Cu-LDM spektrumu (25 °C)



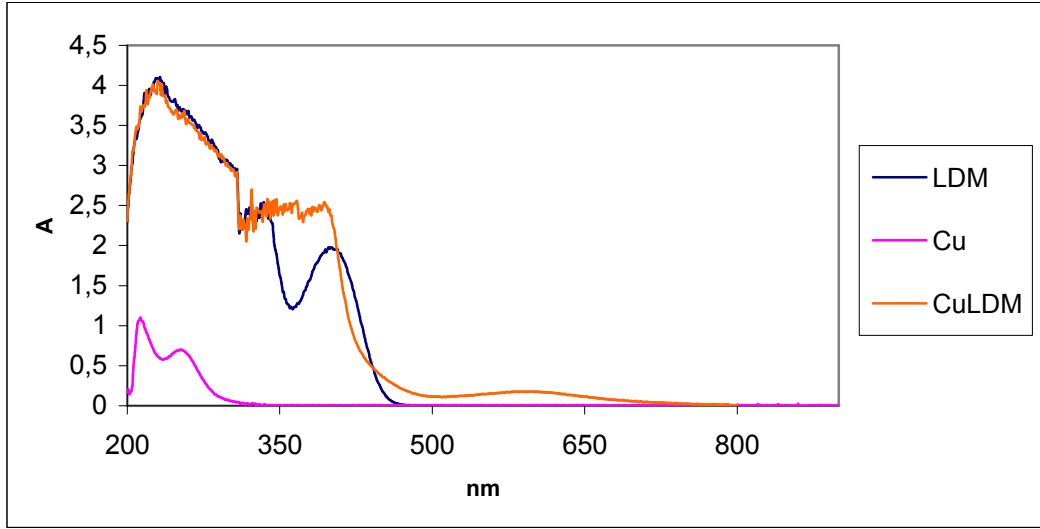
Şekil 3.3 Zn-LDM spektrumu (25 °C)



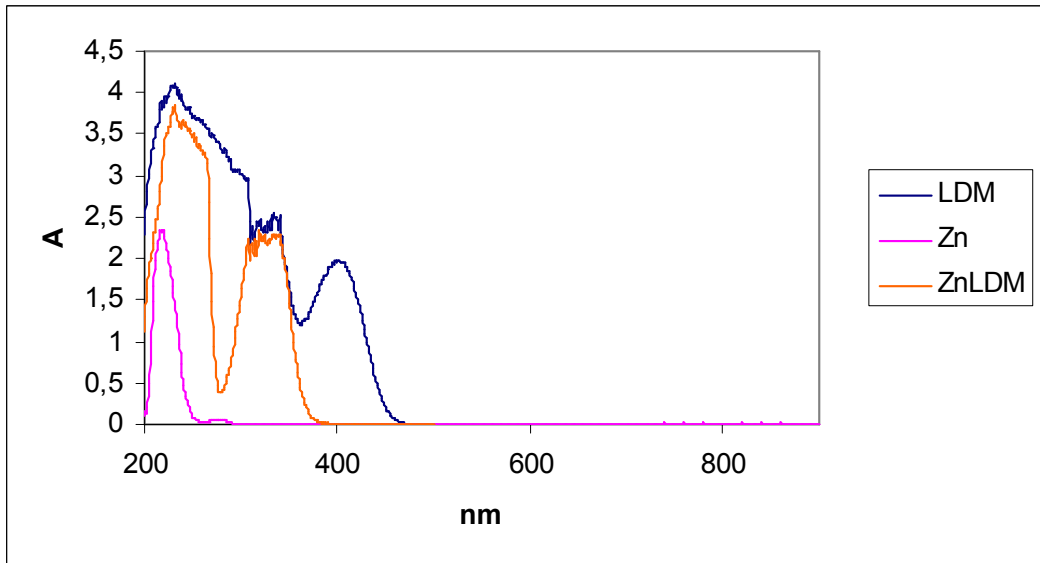
Şekil 3.4 Fe-LDM spektrumu (25 °C)



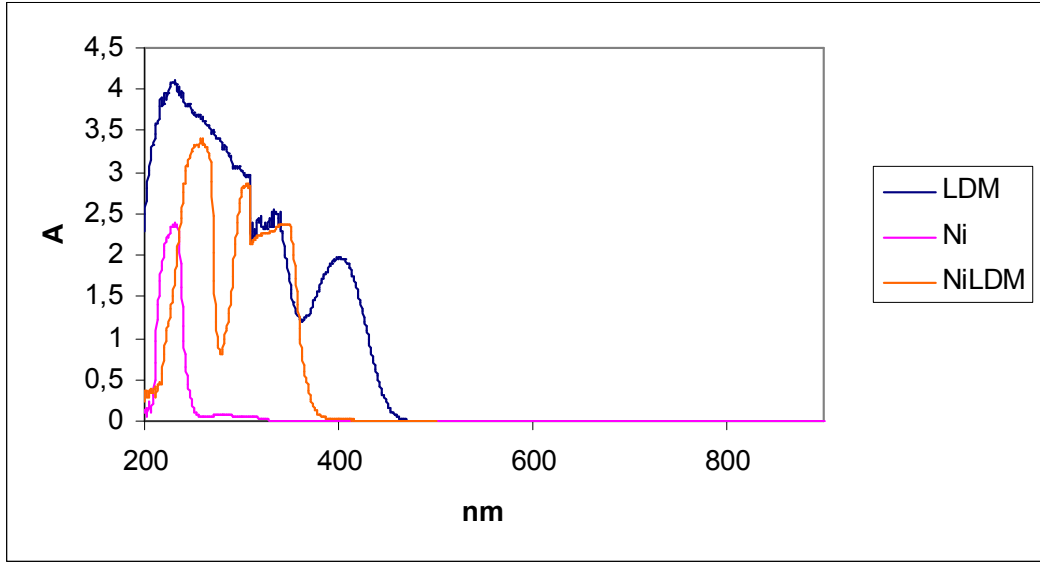
Şekil 3.5 Ni-LDM spektrumu (25 °C)



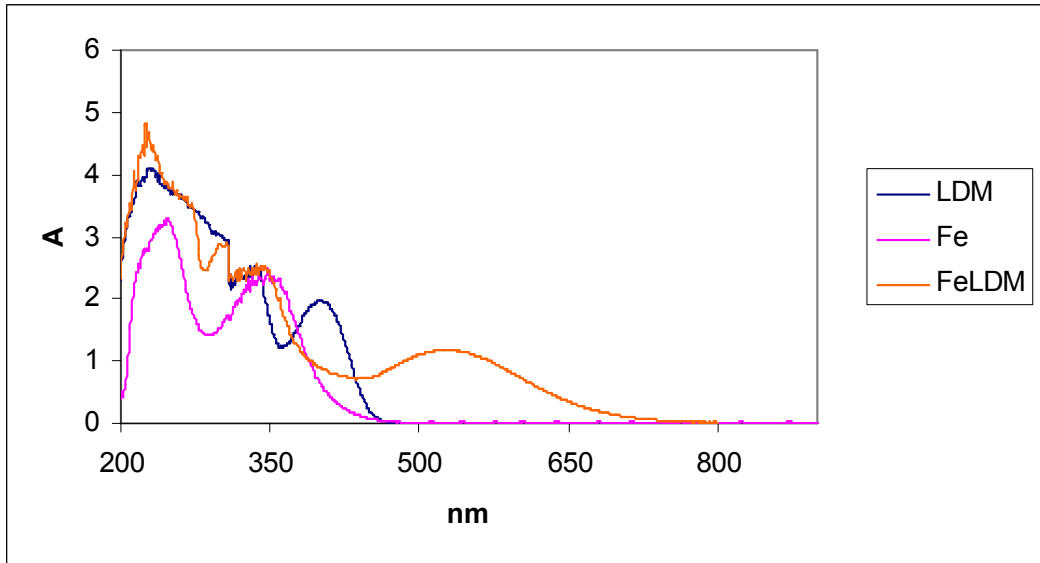
Şekil 3.6 Cu, LDM, Cu-LDM spektrumları (25 °C)



Şekil 3.7 Zn, LDM, Zn-LDM spektrumları (25 °C)



Şekil 3.8 Ni, LDM, Ni-LDM spektrumları (25 °C)



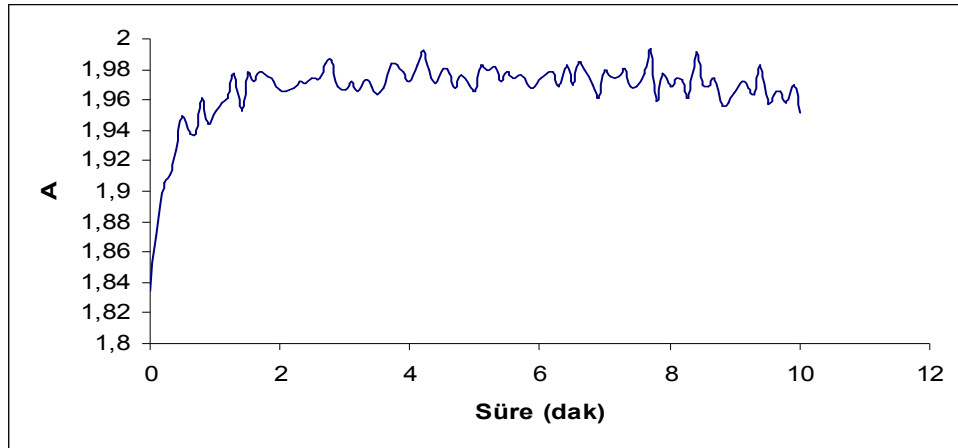
Şekil 3.9 Fe, LDM, Fe-LDM spektrumları (25 °C)

Yukarıda verilen şekiller dikkate alınarak kompleks dışında absorban yapan türlerin sinyallerinin minimum, kompleksin sinyalinin maksimum olduğu dalga boyları belirlenmiştir ve bundan sonraki denemeler bu dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Şekillerdeki spektrumlardan da görüleceği gibi Fe dışındaki diğer metallerin yaklaşık 300 nm den sonra absorbanları yoktur, Fe metal çözeltisi ise 470 nm den sonra sinyal vermemektedir.

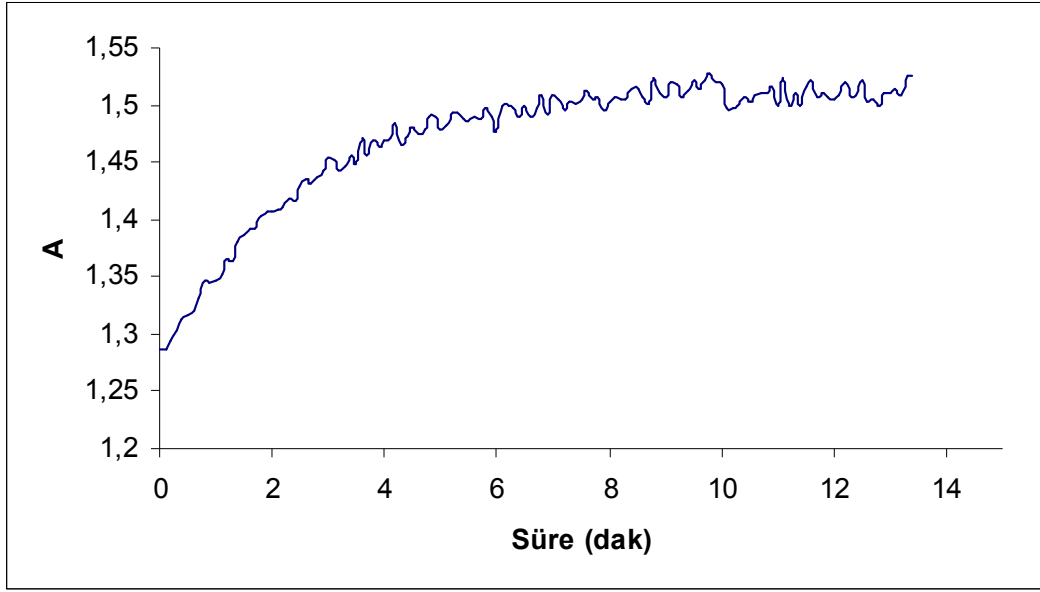
Cu-LDM kompleksinin absorbands sinyalinin yüksek LDM'nin absorbands sinyalinin komplekse oranla daha düşük olduğu dalga boyu 363 nm olarak belirlendi. Şekil 3.7'den de anlaşıldığı gibi Zn-LDM kompleksinin absorbands sinyalinin yüksek diğer türlerin düşük olduğu bir dalgaboyu bulunmamaktadır, bu sebeple kompleksle LDM'nin yaklaşık aynı absorbands sinyallerine sahip olduğu 335 nm seçilmiştir. Ni-LDM kompleksi için de uygun dalgaboyuna karar verirken kompleksin sinyalinin ligandın absorbands sinyaline oranla daha yüksek olduğu 348 nm uygun dalgaboyu olarak belirlenmiştir. Ayrıca Ni-LDM ve Zn-LDM kompleksleri için gerekli yerlerde LDM absorbandsının oldukça yüksek ve bu iki kompleksin absorbandslarının olmadığı 400 nm'de çalışılması uygun bulunmuştur. Şekil 3.9 incelendiğinde 470 nm den sonra, Fe-LDM kompleksi dışında diğer türlerin absorbands yapmadığı görülmektedir, ayrıca kompleksin absorbands sinyalleri 510 ile 560 nm arasında oldukça yüksektir ve bu aralıkta çalışılması uygun bulunmuştur. Demir katyonu ile ligandımızın kompleksleşme özellikleri, maksimum sinyallerin alındığı 520 ile 535 nm arasında çalışılmıştır.

3.1.3 Kinetik Çalışmalar

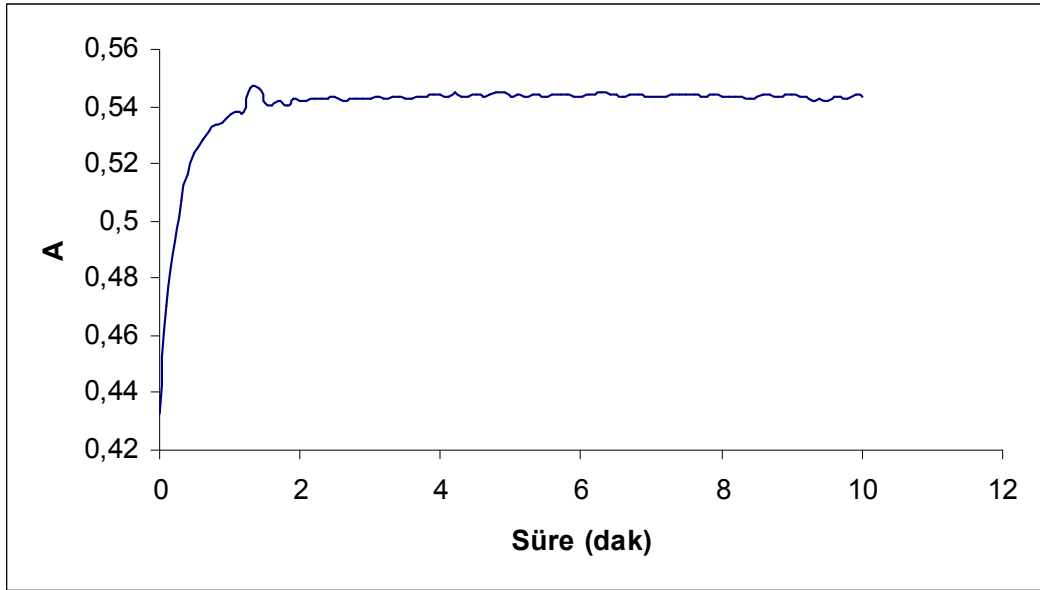
Kompleks oluşum ve dayanıklılık süresinin tespit edilebilmesi amacıyla yapılan kinetik çalışmalardan elde edilen zamanla absorbands sinyallerinin değişim grafikleri aşağıda verilmektedir.



