

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



**[N,N'-BİS(5-BROMO-SALİSİLİDEN)-ETİLENDİAMİN]
LİGANDI KULLANILARAK YENİLEBİLEN SIVI
YAĞLARDAN BAKIR, DEMİR, NİKEL VE ÇİNKO
EKSTRAKSİYONU VE FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİCRAN SERBEST

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

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



**[N,N'-BİS(5-BROMO-SALİSİLİDEN)-ETİLENDİAMİN]
LİGANDI KULLANILARAK YENİLEBİLEN SIVI
YAĞLARDAN BAKIR, DEMİR, NİKEL VE ÇİNKO
EKSTRAKSİYONU VE FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİCRAN SERBEST

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hicran SERBEST tarafından hazırlanan “[N,N’-BİS(5-BROMO-SALİSİLİDEN)-ETİLENDİAMİN] LİGANDI KULLANILARAK YENİLEBİLEN SIVI YAĞLARDAN BAKIR, DEMİR, NİKEL VE ÇİNKO EKSTRAKSİYONU VE FAAS İLE TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.09.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd.Doç.Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR


.....

Üye
Prof.Dr. Derya KARA FISHER


.....

Üye
Yrd.Doç.Dr. Erol ASKER


.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof.Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2011/32 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**[N,N'-BİS(5-BROMO-SALİSİLİDEN)-ETİLENDİAMİN LİGANDI]
KULLANILARAK YENİLEBİLEN SIVI YAĞLARDAN BAKIR, DEMİR,
NİKEL VE ÇİNKO EKSTRAKSİYONU VE FAAS İLE TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HİCRAN SERBEST
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: YRD.DOÇ.DR. SEMA BAĞDAT YAŞAR)

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

Çalışmada, yenilebilir yağlarda Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Ni(II) metal iyonlarının yağın bozundurulmasına gerek kalmadan, yağ fazından sulu faza ekstrakte edilerek tayin edilmesini içeren yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla daha önce grubumuzca sentezlenen ve yapısı aydınlatılmış olan (TBAG-105T153 nolu proje) N,N'-bis(5-bromosalisiliden)etilendiamin (BSEDA) Schiff baz ligandı kullanılmıştır. Böylece yağlarda metal tayinlerinde oldukça zor, zaman alıcı ve riskleri olan örnek hazırlama basamağına gerek duyulmamaktadır. Ayrıca, klasik tayinlerde gerek duyulan duyar tayin yöntemlerinin kullanılması da zorunlu olmamaktadır.

Ekstraksiyon veriminin artırılması amacıyla, pH denemeleri yapılmış ve uygun pH=4 olarak bulunmuştur. Ayrıca, kinetik çalışmalarla kompleksleşme reaksiyonlarının dengeye ulaşması için gereken süreler belirlenmiştir. Komplekslerin hepsinde 1 dakika içerisinde reaksiyonların tamamlandığı belirlenmiştir. Kompleks bileşiklerde metal:ligand oranının belirlenmesi için Job metodu uygulanmış ve metal:ligand oranının tüm komplekslerde 1:1 olduğu tespit edilmiştir. Kompleks oluşum sabitleri sırasıyla $K_{Fe-BSEDA}=4,31 (\pm 0,39) \times 10^4$, $K_{Cu-BSEDA}=5,16 (\pm 0,37) \times 10^4$, $K_{Zn-BSEDA}=2,6 (\pm 0,31) \times 10^5$, $K_{Ni-BSEDA}=2,3 (\pm 0,19) \times 10^4$ olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon verimini etkileyen Schiff baz/yağ oranı, karıştırma süresi ve sıcaklık gibi deneysel koşulların optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla merkezi kompozit dizayn optimizasyon yöntemi kullanılmıştır.

Geliştirilen yöntem zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısır yağı, kanola ve fındık yağ gibi gerçek yağ örneklerine de uygulanmıştır. Böylece yenilebilir sıvı yağlarda metal tayini için geleneksel yöntemlere alternatif, yağın bozundurulmasına gerek kalmaksızın, daha hızlı, kolay, ucuz ve risksiz yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Schiff baz, ekstraksiyon, merkezi kompozit dizayn, demir, bakır, çinko, nikel

ABSTRACT

EXTRACTION OF COPPER, NICKEL, IRON AND ZINC FROM EDIBLE LIQUID OIL BY USING N,N'-BIS(5-BROMO-SALICYLIDENE)-ETHYLENEDIAMINE LIGAND AND DETERMINATION WITH FAAS

MSC THESIS

HİCRAN SERBEST

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

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

BALIKESİR, SEPTEMBER 2012

In this study, a new method which includes determination of Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Ni(II) metal ions after the extraction from oils to the aqueous phase was developed without the need for any decomposition processes. For this purpose, N,N'-bis(5-bromosalicylidene)ethylenediamine, (BSEDA) ligand, which was synthesized and identified by our group in a previous study (project number TBAG-105T153), was used. In this way, difficult, time consuming and risky sample preparation step was eliminated. Additionally, it is not necessary to use sensitive determination techniques that were needed in conventional methods.

pH experiments were conducted for the purpose of determination of appropriate pH values and increase the extraction efficiency; pH 4 was obtained. Additionally, the equilibrium times were established by kinetic studies. It was observed that the complexation reactions for all the mentioned metals were in complete in 1 minute. The metal:ligand ratio for all the complexes were determined as 1:1 using Job's method. The complex formation constants were calculated as $K_{Fe-BSEDA} = 4.31 (\pm 0.39) \times 10^4$, $K_{Cu-BSEDA} = 5.16 (\pm 0.37) \times 10^4$, $K_{Zn-BSEDA} = 2.6 (\pm 0.31) \times 10^5$, $K_{Ni-BSEDA} = 2.3 (\pm 0.19) \times 10^4$. Central composite design optimization method was used to determine the optimum values of the experimental conditions such as ratio of Schiff base volume / oil amount, mixing time and temperature.

The improved procedure was applied on some edible liquid oils such as olive, sunflower, corn, canola and hazelnut oils. To conclude, a new, simple, speedy, non-expensive, less-risky method providing an alternative to the conventional methods was developed.

KEYWORDS: Schiff base, extraction, central composit design, iron, copper, zinc, nickel

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-------------|
| ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER..... | i |
| ABSTRACT, KEY WORDS | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | v |
| TABLO LİSTESİ | vi |
| KISALTMA LİSTESİ..... | vii |
| ÖNSÖZ..... | viii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Yağlar | 1 |
| 1.2 Yağların Sınıflandırılması | 2 |
| 1.2.1 Katı Yağlar | 2 |
| 1.2.2 Sıvı Yağlar | 3 |
| 1.2.3 Kuruyan Yağlar | 3 |
| 1.3 Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 3 |
| 1.3.1 Doymuş Yağ Asitleri | 4 |
| 1.3.2 Doymamış Yağ Asitleri..... | 5 |
| 1.3.3 Gerekli (Esansiyel) Yağ Asitleri | 5 |
| 1.4 Yağlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar | 6 |
| 1.4.1 Hidroliz | 6 |
| 1.4.2 Oksidasyon..... | 7 |
| 1.4.2.1 Lipitlerde Oksidasyon Mekanizmasının Önlenmesi | 9 |
| 1.5 Yağların İnsan Vücudu İçin Önemi | 10 |
| 1.6 Yağlarda Metal Tayini İle İlgili Yapılan Çalışmalar | 11 |
| 1.7 Koordinasyon Bileşikleri | 15 |
| 1.8 Schiff Bazları ve Analitik Kullanım Amaçları | 17 |
| 1.9 Eser Elementler | 19 |
| 1.9.1 Demir (Fe)..... | 22 |
| 1.9.2 Bakır (Cu) | 24 |
| 1.9.3 Çinko (Zn)..... | 25 |
| 1.9.4 Nikel (Ni) | 25 |
| 1.10 İstatiksel Değerlendirme | 26 |
| 1.11 Kemometri | 30 |
| 1.11.1 Merkezi Kompozit Dizayn | 32 |
| 1.11.2 Çoklu Bileşen Analizi | 37 |
| 2. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER | 38 |
| 2.1 Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler..... | 38 |
| 2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler..... | 39 |
| 2.2.1 Metal Standartları..... | 39 |
| 2.2.2 Yağ Standartları | 40 |
| 2.2.3 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Çözeltiler..... | 41 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.2.4 | Metal-Ligand Komplekslerinin Bozundurulmasında ve Tampon Çözeltilerin Ayarlanmasında Kullanılan Asit ve Bazlar | 41 |
| 2.2.5 | Kullanılan Çözücüler | 42 |
| 2.3 | Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması | 42 |
| 2.3.1 | [N,N'-bis(5-bromo- salisiliden)etilendiamin] (BSEDA) Çözeltisinin Hazırlanması | 42 |
| 2.3.2 | Metal Çözeltilerinin Hazırlanması | 42 |
| 2.3.3 | Tampon Çözeltilerin Hazırlanması | 42 |
| 2.3.4 | Yağ Bazlı Metal Standartlarından Temsili Yağ Örneklerinin Hazırlanması | 43 |
| 2.4 | Uygun pH'nin Belirlenmesi | 43 |
| 2.5 | Kinetik Çalışma | 43 |
| 2.6 | Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi | 44 |
| 2.6.1 | Job Metodu | 44 |
| 2.6.2 | Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi | 44 |
| 2.7 | Komplekslerin UV Lamba Altında Bozundurulması | 45 |
| 2.8 | Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu için Optimum Koşulların Belirlenmesi | 45 |
| 3. | BULGULAR | 47 |
| 3.1 | Schiff Baz İçin Uygun Çözgen Belirlenmesi | 47 |
| 3.2 | Schiff Bazi İçin Uygun Derisimin Belirlenmesi | 47 |
| 3.3 | PH Etkisi | 48 |
| 3.4 | Kinetik Çalışmalar | 52 |
| 3.5 | Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi | 55 |
| 3.6 | Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi | 58 |
| 3.7 | UV Bozundurma | 61 |
| 3.8 | Metallerin Ekstraksiyonu | 63 |
| 3.9 | Geri Kazanım Testleri | 64 |
| 3.10 | Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilirlik Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ) | 73 |
| 3.11 | Geliştirilen Yöntemin Gerçek Yağ Örneklerine Uygulanması | 73 |
| 4. | SONUÇ TARTIŞMA | 76 |
| 5. | KAYNAKLAR | 80 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1: Yağ asitlerinin gliserinle esterleşme reaksiyonu..... | 1 |
| Şekil 1.2: Yağların hidroliz reaksiyonu..... | 6 |
| Şekil 1.3: Hayat için gerekli elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki..... | 20 |
| Şekil 1.4: Hayat için gerekli olmayan elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki..... | 21 |
| Şekil 1.5: Dört hem grubu ile hemoglobin molekülü..... | 23 |
| Şekil 1.6: Hem Grubu..... | 24 |
| Şekil 1.7: Kalibrasyon grafiği..... | 28 |
| Şekil 1.8: Kemometrinin farklı disiplinler ile ilişkileri..... | 31 |
| Şekil 2.1: N,N'-bis(5-bromosalisiden)etilendiamin..... | 39 |
| Şekil 3.1: BSEDA ligandının farklı derişimlerdeki absorpsiyonspektrumları | 47 |
| Şekil 3.2: Fe:BSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi..... | 48 |
| Şekil 3.3: Cu:BSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi..... | 49 |
| Şekil 3.4: Zn:BSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi..... | 49 |
| Şekil 3.5: Ni:BSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi..... | 50 |
| Şekil 3.6: Fe:BSEDA, BSEDA ve Fe spektrumları (pH=4) | 50 |
| Şekil 3.7: Cu:BSEDA, BSEDA ve Cu spektrumları (pH=4) | 51 |
| Şekil 3.8: Zn:BSEDA, BSEDA ve Zn spektrumları (pH=4) | 51 |
| Şekil 3.9: Ni:BSEDA, BSEDA ve Ni spektrumları (pH=4) | 52 |
| Şekil 3.10: Fe:BSEDA kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)..... | 53 |
| Şekil 3.11: Cu:BSEDA kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)..... | 53 |
| Şekil 3.12: Zn:BSEDA kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)..... | 54 |
| Şekil 3.13: Ni:BSEDA kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)..... | 54 |
| Şekil 3.14: Fe:BSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzelttilmiş}$ değerlerin değişimi (pH=6, $\lambda=221$ nm)..... | 56 |
| Şekil 3.15: Cu:BSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzelttilmiş}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm) | 56 |
| Şekil 3.16: Zn-BSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzelttilmiş}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=254$ nm)..... | 57 |
| Şekil 3.17: Ni:BSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{düzelttilmiş}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)..... | 57 |
| Şekil 3.18: UV bozundurma işlemleri uygulanan Fe-BSEDA kompleks çözeltilerin zamana bağlı % absorbans değişimleri..... | 62 |
| Şekil 3.19: UV bozundurma işlemleri uygulanan Cu-BSEDA kompleks çözeltilerin zamana bağlı % absorbans değişimleri..... | 62 |
| Şekil 3.18: UV bozundurma işlemleri uygulanan Zn-BSEDA kompleks çözeltilerin zamana bağlı % absorbans değişimleri | 63 |

TABLO LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Tablo 1.1: Üç seviyeli full faktöriyel dizayn ile merkezi kompozit dizayn yöntemlerinde yapılacak deney sayıları..... | 33 |
| Tablo 1.2: Merkezi kompozit dizayn tablosu..... | 34 |
| Tablo 1.3: Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris..... | 36 |
| Tablo 2.1: Her bir element analizi için lamba akımı, alev yüksekliği, dalga boyu ve yakıt akış hızı değerleri..... | 38 |
| Tablo 2.2: Metal iyonları ve katalog numaraları..... | 40 |
| Tablo 2.3: Yağ standartları ve katalog numaraları..... | 40 |
| Tablo 2.4: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar..... | 41 |
| Tablo 2.5: İnorganik asit ve bazlar..... | 41 |
| Tablo 2.6: Kullanılan çözücüler ve katalog numaraları..... | 42 |
| Tablo 2.7: Metal çözeltilerinin hazırlanması..... | 42 |
| Tablo 2.8: Hazırlanan tampon çözeltiler..... | 43 |
| Tablo 2.9: V_M/V_T oranları..... | 44 |
| Tablo 2.10: Fe^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} için faktörler ve belirlenen aralıklar... | 46 |
| Tablo 3.1: Fe :BSEDA, Fe^{+3} ve BSEDA için hesaplanan molar absorbtivite değerleri(pH=4)..... | 58 |
| Tablo 3.1: Cu :BSEDA, Cu^{+2} ve BSEDA için hesaplanan molar absorbtivite değerleri(pH=4)..... | 59 |
| Tablo 3.1: Zn :BSEDA, Zn^{2+} ve BSEDA için hesaplanan molar absorbtivite değerleri(pH=4)..... | 59 |
| Tablo 3.1: Ni :BSEDA, Ni^{2+} ve BSEDA için hesaplanan molar absorbtivite değerleri(pH=4)..... | 60 |
| Tablo 3.5: Komplekslerin oluşum sabitleri..... | 61 |
| Tablo 3.7: Fe için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları..... | 65 |
| Tablo 3.8: Cu için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları..... | 66 |
| Tablo 3.9: Zn için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları..... | 67 |
| Tablo 3.10: Ni için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları..... | 68 |
| Tablo 3.11: Hesaplamalar sonucunda bulunan b değerleri..... | 69 |
| Tablo 3.12: Elde edilen b değerleri ile oluşturulan y denklemleri ve türevi | 70 |
| Tablo 3.13: Excell' de bulunan X_1 , X_2 ve X_3 kod değerleri..... | 71 |
| Tablo 3.14: Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler..... | 71 |
| Tablo 3.15: Optimum koşullarda yapılan geri kazanım denemeleri..... | 72 |
| Tablo 3.16: Deneysel t değerleri..... | 72 |
| Tablo 3.17: Yenilebilir yağlarda demir tayini için LOD ve LOQ değerleri | 73 |
| Tablo 3.18: Bazı sıvı yağlarda demir tayini (n=3)..... | 74 |
| Tablo 3.19: Bazı sıvı yağlarda bakır tayini (n=3)..... | 74 |
| Tablo 3.20: Bazı sıvı yağlarda çinko tayini (n=3)..... | 75 |
| Tablo 3.21: Bazı sıvı yağlarda nikel tayini (n=3)..... | 75 |

KISALTMALAR

| | |
|----------------------------|--|
| AAS: | Atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| FAAS: | Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| ET-AAS: | Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| GF-AAS: | Grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| ICP: | İndüktif eşleşmiş plazma |
| ICP-AES: | İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi |
| FT-IR: | Fourier transform infrared |
| UV: | Ultraviyole |
| H-NMR: | Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| ¹³C-NMR: | ¹³ C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| LOD: | Gözlenebilme sınırı |
| LOQ: | Tayin sınırı |
| %BSS: | Yüzde bağıl standart sapma |
| BSEDA: | N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-etilendiamin |
| A: | Absorbans |
| %A.D: | Yüzde absorbans değişimi |
| GLC: | Gaz likit kromatografisi |
| Ad-SSWV: | Adsorptif kare dalga sıyırma voltametri |
| UV-Vis: | Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi |
| MS : | Kütle Spektroskopisi |

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince karşılaştığım zorlukları aşmamda desteğini daima yanımda hissettiğim, bilgi ve donanımından yararlandığım, bizlere iyi bir çalışma ortamı sağlayan değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarımın yürütülmesi için maddi desteği sağlayan Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine çok teşekkürler.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan arkadaşlarım Eda KÖSE BARAN, Feyzullah TOKAY, Betül DÖNMEZ, Murat KOLUMAN ve Cihan GÜLTEKİN'e çok teşekkürler.

Yüksek lisansımın başından sonuna kadar gayretime gayret veren, güç bulduğum nişanlım Ozan GİRGİN'e teşekkürler.

Çalışmalarımda manevi desteklerini yanımda hissettiğim müstakbel babam Fikret GİRGİN, annem Meral GİRGİN'e teşekkür ederim.

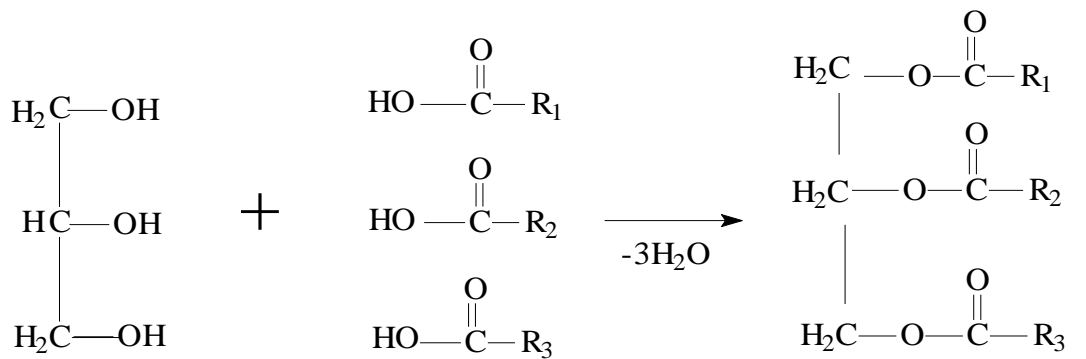
Üniversiteye attığım ilk adımdan tez bitim sürecine kadar maddi manevi desteğini hiç esirgemeyen beni şevkatle kucaklayan, onur duyduğum biricik annem Nariye SERBEST'e ve babam Hüsnü SERBEST'e teşekkürler.

1. GİRİŞ

Yağlar, insan beslenmesinde karbonhidrat ve proteinlerle birlikte diyetle alınması zorunlu olan besin öğelerindedir. Kişilerin hangi yağları ne miktarda tüketmeleri gerektiğine dair tartışmalar, halk arasında olduğu kadar, bilimsel çevrelerde de süre gelmektedir. Toplumlarda ortaya çıkabilen sağlık sorunları ile beslenme rejimleri arasındaki ilişki araştırıldığında en fazla sorgulanan gıda bileşeni yağlardır. Bu durumda, yağ tüketiminde yağ çeşidi seçiminden tüketim şekline kadar uzanan her aşamada daha bilinçli ve duyarlı olmak gerekliliği ortaya çıkmaktadır [1].

1.1 Yağlar

Yağlar, çift karbon sayılı doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridir. Yağ asitleri, uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksilli asitlerdir. Gliserin üç değerli bir alkol olduğundan üç mol yağ asidiyle birleşerek esterleşir. Yağ asitlerinin gliserinle esterleşmesi ise, aşağıdaki gibi şekil:1.1'de gösterilmiştir.



Şekil1.1: Yağ asitlerinin gliserinle esterleşme reaksiyonu

Yağ oluşumunda gliserin kullanıldığı için bunlara gliserit de denir. Saf yağın bileşiminde C, H ve O elementleri bulunur. Bu bileşikler suda

çözünmediği halde pek çok organik çözücüde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler [2]. Yağlar ve yağ benzeri maddeler (lipoidler) genelde lipitler olarak ifade edilirler. Bir yağın yapısı fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve çevre sıcaklığına bağlıdır. Yağın yapısında bulunan yağ asitleri yağın agregat durumunu etkilediğinden yapısında farklı durumlar ortaya çıkmaktadır [3].

