

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

**[N, N'-BİS(4-METOKSİSALİSİLİDEN)-1,2-DİAMİNOETAN]  
LİGANDI KULLANILARAK ZEYTİNYAĞINDAN BAKIR,  
DEMİR, NİKEL, ÇİNKO METALLERİNİN EKSTRAKSİYONU  
VE FAAS İLE TAYİNİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Feyzullah TOKAY**

**Balıkesir, Ağustos-2009**

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

[N, N'-BİS(4-METOKSİSALİSİLİDEN)-1,2-DİAMİNOETAN] LİGANDI  
KULLANILARAK ZEYTİNYAĞINDAN BAKIR, DEMİR, NİKEL,  
ÇİNKO METALLERİNİN EKSTRAKSİYONU VE FAAS İLE TAYİNİ

Yüksek Lisans Tezi

Feyzullah TOKAY

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

Sınav Tarihi: .03/08/2009

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER (BAÜ)

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

Balıkesir, Ağustos-2009

“Bu alışma Balıkesir Üniversitesi Rektrlğ Bilimsel Araştırma Projeler Birimi tarafından BAP 2009/16 kodlu proje ile desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.”

## ÖZET

### [N, N'-BİS(4-METOKSİSİLİDİN)-1,2 DİAMİNOETAN] LİGANDI KULLANILARAK ZEYTİNYAĞINDAN BAKIR, DEMİR, NİKEL, ÇİNKO METALLERİNİN EKSTRAKSİYONU VE FAAS İLE TAYİNİ

**Feyzullah TOKAY**

**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

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

**Balıkesir, 2007**

Bu çalışmada 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehit ve etilendiaminin kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşan N,N'-bis(4 metoksisilisiliden)-1,2 diamino etan(MSE) Schiff bazının metallerle kompleksleşme özelliklerinden yararlanarak zeytinyağından metal ekstraksiyonu için yeni ve hızlı bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında, MSE ve bazı metallerin ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) kompleksleşme reaksiyonları için uygun pH nin ve dalga boyunun belirlenmesi amacıyla UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılmıştır. Her bir metalin kompleksleşme reaksiyonu için en uygun ortam pH'si 4 olarak belirlenmiştir. Bu pH'de yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, kompleksleşme reaksiyonlarının dengeye ulaşma süreleri MSE-Cu için 30; MSE-Fe için 25; MSE-Ni için 20 ve MSE-Zn için 20 dakika olarak belirlenmiştir. Job yöntemi kullanılarak, bütün MSE-metal komplekslerinde metal-ligand oranlarının 1:1 olduğu belirlenmiştir. Kompleks oluşum sabitleri ( $K_{ol}$ ) ise  $K_{\text{Cu-MSE}} = 5,2 \times 10^5 \pm 8,05 \times 10^4$ ,  $K_{\text{Fe-MSE}} = 1,8 \times 10^5 \pm 4,5 \times 10^4$ ,  $K_{\text{Ni-MSE}} = 2,7 \times 10^4 \pm 3,6 \times 10^3$ ,  $K_{\text{Zn-MSE}} = 1,4 \times 10^4 \pm 1,7 \times 10^3$  olarak hesaplanmıştır.

Zeytinyağından metal ekstraksiyonu çalışmasında, çalışma koşulları merkezi kompozit dizayn yöntemi ile optimize edilmiş ve ekstraksiyonda kullanılan zeytinyağı ve Schiff bazı oranları her bir metal için 0,87 - 1,1g / mL; karıştırma süreleri 18 - 28 dakika ve ortam sıcaklığı 23 – 28 °C arasında belirlenmiştir. Zeytinyağından sulu faza ekstrakte edilen Cu, Ni, Zn, ve Fe metalleri, yağ numunesinin bozundurulmasına gerek kalmadan hızlı, ucuz ve direkt olarak FAAS ile tayin edilebilmiştir.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Schiff Bazları, Zeytinyağı, Ekstraksiyon, FAAS, Bakır, Nikel, Demir, Merkezi Kompozit Dizayn, Kemometri

## ABSTRACT

### EXTRACTION OF CUPPER, IRON, NICKEL, ZINC FROM OLIVE OIL BY USING N,N'-BIS(4-METHOXYSALICYLIDENE)-1,2-DIAMINOETHANE LIGAND AND DETERMINATION WITH FAAS

Feyzullah TOKAY

Balıkesir University, Institute of Science,  
Department of Chemistry

(MSc. Thesis / Supervisor Assis.Prof.Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR)

Balıkesir-Turkey, 2009

The aim of this study is to improve a novel and rapid metal extraction method for olive oil with a Schiff base ligand named N,N'-bis(4 methoxysalicyliciden)-1,2 diamino ethan(MSE) that is synthesized by the reaction of 2-hydroxy-4-methoxy benzaldehyde and ethylene diamine.

Within this study, to obtain the convenient pH for complexation reactions between MSE and certain metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), the UV\_Vis spectrometer was used. pH = 4 was selected as a convenient pH for all metal complexes. As a results of the kinetic studies at this pH, the equilibrium times for the complexation reactions were obtained as 30, 25, 20 and 20 minutes for MSE-Cu, MSE-Fe, MSE-Ni and MSE-Zn respectively. Metal:ligand ratio for all caomplexes were determined as 1:1 by Job method. Complex formation constants were calculated as  $K_{\text{Cu-MSE}}=5,2 \times 10^5 \pm 8,05 \times 10^4$ ,  $K_{\text{Fe-MSE}}=1,8 \times 10^5 \pm 4,5 \times 10^4$ ,  $K_{\text{Ni-MSE}}=2,7 \times 10^4 \pm 3,6 \times 10^3$ ,  $K_{\text{Zn-MSE}}=1,4 \times 10^4 \pm 1,7 \times 10^3$ .

Optimum extraction parameters(ratio of the amount of olive oil and Schiff base volume, time, temprature) were optimized by central composite design procedure in the metal extraction experiments from oil to aqueous phase. The optimum olive oil / Schiff base ratios, equilibrium times and temperatures are between 0,87 - 1,1g / mL, 18 – 28 minutes and 23 – 28 °C respectively for each metals. The determinations of extracted metals from olive oil to the aqueous phase were made directly, eaisly, cheaply without decomposition of oil.

**Key Words:** Schiff Bases, Olive Oil, Extraction, FAAS, Cupper, Nickel, Iron, Central Composite Design, Chemometrics

## İÇİNDEKİLER

Konu No	Konu	Sayfa
	ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
	ABSTRACT, KEY WORDS	iii
	İÇİNDEKİLER	iv
	ŞEKİL LİSTESİ	vi
	ÇİZELGE LİSTESİ	vii
	KISALTMA LİSTESİ	viii
	ÖNSÖZ	ix
1	GİRİŞ	1
1.1	Zeytin	1
1.2	Zeytinyağı	2
1.3	Yağlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar	8
1.3.1	Hidroliz	8
1.3.2	Oksidasyon	9
1.3.3	Sabunlaşma	11
1.3.4	Esterleşme	11
1.4	Zeytinyağında Metaller ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	12
1.5	Eser Elementler	15
1.5.1	Demir	16
1.5.2	Bakır	17
1.5.3	Çinko	18
1.5.4	Nikel	19
1.6	Koordinasyon Bileşikleri	19
1.7	Schiff Bazları ve Kullanım Alanları	22
1.8	İstatiksel Değerlendirme	26
1.8.1	Doğruluk	26
1.8.2	Kesinlik	27
1.8.3	Duyarlık	29
1.8.4	Seçimlilik	29
1.9	Kemometri	30
1.9.1	Merkezi Kompozit Dizayn	31
1.9.2	Çoklu Bileşen Analiz	35
2	ARAÇLAR VE YÖNTEMLER	37
2.1	Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler	37
2.2	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	38
2.2.1	Metal Standartları	38
2.1.3	Yağ Standartları	38
2.2.4	Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar	39
2.2.5	Metal-Ligand Komplekslerinin Bozundurulmasında ve Tampon Çözeltilerin Ayarlanmasında Kullanılan Asit ve Bazlar	40
2.2.6	Kullanılan Çözücüler	40
2.3	Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	41
2.3.1	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	41

2.3.2	[ N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)etilendiamin] (MSE) Çözeltilsinin Hazırlanması	41
2.3.3	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	42
2.3.4	Temsili Yağ Örneklerinin Hazırlanması	42
2.4	Uygun pH nin Belirlenmesi	42
2.5	Kinetik Çalışma	43
2.6	Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	43
2.6.1	Job Metodu	43
2.7	Kompleks Oluşumuna Girişim Etkileri	43
2.8	Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	44
2.9	Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	44
3	<b>BULGULAR</b>	47
3.1	pH Etkisi	47
3.2	Kinetik Çalışmalar	52
3.3	Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	54
3.4	Kompleks Oluşumuna Girişim Etkileri	57
3.5	Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	62
3.6	Metallerin Ekstraksiyonu	62
3.7	Geri Kazanım Testleri	63
4	<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	70
5	<b>KAYNAKLAR</b>	77

## ŞEKİL TABLOSU

Şekil No	Şekil	Sayfa
Şekil 1.1	a)Linolenik asit, b) Linoleik asit, c)Oleik asit	6
Şekil 1.2	Yağ Asitlerinin Gliserinle Esterleşme Tepkimesi	9
Şekil 1.3	Yağ Asitlerinin Oksidasyonu	10
Şekil 1.4	Yağ Asitlerinin Sabunlaşma Reaksiyonu	11
Şekil 1.5	Yağ Asitlerinin Alkollerle Reaksiyonu	11
Şekil 1.6	Kalibrasyon Grafiği	29
Şekil 1.7	Kemometrinin kullanıldığı bilim dalları	31
Şekil 3.1	Metal-MSE Komplekslerinin absorpsiyon spektrumu	47
Şekil 3.2	Ni-MSE kompleksinin pH ile absorbans değişimi ( $\lambda=278$ )	48
Şekil 3.3	Zn-MSE kompleksinin pH ile absorbans değişimi ( $\lambda=278$ )	48
Şekil 3.4	Fe-MSE kompleksinin pH ile absorbans değişimi ( $\lambda=278$ )	49
Şekil 3.5	Cu-MSE kompleksinin pH ile absorbans değişimi ( $\lambda=278$ )	49
Şekil 3.6	CuL, L ve Cu Spektrumları (pH=4)	50
Şekil 3.7	NiL, L ve Ni Spektrumları (pH=4)	50
Şekil 3.8	FeL, L ve Fe Spektrumları (pH=4)	51
Şekil 3.9	ZnL, L ve Zn Spektrumları (pH=4)	51
Şekil 3.10	CuL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	52
Şekil 3.11	NiL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	52
Şekil 3.12	FeL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	53
Şekil 3.13	ZnL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	53
Şekil 3.14	Cu-MSE kompleksinin kationun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzeltilmiş}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	55
Şekil 3.15	Ni-MSE kompleksinin kationun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzeltilmiş}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	55
Şekil 3.16	Fe-MSE kompleksinin kationun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzeltilmiş}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	56
Şekil 3.17	Zn-MSE kompleksinin kationun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzeltilmiş}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	56
Şekil 3.18	CuL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	58
Şekil 3.19	NiL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	58
Şekil 3.20	FeL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	59
Şekil 3.21	ZnL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda=278$ nm)	60
Şekil 4.1	N, N'-bis(4-metoksisalisiliden)1,2-diaminoetan (MSE) Schiff Bazı Yapı Formülü	70
Şekil 4.2	Metal-MSE Kompleksinin Muhtemel Yapısı	71
Şekil 4.3	% Geri Kazanım- Zeytinyağı/ Schiff Bazı Değişim Grafiği	74
Şekil 4.4	% Geri Kazanım- SüreDeğişim Grafiği	75
Şekil 4.5	% Geri Kazanım- Sıcaklık Değişim Grafiği	75



## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa
Çizelge 1.1	Zeytinyağı Bileşenler,	3
Çizelge 1.2	Merkezi Kompozit Dizayn tablosu	33
Çizelge 1.3	Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris	35
Çizelge 1.4	Çoklu bileşen analizi için oluşturulan matris	36
Çizelge 2.1	Metal İyonları ve Katalog Numaraları	38
Çizelge 2.2	Yağ Standartları ve Katalog Numaraları	39
Çizelge 2.3	Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
Çizelge 2.4	İnorganik Asit ve Bazlar	40
Çizelge 2.5	Kullanılan Çözücüler ve Katalog Numaraları	40
Çizelge 2.6	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	41
Çizelge 2.7	Hazırlanılan Tampon Çözeltiler	42
Çizelge 2.8	$V_m/V_T$ oranları	43
Çizelge 2.9	Zn <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> için faktörler ve belirlenen aralıklar	45
Çizelge 2.10	Fe <sup>3+</sup> için faktörler ve belirlenen aralıklar	45
Çizelge 2.11	Cu <sup>2+</sup> için faktörler ve belirlenen aralıklar	45
Çizelge 3.1	Fe-MSE, Fe <sup>3+</sup> ve MSE için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri (pH=4)	61
Çizelge 3.2	Cu-MSE, Cu ve MSE için Hesaplanan Molar Absorbtivite Değerleri (pH=4)	61
Çizelge 3.3	Ni-MSE, Ni ve MSE için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri (pH=4)	61
Çizelge 3.4	Zn-MSE, Zn ve MSE için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri (pH=4)	61
Çizelge 3.5	Komplekslerin Oluşum Sabitleri	62
Çizelge 3.6	FAAS Çalışma Şartları	62
Çizelge 3.7	Komplekslerin Bozundurulması için Kullanılan İnorganik Asitler	63
Çizelge 3.8	Fe ve Cu için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	64
Çizelge 3.9	Ni ve Zn için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	65
Çizelge 3.10	Denemeler Sonunda Bulunan Yanıt Değerleri	66
Çizelge 3.11	Hesaplamalar sonucu bulunan b değerleri	66
Çizelge 3.12	Elde Edilen b değerleri ile oluşturulan y denklemleri ve türevleri	67
Çizelge 3.13	Nümerik Analizde İterasyon Yöntemi ile Bulunan X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub> ve X <sub>3</sub> Kod Değerleri	68
Çizelge 3.14	Yağ Ekstraksiyonu İçin Bulunan Optimum Değerler	68
Çizelge 3.15	Optimum Koşullarda Yapılan Geri Kazanım Denemeleri	69
Çizelge 3.16	DeneySEL t değerleri	69
Çizelge 4.1	Optimum Ekstraksiyon Koşulları	73



## KISALTMA LİSTESİ

<b>Kısaltma</b>	<b>Açılımı</b>
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
MUFA	Tekli doymamış yağ asidi
PUFA	Çoklu doymamış yağ asidi
TG	Triaçilgliserol
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GF-AAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ET-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
dPSA	Potansiyometrik Sıyırma Voltametri
ICP-OES	İnüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
Ad-SSWV	Kare Dalga Sıyırma Voltametri
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Difraksiyonu
MS	Kütle Spektroskopisi
H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
MSE	N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)etilendiamin

## ÖNSÖZ

Bu çalışmamın seçimi, araştırmaları ve deneylerin yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen, karşılaşılan sorunların çözümünde bilimsel desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarında laboratuvarlarını kullandığım Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi(BÜTAM) ve Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Daha önce yapılan çalışmalarından faydalandığım ve desteklerini benden esirgemeyen Arda KARAN ve Eda KÖSE BARAN'a teşekkür ederim.

Değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Şahin SAVAŞCI, Doç.Dr. Raif KURTARAN ve Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na teşekkür ederim.

Denklemlerimizin çözümünde bize yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Mehmet İREN'e teşekkürler.

Laboratuvar çalışmalarım dahil, hayatımda manevi destekleriyle her zaman yanımda olan değerli dostlarım Cihan BARAK ve eşi Sevilay AZPARLAK BARAK'a sonsuz teşekkürler.

Hayatıma ayrı bir anlam katan ve katacak olan, çalışmalarım süresince sıkıntılarımın aşılmasında yardımcı olup dertlerimi paylaşan, desteğini yanımda hissettiğim ESRA SOLMAZ'a sonsuz teşekkürler.

Beni okutan, akademik kariyerimin bu noktaya kadar gelmesinde sonsuz maddi ve manevi desteğini gördüğüm rahmetli dedem Feyzullah TOKAY'a ve babaannem Fehmiye TOKAY'a minnettarım.

Beni her zaman destekleyen, yüzümü güldüren, sıkıntılarımı paylaşan, manevi ve maddi desteğiyle arkamda olan, bir parçamı sürekli onların yanında hissettiğim canım annem Nuray TOKAY, sevgili babam Mustafa TOKAY ve kardeşim Fulya'ya çok teşekkür ederim.

**Balıkesir, 2009 Feyzullah TOKAY**

## 1. GİRİŞ

### 1.1 Zeytin

Zeytin ağacı, eski çağlardan bu yana uluslar arasında dostluk ve barışı temsil eden, ayrıca tarihçilerin kültür ve uygarlıkların gelişmesinde fikir birliğine vardığı önemli bir bitkidir. Latince ismi *Olea europea L.* olan zeytin bitkisi aralarında ülkemizin de bulunduğu Yunanistan, İtalya, Fas, Tunus, İspanya gibi Akdeniz havzasında bulunan ülkelerde yetişmektedir.

Yunan mitolojisinde önemli bir yere sahip olan zeytin ağacının dallarından yapılmış taçlar, olimpiyat şampiyonlarına takılırdı. Yunanlılara göre zeytin bitkisi Olimpus tanrılarının insanoğluna bir hediyesidir. Atina şehrinin simgesinin zeytin dalı olması ve Nuh'un gemisinde barışı simgeleyen güvercinin ağzında yine barışı simgeleyen zeytin dalı olması insanların günlük yaşam ve inançlarında zeytinin ne kadar önemli bir yere sahip olduğunu göstermektedir.

Paleolitik dönemlere ait fosiller incelendiğinde, M.Ö 35.000-8.000 yıllarında İtalya'da yerleşim yerlerinde yağ çıkarılmasında kullanılan taşlara ve zeytin çekirdeklerine rastlanmıştır. Zeytinin bugün bilinen son halini 5 bin yıl kadar önce aldığı tahmin edilmektedir. Bu teoriyi İran ve Mezopotamya'da yapılan kazılar desteklemektedir. Bu bölgelerde Suriye ve Filistin'e yayılan bitki daha sonraki zamanlarda insanlar tarafından Kuzey Afrika'ya da taşınmıştır.

Yapılan arkeolojik çalışmalara göre tarihteki en eski uygarlıkların gelişmesi, zeytin yetiştiriciliği ve yağ üretimine direk olarak bağlıdır. Mezopotamya'da bulunan bu uygarlıklar (Cretan ve Minoan) zeytin üretimini arttırmışlar ve Akdeniz ülkeleri ve Mısır'a yağ ticareti yapmışlardır.

Akdeniz bölgesinde, tarım ekonomisinin canlanmasına ve milletler arasında ticari ilişkilerin artmasında önemli rol oynayan zeytin ağacı ve zeytinyağı aynı zamanda tıp alanında da yaygın olarak kullanılmıştır. Mısırlılar yaraların tedavisinde zeytinyağını merhem olarak kullanmışlardır.

Meyve ve yağının yanı sıra zeytin yaprağının kullanımı ile ilgili de birçok çalışma yapılmıştır. Yaprak özütünün soğuk algınlığından, aşırı yorgunluğa ve birçok hastalığa iyi geldiği bilinmektedir.

Zeytin yaprağı çay veya özüt olarak alındığında, içerdiği oleuropein, vücutta bulunan enzimler aracılığı ile güçlü antibakteriyel etkiye sahip elenoik aside dönüştürülür.

Yüzyıllar boyunca yaşayabilen zeytin ağaçları, diğer meyve ağaçlarından farklı olarak kıraç topraklarda kolaylıkla yetişebildiği gibi kuraklığa da dayanıklıdır. Zeytin ağaçları dört mevsim yeşildir. Zeytin ağacı eğer zarar görerek ölürse, kökünden filizlenecek tek bir sürgün ile yeniden canlanabilir.

Zeytin meyvesi, ekim ayı boyunca ve kasım ayının ortalarına kadar olgunlaşır. Meyvedeki yağ oranı aralık ayına doğru artış gösterir. Meydedeki yağ birikimi temmuz sonunda başlarken kış mevsiminde meyve siyaha dönüşür ve yağ oranı en yüksek seviyeye ulaşır. Bu mevsimde hasadı yapılan zeytin meyvesi, yaprakları ayıklanarak yıkandıktan sonra yağı çıkarılmak üzere işlemlere tabi tutulur [1,2].

## **1.2 Zeytinyağı**

Farklı türlerde meyve ve sebzeleriyle zengin olan Akdeniz mutfağının en önemli parçası zeytinyağıdır [3]. Zeytinyağı (*olivae oleum*); zeytin ağacının, doğrudan meyvesinden sıkılarak; hiçbir kimyasal işlem görmeden, katkı maddesi içermeden, doğal hali ile elde edilen, oda sıcaklığında sıvı olarak tüketilebilen, yeşilimsi, sarımtırak renkte, sıvı bir yağdır. Ayçiçeği, soya, pamuk çekirdeği, mısırözü gibi bitkisel yağlardan farkı da, doğal yollardan üretilmesidir [4].

Akdeniz beslenme tarzında bol miktarda tüketilen zeytinyağının insan sağlığına olumlu etkileri çok fazladır. Kalori değeri ve sindirilebilirlik derecesi yüksek, esansiyel yağ asitlerinin kaynağı ve yağda çözünen A, D, E ve K vitaminlerinin deposu olan zeytinyağı, kendine özgü tat ve kokusu ile diğer bitkisel yağlara tercih edilmektedir [5].

Çizelge 1.1 Zeytinyağı Bileşenleri

<b>Zeytinyağı Bileşenleri</b>	
<b>Ana Bileşenler (% 99) (Sabunlaşan Maddeler)</b>	<b>Yan Bileşenler (% 1) (Sabunlaşmayan Maddeler)</b>
Yağ Asitleri	Alfa Tokoferol(Vit E) ( 12 – 150 mg / kg)
Oleik Asit (% 56 – 83)	Sterol(180 – 260 mg / 100 g yağ)
Linoleik Asit (% 3.5 – 20)	Beta-sitosterol (% 96)
Palmitik Asit (% 7.5 – 20)	Camasterol (% 3)
Stearik Asit (% 0.5 – 5.0)	Stigmasterol (% 1)
Linolenik Asit (% < 1.5)	
Gliseritler	Fenolik Bileşenler(30–500(mg/kg) Tyrisol ve Hidroksityrisol
	Hidrokarbonlar(mg/100g yağ) Squalen(136–708) Beta-karoten ( 3 – 36 ) Triterpenik Alkoller (255 mg /100 g yağ) Siklo – artenol
	Alifatik Alkoller(290 mg/100g yağ)
	Renk Vericiler Klorofiller (1 – 10 mg / kg) Feofitinler (0.2 – 24 mg / kg))
	Aroma Bileşenleri

Zeytinyağı, sabunlaşabilen ve sabunlaşamayan bileşenleri olarak iki ana kısma ayrılabilir. Sabunlaşabilen yani major bileşenler zeytinyağının %99 unu oluştururlar. Ana bileşenler, yağ asitleri ve gliseritlerden oluşur. Sabunlaşamayan bileşenlerin oluşturduğu minor kısım ise yağın %1 ini oluşturmaktadır. Fenolik bileşikler,  $\alpha$ -tokoferol, steroller, renk ve aroma vericiler bu bileşenler arasında yer almaktadır [6].

Zeytinyağı, doymamış yağ asitleri ve içerdiği antioksidan maddeler sayesinde koroner kalp rahatsızlıkları ve bazı kanser türlerine karşı koruma sağlar. Özellikle Akdeniz ülkelerinde kardiyovasküler rahatsızlıkların az olması bu biyoaktif bileşiklerin sayesinde olduğu düşünülmektedir [7]. Tokoferoller, karotenoidler ve fenol bileşikleri koruma sağlayan bileşiklerdendir ve bu bileşikler aynı zamanda yağın depolanma ve raf ömrünü uzatır. Fenolik bileşik içeriği zeytinyağının tadı ve aromasını doğrudan etkilediği ve oksidasyona karşı koruduğu için yağın kalitesi açısından oldukça önemlidir. Kuru ağırlıkta 140 mg g<sup>-1</sup> derişime kadar ulaşan Oleuropein en fazla bulunan fenolik bileşiktir [3, 8]. Zeytinyağında, 30 kadar antioksidan madde, bir karışım halinde bulunur. Oleuropein dışında zeytinyağında en fazla bulunan antioksidan maddeler, 4-hidroksi- feniletanol (tirosol), 3,4-dihidroksi-feniletanol (hidroksi-tyrosol), 4-hidrofenilasietik asit, protokateşik asit, sirinjik asit, vanillik asit, p-kumarik asit, kaffeik asit ve Sinnamik asittir [7]. Bu antioksidanların varlığı, lipid oksidasyonu sonucunda ortaya çıkan renk değişikliği, asitlik derecesinin artması, kötü kokuların oluşumu, vitamin ve protein kaybı gibi olumsuz etkileri engeller [8].

Kızartma ve mikrodalga ile pişirme yöntemlerinde yağdaki tirosol içeriğinde azalma ve  $\alpha$ -tokoferolün hızlı bir şekilde parçalandığı görülmüştür [7]. Kızartma işlemi sırasında yüksek sıcaklık etkisiyle, su ve oksijen varlığında yağda bulunan triaçilgliseroller hidroliz, oksidasyon, polimerizasyon ve izomerizasyon gibi bazı reaksiyonlara girerler. Zeytinyağındaki fenolik bileşikler serbest radikallerle reaksiyona girerek, bu radikallerin lipidlerle oluşturacağı oksidatif zincir reaksiyonlarının başlamasını ve ilerlemesini engeller [9].