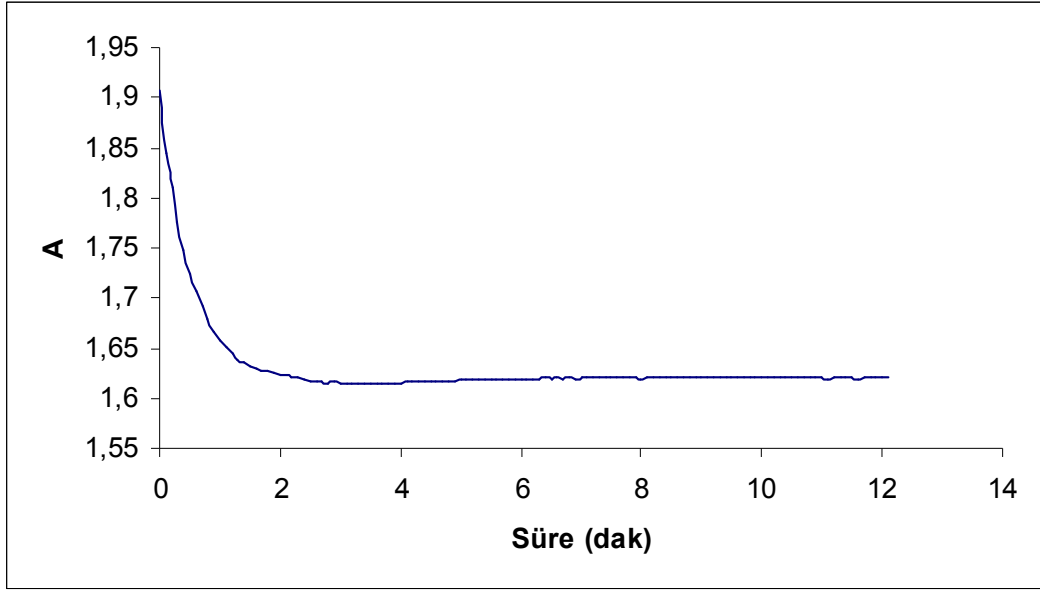
Şekil 3.10 Cu-LDM kompleksinin absorbandsının zamanla değişimi ($\lambda = 363\text{nm}, 25^\circ\text{C}$)



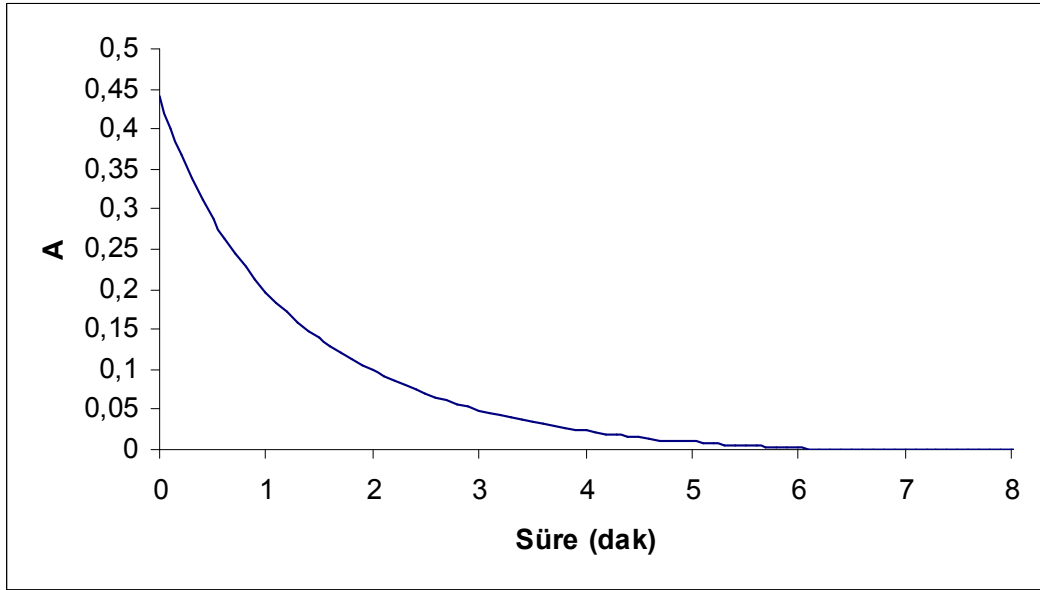
Şekil 3.11 Zn-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi ($\lambda = 335 \text{ nm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)



Şekil 3.12 Fe-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi ($\lambda = 529 \text{ nm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)



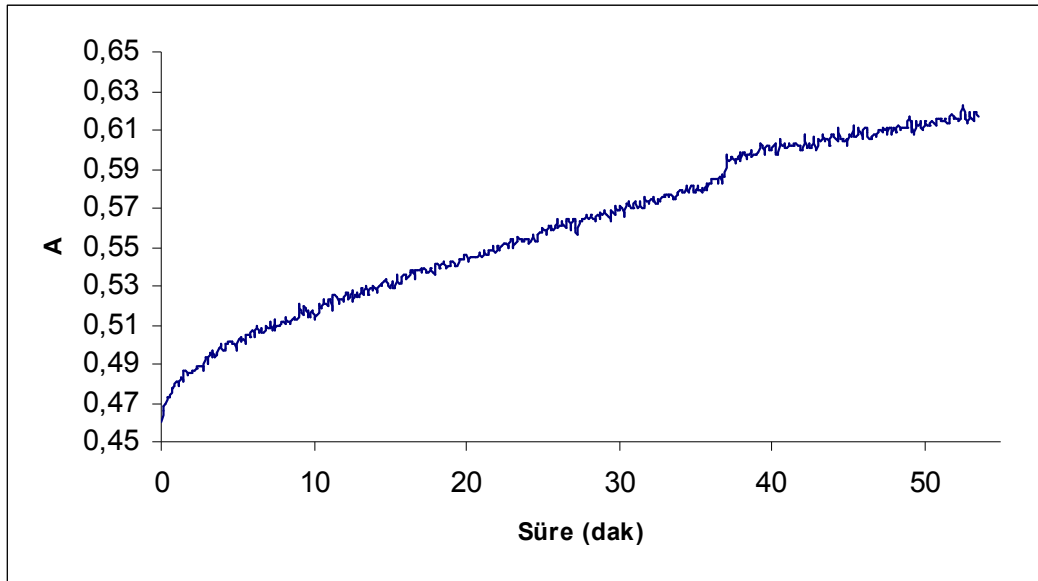
Şekil 3.13 Ni-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi ($\lambda = 348 \text{ nm}, 25^\circ \text{C}$)



Şekil 3.14 Ni-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi ($\lambda = 400 \text{ nm}, 25^\circ \text{C}$)

Komplekslerin absorbanslarının zamanlama değişimine bakıldığında, metal ve ligand karıştırıldıktan sonra bekleme süresinin en az kaç dakika olması gerektiği görülmüştür. Kinetik çalışma sonuçlarından kompleks oluşumları için bekleme süreleri tespit edilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi ilk birkaç dakika içinde Cu, Zn,

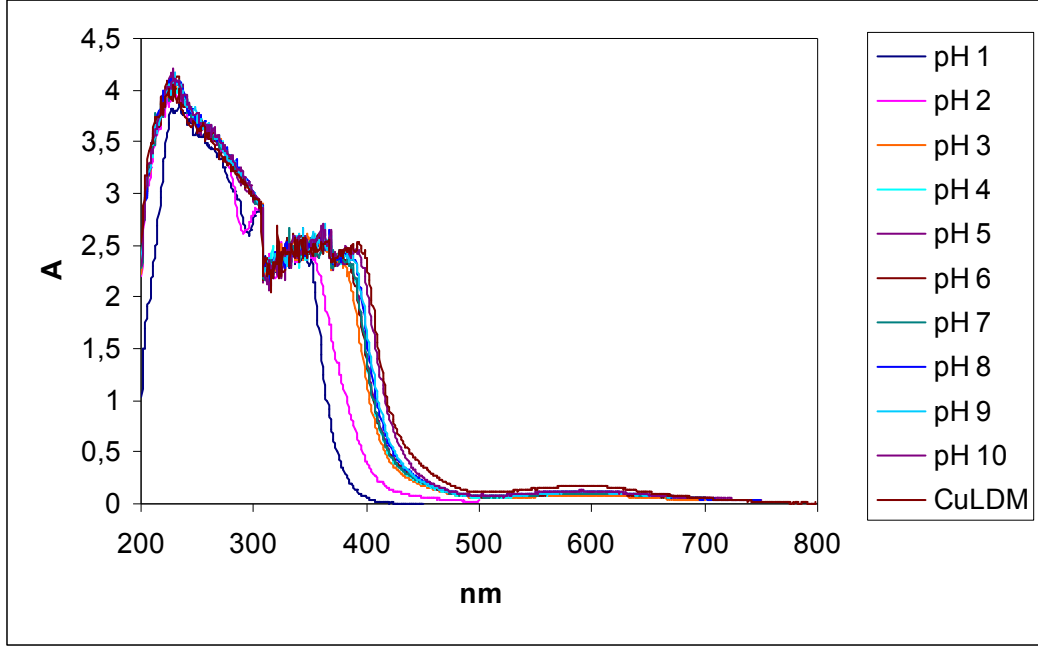
Ni ve Fe komplekslerinin oluşumu tamamlanmıştır. Fe-LDM kompleksinin oluşumu 1 dakika içinde, Cu-LDM ve Ni-LDM komplekslerinin oluşumları 1–2 dakika içinde tamamlanmıştır. Ni-LDM için iki dalgaboyunda (348 ve 400 nm) çalışılmıştır, grafiklerden 348 nm de kompleksin oluşumu 1–2 dakika içinde tamamlanırken 400 nm de 5 dakikayı bulmakta olduğu görülmektedir. Bekleme süresinin farklı olmasının sebebi, 400 nm’de sadece LDM’nin absorbansının olmasından ve bu dalgaboyunda LDM’nin maksimum absorbans sinyalleri vermesinden kaynaklanmaktadır, böylelikle kompleksin oluşumunda bekleme süresi belirlenmesinde yanılgılara sebep olmaktadır. Ni-LDM için 348 nm de kompleksin absorbansının zamanlama değişimi dikkate alınmış ve uygun bekleme süresi olarak 1-2 dakikaya karar verilmiştir. Şekil 3.11 dende görüldüğü gibi Zn-LDM kompleksi için bekleme süresi yaklaşık 5 dakikadır.



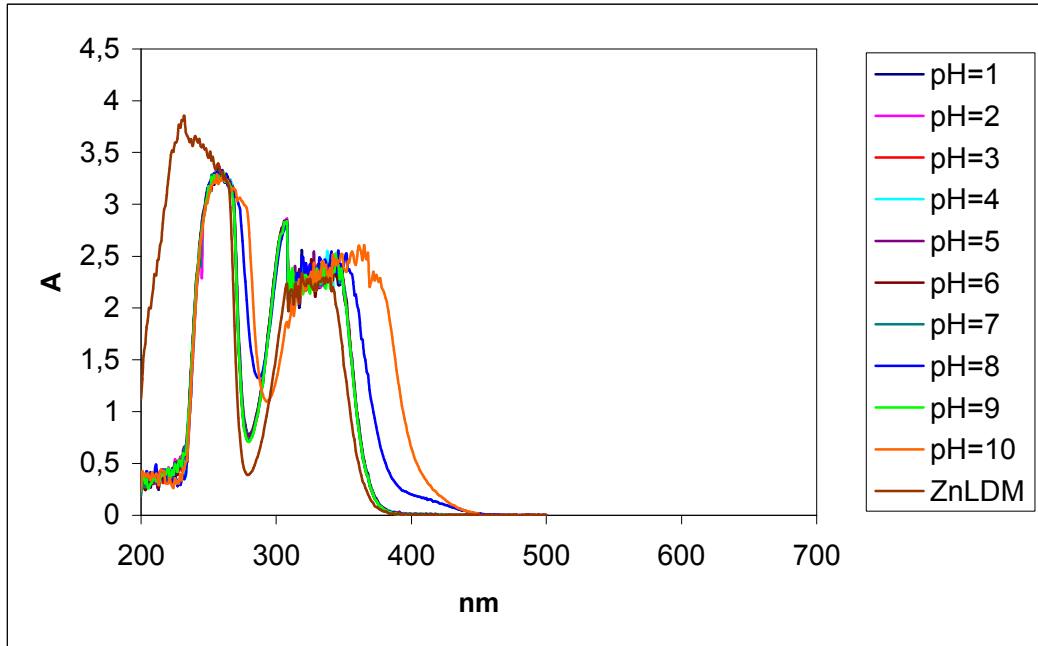
Şekil 3.15 Mn-LDM kompleksinin absorbansının zamanla değişimi ($\lambda = 360 \text{ nm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Mn elementinin ligand ile kompleksleşmesi kinetik olarak denenmiştir. Şekil 3.15’ ten de görüldüğü gibi 55 dakika kadar Mn-LDM kompleksinin stabilize kazanması beklenmiştir ve kompleksin kararlılığa ulaştığı bir nokta gözlenememiştir. Kompleks oluşum sürecinin çok uzun olmasından dolayı Mn metali ile Schiff baz çalışmalarının yapılmamasına karar verilmiştir.

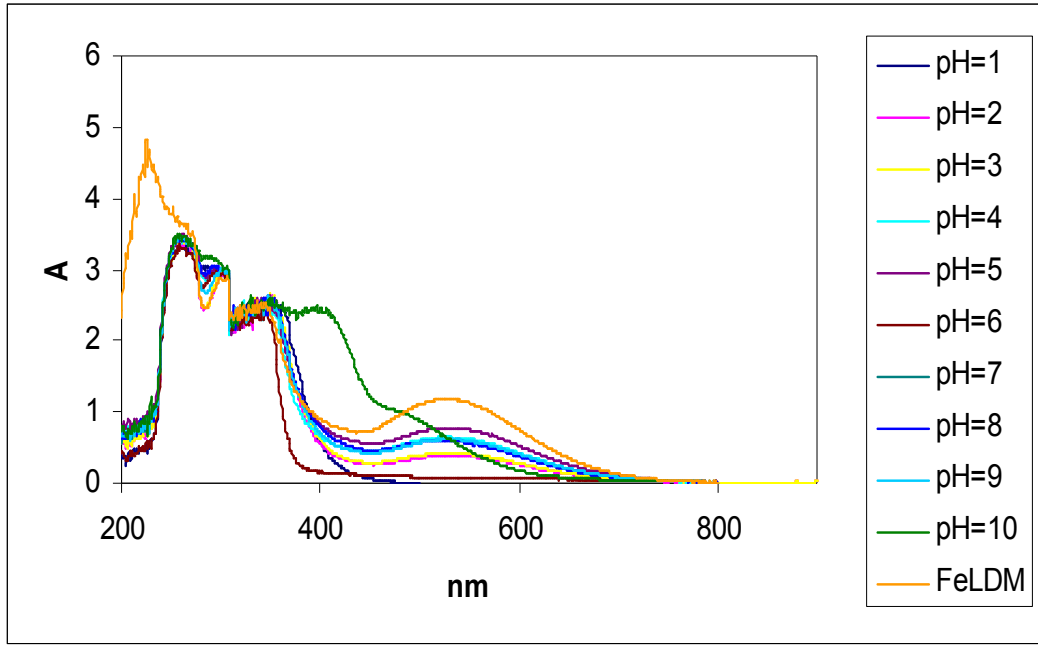
3.1.4 pH Çalışmaları



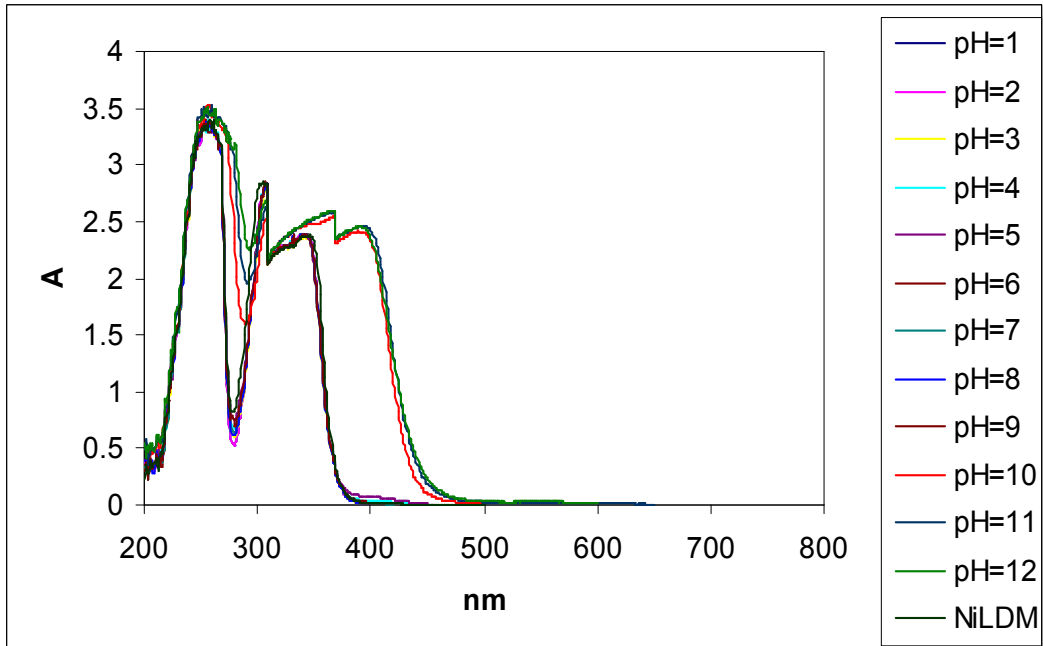
Şekil 3.16 Cu-LDM kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları (25 °C)