1.2 Yağların Sınıflandırılması

Lipitler kaynakları göz önünde tutularak;

- bitkisel yağlar,
- hayvansal yağlar,
- madeni yağlar,
- eteri yağlar (esans yağları)
- mumlar şeklinde sınıflandırılır.

Yağlar kendilerini oluşturan aside göre üç gruba ayrılırlar;

- Katı yağlar
- Sıvı yağlar
- Kuruyan yağlar

1.2.1 Katı Yağlar

Yapılarında büyük oranda doymuş yağ asitlerinin gliserinle oluşturdukları esterler bulundurlar. Bunlar katı olabileceği gibi yarı katı da olabilirler. Katı yağlar daha çok hayvansal ürünlerdir. Bileşiminde en çok palmitik asit bulunur, sırası ile laurik asit ve stearik asit de yer alır. Karışık bir gliseritte bu asitlerin her üçü de bulunabilir.

1.2.2 Sıvı Yağlar

Yapılarında doymamış yağ asitlerinin gliserinle oluşturduğu esterler daha fazladır. Bu tür yağlar, zeytinyağı, pamuk yağı, soya yağı, ayçiçeği yağı gibi bitkisel yağlardır.

Doymamış yağlar katalitik hidrojenlenme yolu ile doyurulabilirler. Bu reaksiyon kontrol edilebilir ve herhangi bir yağın istenilen kıvama gelmesini sağlar.

1.2.3 Kuruyan Yağlar

Kuruyan yağlarda çok sayıda çifte bağ bulunur. Açık havada katılaştır. Hava oksijeni ile bu çifte bağlar reaksiyon verirler ve bileşiğin yapısını bozarak katılaşmasını sağlarlar. Yağın kuruması buharlaşarak ortamı terk etmesi değildir.

1.3 Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bitkisel ve hayvansal yağlar, bünyelerindeki serbest asitlerin nötrleştirilmesi ile rafine edilir. Yağlara süzme, renk ve koku giderme ve gerekiyorsa hidrojenlendirme (katılaştırma) işlemleri yapılır.

Yağlar, yağlı tohumlardan; kabuk ayırma, presleme, çözücü ekstraksiyonu ve ayırma metotlarıyla ayrılır. Bu yağların içinde çeşitli yabancı maddeler bulunur. Bunun için bu yağlara ham yağ denir. Ham yağ içinde bulunan yabancı maddelerin miktarı ve cinsi; bitkilerin yetiştirilme koşullarına, toprak yapısına ve iklim şartlarına, depolama şartlarına, tohuma uygulanan işlemlere ve yağ alma esnasındaki parametrelere bağlıdır. Ham yağın içinde oluşan yabancı maddeler ve özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Ham yağın içindeki maddeler,

- Bitkilerden gelen yabancı maddeler.

- Depolama esnasında oluşan yabancı maddeler.
- İşlemler esnasında oluşan yabancı maddeler.

Ham yağların içinde bulunan istenmeyen maddeleri kimyasal olarak da şöyle sıralayabiliriz: karbonhidratlar, fosfatitler. Bu tür maddeler yağların pigmentasyonunu ve kuruma sürelerini etkiler. Aynı zamanda bu artık malzemeler yağ ısıtıldığı zaman, renk, parlaklık, berraklık, dış atmosfer şartlarına karşı özelliklerini olumsuz yönde etkiler.

Yağlar, çok geniş ve karmaşık bir grup olan lipitlerin büyük kısmını oluştururlar. Yağın %95-99'unu trigliseritler, % 1-5'ini de mono ve digliseritler, fosfatitler, serbest yağ asitleri, steroller, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler oluşturur. Oda sıcaklığında sıvı olan yağlara sıvı yağ, katı olanlara ise katı yağ denir. Yağların doymamışlık derecesi kimyasal özellikleri kadar fiziksel özelliklerini de belirler. Doymuş yağ asitlerinden oluşan yağlar katı, doymamış yağ asitlerinden oluşan yağlar ise sıvıdır. Yağların yapılarındaki çift bağ sayısı arttıkça erime noktaları düşer. Yağ asitleri doymuşluk derecelerine göre sınıflandırılabilir [3].

1.3.1 Doymuş Yağ Asitleri

Doymuş yağ asitleri karbon-karbon bağları tek bir kovalent bağdan oluşan yağ asitleridir. Doymuş yağ asitlerinin zincirlerinde çift bağlar veya başka fonksiyonel gruplar bulunmaz. Doymuş yağ asitleri düz zincirler oluşturdukları için sıkışık bir şekilde istiflenebilirler ve canlıların kimyasal enerjiyi yoğun bir şekilde depolamalarını sağlarlar. Hayvanların yağ dokuları büyük miktarda uzun zincirli doymuş yağ asitleri içerir.

Doymuş yağ asitlerinin zincir omurgasında karbon –karbon arasında dönme serbestliği olduğu için molekül daha fleksibildir ve molekül çok sayıda konformasyon şeklini kazanabilmektedir. Molekülün en muhtemel konformasyonu en kararlı diğer bir ifade ile en az enerjili halidir [4].

1.3.2 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 [2].

Bir ya da daha fazla çift bağ içeren doymamış yağ asitleri daha sınırlı konformasyonlara sahiptirler. Çünkü çift bağ içeren karbon atomları arasında dönme serbestliği engellendiği için belirli konfigürasyonlar ortaya çıkabilir. Söz konusu atomlarda çift bağ cis konfigürasyonda ise düz hidrokarbon zincirine göre 30^0 derecelik bir açı yapmaktadır. Trans konfigürasyonda ise yaklaşık doymuş hidrokarbon zincirine benzer bir yapı göstermektedir.

Yağ asitlerinin hemen hemen tamamı cis formdadır. Bu yapıda görülen 30^0 derecelik bir bükülme, moleküllerin kümeleşmesini bir dereceye kadar önlemekte ve dolayısıyla van der Waals etkileşmelerinin azalmasına neden olacaktır. Bunun sonucu olarak cis formdaki yağ asitlerinin erime noktalarında aynı karbon sayıda doymuş yağ asitlerine göre belirli derecede düşme görülmektedir [4].

1.3.3 Gerekli (Esansiyel) Yağ Asitleri

İnsan vücudu, iki tanesi hariç, ihtiyaç duyduğu bütün yağ asitlerini kendi oluşturabilir. Bu ikisi; linoleik asit ve alfa-linolenik asittir. Bitki ve balık yağlarında bol miktarda bulunurlar. Vücutta üretilmediğinden ve besin yoluyla alınmaları gerektiğinden gerekli (veya esansiyel) yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Gerekli yağ asitleri prostaglandin adlı hormonumsu bileşiklerin oluşumunda kullanılırlar. Prostaglandinler kan basıncı, kan pıhtılaşması, kan lipit seviyeleri, bağışıklık ve enfeksiyona bağlı yangı (enflamasyon) tepkilerini denetlerler [5].

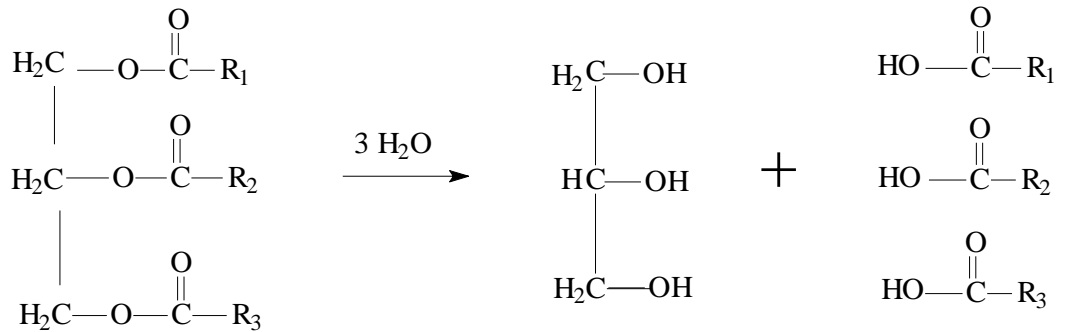
1.4 Yağlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar

1.4.1 Hidroliz

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

Yağların hidrolizi kimyasal ya da enzimatik yolla gerçekleşir. Kimyasal hidrolizde ortamdaki suyun sıcaklığı, ortamdaki serbest yağ asidi konsantrasyonu ve suyun yağda çözünme oranı önemlidir. Enzimatik hidrolizde ortamda su bulunması gerekmektedir birlikte ortamda bitkisel veya hayvansal kökenli esteraz enzimlerinin de bulunması gerekmektedir.

Kimyasal hidroliz: Su lipid fazda gerçek çözelti oluşturacak şekilde çözüldüğünde ortamdaki serbest yağ asitlerinin katalizörlüğünde kendiliğinden ve otokatalitik olarak gerçekleşen bir reaksiyon başlar. Hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Şekil 1.2: Yağların hidroliz reaksiyonu

Oluşan serbest yağ asidi miktarı zamanla lineer bir değişim gösterir ancak % 10 barajı aşıldığında oluşan serbest yağ asidi konsantrasyonu suyun lipid içinde

daha çok çözünmesine neden olur. Bu durum serbest yağ asidi oluşum hızını artırır.

Enzimatik hidroliz: Lipitlerin enzimatik hidrolizinden sorumlu enzimler lipazlardır. Lipazlar yağ asidi kökü ester yapısında olan lipitlere ve ancak yağ-su emülsiyonlarının sınır yüzeyinde etki ederler. Bu özellikleri lipazları diğer esterazlardan ayırır. Lipazların aktivite gösterebilmeleri için suyun lipid fazda çözünmesi gerekmektedir. Lipit-su emülsiyonlarında lipit fazı ne kadar küçük moleküller halinde dağılmışsa enzim aktivitesi o kadar hızlı gerçekleşir. Ayrıca serbest yağ asitlerinin ortamdaki iyonlarla tuz oluşturması ortam pH' sını sabit tutacağından enzim aktivitesi ve hidroliz artar. Lipazlar bir trigliserit molekülünü hidroliz ederken primer hidroksil grubundaki ester bağına daha çabuk parçalar [7].

1.4.2 Oksidasyon

Serbest radikallerin yükseltgenmesi sonucu ortaya çıkan oksidasyon reaksiyonları yalnızca kötü tat ve koku açısından önemli değildir. Son yıllarda yapılan bazı araştırmalar oksidasyon sonucu oluşan ürünlerin sağlık açısından ciddi tehdit unsuru oluşturduğuna yönelik bulgular ortaya koymaktadır. Bu nedenle lipitlerin oksidasyon mekanizmasının iyi bilinmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu lipitlerin otooksidasyon hızlarının:

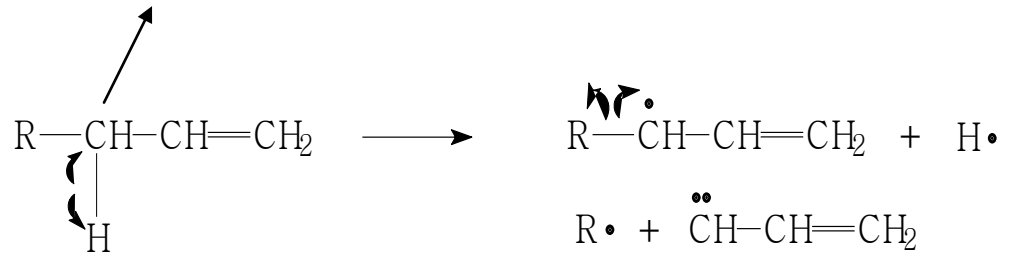
Oksijen konsantrasyonunun

- Lipit-oksijen temas yüzeyinin genişliğinin
- Yağ asitlerinin tipi ve miktarının
- Sıcaklık ve nem gibi depolama koşullarının
- Prooksidan ya da antioksidan miktarı ve etkinlik derecelerinin fonksiyonu olduğu belirtilmektedir.

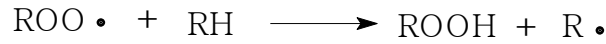
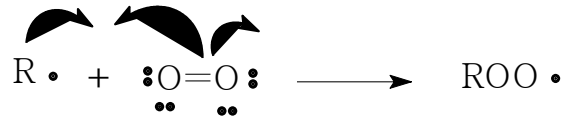
Oksidasyon basamakları şu şekilde ilerlemektedir:

1. Başlangıç: Allil hidrojen atomu ayrılır.

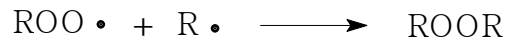
Isı, ışık, metal



2. Çoğalma: Aktif radikal ortamdaki oksijenle birleşerek peroksit oluşturur.



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



Metallerin etkisiyle gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları redoks tepkimeleridir. Bu reaksiyonlarda oluşan ilk bileşik hidroperoksitlerdir. Hidroperoksitler tatsız ve kokusuz olduklarından yağın tadında ve kokusunda bir

değişikliğe neden olmazlar ancak parçalandıklarında kokulu karbonilli bileşikler olan aldehit ve ketonlar, melanel aldehitler, alkan ve alken yapısında hidrokarbonlar oluşur. Bu bileşikler çok az miktarlarda bile yağların tat ve kokusunda değişikliğe neden olurlar [6].

Enzimatik oksidasyon: Bitkisel ve hayvansal orijinli doymamış yağ asitlerini monohidroperoksit düzeyine kadar okside eden reaksiyonlar lipoksigenazların katalizörlüğünde gerçekleşir. Enzimatik oksidasyonu kimyasal oksidasyondan ayıran başlıca iki etken enzimatik reaksiyonun bazı yağ asitlerine özgü olması ve peroksit oluşumunun seçicilik göstermesidir. Ayrıca radikallerin aktivasyonunda daha az enerjiye gerek duyulur. Enzimatik oksidasyon reaksiyonlarında yalnız hidroperoksit oluşur. Oluşan hidroperoksitler bitkisel ve hayvansal dokularda hidroperoksit liyaz, lipoperoksidaz gibi enzimlerin aktivitesiyle parçalanırlar. Parçalanma reaksiyonları sonucu oksi-asitler, aldehitler, ketonlar, alkoller ve kısa zincirli yağ asitleri oluşur. Oluşan bu ürünler pek çok gıdada karakteristik tat ve aromadan sorumludur.

Termik oksidasyon: Lipitlerin oksidasyon reaksiyonlardaki seçiciliği 60°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda azalır. Bu sıcaklıkta oluşan hidroperoksitler çok hızlı bir biçimde hidroksi ve alkoksi radikallere dönüşür. Bu dönüşüm O-O bağlarında meydana gelir. Bu radikaller o kadar yüksek bir aktivite gösterirler ki doymuş yağ asitlerinden bile H⁺ ayırabilirler. Termik oksidasyonda otoksidasyon reaksiyonlarında olduğu gibi doymamış yağ asitlerinin varlığına gerek yoktur. Bu nedenle oluşacak aktif radikallerde ve dolayısıyla oksidasyon ürünlerinde bir çeşitlilik söz konusudur.

1.4.2.1 Lipitlerde Oksidasyon Mekanizmasının Önlenmesi

Lipitlerin oksidasyon reaksiyonlarının önlenmesinde yapılabilecek ilk şey lipitlerin oksijenle temas etmesini önlemek olabilir. Ancak enzimlerin varlığında bu her zaman tek başına yeterli olmayabilir. Bu durumda önce enzimlerin aktivitelerinin durdurulması gerekmektedir. Bazı durumlarda gıdalara ya da yağlara glikozidaz enzimi ilave edilir. Bu enzim ortamdaki oksijeni lipitlerle reaksiyona girmeden önce kullanır ve ortamda oksijen konsantrasyonu düşer.

Lipit oksidasyonu önlemek için alınabilecek bir diğer önlem de lipit içeren gıdaların mümkün olduğunca düşük sıcaklıkta ve karanlıkta depolanmasıdır.

Lipitler ister hayvansal ister bitkisel kaynaklı olsun doğal ortamlarında bulunan bazı doğal antioksidanlarca oksidatif bozulmalardan korunurlar. Ancak doğal ortamlarından izole edildiklerinde bu doğal koruma mekanizmasından yoksun kalırlar. Buradan hareketle lipitlerin oksidasyonlarının önlenmesinde etkili yöntemlerden biri ortama antioksidan ilave etmektir.

Yağlarda meydana gelen diğer reaksiyonlar da vardır. Bunlar ;

Sabunlaşma: Ortamda az miktarda sabun çözeltisi ve emülsiyeye edici ajanların bulunması lipitlerin enzimatik olarak sabunlaşmasına ve parçalanmasına neden olacaktır.

Re-estریفikasyon: Gliserinin yağ asitleriyle esterlenerek trigliseritlerin oluşturulduğu reaksiyonlardır.

Radikal göçü: Lipitlerin ester yapısında olan bileşiklerinin verdiği bu tepkime aslında asidoliz ve alkoliz tepkimelerini kapsar [8].

Hidrojenasyon: Doymamış yağ asitleri uygun koşullarda halojenlerle katılma reaksiyonları verirler. Uygun katalizörlerin eşliğinde doymamış yağ asidi yapısına hidrojenin katılması ise hidrojenasyon olarak adlandırılır.

1.5 Yağların İnsan Vücudu İçin Önemi

Yağlar hücrede yapı ve enerji maddesi olarak kullanılır. Enerji kaynağı olarak önce karbonhidratlar ikinci derecede yağlar kullanılır. Yağlar fazla alındığında kolayca yağ dokusu içinde depolanır. Deri altında ve iç organların çevresinde depo yağlar, canlıyı soğuktan, darbelerden korur. Yağların diğer bir önemli görevi de hücre zarını oluşturmalarıdır. İnsan vücudunun çeşitli yerlerindeki hücre zarlarında %25 ile %75 oranında bulunabilirler. Hücre zarına akıcılık ve esneklik kazandırır. Hidrofobik ve anyonik karakterleri sayesinde bazı iyon ve polar maddelerin de geçişine engel olurlar. Bazı yağların bileşiminde

vücut tarafından yapılamayan büyüme, gelişme ve derinin sağlığı için gerekli olan yağ asidi bulunur.

Vücutta fazla alınan karbonhidrat ve proteinler yağa dönüştürülerek depolanır. Aşırı yağlı ya da yağa dönüştürülebilen besinlerde beslenme, damarlarda tıkanmalara yol açabilir; bunun sonucunda da kalp hastalıkları ve dolaşım bozuklukları ortaya çıkabilir.

1.6 Yağlarda Metal Tayini İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bitkisel sıvı yağlar hem vücuda sağladıkları yüksek enerji, hem de yağda çözünen vitaminler ile vücut tarafından sentezlenmeyen yağ asitleri bakımından insan beslenmesinde büyük önem taşırlar. Ancak yapılarında bulundukları eser metaller, serbest radikallerin oluşum oranını arttırarak zincir reaksiyonlarının hızlanmasına ve indüksiyon periyodunu kısaltarak oksidasyonun artmasına sebep olurlar [7].

Literatürde de yağlarda metal tayini ile ilgili birçok çalışmaya rastlanmaktadır:

Şahan ve arkadaşları sızma ve riviera kalitelerinde alınan zeytinyağı örneklerinde kuru yakma ve HCl ile ekstraksiyon işlemlerini uygulamışlar ve içeriğindeki Fe(III) ve Cu(II) miktarlarını alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin etmişlerdir. Uygulanan örnek hazırlama işlemleri % verim açısından karşılaştırılmış ve belirlenecek metale uygun bir örnek hazırlama yönteminin kullanılması gerektiği, aksi takdirde kayıplar nedeniyle hatalı sonuçlar alınabileceği bildirilmiştir. Çalışmada bulunan değerler limit değerlerinin altında bulunmuştur ve bu olumlu sonuçların da son yıllarda zeytinyağı üretiminde eski (pres yöntemi) yöntemlerin yerini sürekli sistemlerin alması, üretim ve depolama sürecindeki alet ve ekipmanların paslanmaz çelikten yapılması ve dolayısıyla yağlarla metal bulaşıklığının önlenmiş olduğunu göstermektedir [9].

Köse Baran ve Bağdat Yaşar çalışmalarında zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısır yağı ve kanola yağındaki Fe(III) ve Cu(II) miktarını [N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] ligandını kullanarak basit bir ekstraksiyon sistemi ile sıvı faza alınmış ve sonrasında FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Sıvı yağlarda Fe(III) ve Cu(II) tayini için geliştirilen bu yöntemde Schiff bazı/yağ oranı, karıştırma süresi, sıcaklık gibi koşulların optimizasyonu merkezi kompozit dizayn yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [10].

Köse Baran ve Bağdat Yaşar yaptıkları bir diğer çalışmada, yenilebilir yağlarda Fe(III) tayini için N,N'-bis(5-methoxy-salicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine ligandı kullanarak ekstraksiyon yapmışlar ve ekstraktların tayinini FAAS ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada ekstraksiyon işlemi için optimizasyon koşulları 13,3⁰C, schiff baz:yağ oranı 2,1 mLg⁻¹ ve karıştırma süresi de 10 dakika olarak belirlenmiştir [52].

Mendil ve çalışma arkadaşları Türkiye' de üretilen bazı yağlardaki bazı metallerin miktarlarını belirlemek için yaptıkları çalışmada yağ örneklerini %65 HNO₃ ve % 30 H₂O₂ ile mikrodalgada bozundurulduktan sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS) kullanarak metal miktarlarını belirlemişlerdir. Çalışma sonunda Türkiye'de üretilen yenilebilir yağların içerdikleri metal düzeyinin ve toksik seviyesinin kabul edilebilir olduğunu rapor etmişlerdir [11].