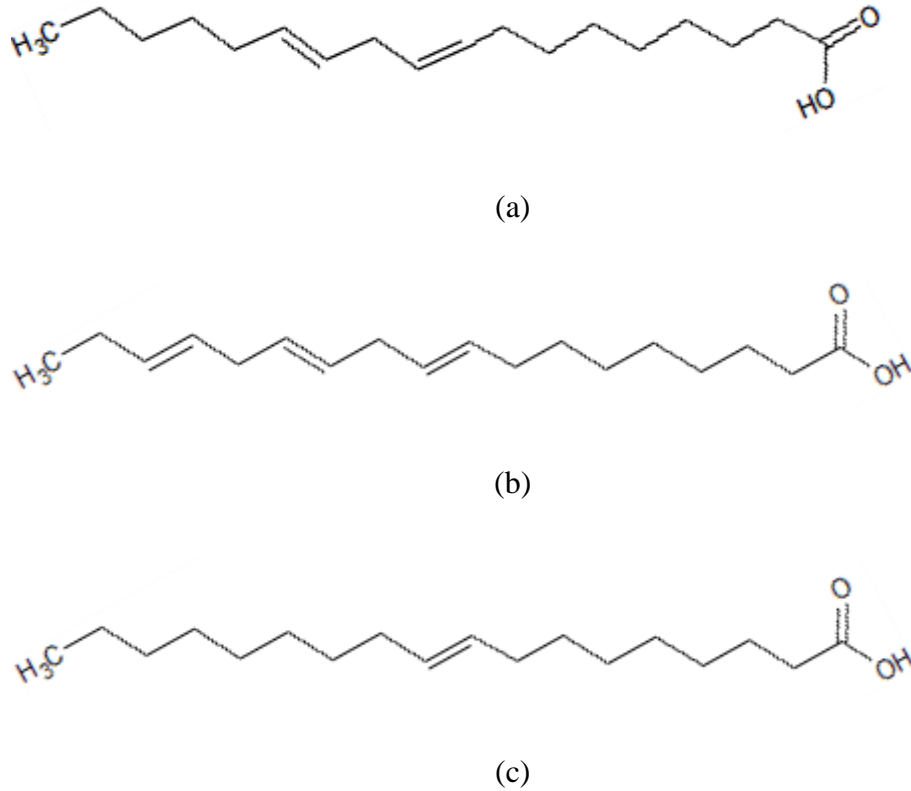
Valavanidis ve grubunun farklı yağ örnekleriyle yapmış olduğu çalışmada yağların antioksidan etkisi ve termal kararlılığı karşılaştırılmıştır. 160 ve 190°C de süperoksit ( $O_2^{\cdot-}$ ) ve hidroksil( $HO^{\cdot}$ ) serbest radikallerinin kullanıldığı çalışmada soya ve zeytinyağının yüksek antioksidan kapasitesinin ve termal kararlılığının olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Soya yağında,  $\alpha$ - ve  $\delta$ -tokoferollerin, zeytinyağında ise çok sayıda bulunan polifenol içeriğinin termal kararlılığı sağladığı görülmüştür [7]. Alonso ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada zeytinyağı 12 kez kızartma işleminde kullanılmış ve kullanılmadan önce içerdiği antioksidan madde miktarları karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda tirozol miktarında önemli azalmalar olduğu gözlenmiştir [9]. Pellegrini'nin grubuyla yapmış olduğu çalışmada sıcaklığa ve zamana bağlı olarak zeytinyağının  $\alpha$ -tokoferol içeriğinin değişmesi incelenmiştir. Çalışma için öncelikle zeytinyağının normal sıcaklıkta içermiş olduğu tokoferol miktarı ölçülmüş daha sonrasında ise sıcaklık arttıkça zamanla miktardaki düşüş izlenmiştir [10]. Martins ve grubunun yaptığı çalışmada, polifenolik bileşiklerinin, Cu(II) varlığında farklı pH değerlerinde antioksidan etkilerini incelemiştir. pH=5,5 ve pH= 7,4 değerlerinde hidroksitirozol ve oleuropeinin Cu(II)nin oksidan etkisine karşılık farklı aktiviteler gösterdiği anlaşılmıştır [11]. Okogeri ve Margari, zeytinyağı polifenol içeriğinin, depolanması sırasında ışık ve zamanla nasıl değiştiğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, ışık varlığında saklanan yağda  $\alpha$ -tokoferol oranı 4 ayda %79 oranında azalmıştır. Ayrıca genel olarak yağın içerdiği fenol bileşikleri oranı %45 in altına inmiştir. Yağ karanlık ortamda saklandığında  $\alpha$ -tokoferolün 6 aydaki kaybı %39-45, 12 ayda ise %50-62 oranına kadar azalmıştır [12]. Kalua ve grubunun yapmış olduğu benzer çalışmada hasattan sonra bekleme süresinin zeytinyağının polifenol içeriğini nasıl etkilediği incelenmiştir [13].

Zeytinyağının, kansere karşı olan etkisi birçok epidemiyolojik çalışma ile kanıtlanmıştır. Zeytinyağı, içerdiği yağ asitleri, antioksidan ve fenolik bileşikler sayesinde LDL'nin (low density lipoprotein) oksidasyonunu engellemektedir [3]. Zeytinyağının ana bileşenlerini oluşturan yağ asitleri oleik asit, linoleik asit ve linolenik asittir [14]. Zeytinyağı, %9 linoleik asit ve %85 oleik asit içeriği bakımından anne sütüne en fazla benzeyen besin kaynağıdır.

Oleik asit, çoklu doymamış yağ asitlerine oranla oksidasyona karşı daha fazla dirençlidir. Oleik asit kandaki HDL (high-density lipoprotein) kolesterol miktarının düşürülmesinde ve LDL miktarının artmasında önemli rol alır. Bu nedenden dolayı oleik asit, kalp rahatsızlığı olan kişilerin diyetinde önemli yer tutmaktadır.

Aynı zamanda oleik asit, kandaki şeker seviyesini ve kan damarlarındaki basıncı kontrol altında tutmaktadır [15]. Oleik asit, tekli doymamış yağ asit (MUFA) ailesinin üyesidir. Linoleik asit ve linolenik asit ise çoklu doymamış yağ asit (PUFA) ailesinin birer üyesidir.

Zeytinyağının yüksek miktarda oleik asit içermesi, diğer bitkisel yağlara göre daha kararlı olmasını sağlamaktadır [16].



Şekil 1.1 a) Linolenik asit, b) Linoleik asit, c) Oleik asit

Kanda bulunan kolesterol lipoproteinler aracılığı ile taşınmaktadır. Kolesterolün taşınmasında görev alan bu proteinlerin yüksek veya düşük yoğunlukta olmasının sağlık açısından oldukça fazla önemi bulunmaktadır. Yapılan araştırmalarda kalp rahatsızlığı olan kişilerde düşük yoğunluklu lipoprotein miktarının yüksek olduğu gözlenmiştir. LDL, kandaki kolesterolü dokulara taşıyarak arter ve diğer kan damarlarının duvarlarında birikmesine ve damar tıkanıklarına yol açmaktadır. Bu nedenle LDL kötü kolesterol olarak bilinmektedir [17, 18].

Yüksek yoğunluklu lipoprotein olan HDL, kolesterolün dokulardan toplanarak atılmasında görevli olduğu için iyi kolesterol olarak adlandırılmaktadır. Vücuttaki HDL miktarının artırılması için kişilere tekli doymamış yağların ağırlıkta olduğu gıdalar ve egzersiz yapmaları önerilir [18].

Diyet ile alınan doymuş yağ asitleri kolesterol miktarının artırdığı bilinmektedir. Ancak tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) ve çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA), plazmadaki LDL seviyesini düzenler ve  $\Omega$ -3 (omega-3), triaçilgliserol (TG) miktarını düzenleyerek koroner kalp rahatsızlığı riskini azaltır.  $\Omega$ -3 çoklu doymamış yağ asitleri, insanlarda koroner kalp hastalıklarının, kanserin, damar sertliğinin ve şeker hastalığının önlenmesinde etkili oldukları bilinmektedir.  $\Omega$ -3 ve  $\Omega$ -6 yağ asitleri vücutta sentezlenmeyen esansiyel yağ asitleridir. Bu nedenle dışarıdan besinlerle alınmaları zorunludur [19].

Şeker hastalığı taşıyan kişilerde kalp rahatsızlığı riskini önlemek için önerilen diyet programlarında, günlük enerji ihtiyaçlarının %20 kadarını tekli doymamış yağ asitlerinden(MUFA), %10 kadarını ise çoklu doymamış yağ asitlerinden(PUFA) sağlamaları tavsiye edilmektedir. Bu sayede kandaki HDL miktarı artırılırken, TG ve LDL miktarlarının azaltılması sağlanmış olur [20].

### 1.3 Yağlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar

Yağ asitleri, esterleşme reaksiyonları ve asit-baz reaksiyonlarına katılabilirler. Yağ asitlerinin indirgenmesi sonucunda yağ alkolleri oluşmaktadır.

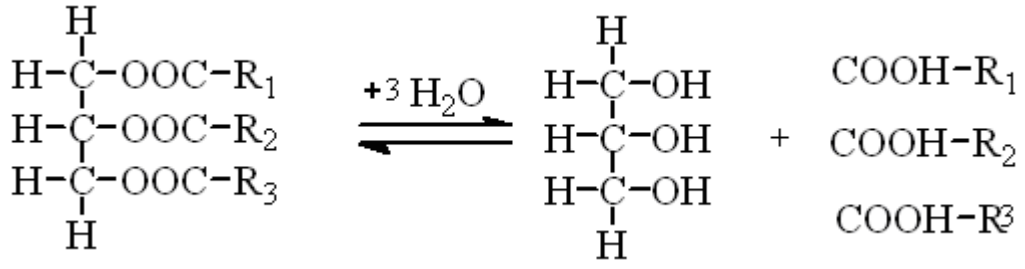
Doymamış yağ asitleri buna ilaveten hidrojenleşme (hidrojenasyon) reaksiyonuna uğrayabilirler, bu yolla bitkisel yağlar margarine dönüştürülür.

Lipitler buldukları ortamdaki tat ve koku maddelerinden kolayca etkilenebilirler. Bu etkileşimler sırasında meydana gelen oksidasyon ve hidroliz reaksiyonları sırasında meydana gelen değişikliklerle karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeydedir. Oksidasyon ve hidroliz reaksiyonları enzimatik ya da kimyasal olarak gerçekleşebilmektedir [21].

#### 1.3.1 Hidroliz

Başta gliseritler olmak üzere tüm lipit esaslı bileşikler ester bağları içerir. Bu bağlar bir molekül su aldıklarında yağ asitleri ve alkoller oluşur. Hidroliz sonucu ortaya çıkan serbest yağ asitlerinin tatta değişikliğe neden olabilmesi için C sayısının 16 dan düşük olması gerekir. Başka bir deyişle hidroliz sonucu uzun zincirli yağ asitlerinin açığa çıkmış olması yağların tadında bir değişikliğe neden olmaz.

Yağların hidrolizi kimyasal ya da enzimatik yolla gerçekleşir. Kimyasal hidrolizde ortamdaki suyun sıcaklığı, ortamdaki serbest yağ asidi konsantrasyonu ve suyun yağda çözünme oranı önemlidir. Enzimatik hidrolizde ortamda su bulunması gerekmektedir birlikte ortamda bitkisel veya hayvansal kökenli esteraz enzimlerinin de bulunması gerekmektedir [21]. Esteraz enzimleri, yağda bulunan demir, mangan, magnezyum gibi metal iyonları tarafından da aktive edilebilir. Özellikle zeytinyağında bulunan eser elementlerin yağın hidrolizinde katalitik etkiye sahip olmasından dolayı, miktarlarının tayini oldukça önemlidir [17]. Şekil 1.2 de yağ asitlerinin gliserinle esterleşme tepkimesi verilmiştir.



Şekil 1.2 Yağ Asitlerinin Gliserinle Esterleşme Tepkimesi

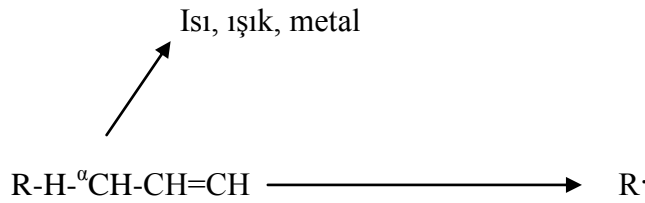
### 1.3.2 Oksidasyon

Serbest radikallerin yükseltgenmesi sonucu ortaya çıkan oksidasyon reaksiyonları yalnızca kötü tat ve koku açısından önemli değildir. Son yıllarda yapılan bazı araştırmalar oksidasyon sonucu oluşan ürünlerin sağlık açısından ciddi tehdit unsuru oluşturduğuna yönelik bulgular ortaya koymaktadır. Hatta bu bileşiklerin bir kısmı karsinojenik etkiye sahiptir. Bu nedenle lipidlerin oksidasyon mekanizmasının iyi bilinmesi gerekmektedir.

Oksidasyon basamakları şu şekilde ilerlemektedir

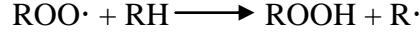
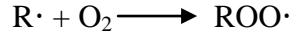
#### 1. Başlangıç

Allil hidrojen atomu ayrılır



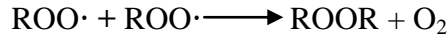
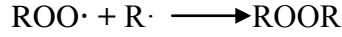
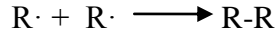
## 2. oğalma

Aktif radikal ortamdaki oksijenle birleşerek peroksit oluşturur.

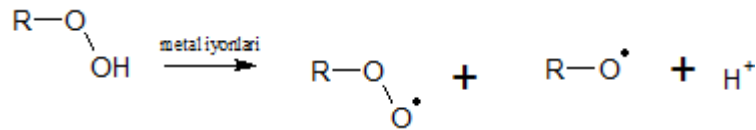


## 3. Sonlanma

Peroksit aynı yağ asidi zincirindeki ya da başka bir yağ asidi zincirindeki labil H atomunu kendine bağlayarak ya da başka bir aktif radikalle birleşerek stabil forma geçmeye çalışır. Peroksitin bir hidrojen atomuyla reaksiyona girmesiyle yeni bir aktif radikal oluşur. Böylece reaksiyon bir kez başladıktan sonra otokatalitik olarak devam eder. Peroksit molekülünün başka bir peroksitle, aktif radikalle ya da birleşmesi oksidasyonu sonlandırır. Bazı durumlarda oluşan aktif radikal peroksit oluşturmadan başka bir aktif radikalle birleşir ve stabilite kazanır.



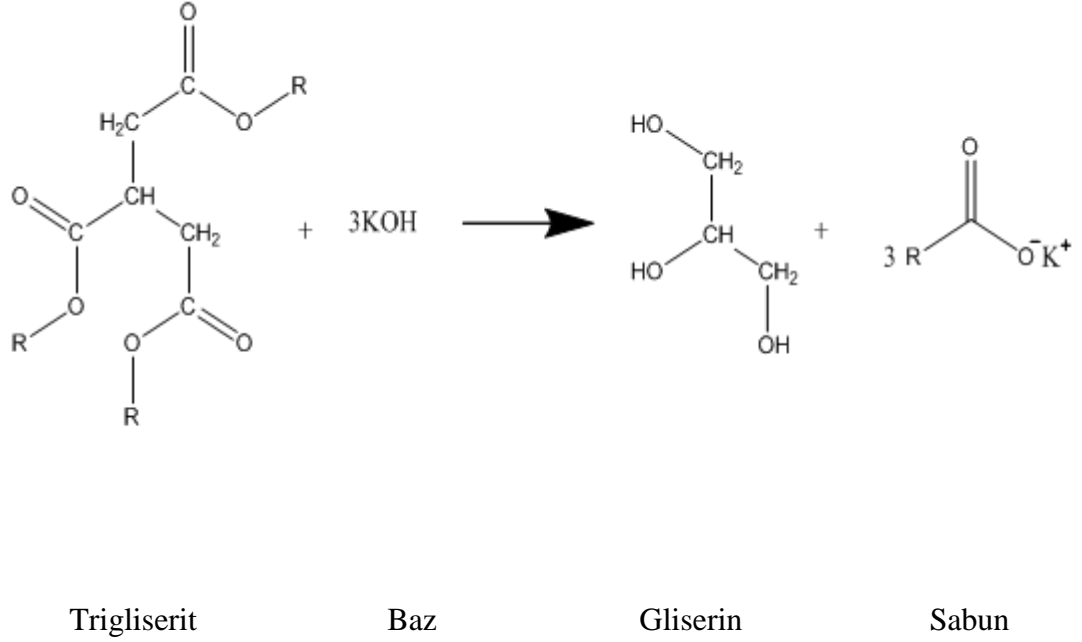
Metallerin etkisiyle gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları redoks tepkimeleridir. Bu reaksiyonlarda oluşan ilk bileşik hidroperoksitlerdir. Hidroperoksitler tatsız ve kokusuz olduklarından yağın tadında ve kokusunda bir değişikliğe neden olmazlar ancak parçalandıklarında kokulu karbonilli bileşikler olan aldehit ve ketonlar, melanil aldehitler, alkan ve alken yapısında hidrokarbonlar oluşur. Bu bileşikler çok az miktarlarda bile yağların tat ve kokusunda değişikliğe neden olurlar.



Şekil 1.4 Yağ Asitlerinin Oksidasyonu

### 1.3.3 Sabunlaşma

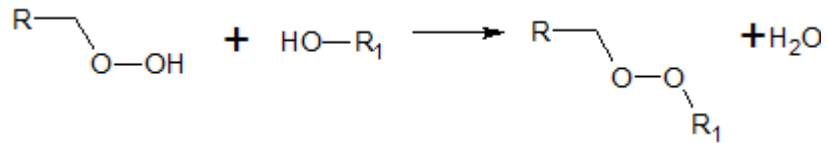
Yağlar, alkali ortamda ısıtıldıklarında sabunlaşma reaksiyonu verirler. Sabunlaşma reaksiyonu bir trigliserid molekülü için aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



Şekil 1.4 Yağ Asitlerinin Sabunlaşma Reaksiyonu

### 1.3.4 Esterleşme

Yağ asitleri, alkoller ile enzimatik kataliz veya kuvvetli asitlerin varlığında esterleşme reaksiyonu verirler. Bu reaksiyonlar gıdaların işlenmesi ve depolanmaları sırasında meydana gelebilmektedir. Aşağıda yağ asitlerinin alkollerle esterifikasyon reaksiyonları verilmiştir[21].



Şekil 1.5 Yağ Asitlerinin Alkollerle Reaksiyonu

#### 1.4 Zeytinyağında Metaller İle İlgili Çalışmalar

Mendil ve grubu Türkiye’de üretilen yağlardaki metal miktarlarını belirlemeyi amaçlamışlardır. Yağ örnekleri HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında mikrodalga işlemi ile bozundurulduktan sonra metal miktarları GF-AAS ile tayin edilmiştir [22]. Ansari ve arkadaşları mikrodalga ile bozundurdıkları yağ numunesinde Zn(II) miktarının belirlenmesi için FAAS kullanmışlardır. Cd ve Pb miktarlarının belirlenmesinde ise ET-AAS kullanılmıştır. 16 farklı ayçiçek yağının kullanıldığı araştırmada yağ numuneleri mikrodalga bozundurma yöntemi ile bozundurulmuştur. Ayrıca çalışmada çok değişkenli istatistik tekniği kullanılarak aynı bölgede yetişen ayçiçeklerinin sınıflandırılması yapılmıştır. Bozundurma için mikrodalga bozundurma tekniğinin kullanılması numunelerin analize hazırlanma süresini kısaltmıştır. Çalışma sonucunda sınıflandırma işlemi tamamlandığında tüm ayçiçeği yağlarının Zn içerdiği, ayrıca bazı türlerden elde edilen yağlarda ise yağın kalitesini ve insan sağlığını olumsuz etkileyen Cd ve Pb tespit edilmiştir [23]. Pera ve çalışma grubu yine benzer olarak zeytinyağındaki Cd, Cu, Pb ve Zn miktarlarının tayini için potansiyometrik sıyırma voltammetrisi (dPSA) kullanmışlardır[24].

Welna ve grubunun ceviz yağı üzerine yaptığı çalışmada As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Zn gibi eser elementlerin tayini ICP-OES ile yapılmıştır. As, Hg ve Se elementlerinin tayini için hidrür oluşturma tekniği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yağlarda bulunması gereken metal miktarları ile karşılaştırılmıştır. Çözücü ekstraksiyonu ile deriştirme işlemi yapılmış ve çözücü olarak kloroform-metanol karışımı ve petrol eteri olmak üzere iki farklı çözücü kullanılmıştır [25].

Dugo ve arkadaşları, zeytinyağında inorganik anyonların tayininde iyon değişim kromatografisini kullanmışlardır. İnorganik anyonlar yağ matrisinden sıcak ultrasonik banyoda karbonat/bikarbonat tamponu kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Sonuçlar elde edildiğinde, bütün zeytin meyvesi kullanılarak sıkılan zeytinyağının, taşa ezilerek elde edilen zeytinyağına göre daha fazla anyon içerdiği bulunmuştur [26].



Tüzen ve Soylak, Türkiye’de üretilen konserve gıdaların metal içeriğini belirlemek için değişik marketlerden topladıkları farklı konserve ürünlerine öncelikle mikrodalga ile bozundurma işlemi uygulamışlardır. Daha sonra, bozundurulmuş gıda örneklerindeki metal miktarları GF-AAS ile belirlenerek elde edilen veriler farklı ülkelerin elde ettiği sonuçlarla karşılaştırılmıştır [27]. Jacob ve Klevay yenilebilir yağ ve margarinlerdeki bakır ve çinko miktarının belirlenmesi için yaptıkları çalışmada, bu metalleri asit ekstraksiyonu ile çözelti fazına almayı denemişlerdir. Söz konusu metaller için, geri kazanım oranları %90 civarında bulunmuştur. Ancak numunenin FAAS ile tayininden önce analize hazırlanmasında kullanılan asit ekstraksiyonunun 4 saat gibi uzun bir zaman diliminde gerçekleşmesi seri analizler için dezavantaj oluşturmaktadır [28].

Diaz ve grubu, zeytinyağında demir miktarının belirlenmesi amacıyla spektrofotometrik ve kare dalga sıyırma voltametri(Ad-SSWV) yöntemlerini geliştirmişlerdir. Her iki yöntemde de Fe(II), 5,5-dimetilsikloheksan-1,2,3-trion 1,2-dioksim 3-tiyosemikarbazon (DCDT) ile güçlü asit ortamında kompleksleştirilmiştir. Oluşan DCDT-Fe(II) kompleksinin yağ matrisinden ayrılması amacıyla asit(5 M HCl çözeltisi) ekstraksiyonu kullanılmıştır. Spektrometrik tayinde kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı 550 nm dalga boyu kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen değerler AAS sonuçları ile kıyaslanmıştır. Kullanılan tekniklerin, ucuz ve uygulanabilirliğinin basit olması ve elde edilen değerlerin birbiriyle uyumu yağ matrisinde çalışma kolaylığı sağlamıştır [29].

La Pera ve grubu potansiyometrik sıyırma analizi (dPSA) kullanarak zeytinyağında Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) metallerinin tayinlerini yapmışlardır. Potansiyometrik analiz sırasında pH= 0,5 değerinde tutulmuştur. Ayrıca tekrarlanabilirliğin kontrolü için söz konusu metallerin geri kazanım testleri yapılmıştır. dPSA ile tayinlerin doğruluğu için AAS ile alınan ölçümler karşılaştırılmıştır. Kullanılan tekniğin en büyük avantajı çok küçük metal derişimleri söz konusu olduğunda bile rahatlıkla çalışma olanağı sağlamış olmasıdır. Ayrıca ASV tekniğiyle kıyaslandığında metal iyonları organik bir molekülle şelatlaştırılmadığı için girişim etkisi söz konusu değildir [30].

La Pera ve grubunun yaptığı bir başka çalışmada turunçgil esansiyel yağlarındaki ağır metallerin önderiştirilmesi için yeni bir metod geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, hidroklorik asit ile deriştirilmiş esansiyel yağlarındaki Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn ve Se miktarlarının belirlenmesi için sıyırma kronopotansiyometrisi kullanılmıştır. Yöntemin kıyaslanması amacıyla aynı numunelerdeki metal miktarları GF-AAS ile tayin edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. AAS ile tayin sırasında matriks düzenleyici olarak paladyum kullanılmıştır [31]. La Pera, esansiyel yağlarla yaptığı bir diğer çalışmada metal tayini için potansiyometrik sıyırma analizi(dPSA) yöntemini kullanmıştır. Yağlardan metali asit ve asit-alkol karışımı ile ekstrakte eden Pera ve grubu çalışma sonucunda rutin analizler için asit ekstraksiyonun çalışma için daha uygun ve basit olduğu sonucuna varmışlardır [32].

Tsai ve Shiau, yenilebilir yağlardaki cıva miktarının tayininde AAS tekniğini kullanmışlardır. Teknikte yağ örneği Schöniger yakma tekniğine göre yakılmış ve cıva buharı asidik permanganat çözeltisinde toplanmıştır. Daha sonra numunedeki cıva miktarı hidrür oluşturma tekniği ile belirlenmiştir [33].

Benincasa ve arkadaşları, İtalyan zeytinyağlarındaki eser element miktarlarını ve içerdikleri metal miktarlarına göre yetiştikleri coğrafi bölgelere göre yağların sınıflandırılması amacıyla yaptıkları çalışmada, metal tayini için ICP-MS kullanmışlardır. Be, Mg, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Se, Sr, Y, Cd, Sb, Sm, Eu, Gd eser metallerinin miktarlarının belirlendiği çalışmada yağ numunelerinin bozundurulması amacıyla mikrodalga bozundurma tekniği kullanılmıştır [34]. Allen ve grubunun yaptığı benzer çalışmada yenilebilir yağlardaki Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) miktarı ICP-AES ve GF-AAS ile belirlenmiştir. İki yöntemle elde edilen geri kazanım sonuçları karşılaştırıldığında elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür [35].

Soares ve grubunun yaptığı çalışmada, zeytin meyvesindeki bakır ve diğer eser metal miktarlarının belirlenmesi amacıyla ET-AAS kullanılmış ve metod valide edilmiştir. Söz konusu çalışmada bakırdan başka Al(III), Cr(II), Fe(III), Pb(II) ve Ni(II) çalışılmıştır.