Şekil 3.17 Zn-LDM kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları (25 °C)



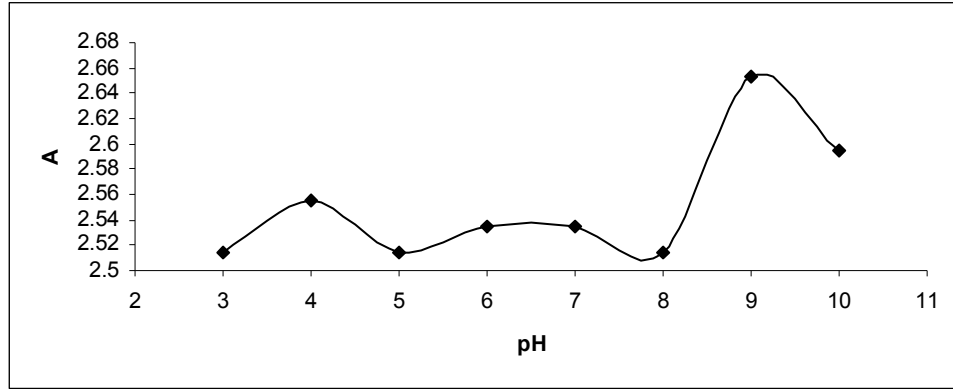
Şekil 3.18 Fe-LDM kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları (25 °C)



Şekil 3.19 Ni-LDM kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları (25 °C)

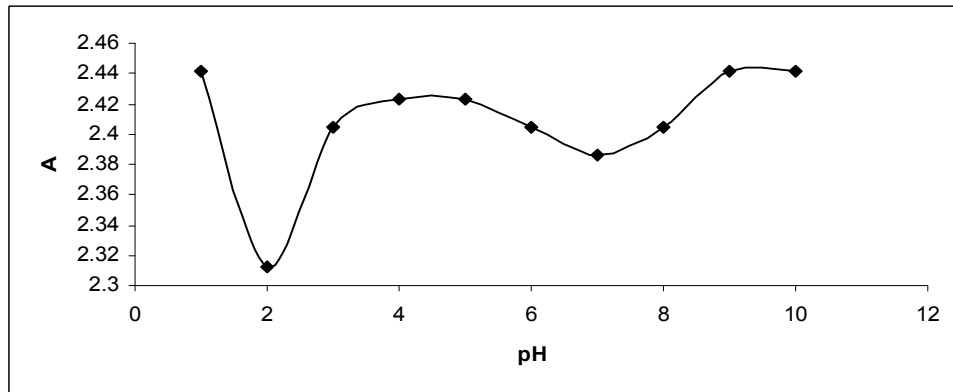
Cu-LDM kompleksi spektrum grafiğinden de görülebileceği gibi pH 1 ve 2 olduğunda bozulmaktadır. Zn-DM kompleksinin spektrumlarında pH=1 ile pH=8 arasında dikkate alınacak bir değişiklik olmadığı pH değeri 8, 9 ve 10 olduğunda

spektrumların değiştiği gözlemlenmiştir. Fe'nin ligandıyla oluşturduğu kompleksin spektrum grafiği pH 1 ve 10'da değişim göstermektedir. Ni-LDM kompleksinin spektrumu da pH değeri 9'un üzerinde olduğunda değişmektedir.



şekil 3.20 363 nm dalgaboyunda Cu-LDM kompleksine pH etkisi (25 °C)

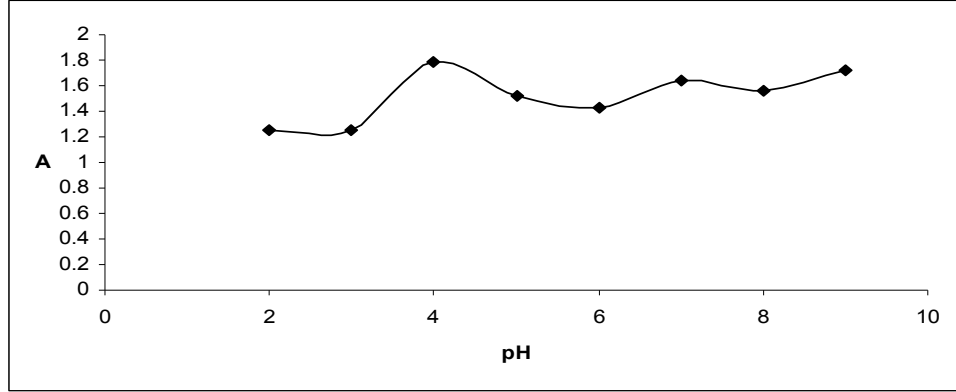
řekilde de görüldüđu gibi Cu-LDM kompleksinin absorbans sinyalinin maksimum olduđu nokta pH = 9 olarak belirlenmiř ancak bu kompleksleřme yađdan metal ekstraksiyonu amacıyla gerçekleřeceđi için, yađ fazının sabunlařmaması için pH=4 olarak sečilmiřtir.



şekil 3.21 335 nm dalgaboyunda Zn-LDM kompleksine pH etkisi (25 °C)

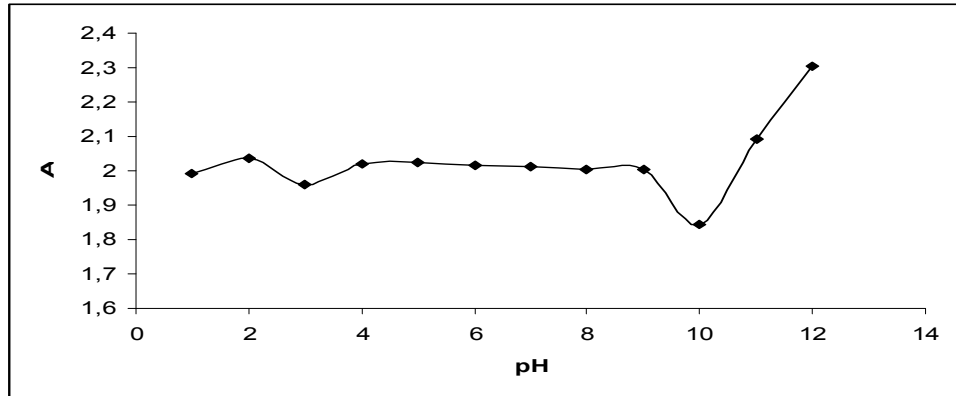
Zn-LDM için optimum pH değeri 4 olarak belirlenmiştir. şekil incelendiğinde pH 1, 9 ve 10 olduğunda absorbanslar maksimum değerindedir fakat

yine yağın sabunlaşmaması için 9 ve 10 tercih edilmemiştir. pH=1 olduğunda da spektrumda az da olsa bir değişiklik söz konusudur.



Şekil 3.22 521 nm dalgaboyunda Fe-LDM kompleksine pH etkisi (25 °C)

Şekil 3.22 incelendiğinde kompleksin absorbans sinyalinin maksimum değerinin pH=4’de olduğu açıktır, bu sebeple optimum pH=4 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.23 297 nm dalgaboyunda Ni-LDM kompleksine pH etkisi (25 °C)

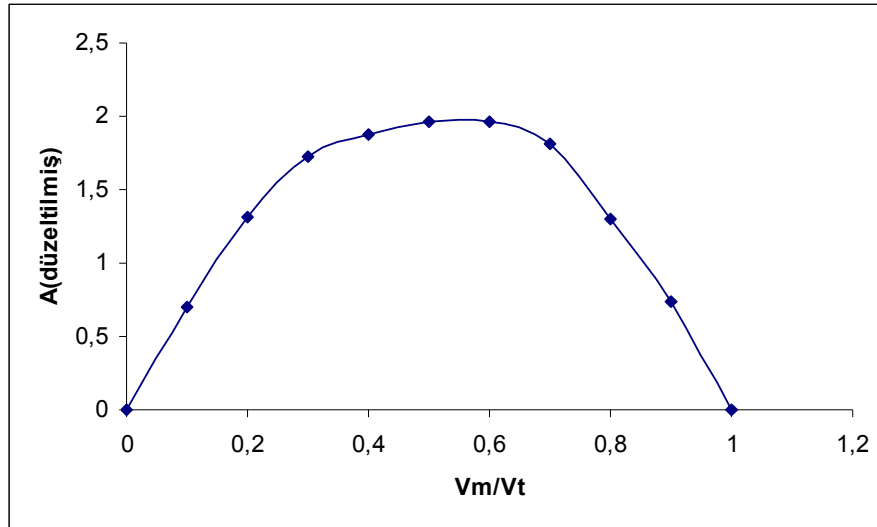
Ni-LDM için optimum pH değeri 12 olsa da yağın sabunlaşmaması için pH=4 olarak seçilmiştir.

3.1.5 LDM Ligandının Metallerle Birleşme Oranının Tespiti İle İlgili Çalışmalar

Job metodu ile metallerin ligandla birleşme oranlarının tespiti için V_m / V_T oranlarındaki çözeltiler bölüm 2’de anlatıldığı gibi hazırlanmış ve absorbanları UV-VIS ile ölçülmüştür.

V_m / V_T oranlarındaki çözeltiler için, kompleksten kaynaklı absorban değerlerinin yani düzeltilmiş absorban değerlerinin hesaplanabilmesi için ligandın kalibrasyon denklemi kullanıldı. Kalibrasyon denkleminde teorik konsantrasyon değerleri yerine konularak teorik absorban değerleri hesaplandı. Aşağıda verilen eşitlikten düzeltilmiş absorban değerleri hesaplandıktan sonra da katyonun hacim kesrine (V_m / V_T) karşı $A_{\text{düzeltilmiş}}$ grafiği çizildi.

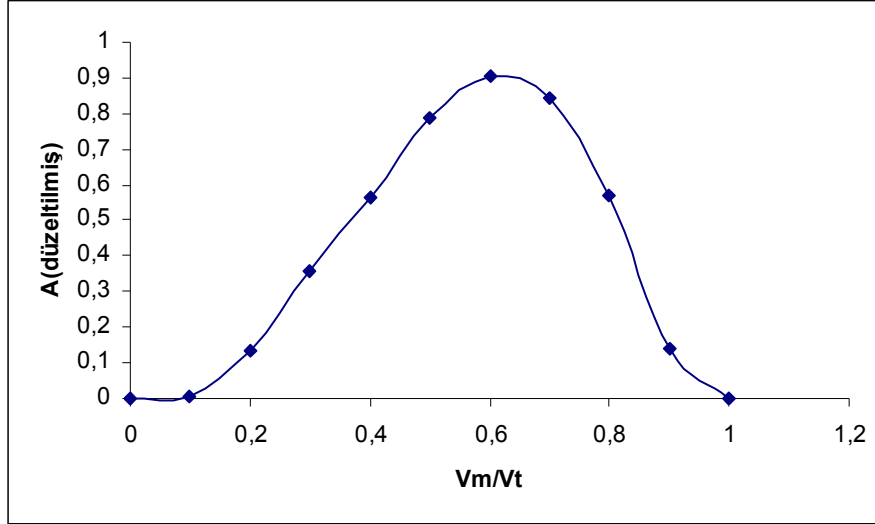
$$A_{\text{okunan}} - A_{\text{teorik}} = A_{\text{düzeltilmiş}} \quad (3.1)$$



Şekil 3.24 363 nm dalgaboyunda Cu-LDM kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=4, T=25 °C)

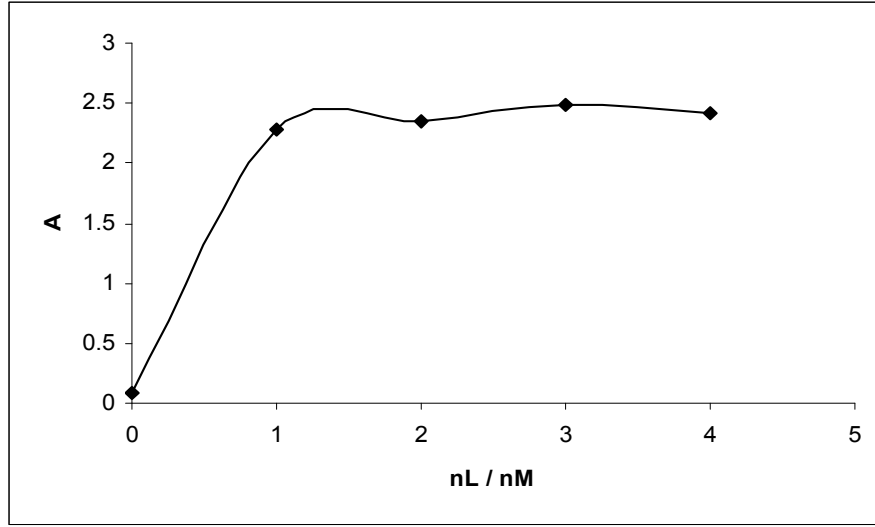
Cu:Ligand oranı için Job metodu 363 nm dalgaboyunda yapılmıştır. Job metoduyla elde edilen grafiklerde maksimum nokta, kompleksin bileşimindeki katyon sayısının ligand sayısına eşit olduğu noktadır. Cu-LDM için bu nokta 0.5093

olarak hesaplanmıştır ve bu değer komplekste metal:ligand oranının 1:1 olduğunu göstermektedir.

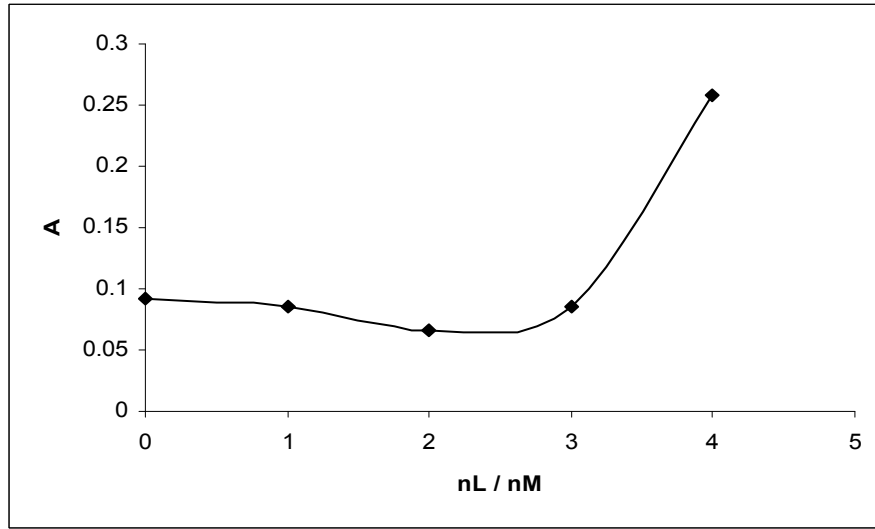


Şekil 3.25 335 nm dalgaboyunda Zn-LDM kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=4, T=25 °C)

Zn-LDM kompleksindeki metal : ligand oranının belirlenmesi için 335 nm ve 400 nm'de çalışılmıştır. Job metoduna göre elde edilen grafikteki maksimum nokta 0,66 olarak hesaplanmış ve metal : ligand oranı 2 : 1 olarak bulunmuştur. Mol oranı yöntemiyle elde edilen Şekil 3.26 da verilen grafikteki iki doğrunun kesim noktası 1,03 olarak hesaplanmıştır ve buna göre metal:ligand oranı 1:1'dir. Job ve mol oranı yöntemleriyle bulunan oranların farklı olması sonucu Zn metalinin LDM ile 1:1 ve 2:1 oranlarında iki kompleks oluşturduğu düşünülmüştür.

