

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



**N,N'-BIS(5-BROMO-SALİSİLİDEN)-1,3 PROPANDİAMİN
LİGANDI KULLANILARAK YENİLEBİLEN SIVI YAĞLARDAN
BAZI METALLERİN EKSTRAKSİYONU VE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BETÜL DÖNMEZ

BALIKESİR, KASIM - 2012

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



**N,N'-BIS(5-BROMO-SALİSİLİDEN)-1,3 PROPANDİAMİN
LİGANDI KULLANILARAK YENİLEBİLEN SIVI YAĞLARDAN
BAZI METALLERİN EKSTRAKSİYONU VE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BETÜL DÖNMEZ

BALIKESİR, KASIM - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Betül DÖNMEZ tarafından hazırlanan “N,N’-BIS(5-BROMO-SALİSİLİDEN)-1,3 PROPANDİAMİN LİGANDI KULLANILARAK YENİLEBİLEN SIVI YAĞLARDAN BAZI METALLERİN EKSTRAKSİYONU VE TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 02.11.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR

Üye
Prof. Dr. Canan NAKİBOĞLU

Üye
Yrd. Doç. Dr. Şahin SAVAŞÇI

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2011/31 no'lu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**N,N'-BIS(5-BROMO-SALİSİLİDEN)-1,3 PROPANDİAMİN LİGANDI
KULLANILARAK YENİLEBİLEN SIVI YAĞLARDAN BAZI
METALLERİN EKSTRAKSİYONU VE TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BETÜL DÖNMEZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. SEMA BAĞDAT YAŞAR)
BALIKESİR, KASIM - 2012**

Bu çalışmanın amacı, yenilebilir sıvı yağlarda bulunan metallerin N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3 propandiamin (BSP) ligandı kullanılarak, yağ fazından sulu faza ekstraksiyonu sayesinde, hızlı, doğru ve tekrarlanabilirliği yüksek ve güvenli bir şekilde tayinlerini yapmaktır.

BSP ve Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ile Ni^{2+} metallerinin kompleksleşme reaksiyonları için uygun pH ve dalga boyunun belirlenmesi amacıyla UV-Vis spektroskopisi kullanılmıştır. Cu^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin kompleksleşme reaksiyonları için en uygun ortam pH'si 5, Fe^{3+} ve Ni^{2+} metallerinin kompleksleşme reaksiyonları için ise en uygun ortam pH'si 6 olarak belirlenmiştir. Her bir metalin kompleksleşme reaksiyonlarının dengeye ulaşma sürelerini belirlemek için kinetik çalışmalar yapılmış ve bu süre 5 dakika olarak belirlenmiştir. BSP-metal komplekslerinde metal:ligand oranı Job metodu ile 1:1 olarak belirlenmiştir. Kompleks oluşum sabitleri ise; $K_{\text{Cu-BSP}}=2,1 \times 10^5 \pm 0,5 \times 10^5$, $K_{\text{Zn-BSP}}=5,7 \times 10^4 \pm 1,0 \times 10^4$, $K_{\text{Fe-BSP}}=2,4 \times 10^5 \pm 0,2 \times 10^5$ ve $K_{\text{Ni-BSP}}= 9,5 \times 10^5 \pm 1,2 \times 10^5$ olarak hesaplanmıştır. Yağ bazlı metal standart çözeltileri ile yapılan % geri kazanım testlerinin sonucunda Cu, Zn, Fe ve Ni için sırasıyla % $96,6 \pm 2,50$; $97,6 \pm 2,79$; $91,2 \pm 2,98$; $96,2 \pm 2,24$ olarak bulunmuştur. Gerçek yağ örnekleri uygulamalarından elde edilen % geri kazanım değerleri % 82,6–100,2 aralığındadır. Bu sonuçlar ışığında, bazı riskler taşıyan yağın bozundurulması işlemine gerek kalmaksızın hızlı, kolay ve ucuz bir yolla metallerin ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini için bir yöntem önerilmektedir.

ANAHTAR KELİMELELER: atomik absorpsiyon spektroskopisi, bakır, çinko, demir, nikel, metal tayini, Schiff bazı, ekstraksiyon, zeytinyağı, ayçiçek yağı, mısırözü yağı, fındık yağı, kanola yağı

ABSTRACT

EXTRACTION AND DETERMINATION OF CERTAIN METALS FROM LIQUID EDIBLE OILS BY USING N,N'-BIS(5-BROMO-SALICYLIDENE)-1,3 PROPANEDIAMINE LIGAND

MSC THESIS

BETÜL DÖNMEZ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. SEMA BAĞDAT YAŞAR)

BALIKESİR, NOVEMBER 2012

The aim of this study is the extraction of some metals from edible liquid oils to aqueous phase by using a N,N'-bis(5-bromo-salicylidene)-1,3 propanediamine (BSP) and determination rapidly, accurately, repeatable, confidently.

The UV-Vis spectrometer was used to obtain the convenient pH and wavelength for complexation reactions between BSP and Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺ metals. pH=5 was selected as a convenient pH for Cu²⁺ and Zn²⁺ metal complexes, pH=6 was selected as a convenient pH for Fe³⁺ and Ni²⁺ metal complexes. Kinetic studies were carried out to determine the time to reach stability each metal complexation reactions and this time was found as 5 minutes. Metal:ligand ratio for all complexes were determined as 1:1 by Job method. Complex formation constants were calculated as $K_{Cu-BSP}=2,1 \times 10^5 \pm 0,5 \times 10^5$, $K_{Zn-BSP}=5,7 \times 10^4 \pm 1,0 \times 10^4$, $K_{Fe-BSP}=2,4 \times 10^5 \pm 0,2 \times 10^5$ ve $K_{Ni-BSP}=9,5 \times 10^5 \pm 1,2 \times 10^5$. The recovery percentages were determined as % 96,6±2,50 for Cu, % 97,6± 2,79 for Zn, % 91,2± 2,98 for Fe and % 96,2± 2,24 for Ni respectively. As a results of the application of method on real liquid edible oils, determined recovery percentages are between 82,6–100,2. Based on the results, the proposed method achieves extraction and determination of Cu, Zn, Fe, Ni in faster, easier and cheaper way without any risks.

KEYWORDS: atomic absorption spectroscopy, copper, zinc, iron, nickel, metal determination, Schiff base, extraction, olive oil, sunflower oil, corn oil, hazelnut oil, canola oil

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	viii

1. GİRİŞ.....	1
1.1 Yağ.....	1
1.1.1 Zeytinyağı	2
1.1.2 Fındık Yağı.....	4
1.1.3 Ayçiçek Yağı.....	6
1.1.4 Mısır Yağı	7
1.1.5 Kanola Yağı.....	8
1.2 Koordinasyon Bileşikleri.....	9
1.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	10
1.4 Ağır Metaller.....	11
1.4.1 Çinko (Zn).....	12
1.4.2 Bakır (Cu).....	14
1.4.3 Demir (Fe)	16
1.4.4 Nikel (Ni)	17
1.5 Yağlarda Metallerin Tayin Yöntemleri	17
1.6 Schiff Bazları	23
1.7 Analitik Kimyada Verilerin İstatistiksel Değerlendirilmesi.....	29
1.7.1 Doğruluk	29
1.7.2 Duyarlık	30
1.7.2.1 Belirtme Alt Sınırı	30
1.7.2.2 Saptama Alt Sınırı.....	30
1.7.3 Kesinlik (Precision)	31
1.7.4 Seçimlilik	31
1.8 Kemometrik Metotlar ve Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi.....	31
1.8.1 Merkezi Kompozit Dizayn	33
1.8.2 Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi.....	37
2. MATERYAL ve METOD	38
2.1 Kullanılan Aletler.....	38
2.2 Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler.....	39
2.3 Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	40
2.4 Deneylerin Yapılışı	41
2.4.1 Schiff Baz Çözeltisinin Hazırlanması.....	41
2.4.2 pH Çalışması	42
2.4.3 Kinetik Çalışma	43
2.4.4 Job Metodu (Sürekli Değiştirme Metodu)	44

2.4.5 Metal Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi.....	45
2.5 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu İle İlgili Çalışmalar.....	45
3. BULGULAR.....	49
3.1 N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3propandiamin Ligandı (BSP) nın Molekül Yapısı.....	49
3.2 Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	50
3.3 pH Etkisi	50
3.4 Kinetik Çalışmalar	53
3.5 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi.....	56
3.6 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	58
3.7 Metallerin Ekstraksiyonu ve Geri Kazanım Testleri.....	60
3.8 Yöntemin Gerçek Yağ Örneklerine Uygulanması	67
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	70
5. KAYNAKLAR	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3 propandiamin (BSP) in yapısı...49	
Şekil 3.2: Metal-BSP komplekslerinin absorpsiyon spektrumu50	
Şekil 3.3: Cu-BSP kompleksi ve BSP ligandı absorbands farklarından yola çıkılarak çizilen pH ile absorbands değişimi ($\lambda=240$ nm).....51	
Şekil 3.4: Zn-BSP kompleksi ve BSP ligandı absorbands farklarından yola çıkılarak oluşturulan pH ile absorbands değişimi ($\lambda=221$ nm)...52	
Şekil 3.5: Fe-BSP kompleksi ve BSP ligandı absorbands farklarından yola çıkılarak oluşturulan pH ile absorbands değişimi ($\lambda=222$ nm)...52	
Şekil 3.6: Ni-BSP kompleksi ve BSP ligandı absorbands farklarından yola çıkılarak oluşturulan pH ile absorbands değişimi ($\lambda=222$ nm)...53	
Şekil 3.7: Cu-BSP kompleksinin absorbandsının zamana bağlı değişimi (pH=5, $\lambda=240$ nm)54	
Şekil 3.8: Zn-BSP kompleksinin absorbandsının zamana bağlı değişimi (pH=5, $\lambda=221$ nm)54	
Şekil 3.9: Fe-BSP kompleksinin absorbandsının zamana bağlı değişimi (pH=6, $\lambda=222$ nm)55	
Şekil 3.10: Ni-BSP kompleksinin absorbandsının zamana bağlı değişimi (pH=6, $\lambda=222$ nm)55	
Şekil 3.11: Cu-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=240$ nm).....56	
Şekil 3.12: Zn-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=221$ nm).....57	
Şekil 3.13: Fe-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=222$ nm).....57	
Şekil 3.14: Ni-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=222$ nm).....58	
Şekil 4.1: Metal-BSP kompleksinin muhtemel yapısı.....70	

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: 100 g fındığın genel kimyasal bileşimi, içeriğindeki vitaminler ve mineraller.....	5
Tablo 1.2: Fındık yağına ait bazı özellikler.....	6
Tablo 1.3: Ayçiçek tohumunun bazı bileşenleri (Yazıcıoğlu, Karaali, 1983)....	6
Tablo 1.4: Ayçiçek yağının bazı karakteristik özellikleri (Swern, 1982)	7
Tablo 1.5: Mısırın kimyasal bileşimi (Yazıcıoğlu, Karaali, 1983).....	7
Tablo 1.6: Mısırözü yağının bazı karakteristik özellikleri	8
Tablo 1.7: Çinkonun periyodik özellikleri	12
Tablo 1.8: Merkezi kompozit dizayn tablosu	34
Tablo 1.9: Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan X matrisi	35
Tablo 2.1: Metallerin FAAS ile tayininde cihaz ölçüm sonuçları	39
Tablo 2.2: Deneylede kullanılan kimyasal maddeler	40
Tablo 2.3: Deneylede kullanılan tamponlar	41
Tablo 2.4: 2×10^{-4} M ara stok metal çözeltilerinin hazırlanması	41
Tablo 2.5: pH belirlemede çözeltilerin hazırlanması.....	43
Tablo 2.6: Kinetik çalışma için çözeltilerin hazırlanması.....	44
Tablo 2.7: Metal iyonlarının ligand ile birleşme oranları	44
Tablo 2.8: Komplekslerin bozundurulması için kullanılan inorganik asitler...	47
Tablo 2.9: Faktörler ve aralıkları	48
Tablo 2.10: Faktörlerin farklı seviyelerde aldığı gerçek değerler	48
Tablo 3.1: Cu-BSP, Cu^{2+} ve BSP için hesaplanan molar absorptivite değerleri (pH=5)	59
Tablo 3.2: Zn-BSP, Zn^{2+} ve BSP için hesaplanan molar absorptivite değerleri (pH=5)	59
Tablo 3.3: Fe-BSP, Fe^{3+} ve BSP için hesaplanan molar absorptivite değerleri (pH=6)	59
Tablo 3.4: Ni-BSP, Ni^{2+} ve BSP için hesaplanan molar absorptivite değerleri (pH=6)	59
Tablo 3.5: Kompleks oluşum sabitleri	60
Tablo 3.6: Cu ve Zn için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	61
Tablo 3.7: Fe ve Ni için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	62
Tablo 3.8: Denemeler sonunda bulunan yanıt değerleri	63
Tablo 3.9: Hesaplamalar sonucu bulunan b değerleri.....	64
Tablo 3.10: Elde edilen b değerleri ile oluşturulan y denklemleri ve türevleri.....	65
Tablo 3.11: Nümerik analizde iterasyon yöntemi ile bulunan X_1 , X_2 ve X_3 kod değerleri.....	66
Tablo 3.12: Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler	66
Tablo 3.13: Yağ bazlı metal standartları için optimum koşullarda gerçekleştirilen denemelerin sonuçları	67
Tablo 3.14: Sıvı yağlarda Cu(II) için yapılan geri kazanım denemelerinin sonuçları.....	68
Tablo 3.15: Sıvı yağlarda Zn(II) için yapılan geri kazanım denemelerinin sonuçları.....	68

Tablo 3.16: Sıvı yağlarda Fe(III) için yapılan geri kazanım denemelerinin sonuçları.....	68
Tablo 3.17: Sıvı yağlarda Ni(II) için yapılan geri kazanım denemelerinin sonuçları.....	69
Tablo 4.1: Yöntem için bulunan LOD ve LOQ değerleri	74
Tablo 4.2: Yağ bazlı metal standartları ile optimum koşullarda gerçekleştirilen denemelerle hesaplanan ortalama değerler.....	75
Tablo 4.3: % 99 güven seviyesinde t_{kritik} değerleri	76

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanmasında, yürütülmesinde ve çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgi ve önerileri bana yön veren, destek olan, araştırma olanağı sağlayan, öğrencisi olmaktan onur duyduğum değerli hocam Sayın Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmaların yapılmasında deneysel ve teorik araştırmalarımın gereken yardım ve desteği esirgemeyen, değerli bilgilerini ortaya koyan sevgili Eda KÖSE BARAN ve Feyzullah TOKAY'a göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan ötürü en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yanımda olan sevgili laboratuvar arkadaşlarım Hicran SERBEST ve Murat KOLUMAN'a yardımseverlikleri, bilgi ve tecrübeleriyle verdikleri destek için sonsuz teşekkür ederim.

Manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İhtiyaç duyduğum her an yanımda olan, desteğini esirgemeyen, beni cesaretlendiren İsmet Erman GÜLGEÇ'e sonsuz teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1 Yağ

Yağlar, uzun zincirli karboksilik asitlerin gliserin ile esterleşerek meydana getirdiği trigliseritler olarak bilinmektedir.

Yağlar ısı, ışık, su, hava ve bazı metaller gibi dış tesirler ve bakteri, maya ve küf mantarları gibi mikroorganizmaların etkisine karşı hassastırlar. Bekletilmeleri sırasında bu faktörlerin tesiriyle yağlar “yağ bozulması” veya “acılaşma” denilen, kimyevi olarak çok yönlü değişmelere uğramaktadırlar. Bunun sonucu tat ve koku değişmesi olmakta ve sonunda da yağ yenilemez duruma gelmektedir. Bu olay yağların hidroliz olması ve atmosfer oksijeniyle yükseltgenmesi sonucu değişik maddelerin meydana gelmesinden ileri gelmektedir.

Ooms ve arkadaşları tarafından, eser düzeyde dahi olsa metallerin varlığının, yağların kararlılığı üzerinde ciddi etkilerinin olduğu, yağların özelliklerinin değişmesine neden olduğu ve değişen özelliklerden bazılarının renk, koku ve lezzet değişimi olduğu rapor edilmiştir (Ooms, 1983). Bunların yanında yüksek hassasiyet ve seçiciliği nedeniyle makine yağlarında metal tayininde yaygın bir şekilde atomik absorpsiyon spektroskopisinin kullanıldığı, bitkisel yağların bozundurulmasında karşılaşılan güçlükler ve hassas tayin yöntemi gerekliliği nedeniyle metal tayinlerinin hala bir problem olduğu ve bu zorluğun özellikle rafine yenilebilir yağların düşük konsantrasyonlarda metal içermeleri nedeniyle göze çarptığı rapor edilen diğer hususlardır (Ooms, 1983).

Yemeklik yağlarda metallerin varlığı farklı faktörlere bağlı olabilir: Doğal kirlenme, yağ eldesi ve rafinasyon işlemi sırasında metallerin girişi ve depolama malzemesi ile temas bunlardandır. Yağlarda metallerin varlığı, metallerin toksik etkilerinin yanı sıra, yağın oksidasyon sürecini de hızlandırmaları nedeniyle istenmez. Yağın erken ekşimesinin dışında, bu oksidasyon süreçleri peroksitler, aldehitler, ketonlar, asitler, epoksitler gibi istenmeyen başka bileşiklerin de oluşumuna neden olur. Bu bileşikler sindirim sisteminde patolojik etkilere neden

olabilir. Aynı zamanda gıda bileşenleri (proteinler ve pigmentler) ile reaksiyona girebilirler. Böylece kanserojen etkiler ortaya çıkabilir. Bunlar Castillo ve arkadaşları tarafından literatürde rapor edilmiştir (Castillo, 1999).

Karadjova ve arkadaşları tarafından, yenilebilir yağlara metallerin kontaminasyonunun toprak ve gübre kaynaklı olabileceği rapor edilmiştir. Metallerin yağlara, yağın üretim sürecinde (ağartma, sertleştirme, rafinasyon, koku giderme gibi işleme eylemleri) veya metal işleme ekipmanlarından geçebileceği belirtilmiştir (Karadjova, 1998).

Zeytinyağında rafinasyon işlemine genellikle gerek duyulmadığından, metaller sadece diğer üretim işlemleri esnasında yağa geçebilirler. Zeytinyağı başta olmak üzere bitkisel sıvı yağlar insan sağlığı açısından çok önemlidir. Günümüzde tüketim açısından önemi bu denli büyük olan sıvı yağların kalitesinin yükseltilmesi, raf ömrünün uzatılması, metaller gibi besin değerine olumsuz etki eden maddelerin uzaklaştırılması için birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaktadır. Bunun için farklı cihazlar kullanılarak farklı metotlar geliştirilmiştir.

1971 yılında List ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, doymamış yağlara, özellikle Fe ve Cu olmak üzere, metallerin zararlı etkilerinin olduğu, bu metallerin yağların kalite ve lezzetini düşürdüğü rapor edilmiştir. Literatürde bakırın 30 ppb gibi düşük bir düzeyde dahi olsa soya yağının lezzeti üzerinde ciddi bir etkisinin olduğu belirtilmiştir (List, 1971).

1.1.1 Zeytinyağı

Zeytinyağı, zeytin meyvesinden elde edilen yenilebilir sıvı yağdır. Bu bitkisel yağ E vitamini kaynağıdır. Toplam HDL seviyesini etkilemeden LDL kolesterol seviyesini düşüren tekli doymamış yağ asitleri içerir (Zeiner, 2005).

Zeytinyağı binlerce yıldır hem bir ilaç, hem de güzellik ürünü olarak kullanılmaktadır. Zeytinyağı; vitamin, karoten ve kalsiyum, magnezyum gibi mineraller; ayrıca bol miktarda glutaminik ve aspartik asit ve insan metabolizması için gerekli proteinleri üreten amino asit (lösin) içerdiği için temel bir gıdadır.

İnsan sağlığı için her türlü yağ çeşidi, insana enerji veren besin kaynağı olarak büyük önem taşır. Yağlar insan hücreleri ve dokular için yaşamsaldır. Üstelik, yağlar yavaş sindirildiği için, insanda tokluk duygusunu doğal olarak uzatır. Ve modern tıbbın da kanıtladığı gibi, A, D, E, K vitaminleri yalnızca yağda çözündükleri için yağların önemi ortadadır.

İnsan organizmasının 3 tür yağ asidine gereksinimi bulunmaktadır Bunlar: doymuş (saturated fatty acid, SFA), tekli doymamış (monounsaturated fatty acid, MUFA) ve çoklu doymamış yağ asitleri (polyunsaturated fatty acid, PUFA) dir. Her yağ cinsi değişik oranda doymuş ve doymamış yağ asitleri içermektedir.

Naturel zeytinyağı düşük oranda doymuş yağ asidi, bol tekli doymamış yağ asidi (oleik asit) ve az miktarda antioksidan nitelikli E vitamini ile A, D, K vitaminleri içermektedir. Geri kalan yağ asitleri ise çoklu doymamış yağ asitlerinden (linoleik ve linolenik) oluşmaktadır.

Gerçek bir vitamin deposu olan zeytinyağının içerdiği özellikle E vitamininin karaciğer, damar çeperleri, alyuvarlar, adaleler ve beyin gibi önemli dokular üzerinde koruyucu etkisi olduğu bilinmektedir. Antioksidan E vitamini ve temel yağ asitlerinin, örneğin beyni virütik ve toksik saldırılara karşı koruduğu, yaşlanmayı geciktirdiği, başka bir deyişle beyin bunamasını geciktirdiği saptanmıştır (Ünsal, 2000, s.237).

Zeytinyağı cilt ve saç sağlığı, kemik ve vücut gelişmesi açısından da önem taşımaktadır. İnsanlarda kemik oluşumunu olumlu yönde etkileyerek vücudun iskelet yapısını güçlendirmektedir. Bu özelliği ile bir yandan büyümeye yardımcı olduğu için çocuklar, öte yandan da kemik erimesini (osteoporoz) frenlediği için erişkinler, özellikle kadınlar için çok yararlıdır. Zeytinyağı ayrıca yaşlanmayla birlikte artan sindirim ve emilim sistemi bozukluklarının hafifletilmesine yardımcı olmaktadır.

Vücutta çoklu doymuş yağ asitlerinin artması, insanda zararlı peroksitlerin ve polimerlerin oluşumunu artırmaktadır. Oysa bu tür yağ asitleri zeytinyağında öteki sıvı yağlara oranla çok daha düşük düzeyde bulunmaktadır (Ünsal, 2000, s.237).

Hızlı nüfus artışı ve insanların beslenme konusunda bilinçlenmeleri, daha fazla gıda maddesi üretimini zorunlu kılmakta, insan fizyolojisine uygun gıdaların

talep ve tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Yapılan çalışmaların, temel gıda maddelerimizden olan yemeklik yağlar konusunda da yoğunlaştığı ve özellikle zeytinyağının, insan fizyolojisine en uygun bileşime sahip yağların başında geldiği görüşü ortaya konmuştur (Metin, 1979).

Dünya’da artan sağlık bilinci ve doğal yollarla üretilmiş gıdalara talep nedeniyle, birçok ülke, zeytinyağının önemini kavrayarak, sofralarında bu ürüne daha fazla yer vermektedir. Bunun yanı sıra, artan gelir düzeyi ve yükselen hayat standartları da zeytinyağı için, yeni pazarların açılmasına yol açmaktadır. Çeşitli hastalıklarla birlikte kanser riskini de azalttığı vurgulanan ‘Akdeniz beslenme tarzı’ Batılı ülkelerde de ön plana çıkmaktadır. Bu yüzden başta Amerika, Avustralya ve Japonya olmak üzere Akdeniz’den çok uzak ülkelerde de zeytinyağı tüketimi düzenli bir biçimde artmaktadır.

