

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

**[N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin] Ligandı Kullanılarak Zeytin Yağından Bakır, Nikel ve Demir Ekstraksiyonu ve Tayini**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hasan Yalçın ERGİN**

**Balıkesir, Temmuz-2010**

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

[N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin] Ligandı Kullanılarak Zeytin  
Yağından Bakır, Nikel ve Demir Ekstraksiyonu ve Tayini

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan Yalçın ERGİN

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

Sınav Tarihi: 26.07.2010

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Canan NAKİBOĞLU

Yrd:Doç.Dr. Şahin SAVAŞCI

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

Enstitü Yönetim Kurulunun ..... tarih ..... sayılı oturumunun .....  
nolu kararı ile ..... Mezun olmuştur.  
Balıkesir, Temmuz-2010

## ÖZET

### [N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin] Ligandı Kullanılarak Zeytin Yağından Bakır, Nikel ve Demir Ekstraksiyonu ve Tayini

Hasan Yalçın Ergin

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2010

Çalışma kapsamında yenilebilen sıvı yağlarda  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  metallerinin tayininde, bu metallerin yağdan ekstraksiyonu için daha hızlı yeni bir yöntem geliştirmek amacıyla 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit ve etilendiaminin kondenzasyon tepkimesi sonucu elde edilen [N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin] (MSEDA) Schiff bazının kompleksleşmesinden yararlanılmıştır.

Çalışmamızda MSEDA Schiff bazı ile  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  metallerinin kompleksleşme reaksiyonlarının en uygun ortamda gerçekleştiği pH'nın belirlenmesi amacıyla UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılmıştır. Her bir kompleks pH = 5'te maksimum kompleksleşme verimine sahiptir. Kinetik çalışmalar sonucunda,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  kompleksleri için reaksiyonun dengeye ulaşma süreleri sırasıyla 2, 12,5 ve 15 dakika olarak belirlenmiştir. Job yöntemi kullanılarak, bütün MSEDA-metal komplekslerinde metal:ligand oranlarının 1:1 olduğu belirlenmiştir. Kompleks oluşum sabitleri ( $K_{ol}$ )  $K_{\text{Cu-MSEDA}} = 1,1 (\pm 0,07) \times 10^5$ ,  $K_{\text{Fe-MSEDA}} = 2,2 (\pm 0,43) \times 10^6$ ,  $K_{\text{Ni-MSEDA}} = 9,8 (\pm 0,42) \times 10^5$  olarak hesaplanmıştır.

Yenilebilen sıvı yağlardan metal ekstraksiyonu deneylerinde, optimum çalışma şartları merkezi kompozit dizayn yöntemi belirlenmiştir. Ekstraksiyonda kullanılan yağ kütlesi ve ligand çözeltisinin hacim oranları  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  için sırasıyla 1,17, 0,96 ve 0,91 (v/w), karıştırma süreleri sırasıyla 9,93, 7,59 ve 12,20 dakika ve ortam sıcaklıkları da sırasıyla 28,75, 32,01 ve 36,86 °C olarak belirlenmiştir. Yenilebilen sıvı yağlardaki bu metallerin sulu faza ekstrakte edilerek, yağ numunesinin bozundurulmasına gerek kalmadan tayininde, geliştirmiş olduğumuz yöntem hızlı, ucuz, basit, olası riskler ve sistematik hata kaynaklarından daha az etkilenmesi nedeniyle önerilmektedir.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Schiff Bazları, Ekstraksiyon, FAAS, Bakır, Nikel, Demir, Merkezi Kompozit Dizayn, Yenilebilen Sıvı Yağlar.

## ABSTRACT

### Extraction and Determination of Copper, Nickel and Iron using by [N,N'-bis(5-methoxy-salicydene)-ethylenediamine] Ligand from Olive Oil

Hasan Yalçın Ergin

Balıkesir University, Institute of Science

Chemistry Department

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

Balıkesir, 2010

Within this study, complexation of [N,N'-bis(5-methoxy-salicydene)-ethylenediamine] (MSEDA) Schiff base which was obtained from the condensation reaction of 5-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde and ethylenediamine was used for the purpose of improve a new method to extraction and determination of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  from liquid edible oils.

UV-Vis spectroscopy was used in this work for determination of convenient pH for the complexation of MSEDA Schiff base and  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  metals. Maximum complexation efficiency for each complex was seen at  $\text{pH} = 5$ . In kinetic study, it was determined that the time to reach equilibrium were 2, 12.5 and 15 minutes for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  complexes of MSEDA respectively. Metal : ligand ratio for all complexes were confirmed as 1:1 using by Job's method. Complex formation constants (Kol) were calculated as  $\text{KCu-MSEDA} = 1,1 (\pm 0,07) \times 10^5$ ,  $\text{KFe-MSEDA} = 2,2 (\pm 0,43) \times 10^6$ ,  $\text{KNi-MSEDA} = 9,8 (\pm 0,42) \times 10^5$

Optimum working conditions were determined by central composite design method for extraction of metals from liquid edible oils experiments. The optimum ratio of oil mass to volume of ligand solution using in experiments were observed as 1,17, 0,96 and 0,91 (v/w), optimum mixing time 10, 8 and 12 minutes, optimum extraction temperature 29, 32 and 37 °C for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  respectively. The improved method was suggested because of fast, cheap, basic, away from potential risks and source of systematic errors in determination and extraction of metals from oils to aqueous phase without any digestion.

**Keywords:** Schiff Bases, Extraction, FAAS, Copper, Nickel, Iron, Central Composite Design, Liquid Edible Oils.

## İÇİNDEKİLER

Konu No	Konu	Sayfa
	ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	i
	ABSTRACT, KEY WORDS	ii
	İÇİNDEKİLER	iii
	ŞEKİL LİSTESİ	vi
	ÇİZELGE LİSTESİ	viii
	KISALTMA LİSTESİ	x
	ÖNSÖZ	xi
1	GİRİŞ	1
1.1	Zeytin	1
1.2	Yağlar	5
1.2.1	Yağların Kimyasal Yapıları	6
1.2.1.1	Doymuş Yağ Asitleri	8
1.2.1.2	Doymamış Yağ Asitleri	8
1.2.1.3	Esansiyel Yağ Asitleri	9
1.3	Zeytinyağının Bileşenleri	13
1.4	Yağlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar	14
1.4.1	Yağlarda Oluşan Bozulma Tepkimeleri	14
1.4.2	Yağların Hidrolizi	15
1.4.2.1	Yağların Kimyasal Hidrolizi	15
1.4.2.2	Yağların Enzimatik Hidrolizi	16
1.4.3	Yağların Oksidasyonu	17
1.4.3.1	Otooksidasyon	17
1.4.3.2	Enzimatik Oksidasyon	18
1.4.3.3	Termik Oksidasyon	19
1.4.4	Sabunlaşma	19
1.4.5	Re-esterifikasyon	20
1.4.6	Radikal Göçü	21

1.4.7	Hidrojenasyon	22
1.5	Yağlarda Metal Tayinleri İlgili Çalışmalar	23
1.6	Eser Elementler	30
1.6.1	Bakır (Cu)	32
1.6.2	Demir (Fe)	33
1.6.3	Nikel (Ni)	36
1.7	Koordinasyon Bileşikleri	37
1.8	Schiff Bazları ve Analitik Kullanım Amaçları	39
1.9	İstatistiksel Değerlendirme	47
1.9.1	Doğruluk	47
1.9.2	Keskinlik	48
1.9.3	Duyarlık	49
1.9.4	Seçimlilik	50
1.10	Kemometri	51
1.10.1	Merkezi Kompozit Dizayn	53
1.10.2	Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi	59
2	ARAÇLAR ve YÖNTEMLER	61
2.1	Deneyleerde Kullanılan Araç ve Gereçler	61
2.2	Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	62
2.2.1	Ligand Çözeltisinin Hazırlanması	62
2.2.2	Metal Standartları	63
2.2.3	Yağ Standartları	64
2.2.4	Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar	64
2.2.5	Kullanılan Çözücüler	65
2.3	Deneyleerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	66
2.3.1	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	66
2.3.2	2N,N'-bis(5-metoksi salisiliden)etilendiamin] (MSEDA) Çözeltisinin Hazırlanması	66
2.3.3	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	67
2.3.4	Temsili Yağ Örneklerinin Hazırlanması	67
2.4	Uygun pH'nin Belirlenmesi	68
2.5	Kinetik Çalışma	68
2.6	Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	69

2.7	Job Metodu	69
2.8	Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	69
2.9	Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	70
3	BULGULAR	72
3.1	pH Etkisi	72
3.2	Kinetik Çalışmalar	76
3.3	Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	79
3.4	Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	81
3.5	FAAS ile Metal Tayini için Uygun Koşulların Belirlenmesi	84
3.6	Geri Kazanım Testleri	85
4	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	95
5	KAYNAKLAR	100

## ŞEKİL TABLOSU

Şekil No	Şekil	Sayfa
Şekil 1.1	Türkiye’de zeytin üretilen alanlar	3
Şekil 1.2	Yağ asitlerinin gliserinle esterleşme reaksiyonu.	7
Şekil 1.3	Oleik Asit	12
Şekil 1.4	Linoleik Asit	12
Şekil 1.5	Linolenik Asit	12
Şekil 1.6	Yağların Enzimatik Hidrolizi	16
Şekil 1.7	Yağların Ootoksidasyonu	18
Şekil 1.8	Yağların Sabunlaşma Reaksiyonu	20
Şekil 1.9	Yağlarda Radikal Göçü	22
Şekil 1.10	Yağlarda Hidrojenasyon	23
Şekil 1.11	Dört hem grubu ile hemoglobin molekülü (Hem grupları $Fe$ ile gösterilmektedir.)	34
Şekil 1.12	Hem Grubu	34
Şekil 1.13	M-L kompleksi	38
Şekil 1.14	Kompleks Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması	38
Şekil 1.15	Kalibrasyon Grafiği	50
Şekil 1.16	Kemometrinin Kullanıldığı Bilim Dalları	52
Şekil 2.1	[N,N’-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin]	63
Şekil 3.1	Cu-MSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi ( $\lambda = 271 \text{ nm}$ )	73
Şekil 3.2	Fe-MSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi ( $\lambda = 358 \text{ nm}$ )	73
Şekil 3.3	Ni-MSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi ( $\lambda = 271 \text{ nm}$ )	74
Şekil 3.4	Cu:MSEDA, MSEDA ve Cu Spektrumları ( pH = 5 )	75
Şekil 3.5	Fe:MSEDA, MSEDA ve Fe Spektrumları ( pH = 5 )	75
Şekil 3.6	Ni:MSEDA, MSEDA ve Ni Spektrumları ( pH = 5 )	76
Şekil 3.7	CuMSEDA Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi ( pH = 5, $\lambda = 271 \text{ nm}$ )	77



Sekil 3.8	FeMSEDA Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi ( pH = 5, $\lambda = 358\text{nm}$ )	77
Sekil 3.9	NiMSEDA Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi ( pH = 5, $\lambda = 271\text{nm}$ )	78
Şekil 3.10	Cu-MSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=271\text{ nm}$ )	80
Şekil 3.11	Fe-MSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=358\text{ nm}$ )	80
Şekil 3.12	Ni-MSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=5, $\lambda=271\text{ nm}$ )	81
Şekil 4.1	Metal-MSEDA Kompleksinin Muhtemel Yapısı	96

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa
Çizelge 1.1	Ülkelere göre zeytinyağı üretimi	4
Çizelge 1.2	Gıda Maddelerindeki Yağ Oranları	6
Çizelge 1.3	Çift Bağ Sayısına Göre Doymamış Yağ Asitleri	8
Çizelge 1.4	Bazı bitkisel yağların kritik sıcaklık dereceleri.	10
Çizelge 1.5	Zeytinyağının bileşenleri	11
Çizelge 1.6	Bazı bitkisel yağların kimyasal bileşenleri açısından karşılaştırması.	12
Çizelge 1.7	Merkezi Kompozit Dizayn tablosu	56
Çizelge 1.8	Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris	58
Çizelge 2.1	Metal iyonları ve Katalog Numaraları	63
Çizelge 2.2	Yağ Standartları ve Katalog Numaraları	64
Çizelge 2.3	Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler	65
Çizelge 2.4	Kullanılan Çözücüler ve Katalog Numaraları	65
Çizelge 2.5	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	66
Çizelge 2.6	Hazırlanılan Tampon Çözeltiler	67
Çizelge 2.7	$V_M/V_T$ oranları	69
Çizelge 2.8	$Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ ve $Ni^{2+}$ için faktörler ve belirlenen aralıklar	71
Çizelge 3.1	$Cu$ -MSEDA, $Cu^{2+}$ ve MSEDA için Hesaplanan Molar Absorbtivite Değerleri (pH=5)	82
Çizelge 3.2	$Fe$ -MSEDA, $Fe^{3+}$ ve MSEDA için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri (pH=5)	82
Çizelge 3.3	$Ni$ -MSEDA, $Ni^{2+}$ ve MSEDA için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri (pH=5)	83
Çizelge 3.4	Komplekslerin Oluşum Sabitleri	84
Çizelge 3.5	Her bir element analizi için lambda akımı, alev yüksekliği, dalga boyu ve yakıt akış hızı değerleri	84
Çizelge 3.6	$Cu$ için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	86
Çizelge 3.7	$Fe$ için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	87

Çizelge 3.8	Ni için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları	88
Çizelge 3.9	Denemeler sonunda bulunan yanıt değerleri	89
Çizelge 3.10	Hesaplamalar sonucu bulunan b değerleri	90
Çizelge 3.11	Elde edilen b değerleri ile oluşturulan y denklemleri ve türevleri	91
Çizelge 3.12	Excell'de Bulunan $X_1$ , $X_2$ ve $X_3$ Kod Değerleri	92
Çizelge 3.13	Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler	92
Çizelge 3.14	Optimum Koşullarda Yapılan Geri Kazanım Denemeleri	93
Çizelge 3.15	Deneysel t değerleri	94
Çizelge 4.1	Komplekslerin Oluşum Sabitleri	97
Çizelge 4.2	Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler	97
Çizelge 4.3	Cu, Fe ve Ni ekstraksiyonlar sonucunda bulunan ortalama, %Geri kazanım ve standart sapma değerleri	98

## KISALTMA LİSTESİ

Kısaltma	Açılımı
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
ICP-MS	İnüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
TG	Triaçilgliserol
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GF-AAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ET-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
dPSA	Potansiyometrik Sıyırma Voltametrisi
ICP-OES	İnüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
Ad-SSWV	Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Difraksiyonu
MS	Kütle Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
MSEDA	N,N''-bis(5-metoksi salisiliden)etilendiamin
LOD	Belirleme Sınırı
LOQ	Ölçme Sınırı
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ESR	Electron Reachment System
PCA	Principle Component Analyses

## ÖNSÖZ

Mesleki gelişimim açısından son derece önemli gördüğüm klasik analitik yöntemlerinin yanı sıra modern yöntemleri de kapsayan bir konuda çalışma imkanı sağlayan, çalışmalarım esnasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarını esirgemeyen, acı ve mutlu günlerimizi birlikte paylaşma ortamını bizlere sağlayan hocam Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarımda bana yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Feyzullah Tokay, Arda KARAN ve Eda KÖSE BARAN'a teşekkürler.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen ağbeyim Tahsin ERGİN ve eşi Handan ERGİN, ablalarım Neşe ERGİN ve Serpil ERGİN AYDIN ve ağbeyim kadar sevdiğim Köksal AYDIN'a teşekkürler.

Karamsarlığa düştüğüm dakikalarda sesleriyle bana huzur veren ve yüzümde gülücükler açtıran yeğenlerim Elif Ecem AYDIN ve Ayşe Beren AYDIN'a teşekkürler.

Bana azimle çalışmayı, sabretmeyi, hayata dair bildiğim pek çok şeyi öğreten, sahip olduğum tüm bilgi, birikimim ve herşeyimi borçlu olduğum, maddi ve manevi olarak varlığını her zaman yanımda hissettiğim, canım babam Kazım ERGİN'e teşekkürler.

Gözlerimi dünyaya ilk açtığımda beni şevkatli kollarına saran, beni büyütüp ülkeme ve milletime faydalı bir evlat olmamı öğütleyen, manevi desteğini her zaman kalbimde hissedeceğim canımdan çok sevdiğim annem merhume Ayşe ERGİN'e sonsuz teşekkürler.

**Balıkesir, 2010**

**Hasan Yalçın ERGİN**

## 1. GİRİŞ

### 1.1 Zeytin

Zeytin yaprağı fosilleri ve çekirdek kalıntıları üzerine yapılan incelemeler bizi yaklaşık 50.000 yıl geriye götürmektedir. Zeytinin insan eliyle ıslah edilmesinden binlerce yıl önce de Orta Afrika'dan Kafkaslara kadar geniş bir coğrafyada zeytinle aynı familyadan birçok ağaç doğal ortamında bulunuyordu. Çeşitli kaynaklara göre bugün bildiğimiz zeytinin atası olarak kabul edilen yabani zeytin ağacı *Olea europea oleaster* ilk önce Anadolu'da ortaya çıkmıştır. Bugün Anadolu'da hala gözlenebilen delice ormanlarının varlıklarını binlerce yıldır sürdürdükleri düşünülmektedir. Birçok ciddi kaynaktan zeytin ağacının ilk kez Anadolu'da ıslah edildiği ileri sürülse de yaban haldeki zeytin ağacının ilk olarak nasıl ve kimler tarafından ehlileştirildiği kesin olarak bilinmemektedir.

Eski Mısır'da insanlar Tanrı Osiris'in karısı İsis'in insanlığa zeytinciliği öğrettiğine inanırlardı. Yunanlılar ise zeytin ağacının bilgelik Tanrıçası Athena'nın insanlığa bir hediyesi olduğuna inandılar. Olimpiyat oyunlarında kazananların başına yabani zeytin dallarından taç takılma geleneği ise bir başka Tanrı'yla ilgilidir. Panathinakos oyunları nasıl bilgelik tanrıçası Athena ile ilgiliyse, olimpiyat oyunlarının da insanlığa Herakles'in bir armağanı olduğuna inanılırdı.

Bir başka efsaneyse zeytin ağacının doğuşuyla ilgili değil de zeytin ağacının iki tanrının doğumuna sahne oluşu üzerinedir. Eski çağlarda Artemis kültürünün en önemli merkezi olarak bilinen Efesliler Apollon ile Artemis'in altında doğdukları zeytin ağacının kendi şehirlerinde olduğunu iddia ederlerdi. Bu inanişe göre zeytin ağacının gölgesinde doğmak bir tür tanrısallığı ifade ederdi. Atinalılar gibi Romalılar için de zeytin ağacı önemli bir yere sahiptir.

Tanrı soyundan gelip Roma'yı kurduğuna inanılan Romus ve Romulus kardeşlerin de zeytin ağacının altında doğduğuna inanılırdı. Görüldüğü gibi zeytin ağacıyla ilgili efsanelerde ortak olan bir nokta vardır o da insanların zeytin ağacında hep tanrısal ve kutsal bir yan bulmasıdır.

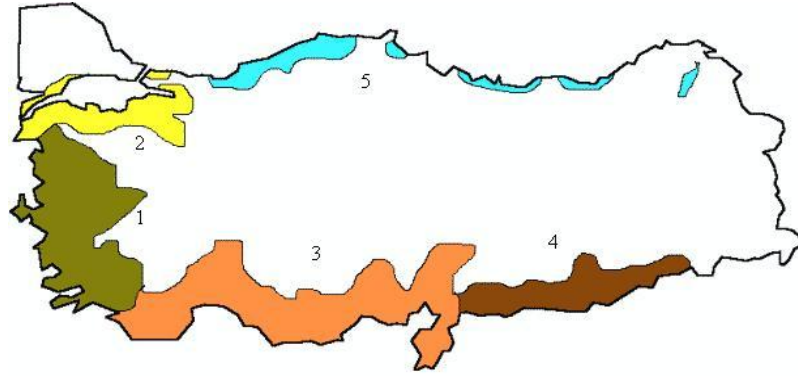
Birçok kaynağa göre yabani zeytin ağacı ilk önce Anadolu'da ortaya çıkmıştır. Yaban haldeki zeytin ağacının ilk olarak kimler tarafından ehlileştirildiği ise bilinmemektedir. İ.Ö. 4000 yıllarında Doğu Akdeniz'de yaşayan bir kavmin doğal varlığını binlerce yıldır sürdüren *Olea europea oleaster* ıslah ettiği yaygın olarak kabul görmektedir. Bu tarihten itibaren insanların deliceleri aşılıyarak, denizler ötesi başka toprakları da bu ağaçla tanıştırmak, yeni üretim teknikleri geliştirerek, bilgilerini nesilden nesile aktararak binlerce yıllık olağanüstü bir serüveni paylaşmışlardır. Günümüzde Toroslar'da geniş bir alanda delice ormanları mevcuttur.

Zeytin, *Oleaceae* ailesinden gelmektedir. Aynı aileden olan yasemin, leylak, dişbudak ağacı zeytinin akrabası sayılır. Bugün zeytin olarak bildiğimiz *Olea Europaea* grubu delice/yabani zeytin ağacı (*oleaster*) ve zeytin (*sativa*) adıyla bilinen iki ayrı tür olarak varlığını sürdürmektedir. Delice (*Olea europea oleaster*) 3-5 metre boylanabilen bir çalı görünümündedir. Yaprakları derimsi, üst yüzü koyu yeşil alt yüzü gümüşidir. Taneleri ufak, koyu yeşil renktedir, meyveleri yenilecek özelliğe sahip değildir. Zeytin dediğimiz *Olea europea sativa* ise 15 metreye kadar boylanabilen, sık dallı yayvan tepeli bir ağaçtır. Geniş, kıvrımlı, yumru yumru bir gövdesi vardır. Ağaç yaşlandıkça düzgün gri renkli kabuğu giderek çatlar.

Zeytin kuzey 30-45 paralelleri arasında genel olarak deniz kıyılarında yetişir. Günümüzde ABD, Arjantin, Peru, Meksika gibi Amerika kıtası ülkeleri, Güney Afrika, Avustralya, Yeni Zelanda ve hatta Çin'de de zeytinlikler gitgide yaygınlık kazanmaktadır. Yine de dünya üzerindeki zeytin ağacı varlığının yaklaşık % 98'i Akdeniz havzasında bulunmaktadır Dünya üzerinde zeytinlik arazilerin toplamı yaklaşık 8 milyon hektardır.

Türkiye, 877 bin hektara yayılan 95 milyon zeytin ağacıyla dünya zeytinliklerinin ve zeytin ağacı varlığının %10'dan fazlasına sahiptir [1].

Ülkemizde zeytin yetiştiriciliği yapılan bölgeler aşağıdaki gibi şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Türkiye’de zeytin üretilen alanlar

Zeytin üretim miktarına göre bölgeler sıralandığında 1 numaralı bölge Ege bölgesi, 2 numaralı bölge Marmara bölgesinin güneyi, 3 numaralı bölge Akdeniz bölgesi, 4 numaralı bölge Güneydoğu Anadolu bölgesinin batısı ve 5 numaralı bölge ise Karadeniz bölgesinin bir bölümü olarak gösterilmektedir.

Dünya üzerindeki zeytinyağı üretilen ülkeler ve üretim miktarları Çizelge 1.1’de verildiği gibidir.



Çizelge 1.1 Ülkelere göre zeytinyağı üretimi

Ülke	Zeytinyağı Üretimi (1000 ton)
İspanya	1.200
İtalya	540
Yunanistan	348
Suriye	150
Türkiye	147
Tunus	140
Fas	95
Portekiz	50
Ürdün	27,5

Uluslar arası Zeytinyağı Konseyi Kasım 2009 [2].

Bu verilerden de yola çıkarak Türkiye'nin yeryüzündeki belli başlı zeytinyağı üreticilerinden biri olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz. İspanya 1.200 bin ton zeytinyağı üretimiyle dünyanın en büyük zeytinyağı üreticisidir. İkinci İtalya'nın üretim miktarı ise 540 bin tondur. Yunanistan 348 bin ton zeytinyağı üretim miktarı ile dünyada üçüncü sıradadır. Türkiye 147 bin tonluk zeytinyağı üretimiyle 2009 Kasım verilerine göre 150 bin ton üretim yapan Tunus'un ardından beşinci durumdadır [2].

Zeytinyağı üretiminde ise İspanya, İtalya ve Yunanistan ilk üç sırayı alırken Türkiye, Tunus ile dördüncülük için çekişmektedir. Bu ülkeler dışında Fas ve Portekiz de önemli miktarlarda zeytinliklere sahiptir. Suriye ise son yıllarda gösterdiği büyük gelişmeyle Türkiye'nin önemli rakipleri arasında yer almaya adaydır.

ABD, Avustralya, Yeni Zelanda, Güney Afrika gibi ülkeler de son yıllarda zeytinciliğe büyük ilgi duymaya başlamış olduklarından, bu ülkelerde modern yöntemlerle büyük zeytinlikler kurulmuştur.

Dünya üzerindeki zeytinliklerin % 10'undan fazlasına sahip olan Türkiye dünya zeytinyağı üretiminin % 5'ten azını üretmektedir. Türkiye'deki zeytinyağı tüketimiye dünya üretiminin yaklaşık % 3'lük bölümü kadardır. Yunanistan'da kişi başı yıllık zeytinyağı tüketimi 17 kg iken Türkiye'de kişi başı 1 kg'dan azdır. İtalyanlar dünya zeytinyağı üretiminin % 33'ünü, İspanyollar % 22'sini, Yunanlılar % 11'ini, Amerikalılar % 5'ini tüketmektedirler [1].