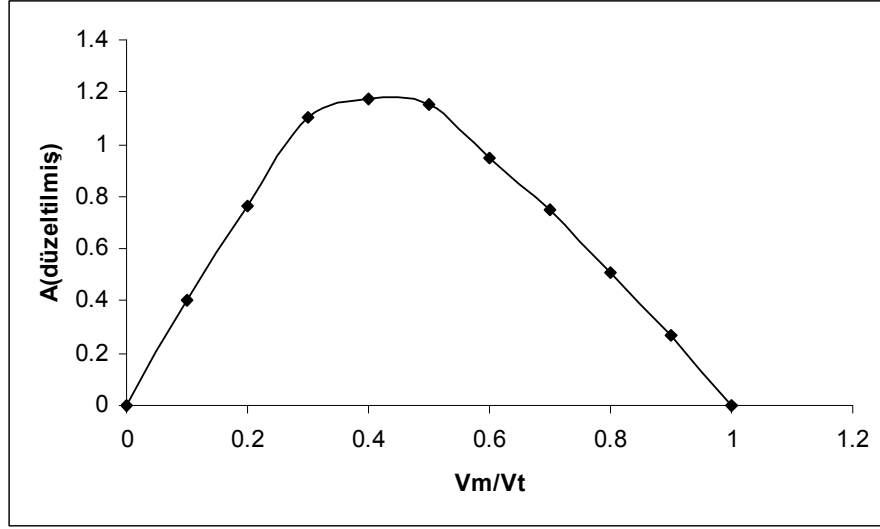


Şekil 3.26 335 nm dalgaboyunda Zn-LDM kompleksi için mol oranına (nL/nM) bağlı olarak A sinyallerinin değişimi (pH=4, T=25 °C)

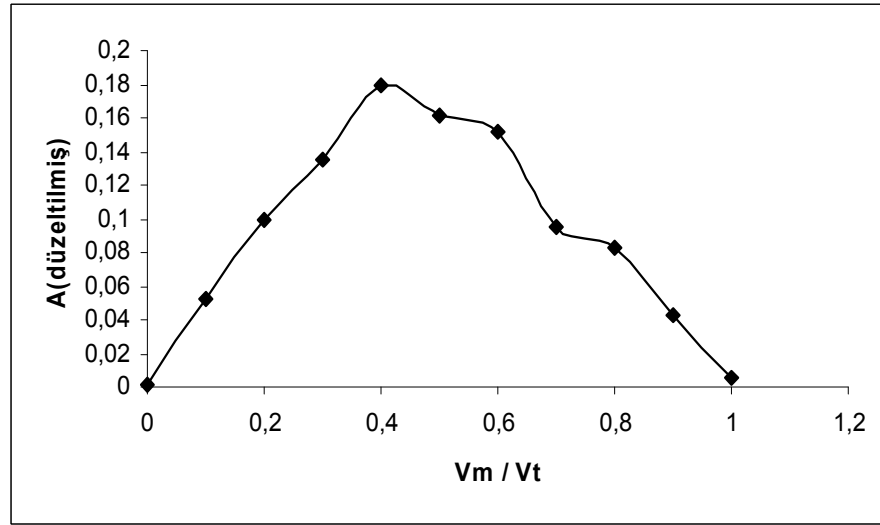


Şekil 3.27 400 nm dalgaboyunda Zn-LDM kompleksi için mol oranına (nL/nM) bağlı olarak A sinyallerinin değişimi (pH=4, T=25 °C)

400 nm dalgaboyunda mol oranı yöntemi tekrar denenmiş ve beklenen oranlara ulaşılamamıştır. Bu sonucun 400 nm de LDM'nin absorbandsının yüksek olması ve absorbands sinyallerini arttırmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

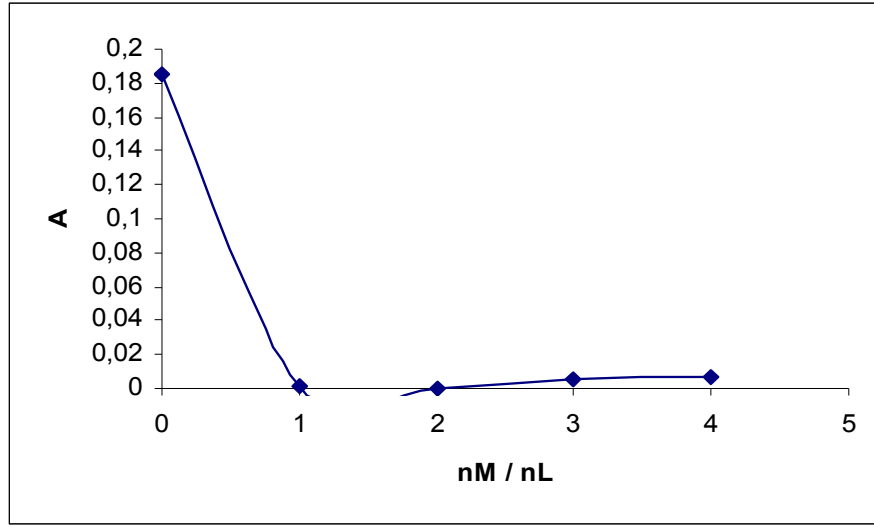


Şekil 3.28 529 nm dalgaboyunda Fe-LDM kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=4, T=25 °C)

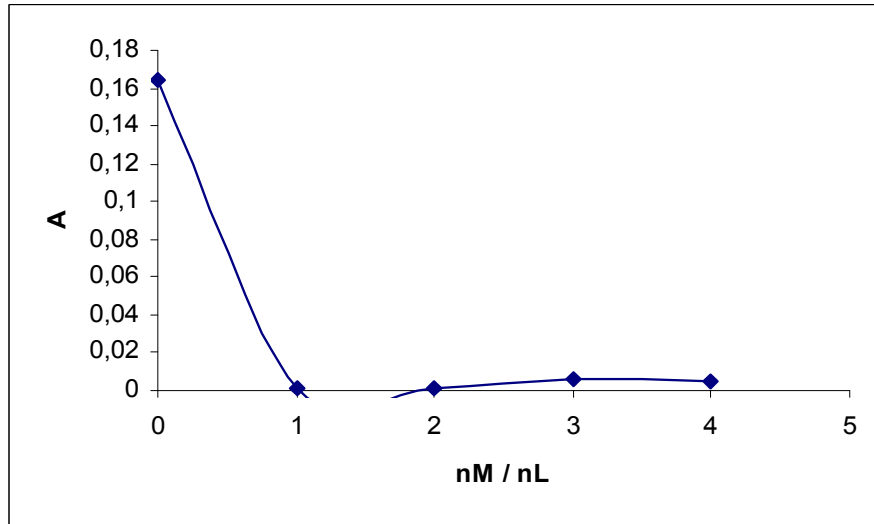


Şekil 3.29 540 nm dalgaboyunda Fe-LDM kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=4, T=25 °C)

Şekil 3.28’deki grafiğe göre hesaplanan maksimum nokta 0,39; Şekil 3.29’deki grafiğe göre hesaplanan maksimum nokta 0,40 olarak hesaplanmıştır. Demir metalinin ligand ile oluşturduğu kompleksdeki metal : ligand oranının 1:1 olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.30 400 nm dalgaboyunda Ni-LDM kompleksi için mol oranına (nM / nL) bağlı olarak A sinyallerinin değişimi (pH=4, T=25 °C)



Şekil 3.31 410 nm dalgaboyunda Ni-LDM kompleksi için mol oranına (nM / nL) bağlı olarak A sinyallerinin değişimi (pH=4, T=25 °C)

Şekil 3.30 ve şekil 3.31'deki grafiklerde verildiği gibi iki farklı dalgaboyunda yapılan çalışma da Ni-LDM kompleksindeki metal : ligand oranı aynıdır ve 1:1 olduğu açıktır.

3.1.6 Metal Komplekslerinin Oluşumunda Girişimler

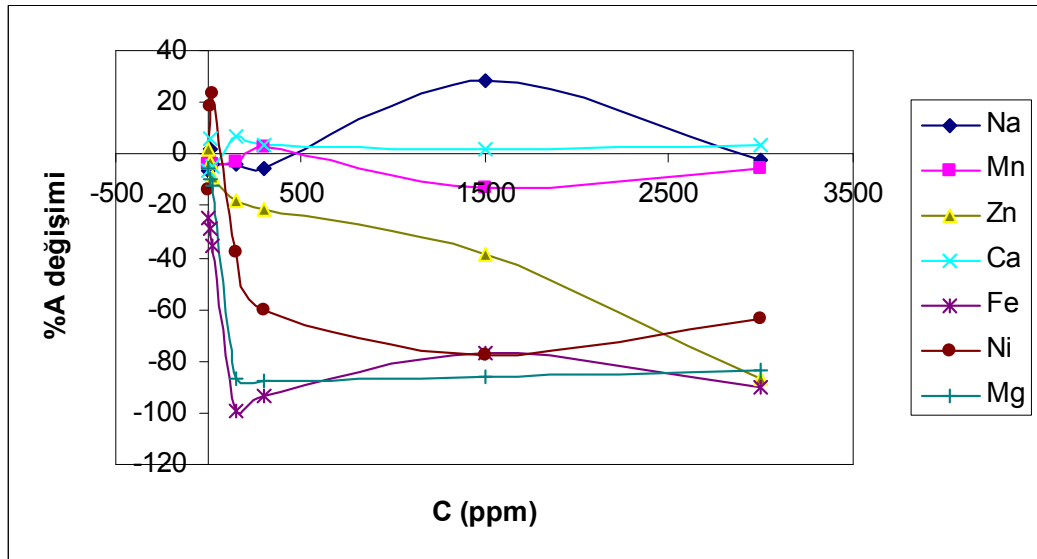
Girişim etkileri UV-VIS da çalışılmıştır. Her bir kompleks için 7 metalin girişim etkisi incelenmiştir. Sodyum, mangan, çinko, kalsiyum, demir, nikel ve magnezyum iyonlarının Cu-LDM kompleksine girişim etkileri 363 nm’de incelenmiştir. Sodyum, mangan, bakır, kalsiyum, demir, nikel ve magnezyum iyonlarının Zn-LDM kompleksine girişim etkileri 335 nm’de incelenmiştir. Sodyum, mangan, bakır, kalsiyum, çinko, nikel ve magnezyum iyonlarının Fe-LDM kompleksine girişim etkileri 530 nm’de incelenmiştir. Sodyum, mangan, bakır, kalsiyum, demir, çinko ve magnezyum iyonlarının Ni-LDM kompleksine girişim etkileri 297 nm’de incelenmiştir. 3 ppm metal kompleks çözeltisinin ve 3 ppm metal kompleksi + 3 ppm ile 3000 ppm arasında değişen girişim yapıcı metallerin absorbans sinyalleri ölçülmüş ve % A değişimleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%A \text{ değişimi} = \frac{(A_i - A_{\text{kompleks}})}{A_{\text{kompleks}}} \times 100 \quad (3.2)$$

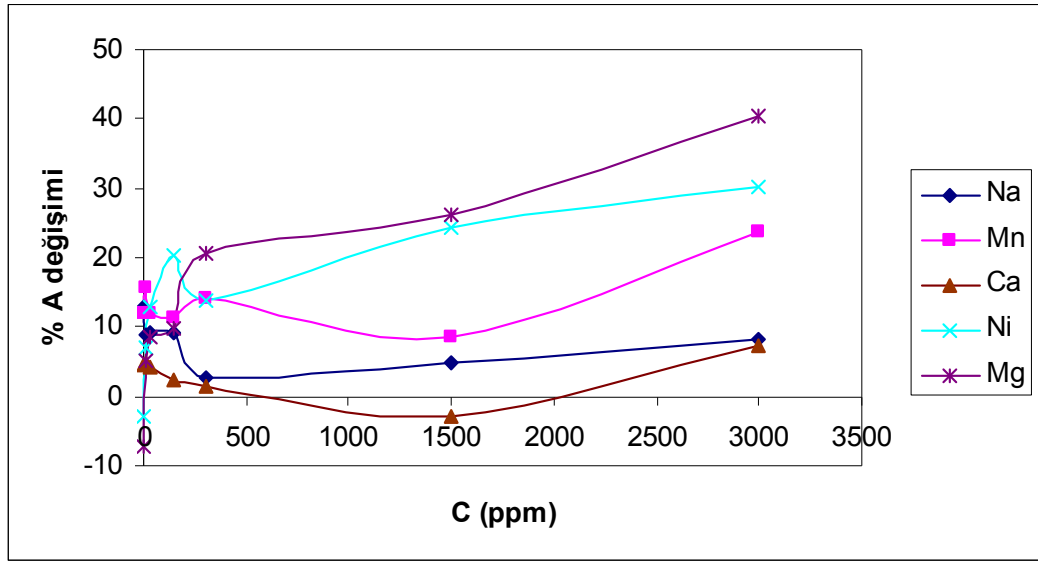
A_{kompleks} : 3 ppm metal kompleksinin A sinyali

A_i : (3 ppm metal kompleksi + girişim yapıcı) çözeltinin A sinyali

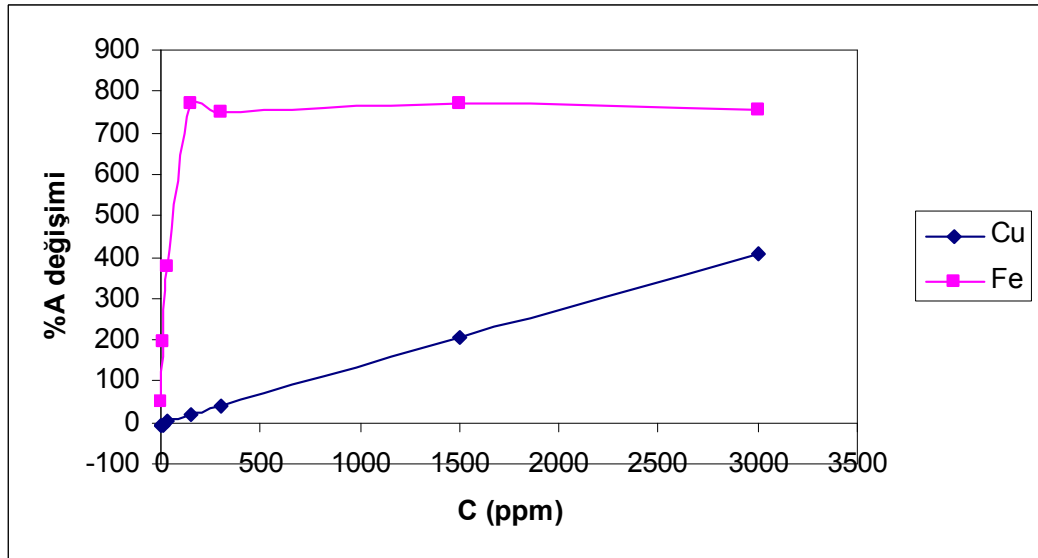
Aşağıda girişim etkilerine ait grafikler yer almaktadır.