Llorent-Martinez tarafından zeytinyağının kalitesini belirleyen unsurlardan birinin metal içeriği olduğu, Fe ve Cu gibi eser seviyedeki metal iyonlarının, zeytinyağının oksidasyon kararlılığı üzerine olumsuz etkilere neden olduğu rapor edilmiştir (Llorent-Martinez, 2011).

Karadjova tarafından geçiş metallerinin (Cu, Fe) hidroperoksitlerin ayrışmasını katalizlediği ve istenmeyen maddelerin daha hızlı oluşumuna yol açtığı rapor edilmiştir. Bazı metallerin metabolik rolü de dikkate alınarak, zeytinyağındaki eser metallerin saptanması için hızlı ve doğru analitik metotların gelişiminin hem gıda analizi hem de üretim kalite kontrolü açısından önemli olduğu bildirilmiştir (Karadjova, 1998).

1.1.2 Fındık Yağı

Fındık ham yağı, fındık meyvesinden fiziksel işlemler ve ekstraksiyonla elde edilen, kimyasal işleminden geçmemiş bitkisel bir yağdır. Enerji değeri 639 kcal/100 g olan fındık yağının protein içeriği % 8,2 olarak bulunmuştur. Fındık çeşitlerinde ortalama yağ oranı Tablo 1.1’de gösterildiği gibi % 62,7’dir. Diğer bitkisel yağlara oranla oleik asit içeriği yüksek, yani tek çifte bağ yapısında olması sebebiyle vücutta

parçalanması ve sindirimi kolay, erime noktası düşük ve diğer sıvı yağlara oranla acılaşıma ve oksitlenme süresi daha uzundur.

Fındık vücutta B grubu vitaminler yönünden zengin bir kaynaktır. Kan yapımı ve ruhsal sağlık açısından gerekli olan B2 ve B6 vitaminleri fındık ve fındık yağında önemli düzeylerde bulunur. Fındık ve fındık yağı E vitamininin bilinen en iyi kaynağıdır. Çift bağlı doymamış yağ asidinin az olması vücutta özellikle kalp dokularındaki hücrelerin korunmasını sağlamaktadır. Fındık ve fındık yağı, kemiklerin ve dişlerin yapımı için gerekli olan kalsiyum, kan yapımında görev alan demir, büyüme ve cinsiyet hormonlarının gelişmesinde rol oynayan çinko alımı açısından en iyi kaynaklarındandır. Bu yağ sinirlerin uyarımı ve kas dokusunun çalışması için gerekli olan potasyumca da zengindir. Tablo 1.1’de 100 g fındığın genel kimyasal bileşimi, içeriğindeki vitaminler ve mineraller verilmektedir.

Tablo 1.1: 100 g fındığın genel kimyasal bileşimi, içeriğindeki vitaminler ve mineraller

Kimyasal Bileşim		Vitaminler		Mineraller	
Nem	4,6 g	B1 Vitamini	0,33 mg	Demir	5,8 mg
Yağ	62,7 g	B6 Vitamini	0,24 mg	Potasyum	655,3 mg
Karbonhidrat	11,6 g	B2 Vitamini	0,12 mg	Bakır	1,3 mg
Protein	16,2 g	E Vitamini	31,4 mg	Kalsiyum	160,0 mg
Selüloz	2,7 g	Niasin	1,75 mg	Sodyum	2,1 mg
Kül	2,2 g			Mangan	5,1 mg
				Çinko	2,2 mg
				Magnezyum	16,2 mg

Bu yağın, yağ asitleri bileşiminin % 82’sini oleik asit oluşturmaktadır. Fındık yağında % 12 oranında linoleik asit vardır. Bir yağ asidi olan linoleik asit vücut tarafından sentezlenememekte, vücudumuz bu maddeyi dışarıdan yani gıdalarla

almaktadır. Organizmanın büyümesi ve sağlıklı gelişmesi için son derece gerekli olan bu yağ asidi fındık yağında bol miktarda bulunmaktadır. Dolayısıyla fındık yağı, oleik asit ve linoleik asit gibi 2 önemli yağ asidini bileşiminde bulunduran besinlerden birisidir. Fındık yağına ait bazı özellikler Tablo 1.2'deki gibidir.

Tablo 1.2: Fındık yağına ait bazı özellikler

Yoğunluk (20 °C, g/mL)	0,9126
Kırılma indeksi (20°C)	1,4692
Viskozite (cP, 20°C)	78
İyot sayısı (g iyot/100 g yağ)	85
Sabunlaşma sayısı (mg KOH / 1 g yağ)	191

1.1.3 Ayçiçek Yağı

Ayçiçek yağı, yağ oranı % 39-45 arasında değişen ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) bitkisinin tohumlarından presyon, ön presyon, direkt ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen bitkisel bir yağdır. Ayçiçeği Dünya'da ve ülkemizde en önemli yağ bitkilerinden biridir. Ayçiçek yağı % 15 doymuş, % 85 doymamış yağ asidi içermektedir. Doymamış yağ asitlerinin % 14 - 43'ünü oleik asit, % 44 - 75'ini linoleik asit, % 0.7'si de linolenik asit oluşturmaktadır.

Tablo 1.3: Ayçiçek tohumunun bazı bileşenleri (Yazıcıoğlu, Karaali, 1983)

Kabuk %	26-35
İç %	65-74
Nem %	6-11
Yağ %	39-45

Ayçiçek yağı; Omega 9, omega 6 yağ asitleri ile A , D, E, K ve B grubu vitaminleri içermektedir. Bağışıklık sistemini güçlendirmektedir. Kan dolaşımını düzenleyerek yüksek tansiyon riskini azaltmaktadır. Kalsiyumla birlikte kullanıldığında kemikleri kuvvetlendirmektedir. Görme yeteneğini güçlendirmektedir. Cildin nem dengesini koruyarak, daha genç görünmesine

yardımcı olmakta ve cilt hücrelerinin işlevlerini düzenlemektedir. Ayçiçek yağının bazı karakteristik özellikleri Tablo 1.4'te verilmektedir.

Tablo 1.4: Ayçiçek yağının bazı karakteristik özellikleri (Swern, 1982)

Analizler	Değer
Özgül ağırlık, (25°C)	0,915-0,919
Kırılma indeksi, (25°C)	1,472-1,474
İyot sayısı (g iyot/100 g yağ)	125-136
Sabunlaşma sayısı (mg KOH /1 g yağ)	188-194
Sabunlaşmayan madde miktarı, %	1,5

1.1.4 Mısır Yağı

Mısır tohumundan elde edilen bir yağ çeşididir. Rafine mısır yağı % 99 oranında trigliserit içermektedir ve bunların % 59'u çoklu doymamış yağ asidi, % 24'ü tekli doymamış yağ asidi, % 13'ü doymuş yağ asitlerinden meydana gelmektedir. Tablo 1.5'te mısırın kimyasal bileşimi verilmektedir.

Tablo 1.5: Mısırın kimyasal bileşimi (Yazıcıoğlu, Karaali, 1983)

Su, %	11,9
Protein, %	12,0
Yağ, %	17,0
Azotsuz ekstrat, %	48,8
Ham lifler, %	5,5
Kül, %	5,0

Mısırözü yağı iyi bir enerji kaynağıdır. Sindirilme oranı yüksektir. Gerekli yağ asitlerini ve E vitamini içermektedir. Doymamış yağ asidi içerdiği için kandaki kolesterolü ve kan basıncını dengelemeye yardımcı olmaktadır. Tablo 1.6'da mısırözü yağının bazı karakteristik özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.6: Mısırözü yağının bazı karakteristik özellikleri

Analizler	Değer
Özgül ağırlık, (25°C)	0,915-0,920
Kırılma indeksi, (25°C)	1,470-1,474
İyot sayısı (g iyot/100 g yağ)	103-128
Sabunlaşma sayısı (mg KOH /1 g yağ)	187-193
Sabunlaşmayan madde miktarı, %	1,1-2,0

Swern tarafından mısırözü yağının % 0,2-1,7 miristik asit, % 8,0-12,0 palmitik asit, % 0,2-1,6 palimitoleik asit, % 2,0-5,0 stearik asit, % 19-49 oleik asit ve % 34-62 linoleik asit içerdiği rapor edilmiştir (Swern, 1982).

1.1.5 Kanola Yağı

Kanola, kolza bitkisinden üretilen yağa verilen isimdir. Bu bitkiden elde edilen yağ oleik asit, linoleik asit ve Omega-3 yağ asidi içeriyor olması ve doymuş yağ oranının düşük olması nedeniyle sağlık için yararlı kabul edilmektedir. Kanola yağı % 38-50 yağ ve % 16-24 protein içermektedir. Yazlık ve kışık dönemde kısa sürede yetişebilmekte olması, diğer yağlara göre daha fazla ürün ve yağ sağlaması önemli bir yağ bitkisi olduğunun göstergesidir. Kanola yağının toplamda doymuş yağ asidi içeriği % 5,4-9,5; toplam doymamış yağ asidi içeriği % 90,5-94,2 arasında değerlere sahiptir. Kanola yağının bileşiminde var olan en önemli yağ asitleri oleik ve linoleik asitlerdir. İnsanların besinlerle linoleik asit alması gerekmektedir. Linoleik asit, lifli sebzelerde, tohumlarda, fındıkta, anne sütünde, balık (tuna, karides, somon, sardalya, ringa balığı) ve tohumlardan yapılan yağlarda bulunmaktadır. Linoleik asit merkezi sinir sistemi, göz ve trombositler için önemlidir. Kolesterol seviyesini ve trigliserid seviyesini düşürmekte, kan hücrelerinin akışkanlığını arttırmakta, bağışıklık sistemini güçlendirmekte ve damar tıkanıklıklarının oluşmasını engellemektedir. İnsanların çoklu doymamış yağları tüketmeleriyle güçlü bir antioksidan olan E vitaminini alma olasılıkları paralellik göstermektedir.

1.2 Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal atom veya iyonu ile buna bağlı değişik sayıda yüklü veya yüksüz gruplardan meydana gelen bileşiklerdir. Metal iyonuna bağlanan ve yapısında ortaklanmamış elektron çifti içeren yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Koordinasyon bileşiklerinde, ligandlar merkez atomuna donör atom denilen atomlar ile bağlanırlar. Metal atomuna bağlanacak tek bir donör atom taşıyan ligandlara monodentat (tek dişli), iki donör atom taşıyan ligandlara bidentat (iki dişli), üç, dört, beş ve daha fazla sayıda donör atom taşıyan ligandlara ise polidentat (çok dişli) ligand denir.

Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon kimyası genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir; metal değerliği ne kadar büyükse koordinasyon sayısı da o kadar büyüktür. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikleri en kararlı ve en çok incelenenleridir (Pirinççi, 2008).

Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen metalin yapısı ile ilgili faktörler;

- Metal iyonunun büyüklüğü
- İyonun yükü
- İyonlaşma gerilimi'dir.

Ligand yapısının kompleks kararlılığı üzerine etkileri şu şekilde sıralanabilir:

- Ligandın bazikliği
- Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
- Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
- Şelat halkalarının büyüklüğü
- Ligandın yapısındaki sterik etkiler
- Rezonans etkiler

Koordinasyon bileşiklerinin analitik amaçla kullanılması günümüze kadar pek çok bileşik için söz konusu olmuştur. Bunlardan nikelin kantitatif tayininde dimetilglioksimin kullanılması koordinasyon bileşiklerinin analizdeki önemini ortaya

koyan örneklerdendir. Kandaki demirin pirol sistemine bağlandığı hemoglobin yapısı koordinasyon bileşiklerinin önemini ortaya koyan bir başka örnektir.

Koordinasyon bileşikleri gıda maddelerinde, boya endüstrisinde, tekstil endüstrisinde ve daha pek çok alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Koordinasyon bileşikleri polimerizasyon endüstrisinde analitik reaktifler olarak, ilaç sanayisinde, cevher zenginleştirmede ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır (Schrauzer, 1964). Yapılan çalışmalar sonucunda, oksim bileşiklerinin antioksidan, antikanser, antiviral, antibakteriyel özellikler gösterdiği belirtilmiştir (WHO, 1982).

1.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Bu çalışmada ayırma yöntemi olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmıştır. Ekstraksiyon, çözücü kullanılarak yapılan bir ayırma işlemidir. Sıvı sıvı ekstraksiyonu, bir maddenin birbirinde çözünmeyen veya çok az çözünen iki fazın birinden diğerine seçimli olarak geçişi ilkesine dayanır. Fazlardan biri çoğu zaman su diğeri ise organik bir çözügendir. Çözünen madde çözünürlük farkına bağlı olarak iki çözücü fazı arasında dağılır. En çok kullanılan organik çözücüler; benzen, dietileter, hekzan, kloroform, karbon tetra klorürdür. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, nitel ve nicel analiz öncesinde iyonları koordinasyon bileşikleri şeklinde ayırma ve deriştirmede, organik bileşiklerin ayrılmasında ve deriştirilmesinde kullanılır. Bu çalışmada metallerin bulunduğu yağ fazı ve yağ fazı ile karışmayan etanollü sulu faz oluşturulmuş ve yağlardan metal ekstraksiyonu için bir Schiff bazından yararlanılmıştır.

Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde gerçekleştirilen ayırmalar basit, temiz ve hızlı olmaktadır. Bu teknik çok az miktardaki maddelere uygulanabildiği gibi büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir. Çözücü ekstraksiyonu basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir.

1.4 Ağır Metaller

Metaller, doğal olarak yer kabuğunun yapısında bulunan elementlerdir. Periyodik cetvelde hidrojenden uranyuma kadar 90'ın üzerinde element mevcuttur ve bunların 20'si hariç diğerleri metal olarak karakterize edilmektedir. Ancak bu metallerin 59 tanesi "ağır metaller" olarak sınıflandırılmaktadır (Krenkel ve Novotny 1980).

Son yıllarda ağır metaller hakkında yapılan bilimsel araştırmaların sayısının artmasının sebebi, aşırı miktarlarının canlı yaşamı üzerindeki toksik etkileri (Alloway ve Ayres, 1997), ortamda ve organizmaların bünyesinde birikebilir olmaları ve doğal proseslerle giderilmelerinin çok yavaş olmasıdır.

Enstrümental analiz yöntemlerinin gelişimine paralel olarak, değişik alanlarda ve değişik amaçlarla yapılan kimyasal araştırmaların sayısı gittikçe artan bir ivme göstermiştir. Bu alanlardan biri de eser element analizleridir. Literatür araştırmaları, eser element analizleriyle ilgili çalışmaların önemli bir kısmının organizmalardaki eser elementlerin tayin edilmesine ve çevre kirliliği araştırmalarına yönelik olduğunu göstermiştir.

Sanayi devriminin görülmeye başlamasından bu yana, insanlık üstel bir oranda pek çok zararlı bileşiği çevreye tanıtmıştır. Çeşitli organik bileşik ve ağır metallerden oluşan bu tehlikeli kirleticiler insan sağlığı için ciddi risklere sebep olmaktadır. Ağır metaller başlıca bir sorundur, çünkü onlar ayrışarak yok olamazlar. Bu nedenle kirlenmiş topraklar, yer altı suları ve yüzey sularının temizlenmesi için kirlenmiş alanlardan toksik metallerin uzaklaştırılması gerekir.

Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir-çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar (Şahin,2007).

İnsanlar ve hayvanlar, normal büyüme ve çeşitli biyolojik fonksiyonları yerine getirebilmek için besin ve vitaminlere ek olarak bazı elementlere ihtiyaç duymaktadırlar. Bu elementlerin canlı organizmalarda oldukça önemli görevleri vardır. Bazı metallerin ultra eser veya eser miktarları olmaksızın birçok biyokimyasal reaksiyon için çok gerekli olan kofaktörler meydana gelemez. Fakat metaller belli optimal seviyelerini aştıkları zaman hücrelere toksik etki yaparlar. Bu sebeple metallerin canlı organizmada istenilen seviyede bulunması istenir. Bazı ağır metaller uygun konsantrasyonlarda enzimatik aktiviteler için gerekli olmalarına rağmen, normal konsantrasyonları geçtiklerinde enzimlerin önemli bölümünü inhibe ederler. Ag, Hg, Cu, Ni ve Pb gibi metaller özellikle toksiktir ve genellikle katalitik aktivitelerden sorumlu enzimleri inhibe ederler. Dolayısıyla gıdalarda, insanların kullandığı çeşitli materyallerde, ilaç ve çevresel örneklerde bu metallerin tayininde kullanılabilir yeni, pratik, ekonomik, güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçların alınabildiği, rutin analizler için uygun olan ve en önemlisi duyarlılığı yüksek yöntemlerin geliştirilmesi yönünde çeşitli araştırmalar olanca hızıyla devam etmektedir (Pirinççi, 2008).

1.4.1 Çinko (Zn)

Tablo 1.7: Çinkonun periyodik özellikleri

Atom numarası	30	Atom kütlesi	65,39
Elektron dağılımı	(Ar).3d ¹⁰ .4s ²	Yükseltgenme basamağı	+2
Erime noktası (°C)	419	Kaynama noktası (°C)	907
Yoğunluk (g/cm ³)	7,14	İyonlaşma potansiyeli	9,39
İyon yarıçapı	0,70	Yükseltgenme potansiyeli (V)	+0,76
İzotopları	64(48),66,67,68,70		

Dünya’da üretilen çinko temel olarak, demir ve çelik malzemelerin koruyucu kaplamalarında, pirinç veya çinko olarak kullanılır. Çinko kaplamalar, çeliği, sac, boru, kablo ve çivi gibi malzemeleri paslanmaya karşı korur. Üretimin geri kalanından, boya, ilaç gibi maddelerin yapımında yararlanılmaktadır. Döküm

ürünlerinin önemli bir bölümü otomotiv sanayisinde kullanılır. Ayrıca çinko alaşım dökümleri, anahtar, kapı kolu, banyo malzemeleri yapımında kullanılır. Kuru pillerin çoğunda negatif elektrot yerine geçen pilin dış kabı çinkodan yapılır.

Çinko ve tuzları zehirli olduğundan yemek kapları yapılmaz. En önemli bileşiklerinden çinko oksit (ZnO) ısıyı kolayca soğurma ve iletme özelliğine sahip olması nedeniyle genellikle kauçuk malzemelerde ısı dağıtıcı olarak, seramik yapımında ve tıpta merhem olarak; Çinko sülfat ($ZnSO_4$), zararlı ot ilaçları, elektrolizde elektrolit, ağaç korunmasında, yapay ipek üretiminde, tekstil sanayisinde mordan olarak kullanılmaktadır.

Çinko klorür ($ZnCl_2$), su soğurma gücü çok yüksek olduğundan kurutma maddesi, koku giderici olarak dezenfeksiyon maddesi, amonyum klorürle birlikte lehimcilikte, aktif kömür elde edilmesinde, eşyaları ateşe karşı daha dayanıklı hale getirmede, kağıt sanayisinde, merserize pamuk yapılmasında, çinko oksitle birlikte yapılan karışımı suyla birleştirildiğinde sertleştiği için dişçilikte, çözeltilerinden kerestelerin çürümesinin önlenmesinde yararlanır.

İnsan vücudunda çinkonun varlığı ilk olarak 1939 yılında belirlenmiştir. Çinkonun, karbonik anhidraz enziminin yapısında bulunduğu anlaşılmıştır (Bilgiç, 2001).

Çinko insan vücudu içinde çok önemli bir elementtir. İnsanda kırmızı kan hücrelerinde bulunur. Pankreasta bulunan çinko ise insülin depolanmasına yardım eder. Bilindiği gibi insülin hormonu kandaki şeker oranını düzenlemeye yarayan hormondur.

Eser elementler arasında çinko, demirden sonra canlıların bünyesinde en çok bulunan elementtir. Yaklaşık 60 kg'lık bir insanda 0,5-2,0 g arasında çinko bulunur (Bilgiç, 2001).

Vücutta yeterli miktarda çinko bulunması, bağışıklık sisteminin güçlenmesine, bunun sonucu olarak, kış aylarında, soğuk algınlığı, gribe karşı etkili olur. Alyuvarların ve antikorların oluşmasına yardım eder. Yaraların çabuk iyileşmesi, görme duyusunun güçlenmesini sağladığı gibi, A vitamininin kimyasal bileşimini harekete geçirdiğinden mikrop öldürücü etkisi yapar, sivilcelerin

kaybolmasını sağlar. Hücre yenilenmesinde payı olduğundan cildi güzelleştirir, el tırnaklarını sertleştirir, saçı kuvvetlendirir, adet görme ağrılarını hafifletir, kısırlığı önler, zehirli maddelerin etkilerini azaltır. Çinko eksikliği, şeker ve böbrek hastalarında çokça gözlenir. Eksiklik, kişiyi enfeksiyon hastalarına karşı korumasız yapar ve tat, koku duyularını zayıflatır.

Çinkoya olan ihtiyacımız günlük 15 mg civarındadır. Yetişkinlerin çinko gereksinimi gençlerden ve çocuklardan fazladır. Çinko azlığında, hastalıklara karşı bağışıklığın azalması, çocuklarda öğrenme yeteneğinin sınırlı olması, saç dökülmesi, kısırlık, soğuk el ve ayaklar, tat alamama gibi sonuçlar gözlenir. Kırmızı et, süt ve süt ürünleri, karaciğer, yumurta, deniz ürünleri, fasulye, bezelye, fındık, başlıca çinko kaynaklarıdır.

1.4.2 Bakır (Cu)

Bakır açık kırmızı renkli, ısı ve elektriği en iyi ileten metallere birisidir. Atom numarası 29, atom kütlesi 63,546 g/mol ve yoğunluğu 8,96 g/cm³ tür. Bakır soy metallerin ilk örneğidir. Bu nedenle atmosferik etkenlere kısmen dayanıklıdır.

Bakır(I) kompleksleri olefinlerle birleşir. Bu tepkimeler, monoolefinleri diğer hidrokarbonlar veya poliolefinlerden ayırmakta kullanılır (Tunalı, 2007)

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi biriminin uzaklığına bağlıdır. Bakır “Lithofil” (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir. Bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1’i biyolojik olarak kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çöker. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5-50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyunda bakır konsantrasyonu 0.15 µg/L ve tatlı sularda ise 1-20 µg/L’dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 – 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2-740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır

bulunur. Kirletilmemiş topraklarda bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir.

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Örneğin % 1-20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır.

Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1-2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7-5,0 mg/kg'a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3-19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200-400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. İnsan vücudunda yaklaşık olarak 100-150 gram kadar bakır bulunur. Bunun % 10'u karaciğer ve beyinde, geri kalanı ise kandadır. Bakır, kanda plazmaya ve alyuvarlara dağılmıştır. Kanda, demir ile beraber, hemoglobini meydana getirir. Bakır ayrıca birçok enzimin fonksiyonunu ve kalp çalışmasını düzenler. Vücutta bakır yüklemesi yapıldığı takdirde, kırık kemiklerin kaynaması hızlandırılır. Vücudun günlük bakır ihtiyacı 1,5-3,0 mg arasında değişir. Bakır vücut tarafından zor emilen bir maddedir. Besinlerdeki bakırın ancak % 5'i vücut tarafından alınır. Karaciğer, fındık, kuru üzüm, istiridye, midye ve mürekkep balığı bakırca zengindir. Bakır eksikliği, kansızlık ve kemik yapısında bozukluklarla kendini gösterir.