Cindric ve grubu indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) ve GF-AAS kullanarak yenilebilir çeşitli yağlarda eser element tayini yapmışlardır. Yağ örnekleri %65 HNO₃ ve %30 H₂O₂ ile mikrodalga sisteminde bozundurulularak ICP-AES ve GF-AAS ile seçilen metallerin kantitatif tayini yapılmıştır. Ca, Fe, Mg, Na ve Zn için ICP-AES tekniği ile gözlenebilme sınırı yeterli iken Al, Cu, Co, Cr, K, Ni, Mn ve Pb için GF-AAS ile ölçümlerin sonuçlarında miktarlarının düşük ölçüldüğünü saptamışlardır [12].

Batı ve Cesur çalışmalarında Pb-piperazin-ditiyokarbamat kompleksini (PbPDC) kullanarak ekstraksiyon yapmış ve potasyum siyanür çözeltisi ile geri ekstraksiyon yaparak başarılı bir şekilde yağlarda Cu için ön deriştirme ve ayrıştırma işlemleri için yeni bir yöntem tanımlamışlardır. Bu yöntem, bazı yağ

örneklerine de uygulanmıştır. Ekstraksiyon zamanı ve verimlilik açısından diğer asit ekstraksiyon teknikleriyle karşılaştırıldığında, FAAS kullanılarak metal tayini yapılan yağ örneklerinde bakır tayini için önerilen yöntemin daha avantajlı olduğu rapor edilmiştir [13].

Yağan Aşçı ve grubunun yaptıkları çalışmada yenilebilir yağlarda çinko piperazindithiocarbamate kullanılarak katı faza ekstrasyonu sağlanmış ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem yenilebilir yağlarda Cd tayini için kolay, hızlı, kesin, doğru, güvenilir olarak tespit edilmiş, sonrasında da çeşitli yağ örneklerine uygulanarak rapor edilmiştir [14].

Diaz ve arkadaşları zeytinyağında bakır ile 5,5-dimetilsikloheksan-1,2,3-trion 1,2-dioksim-3-tiyosemikarbazon (DCDT) yaptığı kompleksten yararlanarak adsorptif kare dalga sıyrma voltametri (Ad-SSWV) kullanılmışlardır. Cu(II) tayini için bu yöntemde reaktifler ve teknik pahalı olmadığından düşük maliyetli bir analizdir. Diaz ve grubu zeytinyağlarına uyguladıkları adsorptif kare dalga sıyrma voltametri yöntemi ile elde ettikleri bulguları, atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) yöntemi ile buldukları bulgularla karşılaştırmışlar ve her iki yöntemde elde edilen sonuçlarda bakır miktarlarının bir birilerine çok yakın olduğu rapor edilmiştir [16].

Athemidis ve grubu su ile yağın oluşturdukları emülsiyonu kullanarak ICP-AES ile çoklu element analizinde yeni bir metot geliştirmişlerdir. Maksimum duyarlılık için emisyonadaki optimum yağ konsantrasyonu %50 (v/v) olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon için emülsiyon haline getirilmiş, yenilebilir yağların sulu standart çözeltiler olarak kullanılmasının çoklu element analizleri için umut verici bir yaklaşım olduğunu kanıtlanmıştır. Bu metodu elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri (ETAAS) yağ yakma metodu ile karşılaştırdıklarında iki yöntemin de benzer olduğunu rapor etmişlerdir [17].

Reyes ve Compos GF-AAS ile doğrudan örnekleme yoluyla bitkisel yağlarda bakır ve nikel analizi için yaptıkları çalışmada örnekler katı faza direkt olarak grafit platform üzerinde tartılmış, grafit tüp üzerine yerleştirilerek katı faz örnekleme yapılmıştır. Uygun sıcaklık programı ayarlanarak ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Gözlenebilirlik (LOD) değerleri orijinal örneklerde bakır ve nikel

için sırasıyla 0,001 ve 0,002 µg/g olarak hesaplanmıştır. Reyes ve grubu, katı örnekleme stratejisi kullanarak GFAAS ile bitkisel yağlarda Ni ve Cu metallerinin doğrudan belirlenmesini hedeflemişler fakat literatürde olan diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında Ni ve Cu konsantrasyonlarının daha yüksek bulunduğunun ve katı örnekleme stratejisinin dezavantaj teşkil ettiğini belirtmişlerdir [18].

Zeiner ve grubu ICP-AES tekniğinin tayin sınırı için zeytin yağı örneklerinde Ca, Fe, Mg, Na ve Zn analizi yapmışlardır ve bir diğer çalışmalarında ise, ICP-AES ve GF-AAS ile yağ örneklerinde eser elementlerin tayini ve sonrasında mikrodalga destekli çalışmaları ile yağ karakterizasyonu için güvenilir ve basit bir analiz metodu olduğunu belirtmişlerdir [19-20].

Dugo ve arkadaşları piyasadaki bitkisel yağlardan potansiyometrik sıyırma analizi (PSA) kullanarak farklı elektroliz sürelerinde Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) bileşenlerinin gözlenebilme değerlerini belirlemişler ve yenilebilir yağlar için elektroliz süresini 120 saniye olarak saptamışlardır. Önerilen bu yöntemin gıda matrislerinde eser metal analizi için spektroskopik ve voltametrik tekniklere cazip bir alternatif olduğu raporlanmıştır [21].

Tsai ve Shiau , yenilebilir yağlardaki civa miktarı tayininde AAS tekniği kullanmışlardır. Teknikte yağ örneği Schöniger yakma tekniğine göre yakılmış ve civa buharı asidik permanganat çözeltisinde toplanmıştır. Daha sonra numunede ki civa miktarı hidrür oluşturma tekniği ile belirlenmiştir [22].

La Pera , esansiyel yağlarda yaptığı bir diğer çalışmada Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) tayini için potansiyometrik sıyırma analizi yöntemi kullanmıştır. Yağlardan bu metalleri asit ve asit-alkol karışımı ile ekstrakte eden Pera ve grubu çalışma sonucunda rutin analizler için asit ekstraksiyonunun çalışma için daha uygun ve basit olduğu sonucuna varmışlardır [23].

Yağlarda metal tayinleri dışında da çeşitli çalışmalara rastlanmaktadır. Taşan ve Geçgel farklı firmalardan sağlanan bitkisel karışım sıvı yağların kapiler gaz likit kromatografisi metodu ile belirlenen yağ asit bileşimleri değerlendirilmiştir. Örnekler BF₃ - metenol ile yağ asidi metil esterlerine

dönüştürülmüştür. Yağ asidi metil esterleri de kapiler gaz – likit kromatografisinde (GLC) analiz edilmiştir. Bitkisel karışım sıvı yağlarının yağ asidi bileşimleri, Duncan çoklu karşılaştırma testi ile sonuçlandırılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda tüketime sunulan bitkisel karışım yağlarının önemli bir bölümünün linolenik asit (C_{18:3}) miktarları bakımından yemeklik karışım sıvı yağ standardına uygunluk göstermediği saptanmıştır [1].

G.Nouros ve grubu zeytinyağındaki 2-tiobarbitürik asit reaktif maddelerinin otomatik tayini için bir akış enjeksiyon sistemi kullanmışlardır. Bu yöntemde amaç numune ön hazırlığını ortadan kaldırmak ve çözücü tüketimini en aza indirmek olarak hedeflenmiştir. Ayrıca yöntem birçok ülkede yasaklanan kloroform kullanımını da ortadan kaldırır [15].

1.7 Koordinasyon Bileşikleri

Bir metal atomu veya iyonu etrafına kümelenmiş olan ligandların oluşturduğu yapılara koordinasyon bileşikleri denir. Koordinasyon bileşiklerinin çoğu renkli, paramanyetik, katalitik özellikte ve birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptir.

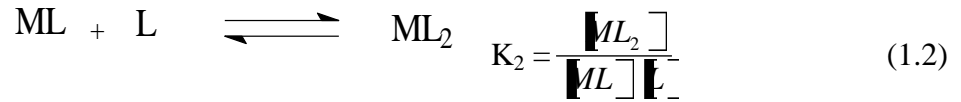
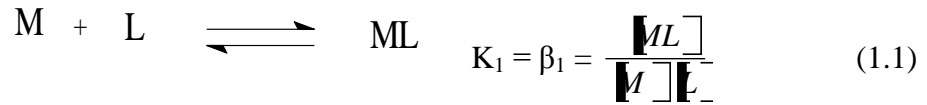
Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern teoriler Alfred Werner tarafından ortaya atılmıştır. Werner'in koordinasyon teorisi ile kompleks bileşiklerin bir çok özellikleri açıklanabilmiştir. Kuantum mekaniğinin ortaya çıkışı ve bu kuramın atomları bir arada tutan kimyasal bağlara uygulanması ile Valens Bağ Teorisi doğmuştur. Bu teori; komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenmekte, metallerin ve elektronlarının elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almamaktadır. Daha sonra Kristal Alan Teorisi ve Moleküler Orbital Teorisi'nin ortaya çıkması ve gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve çeşitli yapısal özelliklerinin izahı mümkün olmuştur [24].

Koordinasyon bileşiklerinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyonun merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bu iyonlar genellikle geçiş metal katyonlarıdır. Merkez atomlarının bağlı olduğu nötr

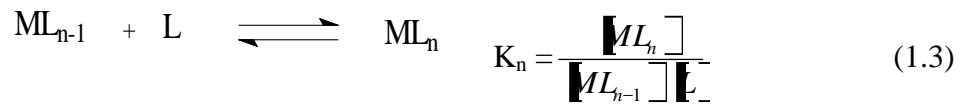
molekül veya anyonlara ligand adı verilir. Bu ligandlar elektron çifti vericisi olduklarından birer Lewis bazıdır. Merkez atomu ise elektron aldığından Lewis asidi gibi davranır.

Koordinasyon bileşikleri genel olarak $[ML_n]^{+x,-y}$ olarak gösterilebilir. Oluşan bileşik nötr, pozitif veya negatif yüklü olabilir, kompleks oluşumlarında renk değişikliği gözlenebilir ve iletkenlikleri farklıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlı oluşları, ortamın pH değerine ve metal iyonun büyüklüğüne bağlıdır.

Metal ile ligandın oluşturduğu komplekse ait kompleks oluşum sabiti, kompleksin kararlılığının bir ölçüsüdür. Kompleks oluşum sabitinin büyük olması oluşan kompleksin kararlı olduğunu göstermektedir. Metal (M) , ligand (L) ile gösterilirse basit bir kompleks oluşum tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir [25].



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



$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (1.4)$$

Koordinasyon bileşikleriyle endüstride, biyolojik sistemlerde ve çeşitli kimyasal işlemlerde sıkça karşılaşılmaktadır. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda, Schiff bazlarının oluşturdukları kompleksler önemli yer

tutmaktadırlar. Amino grubunda bulunan azot atomundaki serbest elektron çifti vasıtasıyla Schiff bazları birçok metale bağlanabilmektedirler. Yapılarında birden fazla donör grup bulunursa etkin şelat bileşikleri oluşturabilirler. Özellikle oksijen ve azot donör atomlarına sahip Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri özel bir ilgi uyandırmaktadır.

1.8 Schiff Bazları ve Analitik Kullanım Amaçları

Schiff bazları ilk defa 1864 yılında U.Schiff tarafından, primer aminler ile aldehit ve ketonların reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Schiff bazlarının özellikleri arasında üzerinde en çok durulanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Geçiş metallerini biyokimyasal reaksiyonlarda oynamış oldukları rol uzun zamandan beri araştırma konusu olmuş ve bu alanda bir çok çalışma yapılmıştır. Bu reaksiyonların mekanizmalarının aydınlatılması için yapılan çalışmalarda Schiff bazlarının geçiş metalleri ile vermiş oldukları kompleksler geniş ölçüde kullanım alanı bulmuştur.

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedirler. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. 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 genellikle hidroksil grubudur [26].

Schiff bazı oluşumunda en çok kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminoprinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [27].

Pfeiffer çalışmasında, etilendiaminin salisilaldehitte vermiş olduğu N-N'-etilen-bis(salisildenimin) Schiff bazının çeşitli metaller ile vermiş olduğu kompleksleri incelemiştir [28].

Pfeiffer bir diğer çalışmasında, Co(II) ile elde ettiği kompleksin yapısını incelerken kırmızı olan bileşiğin zamanla siyaha dönüştüğünü görmüş ancak

nedenini açıklayamamıştır. 1938 yılında Pfeiffer'in çalışma arkadaşlarından Tsumaki kompleksin bu özelliğini incelemiş ve renk değişiminin hava oksijenini bağlanmasından kaynaklandığını tespit etmiştir [30].

Duman çalışmasında ilk olarak, 5-amino-1,10-fenantrolinin ile salisilaldehitten 5-salisildenimino-1-10-fenantrolin olarak isimlendirilen Schiff bazı ligandı sentezlemiş, sonra bu ligandın (LH), Ni(II), Cu(I), Co(II), Fe(III) ve Cu(II) ile komplekslerinin yapılarını elementel analiz, FTIR, ¹³C NMR, ¹H NMR, LC-MS spektrometre ölçümleri ile karakterize etmiştir [31].

Yüzüak yaptığı çalışmada, süstitüe aldehitler ve poliakrilamidin kondenzasyon tepkimesi ile 2 adet Polimerik-Schiff bazı sentezlemiş ve süstitüe aldehit olarak; 4-metoksibenzaldehit ve 4-klorbenzaldehit kullanmıştır. Polimerik-Schiff bazlarının yapıları element analizi, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-GB spektrumları ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı. Sonrasında, Polimerik-Schiff bazlarının Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlemiş ve komplekslerin yapıları element analizi, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri, FTIR ve UV-GB spektrumları ile aydınlatılmıştır. Bütün komplekslerde Polimerik-Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ile karbonil oksijeninden bağlandığı ve iki dişli şelat olarak davrandığı belirlemiştir. Co(II) komplekslerinin tetrahedral, Ni(II) komplekslerinin karedüzlem yapıya sahip olduğunu raporlamıştır [32].

Şakıyan ve grubu [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazını sentezleyerek yapısı, IR, UV, ¹H NMR spektroskopi metodları ve X-ışınlar kırınımı yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır. Histidin schiff bazının yapısıyla ilgili yapılan bu çalışmada aminoasit schiff bazlarında gözlenen ketoamin ve fenolimin tautomerliğine sahip olduğu belirlenmiştir [53].

Demirelli yaptığı çalışmada, glisinin ve salisilaldehitten oluşan Schiff bazının oluşum dengesini spektrofotometrik olarak incelenmiş ve bu Schiff bazının oluşum ve protonasyon sabitleri potansiyometrik titrasyon metodu ile tayin edilmiştir. Titrasyonlar 25 °C'da azot atmosferinde ve modifiye edilmiş kombine cam pH elektrodu kullanılarak 0,1 M potasyum klorürlü ortamlarda yapılmıştır. Oluşum ve protonasyon sabitleri Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Log K değerleri 11.68, 7.57, 2.43 olarak bulunmuştur [54].

Schiff bazlarının metal tayinleri de olmak üzere bazı analitik uygulamaları vardır. Yenilebilen sıvı yağlardaki metallerin Schiff bazı ile sulu faza ekstraksiyonu yapılarak, yağ bozundurulması işlemine gerek kalmadan tayinleri yapılabilmektedir. Ayrıca metal kompleksleri biyolojik, klinik, analitik kimya ve endüstriyel uygulamalarda sentez, manyetizma ve ekstraksiyon gibi birçok uygulamada önemli rol alır [33-34].

Koçak çalışmasında, antibiyotik esaslı Schiff baz ligandları (HL1 ve HL2) sentezlemiştir. Daha sonra bu ligandların, Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pt(II), ve Ru(III) komplekslerini hazırlamıştır. Tüm bileşikler analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Ligandların ve komplekslerin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir [35].

Aydınlı Esen yaptığı çalışmada, 18 adet yeni sentezlenmiş schiff bazının antibakteriyal etkisini *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus gallinarum*, *Esherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* bakterileri üzerinde disk difüzyon metodu ile test etmiş ve yapısında kükürt bulunan schiff bazlarının antibakteriyal etki gösterdiği görülmüştür [55].

Ziyadanoğulları ve grubu, 1,4-bis-(p16 aminofenoksi)bütan ve salisilaldehitten türeyen yeni bir Schiff bazı sentezlemişler ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Sentezledikleri Schiff bazıyla Cu(II), Co(II) ve Ni(II)' yi çözücü ekstraksiyonu ile sulu ortamdan ayırmayı başarmışlardır [36].

Son yıllarda, Schiff bazlarının antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadele reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [37-38].

Tüm bu özelliklerinden dolayı çeşitli dallarda kullanım alanı bulan Schiff bazları ve komplekslerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemli bir konu haline gelmiştir.

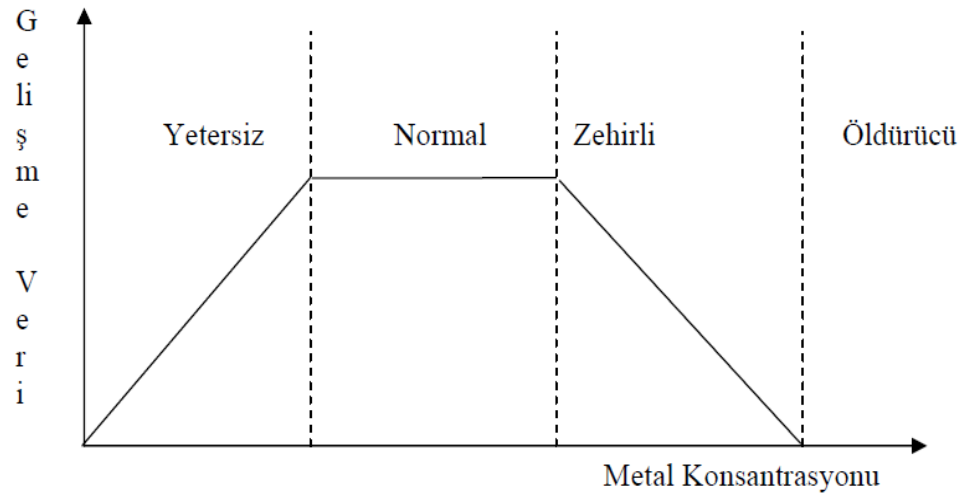
1.9 Eser Elementler

Elementler, normal metabolizmada ve yaşamsal faaliyetlerin sürdürülebilmesi için insan vücudunda belirli bir miktar bulunması gereken

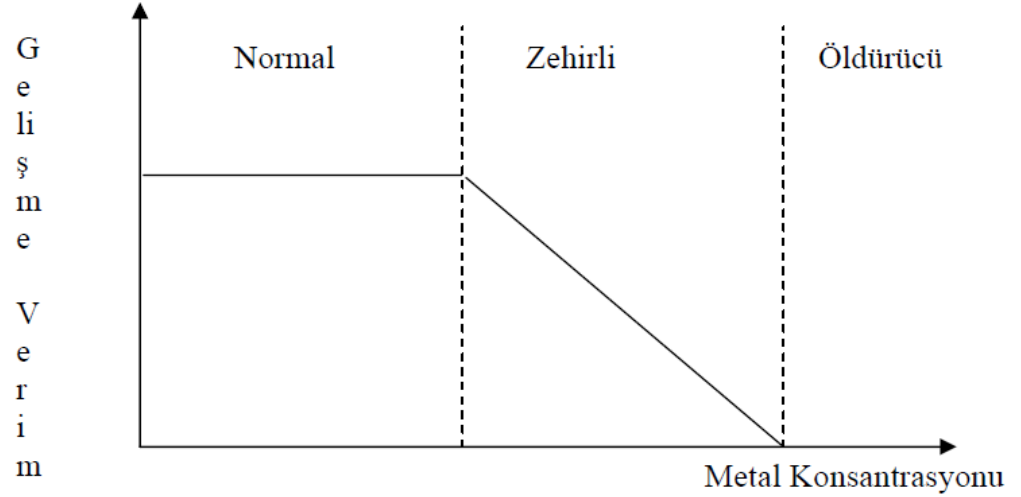
anorganik maddelerdir. Elementler, mikro besin grubuna dâhildirler ve birçok biyolojik süreçlerde rol oynarlar [8].

Periyodik tablodaki 105 elementin yaklaşık 80'ini metaller oluşturur. Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellikleri, ne insanlar tarafından oluşturulabilir ne de yok edilebilir olmalarıdır. Birçok metal, insan ve hayvanlar için esansiyeldir. Esansiyel olanlar, eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut homeostazını bozarak toksik etki oluştururlar. Metalden yapılmış veya metal bileşikleri içeren besin kaplarından metaller besinlere geçebilir.

Demir ve bakır gibi bazı metaller $\mu\text{g/g}$ konsantrasyonlarında bile oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırarak acılaşmaya neden olmaktadır [10]. Yağlardaki otooksidasyon sonucunda peroksitler, aldehitler, ketonlar ve serbest asitler gibi oksidatif bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşikler diğer gıda komponentleriyle (proteinler, pigmentler v.b.) reaksiyona girerek sindirim sistemi hasarları, alerjik hastalıklar ve bazı kanser türlerinin oluşumunda etkili olmaktadır [39].