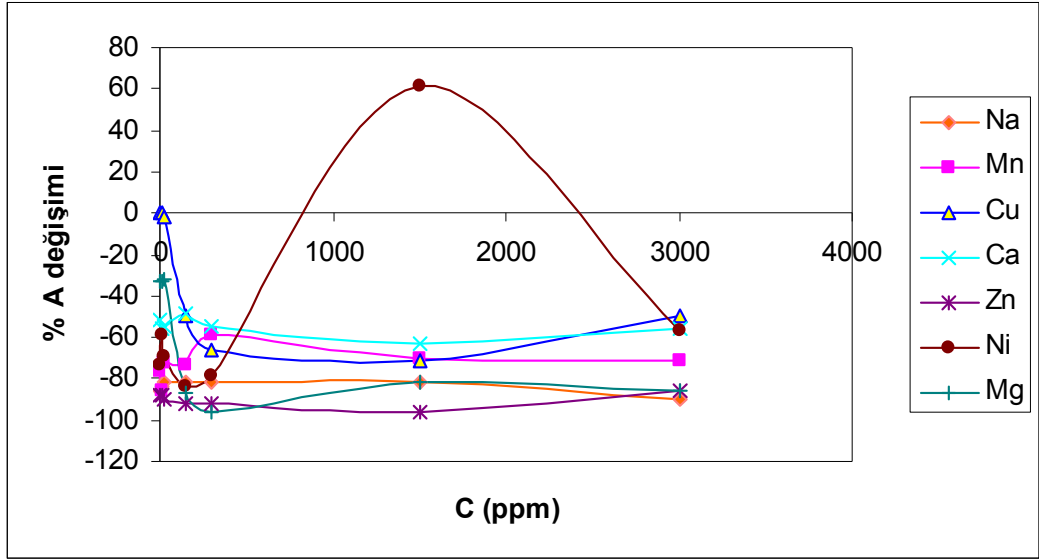
Şekil 3.32 Cu-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi (pH=4, T=25 °C)



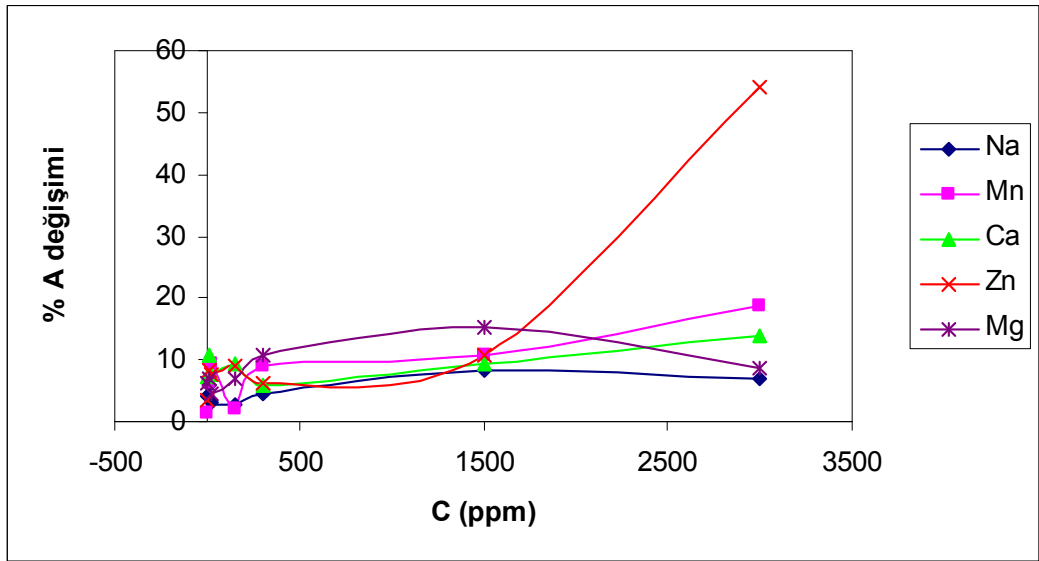
şekil 3.33 Zn-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi (pH=4, T=25 °C)



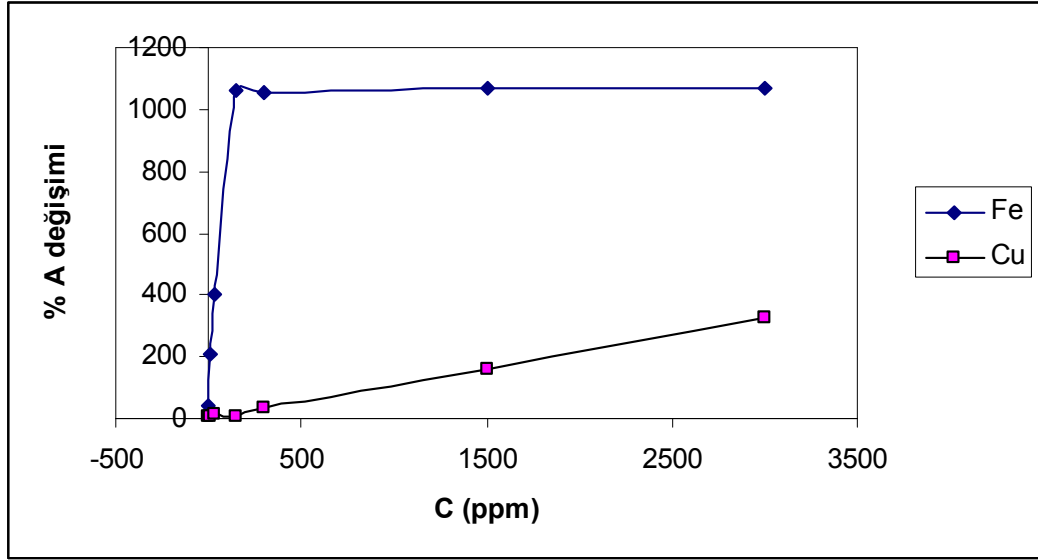
şekil 3.34 Zn-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi (pH=4, T=25 °C)



Şekil 3.35 Fe-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi (pH=4, T=25 °C)



Şekil 3.36 Ni-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi (pH=4, T=25 °C)



şekil 3.37 Ni-LDM kompleksine bazı metallerin girişim etkisi (pH=4, T=25 °C)

3.1.7 Metal Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi İçin Yapılan alışmalar

Kompleksleşme sabitlerinin belirlenmesinde UV-VIS spektrometre ile çizilen kalibrasyon grafikleri kullanılmış ve kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinden tablolarda verilen molar absorptivite değerleri belirlenmiştir.

Tablo 3.1 LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri, T=25 °C, pH=4

λ (nm)	ϵ_{LDM}	R^2
210	423,65	0,6431
230	9412,4	0,9883
240	8953,5	0,9982
250	18169	0,9933
260	18838	0,9949
270	5251,2	0,9951
300	3353,8	0,9973
310	5395,1	0,9918
317	7264,4	0,9984
320	6084,5	0,9918
330	4543,8	0,9857
335	4094,4	0,9857
340	3124,8	0,9837
350	1644,9	0,9667
360	1151,5	0,9987
363	1140,2	0,9978
401	1993,1	0,9702
420	1528,9	0,9826
510	13.333	1
515	8	1
520	18.667	1
525	8	1
530	26.667	1
535	46.667	1
540	41.333	1
545	42.667	1
550	40	1
560	65.333	1
570	36	1
580	28	1

Tablo 3.2. Cu-LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri, T=25 °C, pH=4

λ (nm)	$\epsilon_{\text{Cu-LDM}}$	R^2
363	10161	1
401	3072,6	0,9993
420	1113,4	0,9976

Tablo 3.3 Zn-LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri, T=25 °C, pH=4

λ (nm)	$\epsilon_{\text{Zn-LDM}}$	R^2
210	2542,2	0,8823
220	7499,4	0,733
230	14048	0,9349
240	14497	0,96
250	18635	0,9963
260	19394	0,9986
270	6777,4	0,9126
300	2599,7	0,9435
310	4734,7	0,9744
317	6424,5	0,9998
320	6168,4	0,9833
330	6566,7	0,9863
335	5946,7	0,9846
340	5296	0,9837
350	3318,6	0,9357
360	1041,9	0,9996
363	719,87	0,9995

Tablo 3.4 Fe-LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri, T=25 °C, pH=4

λ (nm)	$\epsilon_{\text{Fe-LDM}}$	R^2
510 nm	271.94	0,9889
515 nm	278.46	0,9889
520 nm	283.92	0,9884
525 nm	286.51	0,9888
530 nm	288.56	0,9896
535 nm	286.36	0,9905
540 nm	286.67	0,9906
545 nm	285.28	0,9902
550 nm	280.23	0,991
560 nm	269.81	0,991
570 nm	256.07	0,991
580 nm	238.28	0,9918

Tablo 3.5 Ni-LDM için hesaplanan molar absorptivite değerleri, T=25 °C, pH=4

λ (nm)	$\epsilon_{\text{Ni-LDM}}$	R^2
250	21062	0.9999
260	20538	0.9999
270	3762.5	0.9988
300	3342.6	0.9989
310	5582.6	0.9999
320	7327.2	0.9999
330	7608.1	1
335	6956.1	1
340	5973.6	0.9999
350	3437	0.9995

$$A = \varepsilon_M b C_M + \varepsilon_L b C_L + \varepsilon_{ML} b C_{ML} \quad (3.3)$$

Çoklu bileşen analiz yöntemiyle metal, ligand ve metal-ligand kompleksi olmak üzere aynı ortamda var olan üç bileşenin derişimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, metal komplekslerinin oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Tablo 3.6 Komplekslerin oluşum sabitleri

Kompleks	Kol	s
Cu-LDM	$6,8 \times 10^5$	$0,6 \times 10^5$
Zn-LDM	$2,0 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$
Fe-LDM	$2,0 \times 10^6$	$0,1 \times 10^6$
Ni-LDM	$2,7 \times 10^7$	$0,5 \times 10^7$

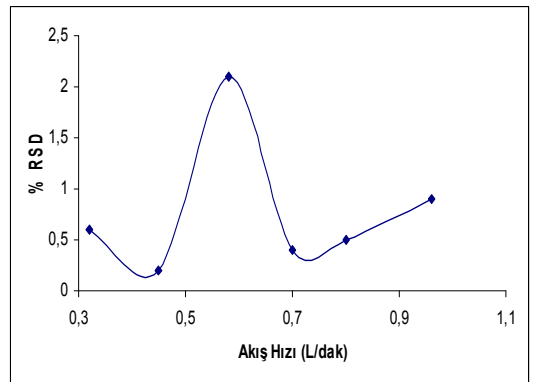
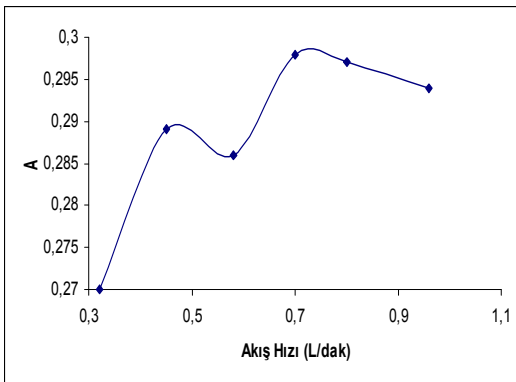
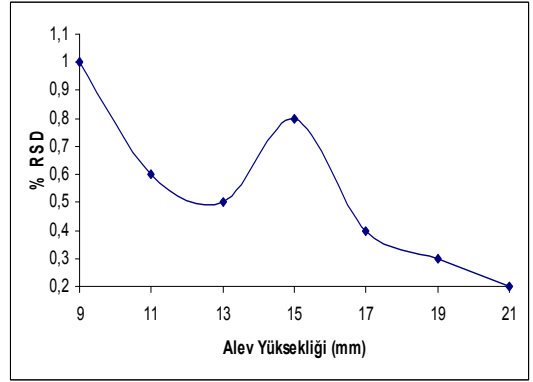
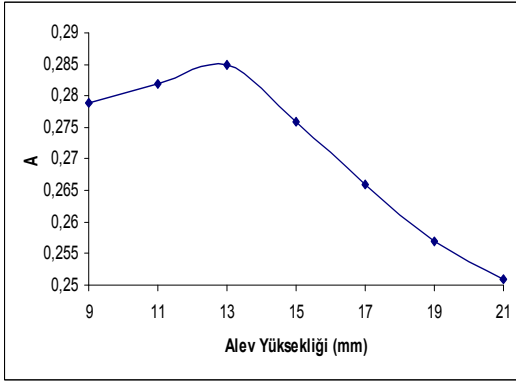
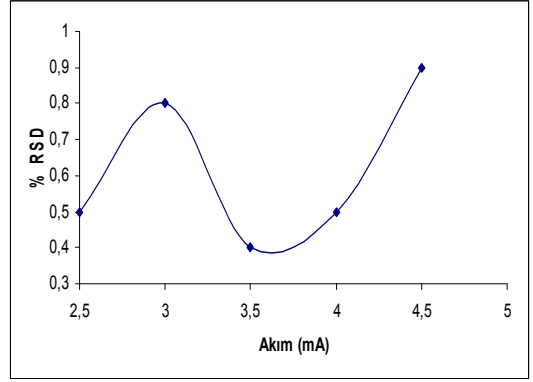
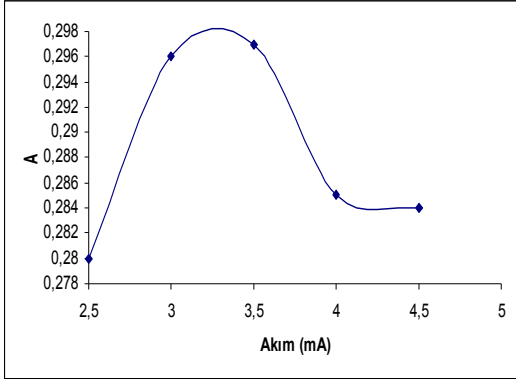
3.2 Metallerin Zeytinyağından Ekstraksiyonu İçin Optimum Koşulların Merkezi Kompozit Dizayn İle Belirlenmesi

3.2.1 FAAS ile en Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

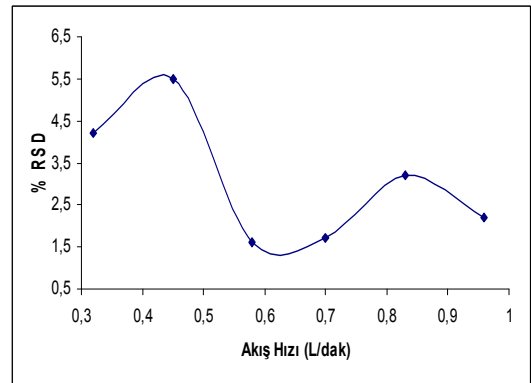
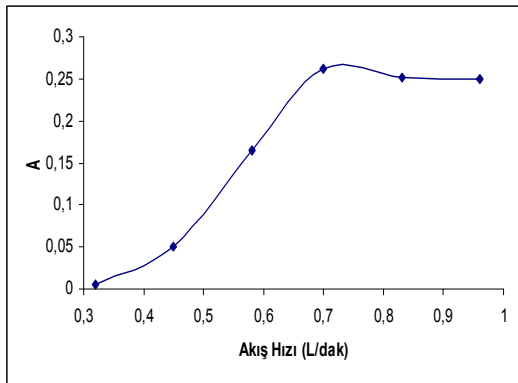
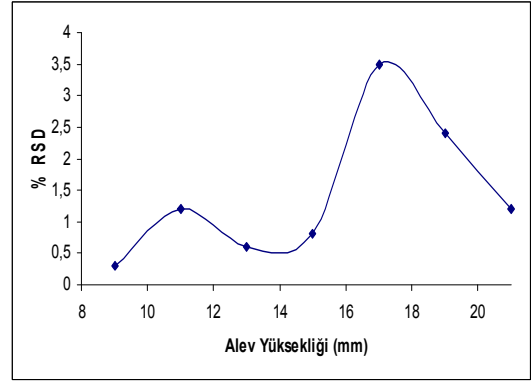
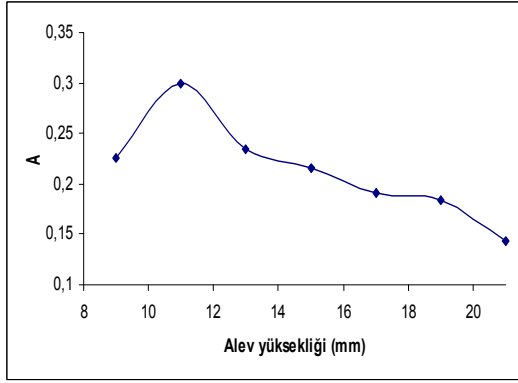
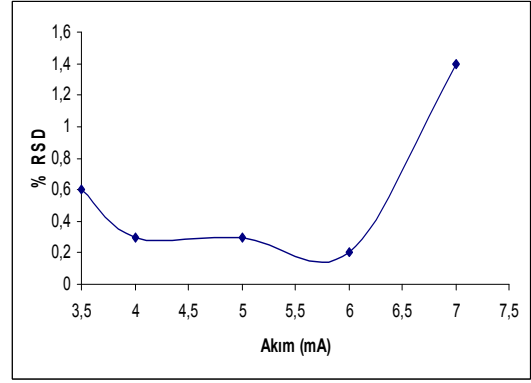
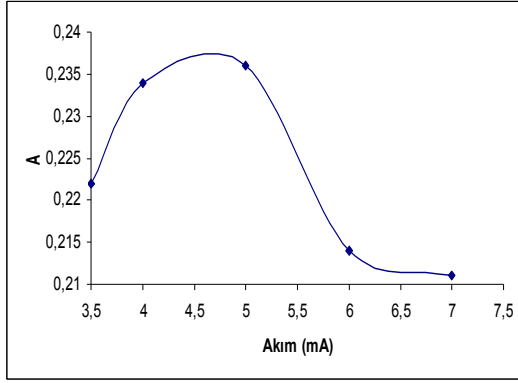
Tablo 3.7 FAAS 'de metaller için hesaplanan belirtme alt sınırları