Kuru zeytin numunelerinin bozundurulması amacıyla, teflon kaplarda üzerine asit eklenmiş zeytin örnekleri sıcaklığın kontrol edilebildiği bir fırında 90 °C de 17 saat süre ile bozundurulmuştur. Geliştirilen metodun kesinliğini göstermek için standart katma metodu uygulanmış ve geri kazanım testleri % 90'ın üzerinde sonuçlar vermiştir [36]. Benzer bir çalışma Marfil ve arkadaşları tarafından argan ve zeytinyağında metal miktarının belirlenmesi için yapılmıştır. Bu çalışmada metal miktarı ET-AAS ile belirlenmeden önce yağ örneği metil izobütil keton(MBIK) ile seyreltilmiştir. Çalışmada ayrıca içerdiği metal miktarıyla korelasyon gösterdiği düşünülen peroksit değerleri, asitlik derecesi ve antioksidan miktarları belirlenmiştir. Çalışma sonucunda zeytinyağının argan yağına göre oksitlenmeye karşı daha dayanıklı olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi olarak içerdiği yüksek miktardaki antioksidan içeriği gösterilmiştir [37]. Benzer bir çalışma Karadjova ve grubu tarafında yapılmıştır. Bu çalışmada zeytinyağındaki krom, alüminyum, çinko, nikel, demir, bakır, mangan, kadmiyum ve kurşun metallerinin miktarlarının belirlenmesi amacıyla ET-AAS kullanılmıştır. Burada yağ numuesi bozundurulmadan 1,4-dioksan ile seyreltilmiş ve ortam düzenleyici olarak N,N-Hekzametilen ditiyokarbamik asit ve heksametilen amonyum tuzu (HMDC-HMA) eklenerek direk olarak cihaza enjekte edilmiştir [38].

Yenilebilir yağlardaki arsenik miktarının belirlenmesi amacıyla Chen ve grubunun yaptığı çalışmada atomik floresans spektrometresi kullanılmıştır. Hurma ve zeytinyağının kullanıldığı çalışmada, numunelerin bozundurulması amacıyla mikrodalga bozundurma tekniği kullanılmıştır [39].

### **1.5 Eser Elementler**

Yenilebilen yağlardaki eser elementlerin miktarları, yağın kalitesi ile direk olarak bağlantılıdır. Fe, Cu, Ni ve Zn gibi metallerin varlığı yağın oksidasyon oranını arttırdığı bilinmektedir. Özellikle doymamış yağlar ısı ve ışık varlığında ağır metallerin katalizör etkisiyle kolayca oksitlenebilmektedir. Oksitlenme nedeniyle serbest radikaller oluşur ve yağın kalitesi düşer. Yağda acılaşıma ve istenmeyen kokular oluşur [22, 29, 37].

Söz konusu metallerin zeytinyağı içerisinde varlığı değişik sebeplerle artabilir veya azalabilir. Bu metallerin düşük miktarları insan vücudunda biyolojik olarak gerekli olmakla birlikte yüksek miktarları toksik etki yapmaktadır. Bu metaller, hasattan, yağın çıkarılmasına ve depolama sırasında kullanılan kapların yapıldığı malzemelere kadar birçok farklı yolla zeytinyağına geçebilmektedir. Örneğin bakır, tarımda fungusitlere karşı kullanılan ilaçların içerisinde bulunmaktadır. Bu ilaçlar zeytin için kullanıldığında, iyi yıkanmamış zeytin meyvelerinden elde edilen yağlarda bakır miktarı oldukça yüksek olabilmektedir [14].

### **1.5.1 Demir(Fe)**

Yeryüzünde en fazla bulunan metallere den biri olan demir, canlıların metabolizması için anahtar bir elementtir. Demir, vücutta kullanılan protein ve enzimlerin tamamlayıcı bir parçasıdır. Kanda oksijen taşımakla görevli olan hemoglobinin görevini yapabilmesi için yapısında demir bulunması gereklidir. Hemoglobin, vücutta bulunan tüm demir miktarının üçte ikisini bünyesinde bulundurur. Demirin yetersiz olması, hücrelere yeterli oksijenin taşınmaması anlamına gelir ve bu durumda yorgunluk ve bağışıklığın azalması gibi durumlar ortaya çıkar.

Enzimlerde bulunan demir, biyokimyasal reaksiyonlarda katalizör görevi üstlenir. Örneğin yapısında demir minerali içeren katalaz ve peroksidaz enzimleri hücrede peroksit birikimini engeller. Aynı zamanda, bazı proteinler fazla alınan demiri depolayarak eksikliğinde kana geçmesini sağlarlar. Miyoglobinde bulunan demir, kaslara oksijen taşınmasında görev alır.

Diyet ile tüketilen besinlerdeki, demirin ancak %10-15 kadarı absorblanabilmektedir. Tavsiye edilen günlük demir alımı 15 mg'dır. Demirin kanda istenen düzeyden aşağıda olması durumunda anemi görülmektedir. Fazla tüketilen demir, toksik etki yaratmaktadır. Özellikle 6 yaş ve altındaki çocuklarda aşırı dozda demir alımı ölümlerle sonuçlanabilir.

Diyet ile alınan demirin emilimi üzerine birçok vitamin ve protein etki etmektedir. Örneğin A vitamini eksikliğinde anemi hastalığının arttığı gözlenmektedir. Yine C vitamini ve et proteinleri demirin emilimini artırmaktadır. Ancak, demir ile birlikte alınan kalsiyumun emilimi azalttığı bilinmektedir. Çayda bulunan tanin ve baklagiller ile alınan fitat da demir emilimini azaltmaktadır. Soyada bulunan bazı proteinlerin de demir emilimini tamamen engellemektedir.

Demir yetersizliğinin en belirgin hali, yorgunluk hali, nefes darlığı, sarılık, sürekli baş ağrıları, uyku düzensizlikleri, aşırı yorgunluk, çökük tırnak rahatsızlığı, çabuk tırnak kırılmaları ve saç dökülmesidir. Ancak demir eksikliği kadar, aşırı demir yüklenmesi de çok tehlikelidir. Demir fazlası, ender rastlansa da karaciğer yetersizliğine yol açabilir. Bu durumda, vücudun dışarıya atamadığı demir fazlası mide kramplarına, baş dönmesine, kusmaya, şoka ve hatta bazı durumlarda komaya bile sebep olabilir [40].

### **1.5.2 Bakır (Cu)**

Canlılar açısından önemli bir eser element olan bakır, vücutta  $Cu^+$  ve  $Cu^{2+}$  formlarında bulunur. İndirgenme-yükseltgenme olaylarında kolaylıkla elektron verebilen bakır, organizmadaki serbest radikallerin uzaklaştırılmasında önemli rol oynamaktadır.

Bakır pek çok gıda içerisinde bulunmaktadır. Bakırın en fazla bulunduğu besinler, kırmızı et ürünleri, kabuklu deniz ürünleri, fındık ve tohumlardır. Buğday kepeği ve tüm tahıl ürünleri de bakır için iyi bir kaynaktır.

Bakır için önerilen günlük alım miktarı 1,15 mg'dır. Bakır alımı eksik olan erken doğan bebeklerde ve çocuklarda osteoporoz ve kemik gelişiminde bazı anormallikler gözlenebilmektedir.

İnek sütü bakır açısından fakir olduğundan, yalnızca inek sütüyle beslenen bebek ve çocuklarda bakır eksikliği daha sık gözlenmektedir. Bakır eksikliğinde beyaz kan hücrelerinin sayısının azaldığı ve bağışıklık sisteminin zayıfladığı görülmüştür.

Bakır, demir ile birlikte kırmızı kan hücrelerinin oluşması için gereklidir. Aynı zamanda bakır, kemik dokusunun ve bağ dokunun gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Bakır ayrıca birçok enzimin fonksiyonunu ve kalp çalışmasını düzenler [40].

### 1.5.3 Çinko (Zn)

Çinko, yaşamsal faaliyetlerin sürekliliği için tüm hücrelerde bulunan bir mineraldir. İnsan vücudunda gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan birçok enzimin yapısında bulunur. Çinko, insan sağlığı ve beslenmesi açısından gerekli bir eser elementtir. Çinko eksikliğinde, iştah kaybı, yaraların geç iyileşmesi, tat ve koku alma duygusunda kayıplar görülür [41]. Ayrıca çinko, gebelik, çocukluk, büyüme ve gelişme dönemlerinde normal büyüme ve gelişmede önemli rol oynamaktadır.

Çinko günlük olarak tüketilen çoğu gıda maddesinde bulunan bir elementtir. Kırmızı et, kümes hayvanları, kabuklu deniz ürünleri, fasulye, fındık, tüm hububatlar, zenginleştirilmiş kahvaltılık tahıl ürünleri ve süt ürünleri çinko içeren bazı besin kaynaklarıdır. Çinkonun hayvansal proteinlerin fazla olduğu gıdalardan emilimi bitkisel proteinlerin olduğu ürünlerden daha kolaydır. Çinkonun vücuda alımı ve kullanılabilirliği (biyoalınabilirlik ve biyoyararlılık) ette, sütte ve denizden elde edilen gıdalarda olabildiğince yüksektir çünkü bu gıdalar çinkonun emilimini azaltıcı maddeler bulundurmaz, aksine emilimi arttırıcı bazı amino asitleri (sistein ve metiyonin) bulundururlar. Tahıllı ekmeklerde, tahıl ürünlerinde, baklagillerde ve bazı diğer ürünlerde çinkonun emilimini azaltan fitat bulunur. Bundan dolayıdır ki bütün tahıl ürünlerinde ve bitkisel proteinlerde bulunmakta olan çinko vücutta daha az etkilidir. Mayaların enzimatik etkinlikleri gıdalardaki fitik asit oranını düşürür bundan dolayı vücutta mayalanmış tahıl ekmeklerindeki çinko, mayalanmamış olanlardaki çinkodan daha etkilidir.

Tavsiye edilen günlük çinko tüketimi 15' mg dır. Büyüme ve gelişme üzerine etkili olan çinko, aynı zamanda nörolojik fonksiyonların düzenlenmesi ve hücre çoğalmasında da önemli role sahiptir.

Çinko hücre içerisinde katalitik, yapısal ve düzenleyici olmak üzere 3 işleve sahiptir. Birçok enzim için katalizör görevi üstlenen çinko, aynı zamanda hücre zarının yapısal ve fonksiyonel özelliklerini etkilemektedir [40].

#### **1.5.4 Nikel (Ni)**

Nikel, çevrede en düşük seviyede bulunan elementlerden biridir. Gıda maddeleri, doğal olarak küçük miktarlarda nikel içerir ancak çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinir. Kirli topraklarda yetiştirilen sebzelerin tüketimi arttığında vücuda alınan nikel miktarı da artmaktadır. Ayrıca sigara içenlerin ciğerlerinde de yüksek oranda nikel birikmektedir.

İnsanlar nikle solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Nikelle kirlenen toprak veya su deriyle temas ettiğinde de nikle maruz kalınabilir. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınırsa insan sağlığı için tehlikeli olabilir.

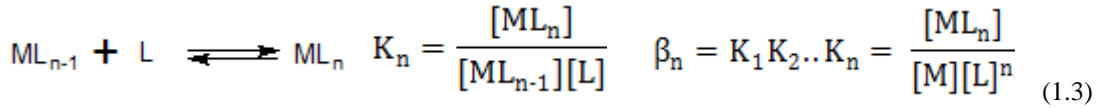
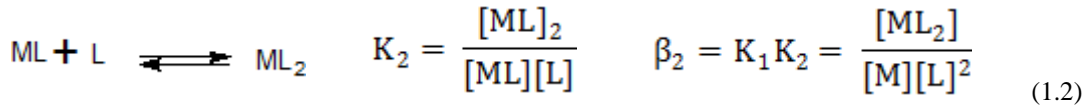
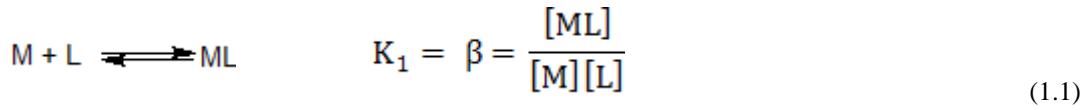
Nikel dumanı solunum yollarını tahriş edici etkiye sahiptir ve zatürreeye neden olabilir. Nikel ve bileşenlerine maruz kalınması “nikel kaşıntısı” olarak bilinen bir deri rahatsızlığının oluşmasına da neden olabilmektedir [42].

#### **1.6 Koordinasyon Bileşikleri**

Metal iyonlarının elektron çifti verici moleküllerle oluşturmuş olduğu kompleksleri inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası adı verilir. Kimyasal bağ kuramlarının kesin olarak ortaya konması ve yeni teorilerin sonucu olarak koordinasyon kimyası, anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı olmuştur [43, 44].

Koordinasyon bileşiklerinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bu iyonlar genellikle geçiş metal katyonlarıdır. Merkez atomlarının bağlı olduğu nötr molekül veya anyonlara ise ligand adı verilir. Bu ligandlar elektron çifti vericisi olduklarından birer Lewis bazıdır. Merkez atomu ise elektron aldığından Lewis asidi gibi davranır.

Koordinasyon kimyasında kullanılan ligandlar CO, H<sub>2</sub>O ve NH<sub>3</sub> gibi nötr moleküller olabileceği gibi Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> gibi negatif yüklü iyonlar da olabilir. Metal ve ligand tarafından oluşturulan kompleksin kararlılığı, kompleks oluşum sabitinin büyüklüğü ile belirlenir. Kompleks oluşum sabitinin büyük olması oluşan kompleksin kararlı olduğunu gösterir. Metal (M) ve ligand (L) arasında kompleks oluşum tepkimesi ve kompleks oluşum sabiti aşağıdaki gibi gösterilir; [45]



Ligand, elektron çifti veren tek atom olabileceği gibi birden fazla atomdan oluşan moleküller de olabilir. Elektron vericisi tek olan ligandlara tek dişli ligand adı verilir. Daha fazla elektron verici (donör) atom içeren ligandlara genel olarak çok dişli ligandlar denir. Bu şekilde iki veya daha fazla dişli ligandlarla oluşturulan komplekslere şelat adı verilir. Analitik kimyada şelatlar ekstraksiyon işlemlerinde ve kompleksometrik titrasyonlarda kullanılmaktadır. Kompleksometrik titrasyon amacıyla kullanılan şelat oluşturucular genellikle aminokarboksilik asitlerdir.

Nitriлотriasetik asit (NTA), etilendiamintetraasetik asit (EDTA), 1,2 diamino sikloheksantetraasetik asit (DCTA), etilen glikolbis-(2-aminoetileter) tetraasetik asit (EGTA), dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA), trietilentetraamin hekzaasetik asit (TTHA), tetraetilenpentaamin (TETREN), trietilentetraamin (TRİEN) titrasyon amaçlı kullanılan önemli şelat oluşturucu ligandlardır [46].



Davidovich ve arkadaşları, donör atom olarak oksijen içeren ligandlarla Pb(II) komplekslerini stereokimyasal özelliklerini VSPER kuramını göz önünde bulundurarak incelemişlerdir [47]. Young ve grubunun yaptığı çalışmada Ag(I) iyonunun farklı ligandlarla yapmış olduğu kare düzlem geometriye sahip komplekslerin polimer yapıları incelenmiştir. Sonuç olarak ligandların değişmesine rağmen polimerik yapıda kare düzlem geometrinin korunduğu anlaşılmıştır [48].

Arif ve grubu, yaptıkları çalışmada, kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) metallerini imidazol kullanarak kompleksleştirmişlerdir. Oluşan komplekslerin kristal yapıları XRD ile incelenmiş, metal miktarları ise asit ile bozundurulduktan sonra kompleksometrik titrasyon ile belirlenmiştir [49]. Menelaou ve arkadaşları, sentezledikleri Ni(II)-kinat kompleksindeki Ni(II) miktarını belirlemek için EDTA ile kompleksometrik titrasyon yöntemini kullanmışlardır [50]. Kapadia ve çalışma grubu Ln(III) metalleri ile sentezledikleri koordinasyon polimerlerindeki metal miktarlarını belirlemek amacıyla kompleksometrik titrasyon kullanmıştır. Bu amaçla, sentezlenen polimer önce hidroklorik, sülfürik ve perklorik asit karışımında bozundurulmuş ve Na<sub>2</sub>EDTA ile titre edilmiştir [51].

Şelatlar, önderiştirme amacıyla sıklıkla kullanılan bileşiklerdir. Özellikle çözücü ekstraksiyonunda ditizon, ditiyokarbamat, 8-hidroksikinolin, oksimler, β-diketonlar, N-benzoil-N-fenilhidroksilamin, 8-merkaptokinolin, organofosforik asitler ve karboksilik asitler şelatlaştırıcı reaktif olarak kullanılmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu, eser elementler için uygulanabilirliğinin basit olması ve hızı nedeniyle en çok kullanılan önderiştirme tekniğidir.

Yüksek deriştirme verimi ve tayin tekniğiyle kombine edilebilmesi kullanılabilirliğini artırmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu, çözünen maddenin birbiriyle karışmayan iki sıvı arasındaki dağılımı üzerine kurulmuştur. Genel olarak birbirine karışmayan sıvılar su ve organik çözücülerdir [52].

Fathi ve Yaftian, su örneklerindeki Cu(II) miktarının belirlenmesi amacıyla Bis(5-bromo-2-hidroksibenzaldehid)-1,2-propandiimin Schiff bazını kullanarak modifiye edilmiş oktadesil silika diskleri ile önderiştirme işlemi yapmışlardır. Daha sonra ekstrakt içerisindeki Cu(II) miktarı FAAS ile belirlenmiştir.

Kompleksleştirme işlemi Cu(II) için hızlı ve ucuz deriştirme sağlamış ve tayin süresini kısaltmıştır [53]. Yang ve grubu, çözücü ekstraksiyonu kullanarak bizmut ve molibdenyum metalleri için önderiştirme yapmışlardır. Deriştirme verimini incelemek için karosen, sikloheksan, ksilen, toluen ve benzen gibi farklı çözücüler kullanmışlar ve deriştirme veriminin karosen kullanıldığında en yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca çalışmalarında ekstraksiyon üzerine pH etkisini incelemişler ve Bi(II) için pH=0,2 değerinde optimum şartları sağlamışlardır [54]. Tsogas ve çalışma arkadaşları, GF-AAS ve hidrür oluşturma tekniğini kullanarak yüzey sularında Sn(IV), Pb(II) ve Cd(II) miktarlarını belirlemişlerdir. Metallerin önderiştirilmesi amacıyla aktif karbon, iyon değiştirici reçine ve çözücü ekstraksiyonu kullanmışlardır. Kullanılan bu önderiştirme teknikleri kendi içerisinde kıyaslandığında çözücü ekstraksiyonu ve iyon değiştirici reçinelerin, aktif karbona göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ancak iyon değiştirici reçinenin Pb(II) için yeterince seçici olmadığı da çalışma sonucunda bildirilmiştir [55].

### **1.7 Schiff Bazları ve Analitik Kullanım Alanları**

Schiff bazları, 19 yy. sonlarından itibaren ligandların önemli bir sınıfını oluşturmakla birlikte, geçiş metalleri ile oluşturdukları kararlı kompleksler nedeniyle koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Schiff bazları, elektron çifti verici oksijen atom veya atomları ve imin bağı içeren organik moleküllerdir [56, 57]. Schiff bazları, basit olarak bir primer amin ve aldehitin kondenzasyonu sonucu sentezlenir. Kondenzasyon üzerinden gerçekleşen tepkime nedeniyle ortam pH si oldukça önemlidir. Ortam pH si azaldıkça verim oranı düşer. Oluşturulan Schiff bazının basit yapısı  $R_1HC=NR_2$  şeklindedir. Kompleks oluşumu sırasında azot atomunun ortaklaşmamış elektronları kullanılır. Çok dişli ligandların sentezi için donör atom içeren farklı R grupları kullanılabilir [58].

Sentezlerinin kolay olması, yapılarının tasarlanabilirliği ve yüksek kompleksleşebilme özellikleri Schiff bazlarının çekiciliğini önemli ölçüde artırır [59].

Schiff bazlarının, metallere oluşturdıkları komplekslerinin geniş kullanım alanlarına sahip olması, yapı aydınlatma ve uygun geometrilere, yüksek verimle çalışabilecek türden ligandların sentezlenmesi çalışmaları artmıştır.

Sreenivasulu ve Vittal, yaptıkları çalışmada birer amino asit olan glutamat ve aspartat kullanarak Schiff bazları sentezlemişler, Cu(II) ve Ni(II) ile oluşturdıkları komplekslerin yapısal özelliklerini incelemişlerdir [60]. Bagherzadeh ve Amini, benzilhidrazin ve salisilaldehidin kondenzasyonu sonucu elde ettikleri asimetrik Schiff bazının, Fe(III) ile oluşturduğu kompleks ile çalışmışlardır. Elde ettikleri kompleks spektroskopik olarak incelenmiş ayrıca UHP (üre hidrojen peroksit) varlığında sülfidlerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır [61]. Dolaz ve grubu yapmış olduğu çalışmada, N,N'-bis[(3,4-diklorofenil)metiliden]sikloheksan-1,4-diamin ligandını ve bu ligandın Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişler ve X-ışınları difraksiyonu ile yapı tayini yapmışlardır. Ayrıca spektroskopik, analitik ve termal özellikleri incelenen komplekslerin, farklı çözücü ortamlarında elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir [58]. Liu ve grubunun yapmış olduğu çalışmada, sentezlenen kiral Schiff bazı, Zn(II) ile kompleksleştirilmiştir. Sentezlenen ligandın yapısının aydınlatılmasında X-ışını difraksiyonu kullanılmıştır. Sentezlenen kompleksin ve ligandın karakterizasyonunda ayrıca H-NMR, C-NMR, MS ve IR de kullanılmıştır [62]. Nikitina ve arkadaşları, bakır tozu, Reineckes tuzu ( $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ ) ve tris(2-aminoetil)amin kullanarak DMSO ortamında heterometalik bir kompleks sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kompleksin magnetik ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. X-ışını ile oluşan kompleksin yapısı incelendiğinde, sentezlenen ligandın yeni bir açık zincir Schiff bazı olduğu belirlenmiştir [63].

Stamasis ve grubunun yapmış olduğu çalışmada, hidrokarbonların,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyonu için katalizör olarak kullanılmak üzere asetilaseton bazlı simetrik Schiff bazı sentezlenmiştir.

Sentezlenen Schiff bazı Mn(II) ile kompleksleştirilip alkenlerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldığında seçiciliği arttığı ve verimin yükseldiği görülmüştür [64].

Salama ve grubu, katalizör olarak kullanılan Schiff bazı kompleksini, Zeolit üzerindeki porlara kapsüller şeklinde yerleştirmişlerdir. Çalışmalarında homojen katalizi sağlamayı ve katalizörü oluşan ürünlerden rahatça ayırmayı hedeflemişlerdir [65].

Koordinasyon kimyasının gelişmesinde oldukça etkili Schiff bazlarının kullanım alanı oldukça geniştir ve kompleks bileşiklere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Biyolojik, klinik, analitik ve endüstriyel alanlarda kataliz ve organik sentezde kullanılan Schiff bazları tıpta da oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [56, 66]. Schiff bazlarıyla oluşturulmuş geçiş metal kompleksleri tıpta, kanser tedavisinde, antibakteriyel, antivirüs ve antifungal reaktif olarak kullanılırlar. 4-hidroksisalisilaldehit ve amino asit bazlı Schiff bazlarından kullanılarak sentezlenen kobalt(II), nikel(II) ve bakır(II) kompleksleri güçlü anti-kanser etkisi gösterirler [57, 66].

Schiff bazları metabolik faaliyetlerde de önemli reaksiyonlarda görev alır. Örneğin salisilaldehit ve aminoasit türevli Schiff bazlarının geçiş metalleriyle oluşturmuş olduğu kompleksler, transaminasyon, dekarboksilasyon,  $\alpha$  ve  $\beta$  eliminasyon gibi metabolik reaksiyonlarda kullanılırlar [60]. Ayrıca 2-salisilidenaminoetilamin Schiff bazının geçiş metalleriyle oluşturulan kompleksleri sistein proteaz enziminin inhibitörü olarak kullanılır [62].

Kulkerni ve grubu sentezledikleri kumarin türevi olan Schiff bazının ve bu ligandın La(III), Th(IV) ve VO(IV) komplekslerinin kimyasal özelliklerinin yanında antibakteriyel ve antifungal özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, metal kompleksi sayesinde, patojenik organizmalarının gelişimini engellediği görülmüştür [67]. Neelekantan ve grubu o-fitalaldehit türevli ve amino asit bazlı olarak sentezledikleri Schiff bazıyla oluşturdukları Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve VO(II) komplekslerinin biyolojik aktivite üzerine etkisini incelemişlerdir [66].

Wang ve grubu, etilendiiminobi(6-hidroksikromon-3-karbaldehit) Schiff bazını sentezlemişler ve bu ligandın Ln(III) ile kompleksleştirmişlerdir. Sentezlenen kompleks, DNA ile bağlanarak absorpsiyon ve viskozite ölçümleri alınmıştır.

Elde edilen kompleksin, HepG2 kanser hücrelerine karşı antikanser aktivite gösterdiği görülmüştür [68]. Wu ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sentezlenen Schiff bazının, sudaki çözünürlüğünü arttırabilmek için benzoil halkasına  $-SO_3^-$  grubu bağlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda modifiye edilmiş olan Schiff bazının sudaki çözünürlüğünün, hücre içi biyo aktivitesinin arttığı görülmüştür [69].

Schiff bazlarının kullanım alanlarından bir diğeri de renklendirici olarak kullanılmalarıdır. Pridazin bazlı Schiff bazları, aromatik yapıları sayesinde rezonans etki gösterirler. Ayrıca, azo grupları nedeniyle kimyasal olarak kararlı olduklarından renklendirici olarak kullanılırlar. Söz konusu azo boyalar tekstil, deri ve plastik sanayisinde oldukça fazla oranlarda kullanılmaktadır [70, 71].