## 1.2 Yağlar

Yağlar organik bileşiklerin bir grubunu oluştururlar. Yağların ortak yönü tipik bir takım özelliklerinden ileri gelmektedir (örneğin suda çözünmemeleri, sabunlaşma tepkimesi vermeleri). Karbohidratlardaki gibi yağların kimyasal yapılarına karbon, hidrojen ve oksijen elementleri katılmaktadır, ancak bu elementler arasında miktarlarıyla ilgili sabit bir ilişki mevcut değildir. Yağ benzeri maddeler grubu, birbirleri arasındaki ve organik çözücülerdeki çözünürlükleri, suda çözünmeme gibi genel özelliklerinden dolayı yağlar ile birlikte bulunurlar. Yağlar ve yağ benzeri maddeler (lipoidler) genelde birlikte lipidler olarak ifade edilirler [3]. Bazı gıda maddelerinin içeriğindeki yağ oranları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 1.2 Gıda Maddelerindeki Yağ Oranları [3].

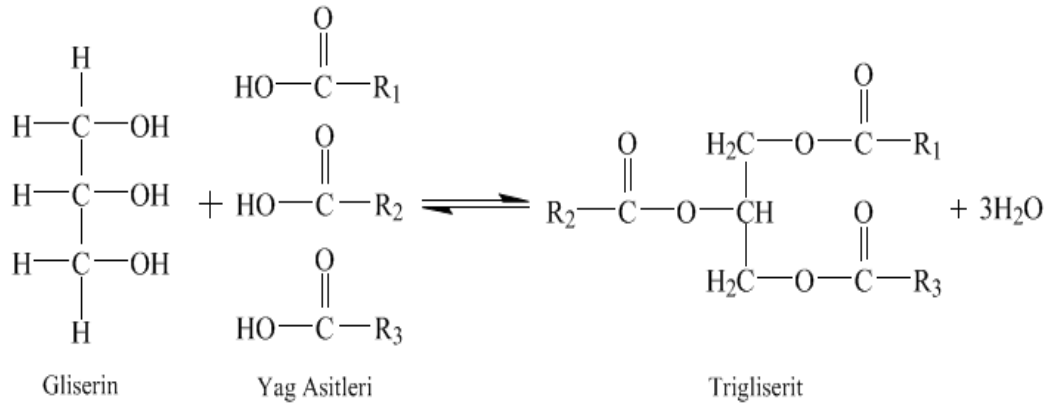
Hayvansal Gıdalar	Yağ oranı %	Bitkisel Gıdalar	Yağ oranı %
Tereyağı	82,0	Yemeklik sıvı yağ	99,5
Peynir	34,0	Margarin	80,0
Jambon	31,0	Ceviz içi	63,0
Krema	30,0	Badem içi	54,0
Ringa balığı	12,5	Yer fıstığı	49,0
Piliç eti	7,0	Ayçiçeği	28,0
Yumurta sarısı	5,8	Soya fasulyesi	17,0
Dana eti (yağsız)	5,4	Kakao tozu	10,0
Süt	3,5	Yulaf ezmesi	6,0
Karaca eti	2,5	Pirinç	1,4
Morina balığı	0,3	Beyaz ekmek	0,5

Yağ oranına bağlı olarak gıda maddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir :

1. Yağca zengin gıdalar (sıvı yağlar,tereyağı)
2. Yağca fakir gıdalar (meyveler,sebzeler)
3. Yağsız gıdalar (şeker pancarı) olarak gruplara ayrılırlar.

### 1.2.1 Yağların Kimyasal Yapıları

Yağlar üç değerlikli bir alkol olan gliserin ( $C_3H_5(OH)_3$ ) ile yağ asitlerinin (R-COOH) esterleşmesinden meydana gelmektedir. Yağ asitlerinin gliserinle esterleşmesi ise, aşağıdaki gibi şekil 1.2’de gösterilmiştir:



Şekil 1.2 Yağ asitlerinin gliserinle esterleşme reaksiyonu.

Bu esterleşme sonucunda trigliserit molekülleri oluşur. Bir trigliserit molekülünün yaklaşık % 94-96'sını yağ asitleri oluşturmaktadır.

Gliserinin tüm hidroksil grupları ile yağ asitleri esterleşmeyebilir. Bu durumda mono veya digliseritler meydana gelmektedir. Bunlar doğal yağlar içinde çok düşük miktarlarda (%0,1-0,4) bulunurlar. Gliserinin esterleşme kabiliyetinde olan üç hidroksil grubu, esterleşen yağ asitleri ile çok sayıda kombinasyon yapar. Bunun için yağlar doğada daha çok karışık trigliserit olarak bulunurlar. Gliserinin her üç hidroksil grubu aynı cins yağ asidi ile esterleşmiş trigliseritlere basit trigliseritler denir.

Trigliserit moleküllerinde reaktif grupların ağırlıklı olarak yağ asidi radikallerinden oluşması sebebiyle yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde yağ asitleri etkilemektedir. Yağ asidi molekülü bir alkil (R) ve bir karboksil (-COOH) grubundan oluşmuştur [3].

Yağ asitleri doymuşluk derecelerine göre sınıflandırılabilir.

### 1.2.1.1 Doymuş Yağ Asitleri

Doymuş yağ asitleri karbon-karbon (-C-C-) bağları tek bir kovalent bağdan oluşan yağ asitleridir. Diğer bir ifade ile herhangi bir çift bağ bulundurmaması ile karakterize edilirler.

Doğal yağlarda, genel olarak yağ asitleri molekülde çift sayılı karbon atomu içerirler (C<sub>4</sub>-C<sub>26</sub> arası). Genel kapalı formülleri C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub> şeklindedir. Bu yağ asitleri karboksil grubundan başka fonksiyonel grup içermediklerinden yağ asitleri içinde en az reaktif olanlar doymuş yağ asitleridir [3].

### 1.2.1.2 Doymamış Yağ Asitleri

Doymamış yağ asitleri zincir yapısında bir veya daha çok sayıda çift bağ ile karakterize edilirler. Zincir formunda dallanmamış mono karboksilli asitlerin içinde alken asitleri grubuna girmektedirler. Çift bağ sayısına göre aşağıda Çizelge 1.3'de gösterildiği gibi gruplara ayrılırlar;

Çizelge 1.3 Çift Bağ Sayısına Göre Doymamış Yağ Asitleri

Monoen Asitleri	Bir çift bağlı yağ asidi molekülü (örn. Oleik asit)
Dien Asitleri	İki çift bağlı yağ asidi molekülü (örn: linoleik asit)
Trien Asitleri	Üç çift bağlı yağ asidi molekülü (örn:linolenik asit)
Polien Asitleri	Üçten fazla çift bağlı yağ asidi molekülü (örn:araşidonik asit)

Yapılarındaki çift bağlar nedeniyle, doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerinden kimyasal olarak daha reaktiftir. Bu reaktivite yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısına göre artmaktadır.

Bazı doymamış yağ asitlerini insan organizması sentezleyemez. Bundan dolayı mutlaka gıda ile her gün alınmalıdır. Bunların eksikliği fonksiyonel bozukluklara sebep olur. Özellikle cilt bozuklukları ve çocuklarda egzema meydana gelir. Esansiyel yağ asitleri linoleik, linolenik ve araşidonik asitlerdir.

Tüm doymamış yağ asitleri sıvıdır. Çift bağlar yüksek bir reaksiyon kabiliyetini ortaya çıkarmaktadır. Bunun için doymamış yağ asitleri kolay okside olurlar. Bu özellik yağların muhafazası sırasında arzu edilmeyen durum değişikliğine sebep olur. (yağın bozulması).

Bundan başka doymamış yağ asitleri çok kolay katılma reaksiyonlarına tabi olmaktadır. Eğer hidrojenler katılırsa yeni özellikte doymuş yağ asitleri meydana gelir. Bu olay yağların sertleştirilmesi yönteminin esasını teşkil eder. Halojenler de çok kolay katılma reaksiyonu verirler [3].

### **1.2.1.3 Esansiyel Yağ Asitleri**

Yağ asitleri, insan vücudunda bazı işlemler görerek, değişik özelliklerde yağ asidine dönüştürülürler. Ancak bunun istisnaları da vardır. Oleik, linoleik ve linolenik asitlerin, dışardan olduğu gibi alınması gerekir. İnsan ve hayvan vücudu bunları, diğer yağ asitlerini işleyerek üretemezler. Oysa bunların, organizma için çok önemli işlevleri vardır. Böyle yağ asitlerine, esansiyel (temel) yağ asitleri denilir. Bunlar sağlık bakımından, hayati önem taşırlar. Alınması önerilen miktar, günde 2 gramdır.

Zeytinyağı kimyasal bileşim ve lezzetinden dolayı beslenmede tercih edilen bir yağdır. Beslenme konusunda yapılan çalışmalarda, iyi huylu kolesterol olarak bilinen yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL) sentezini artırıcı etkisinin anlaşılmasından sonra beslenmedeki önemi daha da artmıştır. Tekli doymamış yağ asitlerinin metabolizmada HDL düzeyini yükselttiği ve böylece kalp damar rahatsızlıklarını azaltıcı ve koruyucu bir etki yarattığı bilinmektedir. Bunun yanında içeriğinde yüksek oranda bulunan antioksidan ve fenolik maddeler nedeniyle zeytinyağı oksidasyona karşı oldukça kararlıdır. Gerek ısı işlemler sırasında ve gerekse beslenmede, düşük düzeyde serbest radikal oluşturma mekanizmasına sahip bir yağdır [4].

Oleik asit, linoleik asit, linolenik asit rafinasyon ve kızartma sırasında önemli kayba uğramaz. Çok yüksek ısıtmada (280-320°C) zarar görürler. Zeytinyağının yanlış bilinen bir özelliği çabuk yanması nedeniyle kızartma yağı olarak kullanılamamasıdır. Oysa yağları kritik, kimyasal yapısının bozulmaya başladığı, sıcaklık derecesine göre sıraladığımızda, en iyi kızartma yağının palmiye yağı olduğu, bunu yerfıstığı yağı ve zeytinyağının takip ettiği görülmektedir. Ancak zeytinyağı kullanımında dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. Her kullanım sonrası filtre edilmeli, ısı ve ışıktan uzakta muhafaza edilmelidir. Bunlara dikkat edildiğinde birçok defa kullanılabilir [3].

Çizelge 1.4 Bazı bitkisel yağların kritik sıcaklık dereceleri [3].

		<b>Kritik sıcaklık derecesi ( °C )</b>
1	Palmiye yağı	240
2	Yerfıstığı yağı	220
3	Zeytinyağı	210
4	Ay çiçek yağı	170
5	Soya yağı	170
6	Margarin	150
7	Tereyağı	110

Zeytinyağının kimyasal yapısı; doymuş yağ asitleri (%15), çoklu doymamış yağ asitleri (%15) ve temel olarak da, tekli doymamış yağ asitlerinden (% 70) oluşur. Zeytinyağının yapısındaki bileşimler aşağıdaki gibi Çizelge 1.5’de verilmiştir.

Çizelge 1.5 Zeytinyağının bileşenleri [3].

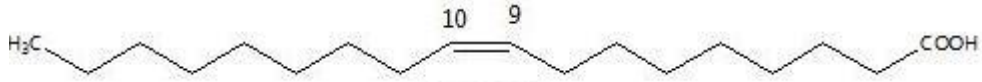
<b>Bileşimler</b>	<b>Oran</b>
Trigliseritler	% 99.8
Doymuş yağ asitleri	% 14
Palmitik asit	% 7.5-20
Stearik asit	% 0.5-5.0
Tekli doymamış yağ asitleri	% 72
Oleik asit	% 55-83
Palmitoleik asit	% 0.3-3.5
Çoklu doymamış yağ asitleri	% 12
Linoleik asit	% 3.5-21
Linolenik asit	% 0.0-1.5
Trigliserit olmayan öğeler	% 0.2
Tokoferollar (Vitamin E)	150 mg/kg
Polifenoller	300 mg/kg
Kolesterol	0

Bazı bitkisel yağların kimyasal bileşenleri açısından karşılaştırması aşağıdaki tabloda verilmiştir.

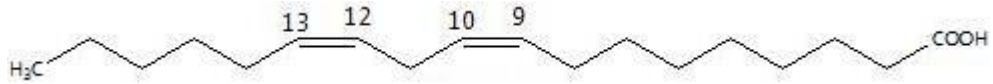


Çizelge 1.6 Bazı bitkisel yağların kimyasal bileşenleri açısından karşılaştırması [3].

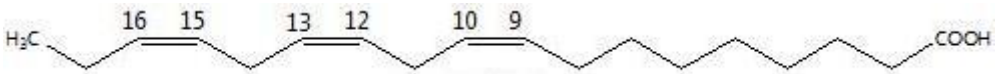
<b>Bazı Bitkisel Yağların Kimyasal Bileşenlerinin Karşılaştırması</b>				
Kimyasal bileşimler	Zeytinyağı	Ayçiçek yağı	Soya yağı	Mısırözü yağı
Palmitik asit (%)	7.5-20	3-10	7-14	8-19
Stearik asit (%)	0.5-5.0	1-10	1.4-5.5	0.5-4
Oleik asit (%)	55-83	14-65	19-30	19-50
Linoleik asit (%)	3.5-21	20-75	44-62	34-62
Linolenik asit (%)	0.0-1.5	<0.7	4-11	<2.0
Tokoferoller (mg/kg)	150	250	175	200



Şekil 1.3 Oleik Asit



Şekil 1.4 Linoleik Asit



Şekil 1.5 Linolenik Asit

### 1.3 Zeytinyağının Bileşenleri

Zeytinyağının yapısında yaklaşık % 98 oranında yağ asitleri ve trigliseritler ve % 2 oranında da minör bileşikler olarak adlandırılan fenolik maddeler, serbest yağ asitleri, steroller, hidrokarbonlar, alifatik ve triterpenik alkoller, uçucu bileşenler ve antioksidanlar gibi 230 çeşit bileşen bulunmaktadır. Zeytinyağı doğal olarak tüketilebilen tek yağ olma özelliğinden ötürü yapısında bulunan minör bileşenlerin oransal değerleri yağın saflık, kalite, tat ve koku gibi birtakım özelliklerini doğrudan etkilemektedir [5].

Kaliteli zeytinyağının elde edilmesinde birçok faktör etkilidir. Hasat işlemi, taşıma ve depolama işlemlerinde olduğu gibi ekstraksiyon işlemleri ve zeytinyağını depolama işleminin yöntemi bile zeytinyağı kalitesini etkileyen faktörlerdendir Bunun dışında zeytinyağı, başlıca demir ve bakır gibi geçiş metallerince de zengindir. Bu metaller toprak ve gübrelerden ya da zeytinyağının elde edilmesinde kullanılan materyaller ve zeytinyağının depolanması sırasında zeytinyağına geçebilir Bu metallerin varlığı da zeytinyağında indüksiyon periyodunu kısaltarak oksidasyonu hızlandırıp yağın tat, renk ve kokusunda olumsuz etkilere sebep olmaktadır [6].

Zeytinyağları, elde edildikleri tohum ya da meyvenin çeşidine göre doğal olarak tüketilebilirler ya da tüketilebilmeleri için rafine edilmeleri gerekir. Rafinasyon işlemleri esnasında yağa uygulanan işlemler yağın yapısında istenmeyen değişikliklere sebep olabilmektedir. Tohumun tamamen olgunlaşmaması, hasat edildikten sonra kötü koşullarda bekletilmesi ya da uygun olmayan ekstraksiyon tekniğinin kullanılması yağın asitliğini arttırarak duyuusal özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir [7].

Zeytinyağlar, doğal olarak içerdikleri tat ve koku maddeleri dışında, yapılarında oksidatif bozulmalar sonucu sonradan oluşan tat ve koku maddelerini de içerebilirler. Aynı şekilde otooksidasyona uğraması sonucunda yağların yapısında aldehit, keton, alkol ve kısa zincirli yağ asitleri gibi yağın doğal aromasını bozan tat ve koku maddeleri oluşmaktadır. Bu kalitedeki zeytinyağları ancak rafine edilerek kullanılabilir [8].

## **1.4 Yağlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar**

### **1.4.1 Yağlarda Oluşan Bozulma Tepkimeleri**

Yağlarda oluşan bozulmalar, içinde bulunduğu ortamdaki tat ve koku maddelerinden kolaylıkla etkilenmeleri dikkate alınmadığı takdirde, enzimatik ve/veya kimyasal yolla okside ya da hidroliz olmaları şeklinde iki grupta toplanabilir.

Bunlardan hidroliz, başta gliseridler olmak üzere ester yapısındaki tüm yağ benzeri maddelerin ester bağlarında oluşmaktadır. Tepkimeler sırasında bu bağların her biri bir molekül su alarak yapıdaki yağ asitleri serbest hale gelirken yapıdan ayrılan asit kökü sayısına bağlı olarak da mono- ve digliseridler ya da serbest gliserin oluşmaktadır. Ancak özellikle serbest hale gelen yağ asitlerinin, yağlarda tat değişikliği veya bozulmasına neden olabilmeleri için, içerdiği karbon atomu sayısının 16'dan daha düşük olması gerekmektedir. Diğer bir deyişle hidroliz sonucu uzun zincirli yağ asitlerinin serbest hale gelmesi yağların tadında belirgin bir değişikliğe neden olmamaktadır.

Diğer taraftan yapılarında oleik ve linoleik asitler gibi doymamış yağ asitlerini fazlaca içeren lipitler verdikleri hidroliz tepkimeleri dışında kimyasal ya da enzimatik yolla ve kolaylıkla hidroperoksitler üzerinden okside olarak değişik oksidasyon ürünlerine de dönüşebilmektedir.

Özellikle hidroperoksit oluşum tepkimelerini izleyen tepkimeler sırasında uçucu veya uçucu olmayan karakterde yeni ürünler meydana gelmektedir.

### **1.4.2 Yağların Hidrolizi**

Lipidlerin hidrolizi kimyasal ve enzimatik olmak üzere iki yoldan oluşabilmektedir. Bunlardan kimyasal hidroliz, suyun tepkime ortamı sıcaklığına, ortamdaki serbest asitlik miktarına ve lipidlerde çözünme oranına bağlı olarak, doğrudan kimyasal bir madde gibi rol oynadığı reaksiyondur.

Enzimatik hidroliz şeklinde ise yine ortamda suyun bulunmasına karşın, asıl etken, bitki ya da hayvan kaynaklı esteraz grubu enzimler olmaktadır. Ancak tepkimeleri katalize eden lipaz grubu enzimler, hem parçalayıcı hem de sentezleyici karakterde olduğundan tepkimenin hidroliz yönünde başlayıp gelişebilmesi için ortamdaki su miktarının %10'dan daha fazla olması gerekmektedir. Aksi durumda hidroliz tepkimesi yerine gliseridler içi ya da gliseridler arası radikal göçü tepkimelerinin oluşması söz konusudur [9].

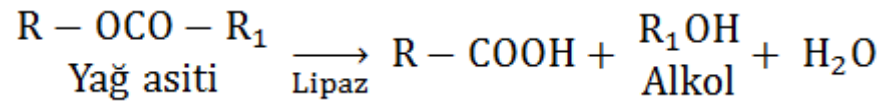
#### **1.4.2.1 Yağların Kimyasal Hidrolizi**

Su, yağlarda ve yağ ham maddelerinde dolaylı yoldan değişik kimyasal ve özellikle biyokimyasal tepkimelerin oluşumunda etkili olduğu gibi ester yapısındaki lipidlerin hidrolizine de neden olabilmektedir. Su ile gliseridler arasında monomoleküler bir tepkime meydana gelmekte ve ortamdaki esterler yine ortamdaki serbest asitlerin katalizörlüğünde kendiliğinden otokatalitik olarak parçalanmaktadır.

Ancak suyun doğrudan bir kimyasal madde olarak tepkimeye girdiği bu parçalanmada, ortamdaki mikroorganizmaların veya karboksilaz esterazların bir etkisi söz konusu değildir. Aslında suyun kimyasal bir madde olarak verdiği bu tepkimeyi ortamdaki mikroorganizma ve enzim faaliyetlerini yüksek sıcaklık, uygun dezenfektan veya enzim inhibitörü ile durdurarak deneysel yolla ispatlamak da mümkün olmuştur. Suyun lipidler üzerine hidroliz edici bu etkisini gösterebilmesi için suyun lipid fazında ve hakiki çözelti oluşturacak şekilde çözünmesi gerekmektedir [9].

#### 1.4.2.2 Yağların Enzimatik Hidrolizi

Ester yapısındaki lipidleri hidrolize eden lipazlar, karboksilester-hidrolazlar grubuna ait enzimlerdir. Bunlar asit köklerinin ester formunda yer aldığı lipidleri hidroliz etmektedir.



Şekil 1.6 Yağların Enzimatik Hidrolizi

Ancak yağ-su emülsiyonlarının yalnızca sınır yüzeylerinde aktivite gösterirler ve diğer esterazlardan triasetin gibi sadece suda çözünen lipidleri hidrolize edilebilmeleri ile ayrılırlar. Normal olarak lipazlar bir trigliserit molekülündeki ester bağlarını hidrolize ederken molekülün primer –OH grubundaki ester bağlantısını daha süratle parçalarsa da her üç ester bağı aynı süratle parçalayan lipaz enzimleri de tespit edilmiştir.

Lipaz enzimlerine ait hidroliz hızının moleküldeki asit radikalinin uzunluğu ile ters orantılı olarak azaldığı saptanmıştır. Ayrıca oluşan yağ-su emülsiyonunda sınır yüzey alanı ne kadar büyükse enzim aktivitesi o kadar yükselmektedir [9].

### **1.4.3 Yağların Oksidasyonu**

Lipidlerin yağlarda ve yağ içeren diğer maddelerde oksidasyonu yalnızca neden oldukları tat ve koku bozulmaları yönünden önem taşımamaktadır. Oksidasyon sırasında oluşan değişik tepkime ürünlerinin insan sağlığı açısından tehlike oluşturması hatta karsinojenik maddelerin oluştuğunun ileri sürülmesi, bu tepkimelerin mekanizması ve oluşan ürünlerin nitelikleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur.

Lipidlerde oluşan oksidatif tepkimeler de oluşum şekil ve koşullarına bağlı olarak kimyasal veya enzimatik olabildiği gibi otokatalitik, termik oksidasyon, oksipolimerizasyon yada bunların karışımı şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Ancak hangi şekilde olursa olsun lipid oksidasyonunda daima yapıda yer alan doymamışlık ve ortamdaki oksijen, tepkimelerin başlamasına neden olan iki temel faktördür. Bunun dışında ortam sıcaklığı, ışık ve çok değerlikli metallerin ortamda bulunması da bu tepkimelerin indüklenmesinde etkili olmaları nedeniyle önem taşımaktadır [9].

#### **1.4.3.1 Otoksidasyon**

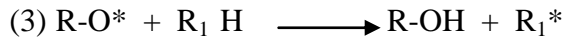
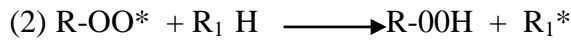
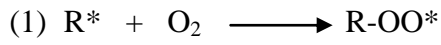
Lipidlerin otoksidasyonu, çok sayıda ve birbiri içine girmiş karmaşık tepkimelerin tümünü kapsadığından oldukça karışık bir mekanizma gösterir.

Lipidlerin otoksidasyonundaki tepkime hızı, kısmi oksijen basıncı, lipidin oksijenle temas ettiği yüzey genişliği, yağın bileşimindeki yağ asitlerinin çeşit ve miktarı sıcaklık ve nem gibi depolama koşulları ve içerdiği pro- ve antioksidanların etkinlik ve miktarına bağlı olarak değişiklik gösterir [9].

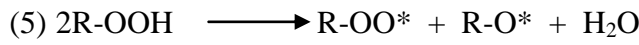
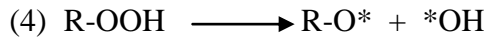
Reaksiyonun Başlaması:

Peroksi (R-OO\*), Alkoxi (R-O\*) veya Alkil (R\*) radikallerin oluşumu

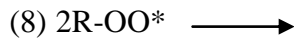
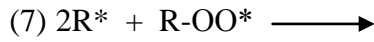
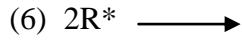
Reaksiyonun gelişmesi:



Reaksiyonun dallanması:



Reaksiyonun sona ermesi:



Stabil ürünler

Şekil 1.7 Yağların Otoksidasyonu

#### 1.4.3.2 Enzimatik Oksidasyon

Bitkisel ve kimi kimyasal yağ ham maddelerinin hücrelerinde, trigliserid ve diğer lipidlerdeki doymamış yağ asitlerinin monohidroperoksitler düzeyine kadar oksidasyonunu katalize eden lipoksigenaz enzimi bulunmaktadır.

Bu enzim etkisinde oluşan oksidatif tepkimelerin kimyasal tepkimelere kıyasla gösterdiği başlıca farklılık, kimi doymamış yağ asitlerine spesifik olması nedeniyle peroksit oluşturmada seçicilik göstermesidir. Bununla birlikte yüksek sıcaklık derecelerine karşı çok duyarlı olan bu enzim 0-20 °C'ler arasında oksidasyon tepkimelerini etkin bir şekilde katalize etmekte ve kimyasal oksidasyondan farklı olarak peroksit oluşumu için radikal aktivasyonunda yalnızca 17 kJ'lük bir enerjiye gereksinim göstermektedir [9].