Bakırın vücut gelişmesi üzerine kötü etkisinin de olduğu savunulmaktadır. Aynı zamanda yapılan araştırmalar, bakırın, vücuttaki beta-amiloid proteininin atılmasını engelleyerek Alzheimer riskini arttırdığını göstermiştir. Fakat ne kadar bakırın bu riski arttırdığı konusunda kesin bir bilgi yoktur.

Bakır eksikliğinde büyüme yavaşlar, saç dökülür, iştahsızlık, cilt sorunları oluşur, tiroid hormonları azalır, kolesterol artışı ile kalpte çarpıntılar ortaya çıkar, vücudun savunması azalır, hastalıklar daha uzun ve ağır seyreder. Bakırın vücutta fazla birikmesi ruhsal sorunlar, hafıza noksanlığı, iştahsızlık, eklem ağrıları, kekemelik görülür. Bakır fazlalığı, depolanmış suların kullanılması, bakır kaplarda

yemek pişirilmesi, sonucunda kolayca oluşur. Besin maddelerinden tahıllar, kuru yemişler, yapraklı sebzeler, kabuklu deniz ürünleri, karaciğer bakır kaynaklarıdır.

1.4.3 Demir (Fe)

Demirin kimyasal simgesi olan Fe, latince “demir” anlamına gelen “ferrum”dan türetilmiştir. Demirin atom numarası 26, atom ağırlığı 55,845 g/mol ve özgül ağırlığı 7,86 g/cm³ tür. Arı halde gri-siyah gümüşü renkli bir metal olan demir (Fe), Dünya’daki metaller içinde en bol bulunanların ikincisi, elementler arasında ise dördüncüsüdür. Demir +2 ve +3 değerliklerinde tuzları şeklinde bulunur. Demir(II) tuzları kolaylıkla demir(III) tuzları haline yükseltgenirler.

İyon halindeki Fe²⁺ bileşikleri, Fe³⁺ bileşiklerinden daha kararlıdır. Demir bileşiklerinden, karbonatlı, fosfatlı, sülfürlü olanları suda çözülmez, diğerleri çözünür. Demir, hemoglobin oluşumunda rol alan etkin bir maddedir. Oksijen taşır. Karbon monoksit zehirlenmeleri, hemoglobinin karbon monoksitle karboksi hemoglobin yapmasından ileri gelir. Böyle zamanlarda hemoglobin oksijen taşıyamaz. Enzimlerin yapısında bulunur. Demir hidroksit, polimaltoz kompleksi ya da demir protein süksinat ve türevleri halinde ilaçların yapısında bulunur.

İnsan vücudunda demirin % 60-70 kadarı kan hücrelerindeki hemoglobin içinde, % 10-13 kadarı kaslarda miyogloblin içinde, % 15-30 kadarı karaciğer, dalak, kemik iliğinde depolanmış haldedir. Gıdalardan yeteri kadar demir alınmaması, kan kaybı gibi durumlarda demir eksikliği anemisi gözlenir. Bazı hastalıklarda veya ilaç halinde gereğinden fazla demir alınmasında vücutta aşırı demir birikir.

Bir kişinin günde 10-15 mg demir alması gereklidir. Bir kısım demir, ferritin, hemosiderin moleküllerinin yardımı ile gereğinde kullanılmak üzere depo edilir. Demirin fazlası insanlar için zehirleyicidir, çünkü aşırı miktarda alınan iki değerli demir (ferros demir) vücuttaki peroksitlerle reaksiyona girerek serbest radikaller oluşturur. İnsan vücudu demirin emilimini çok sıkı kontrol eden bir mekanizmaya sahipse de vücuttan atılmasına ilişkin fizyolojik bir yetisi yoktur. Dolayısıyla, alınan aşırı miktardaki demir, sindirim sisteminin tüm bölgelerindeki hücrelere zarar verebilir ve kan dolaşım sistemine girebilir. Ergenlik çağında, gelişim hızlı

olduğundan demir ihtiyacı artar. Demir eksikliğinde, soluk beniz, çarpıntı, nefes darlığı, yorgunluk, halsizlik gibi genel belirtiler yanında, dudak köşelerinde çatlaklar, tırnak kırılması, saç kırılması, dil yanması, iştahsızlık, kabızlık, çabuk yorulma, çarpıntı, nefes darlığı ortaya çıkar. Demirce zengin olan besin maddeleri, hayvansal gıdalar, karaciğer, dalak, organ etleri, yumurta, bitkisel gıdalardan; üzüm, pekmez, kuru meyveler, yeşil sebzeler, baklagiller, fındık, fıstık, susam sayılabilir.

1.4.4 Nikel (Ni)

Nikel atom numarası 28, yoğunluğu 8,9 g/cm³ ve erime noktası 1453 °C olan bir metaldir. Doğada bileşikleri halinde bulunur.

Paslanmaz çelikte aşınmaya karşı direnç vermek için, cama yeşil rengini vermek için, hidrojenlenme tepkimesinde katalizör olarak, zırh kaplamasında, deniz suyundan tatlı su elde edilen tesislerde nikelden geniş ölçüde yararlanılır. Nikelden elde edilen kaplamalar; otomobillerde, makinelerde, ev eşyalarında, çelik parçaları süslemek için, deniz içinde kullanılan aletlerin yapılmasında çokça kullanılır.

Nikel, şeker hastalarının bünyesi için çok gerekli bir mineraldir. Lahana, mantar, kayısı, havuç, soğanda bulunur. Gıda maddeleri az miktarda nikel içerir ancak çikolata ve katı yağların yüksek oranda nikel içerdiği bilinir.

1.5 Yağlarda Metallerin Tayin Yöntemleri

Literatür incelendiğinde yağda metal tayinleri için çeşitli spektroskopik yöntemler kullanıldığı görülmektedir. Yöntemlerde ilk aşama yağın analize hazırlanmasıdır. Bu yöntemlerin birçoğunda yağın analize hazırlanması için parçalanması gerekir. Yağı parçalamak için kullanılan yöntemlerden bir tanesi asitle ekstraksiyon ya da kül fırınında yakma işlemidir. Bu yöntemde örneğin kirlenme olasılığı fazladır ve kesinlik kötüdür. Ooms ve Pee tarafından (1983), kuru yakma metodunun birkaç elementin ısıtma esnasında kaybolmasına rağmen basit ve doğrudan olduğu, yağ yakma metodunun ise inorganik bileşiklerin kaybına sebep

olmamasına rağmen bu metotta patlama (özellikle perklorik asit kullanımında) ve safsızlık bulaşma riskinin yüksek olduğu rapor edilmiştir (Ooms, 1983).

Ooms ve Pee (1983), rafine mısır yağında eser düzeyde bulunan Cu, Fe, K, Na, Ni ve Zn metallerinin tayinini 5 farklı analitik teknik (kuru yakma, HCl/EDTA ile ekstraksiyon, HCl ile ekstraksiyon, HNO₃ ile ekstraksiyon, standart katma yöntemi) kullanarak atomik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirmişlerdir. Örnek analize hazırlama yöntemlerinden kuru yakmada 30 g yağ örneği kül fırınında 300°C'de 24 saat küllendirilmiştir. Ardından 400°C'de 2 saat, sonrasında 500°C'de 20 saat bekletilerek küllendirme işlemi tamamlanmıştır. Soğutmadan sonra kül 5 mL 2 M HNO₃ çözeltisinde çözülmüş ve ardından 30 dk ısıtılmıştır. Sonrasında 2 M HNO₃ ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Ekstraksiyon işleminde çözgen olarak MIBK kullanılmıştır. Yağ-çözgen oranı belirlendikten sonra çözelti 20 saat karıştırılmıştır. Mısır yağının metal içeriğinin tayininde, yakma ve organik çözgende çözme metotları ile birbirine benzer sonuçlar elde edilirken, ekstraksiyon metodu ile daha düşük geri kazanım değerleri elde edildiği gözlenmiştir. Ekstraksiyon metodunda en yüksek geri kazanım değerleri HNO₃ ve HCl/EDTA ile hazırlanan çözeltilerde bulunmuştur. EDTA eklenmemiş HCl ile geri kazanım sonuçları düşük tespit edilmiştir. Yakma prosedürünün doğru kullanılırsa duyar ve yararlı bir teknik olduğu belirtilmiştir.

Yağı parçalamak için kullanılan yöntemlerden bir diğeri mikrodalga ile çözünürleştirme işlemidir. Mikrodalga ile örnek çözünürleştirmede çok küçük miktarlarda yağ örneği kullanılmakta ve parçalama işleminden sonra örnek seyreltilmektedir. Bu yöntem seyreltme etkisinden dolayı, yağda bulunan eser düzeyde elementlerin tayininde yüksek duyarlılıkta bir cihaz gerektirmektedir. Bunun yanında mikrodalga çözünürleştirmede basınç veya sıcaklık kontrollü sistemler kullanılmalı ve yüksek güvenlik önlemleri altında çalışılmalıdır.

Zeiner ve arkadaşları (2005), zeytinyağında eser düzeyde bulunan elementlerin tayinini ICP-AES ve AAS kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Zeytinyağ örnekleri, HNO₃ ve H₂O₂ karışımı kullanılarak mikrodalga ile çözünürleştirilmiş ve Ca, Fe, Mg, Na ve Zn elementlerinin derişimi ICP-AES ile tayin edilmiştir. Ca derişimi 1,3-9,0 µg g⁻¹, diğer elementlerin derişimi sıra ile 15,31-3,26-33,10-3,39 µg

g^{-1} olarak bulunmuştur. Al, Co, Cu, K, Mn ve Ni elementlerinin tayini ETA-AAS ile gerçekleştirilmiş ve derişimleri $0,15-1,5 \mu g g^{-1}$ aralığında bulunmuştur.

Angioni ve arkadaşları (2006), sızma zeytinyağında bulunan Cu, Cd, Pb ve Zn metallere tayinini ICP-OES ile gerçekleştirmişlerdir. Yağ örnekleri analize hazırlık aşamasında mikrodalga ile çözünürleştirilmiştir. 4 mL HNO_3 ve 2 mL H_2O_2 0,25 g zeytinyağ örneği üzerine eklenmiştir. Örnek $200^\circ C$ 'de bozundurulmuştur. Yöntemin tayin sınırı Cd için $0,05 \mu/L$, Cu için $0,25 \mu/L$, Zn için $0,30 \mu/L$ ve Pb için $3,75 \mu/L$ olarak saptanmıştır.

Chen ve arkadaşları (2001), yenilebilir katı ve sıvı yağlarda arsenik tayinini atomik floresans spektrofotometresi ile gerçekleştirmişlerdir. Yağ örnekleri mikrodalga ile çözünürleştirilmiştir. 0,5 g yağ örneği üzerine 10 mL H_2SO_4 ve 5 mL HNO_3 eklenmiş ve yağ örneği mikrodalgada çözünürleştirildikten sonra AFS ile arsenik tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntemin tayin limiti 50 pg/mL olarak bulunmuştur. Yağ örneklerine 0,05-0,10-0,20 ppm arsenik eklenerek geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış ve $86,9-94,7 \%$ aralığında bulunmuştur.

Lori B. Allen ve arkadaşları (1998), yenilebilir yağlarda Cu, Pb, Ni analizlerini ICP-AES ve GFAAS kullanarak yapmışlardır. GFAAS ve ICP-AES performans farklarının çok az olduğunu ancak belirtme sınırının GFAAS de ICP-AES'ye göre daha düşük olduğunu saptamışlardır.

Martin-Polvillo ve arkadaşları (1994), ayçiçek ve zeytinyağında Al, Cr, Cu, Fe, Ni ve Pb elementlerinin AAS ile tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Yağların metal içerikleri depolama öncesi ve depolama sonrasında ölçülmüştür. Farklı koşullar altında depolanan (karbon çelik, paslanmaz çelik, alüminyum) yağlarda metal kontaminasyonları incelenmiştir. Ek olarak, depolama sonrası yağların kalitesi (asit değeri, peroksit değeri, K_{270} , oksidatif kararlılığı) incelenmiştir. Güven sınırları Al için 2,2- Cr için 3,6- Cu için 0,6- Fe için 3,3- Ni için 7,5- Pb için 1,8 ppb olarak, belirtme sınırı Al için 13,6- Cr için 6,8- Cu için 1,3- Fe için 4,4- Ni için 14,9- Pb için 6,6 ppb olarak bulunmuştur. Yağlarda eser metal tayini için önerilen bu analitik yöntemde, elde edilen verilere göre, fiziksel ve kimyasal değişikliklerin yağ kalitesi üzerinde etkili olduğu rapor edilmiştir.

Yağ örneklerinin analize hazırlanması işlemleri olmaksızın yağda metallerin doğrudan tayinleri de mümkündür. Bu yöntemlerden biri yağ emülsiyonu oluşturmadır. Yağ örneği grafit fırın atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometresine (GF-AAS) veya indüklenmiş çift plazma atomik emisyon spektrometresine (ICP-AES) direkt olarak verilebilir. Bu yöntemde fiziksel girişim olasılığı yüksektir. Bunun yanında GF-AAS veya ICP gibi duyar cihazlar gerektirmektedir (Bağdat Yaşar, Köse Baran, Alkan, 2012, s. 89-100).

Castillo ve arkadaşları (1999), yapmış oldukları çalışmada zeytinyağında çeşitli metallerin ICP-MS ile eş zamanlı tayini için basit ve hızlı bir yöntem önermişlerdir. Zeytinyağı emülsiyonlarının oluşumunun basitleştirilmiş bir örnek hazırlama işlemi olduğu gösterilmiştir. Zeytinyağı emülsiyonlarının oluşumu ve stabilizasyonu için kimyasal koşulların optimizasyonu rapor edilmiştir: pH, emülgatör, karıştırma süresi, reaktifler ve örnek hacimlerinin optimum değerleri belirlenmiştir. Güç, akış hızı gibi aygıtsal parametrelerin optimizasyonundan sonra plazma içine emülsiyonların doğrudan girişi ile Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Tl, Pb, U, V ve Zn eş zamanlı tayini ICP-MS ile yapılmıştır. Geri kazanım yüzdeleri % 93-115 olarak belirlenmiş ve belirtme sınırı $0,25-50 \text{ ng g}^{-1}$ bulunmuştur. Zeytinyağında yapılan çalışmada çok düşük içerikteki metallerin tayini için belirtme sınırının uygun olması ve geri kazanım yüzdelerinin yüksek oluşu nedeniyle bu metodun bu tür tayinler için uygun olduğu gösterilmiştir.

M. Murillo ve arkadaşları (1999), yemeklik yağlarda Cu, Fe, Ni metallerinin analizini ICP-AES kullanarak yapmışlardır. ICP-AES de organik matrikslerde metal tayininde emülsiyonları kullanmışlardır. Yağları emülsiyon haline dönüştürerek, organik çözgen kullanmaksızın, sulu standart çözeltilerin kullanılmasıyla metal tayinlerini gerçekleştirmişlerdir.

Yağın analize hazırlanması işlemleri olmayan tayin yöntemlerinden biri organik çözgen kullanmaktır. Bu yöntemde yağın parçalanmasına gerek duyulmaksızın örnek analize hazırlanmaktadır.

Köse Baran ve Bağdat Yaşar, N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LDM) isimli Schiff bazın, yenilebilir sıvı yağlarda, yağın parçalanmasına gerek duyulmadan Cu(II) ve Fe(III) tayininde kullanılabileceğini

belirterek yeni bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde metallerle LDM isimli Schiff bazının kompleksleşmesinden yararlanılarak, yağ fazından sulu faza metal transferi gerçekleştirilmiştir. Yağlardan metallerin ekstraksiyonunda deneysel koşulların optimum değerlerinin tespit edilmesi için, deneysel veriler merkezi kompozit dizayn yöntemine göre değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda Cu(II) ve Fe(III) için $V_{LDM} / m_{yağ}$ oranı ($mL g^{-1}$); 0,76 ve 1,19, karıştırma süresi; 73 ve 67 dakika, sıcaklık; 31 ve 28 °C olarak bulunmuştur. Yağ bazlı metal standartları ile yöntem test edilerek ve Cu(II) için geri kazanım yüzdesi $99,4 \pm 2,8$, Fe(III) için geri kazanım yüzdesi $100,2 \pm 5,6$ olarak bulunmuştur. Ayrıca yöntemin gerçek yağ örnekleri üzerinde de uygulaması yapılmıştır (Köse Baran ve Bağdat Yaşar, 2010).

Köse Baran ve Bağdat Yaşar, yeni sentezlenen N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin Schiff bazı ile de çalışarak yenilebilir sıvı yağlarda demir tayinini hedefleyen bir yöntem önermişlerdir. Yöntemin temeli, yağ örneklerinin parçalanmadan, ekstraksiyon işlemi ile Schiff baz-metal komplekslerinin sulu faza alınması ve demir konsantrasyonunun FAAS ile tayinine dayanmaktadır. Yöntemin optimizasyonu merkezi kompozit dizayn metodu ile gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar belirlenmiş ve yöntem 6 farklı gerçek yağ örneğinde demir tayinine uygulanmıştır. Gerçek yağlarda demir konsantrasyonu $0,38-0,70 \mu g g^{-1}$ aralığında bulunmuştur (Köse Baran, Bağdat Yaşar, 2012b).

Ooms ve arkadaşı tarafından (1983), yağlarda doğrudan metal analizi yapabilmek için örneğin uygun bir organik çözücü ile seyreltilmesi gerektiği, çözücü ile örnek seyreltme metodunun metal konsantrasyonunu azalttığı fakat hızlilik, basitlik, safsızlık bulaşma riski az olması gibi bazı avantajlarının olduğu rapor edilmiştir.

Karadjova ve arkadaşları (1998), çalışmalarında zeytinyağında Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ve Pb tayinini ETAAS ile gerçekleştirmişlerdir. Bunun için basit ve hızlı bir metot geliştirmişlerdir. N,N-hekzametilenitiyokarbamik asit-hekzametilenamonyum tuzu (HMDC-HMA)'nu iki fonksiyonlu modifiye edici çözelti olarak kullanmışlardır. Çeşitli organik çözenler ile denemeler yapılmış ve en uygun çözücü olarak 1,4-dioksan bulunmuştur. Enstrümental parametreler belirlendikten sonra ETAAS ile ölçüm sonucu $0,1 \mu g g^{-1}$ Fe, $0,05 \mu g g^{-1}$ Ni, $0,02 \mu g$

g^{-1} Al, Cu, Cr ve Pb, $0,01 \mu g g^{-1}$ Cd ve Mn bulunmuş ve bağıl standart sapma % 8-10 konsantrasyon aralığında hesaplanmıştır. Elde edilen veriler yağ yakma metodu ile karşılaştırılmış ve iki yöntem ile elde edilen sonuçların benzer olduğu rapor edilmiştir.

List ve arkadaşları (1971), yağlarda eser düzeyde bulunan metallerin tayinini atomik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirerek yeni bir yöntem önermişlerdir. Yağda Cu derişimi yaklaşık 10 kat daha düşük belirtme sınırı ile, 0,15-0,25 ppm derişim aralığında saptanmıştır. Elde edilen veriler bakır emiliminin alev içine aspire edilen yağ miktarına bağılı olduğunu göstermiştir. Soya yağı MIBK çözelti karışımları, aspirasyon oranları, artan yağ içeriğı ile logaritmik ve doğrusal olarak azaltılmıştır. % 10'luk ve % 25'lik yağ çözeltilerinden bakır geri kazanımlarında farklılığın az olmasına rağmen, doğruluk ve kesinliğin % 10'luk yağ çözeltisinde daha iyi olduğu belirlenmiştir. AAS tekniğı ile bulunan sonuçların doğruluğı ve kesinliğı 2 farklı teknik ile karşılaştırılmıştır. Standart sapma 0,0108 ppm, bağıl standart sapma % 5 ve analitik hata % 2,5 olarak, soya yağında bulunan bakır 0,05-0,40 ppm derişim aralığında bulunmuştur.

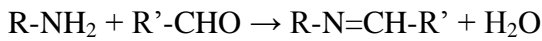
Reddy ve arkadaşları (2003), yağ ve çekirdek örneklerinde bakır(II) ve Nikel(II) elementlerinin eş zamanlı tayinini 1-fenil-1,2-propandion-2-oksim-tiyosemikarbazon (PPDOT) bileşliğinden yararlanarak, UV-Vis spektrometresi ile gerçekleştirmişlerdir. pH'ın 4,5 olduğu ortamda Cu-PPDOT kompleksinin 465 nm'de, Ni-PPDOT kompleksinin 395 nm'de maksimum absorbans verdiği görülmüştür. Komplekslerin stokiyometrisi mol oranı ve Job metodu kullanılarak belirlenmiş ve her ikisi için 1:2 olarak bulunmuştur. En uygun çözgenin DMF olduğu belirlenmiştir. Bakır için derişim aralığı 0,38-7,63 $\mu g/mL$, nikel için 0,42-3,76 $\mu g/mL$ olduğu zaman Beer yasasına uyduğu belirtilmiştir. Yemeklik yağlarda ve tohumlarda Cu(II) ve Ni(II)'nin eş zamanlı tayin sonuçları verilmiştir. Bilinen metotla sonuçlar karşılaştırılmış ve yöntemin bu tür tayinlerde kullanılabilir olduğu saptanmıştır.

1.6 Schiff Bazları

Schiff bazları, ilk olarak 1869'da H.Schiff tarafından salisil aldehit ile anilinin kondenzasyonu reaksiyonundan elde edilmiş olan ve yapısında azometin bağı (imin) bulunduran organik maddelerdir. Diğer bir söyleyişle; primer aminler ile karbonil bileşiklerinin (aldehit veya keton) kondenzasyon tepkimesi vererek oluşturdukları azometin bileşikleridir.

Cimerman ve arkadaşları tarafından, birçok enstrümental yöntemin temel bir bileşen olarak organik reaktif kullanımını gerektirdiği, Schiff bazlarının çeşitli organik ve inorganik maddelerin basit, ucuz ve etkili tayininde kullanılmalarından ötürü cazip oldukları rapor edilmiştir (Cimerman, 1997). Bu çalışmada 5-bromo-2-hidroksi benzaldehit ile 1,3 diamino propanın kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiş olan N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3propandiamin (BSP) Schiff bazı ligand olarak kullanılmıştır.

Schiff bazlarının bilimsel alandaki önemi, Paul Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmalarından sonra ortaya çıkmıştır. Schiff bazları, reaksiyona giren karbonil bileşiğinin aldehit ya da keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak isimlendirilebilirler. Amin ve karbonil bileşiklerinin yapılarına ve molar oranlarına bağlı olarak birbirinden farklı yapıda çok çeşitli Schiff bazları elde etmek mümkündür.



Amin Karbonil Schiff bazı (Azometin bileşiği)

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması iki küçük molekülün birleşip büyük molekül oluşturması ile su gibi küçük bir molekülün ayrılması esasına dayanır. Bu katılma-ayrılma reaksiyonlarında azometin bağı içeren bileşiklerin meydana gelmesi ortamın pH'ına bağlıdır. Kondenzasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması reaksiyonu sola kaydırır. İstenmeyen bu durumun gerçekleşmemesi için reaksiyonda susuz veya suyu kolaylıkla tutabilen ortamlarda çalışılır.