İspir, yaptığı çalışmada, salisilaldehit türevli yeni azo ligandlar sentezlemiştir. Bu ligandların Co(II) ve Cu(II) komplekslerini oluşturduktan sonra IR ve UV-spektrum ölçümleri alarak metal: ligand oranını 1:2 olarak bulmuştur. Aynı komplekslere ait katalitik etkiler ve antibakteriyel etkiler de incelenmiştir. Ancak komplekslerin mikroorganizmalara karşı herhangi bir aktivitesi gözlenmemiştir [70]. Khanmohammadi ve Darvishpour, salisilaldehit bazlı beş farklı Schiff bazı sentezlemişlerdir. Hazırlanan bileşiklerin termal kararlılıkları incelenmiş ve 200°C ye kadar kararlı oldukları saptanmıştır [71]. Derinkuyu ve çalışma grubu, sentezledikleri Schiff bazının, ışığa karşı yüksek kararlılığı avantajını kullanarak optik pH sensörü olarak kullanmışlardır. Sentezlenen Schiff bazı, PVC ve etil selüloz üzerine kapsüller halinde yerleştirmişlerdir. Sentezlenen immobilize Schiff bazlarından birinin pH=2-7, diğeri ise pH=8-12,5 aralığında çalıştığı görülmüştür [72].

Analitik kimyada Schiff bazları, metallerle oluşturdukları kararlı kompleksleri sayesinde önderiştirme işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Orabi ve grubunun yapmış olduğu çalışmada 2-etanolimino-2-pentilidino-4-on ligandı kullanılarak Fe(III), Cu(II) ve  $UO_2(II)$  metallerinin spektrofotometrik tayinleri yapılmıştır [73]. Baran yaptığı çalışmada N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin ligandı kullanarak Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin zeytin yağından ekstraksiyonu için yeni bir yöntem geliştirmiştir [74].

Barak, zeytin yağından metal ekstraksiyonu ile ilgili yaptığı çalışmada kullandığı ligandla kompleks oluşturan metallere ait kompleks oluşum sabitlerini belirlemiş ve kompleks oluşumuna yabancı iyon etkisini incelemiştir [75]. Kara ve grubu, sentezlemiş oldukları Schiff bazlarını uygun pH ortamında, toprak örneklerinden ağır metallerin önderiştirilmesi amaçlı kullanmışlardır [76]. Ghaedi ve çalışma arkadaşları, sentezledikleri Schiff bazını alüminyum üzerine kaplayarak katı faz ekstraksiyonu ile Fe(III), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) tayini yapmışlardır [77]. Afkhami ve grubu, sentezlemiş oldukları 6-bis((2-aminoetil-salisiliden)tiyo)pridazin ligandı ile kemometrik yaklaşımlar kullanarak  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  metallerinin spektrofotometrik tayinlerini yapmıştır [41].

Çalışmamızın amacı, özellikle zeytinyağında bulunan ve yağ oksidasyonunu katalizledikleri bilinen metallerin tayinlerini daha kolay, ucuz ve hızlı şekilde yapılmasını sağlayacak bir örnek hazırlama yöntemi geliştirmektir. N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)1,2-diaminoetan Schiff bazı kullanılarak yağdan Fe(III), Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) metallerinin ekstraksiyonu için yöntemin optimum çalışma şartları belirlenerek, yağda eser düzeyde bulunan bu metallerin hızlı bir şekilde sulu faza alınması ve spektroskopik olarak miktarının belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu sayede, uygulanan diğer geleneksel metotlara göre zamandan tasarruf edilecek, ayrıca daha ucuz ve hızlı bir şekilde metal miktarları belirlenecektir.

## **1.8 İstatistiksel Değerlendirme**

### **1.8.1 Doğruluk**

Doğruluk, analiz sonucunda alınan ölçüm sonucunun gerçek ya da gerçek kabul edilen değere olan yakınlığını belirtir. Bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinemediğinden, doğruluk tam olarak belirlenemez.

Bu sebepten dolayı doğru değer yerine doğru kabul edilen değer teriminin kullanılması daha uygundur. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleri ile ifade edilir.

Mutlak hata, ölçülen değer ile doğru kabul edilen değer arasındaki sapma veya fark olarak tanımlanır. Mutlak hatanın gerçek değere oranlanmasıyla bağıl hata değeri bulunur.

Bağıl hatanın küçük olması doğruluğun yüksek olduğunu belirtir. Aşağıda doğruluğun belirlenmesinde kullanılan bağıl ve mutlak hata eşitlikleri verilmiştir [78].

$$E = X_{\delta} - X_g \quad (1.4)$$

$$\% \text{ Bağıl Hata } (E_r) = \frac{X_{\delta} - X_g}{X_g} \times 100 \quad (1.5)$$

Yukarıda  $X_{\delta}$  : ölçülen değer,  $X_g$  : gerçek kabul edilen değer,  $E$  : mutlak hata,  $E_r$  : yüzde bağıl hata olarak ifade edilmiştir

### **1.8.2 Kesinlik**

Ölçümlerin tekrarlanabilirliği üzerine kurulu olan kesinlik, tamamen aynı yolla elde edilmiş sonuçların birbirine olan yakınlığını göstermektedir. Bir ölçümün kesinliği, ölçümlerin tekrarlanarak değerlerin karşılaştırılmasıyla rahatlıkla elde edilebilir. Standart sapma, varyans, bağıl standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma, verilerin kesinliğinin ifade edilmesinde kullanılan bazı terimlerdir.

Bilimsel çalışmalarda kesinliğin belirlenmesinde daha çok standart sapma kullanılır. Ayrıca çalışmada sistematik hata yoksa standart sapma değeri doğruluğun ölçüsü olarak da kullanılabilir.

Standart sapma ne kadar küçükse, kesinlik o kadar iyidir. Standart sapma eşitliği aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (1.6)$$

Eğer elimizde 20 veya daha fazla ölçüm sonucu varsa (N-1) serbestlik derecesi yerine, (N) ölçüm sonucu kullanılır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N-1}} \quad (1.7)$$

Kesinliğin diğer ifadeleri olan varyans ve yüzde bağıl standart sapma eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$V = (s)^2 \quad (1.8)$$

$$\% \text{ BSS ( \% RSD)} = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (1.9)$$

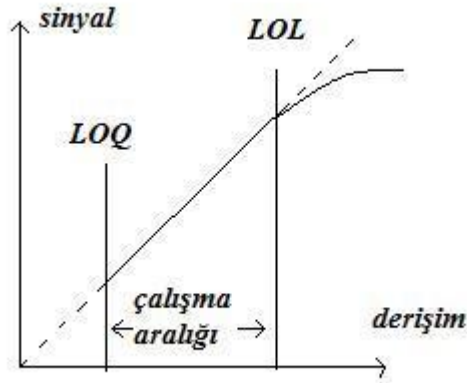
Yukarıda verilen eşitliklerde, s : standart sapma, V: varyans, % BSS: yüzde bağıl standart sapma,  $X_i$  : ölçülen değer,  $\bar{X}$  : ortalama değer, N : ölçüm sayısı olarak kullanılmıştır[78].



### 1.8.3 Duyarlık

Duyarlık, kör sinyalden bağımsız olarak okuyabileceğimiz en küçük sinyaldir. Duyarlık; ölçüm cihazının duyarlığına bağlı olan kalibrasyon duyarlığı ve cihaz duyarlığına bağlı olmayan analitik duyarlık olmak üzere ikiye ayrılır. Kalibrasyon duyarlığı, ölçme ile elde edilen sinyalin derişime bağılı değişim grafiğindeki doğrunun eğimi (kalibrasyon grafiğinin eğimi) olarak ifade edilir. Kalibrasyon grafiğinin eğiminin yüksek olması kalibrasyon duyarlığının yüksek olduğunu göstermektedir.

Tayin sırasında, zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen ancak miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimi gözlenebilme sınırı(LOD) olarak adlandırılır. Uygun doğruluk ve kesinlikle saptanabilecek en küçük derişim ise tayin sınırı (LOQ) olarak isimlendirilir [46].



Şekil 1.6 Kalibrasyon Grafiği

### 1.8.4 Seçimlilik

Yöntemin seçimliliği; analiti örnekte varlığı tespit edilmiş analit ile girişim yapabilen diğer bileşenlerden farklı olarak ölçme yeteneğidir. Örnek matrisinde bulunması gereken bileşenlerin yanında analiz edilecek maddelerin doğru belirlenebilmesi, analitik yöntemlerin seçimliliğini belirler [78].

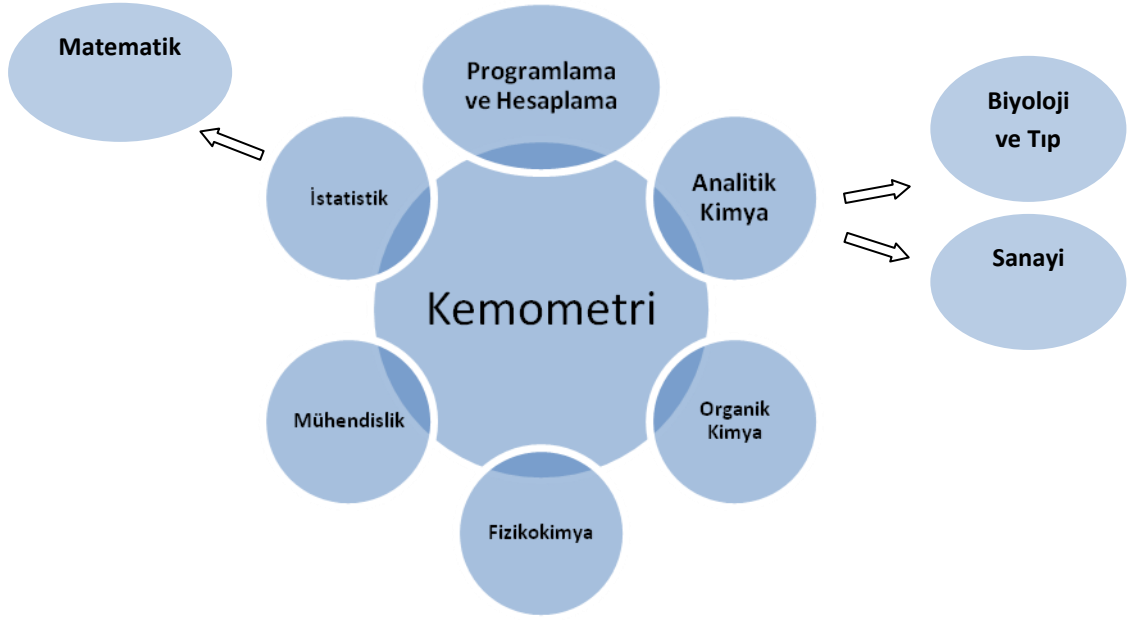
## 1.9 Kemometri

Kemometri istatistik ve matematik ile birlikte bilgisayar kullanılarak kimyasal verilerin işlenmesini sağlayan bir bilim dalıdır. Kemometri ilk olarak 1970'li yıllarda, Wold ve Kowalski tarafından istatistik ve matematiksel yöntemlerin birlikte kullanılmaya başlanmasıyla ortaya çıkmıştır.

Günümüzde bilgisayar, yazılım, istatistik ve uygulamalı matematik alanlarındaki gelişmeler, kimya alanında, özellikle de analitik kimyada kompleks sistemlerin çözümü için kemometrinin doğuşuna ve ilerlemesine olanak sağlamıştır. Bu gelişmeler, analitik kimya ve komşu branşlardaki araştırmacılara, analitik problemlerin çözümünde yeni olanaklar sağlayan çok boyutlu ve çok değişkenli parametrelerin kullanıldığı kemometrik yöntemlerle yeni çalışma alanları doğurmuştur. Kemometri, kimyasal analizlerde, kimyasal verilerden gerçek bilginin ekstraksiyonunu veya saklı bilgilerin açığa çıkarılmasına olanak tanıyan güçlü bir araçtır. Kemometrinin temel uygulama alanlarından biri analitik kimyadır.

Kemometrik yöntemlerin çok fazla kullanılması, analitik kimyada kompleks numunelerin analizinde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlara ulaşmak için esnek ve çok yönlü çözümler sunmasına bağlanmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmaların sonucu yayınlanan makaleler göstermiştir ki son 15 yıl içinde analitik problemlerin çözümü için gelişmiş analitik cihazlardan elde edilen çok değişkenli ve çok boyutlu ölçüm verilerinin işlenmesi için kemometrik yöntemler en çok analitik kimyacılar tarafından kullanılmıştır.

Kemometri içerik olarak, tanımlayıcı ve açıklayıcı istatistik, sinyal işleme, deneysel tasarım, modelleme, kalibrasyon, optimizasyon, yapı tanıma, sınıflandırma, yapay akıl yöntemleri, resim işleme, bilgi ve sistem kuramı gibi kavram ve uygulama konularından oluşmaktadır.



Şekil 1.7 Kemometrinin kullanıldığı bilim dalları

Kemometrik uygulamaların çoğu kompleks hesaplamalar içermektedir. Bu hesaplamaları elle veya basit hesap makineleriyle gerçekleştirmek mümkün olmadığı için bilgisayar programlarına ihtiyaç vardır. Kemometrik hesaplamalarda genellikle EXCEL, MATLAB gibi paket programlar kullanılmaktadır [79].

### 1.9.1 Merkezi Kompozit Dizayn

Bir analiz için deneysel dizayn oluşturulması sırasında sıklıkla kullanılan faktör, yanıt ve seviye gibi bazı terimler vardır. Deneyin sonucunu etkileyen değişkenler faktör olarak adlandırılır. Elde edilen sonuç yanıt ve faktörlerin aldığı değerlerde seviye olarak adlandırılır. Sıcaklık, pH, derişim gibi değişkenler kontrol edilebilen faktörlerdir.

Merkezi kompozit dizayn, full faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel ve star dizaynın kombinasyonu şeklindedir. Deney sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenir.

$$\text{Deney sayısı} = 2^k + 2k + 1 \quad (1.10)$$

(k: faktör sayısı)

$2^k$ , full faktöriyel ya da fraksiyonel faktöriyel dizayndaki deney sayısını,  $2k$  star dizayn deney sayısını ve 1'de orta seviyedeki deney sayısını belirtmektedir.

Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle:

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

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),  $2k$  'dakiler  $\pm\alpha$  ve 1' deki seviye (0) olarak alınır.

3 faktör için star değerleri aşağıdaki gibidir:

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

Star değerleri çalışma aralığındaki alt ve üst sınırları belirtir ve star seviyelerinde faktörlerin aldığı değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad \text{daireysel dizayn} \quad (1.11)$$

Örneğin üç faktörlü (k=3) dairesel dizayn için  $\alpha = \pm 1.682$ , ortogonal dizayn için ise;

$$\alpha = \pm 1.732 \text{ olarak hesaplanır.}$$

Star seviyelerinin aldığı değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\pm \alpha = \frac{X - \text{orta de\u011fer}}{\text{orta de\u011fer ile en yakın de\u011fer arasındaki fark}} \quad (1.12)$$

Genellikle incelenilen faktör değerleri arasındaki fark eşittir. Bu sebepten orta değer ile en yakın değer arasındaki fark, aralık boyutu olarak da düşünülebilir. Faktör değerlerinden star seviye değerleri elde edilir ve merkezi kompozit dizayn tablosu oluşturulur.

Çizelge 1.2 de üç seviyeli merkezi kompozit dizayn tablosu verilmiştir. Verilen seviye değerleri, faktör değerleri arasındaki farkın eşit olduğu değerler için geçerlidir.

Çizelge 1.2 Merkezi Kompozit Dizayn tablosu

Deney	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Deney	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
Seviye değerleri				Seviye değerleri			
<b>1</b>	-1	-1	-1	<b>11</b>	+1,682	0	0
<b>2</b>	+1	-1	-1	<b>12</b>	0	-1,682	0
<b>3</b>	-1	+1	-1	<b>13</b>	0	+1,682	0
<b>4</b>	+1	+1	-1	<b>14</b>	0	0	-1,682
<b>5</b>	-1	-1	+1	<b>15</b>	0	0	+1,682
<b>6</b>	+1	-1	+1	<b>16</b>	0	0	0
<b>7</b>	-1	+1	+1	<b>17</b>	0	0	0
<b>8</b>	+1	+1	+1	<b>18</b>	0	0	0
<b>9</b>	0	0	0	<b>19</b>	0	0	0
<b>10</b>	-1,682	0	0	<b>20</b>	0	0	0

Merkezi kompozit dizayn yönteminde her bir deney için değiştirilecek parametrelerin tespitinde matematiksel matris oluşturulur. Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanması ile bir matris oluşturulur.

Matrisin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımı ile;

- Çizelge 1.3 de verilen 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.

Çizelge 1.3 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

### 1.9.2 Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi

Çoklu bileşen analizi, son yıllarda analitik kimyacılar için en önemli konulardan birisi olmuştur. Bu bağlamda, klinik kimya, ilaç analizi, kirlilik kontrolü vb. gibi değişik alanlarda çeşitli aktif bileşikler içeren karışımların kantitatif analizi için oldukça kullanışlı olduğu kanıtlanmıştır. Çok değişkenli kalibrasyonların absorban sinyallerine uygulanmasıyla çoklu bileşen analizlerinden elde edilen sonuçların doğruluğu, yöntem ve kullanılan analitik sinyallere bağlıdır.

Çoklu bileşen analiz yöntemi, ölçülen sinyale etki eden parametrelerinden birden çok olduğu durumlarda, sinyal kaynağı analitlerin miktarlarının belirlenmesi için geliştirilmiştir

Spektrometrik bir ölçümde, ölçülen absorbans değerini etkileyen birden fazla bileşenden oluşmuş bir karışım için çoklu bileşen analiz yönteminde yapılması gereken işlemler sırası ile verilmektedir [74, 75].

$$A = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \epsilon_3 b C_3 \quad (1.13)$$

- Molar absorptivitelere göre boyutunda E matrisi oluşturulur;  
 $\epsilon_{ij}$ , i = dalga boyu, j = bileşenler

Çizelge 1.4 Çoklu bileşen analizi için oluşturulan matris

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

- E matrisinin transpozunu alınır,  $E^T$
- E matrisi ile  $E^T$  matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur;  
 $E \times E^T = E'$
- Farklı dalga boylarında elde edilen absorbans sinyalleri kullanılarak D matrisi oluşturulur,
- D matrisi ile  $E^T$  matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur;  
 $D \times E^T = D'$
- $E'$  nin tersi ile  $D'$  çarpılır ve karışımdaki bileşenlerin derişimlerini içeren matris elde edilir;  $C = (E')^{-1} \times D'$



## **2. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER**

### **2.1 Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler**

Deneylerde çözeltilerin hazırlanması amacıyla kullanılan saf su analitik saflıkta olup ters osmoz sistemi ile elde edilmiştir. Saf suyun iletkenliğinin kontrolü Hanna Instruments EC 215 model kondüktometre ile yapılmıştır.

Kütle ölçümleri için Sartorius TE 214 S model 0,1 mg hassasiyetli analitik terazi kullanılmıştır.

İstenilen hacimlerde çözücü ve çözelti aktarımı için Eppendorf Research serisi 100-1000 ve 1000-5000 µL otomatik pipetler kullanılmıştır.

Tampon çözeltilerin pH ayarlamaları Hanna Instruments marka HI 221 Microprocessor model pH metre ile yapılmıştır.

Temsili yağ örneklerinden metal iyonlarının ekstraksiyonu sırasında Heidolph MR 3001 K model magnetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Metal tayinleri için Unicam 929 A marka, döteryum düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak Cu, Ni, Zn ve Fe oyuk katot lambaları kullanılmıştır.

Moleküler absorpsiyon spektrumları ve kinetik çalışmalarda UVWIN 5.0 UV-VIS spektrofotometre ve kuartz küvetler kullanılmıştır.

## 2.2 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

DeneYlerde kullanılan, metal standartları, yağ standartları ve tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıktadır. DeneYlerde kullanılan N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,2-diaminoetan ligandı Tübitak projesi (TBAG 105T153) kapsamında sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır.

### 2.2.1 Metal Standartları

Kompleksleştirme ve girişim deneYlerinde kullanılan metal katyonları, markaları ve katalog numaraları aşağıda verilmiştir;

Çizelge 2.1 Metal İyonları ve Katalog Numaraları

Metal İyonu	Derişim	Markası	Katalog Numarası
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	1000 mg/L	Merck	1.009987 Titrisol
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1000 mg/L	Merck	1.009972 Titrisol
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	1000 mg/L	Merck	1.009989 Titrisol
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	1000 mg/L	Merck	1.009953 Titrisol
<b>K<sup>+</sup></b>	1000 mg/L	Merck	1.09924 Titrisol
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	1000 mg/L	Merck	1.09943 Titrisol
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	1000 mg/L	Merck	1.009949 Titrisol
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	1000 mg/L	Merck	1.009988 Titrisol

### 2.1.3 Yağ Standartları

Merkezi kompozit dizayn denemelerinde temsili yağ örneklerinin hazırlanmasında kullanılan yağ standartları, marka ve katalog numaraları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2.2 Yağ Standartları ve Katalog Numaraları

<b>Metal İyonu</b>	<b>Derişim</b>	<b>Markası</b>	<b>Katalog Numarası</b>
<b>Cu<sup>2+</sup> SRM</b>	5000 mg/kg	Conostan	507717
<b>Fe<sup>3+</sup> SRM</b>	5000 mg/kg	Conostan	508619
<b>Ni<sup>2+</sup> SRM</b>	5000 mg/kg	Conostan	506516
<b>Zn<sup>2+</sup> SRM</b>	5000 mg/kg	Conostan	507718

#### 2.2.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

Kompleksleşme üzerine pH etkisinin amacıyla yapılan spektrum tarama işlemlerinde pH=1-10 arasında tampon çözeltiler kullanılmıştır. Kullanılan bu kimyasalların marka ve katalog numaraları çizelgede verilmektedir.

Çizelge 2.3 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

<b>Kimyasal madde</b>	<b>Katalog numarası</b>	<b>Markası</b>
Oksalikasit	380954	Fluka
Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O)	1.06346	Merck
Disodyum hidrojen fosfat (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	1.06586	Merck
Trisodyum fosfat dodekahirat (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 12H <sub>2</sub> O)	1.06578	Merck
Trisodyumsitrat dihidrat (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> 2 H <sub>2</sub> O)	1.06448	Merck
Amonyumklorür (NH <sub>4</sub> Cl)	1.01145	Merck

### 2.2.5 Metal-Ligand Komplekslerinin Bozundurulmasında ve Tampon Çözeltilerin Ayarlanmasında Kullanılan Asit ve Bazlar

Ekstrakte edilen metal katyonlarının FAAS ile direk tayini için kompleksler bozundurulma işlemine tabi tutulmuşlardır. Komplekslerin bozundurulması için aşağıdaki inorganik asitler kullanılmıştır.

Çizelge 2.4 İnorganik Asit ve Bazlar

<b>Kimyasal Madde</b>	<b>Markası</b>	<b>Katalog Numarası</b>
<b>NaOH</b>	Carlo Erba	302626
<b>HCl</b>	Merck	1.13386
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Merck	1.00456
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Riedel-de Haen	18304

### 2.2.6 Kullanılan Çözücüler

Schiff bazının çözülmesi için etanol ve temsili yağ örneğinin hazırlanmasında n-hekzan kullanılmıştır. Bu çözücülere ait katalog bilgileri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2.5 Kullanılan Çözücüler ve Katalog Numaraları

<b>Çözücü</b>	<b>Markası</b>	<b>Katalog Numarası</b>
<b>Etil Alkol</b>	Merck	1.00983
<b>n-Hekzan</b>	Carlo Erba	446903

## 2.3 DeneYlerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

### 2.3.1 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Kompleksleşme çalışmalarında kullanılan metal çözeltileri, 1000 ppm'lik standartlardan Çizelge 2.6 da verilen hacimlerde alınarak son derişimi  $1 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde %50'lik (v/v) etil alkol-su çözeltisiyle 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Çizelge 2.6 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Metal	Stok Derişimi (mg / L)	Stoktan Alınan Hacim (mL)	Son Hacim(mL)	Son Derişim ( mol/L)
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1000	5,5850	100	$1 \times 10^{-3}$
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	1000	5,8710	100	$1 \times 10^{-3}$
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	1000	6,3550	100	$1 \times 10^{-3}$
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	1000	6,3370	100	$1 \times 10^{-3}$
<b>K<sup>+</sup></b>	1000	3,9058	100	$1 \times 10^{-3}$
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	1000	5,4800	100	$1 \times 10^{-3}$
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	1000	2,4305	100	$1 \times 10^{-3}$
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	1000	4,0120	100	$1 \times 10^{-3}$

### 2.3.2 [N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)etilendiamin] (MSE) Çözeltilerinin Hazırlanması

Molekül ağırlığı 328,39 g olan MSE' nin  $1 \times 10^{-5}$  M'lık 100 mL çözeltilerini hazırlanması amacıyla 0,03284 g tartımı alınmış ve 50 mL etil alkol de çözüldükten sonra son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### 2.3.3 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Kompleksleşmenin en yüksek verimle gerçekleştiği pH değerinin belirlenmesinde çizelgede belirtilen tampon çiftleri kullanılmıştır. Söz konusu tampon çözeltilerin derişimi 0,1 M olarak hazırlanmıştır.

Çizelge 2.7 Hazırlanılan Tampon Çözeltiler

pH	Kimyasal maddeler	pH	Kimyasal maddeler
1	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / NaHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	NaC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> / Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7	NaC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> / Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
4	NaHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9	NH <sub>4</sub> Cl / NH <sub>3</sub>
5	NaHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	NH <sub>4</sub> Cl / NH <sub>3</sub>

### 2.3.4 Temsili Yağ Örneklerinin Hazırlanması

Metal içeriği 5000 mg/kg olan yağ standartları kullanılarak 20 mg/kg metal katyonu içeren temsili yağ örnekleri hazırlanmıştır. Bunun için 4 g tam tartımı alınmış yağ standardı n-hekzan ile son kütle 1000 g olacak şekilde tamamlanmıştır.