### **1.4.3.3 Termik Oksidasyon**

Lipidler 60 °C'nin üzerinde ısıtıldıklarında otooksidatif tepkimelerin seçiciliği azalarak oluşan hidroperoksitler hidroksi ve alkoksi radikallerine parçalanırlar. Oluşan bu yeni ürünler çok aktif maddeler olmaları nedeniyle doymuş yağ asitlerinden bile H<sup>+</sup> iyonu çekerek kendilerine bağlarken ayrıca yeni aktif maddelerin oluşumuna da neden olmaktadır. Ancak bu oluşumda otoksidasyonda olduğu gibi, allil bağı yakınlık söz konusu olmadığından, meydana gelebilecek aktif radikallerin dolayısıyla oluşacak oksidasyon ürünlerinin çeşitliliği sayılamayacak kadar artmaktadır [9].

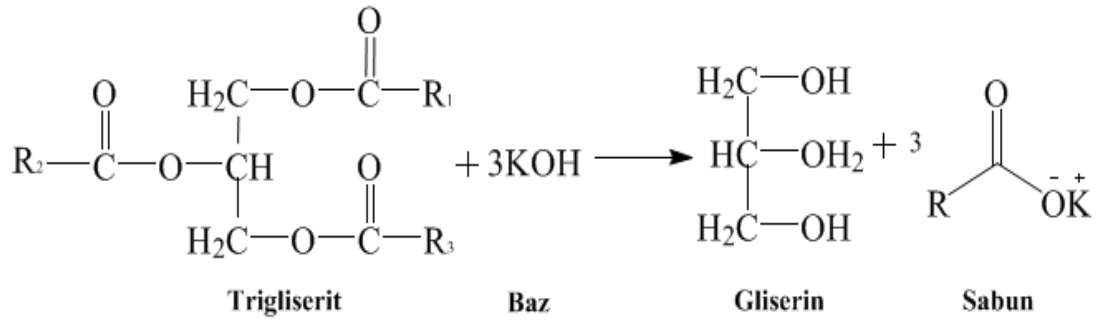
### **1.4.4 Sabunlaşma**

Sabunlaşma tepkimesi gerek analitik, gerekse teknik açıdan su, alkali ve toprak alkali metaller, amonyak ve asitlerin yardımı ile oluşturulabilmektedir. Ortamda az miktarda sabun çözeltisi veya emülsifiye edici maddelerin bulunması, lipidlerin enzimlerin etkisinde sabunlaşma tepkimelerini vererek parçalanmalarını hızlandırmaktadır.



Ancak enzimler etkisinde olan bu parçalanmada bitkisel enzimler söz konusu olduğundan, ortamın asidik yönde bir pH değerine sahip olması gerekirken, hayvan kaynaklı enzimler için ortamın bazik karakterde olması gerekmektedir.

Geniş anlamda hidroliz şeklinde vurgulanabilen sabunlaşma tepkimeleri gerek ester formundaki lipidler gerekse yağ asitleri için önemli bir saflık kriteri olup bu kriter sabunlaşma sayısı olarak adlandırılmaktadır [9].



Şekil 1.8 Yağların Sabunlaşma Reaksiyonu

#### 1.4.5 Re-esterifikasyon

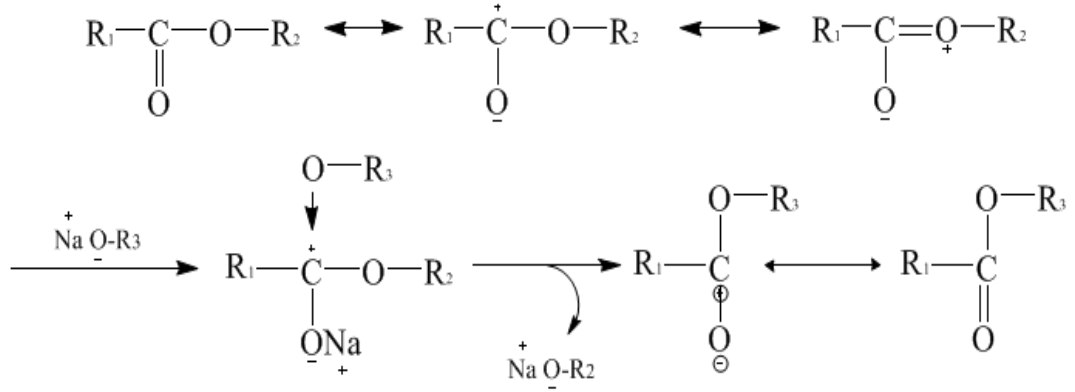
Bu tepkime gliserinin kuramsal olarak hesaplanan miktarın biraz daha üzerinde yağ asidi kullanılarak trigliseridlere dönüştürülmesi işlemidir. Re-esterifikasyon katalizör kullanarak ya da kullanmaksızın gerçekleştirilebilmekte ve tepkime sonucu oluşan su vakum eşliğinde ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Tek yağ asidi çeşidi veya farklı yağ asidi karışımlarının kullanılabilirdiği bu işlemde sanayide özellikle lak ve yapay reçine üretiminde yararlanılmaktadır. Bununla birlikte, bu teknik çalışılırken doymamış yağ asitleri kullanıldığında oluşabilecek oksidasyon tepkimelerini önlemek açısından yüksek vakum düşük sıcaklık ve uzun tepkime süresi gibi olanaklardan yararlanılması elde edilecek ürünlerde istenen kaliteyi sağlamak yönünden gerekmektedir.

Ancak yemeklik yağ sanayinde kullanımı hemen tüm ülkelerde yasaklanmıştır. Çünkü yemeklik yağ sanayinde kullanılması halinde yağdaki serbest asitlik ester oluşturularak giderilmekte ve belirli bir yağ çeşidi olarak tüketime verilecek yağın doğal trigliserid yapısının az veya çok fakat mutlaka değişmesine neden olmaktadır. Bu nedenle re-esterifikasyonu günümüz yemeklik yağ sanayinde gittikçe yoğunlaşarak kullanılan ve radikal göçü tepkimelerine dayanan modifikasyon tekniği ile kesinlikle karıştırmamak gerekir [9].

#### **1.4.6 Radikal Göçü**

Lipidlerin ester yapısında olan bileşenlerinin verdiği bu tepkime aslında asidoliz ve alkoliz tepkimelerini kapsar. Bu tepkimelere dayalı olarak geliştirilen yağ işleme tekniğinde yağ ve yağ karışımlarının fiziksel özelliklerinde arzu edilen değişiklikler gerçekleştirilmektedir. Ancak işlem sonunda yağda istenen değişiklikler oluşturulmasına karşın, yağı oluşturan yağ asitleri ile gliserin köklerinin yapı ve özelliklerinde herhangi bir değişim meydana gelmemektedir.

Normalde molekül içi 250-275 °C'de ve moleküller arası ise 300 °C'den sonra oluşan bu tepkimeler günümüzde karboksil esteraz enzimleri veya alkali alkolatlar gibi kimyasalların katalizörlüğünde oda sıcaklığında bile yürütülebilmektedir [9].

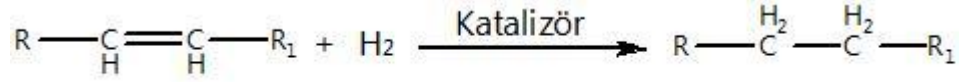


Şekil 1.9 Yağlarda Radikal Göçü

### 1.4.7 Hidrojenasyon

Lipidler yapılarında yer alan doymamış yağ asitlerinin verdiği katılma tepkimeleri nedeniyle, doymamış bağlarına halojenleri bağlayabilmektedir. Aslında yağların gösterdiği doymamışlık derecesi onlar için bir saflık kriteri olup 100 g yağın bağladığı iyot miktarı (g) olarak ifade edilmektedir.

Lipidlerdeki doymamış yağ asitlerinin uygun katalizör eşliğinde hidrojenle verdikleri doyma tepkimeleri hidrojenasyon olarak adlandırılır ve sanayide sıvı yağlardan katı yemeklik yağların üretilmesinde yararlanılan bir tekniktir. Çünkü doyurma tepkimeleri sırasında bir yandan oluşan cis-trans izomeri dönüşümü, diğer yandan doyurma derecesinin işlem koşullarına ait parametrelerinden yararlanılarak, her kademede kontrol altına alınabilmesi, sıvıdan kırılgan sertliğe kadar uzanan değişik yapı ve özellikteki yağların üretilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 1.10 Yağlarda Hidrojenasyon

Yapısında linoleik asit gibi esas yağ asidi içeren bitkisel yağların hidrojenasyonu sırasında eğer bu yağ asitlerinin korunması isteniyorsa bu durumda aynı zamanda trans asitlerin oluşumunu da baskı altına alabilen bakırlı katalizörlerin tercih edilmesi gerekmektedir. Ancak yağda bakır kontaminasyonu oksidatif tepkimeler yönünden indükleyici bir işlev sergilediği için etkin bir filtrasyon uygulayarak katalizörün yağda kalıntı bırakmayacak şekilde ortamdan alınması gerektiği üretilen yağın stabilitesi açısından önemlidir [9].

### 1.5 Yağlarda Metal Tayinleri ile İlgili Çalışmalar

Yağlar genellikle eser miktarda ağır metaller içerirler. Eser metaller ya çamurlu tohum ya da meyveden yağa doğal yolla ya da ham maddenin işlenmesi sırasında metalik ekipmanlardan veya depolama, taşıma aşamasında kullanılan kaplardan kontaminasyon sonucu yağa geçerler. Yağların bozulması olayında eser metaller, serbest radikallerin oluşum oranını arttırarak zincir reaksiyonlarının hızlanmasına ve indüksiyon periyodunu kısaltarak oksidasyonun artmasına sebep olurlar [7].

Literatürde yağlarda metal tayini ile ilgili birçok çalışmaya rastlanmaktadır.

Cindric ve arkadaşları ICP-AES ve GF-AAS kullanarak yenilebilir yağlarda eser element tayini için bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada öncelikle yağ örneklerini mikrodalga sistemde bozundurarak örnekleri ICP-AES ve GF-AAS ile analiz etmişlerdir. Ca, Fe, Mg, Na ve Zn için ICP-AES'nin belirleme sınırı yeterli görülürken, örneklerde çok düşük konsantrasyonlarda bulunan Al, Cu, Co, Cr, K, Ni, Mn ve Pb için GF-AAS kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bulguların yenilebilir yağlardaki metal konsantrasyonları arasında farklılık göstermediği rapor edilmiştir [10].

Mendil ve çalışma grubu Türkiye'de üretilen yağlardaki bazı metallerin miktarlarını belirlemek için yaptıkları çalışmada yağ örneklerini % 65 HNO<sub>3</sub> ve %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile mikrodalgada bozundurduktan sonra GF-AAS kullanarak metal miktarlarını belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda Türkiye'de yetiştirilen yağların insanların beslenmesinde ve toksik düzey olarak kabul edilebilir seviyede oldukları ve içerdikleri metal miktarlarının da kabul edilebilir değerlerde oldukları saptanmıştır [11].

Güçer ve arkadaşları siyah ve yeşil zeytin örneklerinde Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd ve Pb elementlerini belirlemek için ICP-MS kullanmışlardır. Zeytin örneklerinde konsantrasyonu en yüksek olan elementin Mg, en düşük konsantrasyondaki elementin ise Co olduğu gözlenmiştir. İki türdeki zeytin örneklerinin içerdiği Mg, Fe, Zn, Sn ve Pb elementlerinin miktarlarındaki farklılığa metot, damgalama ve paketlemedeki materyallerin etki edebileceği rapor edilmiştir [12].

Roseli M. de Souza ve arkadaşları zeytinyağı, soya yağı, margarin ve tereyağında Cd, Cr, Co, Cu, Ni ve Mn elementlerini belirlemek için ICP-OES metodunu kullanarak bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada örnekler plazmaya girişinden önce propan-1-ol-su emülsiyonunda disperse edilmiştir. Bu dispersiyonlar en az 45 dakika stabil bırakılmıştır.

Aygıtsal ve deneysel parametreler en iyi duyarlılık için optimize edilmiş ve dispersiyon içindeki altı element için de LOD ve LOQ değerleri ng/g ile µg/g aralığında hesaplanmıştır [13].

Zeiner ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada zeytinyağındaki eser elementlerin miktarlarının coğrafi kaynağına göre gösterdiği farklılığı belirlemek için ICP-AES ve ETA-AAS metodunu kullanmışlardır. Yağ örnekleri HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışımı kullanarak mikrodalga yardımı ile bozundurulmuştur. İlgilenilen tüm elementler çok düşük konsantrasyonlarda olduğundan ICP-AES ile LODs modunda çalışılmıştır. Ca, Fe, Mg, Na ve Zn konsantrasyonları ICP-AES ile belirlenirken Al, Co, Cu, K, Mn ve Ni konsantrasyonları ETA-AAS ile belirlenmiştir. Al, Co, Cu, K, Mn ve Ni elementlerinin konsantrasyonları 0,15 ile 1,5 µg/g aralığında ölçülmüştür ve coğrafi kaynağına göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Fe, Mg, Na ve Zn elementlerinin miktarlarının coğrafi kaynağına göre farklılıklar göstermediği saptanmıştır. Ca elementinin konsantrasyonu ise 1,3 ile 9,0 µg/g aralığında olduğu belirlenmiştir [14].

Reyes ve Campos GF-AAS ile doğrudan örnekleme ile bitkisel yağlarda bakır ve nikel analizi için bir çalışma yapmıştır. Örnekler katı fazda direkt olarak grafit platform üzerinde tartılarak grafit tüp içerisine yerleştirilmiştir. Uygun sıcaklık programına ayarlanarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Örneklerin doğrudan analizinde önerilen işlem ile EPA işlemleri arasında iyi bir uyum bulunmuştur. LOD değerleri orijinal örneklerde Cu ve Ni için sırasıyla 0,001ve 0,002 µg/g olarak hesaplanmıştır [15].

Coco ve arkadaşları yaptıkları çalışmada zeytinyağında kadmiyum ve çinko tayini yapmak için dPSA metodunu kullanmıştır. Örnekler öncelikle yaş yakma tekniği ile bozundurulmuştur. Kantitatif analizler standart katma metodu ile gerçekleştirilmiş ve konsantrasyonlar arasında iyi bir doğrusallık elde edilmiştir. Farklı içerikteki zeytinyağı örneklerindeki geri kazanımlar kadmiyum için %92-%102, çinko için ise %89-%99 aralığında elde edilmiştir.

Kadmiyum için LOD değeri 5,1 ng/g çinko için ise 7,6 ng/g ve standart sapmaları ise 9 tekrar için sırasıyla %4,1 ve %5,6 olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara dayanarak ticari yağlarda dPSA metodu ile yaptıkları çalışmada elde edilen veriler ile ICP-AES ile elde edilen sonuçlar arasında anlamlı bir farkın olmadığını rapor etmişlerdir [16].

Diaz ve çalışma grubu zeytinyağında bakır ile 5,5-dimetilsikloheksan-1,2,3-trion 1,2-dioksim 3-tiyosemikarbazon'un yaptığı kompleksten yararlanarak adsorptif kare dalga sıyırma voltametriyi yöntemini kullanmıştır. Bakır ile DCDT kuvvetli asit içerisinde kompleks oluşturmuştur. Bakırın zeytinyağından ekstraksiyonu işlemlerini yüksek HCl konsantrasyonunda elde etmişlerdir. 0 ile 35ng/mL arasında oluşturulan kalibrasyon grafiğinden LOD değerini 0,49ng/mL olarak elde etmişlerdir. Diaz ve arkadaşları ticari zeytinyağlarına uyguladıkları bu adsorptif kare dalga sıyırma voltametriyi yöntemi ile elde ettikleri Cu miktarı ile AAS yöntemi uygulanarak elde edilen Cu miktarlarının birbirine çok yakın olduğunu rapor etmiştir [17].

Diaz ve çalışma grubu başka bir çalışmada ise zeytinyağındaki demir miktarını belirlemek amacıyla kare dalga sıyırma voltametriyi ve spektroskopi metotlarını kullanmıştır. Bu iki metot da kuvvetli asit içerisinde demir (II)-5,5-Dimetilsikloheksan-1,2,3-trion 1,2-Dioksim 3-Tiosemikarbazon (DCDT) kompleksleşmesine dayanmaktadır. Zeytinyağından demir HCl kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Demir-DCDT kompleksi spektroskopik yöntemde 550nm'de maksimum absorbans göstermiştir. Kalibrasyon grafiği oluşturulduğunda LOD değeri 57 ng/g, zeytin yağında 115 ng/mL olarak, Ad-SSWV tekniği kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiğinden de LOD değeri 13,75 ng/g, zeytin yağında 0.55 ng/mL olarak hesaplanmıştır [18].

Anthemidis ve arkadaşları yaptıkları çalışmada su ile yağın oluşturdukları emülsiyonu kullanarak ICP-AES ile çoklu element analizinde yeni bir metot geliştirmiştir. Metodun en önemli avantajı emülsiyon yüksek yağ içerdiği için ICP-AES'ye kolayca uygulanması ve duyarlılığı arttırmasıdır.

Yağ emülsiyonu ve sulu emülsiyon için spektral veriler incelendiğinde kalibrasyon eğrileri arasında iyi bir uyum gözlemlenmiştir. Bu metodu ET-AAS yağ yakma metodu ile karşılaştırdıklarında iki metod arasında anlamlı bir farklılık gözlemlenmiştir [19].

Angioni ve çalışma arkadaşları naturel zeytinyağlarındaki Cu, Cd, Pb ve Zn içeriklerine tarlaya ekme zamanı ve hasat zamanının etkisini araştırmıştır ve kurşun ve çinko içeriği için farklılığın yüksek değişkenlik gösterdiği, fakat bakır ve kadmiyum için istatistiksel bir farkın olmadığı rapor edilmiştir [20].

Lendinez ve çalışma grubu İspanyol diyetlerindeki temel gıdalarındaki toplam krom miktarını belirlemek için yaptıkları çalışmada GF-AAS ölçüm yöntemini kullanmışlardır. Deniz ürünleri, sebzeler ve zeytinyağları öncelikle HNO<sub>3</sub> ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kullanılarak bozundurulmuştur. Süt ürünleri Triton X-100 ile bulamaç haline getirilmiştir. Daha sonra her bir tür için sıcaklık ve zaman optimizasyonu yapılmıştır. Elde edilen verilerle yüksek oranda tüketilen bu ürünlerin iyi birer Cr kaynağı olduğu rapor edilmiştir [21].

Welna ve grubunun ceviz yağı üzerine yaptığı çalışmada As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Zn gibi eser elementlerin tayini ICP-OES ile yapılmıştır. As, Hg ve Se elementlerinin tayini için hidrür oluşturma tekniği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yağlarda bulunması gereken metal miktarları ile karşılaştırılmıştır. Çözücü ekstraksiyonu ile deriştirme işlemi yapılmış ve çözücü olarak kloroform-metanol karışımı ve petrol eteri olmak üzere iki farklı çözücü kullanılmıştır [22].

La Pera ve çalışma grubu ise yaptıkları çalışmada Sicilya bölgesinde üretilen zeytinyağlarındaki bakır, kadmiyum, çinko ve kurşun miktarlarını belirlemek için potansiyometrik sıyırma metodunu kullanmışlardır. Tekrarlanabilirlik ve geri kazanım açısından oldukça iyi sonuçların elde edildiği çalışmada, LOD değerleri ve elementlerin konsantrasyonları da belirlenmiştir.



Metallerin ekstraksiyonu işlemlerinde HCl'nin kullanılması metal kaybını önlemiştir ve bu durumun da metodun en büyük avantajı olduğu rapor edilmiştir [23].

Temür bitkisel yağlardan bazı metalleri seyreltmek amacıyla voltametri metodunu kullanmıştır. Cıva damla elektrot kullanılarak yenilebilir yağlarda Zn (II), Cd (II), Pb (II) ve Cu (II)'nin eşzamanlı tayinini yapmak amacıyla diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri tekniği kullanılmıştır. Çalışmada metalleri biriktirme süresi 300 saniye, karıştırma hızı 600 rpm, cıva damlası büyüklüğü 10 birim olarak optimize edilmiştir. Mikrodalga yöntemi kullanılarak hazırlanan ham ve rafine edilmiş fındık, ayçiçeği, mısır ve zeytinyağından elde edilen çözeltilerdeki Zn (II), Cd (II), Pb (II) ve Cu (II)'in miktarlarının tayinleri standart katma metodu kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonucunda numunelere göre metal seyreltimi % 95,3 - % 99,9 aralığında bulunarak metal konsantrasyonu çok düşük olan bitkisel yağlardaki bazı metal iyonlarının tayininin diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri tekniği ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebileceği rapor edilmiştir [24].

Benincasa ve çalışma grubu İtalya'nın farklı bölgelerinde yetişen naturel zeytinyağlarında ICP-MS ile eser elementlerin tayinini yaparak ve istatistiksel analizleri kullanarak karakteristik özelliklerini belirlemişlerdir. Elde edilen veriler lineer diskriminant analizleri ve kemometrik yaklaşımla anlamlandırılmıştır ve kantitatif analizler için external kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur [25].

Jacob ve Klevay yenilebilir yağ ve margarinlerdeki bakır ve çinko miktarının belirlenmesi için yaptıkları çalışmada, bu metalleri asit ekstraksiyonu ile çözelti fazına almayı denemişlerdir. Söz konusu metaller için, geri kazanım oranları %90 civarında bulunmuştur. Ancak numunenin FAAS ile tayininden önce analize hazırlanmasında kullanılan asit ekstraksiyonunun 4 saat gibi uzun bir zaman diliminde gerçekleşmesi seri analizler için dezavantaj oluşturmaktadır [26].

Szkudlarz ve Jelen üç farklı metot kullanarak fındık yağı ile zeytinyağı karışımındaki uçucu bileşenleri analiz ederek bu üç metodu karşılaştırmıştır. SPME-fast GC-FID, HS-E-nose ve SPME nin doğrudan kütle spektrometresine bağlı olduğu SPME-MS ile elde edilen kromatogramlar karşılaştırılmıştır. Uçucu bileşikler aynı zamanda PCA'ya (principle component analyses) bağlı SPME-GC/MS tekniği ile de analiz edilmiştir. PCA ya bağlı SPME-GC/MS ile elde edilen veriler, zaman tüketimi ve verimlilik açısından oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Üç metotla analiz edilen uçucu bileşiklerin PCA ile düzeltilmiş verilerine bakıldığında, zeytinyağı ile fındık yağının %5 ile %50 aralığındaki karışımlarının bu yöntemle belirlenebildiği rapor edilmiştir [27].

Buldini ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada yenilebilir bitkisel ve hayvansal yağlarda bazı inorganik türleri belirlemek için iyon kromatografisi metodunu kullanmıştır. Bu metotla klorür, fosfor, sülfür ve demir, bakır, nikel, çinko, kobalt, kurşun, kadmiyum analizleri yapılmıştır. Analitik işlemlerde büyük girişim etkilerine sebep olan organik matriksler, oksidatif UV fotoliz ile sabunlaştırılarak tamamen ortadan kaldırılmıştır. Metot diğer metotlarla karşılaştırıldığında, örnek hazırlama işlemleri sırasında daha az belirteç gerektirmiştir. Yağlar etanol ve potasyum hidroksit eklenerek yarım saat içerisinde sabunlaştırılmıştır. Örneğe hidrojen peroksit eklenerek 85° C de UV fotolize verilmiştir. En az 1 saat beklenecek organik bileşenler büyük oranda azaltılmıştır. Nitrat, iyot ve mangan hariç inorganik bileşenler, UV ışımaya etkileşmemiştir. Farklı organik bileşenler içinde bulunan klorür, nitrat ve sülfürün sadece toplam miktarları ölçülebilmektedir. Duru örnek çözeltileri iletkenlik dedektörüyle donatılmış iyon kromatografisine doğrudan uygulanmıştır ve toplam klorür, fosfat ve sülfat iyonlarını belirlemek için karbonat-hidrojen karbonat eluenti kullanılarak, post-kolon reaktör ve değişken dalga boylu UV-vis belirleme sistemi ile, okzalat eluenti kullanarak kurşun ve kadmiyum, piridin-2,6-dikarboksilik asit eluenti kullanılarak demir, nikel, bakır, çinko ve kobalt miktarları belirlenmiştir. Metot bahsedilen elementler için tatmin edici bulunmuştur. İyon kromatografisini, voltametrik yöntemle karşılaştırdıklarında %3 daha iyi sonuç verdiği rapor edilmiştir [28].

Dugo ve çalışma grubu piyasadaki bitkisel yağlarda Cd(II), Cu(II), Pb(II), ve Zn(II) bileşenlerinin miktarlarını, potansiyometrik sıyırma analizi kullanarak belirlemiştir [29]. Dugo ve arkadaşları bir başka çalışmada ise suppressed iyon değişim kromatografisini kullanarak, geleneksel ekstraksiyon metotlarıyla naturel zeytinyağında ve ticari tohum yağlarında inorganik anyonları belirlemiştir [30].

Lerma Garcia ve arkadaşları yağ asidi bileşiminden yararlanarak, zeytinyağı kalitesini değerlendirmek amacıyla doğrudan karıştırmalı elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometresini kullanmıştır. Örnekler 85:15 (v/v ) propanol/metanol karışımı içinde 1:50 oranında seyreltilerek iyon tuzaklı kütle spektrometresinin elektrosprey iyonlaştırıcı kaynağına doğrudan uygulanmıştır [31].

Tsai ve Shiau, yenilebilir yağlardaki cıva miktarının tayininde AAS tekniğini kullanmışlardır. Teknikte yağ örneği Schöniger yakma tekniğine göre yakılmış ve cıva buharı asidik permanganat çözeltisinde toplanmıştır. Daha sonra numunedeki cıva miktarı hidrür oluşturma tekniği ile belirlenmiştir [32].