Metal	Belirtme Alt Sınırı (mg/L)	Kalibrasyon denklemleri
Cu	0.098	$0,015 x + 0,006$
Zn	0.037	$0,021 x + 0,013$
Fe	0.391	$0,009 x + 0,0059$
Ni	0.189	$0,007 x + 0,004$

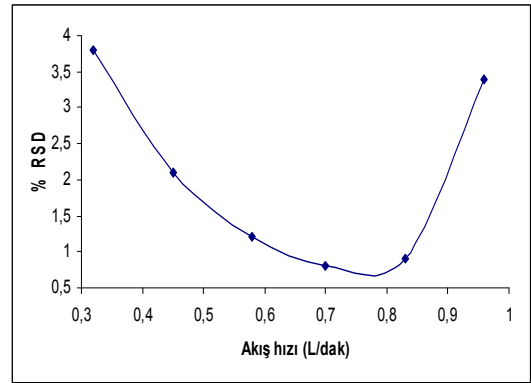
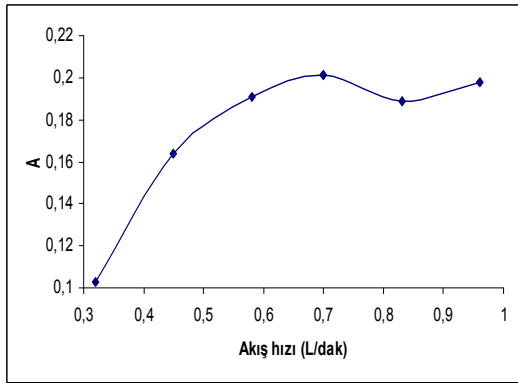
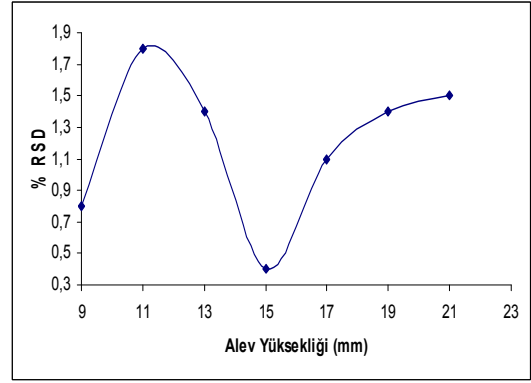
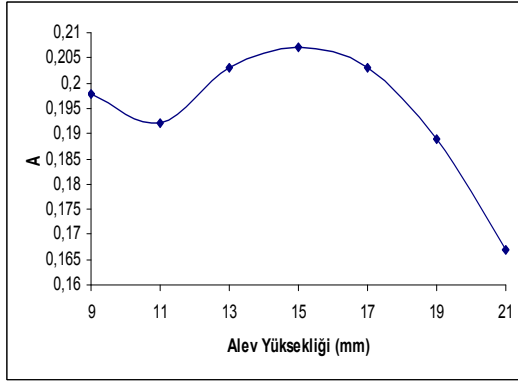
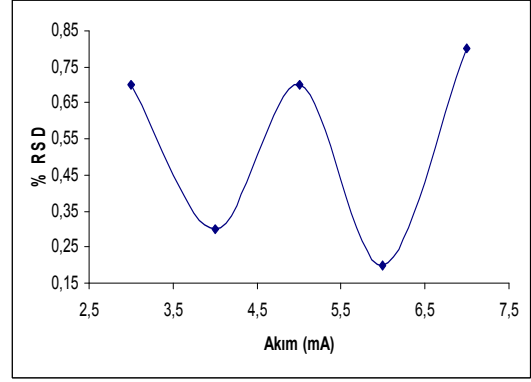
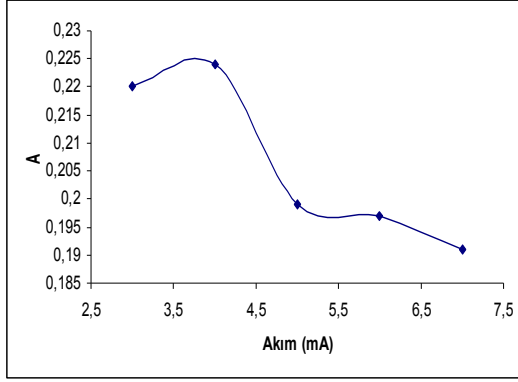
FAAS de standart katma yöntemi ile merkezi kompozit dizayn için 20 deney yapıldı. 20 deney sonucu elde edilen örneklerin analizleri yapılmadan önce duyarlılığın artırılması amacıyla; her bir element için lamba akımı, alev yüksekliği ve yakıt akış hızının en uygun koşulları belirlenmiştir. En uygun koşullar seçilirken RSD değerlerinin küçük ve absorbans sinyallerinin maksimum olması dikkate alınmıştır. Her bir element için optimum değerlerin açıkça görüldüğü grafikler verilmiştir.



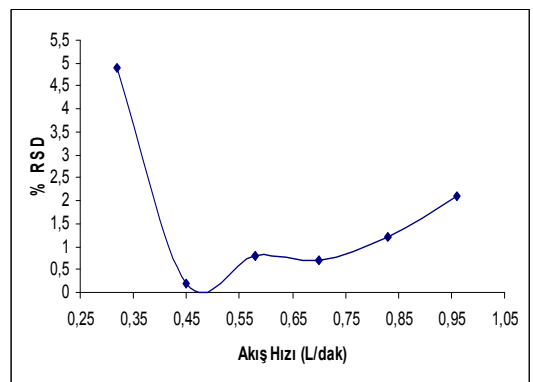
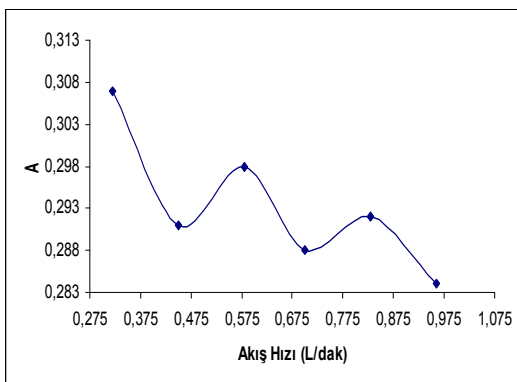
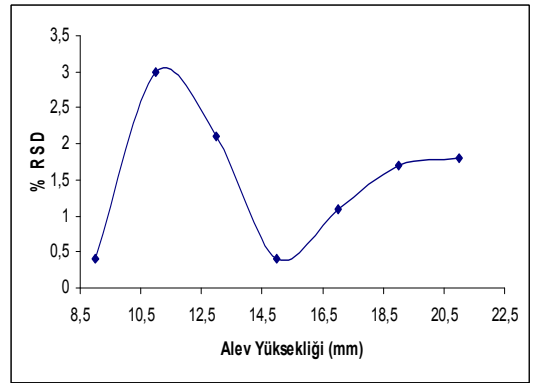
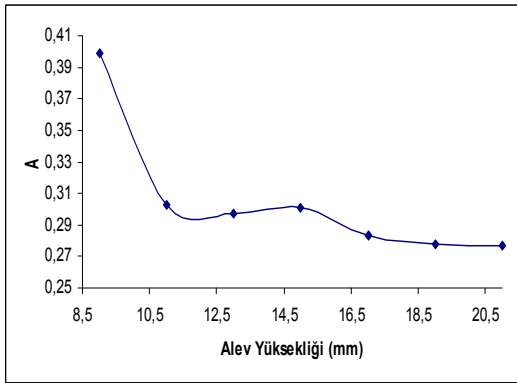
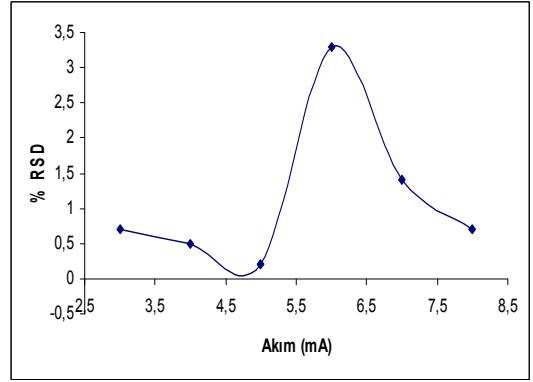
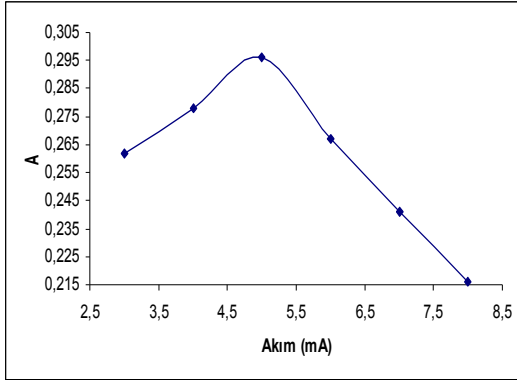
Şekil 3.38 Cu için FAAS' deki uygun çalışma koşullarının belirlendiği grafikler



Şekil 3.39 Fe için FAAS' deki uygun çalışma koşullarının belirlendiği grafikler



Şekil 3.40 Ni için FAAS' deki uygun çalışma koşullarının belirlendiği grafikler



Şekil 3.41 Zn için FAAS' deki uygun çalışma koşullarının belirlendiği grafikler

Tablo 3.8 Standart katma yöntemi için hazırlanan standartlar ve analizlerin yapıldığı dalgaboyları

	Cu	Zn	Fe	Ni
λ (nm)	324.8	213.9	248.3	232.0
Std 1 (ppm)	5	1	5	5
Std 2 (ppm)	10	2	10	10
Std 3 (ppm)	15	3	15	15

3.2.2 Geri Kazanım Testleri

% Geri kazanım (recovery), teorik değeri bilinen bir standart için deneysel olarak bulunan değer doğruluğunun bir ifadesidir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

$$\% \text{ Geri kazanım} = (\text{Deneysel Değer} / \text{Teorik Değer}) \times 100 \quad (3.4)$$

Merkezi kompozit dizayn yönteminde, yanıt değerlerinin oluşturulmasında geri kazanım testlerinin sonuçlarından yararlanılmıştır. $1 / (100 - \% \text{Geri kazanım})$ değerleri hesaplanmış ve yanıt değerleri (y) olarak alınmıştır. % Geri kazanım, yanıt ve b değerleri tablolarda verilmektedir.

Tablo 3.9 Cu ve Zn için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deney	Cu			Zn		
	Eklenen Cu (mg/L)	Bulunan Cu (mg/L)	% Geri Kazanım	Eklenen Zn (mg/L)	Bulunan Zn (mg/L)	% Geri Kazanım
1	25	25.844	103.376	25	24.82	99.28
2	25	25.4	101.6	25	25.56	102.24
3	25	26.184	104.736	25	26.76	107.04
4	25	25.888	103.552	25	24.24	96.96
5	25	19.192	76.768	25	20.06	80.24
6	25	26.884	107.536	25	26.14	104.56
7	25	27.956	111.824	25	27.82	111.28
8	25	25.22	100.88	25	26.86	107.44
9	25	24.04	96.16	25	25.18	100.72
10	25	7.956	31.824	25	9.12	36.48
11	25	27.212	108.848	25	28.02	112.08
12	25	14.612	58.448	25	14.3	57.2
13	25	29.588	118.352	25	30.26	121.04
14	25	22.952	91.808	25	21.42	85.68
15	25	21.604	86.416	25	19.74	78.96
16	25	24.748	98.992	25	26.22	104.88
17	25	24.472	97.888	25	26.04	104.16
18	25	25.064	100.256	25	25.18	100.72
19	25	25.328	101.312	25	25.36	101.44
20	25	24.844	99.376	25	25.42	101.68

Tablo 3.10 Fe ve Ni için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deney	Fe			Ni		
	Eklenen Cu (mg/L)	Bulunan Cu (mg/L)	% Geri Kazanım	Eklenen Zn (mg/L)	Bulunan Zn (mg/L)	% Geri Kazanım
1	25	25.312	101.248	25	25.204	100.816
2	25	20.564	82.256	25	26.316	105.264
3	25	23.496	93.984	25	25.408	101.632
4	25	21.888	87.552	25	25.928	103.712
5	25	16.872	67.488	25	15.356	61.424
6	25	25.52	102.08	25	26.244	104.976
7	25	25.912	103.648	25	27.632	110.528
8	25	24.82	99.28	25	27.9	111.6
9	25	24.884	99.536	25	25.192	100.768
10	25	9.168	36.672	25	7.684	30.736
11	25	26.82	107.28	25	26.408	105.632
12	25	13.152	52.608	25	13.436	53.744
13	25	29.464	117.856	25	27.148	108.592
14	25	21.072	84.288	25	22.488	89.952
15	25	16.28	65.12	25	21.836	87.344
16	25	24.556	98.224	25	25.036	100.144
17	25	24.432	97.728	25	25.524	102.096
18	25	24.472	97.888	25	25.084	100.336
19	25	24.06	96.24	25	24.928	99.712
20	25	24.82	99.28	25	24.896	99.584

Tablo 3.11 Denemeler sonunda bulunan yanıt değerleri

DENEY	Cu	Zn	Fe	Ni
1	0.296209	1.388889	0.801282	1.22549
2	0.625	0.446429	0.056357	0.18997
3	0.211149	0.142045	0.166223	0.612745
4	0.281532	0.328947	0.080334	0.269397
5	0.043044	0.050607	0.030758	0.025923
6	0.132696	0.219298	0.480769	0.200965
7	0.084574	0.088652	0.274123	0.094985
8	1.136364	0.134409	1.388889	0.086207
9	0.260417	1.388889	2.155172	1.302083
10	0.014668	0.015743	0.015791	0.014438
11	0.11302	0.082781	0.137363	0.177557
12	0.024066	0.023364	0.021101	0.021619
13	0.05449	0.047529	0.056004	0.116387
14	0.12207	0.069832	0.063646	0.099522
15	0.073616	0.047529	0.02867	0.079014
16	0.992063	0.204918	0.563063	6.944444
17	0.473485	0.240385	0.440141	0.477099
18	3.90625	1.388889	0.473485	2.97619
19	0.762195	0.694444	0.265957	3.472222
20	1.602564	0.595238	1.388889	2.403846

Tablo 3.12 Hesaplamalar sonunda bulunan b değerleri

	Cu	Zn	Fe	Ni
b1	0,074479	-0,06818	-0,04406	-0,09557
b2	-0,09842	0,06904	0,052283	0,032624
b3	-0,00327	0,069295	0,210066	-0,76799
b11	0,0065	0,049343	0,086966	-0,18392
b22	0,027201	0,057555	0,089654	-0,17675
b33	0,251628	0,115513	0,250638	1,103327
b12	-0,15978	-0,17964	-0,33978	-0,09506
b13	0,080751	-0,21037	-0,17359	-0,14101
b23	-0,07861	0,172832	0,030373	0,223823
b123	-0,1646	-0,17509	-0,47376	-0,22466

Tablo 3.13 Oluşturulan y denklemleri ve Derive 6 programından yararlanılarak çözülen denklemler