### 2.4 Uygun pH'nin Belirlenmesi

Kullanılan Schiff bazının söz konusu metallerle kompleks oluşturup oluşturmadığının anlaşılması ve spektrofotometrik çalışmalarda kullanılacak dalga boyunun belirlenmesi amacıyla  $1 \times 10^{-5}$  M metal ile  $5 \times 10^{-5}$  M ligand karşımı,  $1 \times 10^{-5}$  M metal,  $5 \times 10^{-5}$  M ligand çözeltilerinin pH=1-10 aralığında 900-190nm aralığında ayrı ayrı spektrumları alınmıştır.

## 2.5 Kinetik Çalışma

Kompleksin oluşma, dengeye gelme ve kararlı kalma süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada metal ve ligandın son derişimlerinin  $1 \times 10^{-5}$  M olduğu bir karışımı kullanılmıştır. Bu çözeltinin kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda 120 dakika süre ile, 5 saniyede bir absorbans sinyali ölçülerek kinetik değişimler izlenmiştir.

Bu çalışmada belirlenen bekleme süreleri bundan sonra yapılacak çalışmalarda kompleksin oluşumu için gerekli zaman olarak temel alınmıştır.

## 2.6 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

### 2.6.1 Job Metodu

Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada aynı derişimdeki metal ve ligand çözeltilerinden değişen oranlarda  $V_M/V_T$  karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımların gerekli bekleme süresi göz önüne alınarak, seçilen dalga boyu ve uygun pH değerinde absorbansları alınmıştır.

Çizelge 2.8  $V_m/V_T$  oranları

$V_{\text{metal}} \text{ (mL)}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{ligand}} \text{ (mL)}$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
<b>Katyonun Hacim Kesri</b>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$V_m/V_T$											

## 2.7 Kompleks Oluşumuna Girişim Etkileri

Metal-ligand komplekslerinin oluşumuna ortamda bulunan diğer metal iyonlarının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, her bir komplekse 7 metalin girişim etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kompleks çözeltisinin içerisine  $1 \times 10^{-5}$  M ile  $1 \times 10^{-3}$  arasında değişen derişimlerde girişim yapıcı metaller eklenmiş ve absorpsiyon sinyalleri ölçülmüştür.

## 2.8 Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Komplekslerin oluşum sabitlerinin belirlenebilmesi amacıyla  $1 \times 10^{-3}$  M metal ve ligand çözeltileri 1:1 oranında karıştırılmıştır. Etil alkol içerisinde kaynatılarak oluşturulan kompleks üzerine dimetilformamid (DMF) eklenerek kristallenmesi sağlandıktan sonra süzümüştür. Kristaller daha sonra  $110^{\circ}\text{C}$  de etüvde kurulmuştur.

Elde edilen kompleks, metal ve ligandın  $1 \times 10^{-5}$  M çözeltilerinin spektrumları alınarak 3 farklı dalga boyu belirlenmiş, bu dalga boylarında farklı derişimlerdeki çözeltilerinin absorpsanları kullanılarak kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır. Kompleks oluşum sabitlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır.

$$A = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \epsilon_3 b C_3 \quad (2.1)$$

Lineer kalibrasyon grafikleri kullanılarak belirlenen  $\epsilon$  değerleri kullanılarak çoklu bileşen analizi ile kompleks derişimi( $C_1$ ), artan metal derişimi( $C_2$ ) ve artan ligand derişimi( $C_3$ ) hesaplanarak

$$K = \beta = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2.2)$$

Eşitliği ile kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır.

## 2.9 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

Zeytinyağından,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  metallerinin ekstraksiyonu için uygun pH değerinde N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)etilendiamin Schiff bazı kullanılarak kompleksleştirilmesi sağlanmıştır. Kompleksleşme üzerine sıcaklık, karıştırma süresi ve Schiff baz : yağ oranı gibi değişkenlerinin optimizasyonu amacıyla merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılmıştır.



Çalışmalarda her bir metal için standart referans materyal kullanılarak, n-hekzan ile 20 mg/kg'lık temsili yağ örnekleri hazırlanmıştır.

Bu temsili yağ örneklerinin metal içeriği Schiff bazı ile kompleksleştirilerek ekstrakte edilmiş ve elde edilen sulu çözeltilerin metal derişimleri FAAS ile tayin edilerek ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 2.9 Zn<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> için faktörler ve belirlenen aralıklar

<b>X<sub>1</sub> (1. faktör)</b>	Schiff baz / Zeytinyağ (V/W) oranı (mL / g)	0,5	1	1,5
<b>X<sub>2</sub> (2. faktör)</b>	Karıştırılma süresi (dakika)	10	20	30
<b>X<sub>3</sub> (3. faktör)</b>	Sıcaklık (°C)	20	30	40

Çizelge 2.10 Fe<sup>3+</sup> için faktörler ve belirlenen aralıklar

<b>X<sub>1</sub> (1. faktör)</b>	Schiff baz / Zeytinyağ (V/W) oranı (mL / g)	0,5	1	1,5
<b>X<sub>2</sub> (2. faktör)</b>	Karıştırılma süresi (dakika)	15	25	35
<b>X<sub>3</sub> (3. faktör)</b>	Sıcaklık (°C)	20	30	40

Çizelge 2.11 Cu<sup>2+</sup> için faktörler ve belirlenen aralıklar

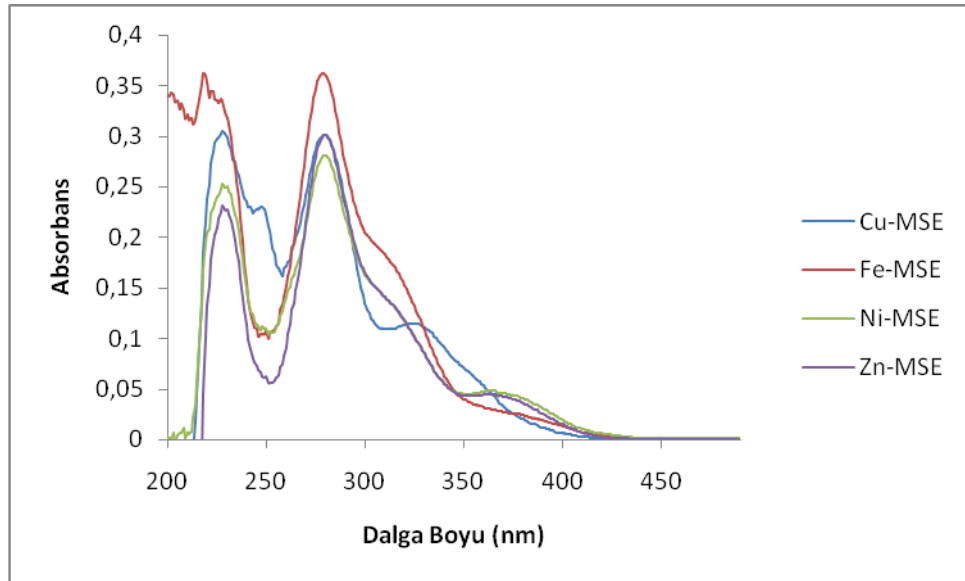
<b>X<sub>1</sub> (1. faktör)</b>	Schiff baz / Zeytinyağ (V/W) oranı (mL / g)	0,5	1	1,5
<b>X<sub>2</sub> (2. faktör)</b>	Karıştırılma süresi (dakika)	20	30	40
<b>X<sub>3</sub> (3. faktör)</b>	Sıcaklık (°C)	20	30	40

Merkezi kompozit dizayn kapsamında 20 deneme yapılmış, her bir deneme için % geri kazanımlar ve yanıt değerleri hesaplanmıştır. Bulunan bu yanıt değerleri kullanarak izelge 3.12 de verilen denklemler elde edilmiştir. Bu denklemler nümerik analizde iterasyon yöntemi kullanılarak çözölmüş ve her bir faktör için optimum değerler hesaplanmıştır.

### 3. BULGULAR

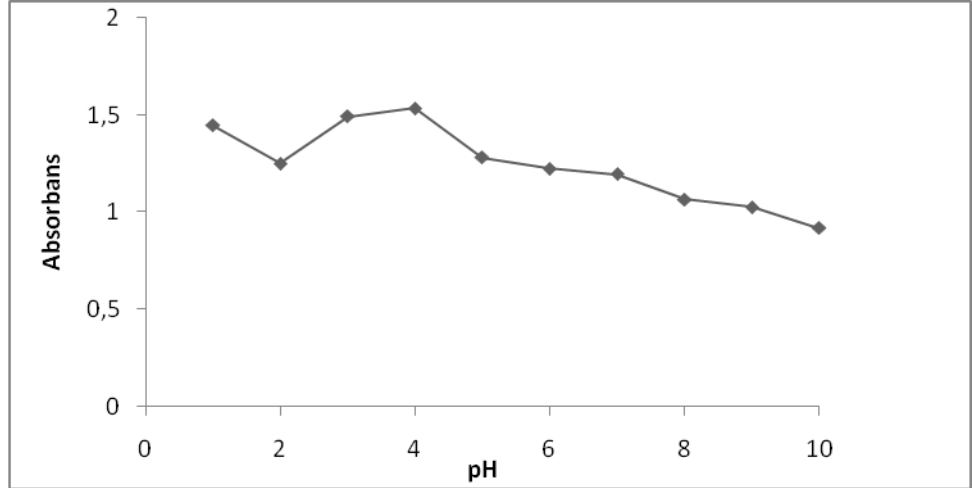
#### 3.1 pH Etkisi

MSE Schiff bazı ile metallerin, kompleksleşme özelliklerinin incelenmesi sırasında ilk adım, UV-visible spektrofotometresi ile alınmış spektrumların incelenerek kompleksleşme ortamı için uygun bir pH değeri ve çalışılacak uygun dalga boylarının belirlenmesidir. Kompleksleşme tepkimesinin en iyi verimle gerçekleşeceği pH'nin belirlenmesi için  $1 \times 10^{-5}$  M metal ve  $5 \times 10^{-5}$  M ligand çözeltilerinin, UV-visible spektrofotometre ile 190-900 nm dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır. Kompleksleşme sırasında pH=3 ve daha asidik çözeltilerde MSE bazının imin bağı parçalandığı için, bu pH değerlerinde çalışılmamıştır. Ayrıca pH= 8 ve daha bazik olan ortamlarda metal katyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi ve zeytinyağının sabunlaşması nedeniyle tercih edilmemiştir.

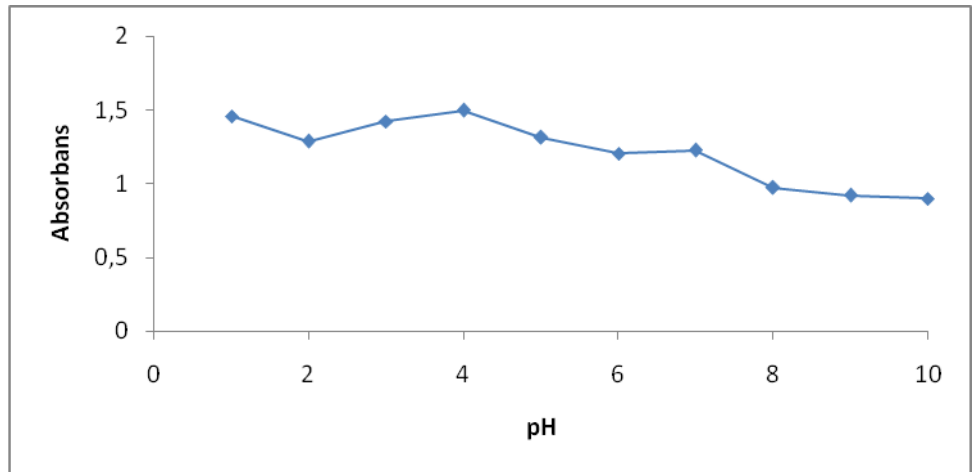


Şekil 3.1 Metal-MSE komplekslerinin absorpsiyon spektrumu

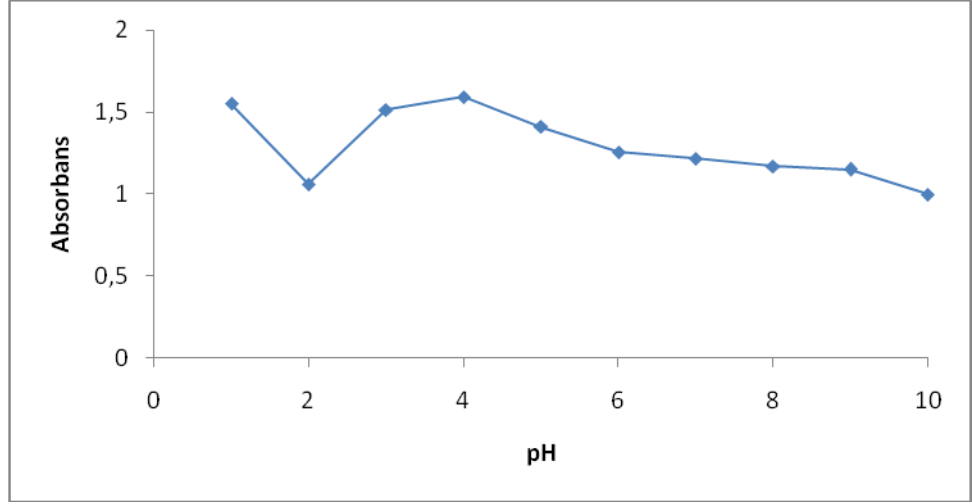
Yukarıda verilen komplekslere ait absorpsiyon spektrumları incelendiğinde 278 nm dalga boyunun çalışmalarımız için spesifik olduğuna karar verildi ve dalga boyunda her bir kompleks üzerine pH etkisi incelendi.



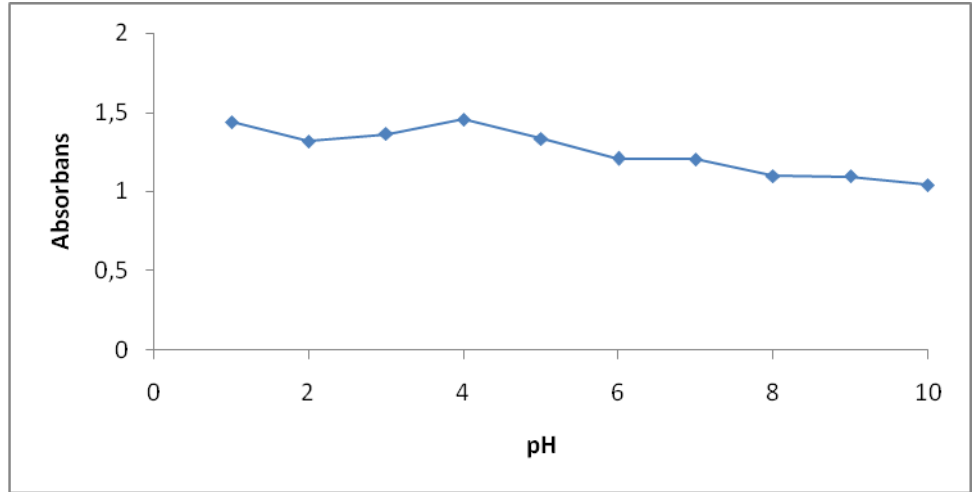
Şekil 3.2 Ni-MSE kompleksinin pH ile absorbans değışimi( $\lambda=278$ )



Şekil 3.3 Zn-MSE kompleksinin pH ile absorbansının değışimi( $\lambda=278$ )



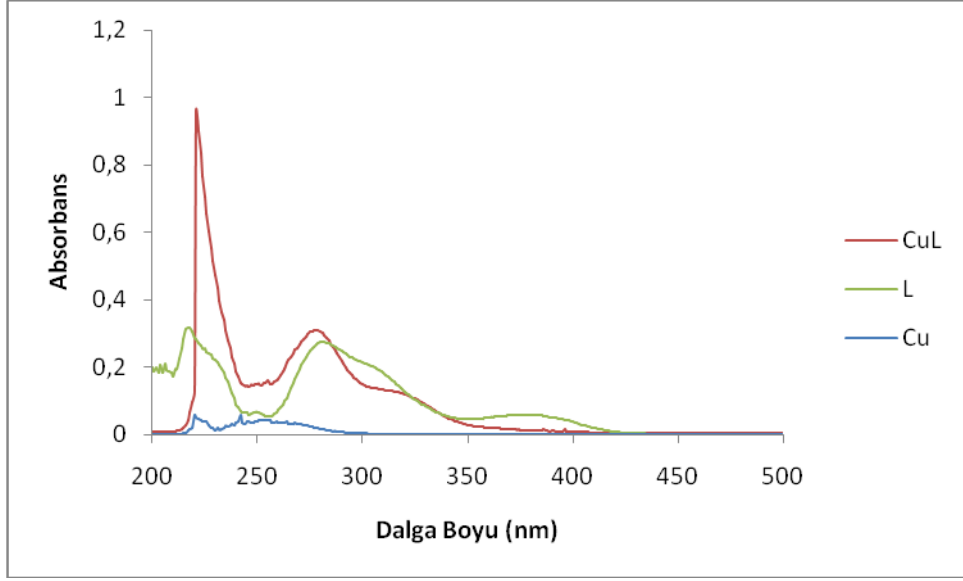
Şekil 3.4 Fe-MSE kompleksinin pH ile absorbansının değişimi( $\lambda=278$ )



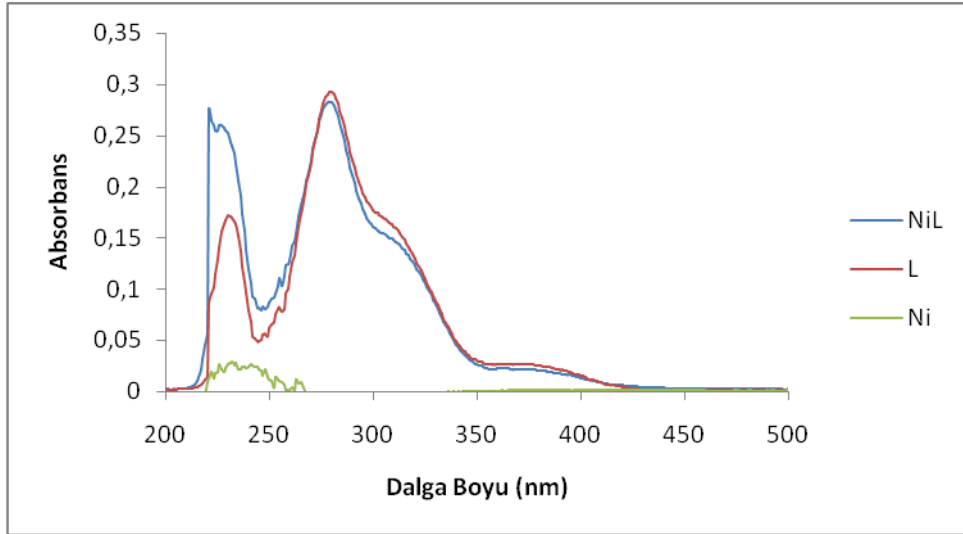
Şekil 3.5 Cu-MSE kompleksinin pH ile absorbansının değişimi( $\lambda=278$ )

pH = 1-10 aralığında, 278 nm'de komplekslerin absorbans değerlerine bakıldığında, kompleksleşme için en uygun pH'nin 4 olduğu görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalar, çözelti ortamı pH=4'e tamponlanarak gerçekleştirilmiştir.

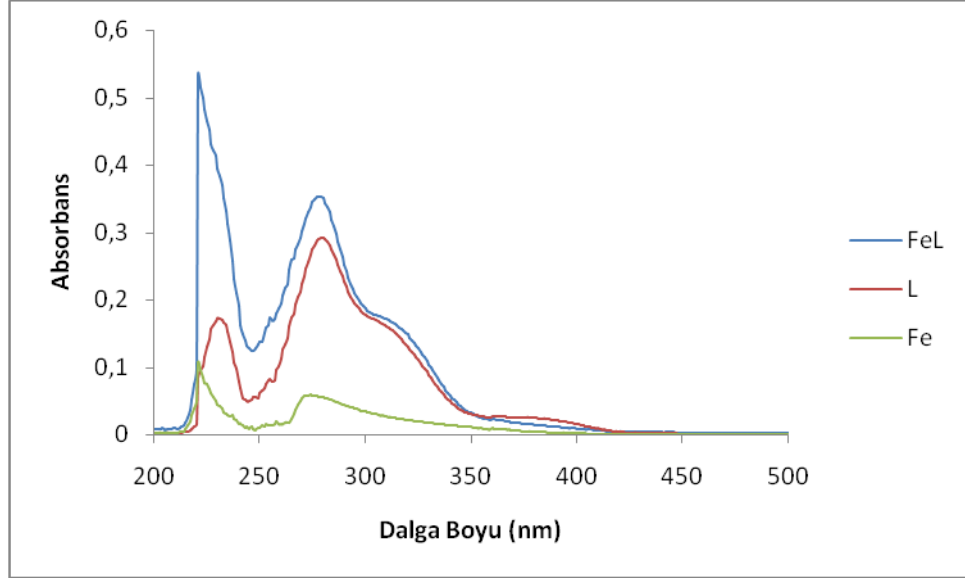
Çalışılmasına karar verilen pH=4 ve 278 nm dalga boyunda metal, ligand ve komplekse ait spektrumlar aşağıda verilmektedir.



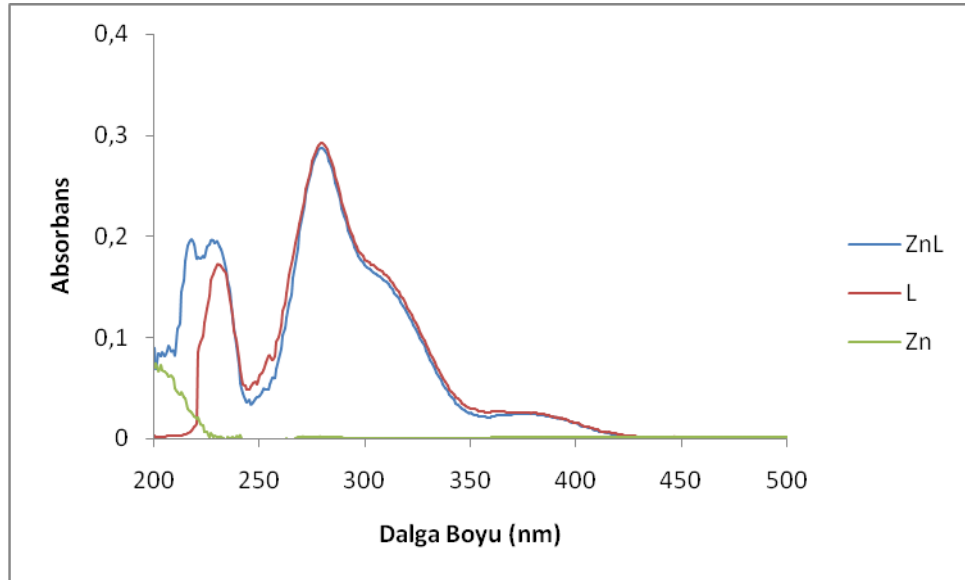
Şekil 3.6 CuL, L ve Cu Spektrumları (pH=4)



Şekil 3.7 NiL, L ve Ni Spektrumları (pH=4)



Şekil 3.8 FeL, L ve Fe Spektrumları (pH=4)

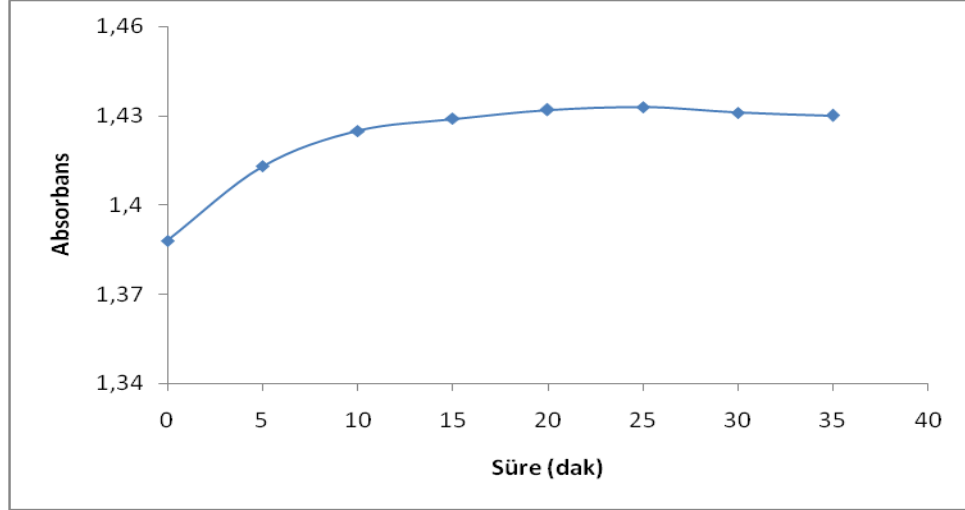


Şekil 3.9 ZnL, L ve Zn Spektrumları (pH=4)

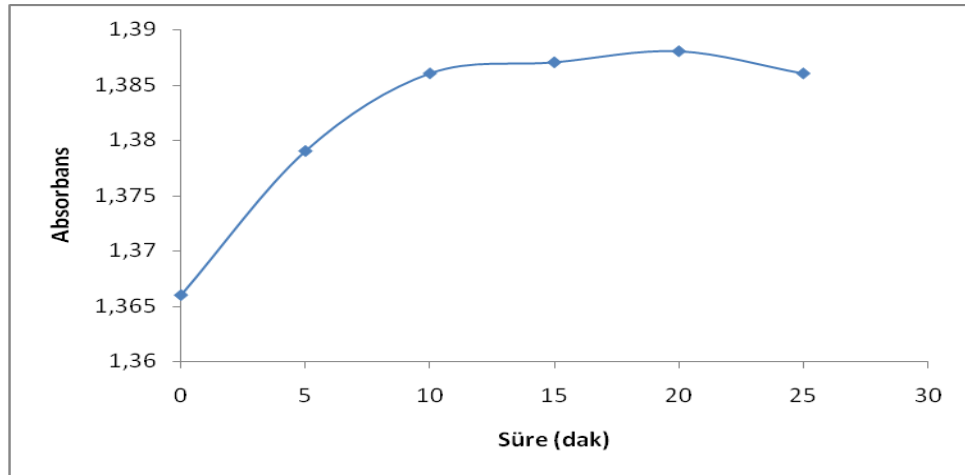
Çalışılan bu pH ve dalga boyunun aynı olması çalışmanın seri olarak ilerlemesini ve kullanılan kimyasal madde açısından tasarruf yapılmasına olanak sağlamıştır.