## 1.6 Eser Elementler

Elementler, normal metabolizma ve yaşamsal faaliyetlerin sürdürülebilmesi için insan vücudunda belirli bir miktar bulunması gereken anorganik maddelerdir. Elementler, mikro besin gurubuna dâhildirler ve birçok biyolojik süreçlerde rol oynarlar.

Canlı organizmalarında bulunan bu elementler makro ve eser elementler olarak ikiye ayrılırlar. Vücutta biyolojik materyal içinde 50 mg/kg vücut ağırlığından düşük bir konsantrasyonda bulunan Fe, Zn, Co, Cu, Mo, Cr, Se, F, I, Br, Ni, Al gibi anorganik elementlere eser element denir. İnsan vücudunda bulunan eser elementlerin toplam miktarı yaklaşık 10 g'dır [33].

Eser elementler yeryüzü, göl, nehir, deniz, meteor, toprak, kaya gibi maddelerde ve jeokimyasal çalışmalar çerçevesinde elde edilen bilgilere dayanılarak analizlenir. Biyolojik sistemlerde eser elementlerin rolü çok karmaşıktır. Birçoğu toksiktir ve bir kısmı da canlı metabolizmasında aşırı miktarda bulduklarında çeşitli hastalıklara neden olurlar. Bu nedenle eser elementlerin çevre çalışmalarında, biyoloji, tarım, tıp, atmosfer, içme suları, toprak, bitkiler, hayvan ve insan besinleri, hayvan ve insan kanı, idrar ve dokularında analizi yapılmaktadır. Eser element analizi, inorganik ve organik numunelerde derişimi 100 µg/g'ın altında olan elementlerin analizidir. Uygun analitik teknikler kullanılarak ng/g ve pg/g seviyelerinde doğru ve kesin olarak tayin edilebilmektedir fakat çok düşük derişimlerinde çeşitli matrikslerden kaynaklanan zorluklar çıkabilmektedir [34].

Bu elementlerin vücutta son derece düşük miktarlarda bulunmalarına karşın, organizma için son derece önemli işlevleri vardır. Bu elementlerden herhangi birinin vücutta tümüyle yok olması, ölüme bile neden olabilmektedir.

Eser elementlerin vücutta son derece az miktarda bulunmaları işlevlerinin anlaşılmasını zorlaştırsa da yapılan araştırmalar organizmada önemli görevleri olduğunu ortaya koymuştur. Bunların çoğu enzimlerin önemli bir kısmını oluşturur. Enzimler tekrar tekrar kullanılabilenlerinden bu elementlerin hücrelerde çok düşük derişimlerde olmalarına karşın etkinlikleri devam eder.

Zeytyağındaki eser elementlerin miktarları, yağın kalitesi ile direkt olarak bağlantılıdır. Fe, Cu, Ni gibi metallerin varlığı yağın oksidasyon oranını arttırdığı bilinmektedir. Özellikle doymamış yağlar ısı ve ışık varlığında ağır metallerin katalizör etkisiyle kolayca oksitlenebilmektedir. Oksitlenme nedeniyle serbest radikaller oluşur ve yağın kalitesi düşer. Yağda acılaşıma ve istenmeyen kokular oluşur [35].

### 1.6.1 Bakır (Cu)

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine 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 kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökler. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5-50 ng/m<sup>3</sup> iken endüstriyel kirlenmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0.15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L’dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük kısıtlamaları nedeniyle suların dibinde çökler ve doğal yeraltı tatlı sularının çökeleklerinde yaklaşık 16 – 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2 - 740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirlenmemiş toprakta 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 [36].

Bakırın vücudumuzdaki miktarı çok düşük de olsa, bu değer normal vücut işlevleri için son derece önemlidir. Organizmaya, bakır birçok yönden gereklidir. Öncelikle bu element birçok önemli enzimin bileşimine girer. Bu sayede kanın, damarların, kırıların ve kemiklerin yapımında görev alır. Bakırdan yoksun bir beslenme, zayıflık ve kan damarları ile kemiklerde narinliğe yol açar. Bundan başka, sinirleri saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır.

Bakır eksikliği halinde, sinir sisteminde sinir impulslarının gereği şekilde iletilmemesine yol açan bozukluklar ortaya çıkar.

Öte yandan, bakır elementi vücudumuzu güneşin zarar verici morötesi ışınlarından korur. Çünkü rengini koyulaştırarak deriyi mor ötesi ışınlardan koruyan melanin pigmentinin oluşmasını sağlayan enzimin bir parçasını da bakır elementi oluşturur.

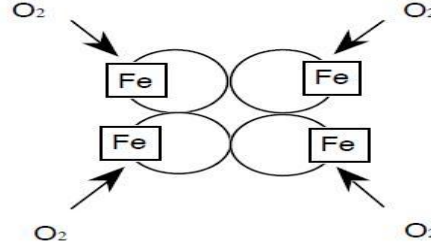
Bakırın hemoglobinin oluşumunda da önemli bir rolü vardır. Yiyeceklerin lezzetini tadabilme duyumuz da vücutta bakır varlığına bağlıdır. Bakır elementi pek çok enzimin bir parçası olduğundan, bu elementten yoksunluk ciddi hastalıklara yol açabilmektedir. Aynı şekilde gereğinden yüksek düzeylerde bakır da zehirleyici etki göstermektedir. Bu olgu halk dilinde "bakır çalığı" adı ile bilinir.

Bakır elementi hemen hemen tüm gıdalarda ve içme sularında bulunduğundan, vücudumuzda bakırın emilim ve atılımı belirli bir düzen içinde yürür. Vücuttaki bakır düzeyi, günlük beslenmedeki bakır, molibden ve sülfat dengesine bağlıdır [35]. Demir ve bakır insan sağlığı açısından gerekli olduğu kadar fazla alınımı da olumsuz etkilere sebebiyet verebilmektedir [37].

### **1.6.2 Demir (Fe)**

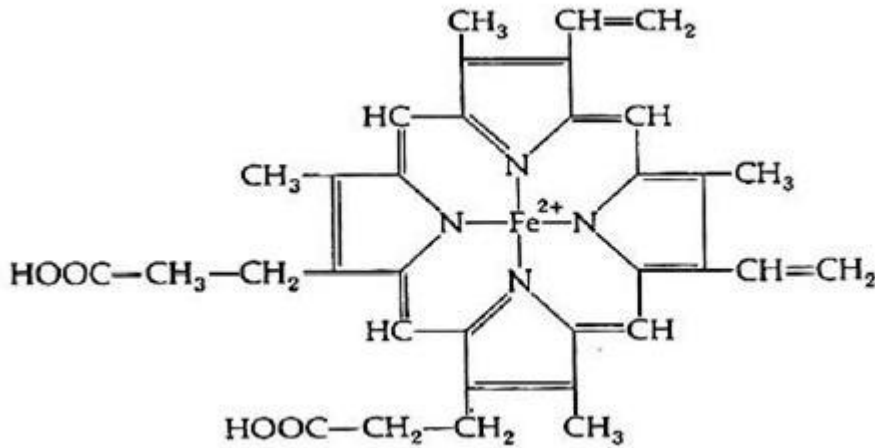
Kanımızdaki alyuvarlarda bulunan hemoglobin kanın kırmızı görünmesinden başka, akciğerlerden dokulara oksijenin iletilmesinden de sorumludur. Her hemoglobin molekülü dört demir atomu içermektedir.

Her hemoglobin molekülünde demir (II) katyonu içeren hem gruplarından dört tane bulunur. Dört hem grubu ile hemoglobin molekülünün yapısı aşağıdaki gibi şekil 1.11’de gösterilmiştir.



Şekil 1.11 Dört hem grubu ile hemoglobin molekülü (Hem grupları  $\boxed{\text{Fe}}$  ile gösterilmektedir.)

Hem gruplarından herbiri bir oksijen molekülü taşıyabilmekte ve böylece bir hemoglobin molekülü dört oksijen molekülü taşıyabilmektedir.



Şekil 1.12 Hem Grubu

Bir hemoglobin molekülünün oluşabilmesi için bakır içeren bir enzim gerekir. Bu nedenle vücuttaki hemoglobinin derişimi yalnızca demir düzeyine değil, aynı zamanda bakır derişimine de bağımlıdır. Bakır derişimi yüksek olduğunda demir fazla miktarda harcanır. Eser elementler arasındaki bu ilişki aksi yönde de kendini gösterebilir. Örneğin molibdenin fazla miktarda vücuda alınması bakır emilimini azaltır ve hemoglobin oluşumunu yavaşlatır.

Sağlıklı bir insanın vücudunda 5-7 gram civarında iki küçük çivideki kadar demir bulunur. Kandaki demir düzeyinde az bir düşme bile, anemi denilen rahatsızlığa yol açar. Anemi vücutta genel bir zayıf düşme ve bitkinliğe neden olur. Demir eksikliğinin neden olduğu anemilere çocuklarda altı aylık iken, bayanlarda ise 30-50 yaş arasında sık rastlanmaktadır. Yetişkin bir insanın günde yaklaşık 18 mg demir alması gerekir. Karaciğer, böbrek, yürek, yumurta sarısı, bazı kuru baklagiller ve deniz ürünleri demir içeren besinler arasındadır.

Vücuttaki demir ince bağırsakta  $Fe^{2+}$  iyonu şeklinde emilir. Demirin bu emilimi C vitamini varlığında artar. Çünkü C vitamini  $Fe^{3+}$  iyonlarını bağırsaklarda  $Fe^{2+}$  iyonuna indirgemektedir. Normal koşullarda yediğimiz gıdalardaki demirin %5-15 kadarı vücutta alıkonur. Demirden yoksun bir beslenme alışkanlığı kişide çevreye kayıtsızlık ve bitkinlik, hastalıklara dirençte azalma ile kalp atışı ve solunum hızında yükselme gibi etkilere yol açar. Çocuklardaki demir eksikliği de büyüme sürecinin yavaşlamasına neden olmaktadır. Öte yandan, demirin gereğinden yüksek olması da sağlığa zararlıdır. Anormal ölçüde yüksek düzeylerdeki demir, karaciğerde siroza, pankreasta fibrosise yol açabilmekte, şeker hastalığına ve kalp rahatsızlıklarına neden olabilmektedir [35].



### 1.6.3 Nikel (Ni)

Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0.008'dir. Toplam rezerv 130x106 ton olarak tahmin edilmektedir. Parlak gümüşümsü sert bir ferromanyetik olan nikel metali nitrik asitte çözünebilirken, seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünebilmekte, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünlük göstermemektedir.

Nikelin bilinen bir biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte, orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen etkisi olan bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme az rastlanan bir durumdur. Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilir;

1. Kanserojen etki,
2. Solunum sistemine etki
3. Dermatolojik (alerjik) etki

Kadınlar tarafından sık ve sürekli olarak kullanılan takıların nikel veya nikel alaşımları içermesi nedeniyle özellikle kadınlar nikel alerjisi tehlikesi altındadır.

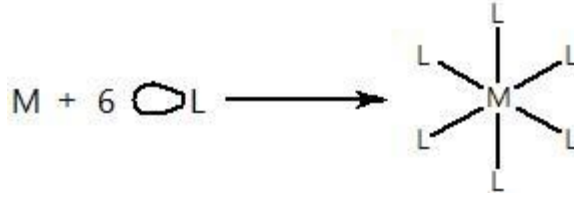
Nikel bileşikleri için çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; nikel bazında  $0.015 \text{ mg/m}^3$  iken nikel-karbonil için  $0.007 \text{ mg/m}^3$ 'dür.

Besin olarak toplam nikel alınımı, hayvan yiyecekleri veya bitkilerin tükettikleri miktarlara bağlıdır. Günlük nikel alınımının yaklaşık yarısı ekmek, içecek ve tahılların tüketilmesiyle olmaktadır. Besinlerin günlük 150 µg'dan az nikel içermesi tavsiye edilmektedir [36].

## 1.7 Koordinasyon Bileşikleri

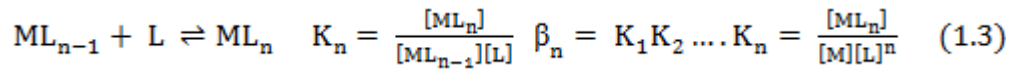
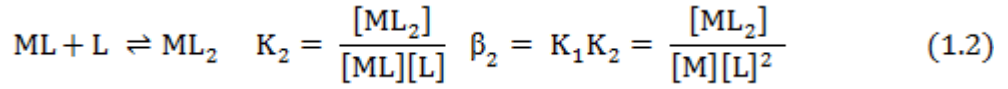
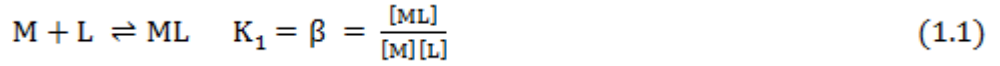
Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en önemli ve en hızlı gelişen dallarından birisidir. Koordinasyon bileşikleri, yapıları, sayılarının fazlalığı, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada önemli bir yere ve geniş bir araştırma alanına sahiptirler. Günümüzde koordinasyon bileşikleriyle endüstride, biyolojik sistemlerde ve çeşitli kimyasal işlemlerde sıkça karşılaşmaktadır.

Bir merkezi atomun (M) ligand (L) denilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesiyle oluşan bileşiklere koordinasyon bileşikleri veya kompleks denilir. Merkezi atom, ligandlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilmektedir. Merkezi atom genelde pozitif yüklü geçiş elementi olurken, ligandlar ise anyonik ya da molekülerdir ve üzerlerinde bir veya daha fazla ortaklaşmamış elektron çifti barındırırlar. Ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligandların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alındığında, koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir. Ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligand tarafından sağlandığından oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir [38].



Şekil 1.13 M-L kompleksi

Koordinasyon kimyasında kullanılan ligandlar CO, H<sub>2</sub>O ve NH<sub>3</sub> gibi nötr moleküller olabileceği gibi Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> gibi negatif yüklü iyonlar da olabilir. Metal ve ligand tarafından oluşturulan kompleksin kararlılığı, kompleks oluşum sabitinin büyüklüğü ile belirlenir. Kompleks oluşum sabitinin büyük olması oluşan 20 kompleksin kararlı olduğunu gösterir. Metal (M) ve ligand (L) arasında kompleks oluşum tepkimesi ve kompleks oluşum sabiti aşağıdaki gibi gösterilir;



Şekil 1.14 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması

## 1.8 Schiff Bazları ve Analitik Kullanım Alanları

Schiff bazları, primer aminlerin aldehit ve ketonlarla meydana getirdiği kondenzasyon ürünleridir. Alman Kimyager H. Schiff tarafından ilk kez 1869 yılında sentezlenmiştir. Schiff bazları ilk kez Pfeiffer tarafından 1937 yılında ligand olarak kullanılmıştır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşması sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir [39]. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler [40]. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. Schiff bazları  $RCH=NR\phi$  genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve  $R\phi$  alkil veya alkil sübstituentleridir.

Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle, salisilaldehitin çok dişli liganları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır. Schiff bazları ve metal kompleksleri günümüzde çok değişik yapı ve kullanım şekliyle karşımıza çıkmaktadır. Schiff bazlarının asıl önemi metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyon vererek oluşturdukları komplekslerin, son yıllarda katalizör olarak uygulama alanı bulması, bu konuda yoğun çalışmalar yapılmasına yol açmıştır [41].

Şahin Schiff bazılarını kullanarak spektrofotometrik ve spektrofluorometrik yöntemlerle bazı metal iyonlarının analizini yapmıştır. Bakırın 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden (NANAL) ile kompleksi ile yapılan çalışmada, NANAL-Cu kompleksinin uyarma, emisyon ve absorpsiyon dalga boyları, uygun çözücü ortamı, pH, sıcaklık, kompleks oluşum süresi, kompleksin fluoresans şiddetinin sabit kaldığı zaman aralığı (kararlılık süresi) belirlenmiştir. Optimum koşullarda tayin edilebilecek minimum bakır konsantrasyonu 0,635 ppm olarak rapor edilmiştir. [42].

Sangsook Park ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Cobalt (II) Schiff bazı kompleksinin sentezi, çözünürlüğü ve oksijen absorpsiyonu özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmada N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiimin ligandının Co (II) kompleksi CoSaldmpr olarak adlandırılmıştır. Kompleksin çözünürlük ve oksijen taşıma kapasitesi, 1-metil-2-pirolidinon çözeltisi içinde ya tek başına ya da 2 M'lık 2-sianopiridin aksiyal bazı içinde test edilmiştir. Çözeltilerin oksijen taşıma özelliği, akış sistemi ve termal salınım işlemleri ile O<sub>2</sub> absorpsiyon koşulları 37°C'de, desorpsiyon koşulları 100 ile 180 °C aralığında test edilmiştir. İki CoSaldmpr kompleksi ile CoSalen sahip oldukları yüksek çözünürlük ve oksijen afinitesi bakımından test edilmiştir ve türdeş oldukları rapor edilmiştir [43].

Bermejo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, asimetrik ONSN Schiff bazı ile mangan(III) komplekslerini sentezlemiş ve karakteristik özelliklerini belirlemişlerdir. Öncelikle Mangan(III) kompleksleri ve asimetrik dört dişli ONSN Schiff bazı hazırlanmıştır. Ligandlar substitute salisilaldehitlerin iminik kondensasyon ve 4-[(2'-amino-etil)tiyometil]-5-metilimidazol (H<sub>2</sub>MIS-X) yada 2-[(2-aminoetil)tiyometil]-benzimidazol (H<sub>2</sub>BIS-X)'den elde edilmiştir. Fizikokimyasal veriler ligandların sırasıyla di ve mono katyonik kompleksler içinde mono ve di anyonik dört dişli ligand gibi davrandığını göstermiştir. [Mn(MIS-X)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O, [Mn(BIS-X)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> ve [Mn(HMIS-X)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O (n=0, 2, 4) komplekslerinin yapıları λ<sub>M</sub>, IR, UV-VIS ve Kütle Spektrometrileri oda sıcaklığındaki manyetik ölçümleri ve dairesel voltametri kullanılarak yapılan elementel analizlerle karakterize edilirken, düşük çözünürlükleri bir engel oluşturmuştur.

Bu verilere dayanarak dimerik sıra boyunca fenolik oksijen atomlarının metalin etrafında oktahedral geometri oluşturduğunu rapor etmişlerdir [44].

Tolstikov ve çalışma arkadaşları dehidroabietik asit ile hazırlanan kiral Schiff bazı ile dört dişli rodyum (I) kompleksini sentezleyerek farmakolojik özelliklerini incelemiştir [45].

Kasumov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 3,5-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub> -den elde edilen dört dişli Schiff bazı nikel (II) kompleksini sentezleyerek komplekse ait spektroskopik ve elektrokimyasal davranışları incelemiştir. Yapılan incelemede UV-vis ve H<sup>1</sup>-NMR spektroskopik sonuçlar ve manyetik veriler NiL<sub>5</sub> ve NiL<sub>6</sub> komplekslerinin NiL<sub>1</sub>-NiL<sub>4</sub> komplekslerinden farklı olarak katı halde ve çözelti içerisinde kare-düzlem yapıda olduklarını göstermektedir. NiL<sub>1</sub>-NiL<sub>4</sub> komplekslerinin dairesel voltogramlarından iki kademeli oksidasyon işlemi gerçekleştiği anlaşılmıştır. [46].

Işıklan yaptığı çalışmada 2-hidroksi-1-naftaldehitin metanol ortamında aromatik primer aminlerle etkileştirilmesi sonucu sentezlediği Schiff bazları ile Zn (II), Co (II), Cu (II) komplekslerinin yapılarını FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, element analiz, magnetik süsseptibilite ve X-ışınları kristallografisi verilerinden yararlanarak aydınlatmıştır [47].

Bacchi ve arkadaşları pirol içeren dört dişli ligandlarla nikel (II) ve paladyum (II) komplekslerini sentezleyerek karakteristik özelliklerini ve X-ışınları ile yapılarını incelemiştir. Çalışma sonucunda komplekslerin nötral olduğu ve metal etrafında kare düzlem yapı sergiledikleri rapor edilmiştir. [48].

Yapılan birçok araştırmada bazı Schiff bazlarının farklı oranlarda antimikrobiyal aktivite gösterdiği görülmüştür [49]. Prasad Singh ve Anshu Katiyar (II) değerlikli bazı geçiş metalleriyle, aseton p-amino asetofenon benzoilhidrazondan oluşan kompleksleri sentezleyerek spektral yapılarını karakterize etmiş ve antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir. Elektronik spektrum ve  $\mu_{\text{eff}}$  değerlerinden yararlanarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II) klorür kompleksleri için kare-düzlem yapıyı, sülfat kompleksleri için ise oktahedral geometrik yapıyı önermişlerdir. ESR verilerinin [Cu(apabh)Cl] için izotropik spektrum, [Cu(Hapabh)(H<sub>2</sub>O)SO<sub>4</sub>] için eksensel spektra gösterdiği ve tüm Cu (II) kompleksleri için  $d_{x^2-y^2}$  temel hal yapısı gösterdiğini rapor etmiştirler. Ligand enolat grupları içinde deprotone olmuş ve iki >C=N- bağı boyunca bağlanmış olan tüm kloro kompleksleri içinde üç dişli mono baz gibi davranmıştır ve iki >C=N- ve bir >C=O grubu boyunca koordine olmuş tüm sülfat kompleksleri içinde üç dişli nötral gibi davranmıştır. [Ni(apabh)Cl] kompleksinin termal analizini (TGA & DTA) çok basamaklı ekzotermik bozunmaya örnek olarak verilerek, komplekslerin antifungal aktivite gösterdiğini rapor edilmiştir [50].

Da-Hua Shi ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada Schiff bazı ve metallerin oluşturdukları kompleksleri sentezleyerek kristal yapılarını ve üreaz enziminin inhibitör etkisini incelemiştir. Altı tane geçiş metalinin Schiff bazı ile oluşturdukları kompleksler sentezlenmiş ve kristalografi ile yapıları aydınlatılmıştır ve üreaz inhibitör aktiviteleri değerlendirilmiştir. Bu komplekslerden üçünün jack bean üreaz a karşı güçlü inhibitör etkisi gösterdiği rapor edilmiştir. Mn(II) kompleksinin diğer ligandlar ile merkez iyonların oluşturdukları kompleksler içinde  $8.30 \pm 0.93 \mu\text{M}$  IC<sub>50</sub>, ile en iyi jBU inhibitör etkisine sahip olan kompleks olduğu gözlemlenmiştir. Komplekslerin denge sabitleri ve yapı-aktivite ilişkileri bütün kompleks formları için serbest iyonlara göre daha fazla enzim-kompleks etkileşimi gösterdiği rapor edilmiştir [51].

Nuanphun Chantarasiri ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada altı dişli Schiff bazı ile nikel ve çinkonun oluşturduğu kompleksleri sentezleyerek metal içerikli polimer hazırlamışlardır. Altı dişli Schiff bazı metal komplekslerinin polikondensasyon reaksiyonları 4,4'-difenilmetan diizosiyenat ile katalizör kullanılmadan diklorometan içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon iyi bir verim ile gerçekleşmiş ve polimerler çökelerek reaksiyon karışımından ayrılmıştır. Elde edilen polimerler IR, NMR, elementel analiz, çözünürlük ve vizkozite analizleri ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin termal kararlılık ve yanmaya karşı gösterdikleri direnç özellikleri termogravimetrik analizlerle araştırılmıştır. Çalışma sonucunda ZnOMeSal<sub>2</sub>trien ve NiOMeSal<sub>2</sub>trien den elde edilen polimerlerin termal kararlılıkta oldukları rapor edilmiştir [52].

Bir başka çalışmada ise Yüzüak süstitüe aldehitler ve poliakrilamidin kondenzasyon tepkimesi ile iki adet Polimerik-Schiff bazı sentezlemiştir. Süstitüe aldehit olarak; 4-metoksibenzaldehit ve 4-klorbenzaldehit kullanılmıştır. Polimerik-Schiff bazlarının yapıları elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-GB spektrumları ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra polimerik Schiff bazlarının Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri, FTIR ve UV-GB spektrumları ile aydınlatılmıştır. Çalışma sonucunda Co(II) komplekslerinin tetrahedral, Ni(II) komplekslerinin karedüzlem yapıya sahip olduğu belirlenmiştir [53].

Erdemir yaptığı çalışmada salisilaldehit'in o-fenilendiamin, p-fenilendiamin ve etilendiamin ile oluşturduğu fenol esaslı Schiff bazları sentezlenmiş ve oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile polimerleştirilmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının ve polimerlerinin Co(II) ve Mn(II) geçiş metalleriyle kompleksleri sentezlenmiş, elde edilen ürünlerin yapı ve özellikleri enstrümental analiz ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerin stiren ve benzil alkolün oksidasyonlarındaki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır [54].



Saikat Sarkar ve Kamalendu Dey altı dişli  $N_2S_2O_2$  Schiff bazının ligand olarak kullanıldığı ve bazı geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksleri sentezleyerek spektroskopik özelliklerini incelemiştir. 3-formilsalisilik asit ile 1,2-di(o-aminofeniltiyo)etan'ın kondenzasyonu ile sentezlenen  $H_4dcsalpte$  ligandı ya dibazik ya da nötral olarak altı dişli gibi davranmıştır. Çalışmada yapısal araştırmalarda elementel analizler, molar iletkenlik ölçümleri, manyetik moment ölçümleri, cryomanyetik ve spektral (UV-vis, IR,  $^1H$ -NMR, ve Mössbauer) verilerden yararlanılmıştır [55].