Şekil 1.3: Hayat için gerekli elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki



Şekil 1.4: Hayat için gerekli olmayan elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki

Bazı elementler kısmen gerekli olarak kabul edilseler bile bileşikleri yüksek oranda zehirlidir. Bu durumda, bu elementler ancak belirli koşullarda ve çok küçük yüzdelerde faydalı olur. Bu gibi karışıklara yol açmamak ve elementlerin gerekliliğini belirleyebilmek için üzerinde uzlaşmış üç koşul sunulmaktadır.

- 1- Elementin eksikliğinde canlı büyüyemez ve hayat döngüsünü tamamlayamaz.
- 2- Elementin eksikliği başka bir element tarafından doldurulamaz.
- 3- Elementin, organizma üzerinde direkt etkisi vardır ve metabolizmaya katılır.

Bu koşullar, canlı metabolizması için gerekli olan eser elementleri ayırt etmemize yardımcı olur.

Vücuda gerekli olmayan elementlere “toksik metal” veya “ağır metaller” adı verilmektedir. Toksik elementler belirli miktardan fazla alındıklarında sağlık üzerinde olumsuz etki yapmakta, zehirlenmelere sebep olmakta ve hatta ölüme sonuçlanabilmektedir. Son yıllarda halk sağlığı kuruluşları, gıdalarda bulunan toksik metallerin insanlara zararına dikkat çekerek, çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Gıda Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO)

bünyesindeki Gıda Kodeks Komisyonu günümüz teknolojisinin olanaklarını da dikkate alarak çeşitli gıdalarda ve kişilerin bünyelerinde bulundurabilecekleri maksimum dozdaki metal miktarlarını saptamışlardır [40].

Eser elementlerin absorpsiyonları, bağırsak (intestinal) sisteminden olmaktadır. Plazmada taşınmaları spesifik bir proteine ya da albümine bağlanarak gerçekleşmektedir. Vücuttan atılmaları ise başlıca gastrointestinal yolla, özellikle safra ile olmaktadır. Ayrıca böbrekler ve ter bezleri kullanılarak da atılabilmektedir [40].

1.9.1 Demir (Fe)

Kimyasal simgesi Fe olan demirin atom numarası 26, atom ağırlığı 55.9 g/mol, kaynama noktası 2861°C (3134K), yoğunluğu 7.874 g/ml ve elektron yerleşimi 2-8-14-2 olup periyodik tablonun VIII. grubunda yer alır [41].

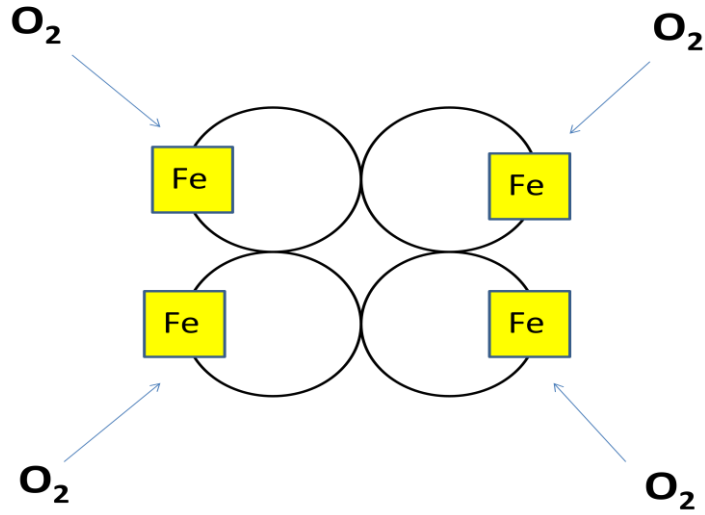
Demir, insan ve diğer pek çok canlı türü için temel bir elementtir erişkin bir insan vücudunda 3-4 gram demir vardır ki, vücudun %0,004'ünü oluşturur. Tüm vücut kütlelerinin %7'sini oluşturan kan demirinin %70'ini içerir. Kanın %15'ini teşkil eden hemoglobinde %0,335 demir vardır. Demir dokuya oksijen taşınması ve dokudaki oksidasyon olaylarının sürdürülmesi için gereklidir. Vücutta ve besinler içerisinde büyük kısmı organik maddelerle birleşmiş durumda bulunmaktadır. Vücutta demir, öncelikle ince bağırsaklarda kontrol edilir. İnce bağırsak demir için hem emilim hem de dışlama işlemini yapar.

Erişkin bir insanın günlük demir ihtiyacı 10 mg olarak hesaplanmaktadır. Kadın ve çocukların erkeklere göre demir ihtiyacı daha fazladır [40].

Demir sağlıklı bir yaşamın sürdürülebilmesinde görev alan protein ve enzimlerin tamamlayıcı bir parçasıdır. İnsanlarda demir, oksijen taşınmasında yer alan hemoglobinin yapıtaşısıdır. Hücre gelişiminin ve çeşitlenmesinin düzenlenmesinde zorunludur. Demirin yetersiz alımı oksijenin hücrelere ulaştırılmasını kısıtlar, böylece yorgunluk, düşük iş performansı ve bağışıklığın azalmasına neden olur. Diğer bir yandan demirin fazla alımı zehirlenme hatta ölüme neden olabilir.

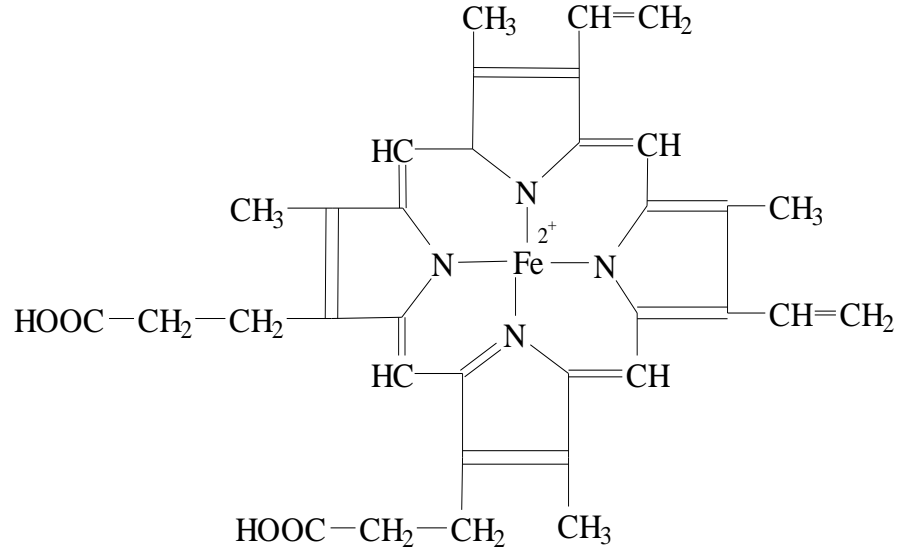
Demirin vücutta yaklaşık üçte ikisi hemoglobinde bulunur ve kırmızı kan hücrelerindeki protein dokulara oksijen taşır. Ufak oranlarda demir miyoglobinde bulunur ve kaslara oksijen taşınmasını temin eder ve az oranda da enzimlerde bulunur, bunlarda biyokimyasal reaksiyonlara yardım ederler. Demir gelecek gereksinimler için depo görevi gören proteinlerde bulunur ve bunlar demiri kana taşırlar.

Her hemoglobin molekülünde demir (II) katyonu içeren hem gruplarından dört tane bulunur. Dört hem grubu ile hemoglobin molekülünün yapısı aşağıdaki gibi şekil 1.5’de gösterilmiştir.



Şekil 1.5: Dört hem grubu ile hemoglobin molekülü

Hem gruplarından her biri bir oksijen molekülü taşıyabilmekte ve böylece bir hemoglobin molekülü dört oksijen molekülü taşıyabilmektedir [8].



Şekil 1.6: Hem Grubu

1.9.2 Bakır (Cu)

Bakır insanlar ve hayvanlar için lazım bir eser elementtir. Vücutta bakır Cu(I) ve Cu(II) formlarında değişkenlik gösterirken, vücuttaki bakırın büyük çoğunluğu Cu(II) formundadır. Bakırın yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde kolaylıkla elektron alıp vermesi nedeniyle son derece önemli bir element olmasının yanı sıra serbest radikallerin uzaklaştırılmasında da rol oynamaktadır.

İnsan vücudunda yaklaşık 100–150 gr kadar bakır elementi bulunur. Bunun %10'u karaciğer ve beyinde, geri kalanı ise kandadır. Bakır, kanda hem plazmaya hem de alyuvarlara dağılmıştır. Kanda demir ile beraber hemoglobinleri meydana getirirler. Bakır ayrıca birçok enzimin fonksiyonunu ve kalp çalışmasını düzenler. Vücutta bakır beslemesi yapılması halinde kırık kemiklerin kaynamasını hızlandırır.

Vücudun günlük bakır ihtiyacı 1,5–3 mg arasında değişmektedir. Bakır, vücut tarafından zor absorbe edilen bir maddedir. Besinlerdeki bakırın ancak %5'i vücut tarafından emilir. Karaciğer, fındık, kuru üzüm, istiridye, midye ve mürekkep balığı bakırca zengindir. Bakır eksikliği kansızlık ve kemik yapısında bozukluklarla kendini gösterir.

1.9.3 Çinko (Zn)

Çinko elementinin insan sağlığı açısından önemi büyüktür. Günlük besinlerle vücuda yeterli çinko alınmadığında iştahsızlık, tat ve koku duyularında azalma, bağışıklık fonksiyonlarının zayıflaması ve cilt problemleriyle karşılaşmak muhtemeldir. Yeterli çinko alamayan çocukların yaşlarına göre boylarının daha kısa ve kilolarının da daha az olduğu bilinmektedir [42].

Çinko neredeyse tüm hücrelerde bulunması zorunlu bir mineraldir. İnsan vücudunda gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan yaklaşık 100 çeşit enzimi etkin hale gelmesi için uyarır. Çinko sağlıklı bir bağışıklık sisteminin oluşmasında etkilidir, yaraların iyileşmesi için ve DNA bileşimi için önem arz etmektedir.

Çinko biyolojisi için en büyük problem çinkonun vücutta depo sisteminin olmayışıdır. Bu yüzden çinko alımı ve atılımında bir denge olmalıdır. Çinkonun vücutta toplam içeriği 2-4 g'dır. Fakat plazma derişimi yalnız 12-16 $\mu\text{mol/L}$ 'dir.

Çinko'nun DNA polimeraz ve timidin kinaz gibi birçok enzimin kofaktörü olması nedeniyle çinko derişimindeki hafif artış, DNA sentezini uyarmaktadır. Çinko'da büyük eksiklik ve fazlalıklar DNA sentezinde inhibisyona neden olur [45].

Çinkonun toksikolojik belirtileri; mide krampları şeklindedir ve kanserojenik etkisi saptanmıştır [45].

1.9.4 Nikel (Ni)

Demirin bazı niteliklerini taşıyan beyaz, parlak maden olan nikelin kimyasal simgesi Ni olup, atom numarası 28, atom ağırlığı 58.7 g/mol, kaynama noktası 2913 °C (3186K),yoğunluğu 8.908 g/mL, elektron yerleşimi 2-8-16-2 ve periyodik tablonun VIII. grubunda yer alır [41].

Saf nikel özellikle sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elemandır. Bu alaşımlardan bazılarında yüksek oranda nikel bulunur (ferronikel, Nikrom). Bunlar az genişir, yüksek sıcaklıklara dayanır ve deniz suyundan etkilenmez. Bazı alaşımlar da çelik esasına dayandırılır. Nikel – kromlu çelikler, hiç oksitlenmediklerinden, sanayide pek çok yerde kullanılır [46].

Gümüşümsü beyaz renkli sert bir metaldir. Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünebilir. Suda çözünebilir tuzları klorür, sülfat ve nitratdır. Nikel biyolojik sistemlerde adenzin trifosfat, amino asit, peptid, protein ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluştururlar. Nikel yer kabuğunda 58-94 mg/kg arasında değişen oranlarda bulunur. Sudaki doğal nikel miktarı çok düşüktür [43, 44].

Nikel'in kanserojen etkisi nedeniyle güvenilirlik limitinin belirtilmesi mümkün değildir. Insanda yapılan epidemiyolojik çalışmalarda suda çözünebilir nikel bileşiklerinin karaciğer ve burun kanserlerinin oluşumunda önemli olduğu ileri sürölmektedir. Nikel dumanı solunum yollarını tahriş edici etkiye sahiptir ve zatürreeye neden olabilir. Nikel ve bileşenlerine maruz kalınması nikel kaşıntısı olarak bilinen bir deri rahatsızlığının oluşmasına da neden olabilmektedir [47].

1.10 İstatiksel Değerlendirme

Analitik kimya, fen ve tıbbın bütün alanlarında yararlı olan birçok güçlü fikir ve yöntemlerden oluşan bir ölçme birimidir. Numunedeki elementlerin ve bileşiklerin neler olduğunun belirlenmesi nitel (kalitatif) analiz, numunedeki her bir maddenin bağıl miktarının belirlenmesi nicel (kantitatif) analiz olarak ifade edilir.

Analitik kimyacıların laboratuvarlarda elde ettikleri sonuçların ne oranda doğru olabileceği bazı yöntemlerle tahmin edilebilir. Analizcinin elde ettiği sonuç rakamla ifade edilmeli, bu sonucun elde edilmesi sırasında mümkün hata kaynakları ve bu hataların sonuç üzerindeki etkisini belirtmelidir.

Sağlıklı bir analiz sonucu elde edebilmek için analiz en az üç kez değişik örneklerle tekrarlanmalıdır. Bir veya iki analiz ile elde edilen sonucun gerçeği ne derecede yansıttığını tahmin etmek oldukça güç hatta olanaksızdır.

Bir yöntemin geçerli kılınması, o yöntemin uygulanabilirliğinin bazı parametreleri inceleyerek test edilmesi ve yöntemin performansının istatistiksel olarak değerlendirilmesidir. Yöntem performans kriterleri; doğruluk, kesinlik, duyarlık ve seçimliliğidir.

Doğruluk: Doğruluk, ölçümlerin aritmetik ortalamasının gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata olarak ifade edilir. Ancak, gerçek değer bilinemez, tayin edilemez, bu nedenle pratikte doğru kabul edilen değer kullanılır. Bu durumda doğruluk, deneysel olarak ölçülen değer ile doğru kabul edilen değer arasındaki uyumun bir ölçüsü olarak da tanımlanabilir. Doğru kabul edilen değer (conventional true value), içerisindeki analit miktarı uzman laboratuvarlarca analiz edilerek doğru olduğu kabul edilen ve mutlaka bir belirsizliğe sahip değerdir. Doğruluğun sayısal ölçütü hata ile ifade edilir [48];

Mutlak hata, ölçülen değer (X_0) ile gerçek değer (X_g) arasındaki farktır.

$$E = X_0 - X_g \quad (1.5)$$

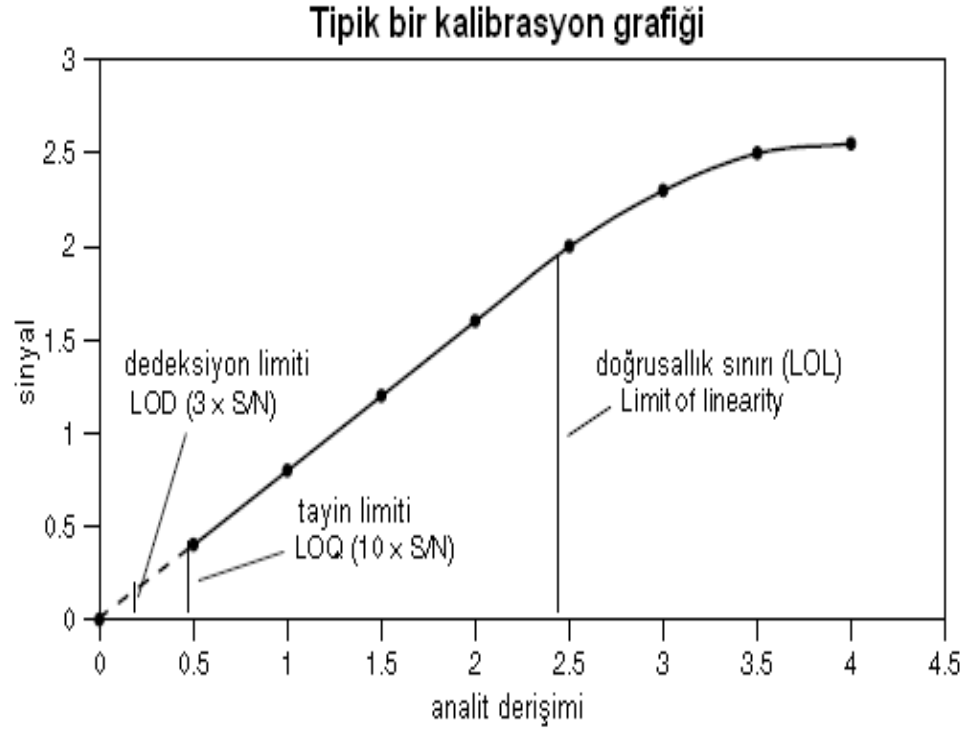
Bağıl hata (E_r), mutlak hatanın gerçek değere oranıdır. Genellikle doğruluğun bağıl hata ile verilmesi tercih edilir.

$$\% \text{Bağıl Hata}(E_r) = \frac{(X_0 - X_g)}{X_g} \times 100 \quad (1.6)$$

Duyarlık (hassasiyet): Duyarlık, sinyalin en küçük değişimine karşılık derişimdeki değişimi ifade eden bir özelliktir. 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 derişimine bağlı grafiğindeki doğrunun eğimi (kalibrasyon grafiğinin eğimi) olarak ifade edilir. Kalibrasyon grafiğinin eğiminin yüksek olması duyarlılığın yüksek olduğunu göstermektedir.

Analitik duyarlık sinyal için kullanılan birimlere bağılı değildir ve bu nedenle sinyal katlandırma işlemlerinden pratikçe etkilenmez, ancak derişime bağılıdır. Tayin sırasında, zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen, ancak miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimi gözlenebilme sınır (LOD) olarak adlandırılır. Uygun doğruluk ve kesinlikle saptanabilecek en küçük derişim ise tayin sınırı (LOQ) olarak isimlendirilir.



Şekil 1.7: Kalibrasyon grafiğı

Kesinlik: Tamamen aynı yolla yapılan tekrarlı ölçüm sonuçları arasındaki uyumu ifade eder. Kesinliğin detaylı ifadesinde tekrarlanabilirlik (repeatability) ve uyarlık (reproducibility) kavramları kullanılmaktadır.

Tekrarlanabilirlik: aynı laboratuvarında, aynı çözeltilerle, aynı cihaz yada düzenekle, aynı kişi tarafından küçük bir zaman dilimi içerisinde yapılan tekrarlı ölçümlerin uyumunu ifade eder.

Uyarlık: Farklı laboratuvarında farklı çözeltilerle, farklı cihaz yada düzenekle, farklı kişiler tarafından değişik zamanlarda yapılan ölçümlerin uyumunu ifade eder. Bu parametrelerin bir tanesinin bile farklı olması durumu uyarlıkla ifade edilir.

Tekrarlanan verilerden oluşan bir takımın kesinliğini ifade etmek için yaygın olarak üç terim kullanılır: Standart sapma (s), varyans (v), bağıl standart sapma (BSS) ve varyasyon katsayısı (yüzde bağıl standart sapma, %BSS).

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

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (1.7)$$

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

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (1.8)$$

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

$$V = (S)^2 \quad (1.9)$$

$$\% \text{ BSS} = \left(\frac{s}{x} \right) \cdot 100 \quad (1.10)$$

Seçimlilik: Yöntemin seçimliliği; örnek matrisinde bulunan diğer türlerden etkilenmeden (girişim olmaksızın) analit miktarını tayin edebilme özelliğidir. Ancak, matriste bulunan maddelerin girişiminden bağımsız madde tayin yöntemi hemen hemen yoktur.

Analite ait sinyali arttıran yada azaltan bileşenlere girişim (interferans) yapıcı denir. Girişim seçimliliği bozmakta ve doğruluğu azaltmaktadır.

1.11 Kemometri

Kemometri ilk olarak, 1970'li yıllarda istatistik ve matematiksel yöntemler ile birlikte bilgisayar ve yazılımların kullanıldığı kimyadaki uygulamalarıyla ortaya çıkmıştır . Kemometri ; kimyasal metotlarla elde edilen çok değişkenli verilerin matematiksel, istatistiksel ve bilgisayar yöntemlerle analizidir. Deneysel çalışmayı bir plan içinde, maksimum bilgiyi en iyi şekilde ve minimum sayıda deney yaparak elde etmektir. Plansız ya da yanlış planlanmış çalışma, gereğinden fazla deney yapılmasına, zaman kaybına ve doğruluğu az olan sonuçlar elde edilmesine neden olur.

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 [49].