### 3.2 Kinetik Çalışmalar

Kompleksleşme reaksiyonlarının, dengeye gelmesi ve karalılık sürelerinin belirlenmesi amacıyla tespit edilen uygun pH ve dalga boyunda kinetik çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar aşağıda verilmiştir.

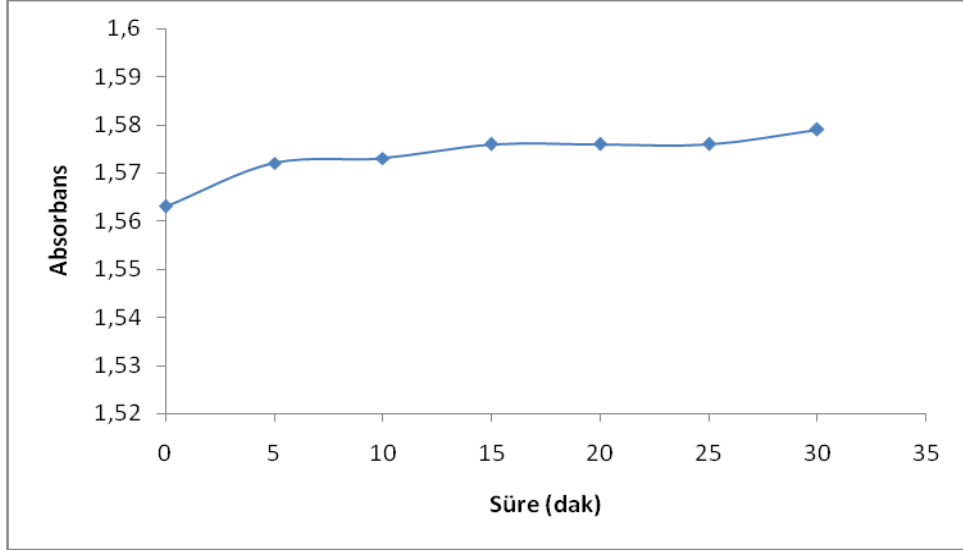


Şekil 3.10 CuL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

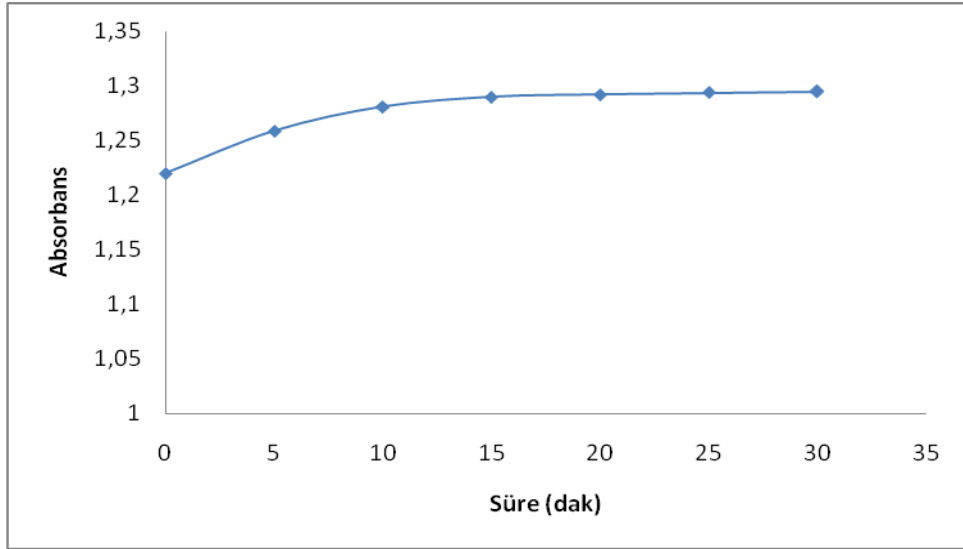


Şekil 3.11 NiL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)





Şekil 3.12 FeL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)



Şekil 3.13 ZnL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

Komplekslerin zamanla değişen absorbands grafikleri incelendiğinde CuL kompleksinin oluşması için yaklaşık 30 dakika, NiL ve ZnL komplekslerinin oluşumu için 20 dakika ve FeL kompleksinin oluşması için yaklaşık 25 dakika süreye ihtiyaç duyulduğu gözlenmiştir. Daha sonra yapılan kompleksleşme çalışmalarında bu süreler göz önüne alınmıştır.

### 3.3 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

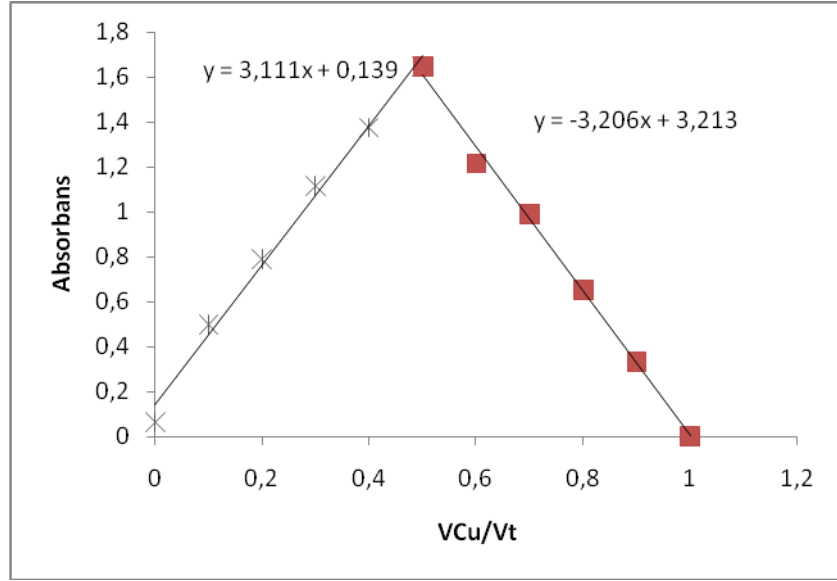
Metal-ligand birleşme oranının belirlenmesi amacıyla Job metodu uygulanmıştır. Bunun için değişik  $V_m/V_T$  oranlarında kompleks çözeltileri hazırlanmış ve absorbandsları ölçölmüştür.

Metal ligand oranının belirlenmesi amacıyla katyonun hacim kesrine karşılık( $V_m/V_t$ ) kompleks absorbands grafiği çizilmiştir. Ancak burada kompleks absorbandsı için düzeltilmiş absorbands değerleri kullanılmıştır. Düzeltilmiş absorbands değerlerinin kullanılmasında metal ve liganda ait kalibrasyon denklemleri kullanılmıştır.

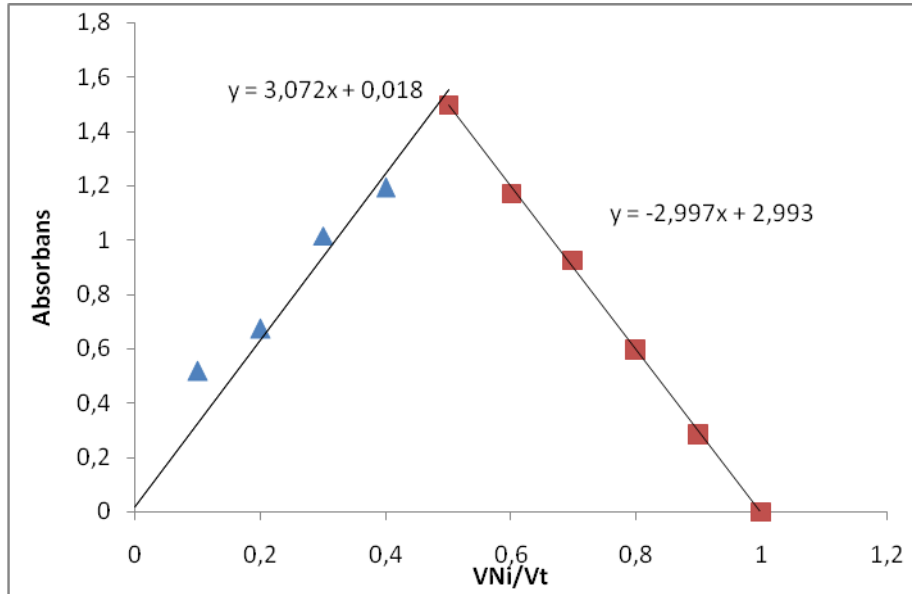
Düzeltilmiş absorbands aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

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

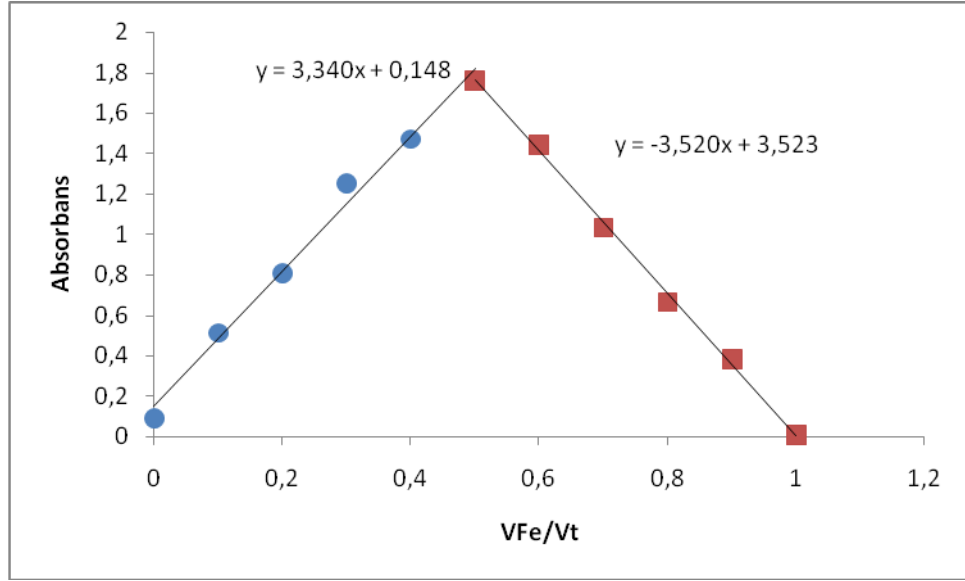
Job metodu ile elde edilmiş grafikler aşağıda verilmiştir.



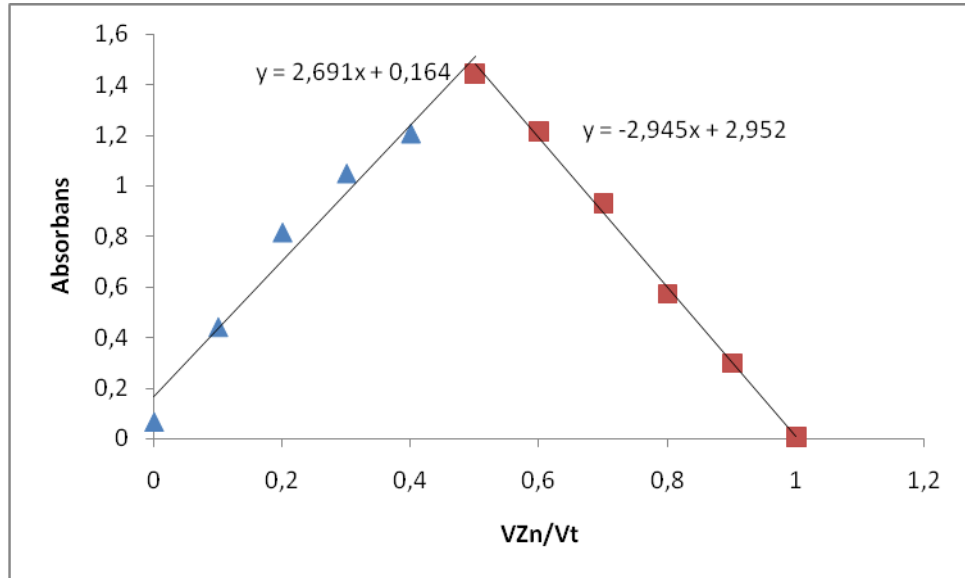
Şekil 3.14 Cu-MSE kompleksinin katyonun hacim kesrine bağı olarak  $A_{\text{düzeltmiş}}$  değerlerin değişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)



Şekil 3.15 Ni-MSE kompleksinin katyonun hacim kesrine bağı olarak  $A_{\text{düzeltmiş}}$  değerlerin değişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)



Şekil 3.16 Fe-MSE kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak  $A_{\text{düzeltilmiş}}$  değerlerin değişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)



Şekil 3.17 Zn-MSE kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak  $A_{\text{düzeltilmiş}}$  değerlerin değişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

Hacim kesirlerine karşılık çizilen absorbans grafiklerinin doğruları keşitirilerek metal:ligand oranı belirlendiğinde; Cu:MSE kompleksi için bu oran 1.03, Ni:MSE kompleksi için 0.96, Fe:MSE kompleksi için 1.05 ve Zn:MSE kompleksi için 0.99 olarak hesaplanmıştır.

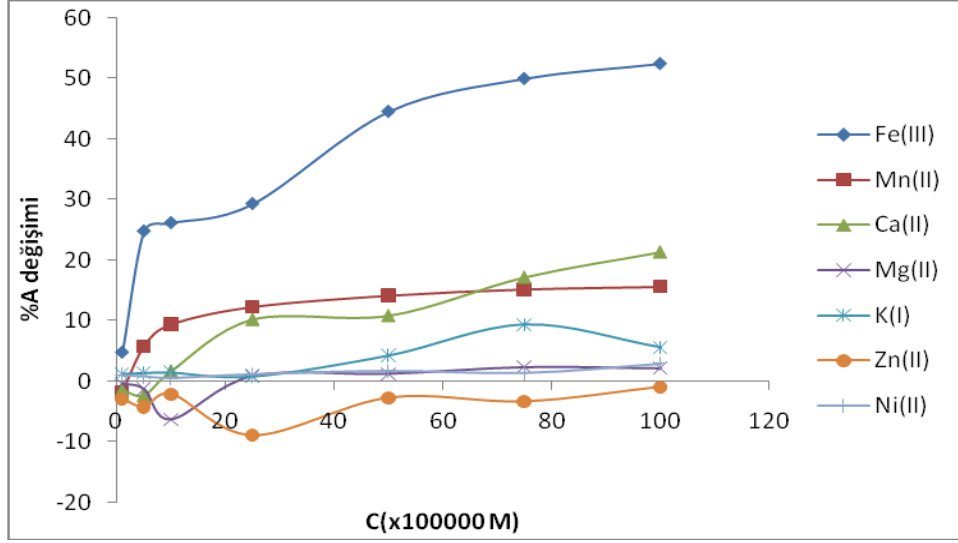
### 3.4 Kompleks Oluşumuna Girişim Etkileri

Kompleks oluşumunda ortamda bulunan farklı metallerin girişim etkilerinin anlaşılması için yapılan çalışmada UV-visible spektrofotometre ile absorbans değişimleri incelenmiştir. Her bir kompleks üzerine potasyum, mangan, magnezyum, çinko, demir, bakır ve nikel katyonlarının girişim etkileri  $1 \times 10^{-5}$  M ile  $1 \times 10^{-3}$  M (analit derişiminin 1 ile 100 katı) arasında değişen derişimlerde incelenmiştir. Daha sonra %A değişim hesaplanarak derişime karşılık grafiği çizilmiştir.

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

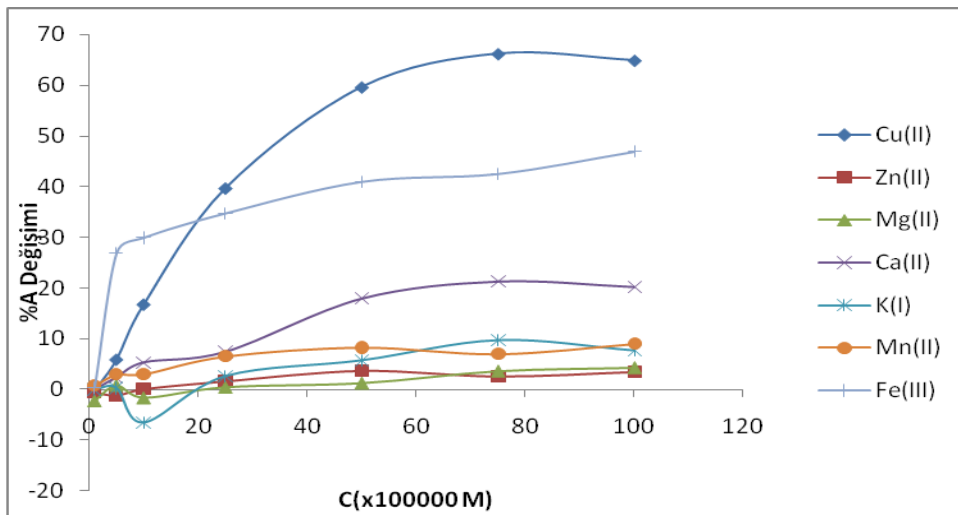
$A_{\text{kompleks}}$  :  $1 \times 10^{-5}$  M metal kompleksinin A sinyali

$A_i$  : ( $1 \times 10^{-5}$  M metal kompleksi + girişim yapıcı ) çözeltilinin A sinyali



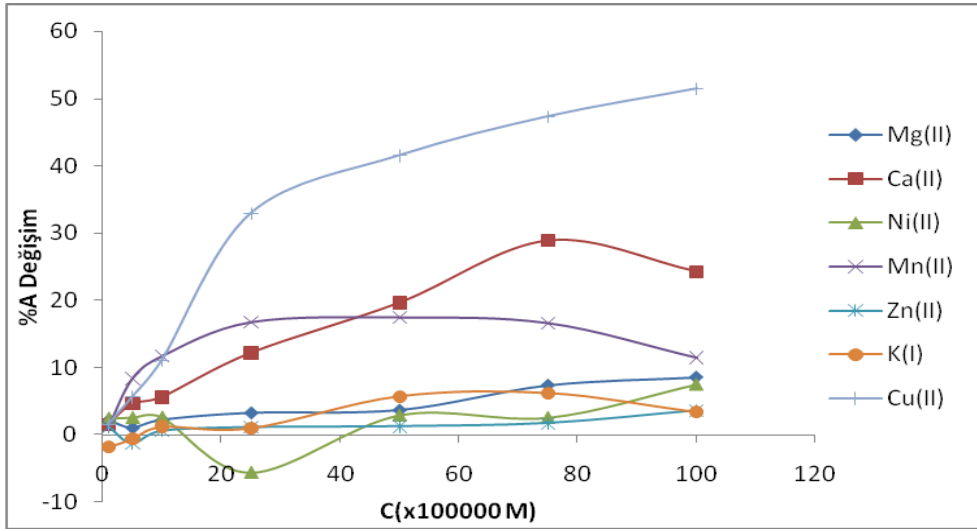
Şekil 3.18 CuL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

CuL kompleksine ait girişim etkileri incelendiğinde Fe(III) kationunun önemli derecede girişim etkisi yaptığı gözlenmiştir. Zn(II), kompleks üzerine negatif girişim etkisi verdiği görülürken, Mg(II), ilk önce negatif etki, derişimi 25 kat ve üzerine çıktığında pozitif etki göstermiştir. Bunun yanında Ni(II), K(I),Ca(II) ve Mn(II) derişimleri arttıkça pozitif girişim etkisinde bulunmuşlardır.



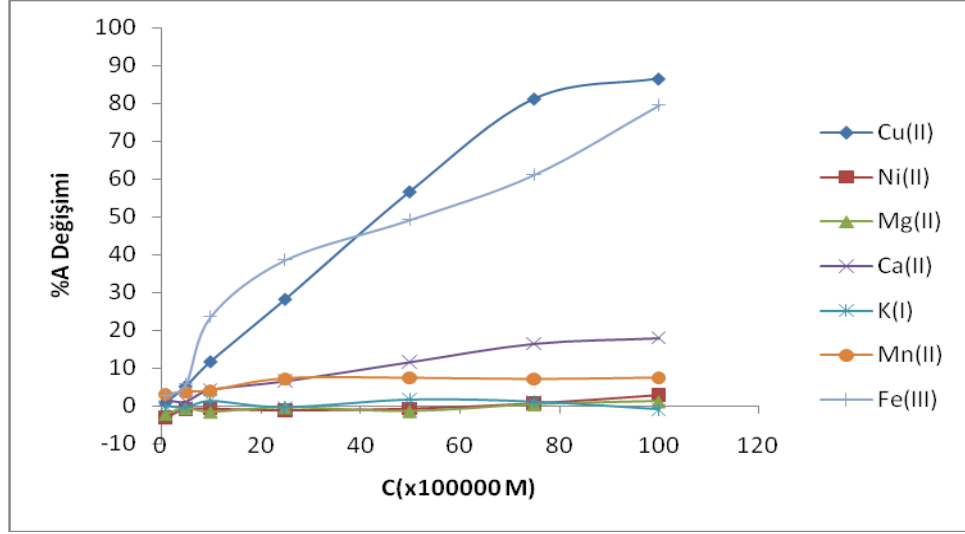
Şekil 3.19 NiL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

NiL kompleksine ait girişimcilerin etkileri göz önüne alındığında Fe(III) ve Cu(II) kationlarının büyük oranda pozitif girişim yaptığı görülmektedir. K(I) kasyonu 5 kat derişime kadar negatif etki yaptığı görülürken, derişimi arttıkça pozitif yönde girişim yaptığı görülmüştür. Ca(II), Zn(II), Mn(II) ve Mg(II) tüm derişimlerinde pozitif girişim yaptığı belirlenmiştir.



Şekil 3.20 FeL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

Elde edilen FeL kompleksine Cu(II) kationunun önemli ölçüde pozitif etki yaptığı görülmektedir. Ca(II) 75 kat derişime kadar pozitif etki yaparken bundan daha büyük derişimlerde pozitif etki azalma göstermektedir. Mn(II), 25 kat derişime kadar artan yöne pozitif girişim etkisi gösterirken, artan gösterdiği bu pozitif girişim etkisi azalmaktadır. K(I), Zn(II) ve Mg(II) kompleks üzerine pozitif girişim yapmaktadır.



Şekil 3.21 ZnL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

Cu(II) ve Fe(III) katyonlarının derişimleri arttıkça, ZnL kompleksi üzerine çok büyük oranlarda girişim yaptığı görülmüştür. Ni(II), Mg(II), K(I), Ca(II) ve Mn(II) katyonlarının daha küçük oranlarda da olsa pozitif girişim yaptığı görülmektedir.

### 3.5 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Elde edilen metal:MSE kompleks bileşiği %50 alkol-su karışımında çözülerek  $1 \times 10^{-3}$  M çözeltisi hazırlanmıştır. Aynı zamanda metal ve liganda ait  $1 \times 10^{-3}$  M'lık çözeltiler hazırlanmış ve 3 farklı dalga boyunda absorpsiyon ölçümleri alınarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerin eğiminden kompleks, metal ve ligand için molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiştir.



Çizelge 3.1 Fe-MSE, Fe<sup>3+</sup> ve MSE için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri  
(pH=4)

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{MSE}}$	$R^2_{\text{MSE}}$	$\epsilon_{\text{Fe-MSE}}$	$R^2_{\text{Fe-MSE}}$	$\epsilon_{\text{Fe}}$	$R^2_{\text{Fe}}$
<b>221</b>	13,333	0,98	271,94	0,99	2,5382	0,99
<b>220</b>	8,00	0,99	278,46	0,99	2,981	0,97
<b>230</b>	18,667	0,99	283,92	0,98	3,9143	0,97

Çizelge 3.2 Cu-MSE, Cu ve MSE için Hesaplanan Molar Absorbtivite Değerleri  
(pH=4)

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{MSE}}$	$R^2_{\text{MSE}}$	$\epsilon_{\text{Cu-MSE}}$	$R^2_{\text{Cu-MSE}}$	$\epsilon_{\text{Cu}}$	$R^2_{\text{Cu}}$
<b>221</b>	2169,17	0,99	92900,0	0,99	2162,86	0,99
<b>220</b>	1757,5	0,98	92150,0	0,99	1880,00	0,99
<b>230</b>	2111,67	0,99	85800,0	0,98	1691,43	0,99

Çizelge 3.3 Ni-MSE, Ni ve MSE için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri  
(pH=4)

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{MSE}}$	$R^2_{\text{MSE}}$	$\epsilon_{\text{Ni-MSE}}$	$R^2_{\text{Ni-MSE}}$	$\epsilon_{\text{Ni}}$	$R^2_{\text{Ni}}$
<b>221</b>	2062,5	0,98	2384,29	0,99	133,8	0,99
<b>230</b>	2020,83	0,99	2480,0	0,99	94,0	0,97
<b>233</b>	1792,5	0,99	2344,29	0,98	84,57	0,99

Çizelge 3.4 Zn-MSE, Zn ve MSE için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri  
(pH=4)

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{MSE}}$	$R^2_{\text{MSE}}$	$\epsilon_{\text{Zn-MSE}}$	$R^2_{\text{Zn-MSE}}$	$\epsilon_{\text{Zn}}$	$R^2_{\text{Zn}}$
<b>202</b>	1577,5	0,98	19190,00	0,99	84,57	0,99
<b>217</b>	1553,33	0,99	20040,00	0,99	133,8	0,97
<b>230</b>	1621,67	0,99	19560,00	0,98	94,00	0,97

Elde edilen molar absortivite değerlerinden yararlanılarak çoklu bileşen analiz yöntemiyle çözeltideki ortamında bulunan kompleks, metal ve ligand derişimleri hesaplanmıştır. Bu değerlerden yararlanılarak elde edilen kompleks oluşum sabitleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.5 Komplekslerin Oluşum Sabitleri

<b>Kompleks</b>	<b>K<sub>ol</sub></b>	<b>S</b>
<b>Cu-L</b>	5,2x10 <sup>5</sup>	8,05x10 <sup>4</sup>
<b>Fe-L</b>	1,8x10 <sup>5</sup>	4,5x10 <sup>4</sup>
<b>Ni-L</b>	2,7x10 <sup>4</sup>	3,6x10 <sup>3</sup>
<b>Zn-L</b>	1,4x10 <sup>4</sup>	1,7x10 <sup>3</sup>

### 3.6 Metallerin Ekstraksiyonu

Schiff bazı kullanılarak ekstrakte edilen eser metallerin tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Her bir element analizi için aşağıdaki tablodan yararlanılarak lamba akımı, alev yüksekliği, dalga boyu ve yakıt akış hızı ayarlanarak uygun çalışma koşulları hazırlanmıştır.