Sulekh Chandra ve Lokesh Kumar Gupta modern spektroskopik teknikleri kullanarak makrosiklik Schiff bazı ligandı ile bazı geçiş metallerin oluşturdukları komplekslerin yapılarını incelemiştir. Elementel analizler, molar iletkenlik analizleri, manyetik duyarlılık ölçümleri, IR,  $^1H$ -NMR, elektronik ve EPR (electron pair resonance), teknikleri komplekslerin yapılarını aydınlatmak amacıyla kullanılmıştır. Tüm komplekslerin yüksek spinli ve altı koordinasyon sayısına sahip olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonucunda Mn(II), Co(II), ve Ni(II) komplekslerinin oktahedral, Cu(II) komplekslerinin tetragonal geometriye sahip oldukları saptanmıştır [56].

He-yang Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada iki basamaklı organik sentez ile kumarin Schiff bazı türevi elde etmiştir. 7-hidroksi-3-(2-hidroksibenzilidenamino)-2H-chromen-2-on (CSB),  $CH_3CN$  çözeltisi içinde hemen hemen hiç floresans vermemiştir. Ancak serbest haldeki çinko (II) iyonlarında açık floresans gözlenmiştir. CSB çözeltisi içerisindeki diğer metal iyonları ise çok ufak emisyon göstermiştir, bir kısmı ise hiç emisyon göstermemiştir. Çalışma sonucunda CSB'nin çinko (II) için renksizden sarıya doğru çıplak gözle kolayca gözlenebilen renk değişimi sayesinde klorometrik kemosensör olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir [57].

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstride ve biyolojik sistemlerdeki önemi giderek artmaktadır. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruptan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında, pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, biyolojik olayların açıklanmasında ve daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Schiff bazları amino asitlerin önemli türevleridir ve bunlar özellikle transaminasyon, rasemizasyon ve dekarboksilasyon gibi biyokimyasal reaksiyonlardaki mekanizmalarda önemli rollere sahiptirler. Şakıyan ve grubu yaptıkları çalışmada [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazını sentezleyerek; IR, UV, <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi metodları ve X-ışınları kırınım yöntemini kullanarak yapısını aydınlatmışlar ve ortorombik kristal sistemine sahip olduğunu belirtmişlerdir. [58].

Analitik kimyada Schiff bazları, metallerle oluşturdukları kararlı kompleksleri sayesinde önderiştirme işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Orabi ve grubunun yapmış olduğu çalışmada 2-etanolimino-2-pentilidino-4-on ligandı kullanılarak Fe(III), Cu(II) ve UO<sub>2</sub>(II) metallerinin spektrofotometrik tayinleri yapılmıştır [59]. Benzer bir çalışmada ise Uluçam sentezlediği Schiff bazlarının yapılarını IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS, elementel analiz tekniklerini kullanarak belirlemişlerdir. [60]. Baran yaptığı çalışmada N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin ligandı kullanarak Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin zeytinyağından ekstraksiyonu için yeni bir yöntem geliştirmiştir [61].

Barak, yaptığı çalışmada zeytin yağından metal ekstraksiyonu için kullandığı ligand ile kompleks oluşturan metallere ait kompleks oluşum sabitlerini belirlemiş ve kompleks oluşumuna yabancı iyon etkisini incelemiştir [62]. Kara ve grubu, toprak örneklerinden ağır metallerin ön deriştirilmesi amacıyla, sentezlemiş oldukları Schiff bazlarını uygun pH'larda kullanmışlardır [63].

Roman Boca ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada 5 koordinatlı oksijen bağlayıcı kobalt (II) Schiff bazı kompleksinin ve bakır (II) kompleksinin yapısını, spektroskopik ve manyetik özelliklerini incelemiştir [64].

Katı camsı karbon elektrotların elektrokimyadaki kullanımı ve yüzey modifikasyonu son yıllarda gittikçe önem kazanmakta ve bu konuda farklı amaçlarla birçok çalışma yapılmaktadır. Karbon elektrot yüzeyinde meydana gelen oksitlenme ve kirlenme nedeniyle elektrot reaksiyonu mekanizması farklı şekilde yürüyebilmektedir. Bunu önlemek için katı elektrotların yüzeyleri modifiye edilebilmektedir.

Preeti Nigam ve arkadaşları Schiff bazı Zn (II) kompleksi ile modifiye edilmiş karbon kaplı elektrot ile eser miktarda sefatoksim analizi yapmıştır [65].

Emregül ve Atagül yaptıkları çalışmada demirin korozyonunu engellemek amacıyla 1M HCl çözeltisi ile Schiff bazı bileşiklerini ve türevlerini kullanmıştır [66].

Dolaz ve grubu yapmış olduğu çalışmada, N,N'-bis[(3,4 diklorofenil)metiliden] sikloheksan-1,4-diamin ligandını ve bu ligandın Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişler ve X-ışınları difraksiyonu ile yapı tayini yapmışlardır. Ayrıca spektroskopik, analitik ve termal özellikleri incelenen komplekslerin, farklı çözücü ortamlarında elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir [67].

## 1.9 İstatistiksel Değerlendirme

### 1.9.1 Doğruluk

Doğruluk, analiz sonucunda alınan ölçüm sonucunun gerçek ya da gerçek kabul edilen değere olan yakınlığını belirtir. Bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinemediğinden, doğruluk tam olarak belirlenemez. Bu sebepten dolayı doğru değer yerine doğru kabul edilen teriminin kullanılması daha uygundur. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleri ile ifade edilir. Mutlak hata, ölçülen değer ile doğru kabul edilen değer arasındaki sapma veya fark olarak tanımlanır. Mutlak hatanın gerçek değere oranlanmasıyla bağıl hata değeri bulunur. Bağıl hatanın küçük olması doğruluğun yüksek olduğunu belirtir. Aşağıda doğruluğun belirlenmesinde kullanılan bağıl ve mutlak hata eşitlikleri verilmiştir.

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

$$\% \text{ Bağıl Hata (Er)} = \frac{X_{\bar{o}} - X_g}{X_g} \times 100 \quad (1.5)$$

( $X_{\bar{o}}$  : ölçülen değer,  $X_g$  : gerçek kabul edilen değer,  $E$  : mutlak hata,  $Er$  : yüzde bağıl hata.)

### 1.9.2 Kesinlik

Ölçümlerin tekrarlanabilirliği üzerine kurulu olan kesinlik, tamamen aynı yolla elde edilmiş sonuçların birbirine olan yakınlığını göstermektedir. Bir ölçümün kesinliği, ölçümlerin tekrarlanarak değerlerin karşılaştırılmasıyla rahatlıkla elde edilebilir. Standart sapma, varyans, bağıl standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma, verilerin kesinliğinin ifade edilmesinde kullanılan bazı terimlerdir. Bilimsel çalışmalarda kesinliğin belirlenmesinde daha çok standart sapma kullanılır. Ayrıca çalışmada sistematik hata yoksa standart sapma değeri doğruluğun ölçüsü olarak da kullanılabilir.

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

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

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

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

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

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

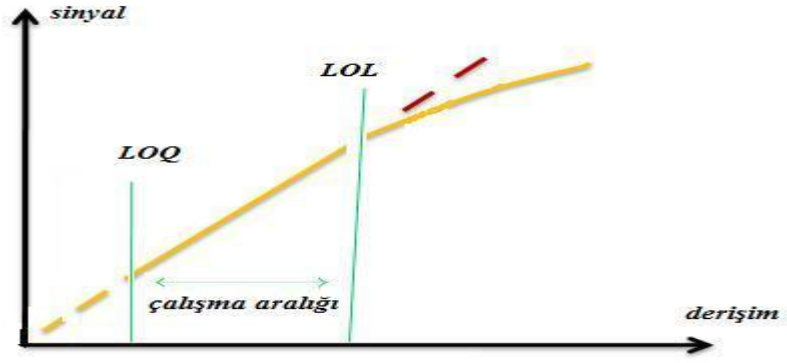
$$\% \text{ BSS (\%RSD)} = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (1.9)$$

(s: standart sapma, V: varyans, % BSS: yüzde bağıl standart sapma, X<sub>ö</sub>:ölçülen değer, X<sub>ort</sub>: ortalama değer, N: ölçüm sayısı)

### 1.9.3 Duyarlılık

Bir yöntemin duyarlılığı, o yöntemle ölçülebilen en küçük derişim değişimine karşılık gelen sinyal değişimi olarak ifade edilmektedir. Ölçülebilen en küçük derişime gözlenebilme sınırı, belirli bir hata ile belirlenebilen en küçük derişime ise tayin (belirleme) sınırı denilmektedir. Duyarlılık; ölçüm cihazının duyarlılığına bağlı olan kalibrasyon duyarlılığı ve cihaz duyarlılığına bağlı olmayan, analitik duyarlılık olmak üzere ikiye ayrılır. Kalibrasyon duyarlılığı, ölçme ile elde edilen sinyalin derişime bağlı değişim grafiğindeki doğrunun eğimi (kalibrasyon grafiğinin eğimi) olarak ifade edilir. Kalibrasyon grafiğinin eğiminin yüksek olması kalibrasyon duyarlılığının yüksek olduğunu göstermektedir.

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



Şekil 1.15 Kalibrasyon Grafiği

#### 1.9.4 Seçimlilik

Yöntemin seçimliliği; analiti örnekte varlığı tespit edilmiş, analit ile girişim yapabilen diğer bileşenlerden farklı olarak ölçme yeteneğidir. Örnek matrisinde bulunması gereken bileşenlerin yanında, analiz edilecek maddelerin doğru belirlenebilmesi, analitik yöntemlerin seçimliliğini belirler. Ölçülen fiziksel ya da kimyasal büyüklük sadece analite ait ise seçilen yöntem analit için seçimlidir denilir. Seçimliliği etkileyen etmenlere ise girişim etkisi denilmektedir. Girişim etkisi analite ait sinyali artırıcı ya da azaltıcı etki yapar. Bu sebeple de doğruluk azalmaktadır. Girişim etkisinin görüldüğü bir ölçümde ölçüm sinyali;

$$X_{\bar{o}} = mC_A + nC_B + kC_C + \dots X_k \quad (1.10)$$

eşitliği ile değişmektedir. Buradan anlaşılması gereken ise A'nın ölçülmesinde B ve C'nin girişim etkisi yaptığıdır. Girişim düzeyi m, n, k katsayılarının bağıl değerlerine bağlıdır. Bağıl değerler oluşturmak için eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir [68].

$$X_{\bar{o}} - X_k = m \left[ C_A + \left( \frac{n}{m} \right) C_B + \left( \frac{k}{m} \right) C_C \right] = mC_A + K_{BA} C_B + K_{CA} C_C \quad (1.11)$$

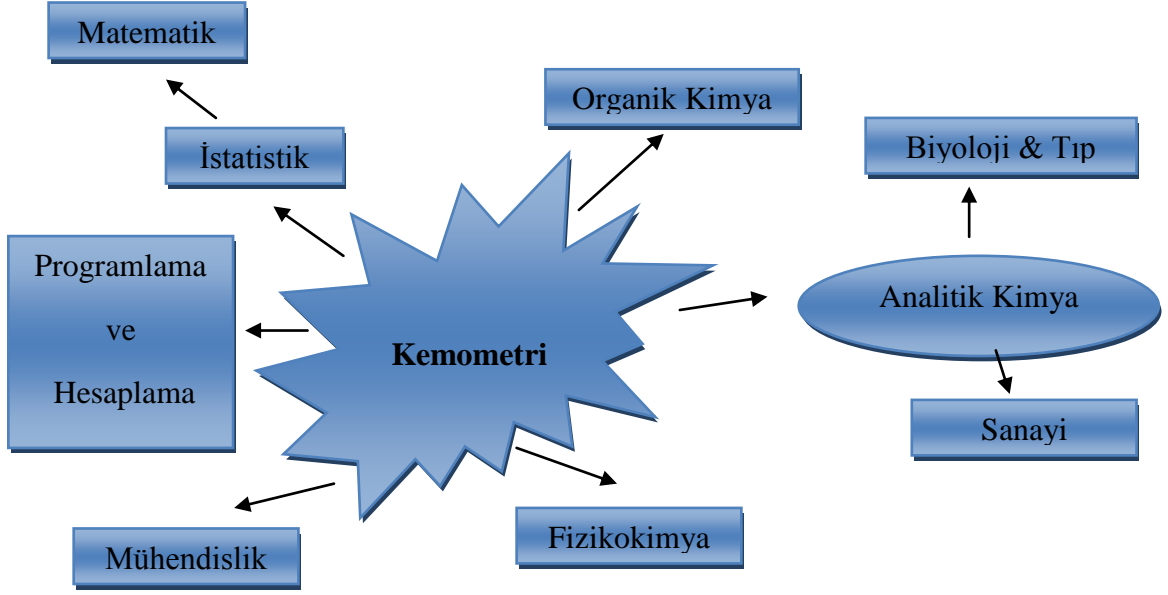
## 1.10 Kemometri

Kemometri, istatistik ve matematik ile birlikte bilgisayar kullanarak, kimyasal verilerin işlenmesini kapsayan bir kimya disiplini. Kemometri, kimyasal analizlerde, kimyasal verilerden gerçek bilginin ekstraksiyonunu veya saklı bilgilerin açığa çıkarılmasına olanak tanıyan güçlü bir araçtır. Kemometrinin temel uygulama alanlarından biri analitik kimyadır. Kemometrik yöntemlere rağbet edilmesi, kimya ve analitik kimyada kompleks numunelerin analizinde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlara ulaşmak için esnek ve çok yönlü çözümler sunmasına bağlanabilir.

Kemometri disiplininde temel olarak üzerinde vurgu yapılan istatistik, matematik yöntemler üzerindedir. Rastgele (düzensiz) veriler, sırasıyla istatistiğin tanımlayıcı ve açıklayıcı yöntemleriyle karakterize ve test edilirler. Analitik verilerin işlenmesinde, istatistik ve uygulamalı matematik kemometrinin temel araçlarıdır.

Sinyallerin işlenmesi, düzleştirme, filtreleme, türev ve integrasyon için kullanılan algoritmalar vasıtasıyla gerçekleştirilir. Fourier ve dalgacık dönüşümü gibi yöntemler sinyal işlemek için kullanılan yöntemlerdir. Doğrusal olmayan kompleks sistemlerde, kalitatif ve kantitatif analizlerde, yapay zeka yöntemleri olarak yapay sinir ağları yöntemleri, kemometrik çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.





Şekil 1.16 Kemometrinin Kullanıldığı Bilim Dalları

Yukarıdaki şemadan da (şekil 1) görüldüğü gibi kemometrik çalışmalarda, analitik kimyacıların ve diğer ilgili disiplinlerin ihtiyaçları ölçüsünde, uygulamalı matematik ve istatistik bilgisine sahip olmaları gerektiği açıktır. Burada programlama ve hesaplama çok önemlidir. Kemometrik uygulamaların çoğu kompleks hesaplamalar içermektedir. Bu hesaplamaları elle veya basit hesap makineleriyle gerçekleştirmek mümkün olmadığı için bilgisayar programlarına ihtiyaç vardır.

Kemometri; analitik kimya, adli tıp, biyoloji, gıda kimyası, çevre kimyası, arkeoloji gibi alanlarda kullanılmaktadır. Fizikokimyacılar ve madde bilimciler, sinyal işleme ve çok değişkenli verilerin analizinde kemometrik yöntemleri uyguladıkları görülmektedir. Organik kimyacılar ve farmasötik kimyacılar, reaksiyon koşullarının optimizasyonunda deneysel tasarım ve ilaç tasarımında, yapı-etki ilişkisi çalışmalarında kemometrinin araçlarını kullanmaktadırlar [69].

Kimyasal veriler tek değişkenli olabildiği gibi, çoğu zaman birçok değişkene de bağlı olabilir. Bu değişkenlerin her birinin analiz başlangıcında eşit öneme sahip olduğu düşünölmelidir. Çok değişkenli verilerin analizinde çoğu zaman kemometrik metotlar kullanılmaktadır. Deneysel parametrelerin klasik yöntemlerle optimizasyonunda değişkenlerden biri sabit tutulurken diğer değişkenler farklı ortamlarda alınarak bu değişkenlerin etkileri incelenir. Bu işlemler her bir değişken için ayrı ayrı uygulanır. Ancak klasik yöntemlerde parametreler arasında da etkileşim olabileceği ve eğer etkileşim oluyorsa bu iki parametre arasındaki etkileşimin diğerlerini etkileyebileceği hesaplanamamaktadır. Bu nedenle bu yöntem yeterli olmamaktadır. Kemometrik tekniklerde ise hangi parametrelerin etkili olduğu, bu parametrelerin etkisinin ne kadar olduğu ve bu parametrelerin etkileşim miktarlarının hangi ölçüde olduğu gibi birtakım sorulara da çözüm aranmaktadır. Bu amaca yönelik bir çok kemometrik optimizasyon tekniği geliştirilmiştir.

Kemometrik optimizasyon tekniklerinde optimum şartların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulmaktadır. Bu dizaynlar deneysel çalışmaların planlı bir şekilde, zaman kaybı olmadan ve yeterli sayıda yapılmasına olanak sağlarlar [70].

### 1.10.1 Merkezi Kompozit Dizayn

Her bir faktörün optimum koşullarının belirlenmesinde merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılır. Deney sayısı aşağıdaki formöl ile ifade edilir.

$$\text{Deney Sayısı} = 2^k + 2k + 1 \quad (\text{k: faktör sayısı}) \quad (1.12)$$

Eşitliğinde yer alan  $2^k$  full faktöriyel veya fraksiyonlu faktöriyel dizayndaki deney sayılarını,  $2k$  star dizayn deney sayısını ve 1 ise orta seviyedeki deney sayısını ifade eder.  $2^k$  deki seviyeler (-1) ve (+1),  $2k$ 'dakiler  $\pm \alpha$ , 1'deki ise (0) dır.  $\alpha$  değeri dairesel ve ortagonal dizayna göre farklı seviyeler alır.

Merkezi kompozit dizaynda her bir faktörün parabolik etkileri de incelenemediği için optimum koşullar faktörlerin kısmi türevlerinin alınması ile bulunur. Bir merkezi kompozit dizayn da 15 yerine 20 deney yapılır. Son yapılan 5 deney orta seviyede tekrarlanan deneylerdir. Bu tekrarlanan deneyler de bize tekrarlanan deney hatasının bulunmasını sağlamaktadır. Diğer deneysel dizayn yöntemlerinde tekrarlanan deneyler yoktur.

Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle:

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

Merkezi kompozit dizaynda, deneysel hataların saptanabilmesi için, orta seviyede 5 tekrar deneyi yapılır ve 3 faktör için deney sayısı 15'den 20'ye; 4 faktör için 25'den 30'a çıkmaktadır. Deneysel dizayn tablosu oluşturulurken kodlanmış değerler kullanılır;  $2^k$  'daki seviyeler (-1) ve (+1),  $2^k$  'dakiler  $\pm\alpha$  ve 1' deki seviye (0) olarak alınır. 3 faktör için star değerleri aşağıdaki gibidir:

$$\text{Dairesel dizaynda; } \alpha = \pm 1,682 \quad (1.13)$$

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

$$\alpha = \mp \sqrt[4]{2^k} \quad (1.14)$$

dairesel dizayn

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

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

Star seviyelerinin aldığı değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\alpha = \frac{\text{X-orta değer}}{\text{orta değer ile en yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.15)$$

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

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

Çizelge 1.7 Merkezi Kompozit Dizayn tablosu

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

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

Matrisin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımı ile;

- Aşağıdaki matrisin türevi alınır, ( X' )
- Matrisin türevi ile kendisi çarpılır, ( X \* X' )
- ( X \* X' ) matrisinin tersi alınır, ( X \* X' )<sup>-1</sup>
- Denemeler sonunda elde edilen yanıt değerleri ile ( X \* X' )<sup>-1</sup> \* X' çarpılması sonucu bulunan değerler b değerleri olarak kodlanır, [b = ( X \* X' )<sup>-1</sup> \* X' \* y]
- b değerlerinin belirlenmesinden sonra aşağıdaki denklem oluşturulur,

$$y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

- Düzenlenen denklemin  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  'e göre türevleri alınır ve yeni denklemler elde edilir, bu denklemler sıfıra eşitlenerek çözüldüğünde  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  değişkenlerini maksimum yapan kod değerleri bulunur,
- Elde edilen kodların gerçek değerlere dönüştürülmesiyle seçilen faktörlerin optimum koşulları belirlenmiş olur.

Çizelge 1.8 Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris

DENEY	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>11</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>33</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	X <sub>23</sub>	X <sub>12</sub> <sup>3</sup>
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1
4	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1
6	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
7	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
8	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1
9	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0	0
13	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0	0
14	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
15	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
16	0	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
17	0	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

### 1.10.2 Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi

Çoklu bileşen analizi, son yıllarda analitik kimyacılar için en önemli konulardan birisi olmuştur. Bu bağlamda; klinik kimya, ilaç analizi, kirlilik kontrolü vb. gibi değişik alanlarda çeşitli aktif bileşikler içeren karışımların kantitatif analizi için oldukça kullanışlı olduğu kanıtlanmıştır. Çok değişkenli kalibrasyonların absorptivitesine uygulanmasıyla çoklu bileşen analizlerinden elde edilen sonuçların doğruluğu, yöntem ve kullanılan analitik sinyallere bağlıdır. Çoklu bileşen analiz yöntemi, ölçülen sinyale etki eden parametrelerinden birden çok olduğu durumlarda, sinyal kaynağı analitlerin miktarlarının belirlenmesi için geliştirilmiştir

Spektrometrik bir ölçümde, ölçülen absorptivite değerini etkileyen birden fazla bileşenden (1,2,3...) oluşmuş bir karışım için, her bir bileşenin molar absorptivitesine ( $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3...$ ) bağlı olarak absorptiviteye katkısını veren eşitlik 1.17'de verilmektedir. Çeşitli dalga boylarında yapılan absorptivite ölçümleri için benzer denklemler oluşturularak, bu denklemlerin ortak çözümünden derişimler hesaplanmaktadır. Çoklu bileşen analiz yönteminde yapılması gereken işlemler aşağıda sırası ile verilmektedir:

$$A = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \epsilon_3 b C_3 + \dots \quad (1.16)$$

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



Çoklu bileşen analizi için oluşturulan matris

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

- E matrisinin transpozu alınır,  $E^{\perp}$
- E matrisi ile  $E^{\perp}$  matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur;  $E \times E^{\perp} = E'$
- Farklı dalgalarda elde edilen absorpsiyon sinyalleri kullanılarak D matrisi oluşturulur,
- D matrisi ile  $E^{\perp}$  matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur;  
 $D \times E^{\perp} = D'$

$E'$  nin tersi ile  $D'$  çarpılır ve karışımındaki bileşenlerin derişimlerini içeren matris elde edilir;  $C = (E')^{-1} \times D'$  [70].

## **2. Araçlar ve Yöntemler**

### **2.1 DeneYlerde Kullanılan Araç ve Gereçler**

DeneYlerde çözeltilerin hazırlanması amacıyla kullanılan saf su analitik saflıkta olup ters osmoz sistemi ile elde edilmiştir. Saf suyun iletkenliğinin kontrolü Hanna Instruments EC 215 model kondüktometre ile yapılmıştır. Kütle ölçümleri için Sartorius TE 214 S model 0,1 mg hassasiyetli analitik terazi kullanılmıştır.

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

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

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

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

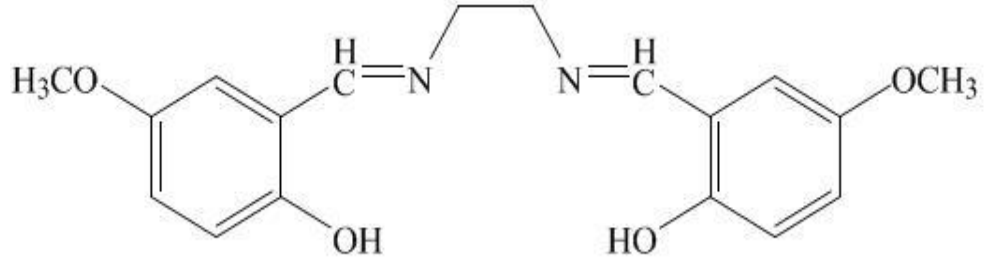
Moleküler absorpsiyon spektrumları ve kinetik çalışmalarda UV WIN 5.0 UV-görünür bölge spektrofotometre ve kuartz küvetler kullanılmıştır.

## 2.2 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

DeneYlerde kullanılan, metal standartları, yağ standartları ve tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıktadır. DeneYlerde kullanılan N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-etilendiamin ligandı Tübitak projesi (TBAG 105T153) kapsamında sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır.

### 2.2.1 Ligand Çözeltilisinin Hazırlanması

Açık yapısı Şekil 2.1'de gösterilen [N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin] Schiff bazı hazırlanırken yaklaşık 3,0424 g 2-hydroxy-4-methoxy-benzadehyde ( $2 \times 10^{-2}$  mol) tartılarak 60 mL etilalkolde (  $T=40$  °C ) çözüdüürülmüştür. Daha sonra yaklaşık 0,668 ml ( $1 \times 10^{-2}$  mol = 0,6010 g) etilendiamin 60 mL etilalkolde (  $T=40$  °C ) çözüdüürülerek önceden hazırlamış olduğumuz 2-hydroxy-4-methoxy-benzadehyde (etilalkolde) çözeltilisinin üzerine eklenmiştir. 5 dakika daha ısıtılarak kristallenmesi için dinlendirilmeye bırakılarak kristaller olgunlaştıktan sonra (yaklaşık 2 gün ) kristaller mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülüp 100 mL etil alkolde ısıtılarak çözüdüürülerek tekrar kristallenmesi için dinlendirilmeye bırakılmıştır. Kristaller olgunlaşınca mavi bant süzgeç kağıdı ile tekrar süzülerek ve etanol ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 2.1 [N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin]

Oluşan [N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin] Schiff bazının sulu çözeltisinin hazırlanması amacıyla farklı oranlardaki etil alkol-su karışımları denenmiş ve en uygun olarak %80 etil alkol-su karışımında kristallerin çözündüğü belirlenmiştir.