Bilgiç tarafından Schiff bazlarının amfiyotik çözücülerde çok zayıf bazik özellik gösterdiği, bu bazlığın molekülde bir başka pozisyona asidik bir grup

girmesine engel olmadığı rapor edilmiştir. Bazlık özelliğinin, aminlerdeki gibi iminik azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinden kaynaklandığı, bu ortaklanmamış elektron çiftinin azot üzerindeki durumuna bağlı olarak Schiff bazlarının asidik veya bazik ortamlarda hidroliz olduğu rapor edilen diğer bir husustur. Moleküle bağlı diğer elektron salıcı grupların Schiff bazının bazlığını artırırken, nitro ve siyano gibi elektron çekici grupların bazlık özelliğini azalttığı, bu grupların aynı zamanda hidrolizi de etkilediği belirtilmiştir (Bilgiç, 2001).

Çadıroğlu tarafından Schiff bazlarının imin veya azometin bağı (C=N-) bağı içeren bileşikler olduğu ve NaBH₄, LiAlH₄ ile kolaylıkla sekonder aminlere indirgendikleri rapor edilmiştir. Meydana gelen bu sekonder aminlerde azot atomunun elektron yoğunluğunun arttığı fakat rezonans ve elektron delokalizasyon özelliğinin azaldığı, yani ligandın metal iyonlarına karşı seçiciliğinin değiştiği bildirilmiştir (Çadıroğlu, 2008).

Akay tarafından Schiff bazlarının, çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesinin, bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da arttırdığı rapor edilmiştir (Akay, 1995). Schiff bazlarının özel kompleksleşme yeteneklerine sahip oldukları, bu sebeple Schiff bazlarının değişik analitik uygulamalarının söz konusu olduğu Koçyiğit tarafından rapor edilmiştir. Schiff bazlarının, kolaylıkla geçiş metalleri ile kararlı hale geçmelerinden dolayı koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynadıkları belirtilmiştir (Koçyiğit, 2010). Aksuner ve arkadaşları tarafından, Schiff bazlarının geçiş metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturdukları ve polimerik membranların iyon taşıyıcıları olarak görev yaptıkları rapor edilmiştir (Aksuner, 2009). 1997 yılında Cimerman ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Schiff bazlarının çeşitli organik ve inorganik maddelerin basit ve ucuz olarak tayin edilmesinde kullanıldıkları için analitik reaktifler arasında ilgi çekici oldukları rapor edilmiştir (Cimerman, 1997). Afkhami ve arkadaşları tarafından, Schiff bazlarının fotokromik ve termokromik özelliklere sahip oldukları, proton transferi ile tautomer dengesi oluşturmaları, biyolojik ve farmakolojik aktivitelerinin yanı sıra analitik uygulamalar

için de uygun olmaları gibi pek çok özelliklere sahip olmalarından dolayı yaygın olarak çalışıldıkları rapor edilmiştir (Afkhani, 2009).

Literatür incelendiğinde Schiff bazları ile ilgili birçok çalışma yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmaların bir kısmı elde edilen Schiff bazlarının çeşitli metaller ile komplekslerinin yapısal incelenmesidir.

Jose E. dos Santos ve arkadaşları (2005), chitosan ve salisilaldehit türevlerinden yola çıkarak biyopolimerik Schiff bazları sentezlemişler ve yapı aydınlatılması için H-NMR, IR spektrometre ve elementel analizden faydalanmışlardır.

Bunun yanı sıra Schiff bazlarının çok farklı uygulama alanları da mevcuttur. Bu alanlardan bir kısmı aşağıda verilmektedir.

Aksuner ve arkadaşları (2009), eser düzeyde bakır tayini yapabilmek için çeşitli metotlar geliştirilmiş olduğunu, bu metotlarda tayin yöntemi olarak AAS, ICP-AES, ICP-MS gibi spektrofotometrik tekniklerin ve anodik sıyırma voltametresinin kullanıldığı, metotların pahalı cihazlar gerektirdiğini vurgulamışlar ve çeşme suyu ve çay örneklerinde Cu(II) miktar tayini yapabilmek için yeni bir sensör geliştirmişlerdir. Bu sensörün hazırlanmasında polivinil klorür membranı üzerinde 4-(1-phenyl-1-methylcyclobutane-3-yl)-2-(2-hydroxy-5-norbornenylidene)aminotiazole ligandı kullanmışlardır. Yöntemin tayin sınırı $0,56 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Yöntemin doğruluğu standart referans maddeler kullanılarak belirlenmiş ve yöntemin çeşme suyu ve çay örneklerinde Cu(II) tayininde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Salisilaldehitten türetilen çok dişli Schiff bazlarının ligand olarak kullanıldığı çeşitli geçiş metal iyonu kompleksleri çok kararludur ve çok sayıda analitik uygulamaları vardır. Ali Reza Fakhari ve arkadaşları (2005), bazı doğal gıda örneklerinde metal tayini için kromojenik reaktifler kullanarak N,N'-bis(3-metilsalisiliden)-orto fenilen diamin (MSOPD) Schiff bazını sentezlemiş ve Ni metalinin doğal gıda örneklerinde spektrofotometrik tayini için Ni-MSOPD metal kompleksleşmesini kullanmışlardır. Kompleks oluşumu için optimum koşulları da tespit etmişlerdir.

Khorrani ve arkadaşları (2004), doğal sularda Ni^{2+} tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. N,N' bis (3-metilsalisiliden)ortofenilendiamin) (MSOPD) Schiff bazının oktadesil silika membran üzerine tutturulması ile doğal sularda nikel(II) tayinini Alevli Atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirmişlerdir. Metodun temeli Ni^{2+} iyonlarının MSOPD modifiye edilmiş oktadesil silika membran disk üzerinde zenginleştirilmesi ve tayinine dayanmaktadır. 3 mL kloroform içerisindeki 3 mg Schiff baz çözeltisi katı faz üzerine tutturulmuştur. Ardından çözücü $60^{\circ}C$ 'de uzaklaştırılmıştır. Oktadesil silika membran disk üzerine MSOPD modifiye edilmiş ve fosfat tamponu ile $pH=7$ 'de ortam şartlandırılmıştır. Ni^{2+} içeren çözelti diskten geçirilmiş ve diskin hava ile kurutulmasının ardından Ni^{2+} iyonları diskten 0,5 M HNO_3 ile sıyrılarak ayrılmıştır. Nikel derişimi FAAS ile ölçülmüştür. Yöntemin tayin sınırı 30 ngL^{-1} olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli doğal su örneklerine uygulanmış ve elde edilen sonuçlar yöntemin doğal sularda Ni^{2+} tayini için uygun olduğunu göstermiştir. Bu katı faz ekstraksiyonu deniz suyu ve nehir suyu örneklerine uygulanıp AAS ile ölçüm alındığında geri kazanım yüzdelerinin oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.

Kumar ve arkadaşları (2004), yapmış oldukları çalışmada, salisilaldehit asetoasetik asit hidrazon (SAAH) ligandını kullanarak alayım ve bitki yapraklarında nikelin spektrofotometrik tayinini gerçekleştirmişlerdir. Optimum koşullar belirlenmiş, en uygun çözügen dimetilformamid, en uygun $pH=6$ olarak bulunmuştur. SAAH ligandının nikel ile 1:1 oranında sarı renkli kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Bu kompleksin optimum koşullarda UV-Vis sonuçlarına göre 405 nm'de maksimum absorbans verdiği görülmüştür. Tayin limiti $1,752 \text{ ng/mL}$ bulunmuştur. Yöntem alayım ve bitki yapraklarında nikel(II) tayinine uygulanmıştır. Bilinen bir yöntem ile sonuçlar karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmüş ve bu yöntemin alayım ve bitki yapraklarında nikel tayininde kullanılabilir olduğu belirtilmiştir.

Shampur ve arkadaşları (2005), Fe^{3+} iyonlarının 5-((4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin (L) ile modifiye edilmiş analsim zeolit ile kolonda ön deriştirilmesini ve Fe^{3+} iyonlarının AAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu Schiff bazın Fe^{3+} 'ün de içinde bulunduğu çeşitli geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturduğu belirtilmiştir. Deneyleerde cam kolon kullanılmıştır. Kolona

cam pamuğu yerleştirilmiş ve üzerine analsim zeolit eklenmiştir. Öncelikle metanol ile yıkama yapılmıştır. Ardından ligandın DMF içerisindeki çözeltisi kolondan geçirilmiştir. Kolon saf su ile yıkandıktan sonra belli derişimde Fe³⁺ içeren örnek çözelti kolondan geçirilmiştir. Kolon tekrar saf su ile yıkanmıştır. Sıyırma işlemi için çeşitli eluentler denenmiş, en uygun eluent EDTA özeltisi bulunmuş ve 0,1 M EDTA özeltisi kullanılmıştır. Kullanılan ligandın bidentat olduğu ve suda çözünmediği belirtilmiştir. pH'ın oluşan metal komplekslerinin kararlılığını etkilediği için önemli bir parametre olduğu belirtilmiş ve pH=4,5 iken geri kazanımın en yüksek olduğu saptanmıştır. Geliştirilen metot içme suyu ve nehir suyu örneklerine uygulanmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Ramachandraiah ve arkadaşları (2008), yapmış oldukları çalışmada, toprak ve endüstriyel atık örneklerinde nikelin spektrofotometrik olarak tayinini N-etil-3-karbazolkarboksialdehit-3-tiyosemikarbazon (ECCT) ligandını kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çeşitli özgenler ile denemeler yapılmış, en yüksek absorbans değeri n-butanol ile bulunmuş ve çözgen olarak n-butanol kullanılmıştır. Ortam pH=6 tamponu ile şartlandırılmıştır. Yapılan çalışmada metal-ligand kompleks oranı 1:1 olarak bulunmuştur. 1,2-5,6 ppb derişim aralığında yöntemin Beer yasasına uyduğu belirtilmiştir. UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüm alınmıştır. ECCT:Ni kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunun 400 nm olduğu gözlenmiştir. Yöntem toprak ve endüstriyel atık örneklerinde nikel tayinine uygulanmıştır. Bilinen bir metot ile sonuçlar karşılaştırılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan alışma sonucunda ECCT ligandının Nikel(II) tayininde kullanılabilereği belirlenmiştir.

Sarma ve arkadaşları (2005), Pyridoxal-4-fenil-3-tiyosemikarbazon (PPT) bileşiğinin Cu ile verdiği kompleksten yararlanarak sebze ve ilaç örneklerinde bakır(II) tayinini çalışmışlardır. Reaksiyon sonucunda oluşan kahverengi kompleks n-bütanol fazına ekstrakte edilmiştir. pH 3-5,5 aralığında çalışılmış ve tayin aralığı 0,2-5,0 ppm olarak bulunmuştur. Oluşan kompleksin stokiyometrisi 1:1 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen metot yeşil yapraklı sebzelerde ve ilaç örneklerinde bakır tayininde kullanılmıştır. Elde edilen veriler AAS sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, reaktifin Cu(II) tayini için kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

Fakhari ve arkadaşları (2005), yeni bir Schiff bazı sentezleyip karakterize etmişler ve bu Schiff bazını çay, şeker, pirinç unu gibi bazı yiyecek örneklerinde nikel tayininde kullanmışlardır. Sentezlenen Schiff bazı N,N'-bis(3-metilsalisiliden)-orto-fenil diamin (MSOPD) dir. Yaptıkları çalışmada çözügen olarak metanol kullanılmış ve ortam pH'ı 8'e ayarlanmıştır. Ligandın nikel ile verdiği kompleks stokiyometrisi 1:1 olarak tespit edilmiştir. UV-Vis ve AAS ile sonuçlar alınmış ve tayin limiti 1.36×10^{-8} M olarak belirlenmiştir. Geliştirilen metot yiyecek örneklerinde nikel tayinine uygulanmıştır. Bilinen bir metot ile sonuçlar karşılaştırılmış ve benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Dalman ve arkadaşları (2002), çalışmalarında, ilaçlarda ve domates yaprağı, çay yaprağı gibi biyolojik örneklerde Cu(II) tayinini (3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etil-imino}-bütan-2-on oksim) (H₂mdo) bileşiğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. En uygun çözügen dimetilsülfoksit olarak belirlenmiştir. pH=9'a ayarlanmış ortamda Cu(II) ve H₂mdo kompleksi oluşturulmuştur. Komplekslerde metal:ligand oranının 1:1 olduğu bulunmuştur. UV-Vis spektrometresi ile ölçüm sonucu kompleksin 570 nm'de maksimum absorbans verdiği gözlenmiştir. 0,2-225 ppm lineer derişim aralığında Beer yasasına uyduğu görülmüştür. Yöntem bazı ilaç ve biyolojik örneklerde Cu(II) tayinine uygulanmış ve uygun sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Thakur ve Deb (1999), yapmış oldukları çalışmada, N,N'-diphenylbenzamidine (DPBA) ve 1-[pyridyl-(2)-azo]-naphthol-(2) (PAN) ligandlarını Triton X-100 varlığında birlikte kullanarak toprak ve havadaki toz partiküllerinde bakır(II) tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Oluşan Cu(II)-PAN-(TX-100)-DPBA kompleksinin kırmızı renkli olduğu ve kompleks stokiyometrisinin Cu: PAN:TX-100:DPBA için 1:2:2:2 olduğu belirtilmiştir. Çözügen olarak kloroform kullanılmış ve pH=7,8-9,4 aralığında UV-Vis spektrometresi ile alınan ölçüm sonucu 520 nm'de maksimum absorbans elde edilmiştir. Yöntemin tayin limiti 2 ng/mL olarak verilmiştir. Yöntem toprak ve havadaki toz partiküllerinde Cu(II) tayinine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar bilinen bir metot ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Böylelikle önerilen metodun bu örneklerde Cu(II) tayini için uygulanabileceği, yöntemin hassas, duyarlılığının oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir.

Jeong ve arkadaşları (2005), Schiff bazlarının geçiş metalleriyle çok kararlı kompleksler oluşturduklarını ve bu komplekslerin polimerik membranlarda iyon taşıyıcı olarak davrandıklarını rapor etmişlerdir. Geliştirdikleri yöntemde Schiff baz iyonoforu olarak N,N'-bis(salisiliden)-2,6-piridindiamin baz alınan yeni iyon seçici elektrot yapımı ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Kurşun(II) iyonunun seçici tepkisi PVC membran kullanılarak araştırılmıştır. PVC tabanlı kurşun seçici elektrotların temel bileşimi 33 mg PVC, 66 mg plastikleştirici, 1 mg iyonofor ve 50 mol % katkı olarak hazırlanmıştır. İyonofor, plastikleştirici, katkı ile PVC THF'nin uygun hacminde çözülmüş ve karıştırılmıştır. Ardından cam tabakalar üzerine yerleştirilmiş cam halkalar içine dökülmüştür. PVC membrandan gelen solvent oda sıcaklığında 24 saat buharlaştırılmıştır. Potansiyometrik yanıtların pH'ye bağlı olduğu görülmüş ve ölçümler sonucu pH=5 tampon çözeltisinin kullanılmasına karar verilmiştir. N,N'-bis(salisiliden)-2,6-piridindiamin baz alınarak hazırlanan iyon seçici elektrodun kurşun iyonuna karşı iyi bir hassaslık ve seçicilik sergilediği belirtilmiştir.

1.7 Analitik Kimyada Verilerin İstatistiksel Değerlendirilmesi

1.7.1 Doğruluk

Ölçülen ya da gözlenen değerin (x_0), gerçek değere (μ) olan yakınlığı, doğruluk olarak tanımlanır. Ölçülen değerin gerçek değerden sapması ne kadar fazlaysa, o düzeyde yanılğı oluşur. Buna göre mutlak yanılğı (y_m) ve bağıl yanılğı (y_b) sırasıyla

$$y_m = x_0 - \mu \quad (1.1)$$

$$y_b = \frac{x_0 - \mu}{\mu} \quad (1.2)$$

olacaktır. Bu yanılğı ne kadar küçük ise doğruluk o kadar yüksek demektir.

1.7.2 Duyarlık

Duyarlık, sinyalin en küçük değişimine karşılık derişimdeki değişimi ifade eden bir özellik olarak tanımlanabilir. Duyarlık, kalibrasyon duyarlığı ve analitik duyarlık olmak üzere ikiye ayrılır. Kalibrasyon duyarlığı ölçmeyle elde edilen sinyalin (akım şiddeti, ışık şiddeti, potansiyel) derişime bağlı değişim grafiğindeki gradienti olarak tanımlanır. Ölçülen sinyalin büyüklüğüne x dersek, derişim de C olduğuna göre, kalibrasyon duyarlığı (m),

$$m = \Delta x / \Delta C \text{ olacaktır.} \quad (1.3)$$

1.7.2.1 Belirtme Alt Sınırı

Ölçmelerde hem örneğin hem de körün standart sapmaları hesaplanabilir. Körün standart sapmasının (s_k) 3 katına eşit olan örnek sinyaline karşılık gelen derişim (C_{bas}) belirtme alt sınırı olarak tanımlanmıştır. Bu tanıma göre,

$$X_{\bar{o}} - x_k = m \cdot C_{bas} = 3s_k$$

$$C_{bas} = \frac{x_{\bar{o}} - x_k}{m} = \frac{3s_k}{m} \quad (1.4)$$

yazılabilir.

1.7.2.2 Saptama Alt Sınırı

Analitik ölçmelerdeki belirsizliğin çoğu kez % 10'dan daha az olması istenir. Bu isteme bağlı olarak saptama alt sınırı;

$$C_{sas} = \frac{x_{\bar{o}} - x_k}{m} = \frac{10s_k}{m} \quad (1.5)$$

olarak tanımlanmıştır.

1.7.3 Kesinlik (Precision)

Aynı yolla elde edilen verilerin birbirine ne kadar uygun olduğunun ölçütüdür. Ölçülen değerlerin aritmetik ortalama değeri etrafında salınan değişik değerler elde edilir. Bu sapmalar, + ya da – olduğundan, çok sayıdaki ölçümlerde, toplamları sıfırdır. Bu nedenle bu sapmaların kareleri alınarak bu sapmanın giderildiği standart sapma denilen bir büyüklükle sapmalar belirlenir. Bir analizde standart sapma ne kadar büyükse, tekrarlanabilirlik (kesinlik) o kadar kötü, ne kadar küçükse tekrarlanabilirlik o kadar iyi demektir.

1.7.4 Seçimlilik

Ölçülen fiziksel ya da kimyasal büyüklüğü, yalnızca analit (ölçülen) sağlıyorsa, seçilen yöntem bu analit için seçimlidir denir. Seçimliliği bozan bileşenlere veya etmenlere girişim (interferans) denir. Girişim analite ait sinyali ya artırır ya da azaltır. Bu nedenle doğruluk azalır. Girişim olan bir ölçümde, ölçüm sinyali

$$x_0 = mC_A + nC_B + kC_C + \dots + x_k \quad (1.6)$$

eşitliği ile değişir. Bunun anlamı A'nın ölçülmesinde B ve C'nin girişimi var demektir.

1.8 Kemometrik Metotlar ve Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi

Kemometri bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulandığı bir kimya bilgi dalıdır. Kemometride en uygun ölçüm tekniklerinin ve deneylerinin seçimi veya dizaynı için matematiksel ve istatistiksel yöntemler kullanılır. Kemometri kimyasal verilerin analizinde maksimum kimyasal bilgiyi sağlamaktadır. Analitik kimya, modern analitik enstrümental yöntemlerle oluşturulan veriler sayesinde kemometrik yöntemlerin uygulanmasının gelişmesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur (Köse Baran, 2006)

Kemometrik yöntemler, kimyasal verilere etki eden parametreleri, bu parametrelerin etkisinin ne ölçüde olduğunu ve parametreler arasındaki etkileşim miktarlarını belirlemek amaçlı geliştirilmiştir. Verilerin kemometrik yöntemlerle analizinde MATLAB, VISUAL BASIC ve C⁺⁺ gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır. Analizde optimum koşulların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur.

Deneysel dizaynda sık sık karşılaşılabilecek terimlerden bazıları faktör, yanıt ve seviyedir. Deneyin sonucunu etkileyen deneysel değişkenler faktör, deneyden elde edilen sonuç yanıt, faktörlerin aldığı değerler seviye olarak ifade edilir. Sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi değişkenler kontrol edilebilen faktörlerdir. Deneyi yapan kişilerden kaynaklı farklılıklar gibi kontrol edilemeyen faktörler de olabilmektedir ve deneyin dizaynında kontrol edilemeyen faktör etkilerinin en aza indirilmesi de önemli bir basamaktır. Kontrol edilemeyen faktörlerin dikkate alınabilmesi için randomizasyon tekniği kullanılabilir ve böylece konu dışı değişkenlere karşı önlem alınmış olur (Köse Baran, 2006)

Deneysel dizayn faktör sayıları dikkate alınarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- Tek faktörlü (single-factor) dizayn
- Birden fazla faktörlü dizayn veya Faktöriyel dizayn

En basit ve en popüler faktöriyel dizaynlardan biri iki seviyeli full faktöriyel dizayndır ve 2^k ile gösterilir; burada 2 seviye sayısını, k ise faktör sayısını belirtmektedir. 2^k da yapılacak deney sayısını vermektedir (Otto, 1999; Morgan, 1991)

1.8.1 Merkezi Kompozit Dizayn

Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle;

- Faktörlerin etkisi incelenebilir,
 - Faktörler arasındaki etkileşim incelenebilir,
 - Tekrarlanan deneyler ile deneysel hatanın olup olmadığı anlaşılabilir,
 - Her bir faktörün parabolik etkileri incelenebilir ve optimum koşullar bulunur.
- (Köse Baran, 2006)

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

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 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. Merkezi kompozit dizaynda, dairesel (α) star noktaları şu şekilde hesaplanabilir.

3 faktör için star değerleri aşağıdaki gibidir:

$$\text{Dairesel dizaynda; } \alpha = \pm 1,682$$

Star seviyelerinde faktörlerin aldığı kod değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanır:

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

Örneğin 3 faktörlü ($k=3$) dairesel dizayn için $\alpha = \pm 1,682$ 'dir.

Star seviyelerinin aldığı değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

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

Genellikle incelenilen faktör değerleri arasındaki fark eşittir. Bu sebeple orta değer ile en yakın değer arasındaki fark, aralık boyutu olarak da düşünülebilir. Çalışmamızda oluşturulan merkezi kompozit dizayn tablosu Tablo 1.8’de görülmektedir.

Tablo 1.8: Merkezi kompozit dizayn tablosu

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

Merkezi kompozit dizayn yönteminde, çalışma aralığındaki faktörlerin kodlanmış değerleri kullanılarak Tablo 1.9’da görülmekte olan X matrisi oluşturulur.

Tablo 1.9: Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan X matrisi

Deney	x0	x1	x2	x3	x11	x22	x33	x12	x13	x23
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
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	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
11	1	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
12	1	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
13	1	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
14	1	0	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0
15	1	0	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0
16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

X matrisinin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımı ile yapılması gereken işlemler şu şekildedir (Otto, 1999; Morgan, 1991).

- X matrisinin transpozu alınır, (X^\perp)
- X matrisinin transpozu ile kendisi çarpılır, $(X^\perp * X)$
- $(X^\perp * X)$ matrisinin tersi alınır, $(X^\perp * X)^{-1}$
- Denemeler sonunda elde edilen yanıt(y) değerleri ile $(X^\perp * X)^{-1} * X^\perp$ çarpılması sonucu b değerleri elde edilir. $[b = (X^\perp * X)^{-1} * X^\perp * y]$
- b değerlerinin belirlenmesinden sonra aşağıdaki denklem oluşturulur.