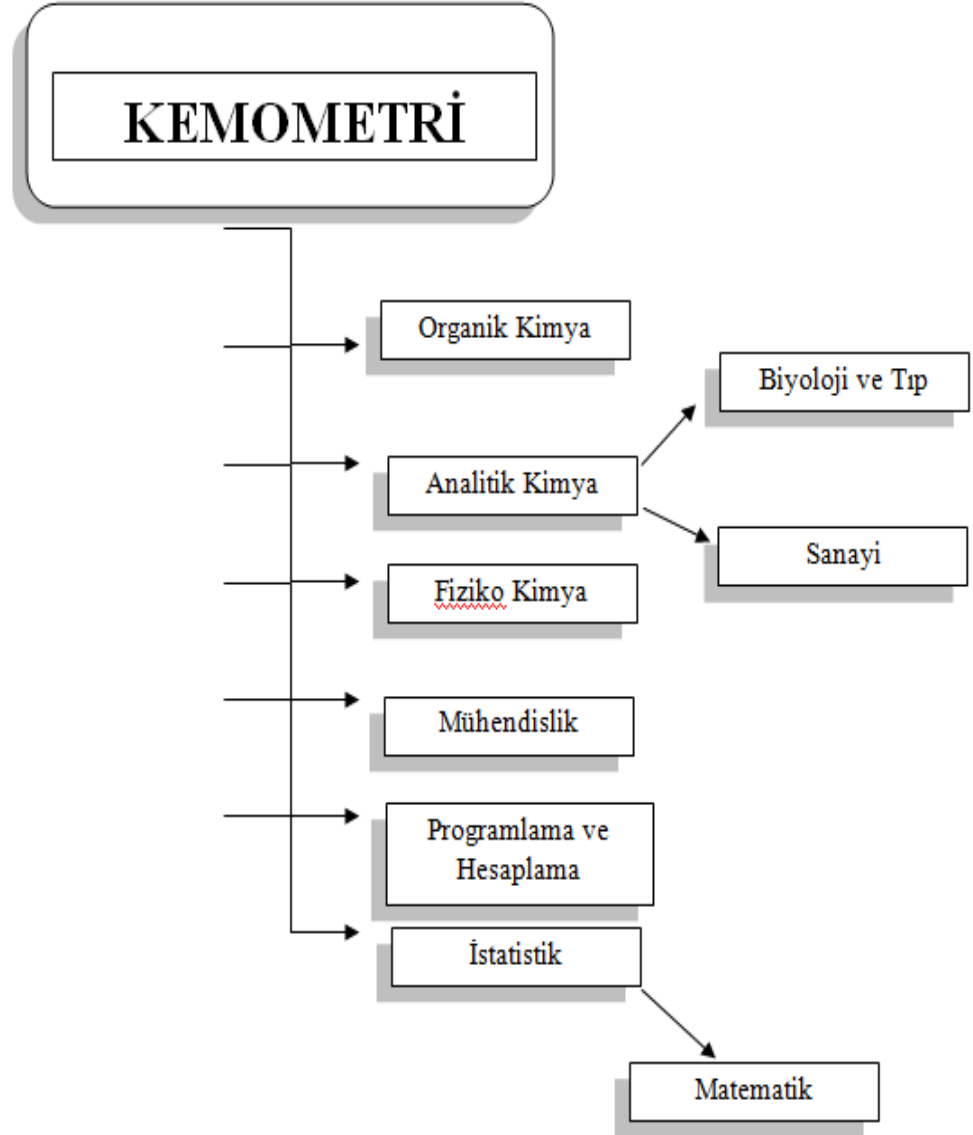
Verilerin değerlendirilmesi ve açıklanması için uygulanan bazı kemometrik metodlar aşağıda verilmiştir [50]:

Tanımlayıcı ve girişim istatistikleri (Descriptive and interference statistic)

- Sinyal prosesi (Signal processing)
- Deneysel dizayn (Experimental design)
- Modelleme (Modeling)
- Optimizasyon (Optimization)
- Numune tanıma (Pattern recognition)
- Sınıflandırma (Classification)
- Yapay zeka metodları (Artificial intelligence methods)
- Görüntü prosesi (Image processing)

Kemometrik yöntemler, kimyasal verilere etki eden parametreleri, bu parametrelerin etkisinin ne ölçüde olduğunu ve parametreler arasındaki etkileşim

miktarlarını belirlemek amaçlı geliştirilmiştir. Verilerin kemometrik yöntemlerle analizinde MATLAB, VISUAL BASIC ve C++ gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır.



Şekil 1.8: Kemometrinin farklı disiplinler ile ilişkileri

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 sıklıkla kullanmaktadırlar [50].

Kemometrik tekniklerde hangi parametrelerin etkili olduğu, bu parametrelerin etkileşim miktarının ne kadar olduğu ve bu parametrelerin etkileşim miktarının 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 [8].

1.11.1 Merkezi Kompozit Dizayn

Deneysel dizayn da sık sık karşılaşılabacak terimlerden bazıları faktör, yanıt ve seviyedir. Deneyin sonucunu etkileyen deneysel değişkenler faktör, deneyden elde edilen sonuç yanıt, faktörlerin aldığı değerler seviye olarak ifade edilir. Sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi değerşkenler kontrol edilebilen faktörlerdir.

Merkezi kompozit dizayn, full faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel ve star dizaynın kombinasyonu şeklindedir. Deney sayısı, faktör sayısına (k) bağlı olarak aşığıdaki formülle belirlenir:

$$\text{Deney sayısı} = 2^k + 2k + 1 \quad (1.11)$$

2^k full faktöriyel yada fraksiyonel faktöriyel dizayndaki deney sayısını, $2k$ star dizayn deney sayısını ve 1 ' de orta seviyedeki deney sayısını belirtmektedir [51].

Tablo 1.1: Üç seviyeli full faktöriyel dizayn ile merkezi kompozit dizayn yöntemlerinde yapılacak deney sayıları

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

Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle:

- 1.Faktörlerin etkisi incelenebilir,
- 2.Faktörler arasındaki etkileşim incelenebilir,
- 3.Tekrarlanan deneyler ile deneysel hatanın olup olmadığı anlaşılabilir,
- 4.Her bir faktörün parabolik etkileri incelenebilir ve optimum koşullar bulunur [42].

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; $2k$ 'daki seviyeler (-1) ve (+1), $2k$ ' dakiler $\pm \alpha$ ve 1 'deki seviye (0) olarak alınır. 3 faktör için star değerleri aşağıdaki gibidir:

$$\text{Dairesel dizaynda; } \alpha = \pm 1,682 \quad (1.12)$$

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

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2k} \quad \text{daireysel dizayn} \quad (1.13)$$

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

$\alpha = \pm 1.732$ olarak hesaplanır.

Star seviyelerinin aldığı değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\alpha = \frac{X - \text{orta değer}}{\text{orta değer ile en yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.14)$$

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.

Tablo 1.2: Merkezi kompozit dizayn tablosu

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

Merkezi kompozit dizayn yönteminin uygulanmasında yapılması gereken işlemler aşağıda sırasıyla verilmektedir [50,52].

1. Faktörler belirlenir (x_1, x_2, x_3).

2. Faktörlerin çalışma aralığı belirlenir.

3. Deney sayısı $(2^k + 2k + 1)$ belirlenir. Deneysel hataların saptanabilmesi için ilave olarak orta seviyede 5 tekrar deneyi daha yapılır ve deney sayısı formülle bulunandan 5 fazladır.
4. Her bir deney için faktörlerin kod değerlerini (ve gerçek değerlerini) gösteren merkezi kompozit dizayn tablosu oluşturulur.
5. Merkezi kompozit dizayn tablosunda belirtilen deneyler yapılır ve yanıt (y) değerleri elde edilir.
6. Çalışma aralığındaki faktörlerin kod değerleri kullanılarak 20×10 boyutunda matematiksel bir matris (dizayn matrisi, D) oluşturulur.
7. Yanıt (y), dizayn matrisinde belirtilen deneysel koşullar (D) ve regresyon parametreleri (katsayılar, b) arasındaki ilişki “ $y = D \cdot b$ ” şeklinde belirtilir. D matrisi kare matris olmadığı için, b değerleri yalancı (pseudo) ters fonksiyon - $b = (D^{\perp} \cdot D)^{-1} \cdot D^{\perp} \cdot y$ - uygulanarak elde edilmelidir. D matrisinin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımıyla yapılması gereken işlem sırası aşağıda verilmektedir:
 - i. D matrisinin transpozu alınır, (D^{\perp})
 - ii. Matrisin transpozu ile kendisi çarpılır, $(D^{\perp} \cdot D)$
 - iii. $(D^{\perp} \cdot D)$ matrisinin tersi alınır, $(D^{\perp} \cdot D)^{-1}$
 - iv. Deneyler sonunda elde edilen yanıt (y) değerleri ile $(D^{\perp} \cdot D)^{-1} \cdot D^{\perp}$ çarpılması sonucunda b değerleri elde edilir, $[b = (D^{\perp} \cdot D)^{-1} \cdot D^{\perp} \cdot y]$
8. b değerleri kullanılarak aşağıda verilmekte olan y denklemi oluşturulur, $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$ (Modelin içerdiği regresyon parametreleri: b_1, b_2, b_3 temel etkiler için; b_{11}, b_{22}, b_{33} kuadratik etkiler için; b_{12}, b_{13}, b_{23} iki faktör arasındaki etkileşim için katsayılarıdır)
9. y denkleminin x_1, x_2, x_3 'e göre türevleri alınarak yeni denklemler elde edilir, bu denklemler sıfıra eşitlenerek çözülür ve x_1, x_2, x_3 'un kod değerleri bulunur,

10. Kod değerlerinin (1.8)'de verilen eşitlikle gerçek değerlere dönüştürülmesiyle faktörlerin optimum koşulları belirlenmiş olur.

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

Tablo 1.3: Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris

| Deney | X ₀ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁₁ | X ₂₂ | X ₃₃ | x ₁₂ | X ₁₃ | X ₂₃ |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 3 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 7 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 1 | -1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 1 | 1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 1 | 0 | -1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 1 | 0 | 1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 1 | 0 | 0 | -1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 1 | 0 | 0 | 1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

1.11.2 Çoklu Bileşen Analizi

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 bileşikleri içeren karışımların kantitatif analizi için oldukça kullanışlı olduğu kanıtlanmıştır. Çok değişkenli kalibrasyonların absorptans sinyallerine uygulanmasıyla çoklu bileşen analizlerinden elde edilen sonuçların doğruluğu, yöntem ve kullanılan analitik sinyallere bağlıdır.

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

Spektrometrik bir ölçümde, ölçülen absorptans değerini etkileyen birden fazla bileşenden oluşmuş bir karışım için çoklu bileşen analiz yönteminde yapılması gereken işlemler sırası ile verilmektedir [50, 51].

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

1. Molar absorptivitelere ϵ_{ij} ve $i \times j$ boyutunda E matrisi oluşturulur;

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

Çoklu bileşen analizi için oluşturulan matris:

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

2. E matrisinin transpozunu alınır, E^{\perp}
3. E matrisi ile E^{\perp} matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur; $E \times E^{\perp} = E'$
4. Farklı dalga boylarında elde edilen absorptans sinyalleri kullanılarak D matrisi oluşturulur,
5. D matrisi ile E^{\perp} matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur; $D \times E^{\perp} = D'$
6. E' nin tersi ile D' çarpılır ve karışımdaki bileşenlerin derişimlerini içeren matris elde edilir; $C = (E')^{-1} \times D'$

2. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

2.1 Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Deneylerde çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su analitik saflıkta olup ters osmoz sistemi ile elde edilmiştir.

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

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

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

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

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

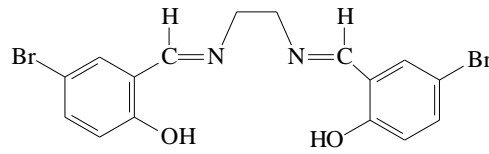
Metal tayinleri için Perkin Elmer AAnalyst 200, döteryum düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak Cu, Ni, Zn ve Fe oyuk katot lambaları kullanılmıştır. . Her bir metalin miktarının belirlenmesi için FAAS çalışma şartları da aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Tablo 2.1: Her bir element analizi için lamba akımı, alev yüksekliği, dalga boyu ve yakıt akış hızı değerleri

| | Fe | Cu | Zn | Ni |
|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Dalga boyu (nm) | 248,33 | 324,75 | 213,86 | 232,00 |
| Bant genişliği (nm) | 1,8/1.35 | 2,7/0,8 | 2,7/1,8 | 1,8/1,35 |
| Lamba akımı(mA) | 30 | 30 | 15 | 30 |
| Yakıt akış hızı (L/min) | Asetilen2.5 0 Hava:10.00 | Asetilen2.50 Hava:10.00 | Asetilen2.50 Hava:10.00 | Asetilen2.50 Hava:10.00 |
| Alev yüksekliği(mm) | 7 | 7 | 7 | 7 |

2.2 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

DeneYlerde kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıktadır. DeneYlerde kullanılan [N,N'-bis(5-bromo-salisiden)-etilendiamin] ligandı Tübitak projesi (TBAG 105T153) kapsamında sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır.



Şekil 2.1: N,N'-bis(5-bromosalisiden)etilendiamin

2.2.1 Metal Standartları

Kompleksleştirme deneYlerinde kullanılan metal katyonlarının markaları ve katalog numaraları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Tablo 2.2: Metal iyonları ve katalog numaraları

| Metal İyonu | Derişim | Markası | Katalog numarası |
|------------------|-----------|---------|------------------|
| Fe ⁺³ | 1000 mg/L | Merck | 109972 |
| Cu ⁺² | 1000 mg/L | Merck | 109987 |
| Zn ⁺² | 1000 mg/L | Merck | 109953 |
| Ni ⁺² | 1000 mg/L | Merck | 109989 |

2.2.2 Yağ Standartları

Optimum koşulların belirlenmesi için merkezi kompozit dizayn denemelerinde kullanılan yağ bazlı metal standartları, marka ve katalog numaraları aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Tablo 2.23: Yağ standartları ve katalog numaraları

| Metal İyonu | Derişim | Markası | Katalog numarası |
|------------------|------------|----------|------------------|
| Fe ⁺³ | 5000 mg/kg | Conostan | 508619 |
| Cu ⁺² | 5000 mg/kg | Conostan | 507717 |
| Zn ⁺² | 5000 mg/kg | Conostan | 507718 |
| Ni ⁺² | 5000 mg/kg | Conostan | 506516 |

2.2.3 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Çözeltiler

Schiff bazının metallerle kompleksleşmesinde pH etkisini belirlemek amacıyla yapılan spektrum tarama işlemlerinde pH=4-10 arasında tampon çözeltiler kullanılmıştır. Kullanılan bu kimyasalların marka ve katalog numaraları çizelgede verilmektedir.

Tablo 2.4: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler

| Kimyasal Madde | Katalog Numarası | Markası |
|-------------------------------------|------------------|---------|
| Asetik asit | 100063 | Merck |
| Sodyumasetat | 106268 | Merck |
| Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat | 106346 | Merck |
| Disodyum hidrojen fosfat | 106586 | Merck |
| Amonyum klorür | 101145 | Merck |
| Amonyak | 105426 | Merck |

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

Ekstrakte edilen metal katyonlarının FAAS ile direk tayini için kompleksler UV lamba altında asitli ve asitsiz ortamlarda bozundurulma işlemine tabi tutulmuşlardır. Komplekslerin bozundurulması ve tampon çözeltilerin ince ayarının yapılması için aşağıdaki inorganik asit ve bazlar kullanılmıştır.

Tablo 2.5: İnorganik asit ve bazlar

| Kimyasal Madde | Katalog Numarası | Markası |
|------------------|------------------|---------|
| NaOH | 106462 | Merck |
| HCl | 113386 | Merck |
| HNO ₃ | 100456 | Merck |

2.2.5 Kullanılan Çözücüler

Ligand çözeltisinin hazırlanmasında çözücü olarak etanol ve yağ bazlı metal standartlarının hazırlanmasında ise n-hekzan kullanılmıştır. Bu çözücülere ait katalog bilgileri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Tablo 2.6: Kullanılan çözücüler ve katalog numaraları

| Çözücü | Katalog Numarası | Markası |
|------------|------------------|---------|
| Etil Alkol | 100983 | Merck |
| n-Hekzan | 104368 | Merck |

2.3 Deneylede Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

2.3.1 [N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)etilendiamin](BSEDA) Çözeltilisinin Hazırlanması

Molekül ağırlığı 426,1 g olan BSEDA' nin 2×10^{-4} M'lık 100 mL çözeltilisini hazırlanması amacıyla 0,0085 g tartımı alınmış ve 70 mL etil alkol de çözüldükten sonra son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

2.3.2 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Kompleksleşme çalışmalarında kullanılan metal çözeltileri, 1000 ppm'lik standartlardan Tablo 2.6 'da verilen hacimlerde alınarak son derişimi 1×10^{-3} M olacak şekilde %70'lik (v/v) etil alkol-su çözeltilisiyle hazırlanmış ve son hacim 50 mL'ye tamamlanmıştır.

Tablo 2.7 : Metal çözeltilerinin hazırlanması

| Metal | Stok Derişimi (mg/L) | Stoktan Alınan Hacim (mL) | Son Hacim (mL) | Son Derişim (mol/L) |
|------------------|----------------------|---------------------------|----------------|---------------------|
| Fe ⁺³ | 1000 | 2,793 | 50 | 1×10^{-3} |
| Cu ⁺² | 1000 | 3,185 | 50 | 1×10^{-3} |
| Zn ⁺² | 1000 | 3,268 | 50 | 1×10^{-3} |
| Ni ⁺² | 1000 | 2,941 | 50 | 1×10^{-3} |

2.3.3 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Kompleksleşmenin en yüksek verimle gerçekleştiği pH değerinin belirlenmesinde derişimi 0,1 M olan tampon çözeltiler kullanılmıştır. Bu tampon

çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tampon çiftleri aşağıdaki tablo 2.8 de verilmiştir.

Tablo2.8 :Hazırlanan tampon çözeltiler

| pH | Kimyasal Maddeler |
|----|---|
| 4 | CH ₃ COOH / CH ₃ COONa |
| 5 | CH ₃ COOH / CH ₃ COONa |
| 6 | NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O / NaHPO ₄ |
| 7 | NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O / NaHPO ₄ |
| 8 | NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O / NaHPO ₄ |
| 9 | NH ₄ Cl / NH ₃ |
| 10 | NH ₄ Cl / NH ₃ |

2.3.4 Yağ Bazlı Metal Standartlarından Temsili Yağ Örneklerinin Hazırlanması

Son derişimi 5 mg/kg metal içerecek şekilde, metal içeriği 5000 mg/kg olan yağ bazlı metal standartlarından gerekli miktarlar alınarak çözeltiler hazırlanmıştır. Bunun için 0,3 g tam tartımı alınmış yağ bazlı metal standardı n-hekzan ile son kütle 300 g olacak şekilde tamamlanmıştır.

2.4 Uygun pH'nin Belirlenmesi

Spektrofotometrik çalışmalarda kullanılacak dalga boyunun belirlenmesi ve kullanılan Schiff bazının söz konusu metallerle kompleks oluşturup oluşturmadığının anlaşılması amacıyla son derişimleri $1,5 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde metal ligand karışımları pH=4-10 aralığında ve 190-900 nm dalga boyu aralığında ayrı ayrı spektrumları alınmıştır.

2.5 Kinetik Çalışma

Kompleksin oluşma, dengeye gelme ve kararlı kalma süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada metal ve ligandın son derişimlerinin

$1,5 \times 10^{-5}$ M olduğu bir karışım kullanılmıştır. Bu çözeltinin kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda 60 dakika süre ile 10 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

Spektrofotometrik ölçümlerle, ışığı absorblayan bir geçiş metali iyonu kompleksindeki, metal iyonu/ ligand oranı, yani kompleksin stokiyometrisi belirlenebilir. Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada aynı derişimdeki metal ve ligand çözeltilerinden değişen oranlarda V_M/V_T karsımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımların gerekli bekleme süresi göz önüne alınarak, 221nm-154nm-338nm dalga boylarında ve pH=4 değerinde absorbansları alınmıştır.

Tablo 2.9: V_M/V_T oranları

| | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| $V_{\text{metal}}(\text{mL})$ | 0 | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 3,5 | 4 | 4,5 | 5 |
| $V_{\text{ligand}}(\text{mL})$ | 5 | 4,5 | 4 | 3,5 | 3 | 2,5 | 2 | 1,5 | 1 | 0,5 | 0 |
| Kasyonun Hacim Kesri V_M/V_T | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |

2.6.2 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Komplekslerin oluşum sabitlerinin belirlenebilmesi amacıyla $1,5 \times 10^{-5}$ M metal ve ligand çözeltileri 1:1 oranında karıştırılmıştır.

Elde edilen kompleks, metal ve ligandın $1,5 \times 10^{-5}$ M çözeltilerinin spektrumları alınarak 3 farklı dalga boyu belirlenmiş, bu dalga boylarında farklı derişimlerdeki çözeltilerinin absorbansları kullanılarak kompleks oluşum sabitleri

hesaplanmıştır. Kompleks oluşum sabitlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır.

$$A = \epsilon_M b C_M + \epsilon_L b C_L + \epsilon_{ML} b C_{ML} \quad (2.1)$$

Lineer kalibrasyon grafikleri kullanılarak 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) hesaplanmıştır. ML, M, L için bulunan denge derişimleri aşağıdaki kompleks oluşumu denge sabiti (2.2) eşitliğinde yerlerine yazılarak, BSEDA ligandının Fe^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} metal kanyonları ile oluşturduğu komplekslerin, kompleks oluşum sabitleri 3 paralel tekrarlanarak hesaplanmıştır.