### 2.2.2 Metal Standartları

Kompleksleştirme ve girişim deneylerinde kullanılan metal standartları, markaları ve katalog numaraları aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Çizelge 2.1 Metal iyonları ve Katalog Numaraları

Metal İyonu	Derişim	Markası	Katalog Numarası
$\text{Cu}^{2+}$	1000 mg/L	Merck	1.009987 Titrisol
$\text{Fe}^{3+}$	1000 mg/L	Merck	1.009972 Titrisol
$\text{Ni}^{2+}$	1000 mg/L	Merck	1.009989 Titrisol

### 2.2.3 Yağ Standartları

Yöntemin test edilmesinde kullanılan standart referans maddeler (SRM) yoğunluğu 0,86 g/mL olan ve metal derişimleri sertifika edilmiş yağ örnekleridir. Kullanılan SRM'lerin özellikleri aşağıda verilmektedir.

Çizelge 2.2 Yağ Standartları ve Katalog Numaraları

<b>Metal İyonu</b>	<b>Derişim</b>	<b>Markası</b>	<b>Katalog Numarası</b>
$\text{Cu}^{2+}$	5000 mg/L	Conostan	507717
$\text{Fe}^{3+}$	5000 mg/L	Conostan	508619
$\text{Ni}^{2+}$	5000 mg/L	Conostan	506516

### 2.2.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

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

Çizelge 2.3 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

<b>Kimyasal Madde</b>	<b>Katalog Numarası</b>	<b>Markası</b>
Oksalikasit	380954	Fluka
Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	1.06346	Merck
Disodyum hidrojen fosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )	1.06586	Merck
Trisodyum fosfat dodekahidrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	1.06578	Merck
Trisodyumsitrat dihidrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	1.06448	Merck
Amonyumklorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	1.01145	Merck

### 2.2.5 Kullanılan Çözücüler

Ligand ve yağ için SRM çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak sırasıyla etanol ve n-hekzan kullanılmıştır. Bu çözücülere ait katalog bilgileri aşağıda çizelge 2.4’te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Kullanılan Çözücüler ve Katalog Numaraları

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

## 2.3 Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

### 2.3.1 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Kompleksleşme çalışmalarında kullanılan metal çözeltileri, 1000 mg/L'lık standartlardan Çizelge 2.5'te verilen hacimlerde alınarak son derişimi  $5 \times 10^{-4}$  M olacak şekilde % 80'lik (v/v) etil alkol-su çözücü karışımı ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Çizelge 2.5 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Metal	Stok Derişimi (mg/L)	Stoktan Alınan Hacim (mL)	Son Hacim (mL)	Son Derişim (mol/L)
Ni <sup>2+</sup>	1000	2,941	100	$5 \times 10^{-4}$
Cu <sup>2+</sup>	1000	3,185	100	$5 \times 10^{-4}$
Fe <sup>3+</sup>	1000	2,793	100	$5 \times 10^{-4}$

### 2.3.2 [N,N'-bis(5-metoksi salisiliden)etilendiamin] (MSEDA) Çözeltilisinin Hazırlanması

Molekül ağırlığı 328,16 g/mol olan MSEDA' nin  $5 \times 10^{-5}$  M'lık 100 mL çözeltilisinin hazırlanması amacıyla 0,0016 g tartımı alınmış ve 80 mL etil alkol de çözüldükten sonra son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Ligand çözeltilisinin çalışılacak derişimi belirlenirken, çalıştığımız dalga boyunda absorbands değerinin 1'in altında olmasına dikkat edilmiştir.

### 2.3.3 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Kompleksleşmenin en yüksek verimle meydana geldiği pH'nin belirlenmesi amacıyla derişimi 0,1 M olan tampon çözeltiler hazırlanmıştır. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan tampon çiftleri aşağıdaki gibi Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Hazırlanılan Tampon Çözeltiler

pH	Kimyasal Maddeler	pH	Kimyasal Maddeler
1	$H_2C_2O_4 / NaHC_2O_4$	2	$H_3PO_4 / NaH_2PO_4$
3	$H_3PO_4 / NaH_2PO_4$	4	$NaHC_2O_4 / Na_2C_2O_4$
5	$NaHC_2O_4 / Na_2C_2O_4$	6	$NaC_6H_4Na_3O_7 / Na_2C_6H_3Na_3O_7$
7	$NaC_6H_4Na_3O_7 / Na_2C_6H_3Na_3O_7$	8	$NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4$
9	$NH_4Cl / NH_3$	10	$NH_4Cl / NH_3$

### 2.3.4 Temsili Yağ Örneklerinin Hazırlanması

Metal içeriği 5000 mg/kg olan standart referans madde (SRM) kullanılarak, derişimi 20 mg/kg metal olan çözeltiler hazırlanmıştır. Bunun için  $2 \pm 1 \times 10^{-4}$  g SRM n-hegzan ile son kütle 500 g olacak şekilde tamamlanmıştır.



## 2.4 Uygun pH'nin Belirlenmesi

Kullanılan Schiff bazının söz konusu metallerle kompleks oluşturup oluşturmadığının anlaşılması ve spektrofotometrik çalışmalarda kullanılacak dalga boyunun belirlenmesi amacıyla  $5 \times 10^{-5}$  M metal ligand karışımı,  $5 \times 10^{-5}$  M metal,  $5 \times 10^{-5}$  M ligand çözeltilerinin 190-900 nm dalga boyları aralığında ve incelenen her bir pH'da (pH = 1-10) ayrı ayrı spektrumları alınmıştır.

## 2.5 Kinetik Çalışma

Kompleksin oluşma, dengeye gelme ve kararlı kalma süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda metal ve ligandın son derişimlerinin  $5 \times 10^{-5}$  M olduğu bir karışım kullanılmıştır. Kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda, bu çözeltinin 120 dakika süre ile, her 5 saniyede bir absorbans sinyali ölçülerek, kinetik değişimler izlenmiştir. Bu çalışmada belirlenen bekleme süreleri bundan sonra yapılacak çalışmalarda kompleksin oluşumu için gerekli zaman olarak temel alınmıştır.

## 2.6 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

### 2.6.1 Job Metodu

Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda,  $5 \times 10^{-5}$  M metal ve ligand çözeltilerinden değişen oranlarda  $V_M / V_T$  karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımların gerekli bekleme süresi göz önüne alınarak, bakır ve nikel için 271 nm demir için 358 nm’de ve pH = 5 değerinde absorbanları ölçülmüştür.

Çizelge 2.7  $V_M/V_T$  oranları

<b>Vmetal (mL)</b>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Vligand (mL)</b>	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
<b>Katyonun Hacim Kesri <math>V_M/V_T</math></b>	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

### 2.7 Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

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

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

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

Lineer kalibrasyon grafiklerinden her bir dalga boyu için hesaplanan molar absorptivite kullanılarak, çoklu bileşen analizi ile kompleks derişimi ( $C_{ML}$ ), artan metal derişimi ( $C_M$ ) ve artan ligand derişimi ( $C_L$ ) belirlenmiştir. ML, M ve L için bulunan denge derişimleri aşağıdaki kompleks oluşumu denge sabiti eşitliğinde yerlerine yazılarak, MSEDA ligandının  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  komplekslerinin kompleks oluşum sabitleri, denemeler 3 paralel tekrarlanarak ( $n=3$ ) hesaplanmıştır.

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

## **2.8 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi**

Zeytinyağından,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  metallerinin ekstraksiyonu için pH = 5 değerinde N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)etilendiamin Schiff bazı kullanılarak kompleksleştirilmesi sağlanmıştır. Kompleksleşme üzerine sıcaklık, karıştırma süresi ve Schiff baz : yağ oranı gibi değişkenlerinin optimizasyonu amacıyla merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmalarda her bir metal için standart referans materyal kullanılarak, n-hekzan ile 20 mg/kg'lık standart yağ örnekleri hazırlanmıştır. Bu temsili yağ örneklerinin metal içeriği Schiff bazı ile kompleksleştirilerek ekstrakte edilmiş ve elde edilen sulu çözeltilerin metal derişimleri FAAS ile tayin edilerek ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Her bir metal için belirlenen faktörler ve bu faktörlerin değerleri aşağıdaki gibi Tablo 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> için faktörler ve belirlenen aralıklar

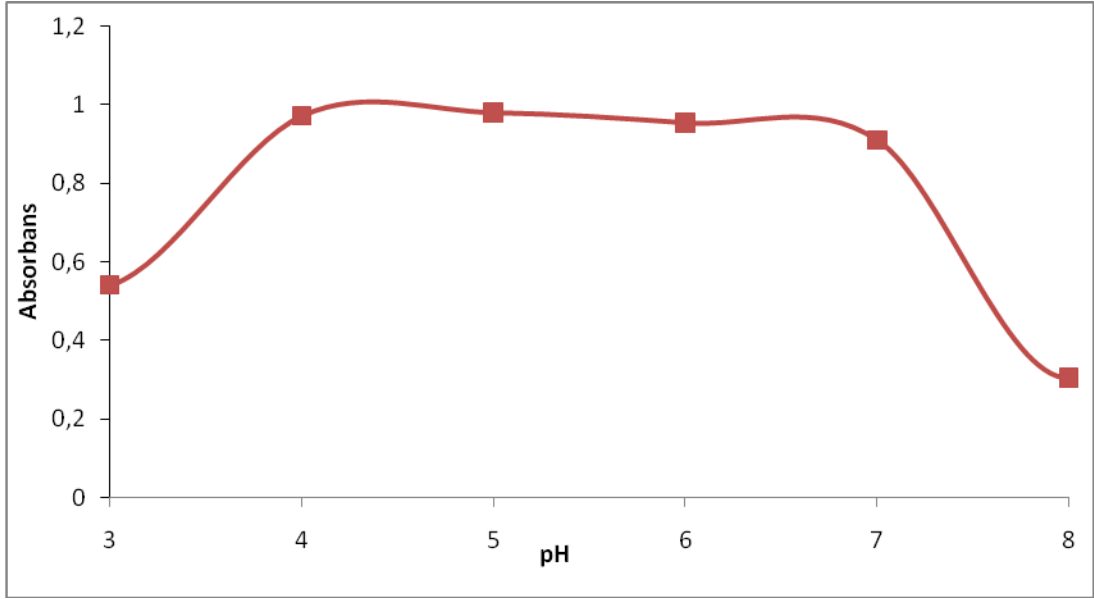
<b>X<sub>1</sub> (1.Faktör)</b>	<b>Schiff baz / Zeytinyağ (V/W) oranı (mL / g)</b>	0,5	1,0	1,5
<b>X<sub>2</sub> (2.Faktör)</b>	<b>Karıştırılma süresi (dakika)</b>	5	10	15
<b>X<sub>3</sub> (3.Faktör)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>	20	30	40

Merkezi kompozit dizayn kapsamında 20 deneme yapılmıştır. Her bir deneme için % geri kazanımlar ve yanıt değerleri hesaplanmıştır. Bulunan bu yanıt değerleri kullanılarak çizelge 3.11 de verilen denklemler elde edilmiştir. Elde edilen bu denklemler Excell programı kullanılarak çözülmüştür. Çözülen denklemlerden her bir faktör için optimum şartlar hesaplanmıştır.

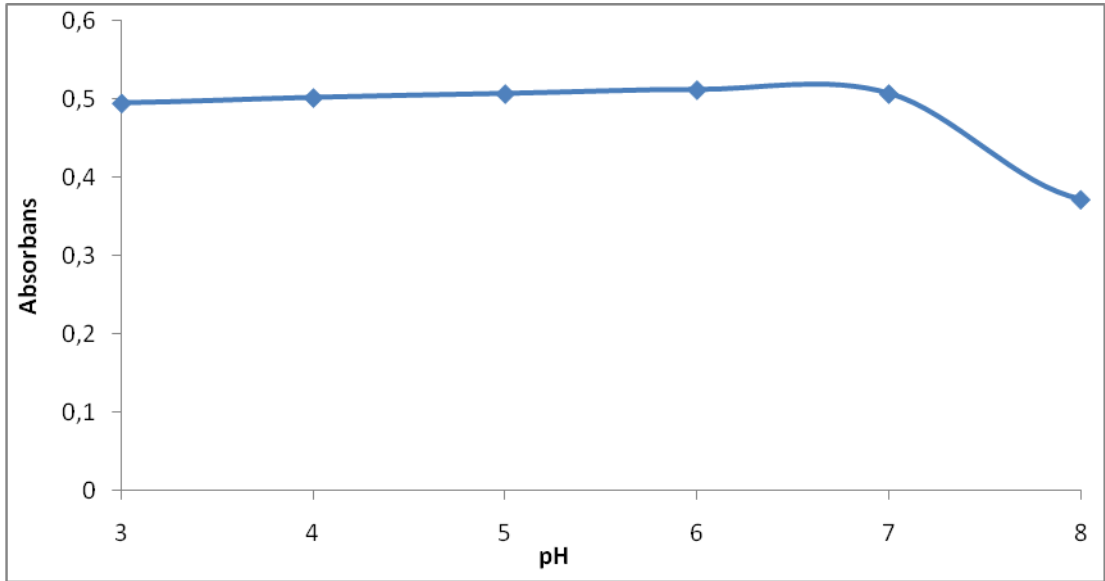
### 3. BULGULAR

#### 3.1 pH Etkisi

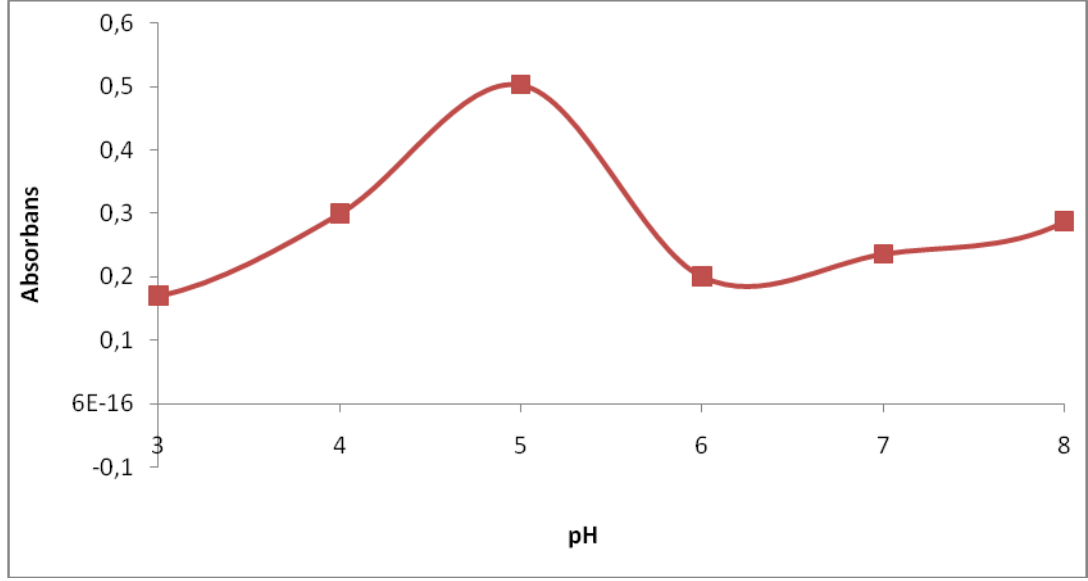
Metallerin MSED A Schiff bazı ile kompleksleşme özelliklerinin UV-visible spektrometresi ile incelenmesinde uygun dalga boyu belirlendikten sonra, kompleksleşme ortamı için en uygun pH değeri tespit edilmiştir. Kompleksleşme tepkimesinin en iyi verimle gerçekleşeceği pH, metalin ve ligandın  $5 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltilerinin 190-900 nm dalga boyu aralığında UV-visible spektrometresi ile spektrumlarının alınmasıyla belirlenmiştir. Kompleksleşme sırasında pH=3 ve daha asidik çözeltilerde MSED A bazının imin bağı parçalandığı için, bu pH değerlerinde çalışılmamıştır. Ayrıca pH= 8 ve daha bazik olan ortamlarda metal katyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi ve zeytinyağının sabunlaşması nedeniyle tercih edilmemiştir. pH = 3-8 aralığında demir için 358 nm, bakır ve nikel için 271 nm dalga boyunda yapılan absorbans ölçümleri sonucunda MSED A kompleksinin pH = 5'te maksimum absorbans gösterdiği gözlenmiş ve bu pH ortamında çalışmaya karar verilmiştir. MSED A Cu, Fe ve Ni komplekslerine ait absorbansın pH ile değişim grafikleri Şekil 3.1, 3.2, ve 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1 Cu-MSEDA kompleksinin pH ile absorbans değışimi ( $\lambda = 271$  nm)



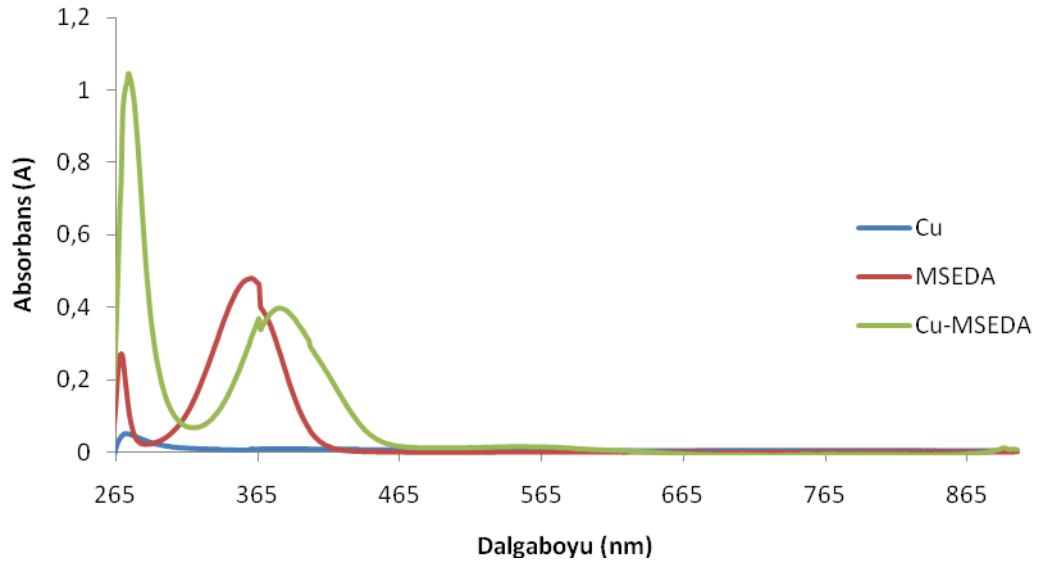
Şekil 3.2 Fe-MSEDA kompleksinin pH ile absorbans değışimi ( $\lambda = 358$  nm)



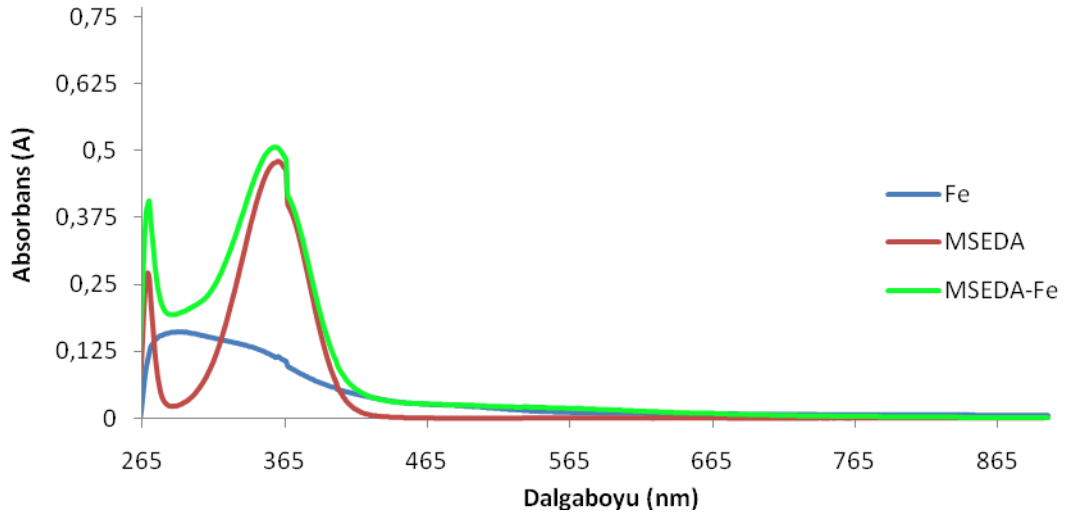
Şekil 3.3 Ni-MSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi ( $\lambda = 271 \text{ nm}$ )

pH = 3-8 aralığında, demir için 358 nm’de bakır ve nikel için 271 nm’de komplekslerin absorbans değerlerine bakıldığında, kompleksleşme için en uygun pH’nin 5 olduğu görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda, çözelti ortamı pH = 5’e tamponlanarak gerçekleştirilmiştir.

Denemeler sonucunda belirlenen pH=5 değerinde demir bakır ve nikel için metal, ligand ve komplekse ait spektrumlar aşağıda verilmektedir.

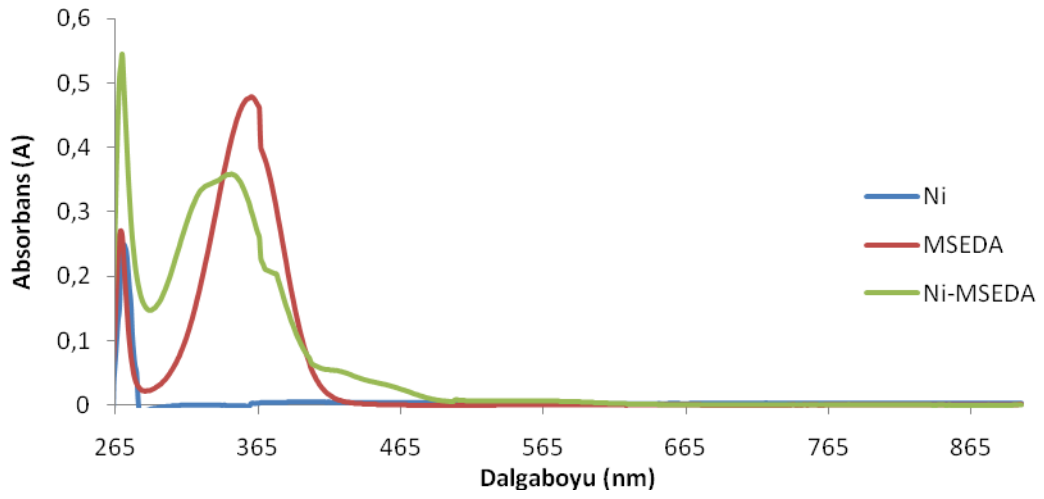


Şekil 3.4 Cu:MSEDA, MSEDAs ve Cu Spektrumları ( pH = 5 )



Şekil 3.5 Fe:MSEDA, MSEDAs ve Fe Spektrumları ( pH = 5 )

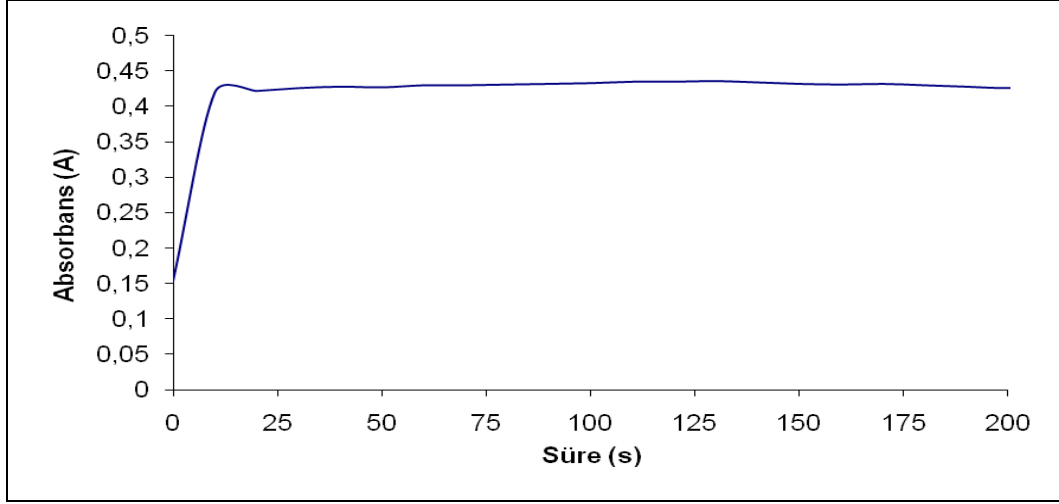




Şekil 3.6 Ni:MSEDA, MSEDAs ve Ni Spektremleri ( pH = 5 )