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

(Yukarıdaki eşitlikte görülmekte olan b_1, b_2, b_3 temel etkiler için; b_{11}, b_{22}, b_{33} kuadratik etkiler için; b_{12}, b_{13}, b_{23} iki faktör arasındaki etkileşim için katsayılarıdır).

- 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 kod değerleri bulunur.
- Elde edilen kodların gerçek değerlere dönüştürülmesiyle seçilen faktörlerin optimum koşulları belirlenmiş olur.

1.8.2 Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi

Çoklu bileşen analiz yöntemi, ölçülen sinyale etki eden parametrelerin birden çok olduğu durumlarda, sinyal kaynağı analitlerin miktarlarının belirlenmesi için geliştirilmiştir. Aşağıda spektrometrik bir ölçümde ölçülen absorbans değerini etkileyen birden fazla bileşenden oluşmuş bir karışım için çoklu bileşen analiz yönteminde yapılması gereken işlemler sırası ile verilmektedir (Perkampus, 1992).

$$A = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \epsilon_3 b C_3 \quad (1.9)$$

- Molar absorptivitelere göre boyutunda E matrisi oluşturulur;

ϵ_{ij} , i = dalga boyu, j = bileşenler

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

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

$$C = (E^1)^{-1} \times D^1$$

2. MATERYAL ve METOD

N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3 propandiamin (BSP) kullanılarak yenilebilir sıvı yağlardan Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) ekstraksiyonu ve FAAS ile tayinleri için bir yöntem geliştirilmiş ve optimal ekstraksiyon şartları belirlenmiştir. Kullanılan ligand TBAG 105T153 nolu Tübitak projesi kapsamında daha önceden sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Çözgen olarak etil alkol + su karışımı kullanılmış ve karışım oranı, kompleks oluşumu için uygun pH, kompleks oluşum süresi belirlenmiştir. Optimal şartların belirlenmesinden sonra, kompleks bileşikte metal ve ligandın birleşme oranları, metal komplekslerinin oluşum sabitleri belirlenmiştir. Ardından yağ bazlı metal standartları kullanılarak, metallerin ekstraksiyonları ile ilgili deneyler yapılmıştır. Yenilebilir yağlardan metal ekstraksiyonu için ekstraksiyon verimi üzerinde etkili olan Schiff baz/metal oranı, sıcaklık, karıştırma süresi gibi deneysel parametrelerin optimum değerleri merkezi kompozit dizayn yöntemi ile belirlenmiştir. Optimal şartlar belirlendikten sonra BSP yardımı ile yenilebilir sıvı yağlarda Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) tayinleri yapılmıştır.

2.1 Kullanılan Aletler

- Analitik hassas terazi

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

- Magnetik karıştırıcı
- pH metre

Tampon çözeltilerin pH ayarlamalarında Orion Five Star pH metre kullanılmıştır.

- Saf su cihazı
- Mikropipet

50-200 µL hacimli Biohit Proline marka, 100-1000 µL ve 1000-5000 µL hacimli Eppendorf Research marka otomatik pipetler kullanılmıştır.

- UV-Vis spektrofotometre ve kuartz küvetler

Moleküler absorpsiyon spektrumlarının alınmasında CARY 1E marka ve PG Instrument T80 + UV-VIS spektrofotometre ve kuartz küvetler kullanılmıştır.

- Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (FAAS)

Metal tayinlerinde Perkin Elmer AAnalyst 200 marka, döteryum düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak Fe, Ni, Cu ve Zn için oyuk katot lamba kullanılmıştır.

Tablo 2.1: Metallerin FAAS ile tayininde cihaz ölçüm sonuçları

	Cu	Zn	Fe	Ni
Yakıt akış hızı (L/dk)	Asetilen:2,50 Hava:10,00	Asetilen:2,50 Hava:10,00	Asetilen:2,50 Hava:10,00	Asetilen:2,50 Hava:10,00
Bant genişliği(nm)	2,7/0,8	2,7/1,8	1,8/1,35	1,8/1,35
Lamba dalga boyu (nm)	324,75	213,86	248,33	232,00
Alev yüksekliği (mm)	7,00	7,00	7,00	7,00

2.2 Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler

Deneylerde, analitik saflıkta kimyasal maddeler ve reverse osmoz sistemi ile elde edilen saf su kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.2’de listelenmiştir.

Tablo 2.2: Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Markası	Katalog numarası
Tampon Çözeltilerin Hazırlanması İçin Kullanılan Maddeler		
CH ₃ COOH	Merck	100063
CH ₃ COONa	Merck	106268
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	Merck	106346
Na ₂ HPO ₄	Merck	106586
NH ₄ Cl	Merck	101145
NH ₃	Merck	105426
Çözme İşleminde Kullanılan Çözücüler		
Etil Alkol	Merck	100971
n-Hekzan	Merck	104368
Asitler ve Bazlar		
HCl	Merck	113386
HNO ₃	Merck	100456
H ₂ SO ₄	Merck	100731
H ₂ O ₂	Merck	108597
NaOH	Merck	106462
Metal Standartları		
Fe ³⁺ (1000 ppm)	Merck	1.09972. Titrisol
Ni ²⁺ (1000 ppm)	Merck	1.09989. Titrisol
Cu ²⁺ (1000 ppm)	Merck	1.09987. Titrisol
Zn ²⁺ (1000 ppm)	Merck	1.09953. Titrisol
Yağ Bazlı Metal Standartları		
5000 mg/kg lık Fe	Conostan	508619
5000 mg/kg lık Ni	Conostan	506516
5000 mg/kg lık Cu	Conostan	507717
5000 mg/kg lık Zn	Conostan	507718

2.3 Deneyleerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Kullanılacak tampon çözeltinin seçimi için pH=4-10 aralığında stok tampon çözeltiler hazırlandı. Tampon çözeltiler hazırlanırken pH ayarlamalarında 0,1 M'lık HCl ve NaOH çözeltilerinden yararlanıldı. Tablo 2.3'te verilen kimyasallar kullanılarak 0,1 M'lık tampon çözeltiler hazırlandı.

Tablo 2.3: Deneyleerde kullanılan tamponlar

pH=4	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH
pH=5	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH
pH=6	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O/ Na ₂ HPO ₄
pH=7	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O/ Na ₂ HPO ₄
pH=8	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O/ Na ₂ HPO ₄
pH=9	NH ₄ Cl/NH ₃
pH=10	NH ₄ Cl/NH ₃

1000 ppm'lik stok metal standart çözeltilerinden yola çıkarak etanol-su oranı % 85 olacak şekilde 2×10^{-4} M ara stok metal çözeltileri hazırlandı.

Tablo 2.4: 2×10^{-4} M ara stok metal çözeltilerinin hazırlanması

	1000 ppm stok metal çözeltisi (mL)	Etanol (mL)	Saf su (mL)
Fe ³⁺	1,1173	85	15
Ni ²⁺	1,1743	85	15
Cu ²⁺	1,2738	85	15
Zn ²⁺	1,3071	85	15

2.4 Deneyleerin Yapılışı

2.4.1 Schiff Baz Çözeltilisinin Hazırlanması

BSP'nin iyi bir şekilde çözüdüğü çözen karışımındaki etanol su oranı belirlenmiştir. Yapılan denemelerde BSP'nin % 85 etanol-su karışımında çözüdüğü görülmüştür. 0,0088 g BSP tartılarak etanolde çözülmüş ve ardından % 85'lik etanol-su karışımı olacak şekilde stok 2×10^{-4} M'lık BSP ligand çözeltisi hazırlanmıştır.

2.4.2 pH Çalışması

Schiff baz-metal kompleksinin oluştuğu en uygun ortam pH'nın belirlenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Sıra ile kompleks, ligand ve metal çözeltileri için çalışılacak dalga boyu UV-görünür bölge spektrometresi ile belirlenerek, kompleksleşmenin en iyi olduğu pH tespit edilmiştir.

Farklı derişimlerde kompleks çözeltiler hazırlanmış ve absorbansları ölçülmüştür. Absorbans değerinin 1'in üzerine çıkmamasına dikkat edilerek en yüksek absorbans değerinin gözleendiği derişimde çalışılmasına karar verilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda 2×10^{-5} M kompleks çözeltisi ile çalışılması uygun bulunmuştur. Literatürde benzer ligandlar ile yapılan çalışmalar incelendiğinde kompleks bileşiklerde metal:ligand birleşim oranının 1:1 olduğu görülmüştür. Bunun yanında bu tip bir şelatla çalışılan metal atomlarının 1:1 kompleks oluşturacağı bilinmektedir. BSP'nin çalışılan metallerle oluşturacağı kompleks stokiyometrisinin 1:1 olacağı düşünülerek, hazırlanan eşit derişimlerdeki metal ve ligand çözeltileri 1:1 oranında karıştırılmıştır. Bunun için stok 2×10^{-4} M BSP çözeltisinden yola çıkarak 100 mL $4,8 \times 10^{-5}$ M BSP çözeltisi ve $4,8 \times 10^{-5}$ M metal çözeltileri hazırlanmış ve çözeltiler 1:1 oranında karıştırılarak 2×10^{-5} M kompleks çözeltisi elde edilmiştir. Ardından ortam pH'ı sırası ile 4'ten 10'a kadar ayarlanarak 190-500 nm aralığında ayrı ayrı spektrum alınmıştır.

Her bir kompleks çözeltisi için uygun pH belirlenmiş ve yapılan diğer deneyler bu pH ortamında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.5: pH belirlemede çözeltilerin hazırlanması

	4,8x10 ⁻⁵ M BSP çözeltisi (mL)	4,8x10 ⁻⁵ M Metal çözeltisi (mL)	%85 (v/v) Etanol - Su (mL)	Tampon (mL)	Son hacim (mL)
Kör çözelti	-	-	10	2	12
BSP çözeltisi (2x10 ⁻⁵ M)	2,5	-	2,5	1	6
Metal- ligand kompleks çözeltisi	2,5	2,5	-	1	6

2.4.3 Kinetik Çalışma

Kompleksin dengeye ulaşma ve dayanıklılık süresinin tespit edilmesi amacıyla eşit derişimlerde hazırlanan Schiff bazı ve metal çözeltileri 1:1 oranında karıştırılarak spektrum alınmış ve kinetik çalışma yapılmıştır. Bu çalışma ile dört ayrı metalin Schiff baz ile oluşturduğu kompleksin dengeye ulaşma süreleri belirlenmiştir.

Demir ve nikel metalleri için pH=6'da, bakır ve çinko metalleri için pH=5'te 4,8x10⁻⁵ M metal ve 4,8x10⁻⁵ M ligand çözelti karışımı hazırlanarak, kompleksin maksimum absorbansının olduğu dalga boyunda 60 dk boyunca her 10 s'de bir absorbans değerleri ölçülmüştür. Çalışılan dalga boyları; bakır için 240 nm, çinko için 221 nm, demir ve nikel için 222 nm'dir.

Öncelikle 2x10⁻⁴ M BSP stok ligand çözeltisinden yola çıkılarak 4,8x10⁻⁵ M BSP ligand çözeltisi hazırlanmıştır. Aynı şekilde 2x10⁻⁴ M metal çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltden 4,8x10⁻⁵ M ara stok metal çözeltileri hazırlanmıştır. 2x10⁻⁵ M kompleks oluşumu için Tablo 2.6'da verilen değerler kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır.

Tablo 2.6: Kinetik çalışma için çözeltilerin hazırlanması

	$4,8 \times 10^{-5}$ M BSP ligand çözeltisi (mL)	$4,8 \times 10^{-5}$ M metal çözeltisi (mL)	Tampon (mL)	Son hacim (mL)
Kompleks çözelti (2×10^{-5} M)	0,625	0,625	0,25	1,5

Elde edilen spektrumdan metal:ligand kompleksleşme dengesi için dengeye gelme süresi belirlenmiş ve sonraki çalışmalarda bu bekleme süreleri kullanılmıştır.

2.4.4 Job Metodu (Sürekli Değişirme Metodu)

Bu metot ile kompleks bileşikte metal-ligand birleşim oranları tespit edilmiştir. Toplam hacim sabit tutularak, eşit derişimlerde hazırlanan metal ve ligand stok çözeltilerinden, değişen hacimlerde alınarak karıştırılmıştır ve ardından her bir karışım için absorbans değerleri ölçülmüştür. Hacim oranları (V_M / V_T) absorbansa karşı grafiğe geçirilerek elde edilen eğrinin tepe noktasından kompleksteki metalin liganda oranı (M:L) bulunmuştur.

Tablo 2.7: Metal iyonlarının ligand ile birleşme oranları

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

Öncelikle $0,5 \times 10^{-5}$ - 1×10^{-5} - $1,5 \times 10^{-5}$ - 2×10^{-5} M kompleks, metal ve ligand kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Ardından tamponlanmış % 85 (v/v) etil alkolü ile kör çözelti, 4×10^{-5} M BSP ligand çözeltisi ve 4×10^{-5} M metal çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir kompleks oluşumu için belirlenen pH ve sürede çalışılmıştır. Her bir kompleks için pH spektrumlarından kompleks ve ligand absorbans farkının yüksek olduğu 3 farklı dalga boyu belirlenmiştir. Belirlenen dalga boyları; Cu için

223-240-341 nm, Zn için 221-254-338 nm, Fe için 222-253-338 nm ve Ni için 222-253-341 nm'dir. Tablo 2.7'de verilen oranlarda sırası ile çözeltiler hazırlanarak spektrumlar alınmıştır.

2.4.5 Metal Komplekslerinin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Bilgisayar programı yardımıyla çoklu bileşen analiz yöntemi kullanılarak metal, ligand ve metal-ligand kompleksi olmak üzere aynı ortamda var olan üç bileşenin derişimleri hesaplanmıştır. Bulunan derişimler metal komplekslerinin oluşum sabitlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Her bir kompleks için pH spektrumlarından kompleks ve ligand absorbans farkının yüksek olduğu 3 farklı dalga boyu belirlenmiştir. Belirlenen dalga boyları; Cu için 223-240-341 nm, Zn için 221-254-338 nm, Fe için 222-253-338 nm ve Ni için 222-253-341 nm'dir. Belirlenen maksimum 3 dalgaboyunda farklı derişimlerde metal, ligand ve kompleksin absorbansları kullanılarak kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır. Kompleks oluşum sabitlerinin hesaplanmasında şu eşitlikten yararlanılmıştır;

$$A = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \epsilon_3 b C_3$$

Lineer kalibrasyon grafikleri kullanılarak belirlenen ϵ değerleri kullanılarak çoklu bileşen analizi ile kompleks derişimi, artan metal derişimi ve artan ligand derişimi hesaplanmıştır. K_{ol} sabiti belirlemede yapılan denemelerde 5 paralel çalışılmıştır. K_{ol} belirlenirken, bütün komplekslerde M:L oranı 1:1 olduğu bilindiğinden aşağıdaki denge dikkate alınarak hesaplama yapılmıştır.



2.5 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu İle İlgili Çalışmalar

Ekstraksiyon için optimum Schiff bazı/metal oranı (mL/g), sıcaklık ($^{\circ}C$) ve karıştırma süresi (dk) nin belirlenmesi için merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılmıştır. 5 ppm'lik yağ bazlı metal standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler hazırlanırken yağ standartlarını iyi çözen ancak ligand çözeltisi ile

karışmayan bir çözünenin kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla n-hekzan kullanılmıştır. Her bir metal için Tablo 1.8 merkezi kompozit dizayn tablosunda çalışma şartları verilen 20 deney yapılmıştır. 10^{-3} M Schiff baz çözeltisi hazırlanmış ve metaller için belirlenen pH değerlerine tamponlanmıştır. Yağ bazlı metal standartları ile hazırlanmış temsili yağ örneklerinden, merkezi kompozit dizayn yöntemiyle elde edilen Tablo 3.12'de verilen optimum değerlerde ekstraksiyonlar yapılmıştır. 15 g Schiff baz çözeltisi üzerine istenen oranda olacak şekilde yağ bazlı metal standart çözeltileri eklenmiş ve aynı tabloda gösterilen oran ve sürede ekstraksiyonlar yapılmıştır. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra faz ayrımı için bekletilmiştir. Faz ayrımı gerçekleştikten sonra sulu faza ekstrakte edilen metal derişimleri FAAS ile yapılmıştır.

FAAS ile tayin öncesi komplekslerin bozundurulması için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan ilki inorganik asit ile bozundurmadır. Bu amaçla kompleksler uygun inorganik asitler ile parçalanmış ve hangi asit ile bozundurma işleminin en uygun olduğu belirlenmiştir. Çözgen olarak % 85 etanol-su karışımı kullanılarak $1,0 \times 10^{-4}$ M bakır ve 1×10^{-4} M Cu-BSP kompleks çözeltisi; 2×10^{-5} M çinko ve 2×10^{-5} M Zn-BSP kompleks çözeltisi; 2×10^{-4} M demir ve 2×10^{-4} M Fe-BSP kompleks çözeltisi; 3×10^{-4} M nikel ve 3×10^{-4} M Ni-BSP kompleks çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından hazırlanan kompleks çözeltilere sırası ile HNO_3 , H_2SO_4 , HCl ve H_2O_2 asitleri eklenerek kompleksler bozundurulmuş ve FAAS ile absorbans ölçülmüştür. Ölçülen absorbanslar ile metal standartlarının absorbansları karşılaştırılarak yüzde absorbans değişimleri ($\Delta \% A$) hesaplanmıştır. Reaktif cinsine karşı $\Delta \% A$ grafikler oluşturulmuştur. Burada amacımız komplekslerin ne derecede bozundurulduğunu, metal standartlarından elde edilen absorbans değerleri ile karşılaştırarak, hangi reaktif ile bozundurulan komplekslerin metalik hale daha çok geçtiğini $\Delta \% A$ ile saptamaktır. $\Delta \% A$ sıfıra en yakın olan reaktif HNO_3 olarak bulunmuştur.

Kompleksi parçalamak için uygulanan diğer bir yöntem UV bozundurma işlemidir. 1×10^{-4} M Cu-BSP kompleks çözeltisi, 2×10^{-5} M Zn-BSP kompleks çözeltisi, 2×10^{-4} M Fe-BSP kompleks çözeltisi ve 3×10^{-4} M Ni-BSP kompleks çözeltisi hazırlanmış ve 1 ile 15 saat arasında UV lamba altında bekletilmiştir.

Ardından FAAS ile absorbans ölçülmüştür. UV lamba altında bekleme süresi Δ % A karşı grafiğe geçirilmiştir.

Kompleks bozundurma işlemleri sonucunda Δ % A ile elde edilen veriler en uygun bozundurma reaktifinin HNO_3 olduğunu göstermiştir ve ekstraksiyon çalışmaları sonrasında kompleksler HNO_3 eklenerek bozundurulmuştur.

Tablo 2.8: Komplekslerin bozundurulması için kullanılan inorganik asitler

Kompleks	İnorganik Asit	Miktar	Bekleme Süresi
Cu-BSP	HNO_3	1:5	24 saat
Zn-BSP	H_2O_2	1:5	24 saat
Fe-BSP	HCl	1:5	24 saat
Ni-BSP	H_2SO_4	1:5	24 saat

Bozundurma reaktifi belirlendikten sonra merkezi kompozit dizayn tablosunda verilen şartlarda yapılan 20 deney sonucunda elde edilen ekstraktlara 1:5 oranında HNO_3 eklenerek 24 saat bekletilmiş ve ardından FAAS ile metal derişimleri bulunmuştur. Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) derişimleri dış kalibrasyon ile Fe(III) derişimi standart katma kalibrasyonu ile belirlenmiştir. Deneysel olarak derişimler bulunduktan sonra teorik değer ile geri kazanım yüzdeleri ve yanıt değerleri hesaplanmıştır.

Geri kazanım yüzdeleri ve yanıt değerleri hesaplandıktan sonra bilgisayar programı yardımı ile bu değerler yerine yazılarak Tablo 3.10'da verilen denklemler elde edilmiş ve her bir faktör için optimum değerler hesaplanmıştır.

Yanıt değerlerin hesabı şu şekildedir;

$$y = \frac{1}{|(100 - \% \text{ Geri kazanım})|}$$

Tablo 2.9 çalışmamızda seçilen faktörler ve aralıklarını göstermektedir.

Tablo 2.9: Faktörler ve aralıkları

X ₁ (1.faktör)	Schiff baz / Yağ (V/W) oranı (mL/g)	0,5	1	1,5
X ₂ (2.faktör)	Sıcaklık (°C)	20	25	30
X ₃ (3.faktör)	Karıştırma süresi (dk)	5	10	15

Tablo 2.10 çalışmamızda seçilen faktörlerin farklı seviyelerde aldığı gerçek değerleri içermektedir.

Tablo 2.10: Faktörlerin farklı seviyelerde aldığı gerçek değerler

Faktörler	Seviyeler				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
X ₁ (Schiff baz/zeytinyağ oranı, mL g ⁻¹)	0,159	0,5	1	1,5	1,841
X ₂ (sıcaklık, °C)	16,59	20	25	30	33,41
X ₃ (süre, dk)	1,59	5	10	15	18,41

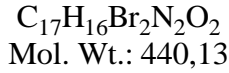
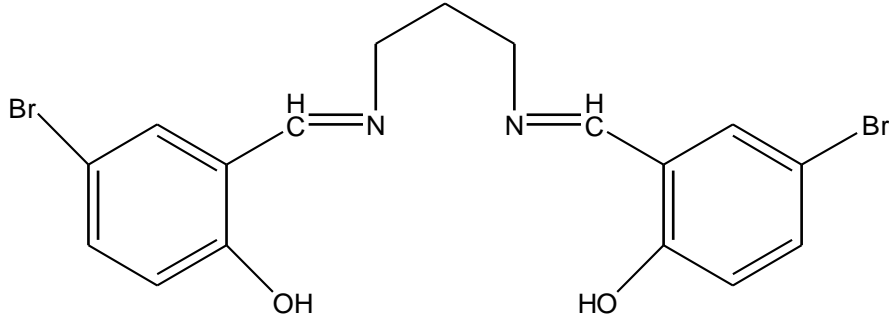
Yöntemin gerçek yağ örneklerine uygulamaları için ayçiçek, zeytin, fındık, mısırözü ve kanola yağları kullanılmıştır. Tablo 3.12’de verilen optimum koşullarda ekstraksiyonlar yapılmıştır. Derişimler örneklerde tayin sınırının altında bulunduğundan, bu örneklere ilgili metali içeren yağ standartları eklenerek (spiked) de denemeler yapılmış ve % geri kazanımlar hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

3.1 N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3propandiamin Ligandı (BSP) nın Molekül Yapısı

Çalışmada kullanılan ve Şekil 3.1'de molekül yapısı gösterilen N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3 propandiamin (BSP) isimli Schiff bazı TBAG 105T153 projesi kapsamında sentezlenmiş ve proje kapsamında yapısı aydınlatılmıştır. Bu çalışmada BSP Schiff bazının bazı metaller ile kompleksleşme özellikleri incelenmiş ve yenilebilir yağlarda metal tayini amaçlı kullanılmıştır.

Sentezlenen ligandın yapısal analizi için, Bruker Avence DPX-400 cihazı ile ^1H ve ^{13}C NMR analizleri, Leco CHNS 932 cihazı ile element analizi, Agilent 1100 MSD cihazı ile LC-MS analizleri TBAG 105T153 projesi kapsamında Tübitak Ankara Test ve Analiz (ATAL) laboratuvarında yaptırılmıştır.