Cu	$y = 0,074479 X_1 - 0,09842 X_2 - 0,00327 X_3 + 0,0065 X_1^2 + 0,027201 X_2^2 + 0,251628 X_3^2 - 0,15978 X_1 X_2 + 0,080751 X_1 X_3 - 0,07861 X_2 X_3 - 0,1646 X_1 X_2 X_3$
	$dy/dX_1 = 0,074479 + 0,013 X_1 - 0,15978 X_2 + 0,080751 X_3 - 0,1646 X_2 X_3 = 0$
	$dy/dX_2 = -0,09842 + 0,054402 X_2 - 0,15978 X_1 - 0,07861 X_3 - 0,1646 X_1 X_3 = 0$
	$dy/dX_3 = -0,00327 + 0,503256 X_3 + 0,080751 X_1 - 0,07861 X_2 - 0,1646 X_1 X_2 = 0$
Zn	$y = -0,06816 X_1 + 0,06904 X_2 + 0,0693 X_3 + 0,04934 X_1^2 + 0,05756 X_2^2 + 0,11551 X_3^2 - 0,17964 X_1 X_2 - 0,21037 X_1 X_3 + 0,17283 X_2 X_3 - 0,17509 X_1 X_2 X_3$
	$dy/dX_1 = -0,06816 + 0,09868 X_1 - 0,17964 X_2 - 0,21037 X_3 - 0,17509 X_2 X_3 = 0$
	$dy/dX_2 = 0,06904 + 0,11512 X_2 - 0,17964 X_1 + 0,17283 X_3 - 0,17509 X_1 X_3 = 0$
	$dy/dX_3 = 0,0693 + 0,23102 X_3 - 0,21037 X_1 + 0,17283 X_2 - 0,17509 X_1 X_2 = 0$
Fe	$y = -0,04406 X_1 + 0,052283 X_2 + 0,210066 X_3 + 0,086966 X_1^2 + 0,089654 X_2^2 + 0,250638 X_3^2 - 0,33978 X_1 X_2 - 0,17359 X_1 X_3 + 0,030373 X_2 X_3 - 0,47376 X_1 X_2 X_3$
	$dy/dX_1 = -0,04406 + 0,173932 X_1 - 0,33978 X_2 - 0,17359 X_3 - 0,47376 X_2 X_3 = 0$
	$dy/dX_2 = 0,052283 + 0,179308 X_2 - 0,33978 X_1 + 0,030373 X_3 - 0,47376 X_1 X_3 = 0$
	$dy/dX_3 = 0,210066 + 0,501276 X_3 - 0,17359 X_1 + 0,030373 X_2 - 0,47376 X_1 X_2 = 0$
Ni	$y = -0,09557 X_1 + 0,032624 X_2 - 0,76799 X_3 - 0,18392 X_1^2 - 0,17675 X_2^2 + 1,103327 X_3^2 - 0,09506 X_1 X_2 - 0,14101 X_1 X_3 + 0,223823 X_2 X_3 - 0,22466 X_1 X_2 X_3$
	$dy/dX_1 = -0,09557 - 0,36784 X_1 - 0,09506 X_2 - 0,14101 X_3 - 0,22466 X_2 X_3 = 0$
	$dy/dX_2 = 0,032624 - 0,3535 X_2 - 0,09506 X_1 + 0,223823 X_3 - 0,22466 X_1 X_3 = 0$
	$dy/dX_3 = -0,76799 + 2,206654 X_3 - 0,14101 X_1 + 0,223823 X_2 - 0,22466 X_1 X_2 = 0$

Tablo 3.14 Derive 6 programıyla bulunan X_1 , X_2 , X_3 değerleri

	X_1	X_2	X_3
Cu	-0.46929	0.432885	0.082973
Zn	0.250961	-0.34132	0.118982
Fe	0.378288	0.247019	-0.21472
Ni	-0.37521	0.005113	0.295172

Yukarıdaki çizelgede verilen X_1 , X_2 , X_3 değerleri kodlanmış değerlerdir ve her bir faktör için aşağıdaki eşitlikle gerçek değerlere dönüştürülmüştür. Gerçek değerler optimum değerleri ifade etmektedir.

$$X(\text{kodlanmış}) = [x(\text{gerçek}) - \text{orta değer}] / \text{orta değerle yakın değer arasındaki fark} \quad (3.5)$$

Tablo 3.15 Metallerin yağdan ekstraksiyonu için bulunan gerçek değerler

	Cu	Zn	Fe	Ni
Schiff baz/Z.Yağ (V/W) oranı	0.765354	1.125481	1.189143988	0.812394795
süre (dakika)	72.98654	49.76038	67.41057013	60.15339659
sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	30.82973	31.18982	27.85284917	32.95172396

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

1. Kurtaran ve çalışma grubunun sentezlemiş oldukları N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin Schiff bazı ile bakır, çinko, demir, nikel ve mangan metallerinin oluşturdukları komplekslerle ilgili çalışmalar sonucunda bakır, çinko, demir, nikel metallerinin kompleksleşme sürelerinin kısa olduğu ancak mangan ile LDM'nin kompleksleşmesinin uzun zaman aldığı görülmüştür. Bekleme süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan kinetik çalışma sonrası, yağda mangan tayini için manganın LDM kompleksinden yararlanılmasının pratik olmadığına karar verilmiştir.

Kinetik çalışma sonunda Cu-LDM, Zn-LDM, Fe-LDM ve Ni-LDM kompleks oluşumları için yeterli bekleme sürelerinin 5 dakikadan az olduğu görülmüştür. Dört kompleks içinde optimum pH=4 seçilmiştir. pH çalışmalarında bazı kompleksler için maksimum absorbans değerlerinin pH=3'ün altında ya da pH=8'in üzerinde olduğu görülmüş ancak yine de bu pH'lerde çalışılmamıştır. pH=3'ün altında tamponlanan kompleks çözeltilerinin spektrumlarının metal-kompleks spektrumlarından az da olsa farklılaştığı görülmüş ve pH=3'ün altında değerler seçilmemiştir. pH=8'in üzerinde yağ fazının sabunlaşması söz konusu olmaktadır ve bu kompleksleşme çalışmalarının yağdan metal ekstraksiyonu amacıyla gerçekleştirildiği düşünüldüğünde 8'in üzerindeki pH'lerde de çalışılması uygulamaya elverişli değildir.

2. Job metoduyla yapılan çalışmalar ışığında Fe^{+3} :LDM birleşme oranları 1:1 olarak belirlenmiştir. Bakırın Schiff baz kompleksindeki birleşme oranlarının tesbitinde yine Job metodu uygulanmış ve Cu^{+2} :LDM oranlarının 1:1 olduğu görülmüştür. Mol oranı metodu ile kompleksteki birleşme oranları Ni^{+2} :LDM için 1:1 olarak tespit edilmiştir.

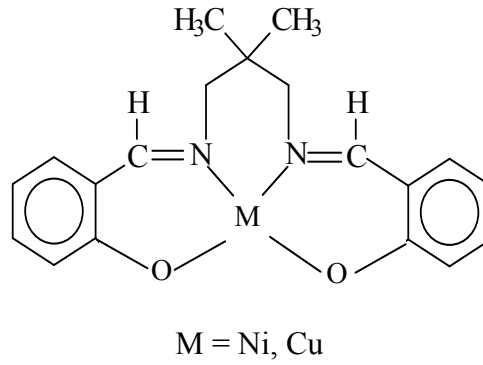
Metal komplekslerinde kullanılan Schiff bazlar bu çalışmada kullanılan Schiff baz gibi genellikle dört dişlidir. Jeong ve çalışma grubu, dört dişli Schiff bazlar ile Ni(II) kompleksleri elde etmişler, komplekslerin yapılarını aydınlatmışlar ve komplekslerdeki Schiff bazın metale mol oranının 1:1 olduğunu rapor etmişlerdir [74]. Zhou çalışmasında da bis-Schiff baz ile Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metallerinin 1:1 oranlarda birleştiği kompleksler elde edildiği yer almaktadır [75]. Dört dişli Schiff baz ile Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilen ve karakterizasyonlarının yapıldığı Garrido ve Reyes' in araştırmaları incelendiğinde de komplekslerdeki metal:ligand oranlarının 1:1 olduğu görülmektedir [76].

Zn-LDM kompleksinde metal:ligand oranları, Job metodu ile 2:1; mol oranı metodu ile 1:1 olarak belirlenmiştir. Zn-LDM kompleksinin hem 2:1 hem de 1:1 oranında birleşerek kompleks oluşturduğu ve hazırlanan kompleks çözeltilerinde Zn^{+2} 'nin iki kompleksinin karışım halinde bulunduğu düşünülmüştür. Literatürde kompleksleşme oluşumlarıyla ilgili çalışmalarda böyle karışımların oluşabileceğinden bahsedilmektedir. Mashaly, 3-[2-(1-Asetiletilen)hidrazin]-5,6-difenil-1,2,4-triazin Schiff bazı metal kompleksleriyle yaptığı araştırmalar sonucunda; Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının stokiyometri oranları 1:1 ve 1:2 (metal:ligand) olan kompleksler oluşturduklarını belirtmiş ve iki tür kompleksin karışımları halinde bulunduğunu ifade etmiştir. Mashaly, çalışmasında komplekslerdeki metal:ligand oranlarını belirlemek için mol oranı ve Job metodunu kullanmıştır [52]. Seleem, mol oranı, Job ve eğim oranı yöntemleriyle Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin bazı Schiff baz komplekslerindeki metal:ligand oranlarını belirlemek amaçlı araştırmalar yapmıştır. Araştırmaları sonucunda, Job ve eğim oranı yöntemleriyle komplekslerdeki metal:ligand oranlarının 1:1 olduğunu görmüştür, mol oranı yöntemiyle ise Ni(II) ve Co(II) komplekslerindeki birleşme oranlarını hem 1:1 hem de 1:2 olarak bulmuştur [53].

Kurtaran, çalışmamızda kullandığımız Schiff baz ile Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlemiştir. Yapılarını aydınlattığı bakır komplekslerinin adları: Cu^{+2} :LDM oranı 1:1 ve 1:2 olduğunda sırasıyla; *[N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin bakır(II)]* ve *Bis {[μ-bis(salisiliden)- 2,2-dimetil-1,3-propandiamin bakır(II)] (N,N'-dimetil-sülfoksido)azido-(μ-azido) bakır(II)}*.

Kurtaran'ın sentezlediği nikel Schiff baz kompleksindeki birleşme oranı 1:1' dir ve kompleks *[N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] nikel(II)* şeklinde adlandırılmaktadır [44,46].

Schiff baz ile metalin birleşme oranları 1:1 olduğunda, kompleksin molekül yapısı Şekil 4.1'deki gibi olmaktadır.



Şekil 4.1 [N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin]metal kompleks molekülü [46]

3. Çalışmamızda oluşturulan Schiff baz - metal komplekslerinin kompleks oluşum sabitleri hesaplanmış ve aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1 Kompleks oluşum sabitleri

Kompleks	Kol	s
Cu-LDM	$6,8 \times 10^5$	$0,6 \times 10^5$
Zn-LDM	$2,0 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$
Fe-LDM	$2,0 \times 10^6$	$0,1 \times 10^6$
Ni-LDM	$2,7 \times 10^7$	$0,5 \times 10^7$

4. Bölüm 3' de yer alan girişimler ile ilgili grafikler dikkate alındığında, Cu-LDM kompleks oluşumunda kalsiyum iyonunun ciddi bir girişim etkisi olmadığı görülmektedir, sodyum iyonunun 300 ppm derişime kadar negatif , bu derişimden sonra ise pozitif girişim etkisi vardır. Demir, magnezyum, nikel, çinko ve mangan

iyonlarının Cu-LDM kompleks oluşumuna negatif girişim etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle 50 kat civarında Demir, magnezyum ve nikelin oldukça ciddi negatif girişim etkisi söz konusudur.

Zn-LDM kompleks oluşumunda girişimleri incelenen iyonların kalsiyum hariç pozitif girişim etkilerine sahip oldukları görülmüştür; iyonların pozitif girişim etkileri büyüklüklerine göre şöyle sıralanabilir, $Fe > Cu > Mg > Ni > Mn > Na$. Özellikle Fe' in girişim etkisi 5 kat olduğunda dahi oldukça fazladır. Cu'nun etkisi ise 50 katından sonra ciddi bir artış göstermektedir. Katyonlar içinde en az etkiye sahip olan kalsiyumdur ve sadece 500 kat bulunduğunda negatif girişim etkisi olmaktadır.

Fe-LDM kompleks oluşumunda sodyum, çinko, magnezyum, bakır, mangan ve nikelin düşük derişimlerde bile negatif girişim etkileri olduğu belirlenmiştir. Sadece nikel, analitin 500 kat (1500 ppm) derişiminde ise pozitif girişim etkisi olduğu bölüm 3' de verilen Fe-LDM kompleksiyle ilgili grafikten de açıkça görülmektedir.

Ni-LDM kompleksi için incelenen bütün iyonların pozitif girişim etkilerinin olduğu görülmüştür. Kalsiyum, magnezyum, mangan ve sodyumun 100 ile 1000 kat arasındaki girişim etkileri çok değişmemiştir, çinko ise ortamda 500 katın üzerinde bulunduğunda girişim etkisinde ani bir artış olmaktadır. Bakırın pozitif girişim etkisi, derişimi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Diğer komplekslerde olduğu gibi Ni-LDM kompleks oluşumunda da, demirin girişim etkisi en büyüktür.

Ca ve Na düşük derişimlerde olduklarında ciddi girişim etkileri görülmemektedir. Bu etki muhtemelen bu katyonları kompleks oluşumuna katılmamalarından ileri gelmektedir. Ancak yüksek derişimlerde bulduklarında, dengeye etkileri olduğundan absorbans sinyallerini de değiştirmektedirler. Mg, Fe, Cu, Ni, Mn, Zn metallerinin önemli girişim etkileri görülmüştür. Bu metaller, özellikle Fe ve Cu kullanılan Schiff baz ile reaksiyon vererek, analit-Schiff baz kompleksleşme dengesini etkilemektedirler. Yarışmalı bir kompleksleşme dengesi söz konusu olduğundan; girişim yapıcı iyonun kompleksine ait kompleks oluşum

sabitinin, analitin kompleks oluşum sabitinden daha büyük veya küçük olmasına bağlı bir etki görülmektedir. Ayrıca girişim etkilerine, girişim yapıcı iyonun analite göre yüksek derişimde olmasının da katkısının olacağı kuşkusuzdur.

5. FAAS nin en uygun çalışma koşulları; Cu^{+2} analizi için, lamba akımı 3,5 mA, alev yüksekliği 13 mm, yakıt akış hızı 0,70 (L/dak); Zn^{+2} analizi için, lamba akımı 5 mA, alev yüksekliği 15 mm, yakıt akış hızı 0,58(L/dak); Fe^{+3} analizi için, lamba akımı 5 mA, alev yüksekliği 13 mm, yakıt akış hızı 0,70 (L/dak); Ni^{+2} analizi için, lamba akımı 4 mA, alev yüksekliği 15, yakıt akış hızı 0,70 (L/dak) olarak belirlenmiştir.

6. Yağdan Cu, Fe, Zn ve Ni metallerinin N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin Schiff bazı ile ekstraksiyonları ile faz değişimleri için kemometrik dizayn ile belirlenen optimum koşullar aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 4.2 Metallerin yağdan ekstraksiyonu için bulunan optimum koşullar

	Cu	Zn	Fe	Ni
Schiff baz/Z.Yağ (V/W) oranı	0.76	1.13	1.19	0.8
süre (dakika)	73	50	67	60
sıcaklık (°C)	31	31	28	33

Cu, Zn, Fe ve Ni metallerinin analizlerinde, çoklu element tayini yapabilen ICP gibi bir teknik ile ölçüm yapılacaksa ortalama optimum koşullarda çalışılması önerilebilir. Bu elementler için bulunan ortalama optimum koşullar; kullanılan Schiff baz çözeltisinin hacminin yağ miktarına oranı (mL/g) 1, karıştırma süresi 60 dakika, sıcaklık 30 °C' dır.

7. HNO_3 ile mikrodalga sistemde çözünürleştirilen örneklerin toplam Cu, Zn, Fe ve Ni miktarları ICP-AES ölçüm tekniği ile belirlenmiş ve Tablo 4.3' de verilmektedir.