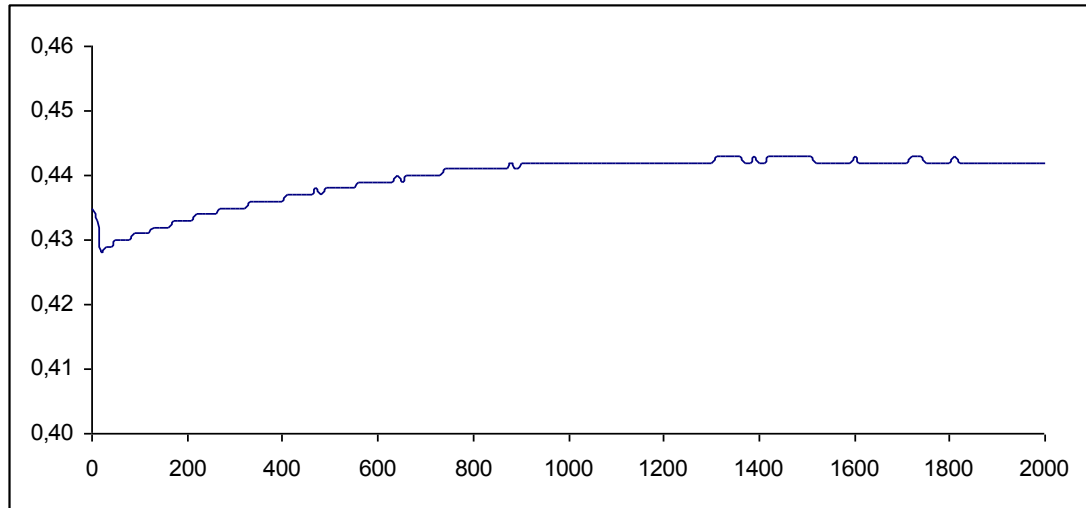
### 3.2 Kinetik Çalışmalar

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



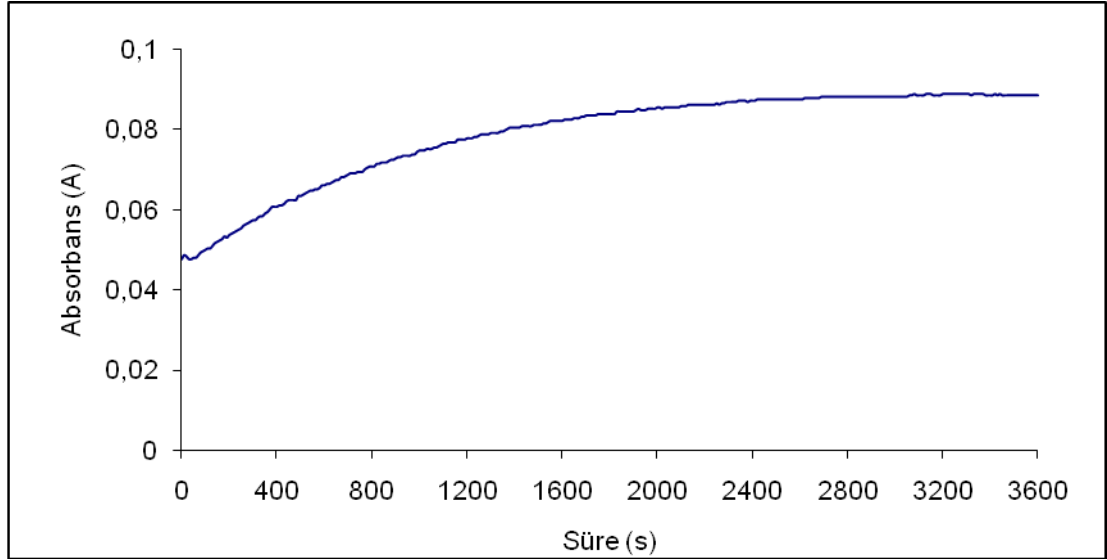
Şekil 3.7 CuMSEDA Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi  
( pH = 5,  $\lambda = 271\text{nm}$ )

Bakır için yapılan kinetik çalışma sonucunda kompleksleşme ve kararlılık süresi 2 dak.olarak belirlenmiştir.Demir kompleksi için yapılan kinetik çalışmadan elde edilen grafik Şekil 3.9 da verilmiştir.



Şekil 3.8 FeMSEDA Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi  
( pH = 5,  $\lambda = 358\text{nm}$ )

Demir için yapılan kinetik çalışma sonucunda kompleksleşme ve kararlılık süresi 12,5 dak. olarak belirlenmiştir. Nikel kompleksi için yapılan kinetik çalışmadan elde edilen grafik Şekil 3.10 da verilmiştir.



Şekil 3.9 NiMSEDA Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi  
( pH = 5,  $\lambda = 271\text{nm}$ )

Nikel için yapılan kinetik çalışma sonucunda kompleksleşme ve kararlılık süresi 15 dak.olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın bundan sonraki kısmında kompleksleşme dengelerinin ve kararlılık süreleri için bu veriler kullanılmıştır.

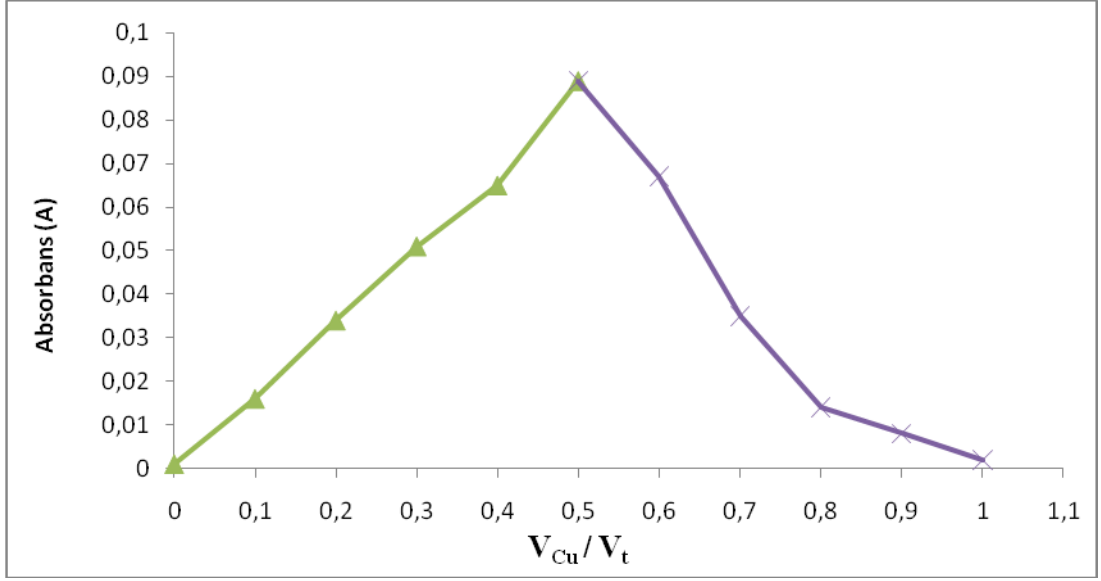
### 3.3 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Metal-ligand birleşme oranının belirlenmesi amacıyla Job metodu uygulanmıştır. Bunun için değişik  $V_M/V_T$  oranlarında kompleks çözeltileri hazırlanmış ve absorbanları ölçülmüştür. Metal ligand oranının belirlenmesi amacıyla katyonun hacim kesrine karşılık ( $V_M/V_T$ ) kompleks absorbanı grafiği çizilmiştir. Ancak burada kompleks absorbanı için düzeltilmiş absorban değerleri kullanılmıştır. Düzeltilmiş absorban değerlerinin kullanılmasında metal ve liganda ait kalibrasyon denklemleri kullanılmıştır.

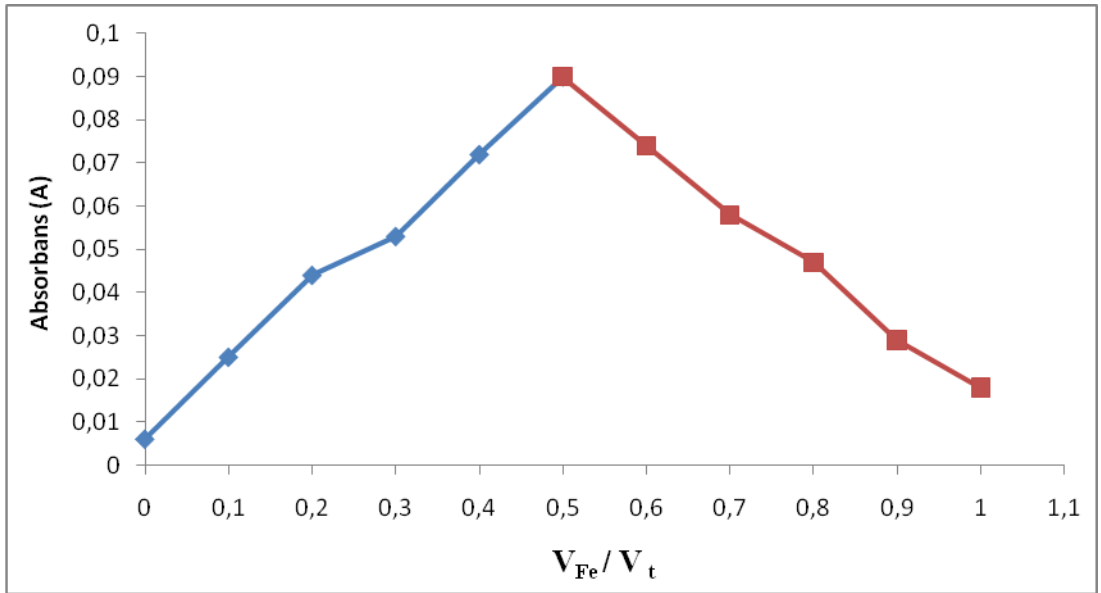
Düzeltilmiş absorban aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

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

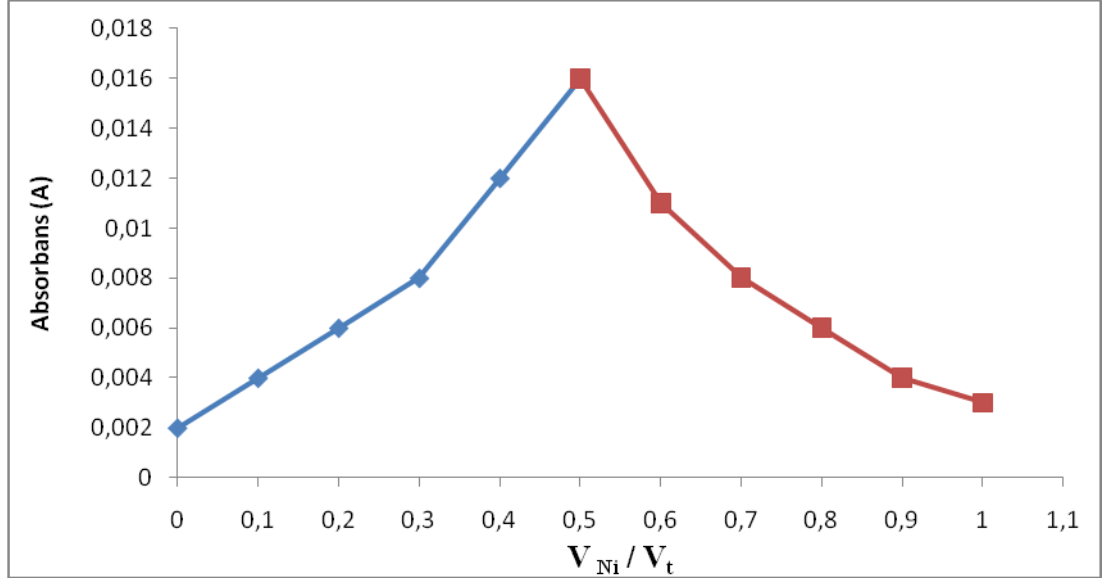
Job metodu ile elde edilmiş grafikler aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.10 Cu-MSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağı olarak  $A_{düzeltilmiş}$  değerlerin değişimi (pH=5,  $\lambda=271$  nm)



Şekil 3.11 Fe-MSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağı olarak  $A_{düzeltilmiş}$  değerlerin değişimi (pH=5,  $\lambda=358$  nm)



Şekil 3.12 Ni-MSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak  $A_{düzeltmiş}$  değerlerin değişimi (pH=5,  $\lambda=271$  nm)

Daha sonra kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi için  $V_M / V_T$  değerlerine karşılık düzeltilmiş absorbans değerlerinin grafiği çizilmiştir. Grafiklerin denklemleri birbirine eşitlenerek M:L oranları belirlenmiştir. Cu:MSEDA kompleksi için bu oran 0,99, Ni:MSEDA kompleksi için 0,96, Fe:MSEDA kompleksi için 1,04 olarak hesaplanmıştır.

### 3.4 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Elde edilen metal:MSEDA kompleks bileşiği %80 alkol-su karışımında çözülerek  $5 \times 10^{-5}$ M çözeltisi hazırlanmıştır. Aynı zamanda metal ve liganda ait  $5 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltiler hazırlanmış ve 3 farklı dalga boyunda absorbans ölçümleri alınarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerin eğiminden kompleks, metal ve ligand için molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiştir. Belirlenen molar absorptivite katsayıları ve bu katsayılarından yararlanılarak her bir dalga boyu için ayrı ayrı oluşturulan denklemler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1 Cu-MSEDA, Cu<sup>2+</sup> ve MSEDA için Hesaplanan Molar Absorbtivite Değerleri  
( pH = 5 )

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{MSEDA}}$	$R^2_{\text{MSEDA}}$	$\epsilon_{\text{Cu}}$	$R^2_{\text{Cu}}$	$\epsilon_{\text{Cu:MSEDA}}$	$R^2_{\text{Cu:MSEDA}}$
381	3832,3	0,99	72,0	0,98	4230,5	0,99
360	6829,9	0,99	117,1	0,99	6565,9	0,99
274	1550,6	0,98	2684,1	0,99	6542,7	0,98

$$\lambda_{381} = 3832,3 b C_{\text{MSEDA}} + 71,951 b C_{\text{Cu}} + 4230,5 b C_{\text{Cu-MSEDA}} \quad (3.2)$$

$$\lambda_{360} = 36829,9 b C_{\text{MSEDA}} + 117,07 b C_{\text{Cu}} + 6565,9 b C_{\text{Cu-MSEDA}} \quad (3.3)$$

$$\lambda_{274} = 1550,6 b C_{\text{MSEDA}} + 2684,1 b C_{\text{Cu}} + 6542,7 b C_{\text{Cu-MSEDA}} \quad (3.4)$$

Çizelge 3.2 Fe-MSEDA, Fe<sup>3+</sup> ve MSEDA için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri  
( pH = 5 )

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{MSEDA}}$	$R^2_{\text{MSEDA}}$	$\epsilon_{\text{Fe}}$	$R^2_{\text{Fe}}$	$\epsilon_{\text{Fe:MSEDA}}$	$R^2_{\text{Fe:MSEDA}}$
360	7697,0	0,99	1765,9	0,98	9383,5	0,99
351	7162,2	0,99	1969,5	0,98	9068,9	0,99
270	4061,6	0,98	3159,8	0,96	7365,9	0,99

$$\lambda_{360} = 7697 b C_{\text{MSEDA}} + 1765,9 b C_{\text{Fe}} + 9383,5 b C_{\text{Fe-MSEDA}} \quad (3.5)$$

$$\lambda_{351} = 7162,2 b C_{\text{MSEDA}} + 1969,5 b C_{\text{Fe}} + 9068,9 b C_{\text{Fe-MSEDA}} \quad (3.6)$$

$$\lambda_{270} = 4061,6 b C_{\text{MSEDA}} + 3159,8 b C_{\text{Fe}} + 7365,9 b C_{\text{Fe-MSEDA}} \quad (3.7)$$

Çizelge 3.3 Ni-MSEDA, Ni<sup>2+</sup> ve MSEDA için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri  
( pH = 5 )

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{MSEDA}}$	$R^2_{\text{MSEDA}}$	$\epsilon_{\text{Ni}}$	$R^2_{\text{Ni}}$	$\epsilon_{\text{Ni:MSEDA}}$	$R^2_{\text{Ni:MSEDA}}$
420	72,0	0,99	13543,3	0,98	517,7	0,98
346	104,3	0,97	13303,7	0,99	6048,2	0,99
270	81,7	0,96	11793,3	0,98	4351,8	0,99

$$\lambda_{420} = 71,951b C_{\text{MSEDA}} + 13543,29 b C_{\text{Ni}} + 517,68 b C_{\text{Ni-MSEDA}} \quad (3.8)$$

$$\lambda_{346} = 104,27 b C_{\text{MSEDA}} + 13303,66 b C_{\text{Ni}} + 6048,2 b C_{\text{Ni-MSEDA}} \quad (3.9)$$

$$\lambda_{270} = 81,707 b C_{\text{MSEDA}} + 11793,29 b C_{\text{Ni}} + 4351,8 b C_{\text{Ni-MSEDA}} \quad (3.10)$$

Molar absorptivite katsayıları kullanılarak her bir dalga boyu için denklemler oluşturulmuştur. Oluşturulan denklemlerin matris sisteminde ortak çözümünden çözelti ortamında bulunan ligand, metal ve kompleks derişimleri hesaplanmıştır. Elde edilen derişim değerleri aşağıdaki eşitlikte yerine yazılarak bakır, demir ve nikel komplekslerinin oluşum sabitleri hesaplanmıştır.

$$K = \beta = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad (3.11)$$

Kompleks oluşum sabitleri ve standart sapma değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.



Çizelge 3.4 Komplekslerin Oluşum Sabitleri

<b>Kompleks</b>	<b>K<sub>ol</sub></b>	<b>s</b>
Fe:MSEDA	2,22 x 10 <sup>6</sup>	0,43 x 10 <sup>6</sup>
Cu:MSEDA	1,12 x 10 <sup>5</sup>	0,07 x 10 <sup>5</sup>
Ni:MSEDA	9,79 x 10 <sup>5</sup>	0,42 x 10 <sup>5</sup>

s : Standart Sapma

### 3.5 FAAS ile Metal Tayini için Uygun Koşulların Belirlenmesi

Sulu ekstraktların Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> derişimlerinin belirlenmesi için FAAS kullanılmıştır. Cihazın en uygun tayin koşulları tespit edilerek, metal derişimleri belirlenmiştir. Aşağıda her bir element analizi için lamba akımı, alev yüksekliği, dalga boyu ve yakıt akış hızı değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.5 Her bir element analizi için lamba akımı, alev yüksekliği, dalga boyu ve yakıt akış hızı değerleri

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

Standart referans madde ile hazırlanan standart yağ örnekleri FAAS ile standart katma kalibrasyon yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. FAAS ile merkezi kompozit dizayn için 20 deneme yapılmıştır.

### 3.6 Geri Kazanım Testleri

% Geri kazanım (recovery) teorik değeri bilinen bir standart için deneysel olarak bulunan değer doğruluğunun bir göstergesidir. % Geri kazanım aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{Deneysel Değer}}{\text{Teorik Değer}} \times 100 \quad (3.12)$$

Geri kazanım testlerinin sonuçlarından faydalanılarak yanıt değerleri oluşturulmuştur.

$$\text{Yanıt Değeri (y)} = \frac{1}{|100 - \% \text{ Geri Kazanım}|} \quad (3.13)$$

eşitliği kullanılarak elde edilen yanıt değerleri (y) olarak alınmıştır. Cu, Fe ve Ni için yapılan % Geri kazanım, yanıt ve b değerleri aşağıdaki gibi tablolarda verilmektedir.

Çizelge 3.6 Cu için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deney	Cu		
	Eklenen Cu (mg/L)	Bulunan Cu (mg/L)	% Geri Kazanım
1	20,00	21,70	108,44
2	20,00	14,11	70,56
3	20,00	22,93	114,65
4	20,00	13,60	68,000
5	20,00	22,31	111,54
6	20,00	13,88	69,41
7	20,00	21,57	107,86
8	20,00	15,79	78,93
9	20,00	17,39	86,92
10	20,00	30,55	152,75
11	20,00	12,41	62,03
12	20,00	18,52	92,62
13	20,00	17,77	88,84
14	20,00	17,08	85,38
15	20,00	17,91	89,57
16	20,00	16,97	84,85
17	20,00	17,83	89,13
18	20,00	17,76	88,79
19	20,00	17,74	88,71
20	20,00	16,75	83,75

Çizelge 3.7 Fe için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deneme	Fe		
	Eklenen Cu (mg/L)	Bulunan Cu (mg/L)	% Geri Kazanım
1	20,00	0,90	4,51
2	20,00	2,47	12,33
3	20,00	3,66	18,29
4	20,00	2,93	14,65
5	20,00	12,63	63,16
6	20,00	3,76	18,81
7	20,00	0,25	1,26
8	20,00	0,06	0,29
9	20,00	9,64	48,19
10	20,00	16,70	83,51
11	20,00	7,67	38,33
12	20,00	8,94	44,69
13	20,00	8,23	41,14
14	20,00	8,47	42,35
15	20,00	9,86	49,29
16	20,00	16,00	80,00
17	20,00	8,09	40,43
18	20,00	11,01	55,06
19	20,00	10,58	52,91
20	20,00	9,30	46,51

Çizelge 3.8 Ni için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları

Deneme	Ni		
	Eklenen Cu (mg/L)	Bulunan Cu (mg/L)	% Geri Kazanım
1	20,00	20,50	102,50
2	20,00	12,89	64,47
3	20,00	24,54	122,70
4	20,00	18,96	94,82
5	20,00	25,88	129,38
6	20,00	22,20	110,98
7	20,00	19,69	98,46
8	20,00	18,53	92,63
9	20,00	18,10	90,50
10	20,00	28,06	140,28
11	20,00	12,63	63,17
12	20,00	17,67	88,35
13	20,00	18,72	93,58
14	20,00	15,12	75,61
15	20,00	17,82	89,11
16	20,00	17,11	85,57
17	20,00	17,13	85,64
18	20,00	19,26	96,32
19	20,00	19,33	96,62
20	20,00	19,47	97,33

Çizelge 3.9 Denemeler sonunda bulunan yanıt değerleri

	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>1</b>	0,1185	0,010472	0,4
<b>2</b>	0,033965	0,011406	0,028146
<b>3</b>	0,068263	0,012239	0,044048
<b>4</b>	0,03125	0,011717	0,192857
<b>5</b>	0,086667	0,027143	0,034034
<b>6</b>	0,032692	0,012317	0,091111
<b>7</b>	0,127273	0,010128	0,65
<b>8</b>	0,047468	0,010029	0,135714
<b>9</b>	0,076471	0,019302	0,105263
<b>10</b>	0,018957	0,060638	0,024828
<b>11</b>	0,026333	0,016216	0,027152
<b>12</b>	0,135465	0,01808	0,08587
<b>13</b>	0,089615	0,016988	0,155769
<b>14</b>	0,068391	0,017347	0,041
<b>15</b>	0,095868	0,019718	0,09186
<b>16</b>	0,066022	0,05	0,069298
<b>17</b>	0,092	0,016786	0,069643
<b>18</b>	0,089231	0,022251	0,271429
<b>19</b>	0,08855	0,021237	0,296154
<b>20</b>	0,061518	0,018694	0,375

Çizelge 3.10 Hesaplamalar sonucu bulunan b değerleri

	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>b1</b>	-0,02236	0,001761	-0,01986
<b>b2</b>	-0,00097	0,005804	-0,04992
<b>b3</b>	0,006955	-0,0014	0,040586
<b>b11</b>	0,032659	0,005375	0,056501
<b>b22</b>	0,02191	0,005728	0,037276
<b>b33</b>	0,020808	0,010981	0,038351
<b>b12</b>	0,000666	0,003391	0,042765
<b>b13</b>	-0,00579	0,007073	-0,10008
<b>b23</b>	-0,01239	0,005535	-0,06798
<b>b123</b>	0,004906	0,006967	0,065698

Çizelge 3.11 Elde edilen b değerleri ile oluşturulan y denklemleri ve türevleri

<b>Cu</b>	$y = -0,02236 X_1 - 0,00097 X_2 - 0,006955 X_3 + 0,032659 X_1^2 + 0,02191 X_2^2 + 0,020808 X_3^2 + 0,000666 X_1 X_2 - 0,00579 X_1 X_3 - 0,01239 X_2 X_3 + 0,004906 X_1 X_2 X_3$
	$dy / dX_1 = - 0, 0,02236 + 0,065318 X_1 - 0,000666 X_2 - 0,00579 X_3 + 0,004906 X_2 X_3 = 0$
	$dy / dX_2 = - 0,00097 + 0,04382 X_2 - 0, 000666 X_1 - 0,01239 X_3 + 0,004906 X_1 X_3 = 0$
	$dy / dX_3 = - 0,006955 + 0,041616 X_3 - 0,00579 X_1 - 0,01239 X_2 + 0,004906 X_1 X_2 = 0$
<b>Fe</b>	$y = -0,001761 X_1 - 0,005804 X_2 - 0,0014 X_3 + 0,005375 X_1^2 + 0,005728 X_2^2 + 0,010981 X_3^2 - 0,003391 X_1 X_2 - 0,007073 X_1 X_3 - 0,005535 X_2 X_3 - 0,006967 X_1 X_2 X_3$
	$dy / dX_1 = - 0,001761 + 0,01075 X_1 - 0,003391 X_2 - 0,007073 X_3 - 0,006967 X_2 X_3 = 0$
	$dy / dX_2 = - 0,005804 + 0,011456 X_2 - 0,003391 X_1 - 0,005535 X_3 - 0,006967 X_1 X_3 = 0$
	$dy / dX_3 = - 0,0014 + 0,021962 X_3 - 0,007073 X_1 - 0,005535 X_2 - 0,006967 X_1 X_2 = 0$
<b>Ni</b>	$y = -0,01986 X_1 - 0,04992 X_2 + 0,040586 X_3 + 0,056501 X_1^2 + 0,037206 X_2^2 + 0,038351 X_3^2 + 0,042765 X_1 X_2 - 0,10008 X_1 X_3 - 0,06798 X_2 X_3 + 0,065698 X_1 X_2 X_3$
	$dy / dX_1 = - 0,01986 + 0,113002 X_1 - 0,042765 X_2 - 0,10008 X_3 + 0,065698 X_2 X_3 = 0$
	$dy / dX_2 = - 0,04992 + 0,074412 X_2 + 0,042765 X_1 - 0,06798 X_3 + 0,065698 X_1 X_3 = 0$
	$dy / dX_3 = 0,040586 + 0, 076702 X_3 - 0,10008 X_1 - 0,06798 X_2 + 0,065698 X_1 X_2 = 0$