Çizelge 3.6 FAAS Çalışma Şartları

	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>Dalga boyu (nm)</b>	324,8	213,9	248,3	232,0
<b>Bant genişliği (nm)</b>	0,5	0,5	0,2	0,2
<b>Lamba akımı (mA)</b>	4	5	5	4
<b>Yakıt akış hızı(L/dak)</b>	0,70	0,58	0,70	0,70
<b>Alev yüksekliği (mm)</b>	14	16	14	16

Ekstraksiyon denemeleri ile temsili yağ örneklerinden ayrılan komplekslerdeki metal miktarının belirlenmesinde FAAS ile ölçüm yapılmadan önce

kompleksler uygun inorganik asitler kullanılarak parçalanmıştır. Bozundurma işlemi için uygun asitlerin belirlenmesi amacıyla değişik inorganik asitlerle denemeler yapılmış ve son olarak çizelge 3.7'de verilen asitler yaş yakma işleminde kullanılmıştır. Bu sayede organik ligandın matriks etkisi giderilmiş ve lineer kalibrasyon kullanılarak sonuçlar alınmıştır.

Çizelge 3.7 Komplekslerin Bozundurulması için Kullanılan İnorganik Asitler

<b>Kompleks</b>	<b>İnorganik Asit</b>	<b>Miktar</b>	<b>Bekleme Süresi</b>
<b>Ni-MSE</b>	HNO <sub>3</sub>	1:5	24 saat
<b>Fe-MSE</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:5	24 saat
<b>Cu-MSE</b>	HCl	1:5	24 saat
<b>Zn-MSE</b>	HCl	1:5	24 saat

FAAS ile metal miktarlarının belirlenmesinin ardından yanıt değerleri bulunmuş ve paket program kullanılarak, zeytinyağında optimum ekstraksiyonun yapılacağı X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> ve X<sub>3</sub> değerleri bulunmuştur.

### 3.7 Geri Kazanım Testleri

% geri kazanım testleri(recovery), teorik değeri bilinen bir standart için deneysel olarak bulunan değer doğruluğunun bir ifadesidir ve şu eşitlikle bulunur;

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{Deneysel Değer}}{\text{Teorik Değer}} \times 100 \quad (3.3)$$

Geri kazanım test sonuçlarının kullanıldığı yanıt değerlerinin bulunmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır.

$$\text{Yanıt}(y) = \frac{1}{100 - \% \text{ Geri Kazanım}} \quad (3.4)$$

Çizelge 3.8 Fe ve Cu için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deney	Fe			Cu		
	Eklenen Fe (mg/ kg)	Bulunan Fe (mg/kg)	% geri kazanım	Eklenen Cu (mg/ kg)	Bulunan Cu (mg/kg)	% geri kazanım
1	20	20,34	96,41	20	22,61	94,92
2	20	21,96	91,62	20	20,30	95,35
3	20	19,26	106,02	20	20,69	95,37
4	20	18,22	90,05	20	19,73	97,37
5	20	19,78	88,01	20	22,27	89,30
6	20	20,88	97,51	20	20,74	91,19
7	20	21,42	95,33	20	20,98	96,35
8	20	21,06	95,77	20	20,74	93,85
9	20	18,36	111,27	20	21,70	90,02
10	20	21,18	92,37	20	18,62	102,58
11	20	19,89	99,80	20	21,57	93,37
12	20	19,92	101,86	20	21,79	89,44
13	20	20,64	97,43	20	21,60	93,80
14	20	19,44	101,08	20	22,03	86,06
15	20	20,68	104,78	20	19,82	97,91
16	20	20,28	95,96	20	22,13	91,60
17	20	18,96	106,12	20	21,94	88,17
18	20	19,68	103,25	20	22,66	86,33
19	20	18,72	105,56	20	19,25	97,57
20	20	18,24	108,94	20	19,63	99,43

Çizelge 3.9 Ni ve Zn için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deney	Ni			Zn		
	Eklenen Ni (mg/ kg)	Bulunan Ni (mg/kg)	% geri kazanım	Eklenen Zn (mg/ kg)	Bulunan Zn (mg/kg)	% geri kazanım
1	20	21,47	94,29	20	19,62	102,54
2	20	18,80	103,35	20	19,99	97,28
3	20	20,67	97,31	20	19,82	98,71
4	20	18,20	109,78	20	20,29	99,62
5	20	20,93	89,76	20	21,47	94,64
6	20	21,40	96,50	20	19,75	102,58
7	20	20,93	92,96	20	21,37	92,97
8	20	18,40	105,82	20	19,51	99,55
9	20	21,87	91,97	20	22,41	96,34
10	20	21,83	94,17	20	17,84	103,25
11	20	22,84	88,28	20	18,53	105,91
12	20	22,53	85,52	20	21,57	92,54
13	20	19,47	99,81	20	18,46	104,85
14	20	21,87	92,61	20	21,79	94,62
15	20	18,53	105,54	20	21,47	93,80
16	20	21,07	95,70	20	18,72	105,40
17	20	21,47	90,00	20	18,98	101,23
18	20	19,60	102,70	20	21,54	93,98
19	20	20,13	93,92	20	19,20	101,15
20	20	22,40	96,47	20	22,21	90,91

Çizelge 3.10 Denemeler Sonunda Bulunan Yanıt Değerleri

Deney	Fe	Cu	Zn	Ni
1	0,278630	0,196934	-0,393709	0,175000
2	0,119348	0,215085	0,367146	-0,298413
3	-0,166034	0,215950	0,773418	0,371257
4	0,100519	0,380849	2,652297	-0,102247
5	0,083448	0,093501	0,186654	0,097667
6	0,401538	0,113560	-0,388310	0,285333
7	0,214200	0,273838	0,142205	0,142081
8	0,236629	0,162508	2,214110	-0,171963
9	-0,088696	0,100166	0,273033	0,124478
10	0,131004	-0,387943	-0,307814	0,171432
11	5,034965	0,150932	-0,169117	0,085334
12	-0,538378	0,094666	0,134129	0,069050
13	0,389434	0,161194	-0,206071	5,309091
14	-0,925714	0,071719	0,185939	0,135258
15	-0,209362	0,478841	0,161201	-0,180519
16	0,247317	0,119096	-0,185347	0,232353
17	-0,163448	0,084499	-0,810940	0,100000
18	-0,307500	0,073178	0,166173	-0,369811
19	-0,180000	0,411282	-0,872727	0,164578
20	-0,111902	1,752857	0,110050	0,283544

Çizelge 3.11 Hesaplamalar sonucu bulunan b değerleri

	Fe	Cu	Zn	Ni
<b>b1</b>	0,174460	-0,021871	0,160859	0,606324
<b>b2</b>	0,098678	-0,030606	-0,439806	-0,007042
<b>b3</b>	-0,045329	-0,051822	-0,142673	-0,044338
<b>b11</b>	0,037230	0,033318	0,147817	0,758327
<b>b22</b>	-0,132793	0,084128	0,220072	-0,176742
<b>b33</b>	0,077370	0,024307	-0,011553	-0,111636
<b>b12</b>	0,031101	-0,065203	-0,638325	0,127771
<b>b13</b>	-0,042814	-0,098050	0,023393	0,002344
<b>b23</b>	-0,119878	-0,041798	0,154534	0,026475
<b>b123</b>	0,018217	-0,028992	-0,024864	-0,037522

Çizelge 3.12 Elde edilen b değerleri ile oluşturulan y denklemleri ve türevleri

<b>Cu</b>	$y = -0,02187 X_1 - 0,03061 X_2 - 0,05182 X_3 + 0,033318 X_1^2 + 0,084128 X_2^2 + 0,024307 X_3^2 - 0,0652 X_1 X_2 - 0,09805 X_1 X_3 - 0,0418 X_2 X_3 - 0,02899 X_1 X_2 X_3$
	$\begin{aligned} dy / dX_1 &= - 0,02187 + 0,066636 X_1 - 0,0652 X_2 - 0,09805 X_3 - 0,02899 X_2 X_3 = 0 \\ dy / dX_2 &= - 0,0306 + 0,168256 X_2 - 0,0652 X_1 - 0,0418 X_3 - 0,02899 X_1 X_3 = 0 \\ dy / dX_3 &= - 0,05182 + 0,048614 X_3 - 0,09805 X_1 - 0,0418 X_2 - 0,02899 X_1 X_2 = 0 \end{aligned}$
<b>Zn</b>	$y = 0,160859 X_1 - 0,4398 X_2 - 0,14267 X_3 + 0,147817 X_1^2 + 0,220072 X_2^2 - 0,01155 X_3^2 - 0,63832 X_1 X_2 + 0,023393 X_1 X_3 + 0,154534 X_2 X_3 - 0,02486 X_1 X_2 X_3$
	$\begin{aligned} dy / dX_1 &= 0,160859 + 0,295634 X_1 - 0,63832 X_2 + 0,023393 X_3 - 0,02486 X_2 X_3 = 0 \\ dy / dX_2 &= - 0,4398 + 0,440144 X_2 - 0,63832 X_1 + 0,154534 X_3 - 0,02486 X_1 X_3 = 0 \\ dy / dX_3 &= - 0,14267 - 0,0231 X_3 + 0,023393 X_1 + 0,154534 X_2 - 0,02486 X_1 X_2 = 0 \end{aligned}$
<b>Fe</b>	$y = 0,17446 X_1 + 0,098678 X_2 - 0,04533 X_3 + 0,03723 X_1^2 - 0,13279 X_2^2 + 0,07737 X_3^2 + 0,031101 X_1 X_2 - 0,04281 X_1 X_3 - 0,11988 X_2 X_3 + 0,018217 X_1 X_2 X_3$
	$\begin{aligned} dy / dX_1 &= 0,17446 + 0,07446 X_1 + 0,031101 X_2 - 0,04281 X_3 + 0,018217 X_2 X_3 = 0 \\ dy / dX_2 &= 0,098678 - 0,26558 X_2 + 0,031101 X_1 - 0,11988 X_3 + 0,018217 X_1 X_3 = 0 \\ dy / dX_3 &= - 0,04533 + 0,15474 X_3 - 0,04281 X_1 - 0,011988 X_2 + 0,018217 X_1 X_2 = 0 \end{aligned}$
<b>Ni</b>	$y = 0,606324 X_1 - 0,00704 X_2 - 0,04434 X_3 + 0,758327 X_1^2 - 0,17674 X_2^2 - 0,11164 X_3^2 + 0,127771 X_1 X_2 + 0,002344 X_1 X_3 + 0,026475 X_2 X_3 - 0,03752 X_1 X_2 X_3$
	$\begin{aligned} dy / dX_1 &= 0,606324 + 1,516654 X_1 + 0,127771 X_2 + 0,002344 X_3 - 0,03752 X_2 X_3 = 0 \\ dy / dX_2 &= - 0,098678 - 0,35348 X_2 + 0,127771 X_1 + 0,026475 X_3 - 0,03752 X_2 X_3 = 0 \\ dy / dX_3 &= - 0,04434 - 0,22327 X_3 + 0,002344 X_1 + 0,026475 X_2 - 0,03752 X_1 X_2 = 0 \end{aligned}$

Çizelge 3.13 Nümerik Analizde İterasyon Yöntemi ile Bulunan X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> ve X<sub>3</sub> Kod Değerleri

	<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>
<b>Cu</b>	-0.8325	-0.2132	-0.6906
<b>Ni</b>	-0.3827	-0.1856	-0.2365
<b>Fe</b>	-0.2528	0.197	-0.1949
<b>Zn</b>	0.2101	0.3112	-0.3889

DeneySEL veriler kullanılarak oluşturulan çizelge 3.12 deki denklemlerin çözümü ile çizelge 3.13 de verilen X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> ve X<sub>3</sub> kod değerleri bulunmuştur. Optimum değerlerin elde edilebilmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$X (\text{kod}) = \frac{[X_{\text{gerçek}} - \text{orta değer}]}{\text{orta değer ile en yakın değer arasındaki fark}}$$

Çizelge 3.14 Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler

	<b>Schiff Baz/Zeytin yağ (h/a)</b>	<b>Süre (dakika)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>
<b>Cu</b>	0.96	28	23
<b>Ni</b>	0.81	18	28
<b>Fe</b>	0.87	27	28
<b>Zn</b>	1.1	23	26

Optimum değerler kullanılarak standart referans maddeler ile hazırlanmış temsili yağ örneklerinden, ekstraksiyonlar yapılmış ve ekstraktlardaki metal miktarları uygun koşullarda FAAS ile tayin edilerek LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir.



Çizelge 3.15 Optimum Koşullarda Yapılan Geri Kazanım Denemeleri

	SRM(mg/kg)	Deneysel Cu(mg/kg)	Deneysel Fe(mg/kg)	Deneysel Ni(mg/kg)	Deneysel Zn(mg/kg)
1	20	19,74	19,04	18,26	18,42
2	20	20,46	-	19,21	18,53
3	20	18,31	19,09	18,56	17,63
4	20	20,32	18,90	19,21	19,47
5	20	19,46	19,86	17,46	19,51
6	20	19,62	20,80	19,32	19,03
7	20	19,67	20,65	19,92	17,14
8	20	20,63	19,96	17,44	19,21
9	20	19,22	18,96	19,54	18,48
10	20	19,76	19,47	18,70	19,18
<b>Ortalama</b>		19,72	19,71	18,762	18,66
<b>% Geri Kazanım</b>		98,59	98,55	93,81	93,30
<b>Standart Sapma</b>		3,35	3,69	4,26	3,93

Gerçek derişimler ile ölçülen derişimlerin sonuçlarını karşılaştırmak için t-testi uygulanmıştır.

$$\mu - x = \pm \frac{t s}{\sqrt{N}}$$

$\mu$ = SRM'nin gerçek derişimi

$x$ = SRM'nin deneysel derişimi

$s$ = deneylerin standart sapması

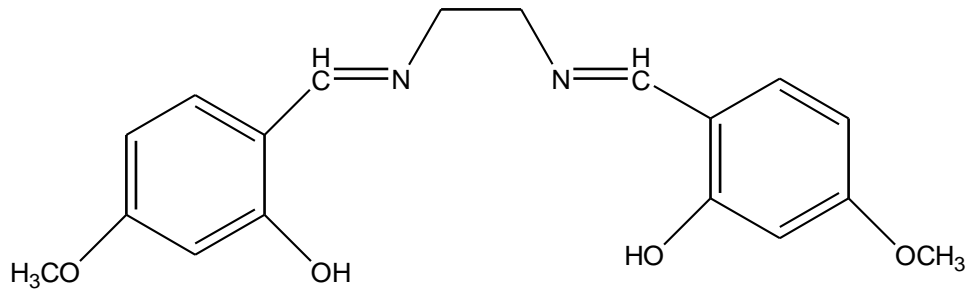
$N$ = serbestlik derecesi

Çizelge 3.16 Deneysel t değerleri

	Cu	Fe	Ni	Zn
<b>t<sub>deneysel</sub></b>	0,27	0,40	0,75	0,87

#### 4. SONUÇ ve TARTIŞMA

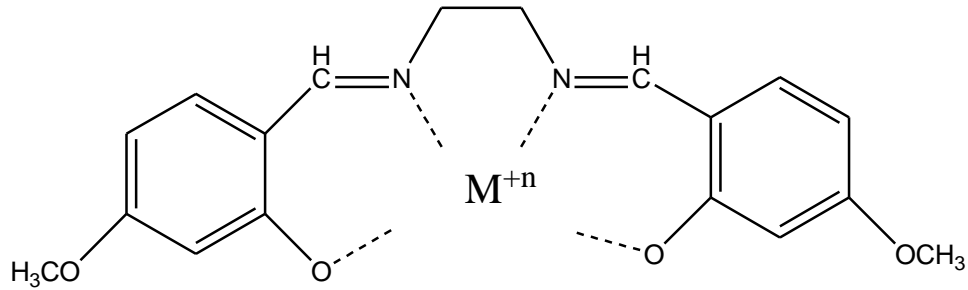
N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,2-diaminoetan (MSE) Schiff bazının moleküler yapısı ve literatürdeki benzer çalışmalar dikkate alındığında, metal kationlarına azot ve oksijenler üzerinden bağlanarak kompleks oluşturduğu tahmin edilmektedir. Kompleksleşme verimi üzerine pH'nın etkisinin oldukça yüksek olduğu tahmin edilmektedir. Kompleksleşme reaksiyonunda metal atomuna ligand molekülündeki azot atomları ve hidroksil gruplarındaki oksijenler üzerinden bağlanıldığından, benzen halkası üzerindeki hidroksil gruplarından hidronyum iyonunun ayrışması kompleksleşme verimini önemli ölçüde etkiler. Eğer ortam pH si düşük olursa denge iyonlaşmama yönünde olacağından kompleksleşme veriminin de düşük olması beklenmektedir. Ayrıca ligand üzerinde bulunan imin bağlarının asidik ortamda parçalandığı bilinmektedir. Yüksek pH değerlerinde metal iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesi ve zeytinyağının sabunlaşmaya başlaması da ortam pH sinin önemli olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle pH 4-7 aralığında denemeler yapılmış ve Şekil 3.2; Şekil 3.3; Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 de verilen grafiklerden yararlanılarak pH=4'ün uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1 N,N'-bis(4 metoksisalisiliden)-1,2-diaminoetan (MSE) Schiff Bazı Yapı Formülü

Uygun pH belirlendikten sonra, komplekslerin oluşumunun tamamlanma ve kararlı kalma sürelerinin belirlenebilmesi amacıyla kinetik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda Fe-MSE kompleksinin oluşum süresi 25 dakika, Cu-MSE kompleksinin oluşum süresi 30 dakika ve Ni-MSE ve Zn-MSE komplekslerinin oluşum süreleri 20 dakika olarak belirlenmiştir.

Komplekslerde metal:ligand (M:L) birleşme oranları Job metodu kullanılarak belirlenmiş ve M:L oranları Fe-MSE kompleksi için 1,05 ; Zn-MSE kompleksi için 0,99 ; Cu-MSE kompleksi için 1,03 ve Ni-MSE kompleksi için ise 0,96 olarak bulunmuştur. Yapılması muhtemel olan rastgele hatalar düşünüldüğünde, tespit edilen bu deneysel değerlerin M:L oranı olarak 1:1 olduğunu söylemek mümkündür. Ligandın yapısı ve olası görülen kompleks yapısı da düşünüldüğünde M:L = 1:1 olması makul görünmektedir. Ligand 4 noktadan metale bağlandığından ikinci bir ligandın sterik etkiler nedeniyle yapıya girme ihtimali de zaten çok düşüktür. Ancak aşırı metal varlığında çift çekirdekli kompleks oluşumu ihtimali olmakla birlikte, bu koşullarda inceleme yapılmamıştır.



Şekil 4.2 Metal-MSE Kompleksinin Muhtemel Yapısı

Metal tayini sırasında ortamda bulunması muhtemel olan diğer katyonların girişim etkileri incelendiğinde elde edilen sonuçların hesaplanan oluşum sabitleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Çalışılan girişimci katyonlar arasında en yüksek etkiyi  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Ca^{2+}$  katyonlarının gösterdiği belirlenmiştir.

Cu-MSE ve Fe-MSE komplekslerine ait oluşum sabitleri ( $5,2(\pm 0,8) \times 10^5$  ve  $1,8(\pm 0,4) \times 10^5$ ) göz önüne alındığında, söz konusu metallere ilişkin kompleks oluşum sabitleri daha büyük olduğundan ligandın bu metallerle kompleksleştiği düşünülmektedir.

Komplekslere ait absorptans değişimleri incelendiğinde  $Ca^{2+}$  iyonunun da  $Cu^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  gibi girişim etkisinde bulunduğu ve ligand ile kompleks oluşturduğu düşünülmektedir.

Cu-MSE kompleksinin oluşum sabiti, Fe kompleksi ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Ancak Fe(III) iyonunun derişimi 25 katı civarında olduğunda Cu-MSE kompleksine ait absorptans %50 yüksek ölçülmektedir. Cu(II) tayininde,  $Mn^{2+}$  ve  $Ca^{2+}$  iyonları da 10 kat derişimden sonra büyük oranda girişime sebep olmaktadır. Bu nedenle  $Cu^{2+}$  tayini sırasında, yüksek derişimde bu girişim yapıcı iyonların bulunması durumunda, yağ numunesinde bulunan  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve  $Ca^{2+}$  iyonlarının uygun bir yöntemle uzaklaştırılması gerekmektedir.

Fe(III) tayini sırasında  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  katyonlarının belirgin girişim etkileri vardır. Fe(III) derişimine göre Cu derişimi 10 kat arttığında Fe-MSE kompleksinin absorptansını %10 değiştirmektedir. Ancak Cu(II) iyonu derişimi 10 kattan daha yüksek derişimlere çıktığında girişim etkisinin büyük bir artış gösterdiği gözlenmektedir. Bu nedenle, bu yöntemle Fe(III) tayini bu girişim yapıcı iyonların yüksek derişimlerde bulunduğu matrislerde yapılacaksa, uygun bir ayırma tekniğinin kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır.

Zn-MSE kompleksinin oluşum sabitinin küçük olması sebebi ile diğer katyonların girişim etkilerinden fazlaca etkilenmektedir. Özellikle Fe(III) ve Cu(II) katyonlarının derişimi tayini yapılacak Zn(II) miktarının 10 katı ve üzerine çıktığında Zn-MSE kompleksine ait absorptansı büyük ölçüde etkilemektedir. Fe(III) ve Cu(II) katyonlarından farklı olarak  $Ca^{2+}$  iyonu 50 kat derişimden sonra etkili olmaktadır. Buna rağmen Zn-MSE kompleksinin absorptansını %20 civarında artırmaktadır. Bu sebeple Zn(II) tayininde geliştirdiğimiz yöntem kullanılacaksa bu katyonlar ortamdaki uygun bir yöntem kullanılarak uzaklaştırılmalıdır.

Ni-MSE oluşum sabiti Zn-MSE kompleksinin oluşum sabitine oranla yüksek olmasına rağmen, Ni<sup>2+</sup> tayininde de Fe<sup>3+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> katyonlarının yüksek girişimde bulunduğu gözlenmiştir. Fe<sup>3+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> katyonlarının derişimleri Ni<sup>2+</sup> derişiminin 10 kat ve üzerine çıktığında absorbans keskin bir artış gözlenmiştir.

Ca<sup>2+</sup> iyonu derişimi, Ni miktarının 25 kat fazlasına kadar çok büyük bir girişimde bulunmamaktadır. Ancak miktar 50 kata çıkarıldığında ani bir artış gözlenmekte ve Ni-MSE kompleksinin absorbansını %20 civarında arttırmaktadır. Söz konusu katyonların girişim etkileri göz önüne alındığında geliştirilen yöntemle Ni<sup>2+</sup> tayininin yapılabilmesi için uygun bir ayırma tekniği kullanılmalıdır.

Zeytin yağından Cu, Ni, Fe ve Zn metallerinin MSE ligandı kullanılarak ekstrakte edilmeleri ve FAAS ile metal tayinlerine yönelik geliştirmeyi hedeflediğimiz yöntem için Merkezi Kompozit Dizayn optimizasyonu kullanılarak optimum deney koşulları belirlenmiştir. Çalışılan tüm metaller için tespit edilen optimum Schiff baz/zeytin yağı oranı, süre ve sıcaklık değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

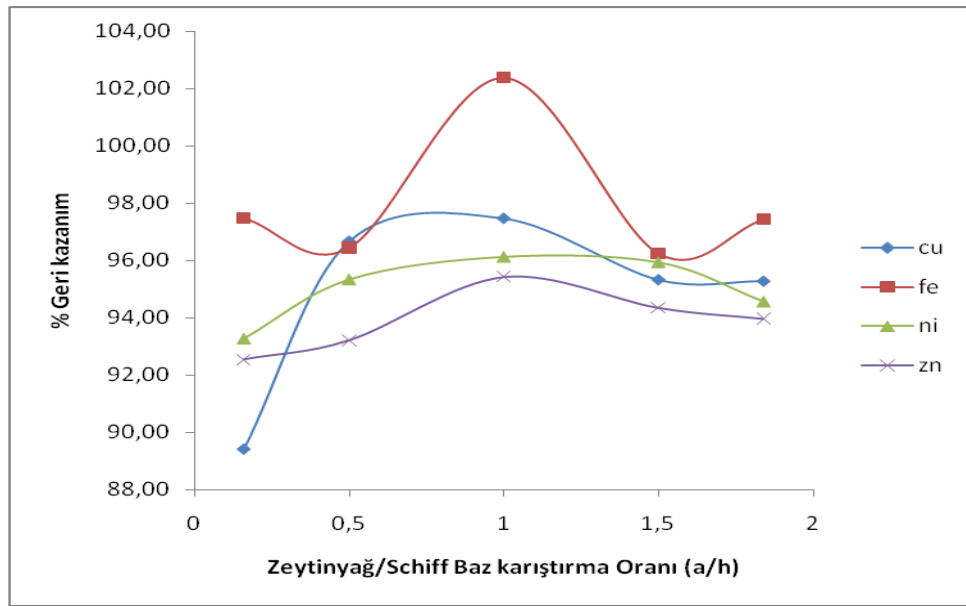
Çizelge 4.1 Optimum Ekstraksiyon Koşulları

	Schiff Baz/Zeytin yağ (h/a)	Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)
<b>Cu</b>	0.96	28	23
<b>Ni</b>	0.81	18	28
<b>Fe</b>	0.87	27	28
<b>Zn</b>	1.1	23	26

Optimum koşullarda, standart referans maddeler ile yapılan denemeler sonucunda bulunan % geri kazanım değerleri Cu için % 98,59 ± 3,35; Fe için % 98,55 ± 3,69; Zn için % 93,30 ± 3,93 ve Ni için % 93,81 ± 4,26 olarak belirlenmiştir.