Tablo 4.3 Zeytinyağında toplam Cu, Zn, Fe ve Ni tayinleri

Element	Konsantrasyon (mg / kg)	s	% BSS
Cu	2,58	0,23	8,91
Zn	0,32	0,03	9,37
Fe	0,35	0,05	14,28
Ni	0,29	0,01	3,45

Literatürde, yağ örneği içinde 0,1 – 65 ppm Fe, 0,7-1,2 ppm Cu, 2,65-3,00 ppm Zn, ~0,3 ppm Ni olduğu yer almaktadır. Toplam metal analiz sonuçları literatürde verilen değerlerden çok farklılık göstermemekte genel anlamda örtüşmektedir. Standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma sonuçları dikkate alındığında kesinliğin iyi olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Gerber, M., "Olive Oil, Monounsaturated Fatty Acid and Cancer", *Cancer Letters*, (1997), 114, 91-92.
- [2] Quigley, M.N., "The Chemistry of Olive Oil", *Journal of Chemical Education*, (1992), 69, 4, 332-335.
- [3] Viola, P. ve Audisio, M., "Olive Oil and Health. International Olive Oil Council", (1987), 34.
- [4] Anonymous, From The Olive Tree To Olive Oil..., International Olive Oil Council, (1992), 48.
- [5] Yaşar, S.B., Zeytin ve Zeytinyağında Magnezyumun Fraksiyonlama Çalışmaları, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2001).
- [6] Anonim, *Mucizevi Sıvı Zeytinyağı. GıdaTech Gıda Teknolojisi ve Tarım Dergisi*, (1998), 1/1.
- [7] Kiritsakis ve Min, Flavor Chemistry of Olive Oil. 11:196-221. AOCS, Champaign IL, USA, (1989).
- [8] Anonim, Characteristics of The Composition of Olive Oil, (1981), IOOC T.15/Doc.28.
- [9] <http://www.zae.gov.tr/zeytinyagi/5.asp>
- [10] Szende, B., Timar, F., Hargitai, B., "Olive Oil Decreases Liver Damage in Rats Caused by Carbon Tetrachloride (CCl₄)", *Exp Toxic Pathol*, (1994), 46, 355-359.
- [11] Rastelli, R., Amati, A., "Spettrofotometria di assorbimento atomico. Pirincipi e tecniche di applicazione all'analisi delle sostanze grasse", *La Rivista Italiana Delle Soostanze Grasse*, 2, (1969), 62-65.
- [12] Calapaj, R., Chiricosta, S., Saija, G., Bruno, E., "Method for the Determination of Heavy Metals in Vegetable Oils by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy", *Atomic Spectroscopy*, (1988), 9, 4, 107-109.

- [13] Slikkerveer, F.J., Braad, A.A., Hendrikse, P. W., "Determination of Phosphorus in Edible Oils by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy", *Atomic Spectroscopy*, (1980), 1, 1, 30-32.
- [14] Dalen, V.G., "Determination of Cadmium in Edible Oils and Fats by Direct Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (1996), 11, 1087-1092.
- [15] Moffet, J. H., Brodie, K.G., "The Determination of Trace Metals in Palm Oil Using the GTA-96 Graphite Tube Atomizer", *Varian Atomic Absorption*, AA-55, (1985), 1-3.
- [16] Kowalewska, Z., "Chemical Modification in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Determination of Nickel And Vanadium in Organic Solutions of Oil Petroleum Fractions, Research Development Center For Refinery Industry, Chemikow st.5, 09_411 PŁock, Poland.
- [17] Kowalewska, Z., Bulska, E., Hulanicki, A., "Organic Palladium and Palladium-Magnesium Chemical Modifiers in Direct Determination Lead in Fractions from Distillation of Crude Oil by Electrothermal Atomic Absorption Analysis", *Spectrochimica Acta Part B*, (1999), 54, 835-843.
- [18] Castillo, J.R., Jimenez, M.S., Ebdon, L., "Semiquantitative Simultaneous Determination of Metals in Olive Oil Using Direct Emulsion Nebulization", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (1999), 14, 1515-1518.
- [19] Cichelli, A., Oddone, M., Specchiarello, M., "Sul Contenuto Di Metalli in Tracce in Alcuni Oli Alimentari", *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, (1992), LXIX, 401-407.
- [20] Marguez-Ruiz, G., Jorge, N., Martin-Polvillo, M., Dobarganes, M.C., "Rapid Quantitative Determination of Polar Compounds in Fats and Oils by Solid-phase Extraction and Size Exclusion Chromatography Using Monostearin As Internal Standard", *Journal of Chromatography A*, (1996), 749, 55-60.
- [21] Serrat, F.B., Cosin, M.F.Z., Pascual, P.R.C., "Determination of Fat in Foods by Compleximetric Back-Titration with Ethylenediaminetetraacetic Acid", *Analyst*, (1989), 114, 485-487.
- [22] Chiricosta, S., Saija, G., Calapaj, R., Bruno, E., "Rappresentazione Tridimensionale di Parametri Spettrofotometrici Derivativi di Secondo Ordine di Oli Vegetali", *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, (1993), LXX, 549-552.

- [23] Toschi, T.G., Christie, L.S., Conte, L.S., “Capillary Gas Chromatography Combined with High Performance Liquid Chromatography for the Structural Analysis of Olive Oil Triacylglycerols, *Journal of High Resolution Chromatography*, (1993), 16, 725-730.
- [24] Vioque, A., Albi, T., Albi, M.A., “Elementos Trazas En Grasas Comestibles. XI. Desmetalización Directa de Aceites de Oliva, Mediante Resinas Intercambiadoras de Cationes”, *Grasas y Aceites*, (1964), 8-12.
- [25] Albi, M.A., Vioque, A., Albi, T., “Elementos Trazas En Grasas Comestibles. XV. Empleo de Resinas Intercambiadoras En El Analisis de Trazas Metalicas”, *Grasas y Aceites*, (1974), 25, 5, 292-296.
- [26] Albi, M.A., Vioque, A., Albi, T., “Elementos Trazas En Grasas Comestibles. XIV. Aplicación de La Desmetalización a aceites de Oliva Refinables”, *Grasas y Aceites*, (1968), 19, 3, 81-88.
- [27] Guillaumin, R., “Determination of Calcium and Magnesium in Vegetable Oils and Fats by Atomic Absorption Spectrophotometry”, *Atomic Absorption Newsletter*, (1966), 5, 2, 19-21.
- [28] Nouros, P.G., Georgiou, C.A., Polissiou, M.G., “Determination of Olive Oil 2-thiobarbituric Acid Reactive Substance by Parallel Flow Injection”, *Analitica Chimica Acta*, (2000), 417, 119-124.
- [29] Yaşar, S.B., Güçer, Ş., “Fractionation Analysis of Magnesium in Olive Products by Atomic Absorption Spectrometry” *Analitica Chimica Acta*, (2004), 505, 43-49.
- [30] Anthemidis, A.N., Arvanitidis, V., Stratis, J.A. “On-Line Emulsion Formation of Edible Oils and Multielement Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)”, 4th Aegean Analytical Chemistry Days, Kuşadası/Aydın- TURKEY, (2004), 475.
- [31] Prevot, A., “Determination of Sodium and Potassium in Oils and Fats.” *Atomic Absorption Newsletter*, (1966), 5, 2, 13-16
- [32] Solinas, M., Angerosa, F., Cichelli, A., “Determinazione Del Contenuto Di Metalli Negli Oli Vergini Di Oliva Prodotti Con Diverse Tecniche”, *Amm. Ist. Sper Elaiot*, (1984), 87
- [33] Lelievre, C., Hennequin, D., Lequerler, J. F., Barillier, D., “A Rapid Method for the Direct Determination of Copper and Iron in Butter by GFAAS”, *Atomic Spectroscopy*, (2000), 21(1), 23-29

- [34] Çetin, M., “Bitkisel Yağlar ve Bileşimleri”, U.Ü. Kimya Bölümü, BURSA
- [35] <http://www.agri.ankara.edu.tr/bahce/pratikbilgiler/meyve/zeytin/literatur.htm>
- [36] Özdemir, Y., “Yağların İşlenmesi Sırasında Meydana Gelen Değişmeler”, Bitkisel Yağlar ve Sorunları Semineri, TÜBİTAK BUTAL, (2002)
- [37] <http://tr.wikipedia.org>
- [38] Diaz , M. L. N., Elorriaga,R., Canteros, A., Andý’a, J.B.C., Nephrol Dial Transplant, (1998), 13, 23-28.
- [39] Los Alamos National Laboratory.
- [40] Peereboom C. J. W, The Science of The Total Environment, (1985), 42, 1-27.
- [41] www.atsdr
- [42] www.kimyaevi.org/elementler
- [43] Gündüz, T., Kızılkılıç, N., IV Bilim Kongresi, 5-6 Kasım 1973
- [44] Kurtaran, R., Aldehit anyonu yardımı ile çok çekirdekli koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2002).
- [45] Tatar, L., Nazır, H., Gümüşer, M., Kale, C., Atakol, O., “Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Behaviour of Water Soluable Schiff Bases”, *Z.Kristallogr.*, (2005), 220, 639-642
- [46] Arıcı, C., Ercan, F., Kurtaran, R., Atakol, O., [N,N' - Bis(salicylidene) - 2,2 – dimethyl-1,3-propanediaminato] nickel(II) and [N,N'-Bis(salicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato]copper(II), *Acta Crystallographica section C*, (2001), C 57, 812-814.
- [47] Arıcı, C., Ercan, F., Kurtaran, R., Atakol, O., Tahir, M.N., Ülkü, D., “Crystal Structure of Bis-{(μ-nitrato)-[μ-N,N'-Bis(salicylidene)-1,3-propanedi-aminato]-bis(dimethylformamide)nickel(II)}nickel(II). Dimethyl Formamide Solvate, *Analytical Sciences*, (1999), 15, 933-934.

- [48] Mahajan, R.K., Kaur, I.V, Sharma, V., Kumar, M., “Sensor for Silver (I) Ion Based on Schiff-base-p-tert-butylcalix[4]arene” *Sensor*, (2002), 2, 417-423.
- [49] Shamspur, T., Mashhadizadeh, M.H., Sheikhshoae, I., “Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver Ion After Preconcentration on Octadecyl Silica Membrane Disk Modified with Bis[5-((4-nitrophenyl)azosalicylaldehyde)] As a New Schiff Base Ligand”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (2003), 18, 1407-1410.
- [50] Tantar, G., DOrneau, V., Stan, M., ”Schiff Bis Bases :Analytical Reagents. II : Spectrophotometric Determination Of Manganese From Pharmaceutical Forms”, *Journal of Pharmaceutical And Biomedical Analysis* , (2002), 27, 5 , 827-832.
- [51] Oshima, S., Hirayama, s., Kubono, K., Kokusen, H., Honjo, T., ”Ion-pair Extraction of Divalent Metal Cations Using Neutral Di-Schiff Base Ligands Having Pendant Arms” *Analytical Sciences*, (2001), 17, 1287-1290.
- [52] Mashaly, M., Bayoumi, H.A., Taha, A., “Metal Complexes of Triazine Schiff Bases Spectroscopic and Thermodynamic Studies of Complexation of Some Divalent Metal Ions with 3-[2-(1-acetylthylidene)hydrazino]-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine”, *Chemistry Papers*, (1999), 5, 299-308.
- [53] Seleem, H. S., El-Shetary, B. A., Khalil, S. M. E., Shebl, M., “Potentiometric and spectrophotometric Studies of the Complexation of Schiff-base Hydrazones Containing the Pyrimidine Moiety” *J. Serb. Chem. Soc.*, (2003), 68(10), 279-748.
- [54] Erçağ, A., Canlıca, M., Turak, F., Özgür, M., Koç, E., Bozdoğan, A., “Potentiometric Determination of Protonation and Stability Constants of New Schiff Base (HNAT) and Its Metal Complexes”, 4th Aegean Analytical Chemistry Days, Kuşadası/Aydın- TURKEY, (2004), 521.
- [55] Turak, F., Özgür, M. Ü., Erçağ, A., Koç, E., Bozdoğan, A., “Temperature and Medium Effect on the Protonation Constants of Schiff Base (Ise) Derived from 4-Ethylaniline – Isatin and the Stability Constants of Its Metal (Cu^{2+} , Ni^{2+}) Complexes”, 4th Aegean Analytical Chemistry Days, Kuşadası/Aydın- TURKEY, (2004), 496.
- [56] Erden, İ., Demirhan, N., Avcıata, U., “Potentiometric Studies of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes of Schiff Base Ligand Derived from Benzo-15-Crown-5”, 4th Aegean Analytical Chemistry Days, Kuşadası/Aydın- TURKEY, (2004), 478.
- [57] Karaoğlan, G. K., Avcıata, U., Demirhan, N., “Potentiometric Studies of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes of Complexes of the 5,6-Bis (Salisilideneneiminostearat)-1,10-phenanthroline”, 4th Aegean Analytical Chemistry Days, Kuşadası/Aydın- TURKEY, (2004), 457.

- [58] Kara, D., Bazı Metal Katyonlarının N, N'-Bis (2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)1,2-Diaminopropan ile Çözücü Ekstaksiyonu ve Uygulamaları, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir,(2001).
- [59] Liu, G-D., Liao, J-P., Huang, S-S., Shen, G-L., Yu, R-Q., “Fluorescence Spectral Study of Interaction of Water-soluble Metal Complexes of Schiff-base and DNA”, *Analytical Sciences*, (2001), 17, 1031-1036.
- [60] Chandra, S., Gupta, L. K., “Modern Spektroskopik Techniques in the Characterization of Schiff Base Macrocyclic Ligand and Its Complexes with Transition Metals”, *Spectrochimica Acta*, (2005), A-62, 307-312.
- [61] Tural, H., Analitik Kimya, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, (2004).
- [62] Skoog, G.A., West, D.M.,Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Sounders College Publishing, USA, (1992).
- [63] Perrin, D. D., Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior, and Application to Inorganic Analysis, Interscience Publishers, NEW YORK, (1964)
- [64] Fiefield, F.W., Kealey, D., Principles and Practice of Analytical Chemistry, International Textbook company, LONDON, (1983)
- [65] Kaneko, E., Hoshino, H., Yotsuyanagi, T., “A New Preconcentration Method for Metal Chelates with Micro Volume of Water Miscible Solvent and Its Application to the Determination of Cobalt by Reserved-Phase High-Performance Liquid Chromatograph”, *Chemistry Letters*, (1992), 955-958.
- [66] Tani, H., Kamidate, T., Watanabe, H., “Micelle-mediated Extraction”, *Journal of Chromatography A*, (1997), 780, 229-241.
- [67] Cordero, B.M., Pavon, J.L.P., Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., “Cloud point Methodology: A New approach for Preconcentration and Separation in Hydrodynamic Systems of Analysis”, (1993), 11, 1703-1710.
- [68] Cesur, H., “Solid-Phase Extractions with Freshly Precipitated Metal-Diethyldithiocarbamates and Spectrophotometric Determination of Copper”, 4th Aegean Analytical Chemistry Days, Kuşadası/Aydın- TURKEY, (2004), 131.
- [69] Bakırcıoğlu, Y., Bakırcıoğlu, D., Tokman, N., “A New Preconcentration/Separation Method for Determination of Cobalt, Iron and Lead Using Chromosorb-103 Resin by Flame Atomic Absorption Spectrometry”, 4th Aegean Analytical Chemistry Days, Kuşadası/Aydın- TURKEY, (2004), 161.

[70] Otto, M., *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, Weinheim, NEW YORK, (1999).

[71] Demir, C., *Kemometri Semineri Ders Notları*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, BALIKESİR, (2004)

[72] Morgan, E., *Chemometrics: Experimental Design*, Jhon Wiley & Sons Ltd, CHICHESTER, (1991).

[73] Perkampus, H.H., *UV-VIS Spectroscopy And Its Applications*.

[74] Jeong, B-G., Rim, C-P., Kook, S-K., Chjo, K-H., Choi, Y-K., "Synthesis and Electrochemical Studies of Ni(II) Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands", *Korean Chemical Society*, (1996), 17, 173-179.

[75] ZhouY-M., Ye, X-R., Xin, F-B., Xin, X-Q., "Solid State Self-Assembly Synthesis of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Complexes with A Bis-Schiff Base", *Transition Metal Chemistry*, (1999), 24, 118-120.

[76] Soto-Garrido, G., Salas-Reyes, V., "Salen and Tetrahydrosalen Nickel(II) and Copper(II) Complexes", *Transition Metal Chemistry*, (2000), 25, 192-195.