Çizelge 3.12 Excell’de Bulunan X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> ve X<sub>3</sub> Kod Değerleri

	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>
<b>Cu</b>	0,331299	-0,01349	-0,12452
<b>Fe</b>	-0,08086	-0,48254	0,200644
<b>Ni</b>	-0,18852	0,0440155	-0,31394

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

$$X_{(kod)} = \frac{[X_{gerçek} - orta\ değer]}{orta\ değer\ ile\ en\ yakın\ değer\ arasındaki\ fark} \quad (3.14)$$

Çizelge 3.13 Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler

	<b>Schiff Baz/Zeytin yağ (h/a)</b>	<b>Süre (dakika)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>
<b>Cu</b>	1,17	9,93	28,75
<b>Fe</b>	0,96	7,59	32,01
<b>Ni</b>	0,91	12,20	26,86

Çizelge 3.14 Optimum Koşullarda Yapılan Geri Kazanım Denemeleri

	<b>SRM(mg/kg) (Teorik Değer)</b>	<b>Deneysel Cu(mg/kg)</b>	<b>Deneysel Fe(mg/kg)</b>	<b>Deneysel Ni(mg/kg)</b>
<b>1</b>	20,00	18,06	15,58	19,12
<b>2</b>	20,00	18,88	16,67	17,92
<b>3</b>	20,00	19,00	17,29	17,90
<b>4</b>	20,00	18,66	16,68	17,80
<b>5</b>	20,00	19,23	16,73	20,11
<b>6</b>	20,00	20,18	15,88	18,51
<b>7</b>	20,00	20,11	16,99	20,11
<b>8</b>	20,00	20,88	15,77	18,26
<b>9</b>	20,00	20,88	16,85	18,31
<b>10</b>	20,00	17,86	16,18	17,60
<b>Ortalama</b>		18,04	16,46	18,56
<b>% Geri Kazanım</b>		90,20	82,30	92,81
<b>Standart Sapma</b>		3,62	5,73	4,59

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

$$\mu - \bar{X} = \mp \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (3.15)$$

$\mu$ = SRM'nin gerçek derişimi

$\bar{x}$ = SRM'nin deneysel derişiminin ortalaması

s= deneylerin standart sapması

N= deney sayısı

Çizelge 3.15 Deneysel t değerleri

	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>t<sub>deneysel</sub></b>	1,72	1,96	0,99

#### 4. SONUÇ ve TARTIŞMA

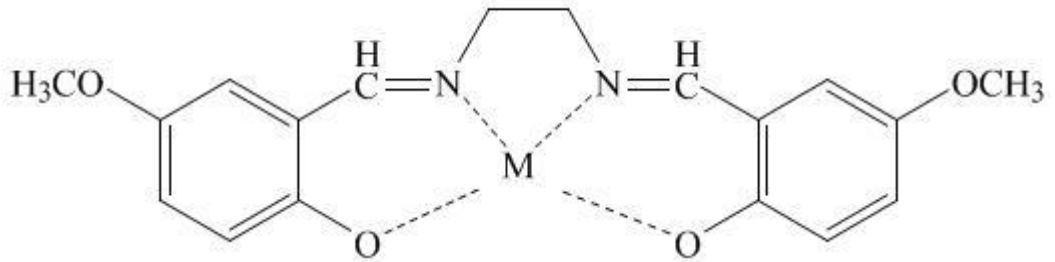
Çalışma, N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-etilendiamin (MSEDA) ligandı kullanılarak yenilebilir sıvı yağlardan bazı metallerin ekstraksiyonunu gerçekleştirmek amacıyla yapılmıştır. MSEDA ligandı, Tübitak TBAG-105T153 nolu proje kapsamında grubumuz tarafından sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Ligandın sentezinde, polar çözücü ve çözücü karışımlarındaki çözünürlüğünün yüksek olmasına çalışılmıştır. Bu sayede metallerin yağ fazından, polar sulu çözelti fazına, ligand ile kompleksleşmesinden yararlanılarak ekstraksiyonu sağlanabilmiştir. Böylece, sulu çözelti fazının metal içeriğinin FAAS ile belirlenmesi kolaylıkla gerçekleştirilebilmiştir.

Ligand çözeltilisinin ekstraksiyon işleminde yağ ile farklı iki faz oluşturabilmesi için polar ortamda olması gerekmektedir. Bu sebeple çözücünün mümkün olduğunca polar olması istenmektedir. Çalışma kapsamında, ligandın çözeltilisinin hazırlanabilmesi için farklı çözücüler ve çözücü karışımları denenmiş ve % 80 etil alkol-su karışımında tamamıyla çözünebildiği tespit edilmiştir.

Ligand molekülünün yapısına bakıldığında, kompleksleşme verimi üzerine pH'nin etkisinin oldukça yüksek olacağı tahmin edilmektedir. Bu amaçla çeşitli pH'lerde kompleks oluşumları incelenmiştir. pH = 3'ün altında imin bağı parçalandığından, ligandın yapısı bozulmaktadır. pH = 8'in üzerinde ise hem metal hidroksitlerinin oluşumu, hem de yağın sabunlaşması söz konusu olacağından, pH denemeleri 3-8 pH aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu pH aralığında bütün metal komplekslerine ait spektrumlar alınmış ve pH = 5'in uygun olduğuna karar verilmiştir (Şekil 3.1-3.3)

Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, komplekslerin dengeye ulaşma sürelerinin Cu-MSEDA için 2 dakika, Fe-MSEDA için 12,5 dakika ve Ni-MSEDA için 15 dakika olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi komplekslerin oluşum süreleri oldukça kısadır ve uygulamada büyük avantaj sağlamaktadır.

Komplekslerde metal ile ligandın birleşme oranı (M:L) Job metodu kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Cu-MSEDA, Fe-MSEDA ve Ni-MSEDA komplekslerinde metal ile ligandın birleşme oranı Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de görüldüğü gibi 1:1 olarak tespit edilmiştir. Bu birleşme oranındaki kompleksler için olası kompleks yapısı aşağıda verilmektedir. Kompleksin molekül yapısına bakıldığında, azot ve oksijen uçlarından metale bağlandığı öngörülmektedir. Oksijen uçlarından metale bağlanabilmesi için, hidroksil gruplarından proton ayrılması gerektiğinden ve çok asidik ortamlarda bu işlem daha zor gerçekleşeceğinden, asitliğin yüksek olduğu ortamlarda kompleksleşme veriminin yüksek olamayacağı tahmin edilebilmektedir.



Şekil 4.1 Metal-MSEDA Kompleksinin Muhtemel Yapısı

Komplekslere ait oluşum sabitlerinin belirlenmesi amacıyla, üç farklı dalga boyunda serbest metal, serbest ligand ve komplekslerin molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiştir. Bu katsayılar ve ilgili dalga boylarındaki absorbans ölçümlerinden, çoklu bileşen analizi için matris çözümü yapılarak denge derişimleri bulunmuştur. Bu denge derişimlerinden komplekslere ait oluşum sabitleri Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1 Komplekslerin Oluşum Sabitleri

<b>Kompleks</b>	<b>K<sub>ol</sub></b>	<b>S</b>
Cu:MSEDA	1,12 x 10 <sup>5</sup>	0,07 x 10 <sup>5</sup>
Fe:MSEDA	2,22 x 10 <sup>6</sup>	0,43 x 10 <sup>6</sup>
Ni:MSEDA	9,79 x 10 <sup>5</sup>	0,42 x 10 <sup>5</sup>

Yağdan Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> metallerinin N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-etilendiamin Schiff bazı ile ekstraksiyonu sayesinde faz değişimlerinin sağlanabilmesi için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Her bir metal için maksimum ekstraksiyon veriminin sağlandığı çalışma koşulları aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Çizelge 4.2 Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler

	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>Schiff baz / Yağ (V/W) oranı</b>	1,17	0,96	0,91
<b>Süre (dakika)</b>	9,93	7,59	12,20
<b>Sıcaklık (°C)</b>	28,75	32,01	26,86

Ekstraktların metal derişimlerinin FAAS ile belirlenmesinde standart katma kalibrasyonu kullanılmıştır. Ekstraktların organik madde içerikleri çok yüksek olduğundan, spektral ve kimyasal girişim kaynakları oldukça fazladır. Ekstraksiyondan sonra bu çözeltilerin asit ilavesi ile organik içeriklerinin parçalanması düşünülmüştür. Ancak ısıtma olmaksızın asit ilavesi koagülasyona neden olduğundan tercih edilmemiştir. Isıtma ile parçalama ise fazladan işlemler gerektirdiğinden ve örneklerin kontaminasyon olasılığına neden olabileceğinden denenmemiştir. Bu nedenle, standartların da örneklere benzetilerek, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin eşitlenmesine çalışılmış ve bu nedenle standart katma kalibrasyonunun kullanılması uygun görülmüştür.

Yöntemin kesinliği ve doğruluğunun tespit edilmesi amacıyla, belirlenen optimum koşullarda, bilinen metal derişimlerinde SRM çözeltileri için 10 paralel deneme ile geliştirdiğimiz yöntem kullanılarak tayinler yapılmıştır. Her bir metal için % geri kazanım, standart sapma ve ortalama değerler hesaplanarak Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, % geri kazanım değerleri  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  için % 90'ın üzerindedir. Bu değerlere bakılarak,  $\text{Fe}^{3+}$  tayininde yöntemin bazı modifikasyonlar yapılarak geliştirilmesi gerektiği görülmektedir. Yöntem doğruluğu ve kesinliğinin geliştirilmesinde, ekstraksiyon işleminden sonraki tayin basamağında yenilikler yapılması gerektiği düşünölmektedir. Ekstraktların organik matriksinin parçalanması ve standart katma kalibrasyonuna gerek duyulmaksızın tayinlerin yapılabilmesinin, hem tayin süresini kısaltacağı ve hem de doğruluk ve kesinliğe olumlu yönde katkıda bulunacağını düşünmekteyiz.

Çizelge 4.3  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  'nin yağdan ekstraksiyonları sonucunda bulunan ortalama, %Geri kazanım ve standart sapma değerleri

	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>Ortalama</b>	18,04	16,46	18,56
<b>% Geri Kazanım</b>	90,12	82,30	92,81
<b>Standart Sapma</b>	3,62	5,73	4,59

SRM çözeltileri ile optimum çalışma koşullarında gerçekteştirilen ekstraksiyonlar ve ardından yapılan tayinler sonucunda, teorik değerler ile deneysel ortalamaların karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel olarak bulunan  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  derişimleri ile söz konusu metallerin çözeltilerdeki teorik derişimleri arasındaki farklara bakılarak hesaplanan  $t_{\text{deneysel}}$  değerleri sırasıyla 1,72; 1,96 ve 0,99 olarak bulunmuştur. %95 güven seviyesinde  $t_{\text{tablo}}$  değerinin  $N-1=9$  serbestlik derecesi için 2,26 olduğu göz önüne alındığında, sonuçlar arasında anlamlı bir fark olmadığı ve ölçölen ve teorik değerler arasındaki farklılıkların % 95 olasılıkla rastgele hatalardan kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Sonuç olarak, yenilebilen sıvı yağlarda  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  tayinleri için geliştirilen yöntem, hızlı, basit, ucuz, güvenli ve sistematik hata kaynaklarından daha uzak bir yöntem olarak önerilebilir. Ancak yöntemin metal derişimlerinin tayin basamağında küçük yeniliklerle daha da iyileştirilebileceğı düşünölmektedir. Kompleksin oluşumundan sonra, bu çözeltide FAAS ile metal tayinlerinin spektral girişimlerden kaçınarak ve standart katma kalibrasyonuna gerek duymaksızın yapılabilmesi için, çökelmeyi önleyici önlemler veya ısıtmaya gerek duyulmaksızın organik yapının parçalanmasına yetecek sürede asitte bekletme gibi işlemlerle yöntemin daha etkin olarak kullanılabileceğı düşünölmektedir.



## 5. KAYNAKLAR

- [1] Boynudelik M., Boynudelik Z. İ., Zeytin Kitabı Zeytinden Zeytinyağına 2007
- [2] International olive oil council Kasım 2009
- [3] Prof. Dr. Demirci M., Gıda Kimyası ,Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ 2006
- [4] Whelan J.,“Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids” Elsevier 79(2008)165–167
- [5] Prof. Dr. Kayahan M., Prof. Dr. Tekin A., Zeytinyağı Üretim Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara, 2006.
- [6] Dí'az T.G., Guiberteau A., Lo'pez Soto M.D., Ortiz J.M.,“Determination of copper with 5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbazone in olive oils by adsorptive stripping square wave voltammetry”, Food Chemistry 96 (2006) 156–162
- [7] Beyaz M., Fiziksel ve Kimyasal Rafinasyonun Zeytinyağının Özelliklerine Etkileri, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, (1992).
- [8] Güzel S., Gıda Olarak Tüketilen Çeşitli Sıvı Yağların Toplam Antioksidan Aktivitelerinin ve Toplam Fenol İçeriklerinin in Vitro Ölçülmesi, Yüksel Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyokimya Anabilim Dalı, Şanlıurfa, (2005).

- [9] Prof. Dr. Saldamlı İ., Gıda Kimyası Hacettepe Üniversitesi Yayınları Ankara 2007.
- [10] Cindric I. J., Zeiner M., Steffan I., “Trace elemental characterization of edible oils by ICP–AES and GFAAS”, *Microchemical Journal* 85 (2007) 136–139
- [11] Mendil D, Uluözlü Ö. D., Tüzen M, Soylak M., “Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 724–728.
- [12] Gücer Ş., Sahan Y., Başoğlu F, , “ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey”, *Food Chemistry* 105 (2007) 395–399.
- [13] Roseli M. de Souza, Bárbara M. Mathias, Carmem Lu´cia P. da Silveira, Ricardo Q. Auce´lio, “Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for trace multi-element determination in vegetable oils, margarine and butter after stabilization with propan-1-ol and water”, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 711 – 715.
- [14] Michaela Zeiner, Ilse Steffan, Iva Juranovic Cindric, “Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization”, *Microchemical Journal* 81 (2005) 171– 176.
- [15] Reyes M. N. M., Campos R. C., “Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Talanta* 70 (2006) 929–932.
- [16] Lo Coco F., Ceccon L., Ciraolo L., Novelli V., “Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis”, *Food Control* 14 (2003) 55–59.
- [17], Díaz T. G., Guiberteau A., Soto M. D. L., Ortiz J. M., “Determination of copper with 5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3 thiosemicarbazone in olive oils by adsorptive stripping square wave voltammetry”, *Food Chemistry* 96 (2006) 156–162.
- [18] Díaz T. G., Guiberteau A., Soto M. D. L., Ortiz J. M., “Spectrophotometric and Adsorptive Stripping Square Wave Voltammetric Determination of Iron in Olive

Oils, as Complex with 5,5-Dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-Dioxime 3-Thiosemicarbazone (DCDT)", *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 3743-3747.

[19] Anthemidis A.N., Arvanitidis V., Stratis J. A., "On-line emulsion formation and multi-element analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.", *Analytica Chimica Acta* 537 (2005) 271–278.

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

[21] Lendinez E., Lorenzo M. L., Cabrera C., L'opez M. C., "Chromium in basic foods of the Spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy products. , *The Science of the Total Environment* 278 Ž2001. 183189.

[22] Welna, M., Klimpel, M. ve Zyrnicki, W., "Investigation of major and trace elements and their distributions between lipid and non-lipid fractions in Brazil nuts by inductively coupled plasma atomic optical spectrometry", *Food Chemistry*, (2008), 111, 1012–1015.

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

[24] Temür O., Bitkisel Yağlardan Bazı Metallerin Uzaklaştırılmasının Voltametrik Metotlarla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2006)

[25] Benincasa C., Lewis J., Perri E., Sindona G., Tagarelli A., "Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis", *Analytica Chimica Acta* 585 (2007) 366–370.

[26] Jacob, R. ve Klevay, L., "Determination of trace amounts of copper and zinc in edible fats and oils by acid extraction and atomic absorption spectrophotometry", *Analytical Chemistry*, (1975), 47, 741-743.

- [27] Szkudlarz S. M., Jelen H. H., “The potential of different techniques for volatile compounds analysis coupled with PCA for the detection of the adulteration of olive oil with hazelnut oil”, *Food Chemistry* 110 (2008) 751–761.
- [28] Buldini P. L., Ferri D., Sharma J. L., “Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 789 (1997) 549–555.
- [29] Dugo G., La Pera L., La Torre G. L., Giuffrida D., “Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis”, *Food Chemistry* 87 (2004) 639–645.
- [30] Dugo G, Pellicano T. M., La Pera L., Lo Turco V., Tamborrino A., Clodoveo M. L., ” Determination of inorganic anions in commercial seed oils and in virgin olive oils produced from de-stoned olives and traditional extraction methods, using suppressed ion exchange chromatography (IEC)”, *Food Chemistry* 102 (2007) 599–605
- [31] Lerma-García M. L., Herrero-Martínez J.M., Ramis-Ramos G., Simo-Alfonso E.F., “Evaluation of the quality of olive oil using fatty acid profiles by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry”, *Food Chemistry* 107 (2008) 1307–1313.
- [32] Tsai, W., ve Shiau, L., “Determination of mercury in edible oils by combustion and atomic absorption spectrophotometry”, *Anal. Chem.*, (1977), 49, 1641 1644.
- [33] Şeren G., Bazı Eser Elementlerin Bentonit Üzerinde Zenginleştirilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Edirne (2000)
- [34] Malçok S., “Farklı Gruplar Halinde Beslenen Ratların Bazı Dokularındaki Eser Elementlerin Spektroskopik Yöntemlerle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ (2009).
- [35] Kartal G., Güven A., Kahvecioğlu Ö., Timur S., Metallerin Çevresel Etkileri – II, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

- [36] Karl X. Yang, Kamal Swami, “Determination of metals in marine species by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry analysis”, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1177–1181.
- [37] Yrd. Doç. Dr. Kanışkan N., Yrd. Doç. Dr. Açikkalp E., Öğr. Gör. Caner N., Yrd. Doç. Dr. Güven A., T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları, 1996.
- [38] Prof. Dr. Ölmez H., Prof. Dr. Yılmaz V. T., *Anorganik Kimya Temel Kavramlar* 2008
- [39] Aydınli Esen A., *Bazı Schiff Bazlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (2006)
- [40] Yıldız A., *Asidik Ortamlarda 2-aminotiyazol-2-hidroksi-1-naftaldimin Schiff Bazının Çinko Korozyonuna Karşı İnhibitör Etkinliğinin Konsantrasyona Bağlı Olarak Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, Kasım 2008.
- [41] Gök Y., Temelli N., Gürbüz N., Özdemir İ., Çetinkaya B., *Yeni Schiff Bazlarının Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, 21. Ulusal Kimya Kongresi, MALATYA, 2007.
- [42] Şahin H., *Schiff Bazları Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Spektrofotometrik ve Spektrofluorometrik Yöntemle Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Konya, (2006)
- [43] Park S., Mathur V. K. , Planalp Roy P., “Syntheses, solubilities and oxygen absorption properties of new cobalt(II) Schiff-base complexes”, *PII : S0277-5387(97)00308-2*.
- [44] Bermejo M. R. Sousa A. Garcia Deibe A. Maneiro M. Sanmartin J. Fondo M., “Synthesis and characterization of new manganese(III) complexes with asymmetrical ONSN Schiff bases”, *ELSEVIER POLY MS 1743 MFC OCTOBER* 1998.
- [45] Aleksander G. Tolstikov, Nikolay N. Karpyshev, Yurii I. Amosov, Olga V. Tolstikova, Tatiana B. Khlebnikova, Genrikh A. Tolstikov, Victor I. Mamatyuk Georgii E. Salnikov, “Synthesis of tetracoordinated rhodium(I) complexes with

chiral Schiff bases prepared from dehydroabiatic acid”, *Mendeleev Commun*, 1998, 8(2), 60–61.

[46] Kasumov V. T., Özalp Yaman S., Tas E., “Synthesis, spectroscopy and electrochemical behaviors of nickel(II) complexes with tetradentate Schiff bases derived from 3,5-But 2-salicylaldehyde”, *Spectrochimica Acta Part A* 62 (2005) 716–720.

[47] Işıklan M., 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metallerinin Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale, (1997)

[48] Bacchi A., Carcelli M., Gabba L., Ianelli L., Pelagatti P., Pelizzi G., Rogolino D., “Syntheses, characterization and X-ray structure of palladium(II) and nickel(II) complexes of tetradentate pyrrole containing ligands”, *Inorganica Chimica Acta* 342 (2003) 229-235.

[49] Aydınlı Esen A., Bazı Schiff Bazlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara, (2006)

[50] Singh P. V., Katiyar A., “Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of some transition metal(II) complexes with acetone p-amino acetophenone benzoylhydrazone”, *Pesticide Biochemistry and Physiology* 92 (2008) 8–14.

[51] Da-Hua Shi, Zhong-Lu You, Chen Xu, Qiang Zhang, Hai-Liang Zhu, “Synthesis, crystal structure and urease inhibitory activities of Schiff base metal complexes”, *Inorganic Chemistry Communications* 10 (2007) 404–406.

[52] Chantarasiria N., Chulamaneeb C., Mananunsapa T., Muangsina N., “Thermally stable metal-containing polyureas from hexadentate Schiff base metal complexes and diisocyanates”, *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 505e513.

[53] Yüzüak N., Bazı Polimerik Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2005)

- [54] Erdemir S., Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana, (2007)
- [55] Sarkar S., Dey K., “Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base ligand”, *Spectrochimica Acta Part A* 62 (2005) 383–393.
- [56] Chandra S., Gupta L. K., “Modern spectroscopic techniques in the characterization of Schiff base macrocyclic ligand and its complexes with transition metals”, *Spectrochimica Acta Part A* 62 (2005) 307–312.
- [57] He-yang Li, Shuang Gao, Zhen Xi, “A colorimetric and “turn-on” fluorescent chemosensor for Zn (II) based on coumarin Schiff-base derivative”, *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009) 300–303.
- [58] Şakıyan İ., Özcan Y., İde S., “[N-(2-hidroksi-1-naftaliden) histidin] Schiff Bazının Sentezi Kristal Yapı Analizi”, *C.B.U. Journal of Science* 2.2 (2006) 99 105 2.2 (2006) 99 105
- [59] Orabi, A., Marghany, A., Shaker M. ve Ali, A., “Spectrophotometric determination of Fe(III), Cu(II) and UO<sub>2</sub>(II) ions by a new analytical reagent derived from condensation of monoethanolamine and acetyl acetone”, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, (2005), 24, 1, 11–19.
- [60] Uluçam G., Yeni Schiff Bazlarının ve Çeşitli Metal Komplekslerinin Sentezleri, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Edirne, (2005)
- [61] Baran, E. K., [N,N\_-Bis(Salisiliden)-2,2\_-Dimetil-1,3-Propandiamin] Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyagında Metal Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [62] Barak, C., “[N,N’-Bis(4-Metoksisalisiliden)-1,3-Propandiamin]’Nin Metallerle Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyagında Cu, Fe, Ni Ve Zn Metallerinin Analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2007).

- [63] Kara, D., Fisherb, A. ve Hill, S., “Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4”, *Journal of Hazardous Materials*, (in print).
- [64] Boca R., Elias H., Haase W., Hiiber M., Klement R., Miiller L., Paulus H., Svoboda I., Valko M., “Spectroscopic and magnetic properties and structure of a five-coordinate, 02-binding cobalt( II) Schiff base complex and of the copper( II) analogue”, *Inorganica Chimica Acta* 27 ( 1998 ) 127-I 35.
- [65] Nigam P., Mohan S., Kundu S., Prakash R., “Trace analysis of cefotaxime at carbon paste electrode modified with novel Schiff base Zn(II) complex”, *Talanta* 77 (2009) 1426–1431.
- [66] Emregül K. C., Atakol O., “Corrosion inhibition of iron in 1M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives”, *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 373–379.
- [67] Dolaz, M., McKeeb, V., Gölcü, A. ve Tümer, M., “Synthesis, structural characterization, thermal and electrochemical studies of the N,N\_-bis[(3,4-dichlorophenyl)methylidene]cyclohexane-1,4-diamine and its Cu(II), Co(II) and Ni(II) metal complexes”, *Spectrochimica Acta Part A*, (2009), 71, 1648–1654.
- [68] Ertas, Ö. ve Kayalı, A., “Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel Bir Bakış”, *Ankara Ecz. Fak. Derg.*, (2005), 34, 41 – 57.
- [69] Dinç E., Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi Cilt 27 / Sayı 1 / Ocak 2007 / ss. 61-92 Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri
- [70] Doç. Dr. Demir C., Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bursa Kemometri Semineri Ders Notları 12-14 Temmuz 2004 Balıkesir