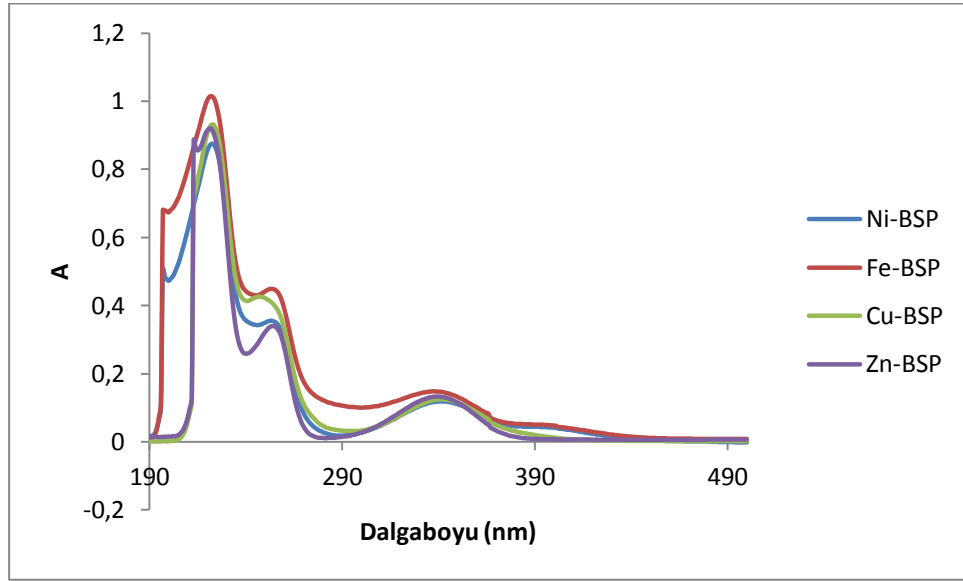
C. 46,39; H. 3,66; Br. 36,31; N. 6,36; O. 7,27

Şekil 3.1: N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3 propandiamin (BSP) in yapısı

Dalga boyu, pH, süre, metal:ligand oranı belirlemek için UV-Vis spektroskopisi ve FAAS ile yapılan denemelerin bulguları aşağıda verilmektedir.

3.2 Dalga Boyunun Belirlenmesi

Kompleks ve ligand spektrumlarının birbirine yakın olması nedeniyle farklı pH değerlerindeki maksimum absorbans değerleri belirlendi ve kompleks ve liganda ait en yüksek absorbans farkının olduğu dalga boyu spesifik olarak kabul edildi.



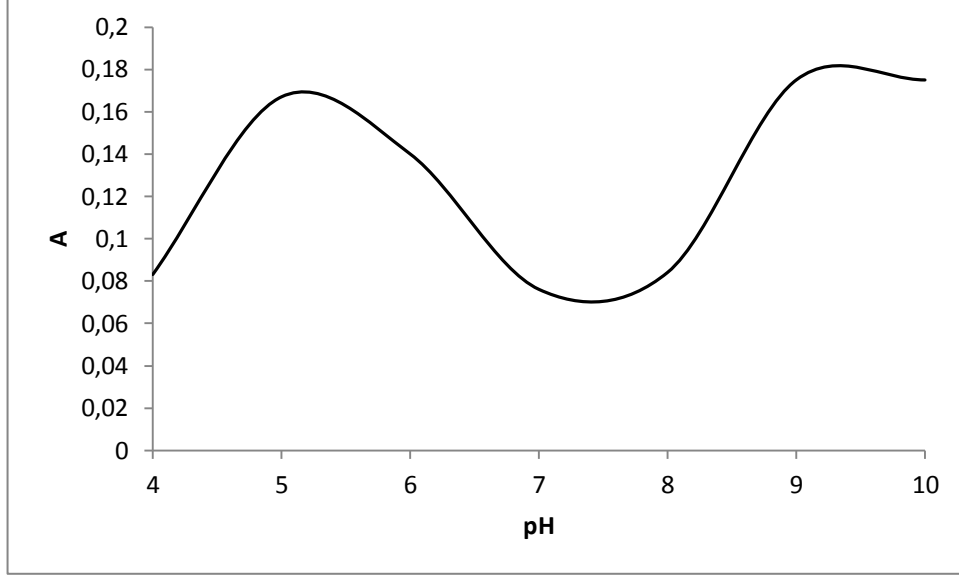
Şekil 3.2: Metal-BSP komplekslerinin absorpsiyon spektrumu

Yukarıda verilen komplekslere ait absorpsiyon spektrumları incelendiğinde Cu-BSP kompleksi için 240 nm, Zn-BSP kompleksi için 221 nm, Fe-BSP kompleksi için 222 nm, Ni-BSP kompleksi için 222 nm dalgaboyunun çalışmalarımız için spesifik olduğuna karar verildi.

3.3 pH Etkisi

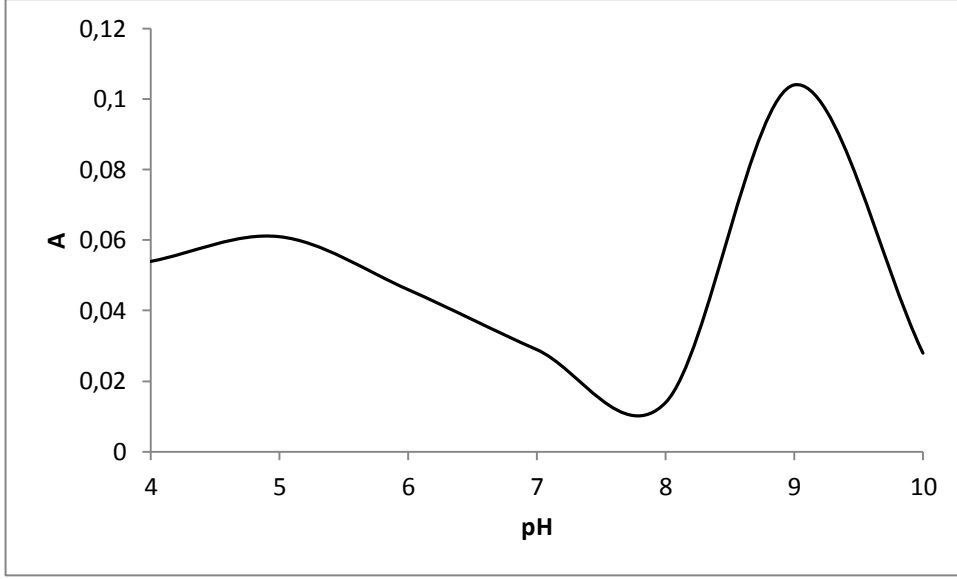
BSP Schiff bazı metal kompleksleşmesinin incelenmesinde UV-Vis spektrofotometresi yardımı ile spektrumlar alınmış ve kompleksleşme için en uygun pH değeri ve çalışılacak uygun dalgaboyları belirlenmiştir. Uygun pH'nin belirlenmesi için 2×10^{-5} M kompleks ve 2×10^{-5} M ligand çözeltilerinin 190-500 nm

aralığında pH=4-10 aralığında ayrı ayrı spektrumları alınmıştır. Kompleksleşme sırasında pH=3 ve daha asidik çözeltilerde BSP bazının imin bağı parçalandığı için, bu pH değerlerinde çalışılmamıştır. Ayrıca pH=8 ve daha bazik olan ortamlarda metal kationlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi ve yağın sabunlaşması nedeniyle tercih edilmemiştir.



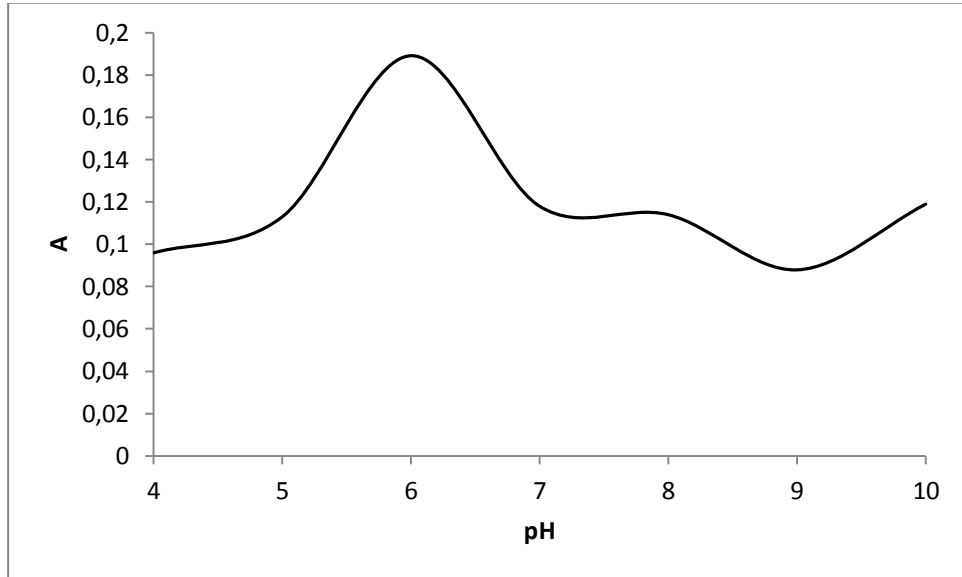
Şekil 3.3: Cu-BSP kompleksi ve BSP ligandı absorbans farklarından yola çıkılarak çizilen pH ile absorbans değişimi ($\lambda=240$ nm)

pH=4-10 aralığında 190-500 nm dalga boyu aralığında 2×10^{-5} M BSP ligandının ve 2×10^{-5} M Cu-BSP kompleksinin spektrumları alınmış ve kompleks ve ligand absorbans farklarından yola çıkarak en uygun pH=5 olarak tespit edilmiştir.



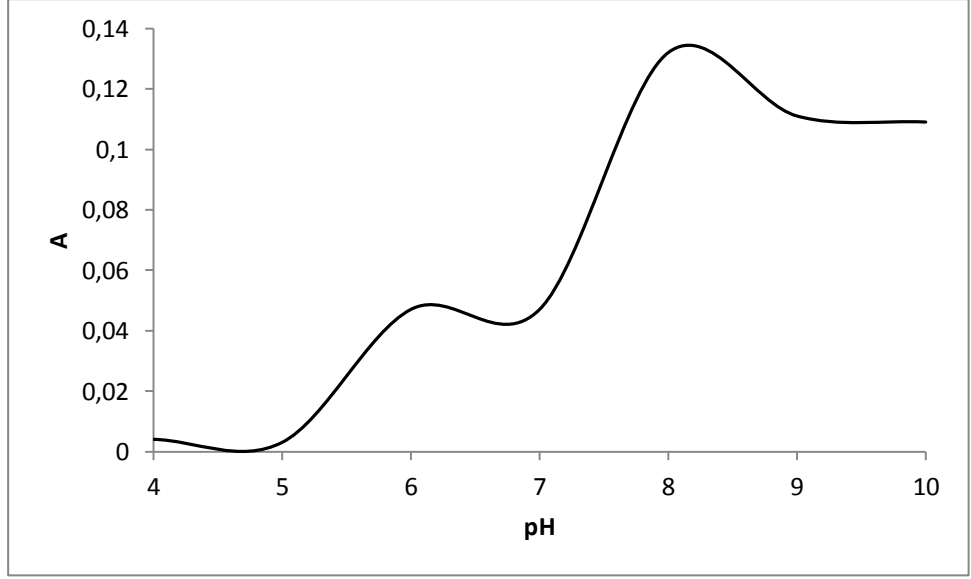
Şekil 3.4: Zn-BSP kompleksi ve BSP ligandı absorbans farklarından yola çıkılarak oluşturulan pH ile absorbans değişimi ($\lambda=221$ nm)

2×10^{-5} M Zn-BSP kompleksi ve 2×10^{-5} M BSP ligand çözeltilerinin 190-500 nm aralığında spektrumları alınmış ve absorbans farkları alınarak en uygun pH=5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.5: Fe-BSP kompleksi ve BSP ligandı absorbans farklarından yola çıkılarak oluşturulan pH ile absorbans değişimi ($\lambda=222$ nm)

2×10^{-5} M Fe-BSP kompleksi ve 2×10^{-5} M BSP ligand çözeltilerinin 190-500 nm aralığında spektrumları alınmış ve absorbans farkları alınarak en uygun pH=6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6: Ni-BSP kompleksi ve BSP ligandı absorbans farklarından yola çıkılarak oluşturulan pH ile absorbans değişimi ($\lambda=222$ nm)

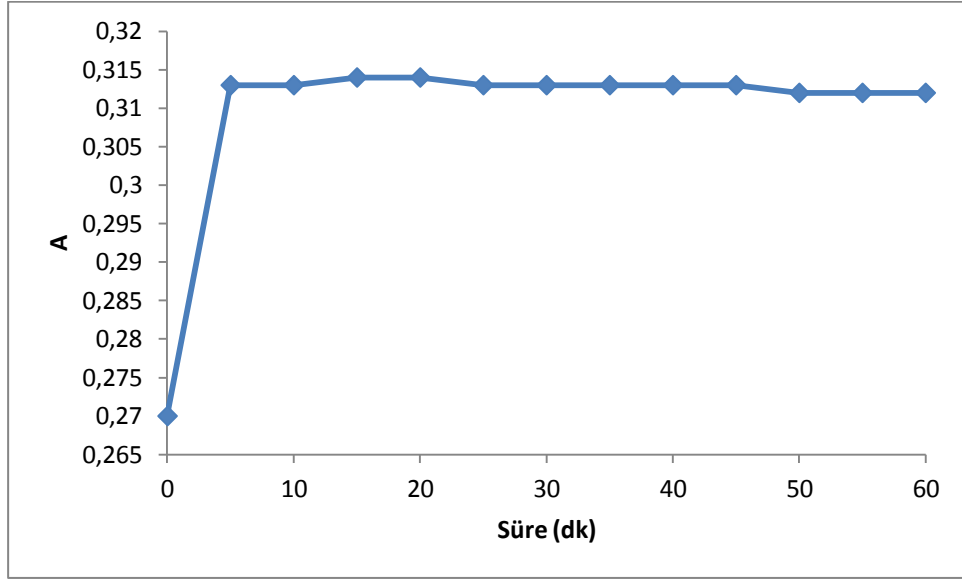
2×10^{-5} M Ni-BSP kompleksi ve 2×10^{-5} M BSP ligand çözeltilerinin 190-500 nm aralığında spektrumları alınmış ve absorbans farkları alınarak en uygun pH=6 olarak belirlenmiştir. pH=8 ve daha bazik olan ortamlarda metal katyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi nedeniyle tercih edilmemiştir.

pH=4-10 aralığında, belirlenen dalgaboylarında komplekslerin absorbans değerlerine bakıldığında, Fe-BSP ve Ni-BSP kompleks oluşumu için en uygun pH değeri 6, Cu-BSP ve Zn-BSP kompleks oluşumu için en uygun pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalar, çözelti ortamı belirlenen pH değerlerine tamponlanarak gerçekleştirilmiştir.

3.4 Kinetik Çalışmalar

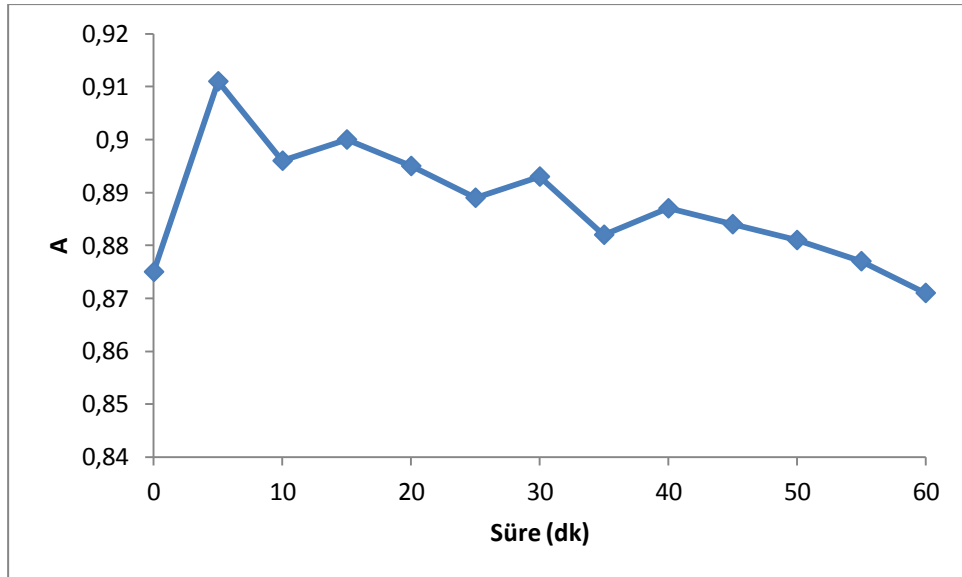
Kompleksleşme reaksiyonlarının, dengeye gelmesi ve kararlılık sürelerinin belirlenmesi amacıyla tespit edilen uygun pH ve dalgaboyunda kinetik çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen grafikler aşağıdadır.

Şekil 3.7'de Cu-BSP kompleksine ait absorbansın zamana bağlı değişimini gösteren grafik verilmiştir.



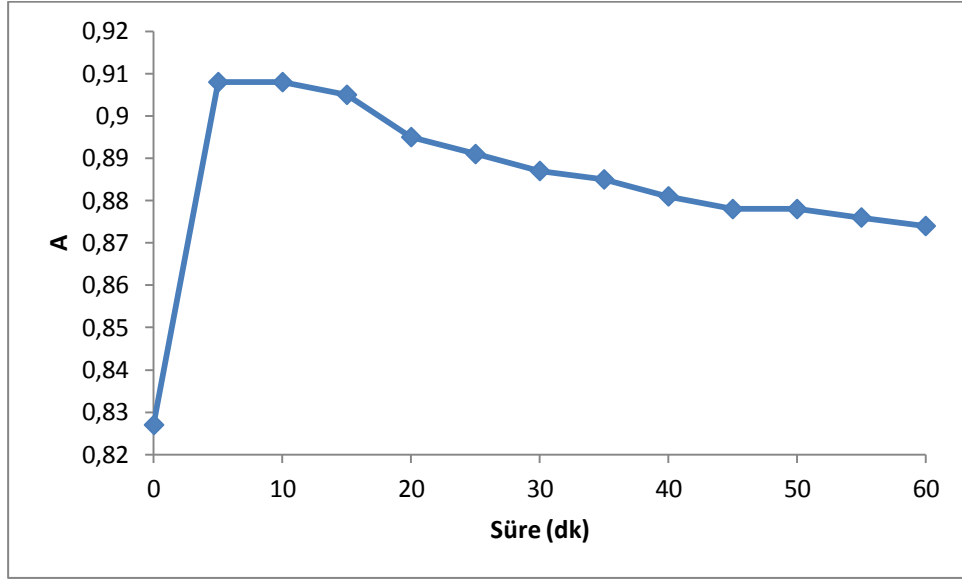
Şekil 3.7: Cu-BSP kompleksinin absorbanasının zamana bağlı değişimi (pH=5, $\lambda=240$ nm)

Şekil 3.8’de Zn-BSP kompleksine ait absorbanasının zamana bağlı değişimini gösteren grafik verilmektedir.



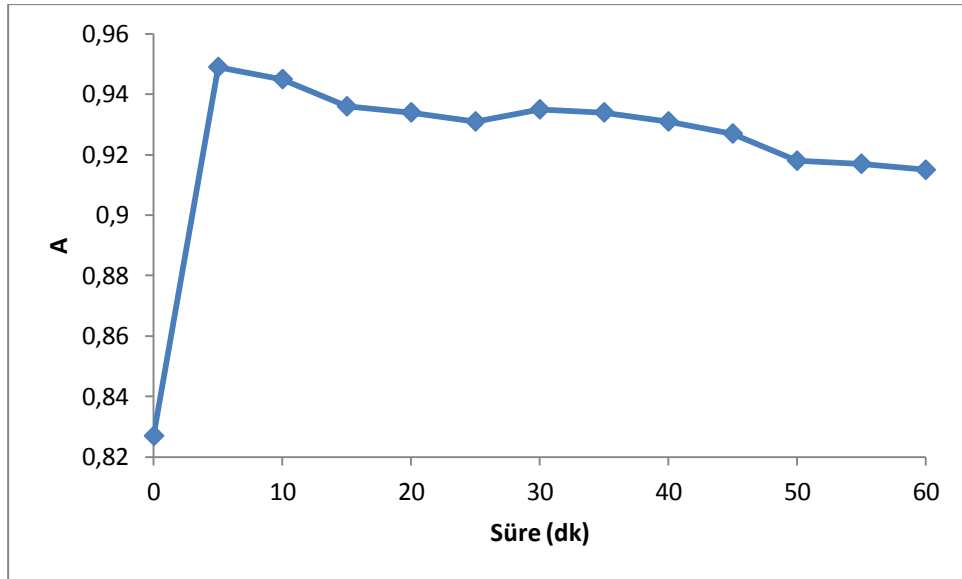
Şekil 3.8: Zn-BSP kompleksinin absorbanasının zamana bağlı değişimi (pH=5, $\lambda=221$ nm)

Şekil 3.9’da Fe-BSP kompleksine ait absorbanasının zamana bağlı değişimini gösteren grafik verilmektedir.



Şekil 3.9: Fe-BSP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=6, $\lambda=222$ nm)

Şekil 3.10'da Ni-BSP kompleksine ait absorbansın zamana bağlı değişimini gösteren grafik verilmektedir.



Şekil 3.10: Ni-BSP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=6, $\lambda=222$ nm)

Kinetik çalışmalar sonucunda komplekslerin dengeye gelme sürelerinin 5 dakika olduğu belirlenmiş ve daha sonraki ölçümlerde bu süre dikkate alınmıştır.