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

2.7 Komplekslerin UV Lamba Altında Bozundurulması

Elde edilen ekstratlar FAAS ile direk tayini için, asitli ve asitsiz ortamlarda UV ışık altında tutulmuştur. Sonrasında ekstratların FAAS ile absorbansları ölçülerek aşağıdaki 2.3' nolu eşitlik ile yüzde absorbans değişimleri hesaplanmıştır. Bunun sonucunda da zamana karşı absorbans grafiği çizilerek bozundurma işleminin uygun koşullar bulunmuştur.

$$\%A.D = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \times 100 \quad (2.3)$$

2.8 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu için Optimum Koşulların Belirlenmesi

Yenilebilen yağlardan, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin ekstraksiyonu için pH=4 değerinde N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-etilendiamin Schiff bazı kullanılarak kompleksleştirilmesi sağlanmıştır. Kompleksleşme üzerine sıcaklık, karıştırma süresi ve Schiff baz : yağ oranı gibi değişkenlerinin optimizasyonu amacıyla kemometrik dizayn yöntemlerinden biri olan merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılmıştır.

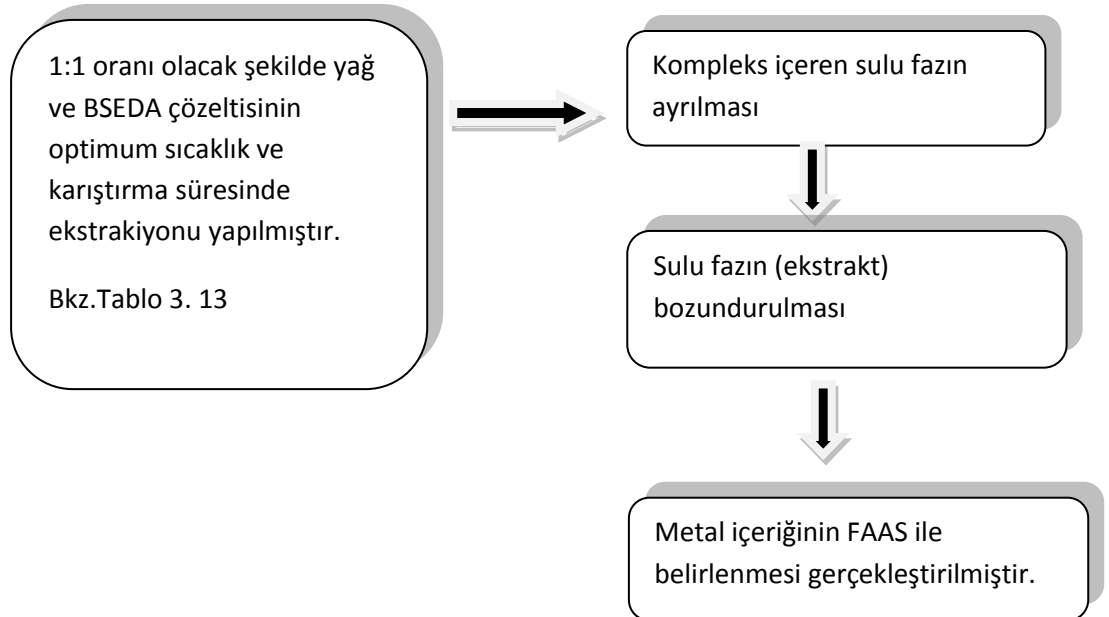
Çalışmalarda her bir metal için yağ bazlı metal standardı kullanılarak, n-hekzan ile 5 mg/kg'lık temsili yağ örnekleri hazırlanmıştır. Bu temsili yağ örneklerinin metal içeriği Schiff bazı ile 1:1 oranında kompleksleştirilerek ekstrakte edilmiş ve elde edilen sulu çözeltilerin metal derişimleri FAAS ile tayin edilerek ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Her bir metal için belirlenen faktörler ve bu faktörlerin değerleri aşağıdaki gibi Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.10: Fe⁺³, Cu⁺², Zn²⁺ ve Ni²⁺ için faktörler ve belirlenen aralıklar

| | | | | |
|---------------------------|------------------------------------|-----|----|-----|
| X ₁ (1.faktör) | Schiff baz/ yağ(V/W) oranı (mL/ g) | 0,5 | 1 | 1,5 |
| X ₂ (2.faktör) | Karıştırılma süresi (dakika) | 5 | 10 | 15 |
| X ₃ (3.faktör) | Sıcaklık (°C) | 25 | 30 | 35 |

Merkezi kompozit dizayn kapsamında 20 deneme yapılmış, her bir deneme için % geri kazanımlar ve yanıt değerleri hesaplanmıştır. Bulunan bu yanıt değerleri kullanılarak tablo 3.11'de verilen denklemler elde edilmiştir. Bu denklemler Excell programı kullanılarak çözülmüştür. Çözülen denklemlerden her bir faktör için optimum şartlar hesaplanmıştır. Yöntemimizde ;



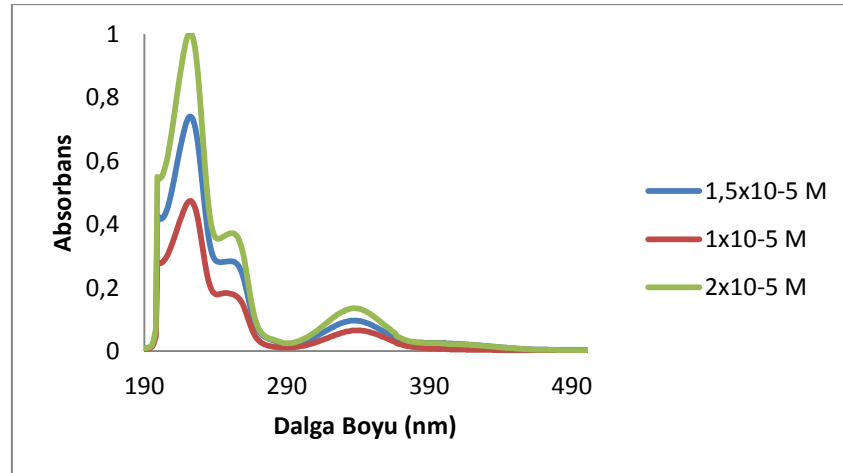
3. BULGULAR

3.1 Schiff Baz İçin Uygun Çözgen Belirlenmesi

Çalışmamızda etilendiamin ile 5-bromo-2-hidroksi-benzaldehit maddelerinin reaksiyonu sonucu sentezlenen ve Tübitak TBAG-105T153'nolu proje kapsamında yapısı aydınlatılmış olan N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-etilendiamin (BSEDA) ligandı kullanılmıştır. Ligand suda tamamen çözünmediğinden, çözmek için alkollü su karışımları denenmiş ve etanol su karışımında hazırlanan çözeltilerin berraklığını koruduğu gözlenmiştir. Çözgen olarak %70 etanol %30 su karışımının uygun olduğu belirlenmiştir. Çalışmada BSEDA ile ilgili tüm çözeltilerin hazırlanmasında %70' lik etanol içeren su karışımı kullanılmıştır.

3.2 Schiff Bazı İçin Uygun Derişimin Belirlenmesi

Spektrofotometrik çalışmalarda Schiff bazı çözeltilerinin absorbanlarının 1'i geçmeyecek şekilde uygun derişimde hazırlanması gereklidir. Bu amaçla farklı derişimlerde ligand çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin 190-500 nm aralığında absorpsiyon spektrumları alınmıştır;

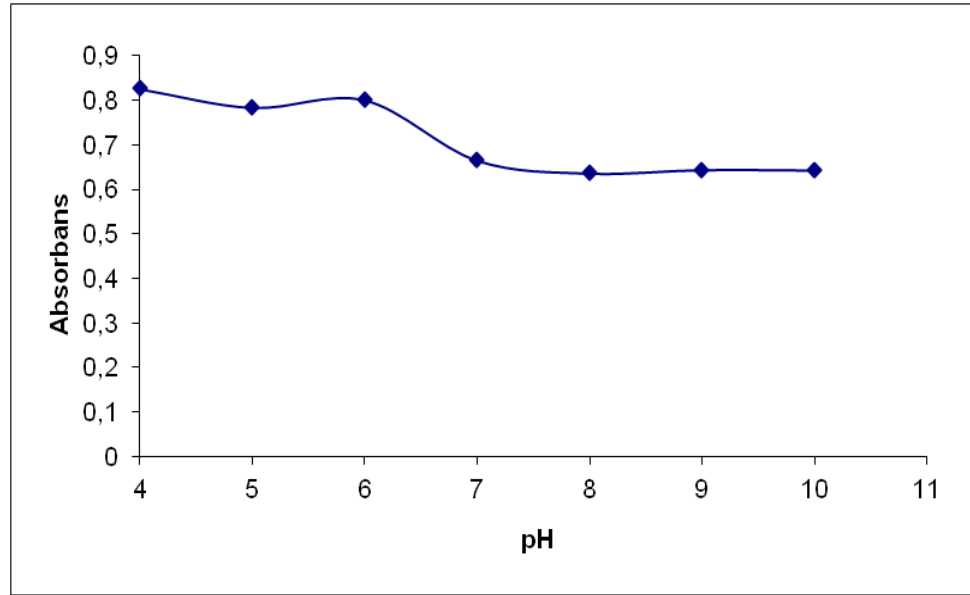


Şekil 3.1: BSEDA ligandının farklı derişimlerdeki absorpsiyon spektrumları

BSEDA ligandı için $1,0 \times 10^{-5}$, $1,5 \times 10^{-5}$, 2×10^{-5} mol L⁻¹ ligand çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.1’ de yer almaktadır. BSEDA ligandı ile metallerin oluşturduğu kompleks özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili yapılacak çalışmalarda absorbansın 1’e en yakın olduğu $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ derişiminde çalışılmasına karar verilmiştir.

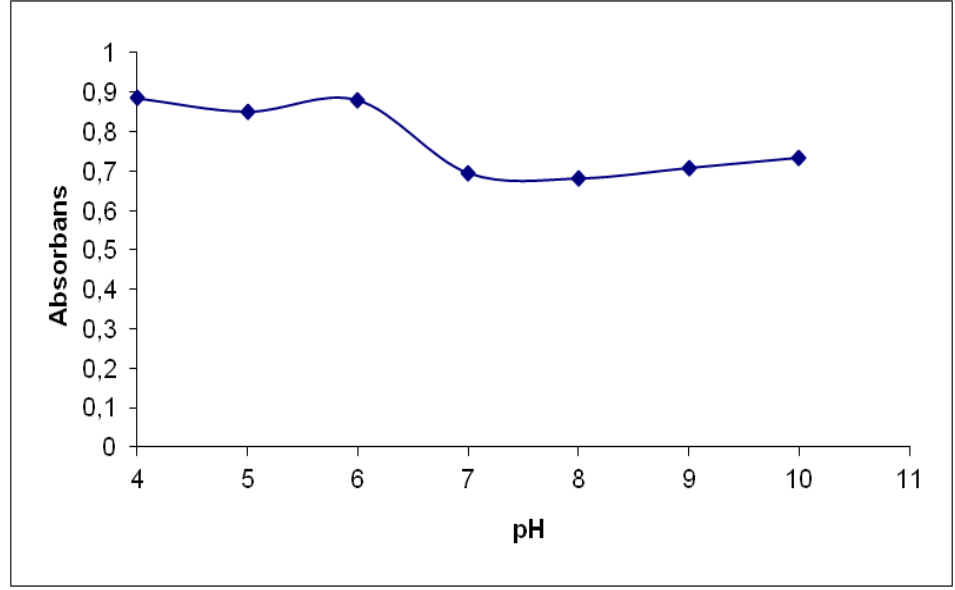
3.3 pH Etkisi

Kimyasal reaksiyonların pek çoğu pH’ye bağımlılık gösterir. Kompleksleşme tepkimesinin en iyi verimle gerçekleşeceği pH nın belirlenmesi için son derişimleri $1,5 \times 10^{-5}$ olacak şekilde metal ve ligand çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrometresi ile 190-900 nm dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlarda maksimum absorpsiyonun gözlendiği 221 nm dalga boyundaki absorbanslar pH’ya bağılı olarak ölçülmüştür. BSEDA ile Cu, Fe, Zn ve Ni komplekslerine ait absorbansın pH ile değışim grafikleri Şekil 3.2-3.5 ‘ te verilmiştir.



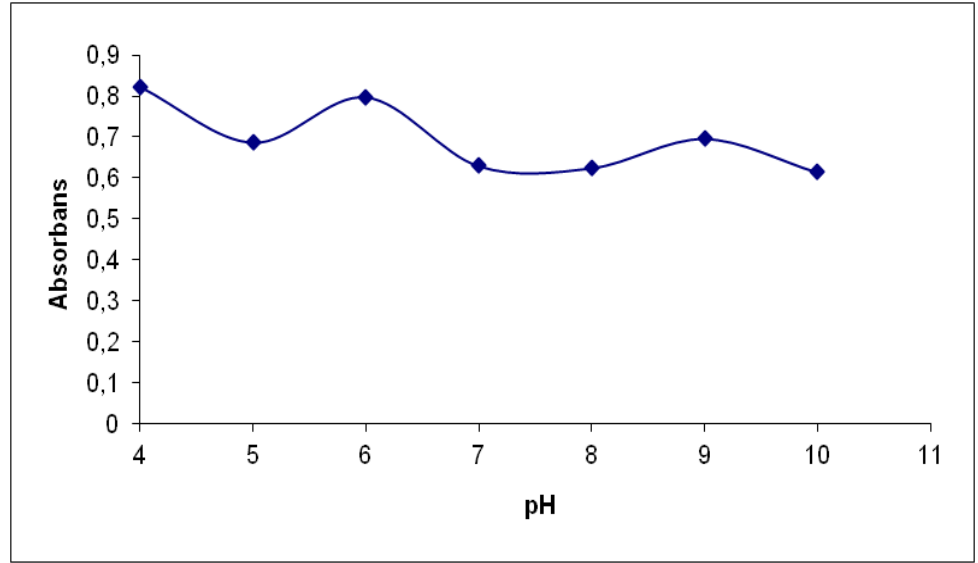
Şekil 3.2: Fe:BSEDA kompleksinin pH ile absorbans değışimi

Fe:BSEDA kompleksine ait şekil 3.2’de uygun pH’nın 4 olduğuna karar verilmiştir.



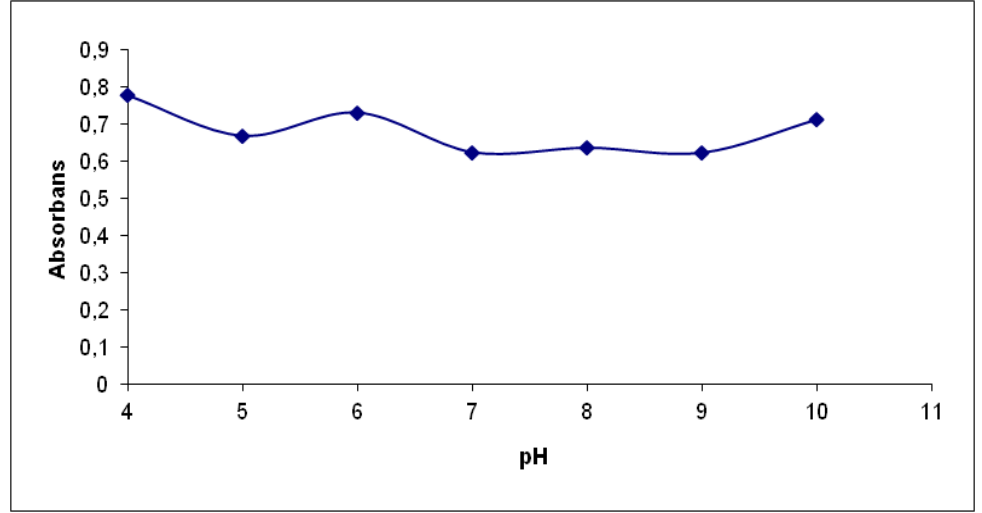
Şekil 3.3: Cu:BSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi

Şekil 3.3'te Cu:BSEDA için verilen grafikte uygun pH'nın 4 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.4: Zn:BSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi

Zn:BSEDA kompleksine ait şekil 3.4'de uygun pH'nın 4 olduğu bulunmuştur.

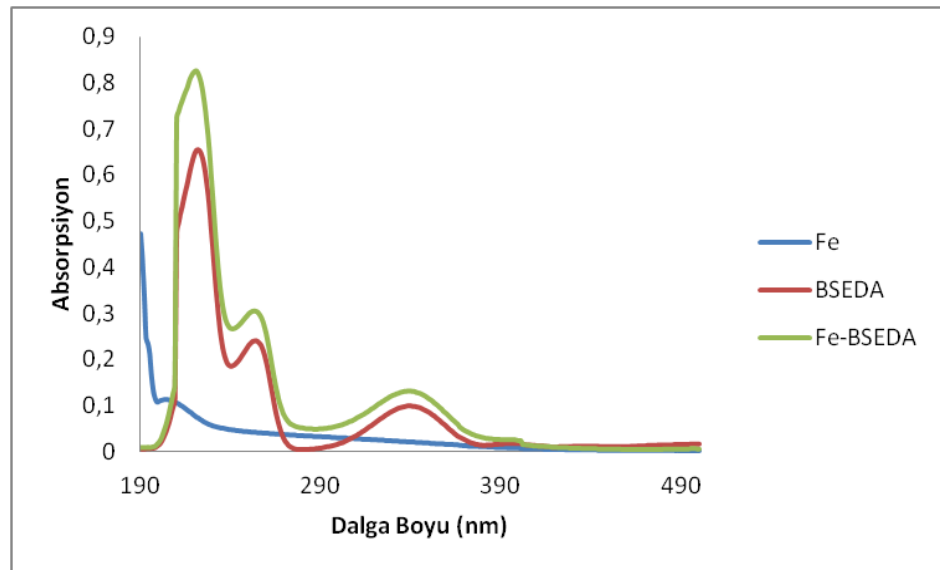


Şekil 3.5: Ni:BSEDA kompleksinin pH ile absorbans değişimi

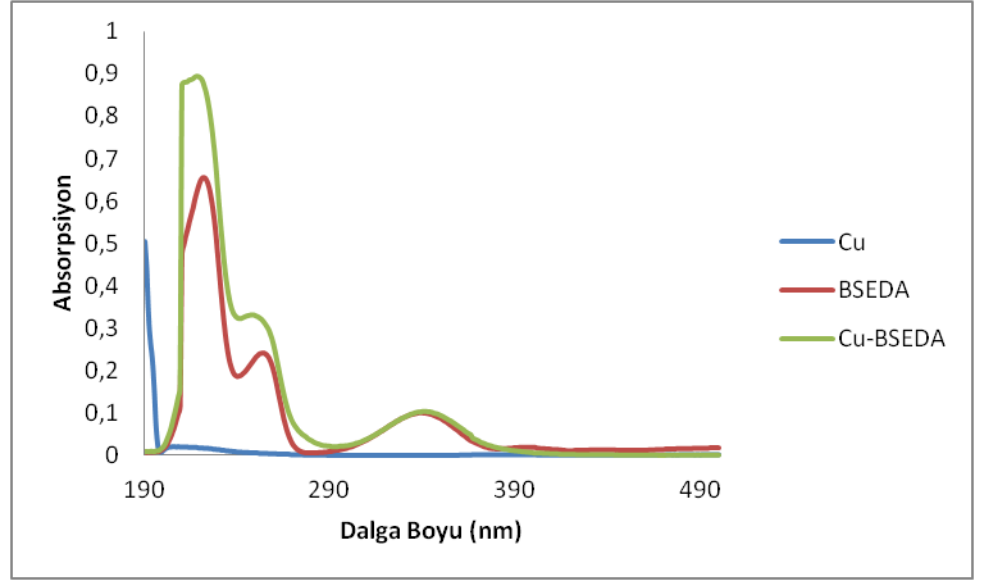
Şekil 3.5’te verilen grafiğe bakılarak uygun pH 4 olarak belirlenmiştir.

pH=3 ve daha asidik çözeltilerde BSEDA bazının imin bağı parçalandığı için, $pH \leq 3$ değerlerinde çalışılmamıştır. pH=4-10 aralığında Fe, Cu, Zn, Ni komplekslerinin absorbans değerlerine bakıldığında, komplekslere ait en uygun pH’ın 4 olduğu görülmektedir. Çalışmamızın bundan sonraki kısımlarında çözelti ortamı pH=4’e tamponlanarak çalışılmıştır.