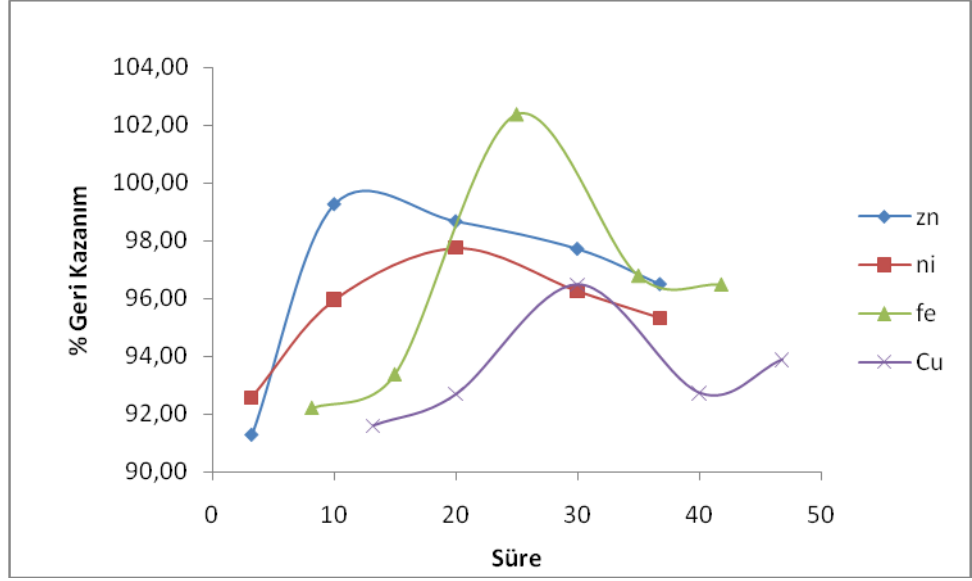
Bu % geri kazanım değerleri oldukça tatmin edici bulunmuştur ve hedeflenen yöntemin optimum koşullarda büyük bir doğruluk ve kesinlikle çalıştığını söylemek mümkün görülmektedir.

Pratik çalışmalarda, bu metallerin tümünün aynı anda ekstrakte edilerek tayin edilmesi gerektiğinde, seçilecek deneysel çalışma koşullarını belirleyebilmek amacıyla bazı değerlendirmeler yapılması gerekmektedir. Söz konusu deneysel koşulları belirleyebilmek amacıyla bütün metaller ve bağımsız değişkenler için optimizasyon çalışmalarında denemeler yaptığımız aralıktaki tüm % geri kazanımları kullanmak gereklidir. Bu amaçla çizilen grafikler Şekil 4.3; şekil 4.4 ve şekil 4.5’ de verilmektedir.



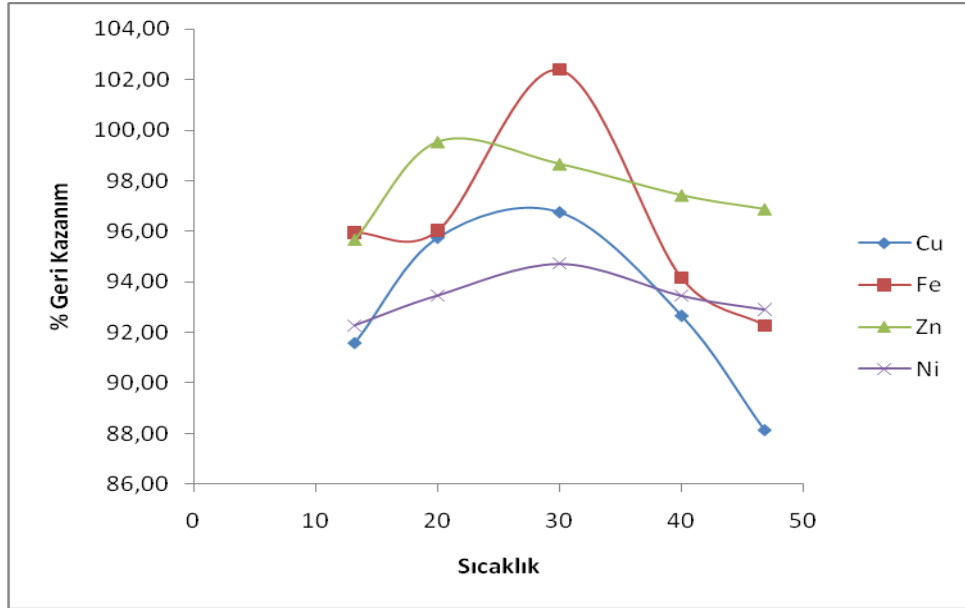
Şekil 4.3 % Geri kazanım-Zeytinyağ/Schiff Bazı Değişim Grafiği

Şekilden de görülebildiği gibi, tüm metaller için zeytinyağı / schiff bazı çözeltisi karıştırma oranı 1 : 1 olduğunda, metaller için % geri kazanım değerleri maksimum olmaktadır. Bu metallerin hepsinin aynı anda tayininin yapılması gerektiğinde 1:1 karıştırma oranının kullanılması çok uygun görülmektedir. Benzer şekilde, metallerin aynı anda ekstraksiyonu için ortak bir karıştırma süresini belirleyebilmek amacıyla veri değerlendirilmesi yapılmıştır.



Şekil 4.4 % Geri kazanım-Süre Değişim Grafiği

% Geri kazanım değerlerinin ekstraksiyon süresi ile değişiminin görüldüğü Şekil 4.4'de her bir metalin aynı anda ortalama 20 dakika ekstraksiyon süresinin uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5 % Geri kazanım-sıcaklık değişim grafiği

Sıcaklık, % geri kazanım değerlerini Şekil 4.5’de görüldüğü şekilde değiştirmektedir. Bütün metallerin aynı anda ekstraksiyonu için sıcaklığın 30°C seçilmesinin uygun olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık Zn(II) dışında diğer metaller için maksimum ekstraksiyonun gerçekleştiği koşuldur.

Gerçek değerler ile deneysel ortalamaların karşılaştırılması amacıyla yapılan t-testi Cu, Fe, Ni ve Zn için  $t_{\text{deneysel}}$  değerleri sırasıyla 0,27; 0,40; 0,75 ve 0,87 olarak bulunmuştur. %95 güven seviyesinde  $t_{\text{tablo}}$  değerinin 2,26 olduğu göz önüne alındığında, sonuçlar arasında anlamlı bir fark olmadığı ve muhtemel hata kaynaklarının % 95 olasılıkla rastgele hatalar olduğunu söyleyebiliriz.

Geliştirilen yöntemde 5 noktalı kalibrasyon grafiği oluşturularak her bir metal 10 paralel deneme yapılarak gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri belirlenmiş ve çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2 FAAS ile belirlenmiş LOD ve LOQ değerleri

	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
<b>Cu</b>	0,76	2,52
<b>Fe</b>	1,01	3,38
<b>Ni</b>	0,88	2,94
<b>Zn</b>	0,5	1,67

Hedeflerimiz doğrultusunda, zeytinyağında bulunan  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  metal katyonlarının miktarlarının belirlenebilmesi için hızlı, ucuz, doğruluğu ve kesinliği yüksek, yağın bozundurulmasına gerek duyulmayan ve direkt FAAS ile tayine imkân veren bir yöntem geliştirilmiş bulunmaktadır.



## KAYNAKLAR

- [1] Boskou, D., Olive Oil: Chemistry and Technology, Champaign, Illionis, ABD, (1996)
- [2] Harwood, J., Aparicio, R., Handbook of Olive Oil, Aspen Publication, (2000)
- [3] Morello, J., Vuorela, S., Romero, M., Motilva, M. ve Heinonen, M., “Antioxidant Activity of Olive Pulp and Olive Oil Phenolic Compounds of the Arbequina Cultivar”, *J. Agric. Food Chem.*, (2005), 53.
- [4] [www.zeytindostu.com.tr](http://www.zeytindostu.com.tr)
- [5] Demirci, M. ve Bölükbaşı, B., “Akdeniz Beslenme Tarzında Zeytinyağının Önemi”, Türkiye I. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu, İzmir, (2003), 41.
- [6] [www.zae.gov.tr](http://www.zae.gov.tr)
- [7] Valavanidis, A., Nisiotou, C., Papageorgiou, Y., Kremli, I., Satravelas, N., Zimeris, N. ve Zygalki, H., “Comparison of the Radical Scavenging Potential of Polar and Lipidic Fractions of Olive Oil and Other Vegetable Oils under Normal Conditions and after Thermal Treatment”, *J. Agric. Food Chem.*, (2004), 53, 2358-2365.
- [8] Gennaro, L., Piccioli, A. B., Modesti, D., Masella, R., ve Coni, E., “Effect of Biophenols on Olive Oil Stability Evaluated by Thermogravimetric Analysis”, *J. Agric. Food Chem.*, (1998), 46, 4465-4469.
- [9] Ämez-Alonso, S., Fregapane, G., Salvador, M. D. ve Gordon, M., “Changes in Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Virgin Olive Oil during Frying”, *J. Agric. Food Chem.* (2003), 51, 667–672.
- [10] Pellegrini, N., Visioli, F., Buratti, S. ve Brighenti, F., “Direct Analysis of Total Antioxidant Activity of Olive Oil and Studies on the Influence of Heating”, *J. Agric. Food Chem.*, (2001), 49, 2532-2538.
- [11] Paiva-Martins, F., Santos, V., Mangerico, H. ve Gordon, M., “Effects of Copper on the Antioxidant Activity of Olive Polyphenols in Bulk Oil and Oil-in-Water Emulsions”, *J. Agric. Food Chem.*, (2006), 54, 3738-3743.
- [12] Okogeri, O., ve Tasioula-Margari, M., “Changes Occurring in Phenolic Compounds and  $\alpha$ -Tocopherol of Virgin Olive Oil during Storage”, *J. Agric. Food Chem.*, (2002), 50, 1077–1080.

[13] Kalua, C., Bedgood, D., Andrea, J., Bishop, G. ve Prenzler, P., “Changes in Virgin Olive Oil Quality during Low-Temperature Fruit Storage”, *J. Agric. Food Chem.*, (2008), 56, 2415–2422.

[14] [www.olivesource.com](http://www.olivesource.com)

[15] Ranalli, A., Ferrante, M., Mattia, G. ve Costantini, N., “Analytical Evaluation of Virgin Olive Oil of First and Second Extraction”, *Agric. Food Chem.*, (1999), 47, 417–424.

[16] Maggio, R., Kaufman, T., Del Carlo, M., Cerretani, L., Bendini, A., Cichelli, A. ve Compagnone, D., “Monitoring of fatty acid composition in virgin olive oil by Fourier transformed infrared spectroscopy coupled with partial least squares”, *Food Chemistry*, (2009), 114, 1549–1554.

[17] Karan, A., “N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin Metal Kompleksleşmesinden Yararlanılarak Zeytinyağında Metal Analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2008.

[18] Samur, G., “Kalp Damar Hastalıklarında Beslenme”, Ankara, 2006.

[19] Sarıca, Ş., “Omega-3 Yağ Asitlerinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri ve Tavuk Etinin Omega-3 Yağ Asitlerince Zenginleştirilmesi”, *Hayvansal Üretim*, (2003), 44, 1-9.

[20] Cao, Y., Mauger, D., Pelkman, C., Zhao, G., Townsend, S. ve Kris-Etherton, P., “Effects of moderate (MF) versus lower fat (LF) diets on lipids and lipoproteins: a meta-analysis of clinical trials in subjects with and without diabetes”, *Journal of Clinical Lipidology*, (2009), 3, 19–32.

[21] [www.gidacilar.net](http://www.gidacilar.net)

[22] Mendil, D., Uluözlü, Ö., Tüzen, M. ve Soylak, M., “Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, (2008), (in print)

[23] Ansari, R., Gul Kazi, T., Jamali, M., Arain, M., Wagan, M., Jalbani, N., Afridi, N., ve Shah, A., “Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique”, *Food Chemistry*, (2008), (in print)

[24] La Pera, L., Lo Curto, S., Visco, A., La Torre, L., ve Dugo, G., “Derivative Potentiometric Stripping Analysis (dPSA) Used for the Determination of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Sicilian Olive Oils”, *J. Agric. Food Chem.*, (2002), 50, 3090–3093.

- [25] Welna, M., Klimpel, M. ve Zyrnicki, W., “Investigation of major and trace elements and their distributions between lipid and non-lipid fractions in Brazil nuts by inductively coupled plasma atomic optical spectrometry”, *Food Chemistry*, (2008), 111, 1012–1015.
- [26] Dugo, G., Pellicano, T., La Pera, L., Lo Turco, V., Tamborrino, A. ve Clodoveo, M., “Determination of inorganic anions in commercial seed oils and in virgin olive oils produced from de-stoned olives and traditional extraction methods, using suppressed ion exchange chromatography (IEC)”, *Food Chemistry*, (2007), 102, 599–605.
- [27] Tüzen, M. ve Soylak, M., “Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey”, *Food Chemistry*, (2007), 102, 1089–1095.
- [28] Jacob, R. ve Klevay, L., “Determination of trace amounts of copper and zinc in edible fats and oils by acid extraction and atomic absorption spectrophotometry”, *Analytical Chemistry*, (1975), 47, 741-743.
- [29] Diaz, G., Guiberteau, A., Soto, L., ve Ortiz, J., “Spectrophotometric and Adsorptive Stripping Square Wave Voltammetric Determination of Iron in Olive Oils, as Complex with 5,5-Dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-Dioxime 3-Thiosemicarbazone (DCDT)”, *J. Agric. Food Chem.*, (2003), 51, 3743–3747.
- [30] La Pera, L., Lo Curto, S., Visco, A., La Torre, L., ve Dugo, G., “Derivative Potentiometric Stripping Analysis (dPSA) Used for the Determination of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Sicilian Olive Oils”, *J. Agric. Food Chem.*, (2002), 50, 3090–3093.
- [31] La Pera, L., Lo Curto, R., Di Bella, G. ve Dugo, G., “Determination of Some Heavy Metals and Selenium in Sicilian and Calabrian Citrus Essential Oils Using Derivative Stripping Chronopotentiometry”, *J. Agric. Food Chem.*, (2005), 53, 5084-5088.
- [32] La Pera, L., Saitta, M., Di Bella, G., ve Dugo, G., “Simultaneous Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) in Citrus Essential Oils by Derivative Potentiometric Stripping Analysis”, *J. Agric. Food Chem.*, (2003), 51, 1125-1129.
- [33] Tsai, W., ve Shiau, L., “Determination of mercury in edible oils by combustion and atomic absorption spectrophotometry”, *Anal. Chem.*, (1977), 49, 1641-1644.
- [34] Benincasa, C., Lewis, J., Perri, E., Sindona, G. ve Tagarelli, A., “Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis”, *Analytica Chimica Acta*, (2007), 585, 366–370.

- [35] Allen, L., Siitonen, P. ve Thompson, H., “Determination of Copper, Lead, and Nickel in Edible Oils by Plasma and Furnace Atomic Spectroscopies”, *JAOCS*, (1998), 75, 477-481.
- [36] Soares, M., Pereira, J. ve Bastos, M., “Validation of a Method To Quantify Copper and Other Metals in Olive Fruit by ETAAS. Application to the Residual Metal Control after Olive Tree Treatments with Different Copper Formulations”, *J. Agric. Food Chem.*, (2006), 54, 3923-3928.
- [37] Marfil, R., Cabrera-Vique, C., Gimenez, R., Bouzas, P., Martinez, O. ve Sanchez, A., “Metal Content and Physicochemical Parameters Used as Quality Criteria in Virgin Argan Oil: Influence of the Extraction Method”, *J. Agric. Food Chem.*, (2008), 56, 7279-7284.
- [38] Karadjovaa, I., Zachariadisb, G., Boskoub, G. ve Stratisb, J., “Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (1998), 13, 201–204.
- [39] Chen, S., Lee, B., Cheng, C. ve Chou, S., “Determination of Arsenic in Edible Fats and Oils by Focused Microwave Digestion and Atomic Fluorescence Spectrometer”, *Journal of Food and Drug Analysis*, (2001), 9, 121-125.
- [40] Ursel, A., “Natural Care- Vitamins&Minerals Handbook”, Dorling Kindersley, Londra, 2001.
- [41] Afkhami, A., Abbasi-Tarighata, M., ve Khanmohammadi, H., “Simultaneous determination of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions in foodstuffs and vegetables with a new Schiff base using artificial neural networks”, *Talanta*, (2009), 77, 995–1001.
- [42] [www.genbilim.com](http://www.genbilim.com)
- [43] Akkuş, Ö., “Substitue/Non-Substitue İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (1999).
- [44] Tuna, S., “Süstitüe imin Bileşikleri ve Bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2004).
- [45] Tunalı, N. K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Yayınevi, Ankara, 2007
- [46] Skoog, G.A., West, D.M., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Sounders College Publishing, USA, (1992).

- [47] Davidovicha, R., Stavilab, V., Marinina, D., Voita, E., ve Whitmire, K., “Stereochemistry of lead(II) complexes with oxygen donor ligands”, *Coordination Chemistry Reviews*, (2009), 253, 1316–1352.
- [48] Young, A. ve Hanton, L., “Square planar silver(I) complexes: A rare but increasingly observed stereochemistry for silver(I)”, *Coordination Chemistry Reviews*, (2008), 252, 1346–1386.
- [49] Arif, M., Nazir, S., Iqbal, M. ve Anjum, S., “Synthesis and characterization of transition metal fluoride complexes with imidazole: X-ray crystal structure reveals short hydrogen bonds between lattice water and lattice fluoride”, *Inorganica Chimica Acta*, (2009), 362, 1624–1628.
- [50] Menelaou, M., Mateescu, C., Zhao, H., Lalioti, N. ve Salifoglou, A., “The pH-specific synthesis, spectroscopic, structural, and magnetic properties of a new Ni(II) species containing the plant physiological binder D-(–)-quinic acid: Association with the aqueous speciation of the binary Ni(II)–quinic system”, *Polyhedron*, (2009), 28, 883-890.
- [51] Kapadia, M., Patel, M. ve Joshi, J., “Coordination Polymers of Ln(III): Synthesis, Characterization, Catalytic and Antimicrobial Aspects”, *Inorganica Chimica Acta*, (2009), ((in print))
- [52] Zolotov, Y., Kuzmin, N. M., “Preconcentration of Trace Elements”, Elsevier Science Publishers, 1990.
- [53] Fathi, S. ve Yaftian, M., “Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination”, *Journal of Hazardous Materials*, (2009), 164, 133–137.
- [54] Yang, J., Tang, M., Tang, C. ve Liu, W., “The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate”, *Hydrometallurgy*, (2009), 96, 342–348.
- [55] Tsogas, G., Giokas, D. ve Vlessidis, A., “Graphite furnace and hydride generation atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead, and tin traces in natural surface waters: Study of preconcentration technique performance”, *Journal of Hazardous Materials*, (2009), 163, 988–994.
- [56] Jeragh, B., Al-Wahaib, D., El-Sherif, A. ve El-Dissouky, A., “Potentiometric and Thermodynamic Studies of Dissociation and Metal Complexation of 4-(3-Hydroxypyridin-2-ylimino)-4-phenylbutan-2-one”, *J. Chem. Eng. Data*, (2007), 52, 1609-1614.

- [57] Sundaravel, K., Suresh, E. ve Palaniandavar, M., “Synthesis, structures, spectral and electrochemical properties of copper(II) complexes of sterically hindered Schiff base ligands”, *Inorganica Chimica Acta*, (2009), 362, 199–207.
- [58] Dolaz, M., McKeeb, V., Gölcü, A. ve Tümer, M., “Synthesis, structural characterization, thermal and electrochemical studies of the *N,N*-bis[(3,4-dichlorophenyl)methylidene]cyclohexane-1,4-diamine and its Cu(II), Co(II) and Ni(II) metal complexes”, *Spectrochimica Acta Part A*, (2009), 71, 1648–1654.
- [59] Chattopadhyay, S., Chakraborty, P., Drew, M. ve Ghosh, A., “Nickel(II) complexes of terdentate or symmetrical tetradentate Schiff bases: Evidence of the influence of the counter anions in the hydrolysis of the imine bond in Schiff base complexes”, *Inorganica Chimica Acta*, (2009), 362, 502–508.
- [60] Sreenivasulu, B. ve Vittal, J., “Hydrogen-bonded copper(II) and nickel(II) complexes and coordination polymeric structures containing reduced Schiff base ligands”, *Inorganica Chimica Acta*, (2008), ((in print))
- [61] Bagherzadeh, M. ve Amini, M., “Synthesis, characterization and catalytic study of a novel iron(III)-tridentate Schiff base complex in sulfide oxidation by UHP”, *Inorganic Chemistry Communications*, (2009), 12, 21–25.
- [62] Liu, P., Shi, J., Tong, Q., Feng, Y., Huang, H. ve Jia, L., “Synthesis and characterization of a chiral Schiff base containing a-D-altropyranoside unit and its zinc(II) complex”, *Inorganica Chimica Acta*, (2009), 362, 229–232.
- [63] Nikitina, V., Nesterova, O., Kokozay, V., Dyakonenko, V., Shishkin, O. ve Jezierska, J., “Novel heterometallic Cu(II)/Cr(III) complex with unique open-chain N-ligand produced in conditions of direct template synthesis”, *Inorganic Chemistry Communications*, (2009), 12, 101–104.
- [64] Stamatia, A., Doutsia, P., Vartzoumaa, C., Christoforidis, K., Deligiannakis, Y. ve Louloudi, M., “Epoxidation of olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by new symmetrical acetylacetone-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2009), 297, 44–53.
- [65] Salamaa, T., Ali, I., Hanafya, A. ve Al-Meligy, W., “A novel synthesis of NaA zeolite encapsulated iron(III) Schiff base complex: Photocatalytic oxidation of direct blue-1 dye with hydrogen peroxide”, *Materials Chemistry and Physics*, (2009), 113, 159–165.
- [66] Neelakantana, M., Rusalraj, F., Dharmarajaa, J., Johnsonrajaa, S., Jeyakumarb, T. ve Pillai, M., “Spectral characterization, cyclic voltammetry, morphology, biological activities and DNA cleaving studies of amino acid Schiff base metal(II) complexes”, *Spectrochimica Acta Part A*, (2008), 71, 1599–1609.

- [67] Kulkarni, A., Patil, S. ve Badami, P., “Synthesis, characterization, DNA cleavage and in-vitro antimicrobial studies of La(III), Th(IV) and VO(IV) complexes with Schiff bases of coumarin derivatives”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, (in print)
- [68] Wang, B., Yang, Z., Qin, D. ve Chenb, Z., “Synthesis, characterization, cytotoxic activity and DNA-binding properties of the Ln(III) complexes with ethylenediiminobi(6-hydroxychromone-3-carbaldehyde) Schiff-base”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2008), 194, 49–58.
- [69] Wu, L., Teng, H., Feng, X., Ke, X., Zhu, Q., Su, J., Xu, W., ve Hu, X., “Supramolecular Networks in Crystals of Metal(II) Complexes with Water-Soluble Salicylaldehyde-2-sulfobenzoylhydrazone Anion Ligand”, *Crystal Growth & Design*, Vol. 7, No. 7, 2007.
- [70] İspir, E., “The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff Bases and their metal complexes”, *Dyes and Pigments*, (in print)
- [71] Khanmohammadi, H. ve Darvishpour, M., “New azo ligands containing azomethine groups in the pyridazine-based chain: Synthesis and characterization”, *Dyes and Pigments*, (in print)
- [72] Derinkuyu, S., Ertekin, K., Oter, O., Denizalti, S. ve Cetinkaya, E., “Emission based fiber optic pH sensing with Schiff bases bearing dimethylamino groups”, *Dyes and Pigments*, (2008), 76, 133-141.
- [73] Orabi, A., Marghany, A., Shaker M. ve Ali, A., “Spectrophotometric determination of Fe(III), Cu(II) and UO<sub>2</sub>(II) ions by a new analytical reagent derived from condensation of monoethanolamine and acetyl acetone”, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, (2005), 24, 1, 11–19.
- [74] Baran, E. K., [N,N'-Bis(Salisiliden)-2,2'-Dimetil-1,3-Propandiamin] Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyağında Metal Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006)
- [75] Barak, C., “[N,N'-Bis(4-Metoksisalisiliden)-1,3-Propandiamin]'Nin Metallerle Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyağında Cu, Fe, Ni Ve Zn Metallerinin Analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2007).
- [76] Kara, D., Fisherb, A. ve Hill, S., “Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4”, *Journal of Hazardous Materials*, (in print)

[77] Ghaedi, M., Tavaloli, H., Shokrollahi, A., Zahedi, M., Montazerozohori, M. ve Soylak, M., “Flame atomic absorption spectrometric determination of Zinc, Nickel, Iron and Lead in different matrixes after solid phase extraction on Sodium dodecyl sulfate (SDS) coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1,3-propanediimine chelates”, *Journal of Hazardous Materials*, (in print)

[78] Ertay, Ö. ve Kayalı, A., “Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel Bir Bakış”, *Ankara Ecz. Fak. Derg.*, (2005), 34, 41 – 57.

[79] Dinç, E., “Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri”, *Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 2007, 1, 61-92.