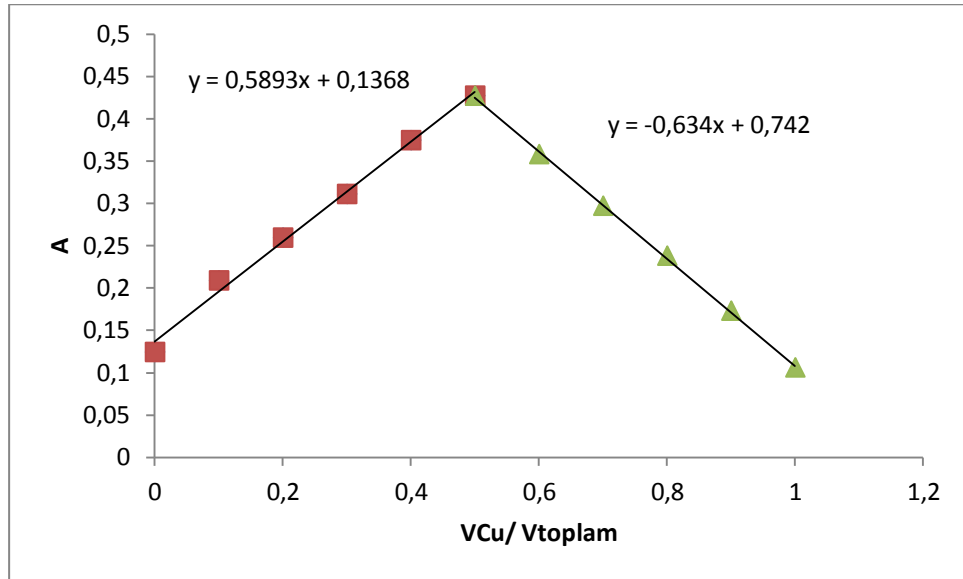
3.5 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Job metodu ile metal-ligand birleşme oranı belirlenmiştir. Birleşme oranlarının tespiti için V_M / V_T oranlarında çözeltiler hazırlanmış ve absorbansları ölçülmüştür. Katyonun hacim kesrine (V_M / V_T) karşılık kompleksten kaynaklı absorbans değerleri yani düzeltilmiş absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Aşağıda verilen eşitlikten düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplanmıştır.

$$A_{okunan} - A_{teorik} = A_{düzeltilmiş}$$

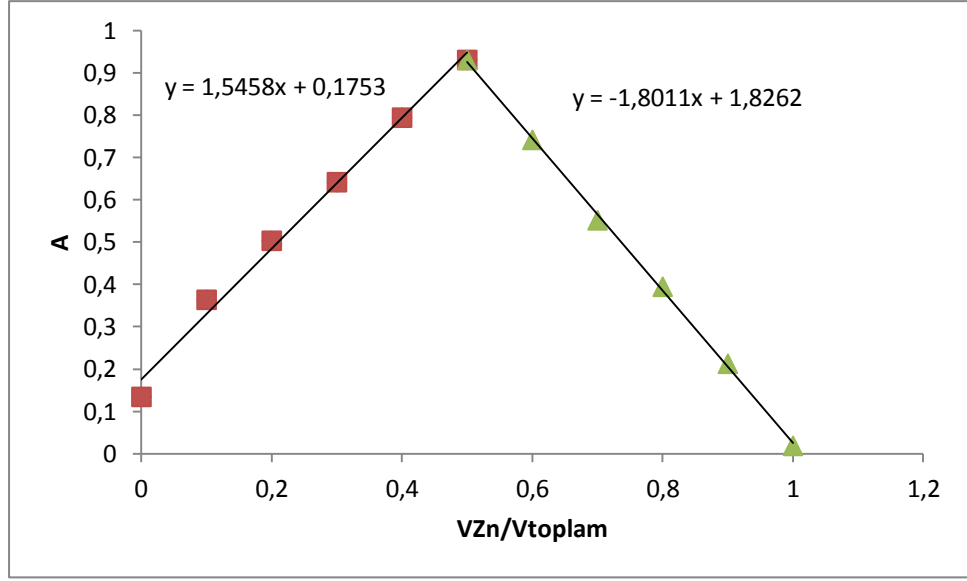
Aşağıda her bir kompleks için Job metodu ile elde edilen grafikler verilmiştir.

Şekil 3.11'de Cu-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzeltilmiş}$ değerlerin değişimi gösterilmiştir. Grafikte tepe noktası olan katyonun hacim kesri 0,49 olarak bulunmuştur. Cu-BSP birleşme oranının 1:1 olduğuna karar verilmiştir.



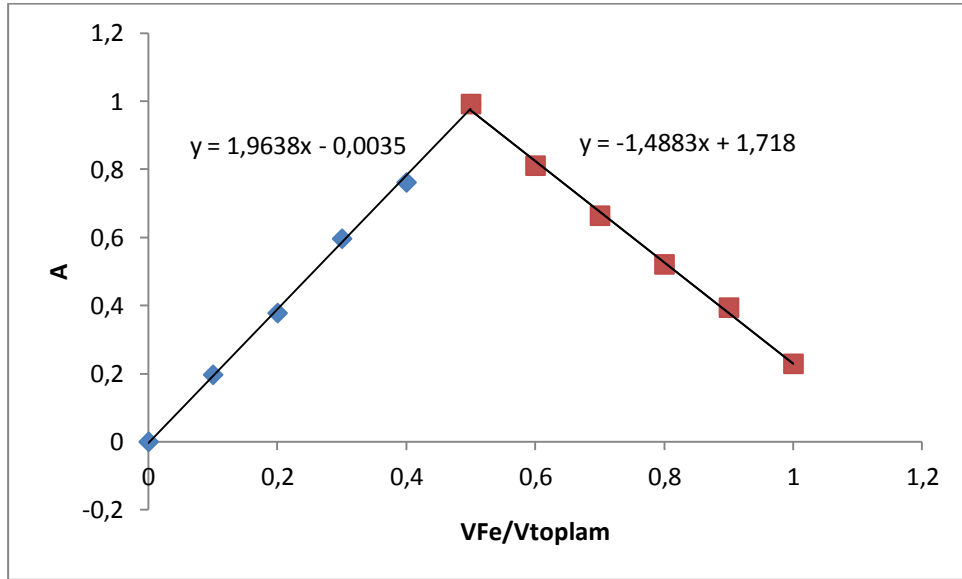
Şekil 3.11: Cu-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzeltilmiş}$ değerlerin değişimi ($pH=5$, $\lambda=240$ nm)

Şekil 3.12'de Zn-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzeltilmiş}$ değerlerin değişimi gösterilmiştir. Grafikte tepe noktası olan katyonun hacim kesri 0,49 olarak bulunmuştur. Zn-BSP birleşme oranının 1:1 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.12: Zn-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=221$ nm)

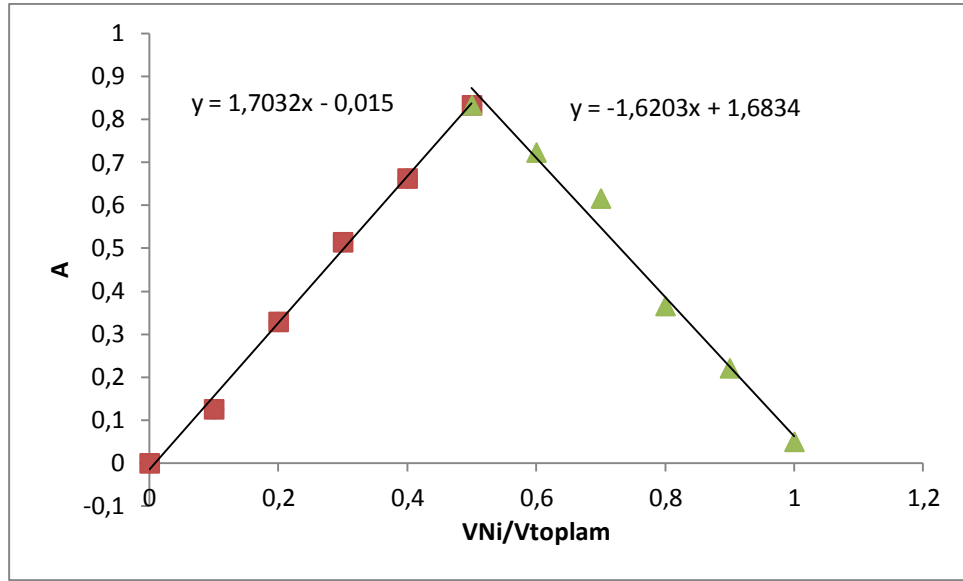
Şekil 3.13'te Fe-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi gösterilmiştir. Grafikte tepe noktası olan katyonun hacim kesri 0,49 olarak bulunmuştur. Fe-BSP birleşme oranının 1:1 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.13: Fe-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=222$ nm)

Şekil 3.14'te Ni-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi gösterilmiştir. Grafikte tepe noktası olan katyonun

hacim kesri 0,51 olarak bulunmuştur. Ni-BSP birleşme oranının 1:1 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.14: Ni-BSP kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=222$ nm)

Hacim kesirlerine karşılık çizilen absorptans grafiklerinin doğruları kesiştirilerek metal-ligand oranı belirlenmiş ve bu oran 1:1 olarak kabul edilmiştir.

3.6 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Kompleks bileşiğin % 85'lik (v/v) etilalkol-su karışımındaki 2×10^{-5} M çözeltisinin, 2×10^{-5} M metal ve 2×10^{-5} M ligand çözeltilerinin 3 farklı dalga boyunda absorptansları ölçülmüş ve kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafiklerin eğiminden kompleks, metal ve ligand için molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiştir. Metal çözeltilerinin kalibrasyon grafiğini oluşturmak için $2,5 \times 10^{-4}$ – 5×10^{-4} – $7,5 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-3}$ M % 85'lik (v/v) etilalkol-su karışımındaki çözeltilerin absorptans değerleri ölçülmüştür. Kompleks ve ligand çözeltilerinin kalibrasyon grafiğini oluşturmak için $0,5 \times 10^{-5}$ – 1×10^{-5} – $1,5 \times 10^{-5}$ – 2×10^{-5} M % 85'lik (v/v) etilalkol-su karışımındaki çözeltilerin absorptans değerleri ölçülmüştür.

Tablo 3.1: Cu-BSP, Cu²⁺ ve BSP için hesaplanan molar absorptivite değerleri (pH=5)

λ (nm)	ϵ_{BSP}	$\epsilon_{\text{Cu-BSP}}$	ϵ_{Cu}
223	41460	47600	2100
240	14320	22420	3260
341	6560	6320	260

Tablo 3.2: Zn-BSP, Zn²⁺ ve BSP için hesaplanan molar absorptivite değerleri (pH=5)

λ (nm)	ϵ_{BSP}	$\epsilon_{\text{Zn-BSP}}$	ϵ_{Zn}
221	38680	37860	140
254	17420	15700	7,2
338	6540	5740	3,2

Tablo 3.3: Fe-BSP, Fe³⁺ ve BSP için hesaplanan molar absorptivite değerleri (pH=6)

λ (nm)	ϵ_{BSP}	$\epsilon_{\text{Fe-BSP}}$	ϵ_{Fe}
222	43660	49540	1599,6
253	18000	21240	1473,6
338	5680	6800	326,8

Tablo 3.4: Ni-BSP, Ni²⁺ ve BSP için hesaplanan molar absorptivite değerleri (pH=6)

λ (nm)	ϵ_{BSP}	$\epsilon_{\text{Ni-BSP}}$	ϵ_{Ni}
222	43660	45160	378,4
253	18000	20940	199,2
341	5680	5980	99,6

Elde edilen molar absorptivite değerlerinden yararlanılarak çoklu bileşen analiz yöntemiyle çözelti ortamında bulunan kompleks, artan metal ve artan ligand derişimleri hesaplanmıştır. Bu değerlerden yararlanılarak elde edilen kompleks oluşum sabitleri Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.5: Kompleks oluşum sabitleri

Kompleks	K_{ol}	s
Cu-BSP	2,1x10 ⁵	0,5x10 ⁵
Zn-BSP	5,7x10 ⁴	1,0x10 ⁴
Fe-BSP	2,4x10 ⁵	0,2x10 ⁵
Ni-BSP	9,5x10 ⁵	1,2x10 ⁵

3.7 Metallerin Ekstraksiyonu ve Geri Kazanım Testleri

Merkezi kompozit dizayn yöntemi ile belirlenen optimum koşullarda, Schiff bazı yardımı ile yağlardan metaller ekstrakte edildi ve metallerin tayini alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapıldı.

Ekstraksiyon verimini belirlemek için geri kazanım yüzdesi hesaplanır. % Geri kazanım testleri (recovery), teorik değeri bilinen bir standart için deneysel olarak bulunan değerin doğruluğunun bir ifadesidir ve şu şekilde hesaplanır;

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{Deneysel değer}}{\text{Teorik değer}} \times 100$$

Herbir metal için geri kazanım yüzdeleri hesaplandıktan sonra aşağıdaki eşitlikten yararlanarak yanıt değerleri hesaplanmıştır.

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

5 ppm'lik yağ bazlı metal standart çözeltileri hazırlanmış ve ekstraksiyon yapıldıktan sonra FAAS ile metal derişimleri bulunarak metallerin geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır.

Tablo 3.6'da Cu ve Zn metallerinin geri kazanım yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 3.6: Cu ve Zn için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deney	Cu			Zn		
	Teorik Cu (mg/L)	Deneysel Cu (mg/L)	% Geri kazanım	Teorik Zn (mg/L)	Deneysel Zn (mg/L)	% Geri kazanım
1	5,00	4,69	93,80	5,00	4,62	92,41
2	5,00	4,61	92,21	5,00	4,70	94,13
3	5,00	4,78	95,62	5,00	4,80	96,13
4	5,00	4,67	93,48	5,00	4,82	96,57
5	5,00	4,79	95,90	5,00	4,71	94,23
6	5,00	4,77	95,56	5,00	4,80	96,16
7	5,00	4,83	96,70	5,00	4,96	99,27
8	5,00	4,69	93,84	5,00	4,98	99,75
9	5,00	4,91	98,16	5,00	4,86	97,30
10	5,00	2,74	54,94	5,00	3,01	60,30
11	5,00	4,66	93,22	5,00	5,06	101,25
12	5,00	4,90	98,05	5,00	4,48	89,75
13	5,00	4,65	93,10	5,00	4,95	99,11
14	5,00	4,57	91,53	5,00	4,45	89,14
15	5,00	4,86	97,36	5,00	4,96	99,20
16	5,00	4,89	97,90	5,00	4,90	98,12
17	5,00	4,82	96,53	5,00	4,76	95,31
18	5,00	4,86	97,29	5,00	4,93	98,66
19	5,00	4,96	99,31	5,00	4,89	97,80
20	5,00	5,13	102,64	5,00	4,71	94,37

Tablo 3.7’de Fe ve Ni metallerinin geri kazanım yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 3.7: Fe ve Ni için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deney	Fe			Ni		
	Teorik Fe (mg/L)	Deneysel Fe (mg/L)	% Geri kazanım	Teorik Ni (mg/L)	Deneysel Ni (mg/L)	% Geri kazanım
1	5,00	3,04	60,93	5,00	4,52	90,43
2	5,00	4,01	80,34	5,00	4,78	95,64
3	5,00	3,63	72,70	5,00	4,70	94,15
4	5,00	4,49	89,99	5,00	4,98	99,60
5	5,00	3,96	79,37	5,00	4,57	91,55
6	5,00	4,66	93,31	5,00	4,83	96,69
7	5,00	4,91	98,39	5,00	4,86	97,32
8	5,00	4,27	85,40	5,00	5,11	102,34
9	5,00	4,27	85,40	5,00	4,89	97,94
10	5,00	3,69	73,92	5,00	2,91	58,35
11	5,00	4,50	90,14	5,00	4,90	98,06
12	5,00	4,69	93,96	5,00	4,77	95,57
13	5,00	3,98	79,70	5,00	4,35	87,06
14	5,00	4,17	83,55	5,00	4,91	98,25
15	5,00	4,13	82,64	5,00	4,63	92,71
16	5,00	4,48	89,71	5,00	5,06	101,29
17	5,00	4,17	83,53	5,00	4,83	96,62
18	5,00	4,44	88,85	5,00	5,16	103,37
19	5,00	4,50	90,14	5,00	4,88	97,64
20	5,00	4,20	84,15	5,00	5,22	104,43

Metallerin geri kazanım yüzdeleri hesaplandıktan sonra yanıt değerleri bulunmuştur ve Tablo 3.8’de verilmiştir.

Tablo 3.8: Denemeler sonunda bulunan yanıt değerleri

Deney	Cu	Zn	Fe	Ni
1	0,161447	0,131752	0,025601	0,104493
2	0,128469	0,17027	0,050865	0,229358
3	0,228311	0,258397	0,03663	0,17094
4	0,153374	0,292056	0,0999	2,5
5	0,2442	0,17331	0,048473	0,118343
6	0,225225	0,260416	0,149477	0,302115
7	0,303582	1,369863	0,621118	0,373134
8	0,162338	4	0,068493	0,42735
9	0,545852	0,37037	0,068493	0,485437
10	0,022194	0,025188	0,038344	0,02401
11	0,147493	0,8	0,101461	0,515464
12	0,513611	0,09756	0,165563	0,225734
13	0,145096	1,123595	0,049261	0,07728
14	0,118064	0,092081	0,06079	0,571429
15	0,378788	1,25	0,057604	0,137174
16	0,478011	0,531914	0,097182	0,77519
17	0,288184	0,213219	0,060716	0,295858
18	0,369864	0,746268	0,089686	0,29674
19	1,466276	0,454545	0,101399	0,423729
20	0,37764	0,177619	0,063091	0,22573

Yanıt değerleri hesaplandıktan sonra b değerleri bulunmuştur ve bu değerler Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.9: Hesaplamalar sonucu bulunan b değerleri

	Cu	Zn	Fe	Ni
b0	0,587569	0,40735	0,078203	0,408132
b1	-0,0042	0,299647	-0,01881	0,257613
b2	-0,03892	0,505948	0,026073	0,180654
b3	0,051418	0,505097	0,048996	-0,18408
b11	-0,17727	0,053396	0,008802	0,006819
b22	-0,09084	0,123377	0,022061	-0,03497
b33	-0,11945	0,144748	0,005018	0,036709
b12	-0,02053	0,317272	-0,07695	0,25933
b13	-0,00654	0,330633	-0,06752	-0,27699
b23	-0,01191	0,585963	0,05395	-0,24463

Elde edilen b değerleri ile y denklemleri oluşturulmuştur. Oluşturulan y denklemleri ve türevleri Tablo 3.10’da verilmektedir.

Tablo 3.10: Elde edilen b değerleri ile oluşturulan y denklemleri ve türevleri

Cu	$y = 0,587569 - 0,0042 X_1 - 0,03892 X_2 + 0,051418 X_3 - 0,17727 X_1^2 - 0,09084 X_2^2 - 0,11945 X_3^2 - 0,02053 X_1X_2 - 0,00654 X_1X_3 - 0,01191 X_2X_3$
	$dy / dX_1 = -0,0042 - 0,35454 X_1 - 0,02053 X_2 - 0,00654 X_3 = 0$ $dy / dX_2 = -0,03892 - 0,18168 X_2 - 0,02053 X_1 - 0,01191 X_3 = 0$ $dy / dX_3 = 0,051418 - 0,2389 X_3 - 0,00654 X_1 - 0,01191 X_2 = 0$
Zn	$y = 0,40735 + 0,299647 X_1 + 0,505948 X_2 + 0,505097 X_3 + 0,053396 X_1^2 + 0,123377 X_2^2 + 0,144748 X_3^2 + 0,317272 X_1X_2 + 0,330633 X_1X_3 + 0,585963 X_2X_3$
	$dy / dX_1 = 0,299647 + 0,106792 X_1 + 0,317272 X_2 + 0,330633 X_3 = 0$ $dy / dX_2 = 0,505948 + 0,246754 X_2 + 0,317272 X_1 + 0,585963 X_3 = 0$ $dy / dX_3 = 0,505097 + 0,289496 X_3 + 0,330633 X_1 + 0,585963 X_2 = 0$
Fe	$y = 0,078203 - 0,01881 X_1 + 0,026073 X_2 + 0,048996 X_3 + 0,008802 X_1^2 + 0,022061 X_2^2 + 0,005018 X_3^2 - 0,07695 X_1X_2 - 0,06752 X_1X_3 + 0,05395 X_2X_3$
	$dy / dX_1 = -0,01881 + 0,017604 X_1 - 0,07695 X_2 - 0,06752 X_3 = 0$ $dy / dX_2 = 0,026073 + 0,044122 X_2 - 0,07695 X_1 + 0,05395 X_3 = 0$ $dy / dX_3 = 0,048996 + 0,010036 X_3 - 0,06752 X_1 + 0,05395 X_2 = 0$
Ni	$y = 0,408132 + 0,257613 X_1 + 0,180654 X_2 - 0,18408 X_3 + 0,006819 X_1^2 - 0,03497 X_2^2 + 0,036709 X_3^2 + 0,25933 X_1X_2 - 0,27699 X_1X_3 - 0,24463 X_2X_3$
	$dy / dX_1 = 0,257613 - 0,013638 X_1 + 0,25933 X_2 - 0,27699 X_3 = 0$ $dy / dX_2 = 0,180654 - 0,06994 X_2 + 0,25933 X_1 - 0,24463 X_3 = 0$ $dy / dX_3 = -0,18408 + 0,073418 X_3 - 0,27699 X_1 - 0,24463 X_2 = 0$

Tablo 3.11: Nümerik analizde iterasyon yöntemi ile bulunan X_1 , X_2 ve X_3 kod değerleri

	X_1	X_2	X_3
Cu	-0,00278	-0,22877	0,226709
Zn	-0,60257	-0,324	-0,40074
Fe	0,334621	-0,57588	0,46497
Ni	-0,2004	-0,33865	0,622859

Tablo 3.11’de bulunan kod değerlerinden yola çıkarak Schiff baz/yağ oranı (mL/g), sıcaklık (°C) ve süre (dk) hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Tablo 3.12’de verilmektedir.

Tablo 3.12: Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler

	Schiff baz/Yağ oranı (mL/g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
Cu	0,99	24	11
Zn	0,70	23	8
Fe	1,16	22	12
Ni	0,89	23	13

Yağ bazlı metal standartları ile hazırlanmış temsili yağ örneklerinden, merkezi kompozit dizayn yöntemiyle elde edilen optimum değerlerde ekstraksiyonlar yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.13’te verilmiştir.

Tablo 3.13: Yağ bazlı metal standartları için optimum koşullarda gerçekleştirilen denemelerin sonuçları

Deneme sayısı	Derişim (mg/kg)				
	Teorik değer	Deneysel (Cu)	Deneysel (Zn)	Deneysel (Fe)	Deneysel (Ni)
1	5,00	4,82	4,75	4,45	4,73
2	5,00	4,88	4,98	4,67	-
3	5,00	5,01	4,90	4,32	4,66
4	5,00	-	4,67	4,58	-
5	5,00	4,64	5,08	4,52	4,91
6	5,00	-	4,81	4,75	4,90
7	5,00	4,90	4,86	4,46	-
8	5,00	4,78	5,02	4,72	4,87
Ortalama		4,83 ± 0,12	4,88±0,14	4,56±0,15	4,81±0,11
% Geri Kazanım		96,6 ±2,50	97,6±2,79	91,2±2,98	96,2±2,24

Yenilebilir sıvı yağlardan metal ekstraksiyonu için optimum koşullar yağ bazlı metal standartları ile yapılan denemelerle belirlenmiş ve ardından bu koşullarda ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır.

3.8 Yöntemin Gerçek Yağ Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen yöntem marketlerden alınan zeytin, ayçiçek, mısır, kanola ve fındık yağlarından metal ekstraksiyonuna uygulanmıştır. Belirlenen optimum koşullarda ekstraksiyonlar yapılmış ve FAAS ile metal tayinleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen derişimlerin örneklerde tayin sınırının altında olması nedeniyle, bu örneklere bilinen derişimde ilgili metali içeren yağ standartları (spiked) eklenmiş ve ekstraksiyon çalışmalarından sonra FAAS ile metal tayinleri yapılarak % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Gerçek yağ örneklerinden elde edilen metal derişimleri aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

Tablo 3.14'te ayçiçek, zeytin, mısırözü, fındık ve kanola yağlarından elde edilen Cu(II) derişimleri ve % geri kazanım değerleri verilmektedir.

Tablo 3.14: Sıvı yağlarda Cu(II) için yapılan geri kazanım denemelerinin sonuçları

Yağ örnekleri	Teorik Değer (mg/kg)	Deneyisel Değer (mg/kg)	% Geri Kazanım
Ayçiçek yağı	10,00	9,16±0,06	91,6±0,60
Zeytinyağı	10,00	9,49±0,05	94,9±0,50
Mısırözü yağı	10,00	9,93±0,02	99,3±0,20
Fındık yağı	10,00	9,70±0,10	97,0±1,00
Kanola yağı	10,00	9,37±0,06	93,7±0,60

Tablo 3.15'te ayçiçek, zeytin, mısırözü, fındık ve kanola yağlarından elde edilen Zn(II) derişimleri ve % geri kazanım değerleri verilmektedir.