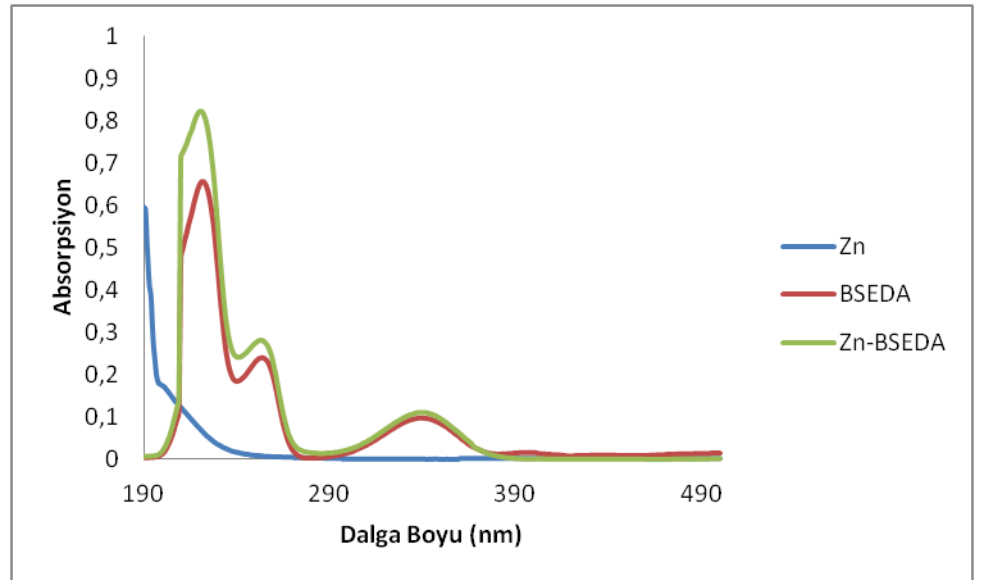
Uygulamalar sonunda pH=4’te belirlenen Fe, Cu, Zn, Ni için metal, ligand ve komplekslerine ait spektrumlar aşağıdaki gibidir;



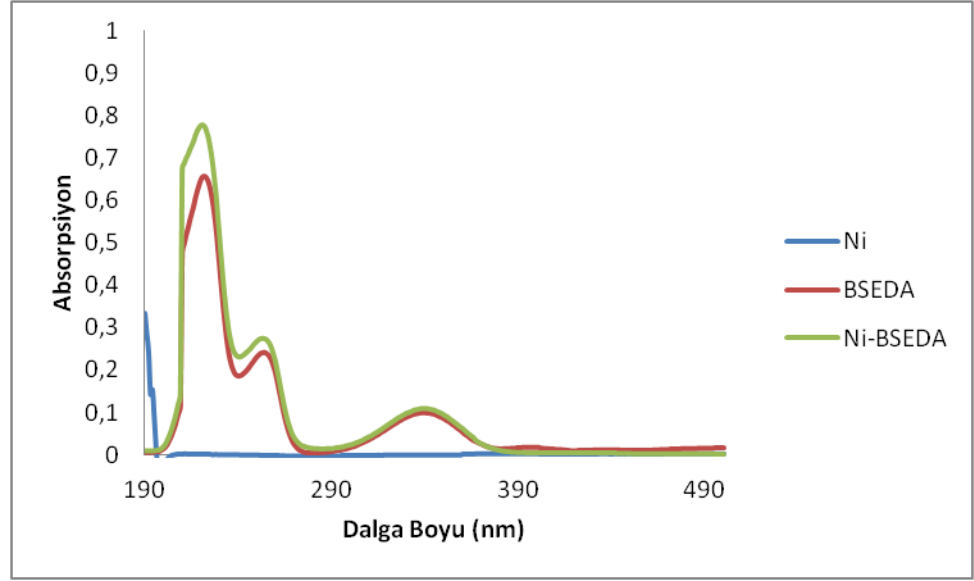
Şekil 3.6: Fe:BSEDA, BSEDA ve Fe spektrumları (pH=4)



Şekil 3.7: Cu:BSEDA, BSEDA ve Cu spektrumları (pH=4)



Şekil 3.8: Zn:BSEDA, BSEDA ve Zn spektrumları (pH=4)

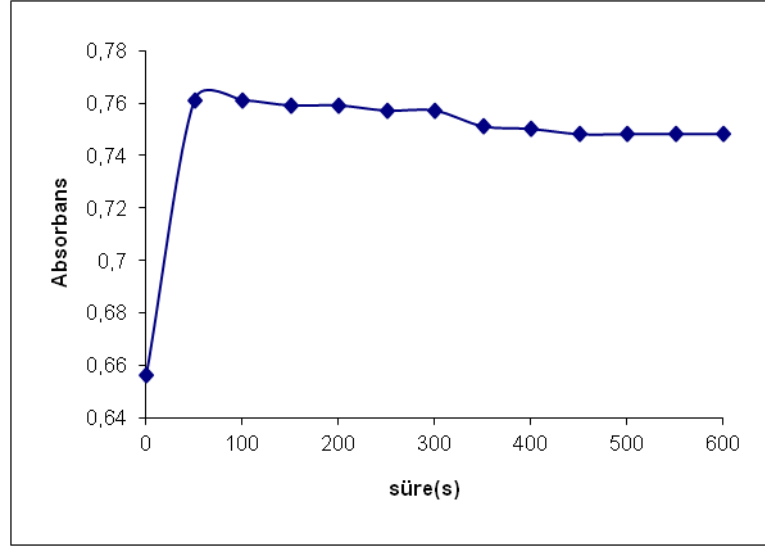


Şekil 3.9: Ni:BSEDA, BSEDA ve Ni spektrumları (pH=4)

Şekil 3.6-3.9 ' da 3 maksimum dalga boyu görülmektedir. 221 nm' de kompleksin absorbansının liganda göre nispeten daha büyük olduğundan çalışmada 221 nm dalga boyunda ve alternatif olarak da 254 ve 338 nm dalga boylarında çalışılmasına karar verilmiştir.

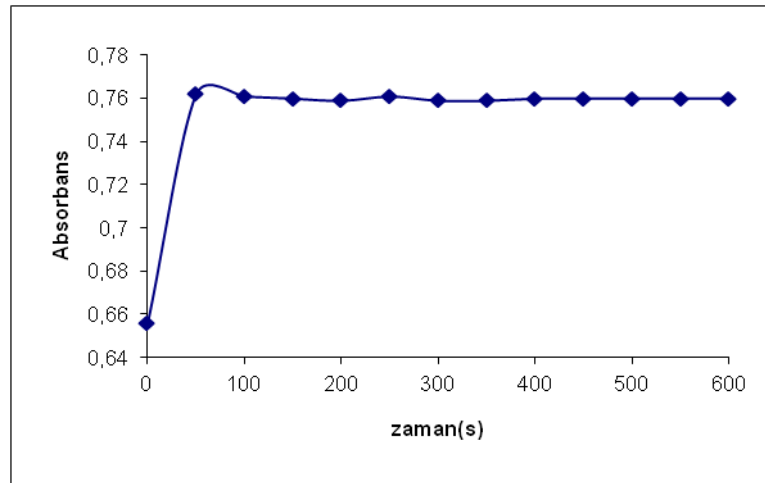
3.4 Kinetik Çalışmalar

Kompleksin oluşma, dengeye gelme ve kararlı kalma süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada metal ve ligandın son derişimlerinin $1,5 \times 10^{-5}$ M olduğu bir karışım kullanılmıştır. Bu çözeltinin kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda 60 dakika süre ile 10 saniyede bir absorbans sinyali ölçülerek kinetik değişimler izlenmiştir. Bu çalışmalar tespit edilen uygun çözelti ve pH ortamında gerçekleştirilmiş ve belirlenen dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. Şekil 3.10-3.13'de komplekslere ait kompleks absorbansının zamanla değişim grafiği verilmektedir.



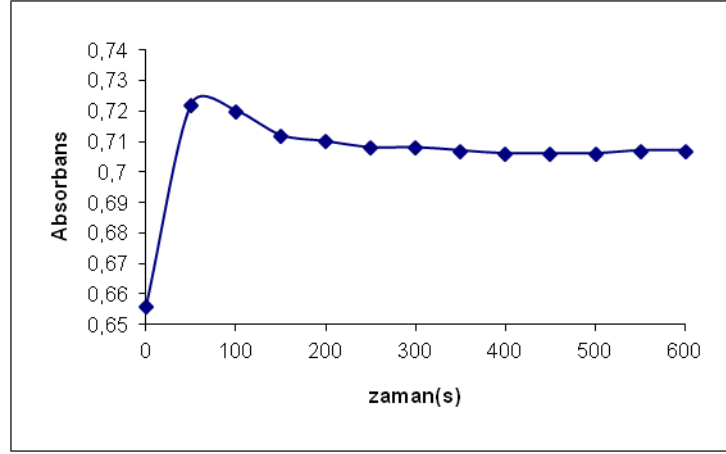
Şekil 3.10: Fe:BSEDA kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)

Şekil 3.10’da görüldüğü gibi Fe:BSEDA kompleksine ait grafikte kompleksleşmenin 1 dakika içinde çok hızlı bir şekilde tamamlandığı görülmektedir.



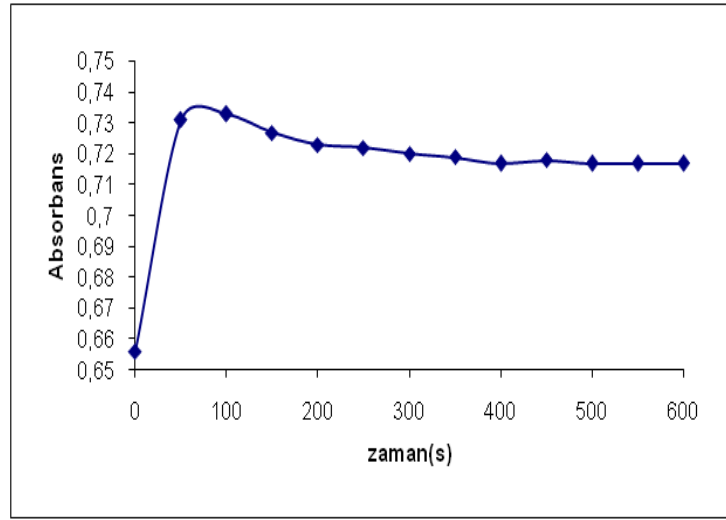
Şekil 3.11: Cu:BSEDA kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)

Şekil 3.11’da görüldüğü gibi Cu:BSEDA kompleksine ait grafikte kompleksleşmenin 1 dakika içinde tamamlandığı ve bir saat süreyle alınan ölçümlerin sabit değerlerde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.12: Zn:BSEDA kompleksinin absorbanasının zamana bağlı değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)

Şekil 3.12’da görüldüğü gibi Zn:BSEDA kompleksine ait grafikte kompleksleşmenin 1 dakika içinde çok hızlı bir şekilde tamamlandığı ve bir saat boyunca alınan ölçümlerde sabit bir değerde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.13: Ni:BSEDA kompleksinin absorbanasının zamana bağlı değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)

Şekil 3.13’da görüldüğü gibi Ni:BSEDA kompleksine ait grafikte kompleksleşmenin 1 dakika içinde çok hızlı bir şekilde tamamlandığı görülmektedir.

Şekil 3.10-3.13’de verilmiş olan absorbanans-zaman grafiklerinden de görülebileceği gibi, 1 dak.’dan sonra komplekslerin absorbanans sinyallerinin 1 saat

süresince hemen hemen sabit kaldığı gözlemlendiğinden, kompleksin dayanıklılığını bu süre içinde koruduğu da söylenebilir.

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

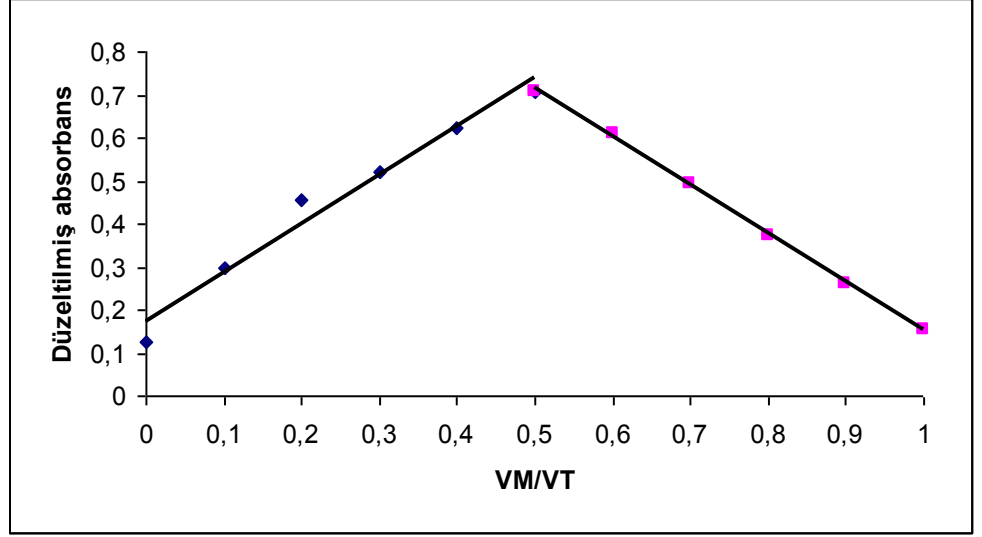
3.5 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

BSEDA ligandının Fe, Cu, Zn ve Ni ile oluşturduğu komplekslerdeki metal:ligand oranının belirlenmesinde job metodu uygulanmıştır. Bunun için değişen oranlarda metal ve ligand (V_M/V_T) karışımları hazırlanmış ve absorbansları ölçülmüştür. Metal ligand oranının belirlenmesi amacıyla katyonun hacim kesrine karşılık (V_M/V_T) kompleks absorbansı grafiğe geçirilmiştir. Kompleks ve ligand spektrumları birbirine çok benzer olduğundan, pek çok noktada birbiri üzerine çakışmaktadır. Bu nedenle artan ligand için ölçülecek absorbansın, kompleks absorbansı olarak değerlendirilmesi yanlış olacağından, düzeltilmiş absorbans değerleri kullanılmıştır. Düzeltilmiş absorbans değerlerinin hesaplanmasında metal ve liganda ait kalibrasyon grafiklerinden bulunan molar absorpsiyon katsayılarından (ϵ) yararlanılmıştır.

Düzeltilmiş absorbans değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır;

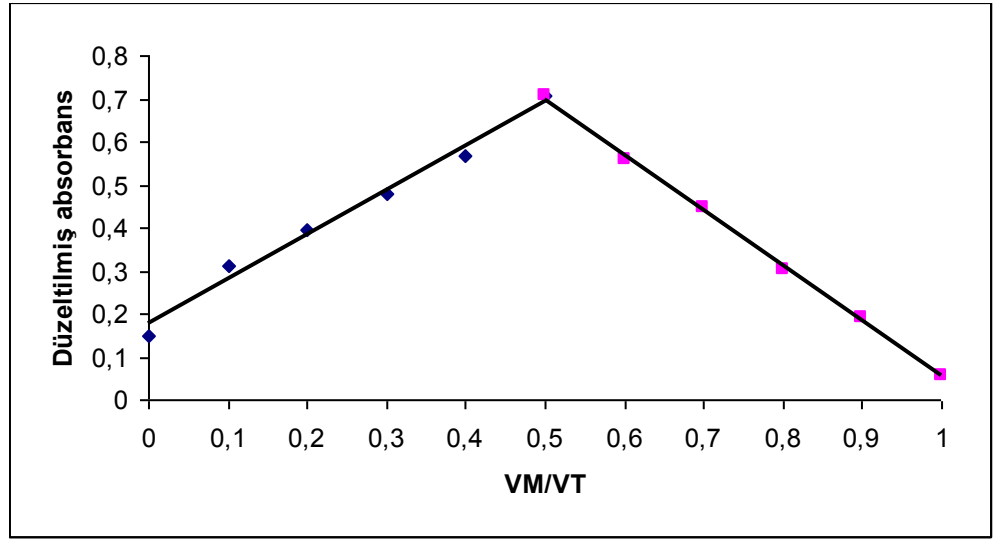
$$A_{okunan} - A_{teorik} = A_{düzeltilmiş} \quad (3.1)$$

Aşağıdaki şekil 3.14-3.17'de katyonun hacim kesrine karşılık (V_M/V_T) düzeltilmiş kompleks absorbansları ile job metoduna göre oluşturulan grafikler aşağıdaki gibidir:



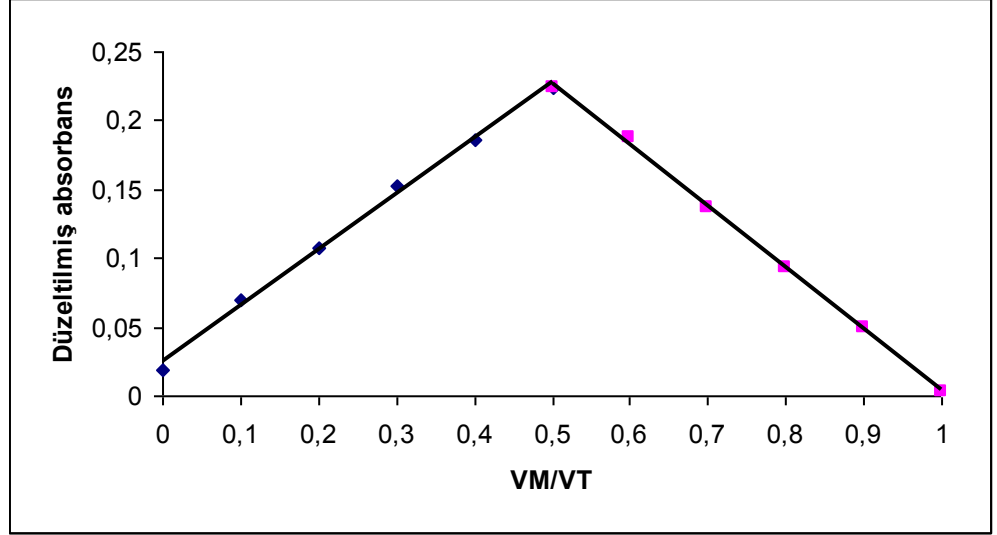
Şekil 3.14: Fe:BSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi ($\text{pH}=4$, $\lambda=221$ nm)

Şekil 3.14 incelendiğinde maksimum noktanın 0,50 olduğu görülmektedir ve bu değer Fe:BSEDA kompleksleşmesinin stokiyometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir.



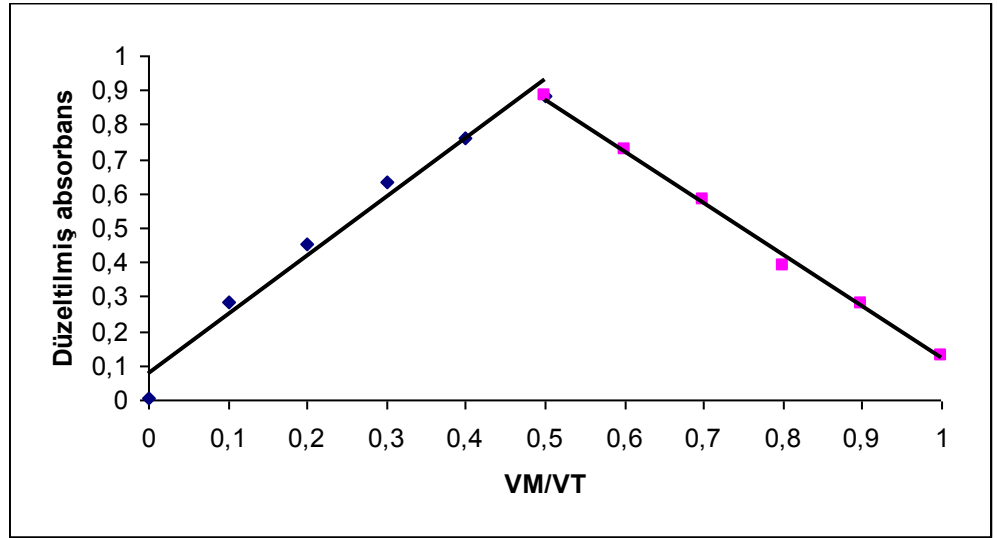
Şekil 3.15: Cu:BSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi ($\text{pH}=4$, $\lambda=221$ nm)

Şekil 3.15 incelendiğinde Cu:BSEDA kompleksleşmesinin stokiyometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.16: Zn:BSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=254$ nm)

Şekil 3.16 incelendiğinde maksimum noktanın 0,50 olduğu görülmektedir ve bu değer Zn:BSEDA kompleksleşmesinin stokiyometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir, Şekil 3.17’de Ni:BSEDA kompleksi için yapılan çalışma verilmektedir:



Şekil 3.17: Ni:BSEDA kompleksinin katyonun hacim kesrine bağlı olarak $A_{\text{düzeltilmiş}}$ değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda=221$ nm)

Şekil 3.17 incelendiğinde maksimum noktanın 0,50 olduğu görülmektedir ve bu değer Ni:BSEDA kompleksleşmesinin stokiyometrisinin 1:1 olduğu belirlenmiştir.

Job metoduyla elde edilen grafiklerde maksimum nokta, kompleksin bileşimindeki katyon sayısının ligand sayısına eşit olduğu noktadır. Fe:BSEDA, Cu:BSEDA, Zn:BSEDA ve Ni:BSEDA'nın Job grafiğini içeren Şekil 3.14-3.17 sırası ile incelendiğinde, maksimum noktaların hepsinde 0,5 olduğu görülmektedir. Bu değerler de kompleks stokiyoetrilerinin 1:1 olduğunu göstermektedir.

3.6 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Serbest metal iyonları, ligand ve kompleksin 221, 254 ve 338 nm dalga boylarında molar absorptivite (ε) belirlenmiştir. Bu farklı dalga boylarında ölçülen absorpsiyon sinyallerini veren eşitlikler oluşturulmuştur. Molar absorptivite ve denge derişimleri oluşturulan eşitlikler çoklu bileşen analiz yöntemi kullanılarak çözülmüş ve serbest ligand, metal iyonu ve kompleks denge derişimleri hesaplanarak, kompleks oluşum sabitleri belirlenmiştir.