Tablo 3.15: Sıvı yağlarda Zn(II) için yapılan geri kazanım denemelerinin sonuçları

Yağ örnekleri	Teorik Değer (mg/kg)	Deneyisel değer (mg/kg)	% Geri Kazanım
Ayçiçek yağı	10,00	9,56±0,10	95,6±1,00
Zeytinyağı	10,00	9,77±0,04	97,7±0,40
Mısırözü yağı	10,00	9,95±0,08	99,5±0,80
Fındık yağı	10,00	9,34±0,06	93,4±0,60
Kanola yağı	10,00	9,11±0,11	91,1±1,10

Tablo 3.16'da ayçiçek, zeytin, mısırözü, fındık ve kanola yağlarından elde edilen Fe(III) derişimleri ve % geri kazanım değerleri verilmektedir.

Tablo 3.16: Sıvı yağlarda Fe(III) için yapılan geri kazanım denemelerinin sonuçları

Yağ örnekleri	Teorik Değer (mg/kg)	Deneyisel değer (mg/kg)	% Geri Kazanım
Ayçiçek yağı	10,00	8,59±0,15	85,9±1,50
Zeytinyağı	10,00	9,50±0,03	95,0±0,30
Mısırözü yağı	10,00	8,53±0,18	85,3±1,80
Fındık yağı	10,00	8,98±0,04	89,8±0,40
Kanola yağı	10,00	8,26±0,07	82,6±0,70

Tablo 3.17’de ayçiçek, zeytin, mısırözü, fındık ve kanola yağlarından elde edilen Ni(II) derişimleri ve % geri kazanım değerleri verilmektedir.

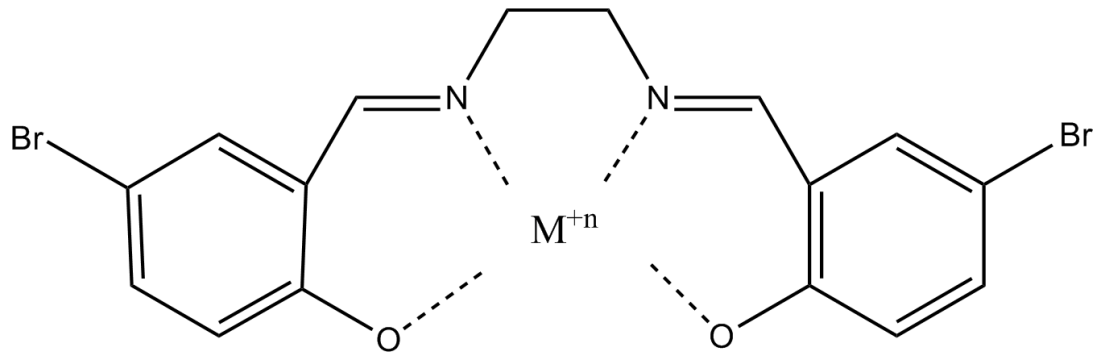
Tablo 3.17: Sıvı yağlarda Ni(II) için yapılan geri kazanım denemelerinin sonuçları

Yağ örnekleri	Teorik Değer (mg/kg)	Deneyisel değer (mg/kg)	% Geri Kazanım
Ayçiçek yağı	10,00	9,52± 0,23	95,2±2,30
Zeytinyağı	10,00	9,45± 0,14	94,5± 1,40
Mısırözü yağı	10,00	10,02± 0,01	100,2± 0,10
Fındık yağı	10,00	9,12±0,12	91,2±1,20
Kanola yağı	10,00	8,92± 0,16	89,2± 1,60

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada amaç, yenilebilir sıvı yağlardaki Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) metallerin N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3propandiamin (BSP) ile oluşturdukları komplekslerin sulu çözelti fazına transferinin etkin olarak gerçekleştirilmesine olanak veren bir yöntem geliştirilmesidir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdadır.

- 1) Bu çalışmada 5-bromo-2-hidroksi benzaldehyt ile 1,3 diamino propanın kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiş olan N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3propandiamin (BSP) Schiff bazı ligand olarak kullanılmıştır. Ligandın sentezi ve yapı aydınlatması Tübitak TBAG 105T153 proje kapsamında grubumuzca gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda aydınlatılan ligand yapısı Şekil 3.1'de verilmektedir. Elde edilen kompleks bileşiğin yapısının aydınlatılması, bu yüksek lisans çalışması kapsamında yer almamaktadır. Ancak yapılan literatür taramaları ve benzer ligandlarla yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, ayrıca bizim çalışmalarımızdaki bulgulardan M:L oranının da 1:1 olduğu bilindiğinden olası kompleks yapısının aşağıdaki gibi bir şelat yapısı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.1: Metal-BSP kompleksinin muhtemel yapısı

- 2) Ligandın ekstraksiyon çalışmalarında kullanılabilmesi için ligandı iyi çözen ancak yağ fazı ile karışmayan bir çözügenin kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli oranlarda etanol su karışımları denenmiş ve % 85 etanol içeren sulu çözeltiler uygun bulunmuştur. Ligandın sudaki çözünürlüğünün yeterince yüksek olmaması nedeniyle alkollü karışımlar denenmiştir. Sulu çözügen karışımının kullanılması, hem yağ-Schiff baz çözeltisi faz ayrımını kolaylaştırmakta ve FAAS ölçümlerinde de kolaylık sağlamaktadır.
- 3) Bakır, çinko, demir ve nikelin sıvı yağlardan sulu çözügen karışımlarına ekstraksiyonunda, bu metallerin BSP ile oluşturdukları komplekslerden faz transferi amacıyla yararlanılmıştır. Kompleks bileşiklerin özellikleri UV-görünür bölge spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Kompleksleşme için en uygun ortam pH'ı bakır ve çinko için 5, demir ve nikel için ise 6 olarak belirlenmiştir. Kompleksleşme için en uygun pH değerlerinin kullanılması ekstraksiyon veriminin artışı sağlayacağından önemlidir.
- 4) Kompleksleşme dengelerinde, dengeye ulaşma süresi kompleksleşme reaksiyonunun tamamlanması açısından önemlidir. Kompleksleşme reaksiyonunun denge koşullarına ulaşması ve kompleksin dayanıklılık süresinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalar yapılmıştır. Böylece spektrometrik ölçümlerin yapılması gereken süre aralığı belirlenmiştir. Bütün BSP kompleksleri için kompleksleşme reaksiyonlarının 5 dakika içerisinde dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Komplekslere ait absorbans değişimleri 1 saat boyunca ölçülmüş ve bu süre içerisinde komplekslerin dayanıklılıklarını korudukları gözlenmiştir. Kompleksleşme reaksiyonlarında zaman önemli bir parametre olduğundan, kompleks özelliklerinin spektrometrik ölçümlerinde hep aynı sürede ölçümün yapılmasına dikkat edilmiştir.
- 5) Kompleks stokiometrilere belirlenmesi amacıyla Job yöntemi kullanılmış ve bütün kompleks bileşiklerde metal:ligand oranının 1:1 olduğu bulunmuştur. Literatürde benzer ligandlar için de aynı oran rapor edilmiş olduğundan, bulgularımız literatür çalışmaları ile uyum içerisindedir (Kumar, 2004).

- 6) Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) katyonları ile BSP Schiff bazının oluşturduğu kompleks bileşiklere ait kompleks oluşum sabitleri belirlenmiş ve Tablo 3.5'te verilmiştir. Kompleks oluşum sabitlerine bakıldığında yeterince dayanıklı olduğu görülmektedir.
- 7) Yağda bakır, çinko, demir ve nikel metallerinin tayini amacıyla geliştirmiş olduğumuz yöntem, bu metallerin BSP ile kompleksleşmesi, bu kompleksin alkollü sulu faza ekstraksiyonu ve FAAS ile tayinini içermektedir. Belirli kütlede yağ örnekleri bilinen hacimlerde ligand çözeltileri ile sabit sıcaklık ve sürede karıştırılmakta, faz ayrımı sağlandıktan sonra sulu fazdan alınarak, asitle bozundurulup FAAS ile tayinler gerçekleştirilmektedir. Ekstraksiyonun çalışma koşullarının optimum değerleri belirlenerek, en yüksek ekstraksiyon verimi sağlanan koşullarda çalışılmıştır. Merkezi kompozit dizayn optimizasyonu kullanılarak optimum koşullar belirlenmiş ve Tablo 3.12'de verilmiştir. Optimum koşullar olarak 10^{-3} M Schiff baz çözeltisinin yağ kütlesine oranı (v/w) 0,70-1,16; sıcaklık 22-24 °C ve süre 8-13 dakika aralığında bulunmuştur.


8) Yöntemi şematik olarak özetlersek;



10^{-3} M Schiff baz çözeltisi (Cu ve Zn için pH 5 tamponlu, Fe ve Ni için pH 6 tamponlu)

	Karıştırma oranı Schiff baz/Yağ (mL/g)
Cu	0,99
Zn	0,70
Fe	1,16
Ni	0,89



		Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
	Cu	24	11
	Zn	23	8
	Fe	22	12
	Ni	23	13



	Bozundurma	Kalibrasyon
Cu	HNO ₃	Dış standart
Zn	HNO ₃	Dış standart
Fe	HNO ₃	Standart katma
Ni	HNO ₃	Dış standart

FAAS ile tayin



9) Yöntem için bulunan LOD ve LOQ değerleri Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1: Yöntem için bulunan LOD ve LOQ değerleri

	LOD	LOQ
	mg/kg	mg/kg
Cu	0,30	1,00
Zn	0,64	2,12
Fe	0,97	3,24
Ni	0,57	1,91

10) Geliştirmiş olduğumuz yöntem optimum koşullarda yağ bazlı metal standartları ile test edilmiştir. Bu denemeler sonucunda 5,00 ppm katyon

içeren standart çözeltiler için geri kazanım yüzdeleri bakır için 92,8-100,2 ; çinko için 93,4-101,6; demir için 86,4-95,0 ve nikel için 93,2-98,2 % olarak bulunmuştur. Yöntemin yağ bazlı metal standartları ile yapılan uygulamalarından elde edilen sonuçlar başarılı gözükmemektedir. Yöntemin kesinliği açısından bu denemelerde bulunan ortalamaların standart sapmaları tüm metaller için 0,11-0,15 mg/kg aralığında değişmektedir. Kesinlik değerlerinin % BSS'sı 2,3-3,3 olarak hesaplanmıştır ve kabul edilebilir sınırlar içerisinde yer almaktadır.

- 11) Yöntemin gerçek yağ örneklerine uygulamaları için ayçiçek, zeytin, fındık, mısırözü ve kanola yağları kullanılmıştır. Derişimler örneklerde tayin sınırının altında bulunduğundan, bu örneklere ilgili metali içeren yağ standartları eklenerek (spiked) de denemeler yapılmış ve % geri kazanımlar hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Tablo 3.14, 3.15, 3.16 ve 3.17'de verilmekte ve yenilebilen sıvı yağlar için bulunan geri kazanım değerleri Cu için 91,6-99,3; Zn için 91,1-99,5; Fe için 82,6-95,0 ve Ni için 89,2-100,2 aralığında bulunmuştur. % Geri kazanımlar için hesaplanan standart sapmalar tüm metaller için 2,97 - 4,8 mg/kg aralığındadır. Bu değerler gerçek yağ uygulamaları açısından da başarılı bulunmaktadır.
- 12) Kesin derişimi bilinen bir yağ bazlı metal standart çözeltisi ile optimum koşullarda yöntemin n=5-8 paralel uygulamaları yapılarak, ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 4.2: Yağ bazlı metal standartları ile optimum koşullarda gerçekleştirilen denemelerle hesaplanan ortalama değerler

Metal	Teorik değer (mg/kg)	Deneyisel değer (mg/kg)	% Geri kazanım
Cu	5,00	4,83± 0,12	96,6± 2,50
Zn	5,00	4,88± 0,14	97,6± 2,79
Fe	5,00	4,56± 0,15	91,2± 2,98
Ni	5,00	4,81± 0,11	96,2±2,24

Tabloda her bir metal için verilen ortalama değerler için n teorik değer de ($\mu = 5,00$ mg/kg) dikkate alınarak, t testi yapılmıştır. Cu, Zn, Fe, Ni için

hesaplanan t_{deneysel} değerleri sırasıyla 3,47; 2,42; 8,30; 3,86 olarak bulunmuştur. % 99 güven seviyesinde t_{kritik} değerleri aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Tablo 4.3: % 99 güven seviyesinde t_{kritik} değerleri

Metal	t_{deneysel}	t_{kritik} (% 99 GS)
Cu	3,47	4,03 (n-1=5)
Zn	2,42	3,50 (n-1=7)
Fe	8,30	3,50 (n-1=7)
Ni	3,86	4,60 (n-1=4)

Görüldüğü gibi Fe dışında diğer metaller için hesaplanan t değeri kritik değerden küçük olduğundan, teorik derişimler ile deneysel olarak bulunan değerler arasında, % 99 güven seviyesinde anlamlı bir fark bulunmadığını söylemek mümkündür. Fe metali ile ilgili çalışmalar geliştirilmelidir. Bu metal kompleksine ait kompleks oluşum sabiti yeterince büyük olduğundan, tayin ile ilgili sorunun kompleksleşmeden kaynaklı olmadığı, ancak bir miktar kompleksin yağ fazında kalıp, sulu faza çekilemediği düşünülmektedir. Bunun yanında demir metali ile yapılan çalışmalarda pH=6'da çalışılmıştır. Bu ortam pH'ında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleğinin oluşumu ve kompleksleşme dengesi bir arada gerçekleşmektedir. Denge tepkimelerinin bir arada ilerlemesi nedeniyle de % geri kazanım değerlerinin düşük çıkmış olabileceği düşünülmektedir. Bu metalin BSP ile kompleksleşmesi ve tayinine ilişkin yöntemde bazı düzenlemeler gerekmektedir.

13) Yüksek lisans çalışması olarak planlanmış olan, bu çalışmada dahance sentezlenmiş olan BSP ligandının ekstraksiyon amaçlı kullanımına yönelik bir uygulama gerçekleştirilmiştir. Bu ligandla başka metaller ve farklırnekler kullanılarak da benzer çalışmaların yapılabilceğini düşünmekteyiz. Gelecekte bu ligandla ilgilin derişirme ve akışa enjeksiyon sistemleri ile ilgili çalışmalar planlanmaktadır.

5. KAYNAKLAR

Afkhami, A., Khajavi, F. and Khanmohammadi, H. (2009). Spectrophotometric determination of acidity and tautomeric constants and hydrogen bonding strenght for a new Schiff base using hard modeling and multivariate curve resolution alternative least squares methods. *Analytica Chimica Acta*, 634, 180-185.

Akay, M. A. (1995). Bazı Schiff bazlarının iyonlaşma sabitlerinin spektrofotometrik metotla tayini. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Aksuner, N., Henden, E., Yılmaz, İ. and Cukurovalı, A. (2009). A highly sensitive and selective fluorescent sensor for the determination of copper(II) based on a Schiff base. *Dyes and Pigments*, 83, 211-217.

Allen, L. B., Siitonen, P. H. And Thompson H. C. (1998). Determination of copper, lead and nickel in edible oils by plasma and furnace atomic spectroscopies. *JAOCs*, Vol. 75, no. 4.

Alloway, B.J. and Ayres, D.C. (1997). *Chemical principles of environmental pollution*. CRC Press Inc.

Angioni, A., Cabitza, M., Russo, M. T. and Caboni, P. (2006). Influence of olive cultivars and period of harvest on the contents of Cu, Cd, Pb and Zn in virgin olive oils. *Food Chemistry*, 99, 525–529.

Bağdat Yaşar, S., Köse Baran, E. and Alkan, M. (2012). *Olive Oil- Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions*, Croatia: In Tech, 89-108.

Bilgiç, R. (2001). Çinko tayini için spektrofluorimetrik metot geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Castillo, J. R., Jimenez, M. S. and Ebdon, L. (1999). Semiquantitative simultaneous determination of metals in olive oil using direct emulsion nebulization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1515-1518.

Chen, S., Lee, B., Cheng, C. and Chou, S. (2001). Determination of arsenic in edible fats and oils by focused microwave digestion and atomic fluorescence spectrometer. *Journal of Food and Drug Analysis*, Vol.9, No.2, 121-125.

Cimerman, Z., Galic, N. and Bosner, B. (1997). The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents. *Analytica Chimica Acta*, 343, 145-153.

Çadıroğlu, D. (2008). Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile metal iyonlarının ön deriştirilmesinde fenol-amin tipindeki üç ve dört dişli ligandların verimliliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Dalman, Ö., Tüfekçi, M., Nohut, S., Güner, S. and Karaböcek S. (2002). Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)- ethylamino]-ethyl-imino}-butan-2-one oxime. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 27, 183-189.

Fakhari, A. R., Khorrami, A. R. and Naeimi, H. (2005). Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N₂O₂ Schiff base as a chromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples. *Talanta*, 66, 813-817.

Jeong, T., Lee, H. K., Jeong, D.C. and Jeon, S. (2005). A lead(II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N,N'-bis(salicylidene)-2,6-pyridinediamine. *Talanta*, 65, 543-548.

Jimenez, M. S., Velarte, R., Castillo, J. R. (2007). Direct determination of phenolic compounds and phospholipids in virgin oil by micellar liquid chromatography. *Food Chemistry*, 100, 8-14.

Karadjova, I., Zachariadis, G., Boskou, G. and Stratis, J. (1998). Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 13, 201-204.

Khorrami, A.R., Naeimi, H. and Fakhari, A.R. (2004). Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base. *Talanta*, 64, 13-17.

Kocyigit, O., Kursunlu, A. N. and Guler, E. (2010). Complexation properties and synthesis of a novel Schiff base with triphenylene nucleus. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 334-340.

Köse Baran, E. (2012a). Yenilebilir yağlarda alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır ve demir tayininde bazı Schiff bazları ile ekstraksiyona dayalı yeni yöntemlerin geliştirilmesi. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Köse Baran, E. and Bağdat Yaşar S. (2012b). Determination of iron in edible oil by FAAS after extraction with a Schiff base. *Food Anal. Methods*, 10.1007/s12161-012-9462-y.

Köse Baran, E. and Bağdat Yaşar S. (2010). Copper and iron determination with N,N'-bis(salicylidene)-2,2'-dimethyl-1,3-propanediaminato in edible oils. *JAACS*, 87,1389-1395.

Köse Baran, E. (2006). [N,N'-bis(salicylidene)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] komplekslerinden yararlanılarak zeytinyağında metal analizleri. Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Krenkel, P.A. and Novotny, V. (1980). *Water quality management academic press*, New York, N.Y.

Kumar, S.K., Rao, P.S., Krishnaiah, L., Jayaraj, B. and Chiranjeevi, P. (2004). Determination of nickel in alloys and plant leaves with salicylaldehyde 3-oxobutanoylhydrazone by spectrophotometry. *Analytical Sciences*, Vol.20.

List, G. R., Evans, C. D. and Kwolek, W. F. (1971). Copper in Edible Oils: Trace Amounts Determined by Atomic Absorption Spectroscopy. *Journal Of The American Oil Chemists' Society*, Vol.48.

Llorent-Martinez, E.J., Ortega-Barrales, P., Fernandez-de Cordova, M.L. and Ruiz-Medina, A. (2011). Analysis of the legislated metals in different categories of olive and olive-pomace oils. *Food Control*, 22, 221-225.

Martin-Polvillo, M., Albi, T. and Guinda, A. (1994). Determination of trace elements in edible vegetable oils by atomic absorption spectrophotometry. *JAOCS*, Vol. 71, no. 4.

Metin, M. (1979). *Yurdumuzda tereyağlarına yemeklik margarinler karıştırmak suretiyle yapılan hilelerin tespiti üzerinde gaz kromatografisi metodu ile araştırmalar*. Ankara: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.

Morgan, E. (1991). *Chemometrics: Experimental Design*. Jhon Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Murillo, M., Benzo, Z., Marcano, E., Gomez, C., Garaboto, A. and Marin, C. (1999). Determination of copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 815-820.

Ocak, Ü. (2000). Yeni makrosiklik gruplar ihtiva eden ligandların sentezi ve ağır metallerin ekstraksiyonunda kullanılabilirliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.

Ooms, R. and Van Pee, W. (1983). Determination of trace metal content in corn oil by atomic absorption spectroscopy. *JAOCS*, Vol. 60, no. 5.

Otto, M. (1999). *Chemometrics: Statistics and computer application in analytical chemistry*. New York, Weinheim.

Perkampus H. H. (1992). *UV-VIS Spectroscopy And Its Applications*.

Pirinççi, E. (2008). Yeni bazı Schiff bazları kullanılarak spektrofotometrik yöntemle biyolojik örneklerde Ni(II), Cu(II) tayini. Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ.

Ramachandraiah, C., Kumar, J. R., Reddy, K. J., Narayana, S. L. and Reddy, A. V. (2008). Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone. *Journal of Environmental Management*, 88, 729-736.

Reddy, K. H., Prasad, N. B. L. and Reddy, T. S. (2003). Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone:simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds. *Talanta*, 59, 425-433.

Santos, J. E., Dockal, E. R. and Cavalheiro, E. T. G. (2005). Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 60, 277-282.

Sarma, L. S., Kumar, J. R., Reddy, K. J. and Reddy, A. V. (2005). Development of an Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Copper(II) in Leafy Vegetable and Pharmaceutical Samples Using Pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (PPT). *J. Agric. Food Chem.*, 53, 5492-5498.

Schrauzer, G.N. and Kohnle, J. (1964). Coenzym B₁₂-Modelle. *Chem. Ber*, 97, 11, 3056-3064.

Shamspur, T., Sheikhsoaie, I. and Mashhadizadeh, M. H. (2005). Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) determination of iron(III) after preconcentration on to modified analcime zeolite with 5-((4-nitrophenylazo)-N-(2',4'-dimethoxyphenyl)salicylaldiimine by column method. *JAAS*, 20, 476-478.

Swern, D. (1982). *Bailey's industrial oil and fat products*, New York, USA, Fourth Edition, Wiley Interscience, Volume.1.

Şahin, Y. (2007). Kurşun ile kirlenmiş toprakların bitkisel ekstraksiyon ile iyileştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Toprak Anabilim Dalı, Ankara.

Thakur, M. and Deb, M. K. (1999). The use of 1-[pyridyl-(2)-azo]-naphthol-(2) in the presence of TX-100 and N,N'-diphenylbenzamidine for the spectrophotometric determination of copper in real samples. *Talanta*, 49, 561-569.

Tunalı, N. K. ve Özkar. S. (2007). *Anorganik Kimya*. Ankara: Baran Ofset, 429-435.

Tural, H. (2004). *Analitik Kimya*. No 140, Bornova-İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 155-162.

Ünsal, A. (2000). *Ölmez ağacın peşinde Türkiye'de zeytin ve zeytinyağı*. İstanbul: Yapı Kredi Yayınları, 237.

WHO. (1982). *Metal complexes maybe better anticancer drugs*. Chem. Eng. News, 36.

Yazıcıoğlu, T. ve Karaali, A. (1983). *Türk bitkisel yağlarının yağ asitleri bileşimi*. Gebze: Tübitak-M.B.A. Enstitüsü Yayınları, No:70.

Zeiner M., Steffan, I. and Cindric I. J. (2005). Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization. *Microchemical Journal*, 81, 171– 176.