Tablo 3.1: Fe:BSEDA, Fe⁺³ ve BSEDA için hesaplanan molar absorbtivite değerleri (pH=4)

| $\lambda_{(nm)}$ | ϵ_{BSEDA} | R^2_{MSEDA} | ϵ_{Fe} | R^2_{Cu} | $\epsilon_{Fe:MSEDA}$ | $R^2_{Fe:MSEDA}$ |
|------------------|--------------------|---------------|-----------------|------------|-----------------------|------------------|
| 221 | 45100 | 0,99 | 7746 | 0,98 | 49820 | 0,99 |
| 254 | 17180 | 0,99 | 3940 | 0,97 | 22880 | 0,99 |
| 338 | 7100 | 0,99 | 2626 | 0,96 | 9000 | 0,99 |

$$\lambda_{221} = 45100 b C_{BSEDA} + 7746 b C_{Fe} + 49820 b C_{Fe-BSEDA} \quad (3.2)$$

$$\lambda_{254} = 17180 b C_{BSEDA} + 3940 b C_{Fe} + 22880 b C_{Fe-BSEDA} \quad (3.3)$$

$$\lambda_{338} = 7100 b C_{BSEDA} + 2626 b C_{Fe} + 9000 b C_{Fe-BSEDA} \quad (3.4)$$

BSEDA, Fe:BSEDA ve Fe⁺³ için bulunan molar absorptivite değerleri ile çizilen tüm kalibrasyonların regresyon sabitleri (R²) tablo 3.1’de verilmiş ve denklemleri oluşturulmuştur.

Tablo 3.2: Cu-BSEDA, Cu⁺² ve BSEDA için hesaplanan molar absorbtivite değerleri (pH=4)

| $\lambda_{(nm)}$ | ϵ_{MSEDA} | R^2_{MSEDA} | ϵ_{Cu} | R^2_{Cu} | $\epsilon_{Cu:MSEDA}$ | $R^2_{Cu:MSEDA}$ |
|------------------|--------------------|---------------|-----------------|------------|-----------------------|------------------|
| 221 | 45100 | 0,99 | 4014 | 0,96 | 4014,3 | 0,96 |
| 254 | 17180 | 0,99 | 3620 | 0,99 | 3620 | 0,99 |
| 338 | 7100 | 0,99 | 82,86 | 0,95 | 82,86 | 0,95 |

$$\lambda_{221} = 45100 b C_{BSEDA} + 4014 b C_{Cu} + 4014,3 b C_{Cu-BSEDA} \quad (3.5)$$

$$\lambda_{254} = 17180 b C_{BSEDA} + 3620 b C_{Cu} + 3620 b C_{Cu-BSEDA} \quad (3.6)$$

$$\lambda_{338} = 7100 b C_{BSEDA} + 82,86 b C_{Cu} + 82,86 b C_{Cu-BSEDA} \quad (3.7)$$

BSEDA, Cu:BSEDA ve Cu⁺² için bulunan molar absorptivite değerleri ile çizilen tüm kalibrasyonların korelasyon sabitleri (R²) tabo 3.2’de verilen değerlerden yararlanılarak (3.5),(3.6), (3.7)’ deki denklemler oluşturulmuştur.

Tablo 3.3: Zn-BSEDA, Zn⁺² ve BSEDA için hesaplanan molar absorbtivite değerleri (pH=4)

| $\lambda_{(nm)}$ | ϵ_{MSEDA} | R^2_{MSEDA} | ϵ_{Zn} | R^2_{Zn} | $\epsilon_{Zn:MSEDA}$ | $R^2_{Zn:MSEDA}$ |
|------------------|--------------------|---------------|-----------------|------------|-----------------------|------------------|
| 221 | 45100 | 0,99 | 3,36 | 0,99 | 50640 | 0,99 |
| 254 | 17180 | 0,99 | 3,22 | 0,97 | 21000 | 0,99 |
| 338 | 7100 | 0,99 | 0,36 | 0,89 | 7700 | 0,99 |

$$\lambda_{221} = 45100 b C_{\text{BSEDA}} + 3,36 b C_{\text{Zn}} + 50640 b C_{\text{Zn-BSEDA}} \quad (3.8)$$

$$\lambda_{254} = 17180 b C_{\text{BSEDA}} + 3,22 b C_{\text{Zn}} + 21000 b C_{\text{Zn-BSEDA}} \quad (3.9)$$

$$\lambda_{338} = 7100 b C_{\text{BSEDA}} + 0,36 b C_{\text{Zn}} + 7700 b C_{\text{Zn-BSEDA}} \quad (3.10)$$

Tablo 3.3’de BSEDA, Zn:BSEDA ve Zn⁺² için bulunan molar absorptivite değerleri ile çizilen tüm kalibrasyonların korelasyon sabitlerinden (R²) yararlanılarak denklemler oluşturulmuştur.

Tablo 3.4: Ni-BSEDA, Ni⁺² ve BSEDA için hesaplanan molar absorbtivite değerleri (pH=4)

| $\lambda_{(\text{nm})}$ | ϵ_{MSEDA} | R^2_{MSEDA} | ϵ_{Ni} | R^2_{Ni} | $\epsilon_{\text{Ni:MSEDA}}$ | $R^2_{\text{Ni:MSEDA}}$ |
|-------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------|
| 221 | 45100 | 0,99 | 6,14 | 0,99 | 47420 | 0,99 |
| 254 | 17180 | 0,99 | 2 | 1 | 19420 | 0,99 |
| 338 | 7100 | 0,99 | 0,73 | 0,89 | 6800 | 0,99 |

$$\lambda_{221} = 45100 b C_{\text{BSEDA}} + 6,14 b C_{\text{Ni}} + 4546 b C_{\text{Ni-BSEDA}} \quad (3.11)$$

$$\lambda_{254} = 17180 b C_{\text{BSEDA}} + 2 b C_{\text{Ni}} + 4546 b C_{\text{Ni-BSEDA}} \quad (3.12)$$

$$\lambda_{338} = 7100 b C_{\text{BSEDA}} + 0,73 b C_{\text{Ni}} + 4546 b C_{\text{Ni-BSEDA}} \quad (3.13)$$

BSEDA, Ni:BSEDA ve Ni⁺² için bulunan molar absorptivite değerleri ile çizilen tüm kalibrasyonların korelasyon sabitleri (R²) tablo 3.4’de verilmiş ve denklemleri oluşturulmuştur.

Oluşturulan denklemlerden yola çıkılarak, çoklu bileşen analiz yöntemi ile çözelti ortamında bulunan kompleks, metal ve ligandın denge derişimleri hesaplanmıştır. Elde edilen derişimler aşağıdaki formülde yerine yazılarak kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır.

$$K = \beta = \frac{[\text{ML}]}{M [\text{L}]} \quad (3.14)$$

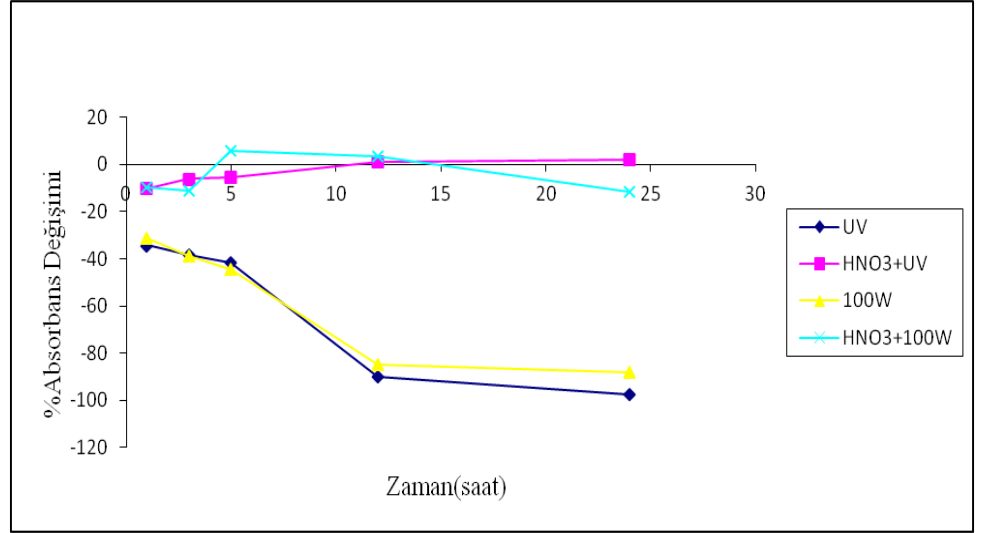
Bütün kompleksler için yukarıda bahsedilen hesaplamalar yapılarak, kompleks oluşum sabitleri(K_{ol}) ve standart sapma (s) değerleri tablo 3.5' te verilmiştir.

Tablo 3.5 Komplekslerin oluşum sabitleri

| Kompleks | Kol | S |
|----------|--------------------|--------------------|
| Fe:BSEDA | $4,31 \times 10^4$ | $0,39 \times 10^4$ |
| Cu:BSEDA | $5,16 \times 10^4$ | $0,37 \times 10^4$ |
| Zn:BSEDA | $2,6 \times 10^5$ | $0,31 \times 10^5$ |
| Ni:BSEDA | $2,3 \times 10^4$ | $0,19 \times 10^4$ |

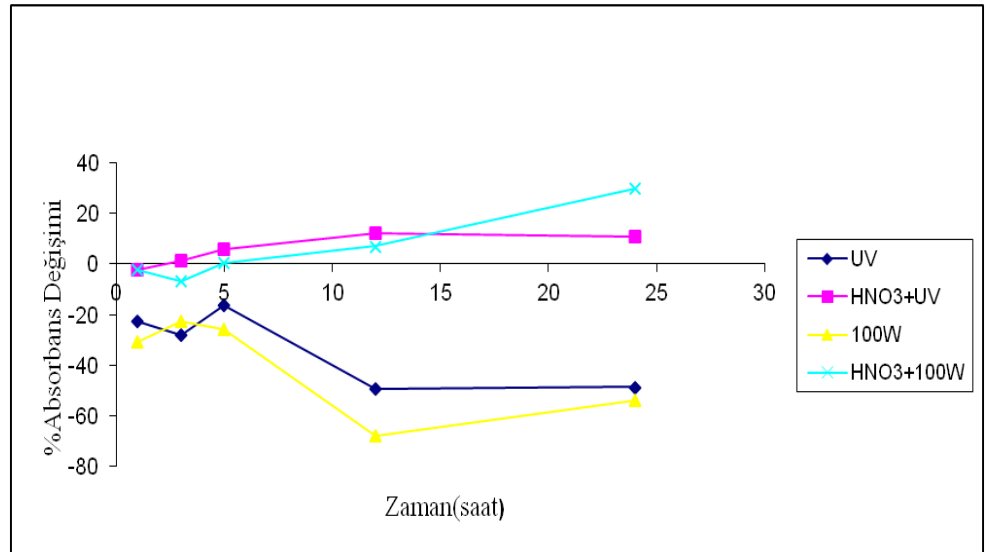
3.7 UV Bozundurma

Yapılacak ekstraksiyonlar sonucu elde edilecek ekstraktın organik madde içeriği yüksek olduğundan spektral ve kimyasal girişimler söz konusu olabilmektedir. Bu girişimleri en aza indirmek için FAAS ile ölçüm yapılmadan önce kompleksin parçalanması önem arz eder. Kompleksi parçalamak için UV bozundurma işlemi uygulanmış ve eşit derişimlerde Fe:BSEDA, Cu:BSEDA, Zn:BSEDA ve Ni:BSEDA kompleksi içeren örnekler hazırlanarak, 1 ile 24 saat arasında belirli sürelerde UV lamba altında nitrik asitli (HNO_3) ve asitsiz ortamlarda bekletilmiştir. UV bozundurma işleminden sonra kompleks çözeltilerinin Fe(III), Cu(II),Zn(II) ve Ni(II) derişimleri FAAS ile belirlenmiş ve aynı derişimdeki metal standart çözeltileri ile karşılaştırılmıştır. Metal standart çözeltileri için ölçülen absorbanlar referans alınarak, bozundurma yapılmış kompleks çözeltilerin absorbanları için % absorban değişimleri hesaplanmıştır. UV ışığa maruz kalma sürelerinin asitli ve asitsiz ortamlarda bozundurmanın etkin bir şekilde yapılmasına katkısını görebilmek için aşağıdaki grafikler oluşturulmuştur.



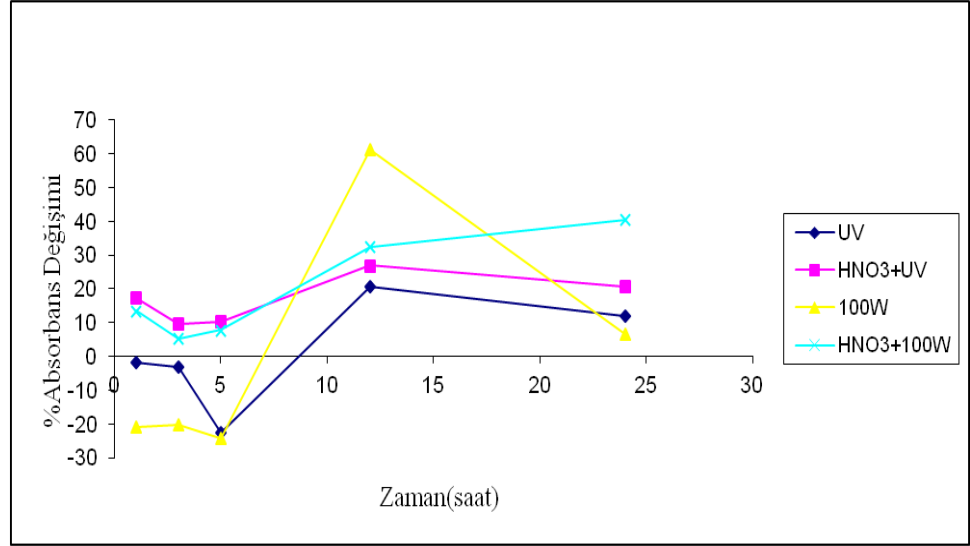
Şekil 3.18: UV bozundurma işlemi uygulanan Fe:BSEDA kompleks çözeltilerin zamana bağlı % absorbans değişimleri

Şekil 3.18'dan görüldüğü gibi, Fe:BSEDA kompleksinin bozundurulması için en az % absorbans değişiminin 0,87 olarak bulunduğu HNO₃'lü ortamda UV lamba altında 12 saat bekletilmesinin uygun olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.19: UV bozundurma işlemi uygulanan Cu:BSEDA kompleks çözeltilerin zamana bağlı % absorbans değişimleri

Şekil 3.19'dan görüldüğü gibi, Cu:BSEDA kompleksinin bozundurulması için en az % absorbans değişiminin 1,36 olarak bulunduğu HNO₃'lü ortamda UV lamba altında 3 saat bozundurulmasının uygun olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.20: UV bozundurma işlemi uygulanan Zn:BSEDA kompleks çözeltilerin zamana bağlı % absorbans değişimleri

Şekil 3.20'den görüldüğü gibi, Zn:BSEDA kompleksinin bozundurulması için en az % absorbans değişiminin 1,96 olarak bulunduğu UV lamba altında 1 saat bozundurulması uygun olduğu belirlenmiştir.

UV bozundurma işlemi Ni:BSEDA kompleks çözeltilerine de uygulanmış fakat sonuçlar etkili olmadığından Ni için standart katma kalibrasyonu kullanılarak, standartların da örneklere benzetilmesi sağlanmış ve metal derişimleri böyle belirlenmiştir.

FAAS'de organik yapıdan kaynaklı spektral girişimleri engellemek amacıyla, kompleks yapısının bozundurulması gerekmektedir. Bu amaçla, ekstraktların metal derişimlerinin FAAS ile belirlenmesinden önce Fe^{+3} , Cu^{+2} metallerinin kompleksleri için $HNO_3 + UV$ ışımaya, Zn^{+2} için sadece UV ışımaya ile bozundurulması ve Ni kompleksi için ise standart katma kalibrasyonundan yararlanılması uygun bulunmuştur.

3.8 Metallerin Ekstraksiyonu

Yenilebilen yağlardan, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin pH=4'e tamponlanmış sulu çözelti fazına ekstraksiyonu için N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-etilendiamin Schiff bazı kullanılmıştır. Kullanılan ligandın metallerle

kompleksleştirilmesi sağlanarak faz değiştirmesi hedeflenmiştir. Kompleksleşme reaksiyonu üzerine sıcaklık, karıştırma sũresi ve Schiff baz : yağ oranı gibi değişkenlerin etkilerinin belirlenmesi ve ekstraksiyon verimini attırmak için optimum koşulların bulunması amacıyla kemometrik dizayn yœntemlerinden biri olan merkezi kompozit dizayn yœntemi kullanılmıştır. Merkezi kompozit dizayn yœnteminde 5 tanesi tũm değişkenler için 0 kod değerindeki deneylerin tekrarları olmak üzere toplam 20 deneme bulunmaktadır. Optimizasyon amacıyla yapılan 20 deney sonucunda bulunan yanıt değerlerinin oluşturulması için geri kazanım testlerinin sonuçlarından yararlanılmıştır

3.9 Geri Kazanım Testleri

% Geri kazanım teorik değeri bilinen bir standart için deneysel olarak bulunan değerin doğruluğunun bir tanımı olup, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır;

$$\% \text{Geri Kazanım} = \frac{\text{Deneysel Değer}}{\text{Teorik Değer}} \times 100 \quad (3.15)$$

Geri kazanım testlerinin sonuçlarından yararlanılarak yanıt değerleri aşağıdaki eşitlikten oluşturulmuştur;

$$\text{Yanıt Değeri (y)} = \frac{1}{|100 - \% \text{ Geri Kazanım}|} \quad (3.16)$$

Merkezi kompozit dizayn ile Cu, Fe, Zn ve Ni için yapılan % Geri kazanım ve yanıt değerleri aşağıdaki gibi tablolarda verilmektedir.

Tablo 3.6: Fe için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları ve yanıt değerleri

| Fe | | | | |
|-------|-------------------|-------------------|----------------|-----------------|
| Deney | Eklenen Fe (mg/L) | Bulunan Fe (mg/L) | % Geri Kazanım | Yanıt Değerleri |
| 1 | 5,00 | 4,53 | 90,50 | 0,105294826 |
| 2 | 5,00 | 4,49 | 89,83 | 0,098325655 |
| 3 | 5,00 | 4,06 | 81,19 | 0,053174603 |
| 4 | 5,00 | 4,13 | 82,59 | 0,057458591 |
| 5 | 5,00 | 3,33 | 66,62 | 0,029955495 |
| 6 | 5,00 | 3,34 | 66,85 | 0,030166173 |
| 7 | 5,00 | 3,95 | 78,98 | 0,047565923 |
| 8 | 5,00 | 3,14 | 62,75 | 0,026844178 |
| 9 | 5,00 | 3,69 | 73,81 | 0,038182929 |
| 10 | 5,00 | 4,09 | 81,81 | 0,054962312 |
| 11 | 5,00 | 4,16 | 83,13 | 0,059281843 |
| 12 | 5,00 | 2,69 | 53,82 | 0,021655863 |
| 13 | 5,00 | 4,91 | 98,27 | 0,579044118 |
| 14 | 5,00 | 4,42 | 88,37 | 0,086003538 |
| 15 | 5,00 | 3,79 | 75,70 | 0,041157103 |
| 16 | 5,00 | 4,52 | 90,40 | 0,104166667 |
| 17 | 5,00 | 4,01 | 80,21 | 0,05051963 |
| 18 | 5,00 | 4,45 | 88,89 | 0,090020576 |
| 19 | 5,00 | 4,56 | 91,28 | 0,114648847 |
| 20 | 5,00 | 4,015 | 80,29 | 0,05075406 |

Fe için elde edilen % geri kazanım değerleri (3.16)' daki formülde yerine konularak yanıt değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3.7: Cu için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları ve yanıt değerleri

| Cu | | | | |
|-------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|
| Deney | Eklene Cu(mg/L) | Bulunan Cu(mg/L) | % Geri Kazanım | Yanıt Değerleri |
| 1 | 5,00 | 4,82 | 96,43 | 0,279999888 |
| 2 | 5,00 | 3,41 | 68,22 | 0,023931626 |
| 3 | 5,00 | 4,56 | 91,15 | 0,113011885 |
| 4 | 5,00 | 4,93 | 98,61 | 0,721531801 |
| 5 | 5,00 | 4,83 | 96,66 | 0,299657791 |
| 6 | 5,00 | 4,18 | 83,57 | 0,060869571 |
| 7 | 5,00 | 3,04 | 60,77 | 0,025489125 |
| 8 | 5,00 | 4,98 | 99,68 | 3,126750047 |
| 9 | 5,00 | 6,11 | 122,24 | 0,044972067 |
| 10 | 5,00 | 4,91 | 98,21 | 0,559998208 |
| 11 | 5,00 | 3,19 | 63,93 | 0,027722779 |
| 12 | 5,00 | 2,51 | 50,25 | 0,020102398 |
| 13 | 5,00 | 6,49 | 129,86 | 0,033494285 |
| 14 | 5,00 | 4,75 | 95,00 | 0,2 |
| 15 | 5,00 | 4,34 | 86,78 | 0,075675708 |
| 16 | 5,00 | 4,59 | 91,78 | 0,121739215 |
| 17 | 5,00 | 5,14 | 102,69 | 0,371538462 |
| 18 | 5,00 | 5,05 | 101,07 | 0,9333408 |
| 19 | 5,00 | 5,11 | 102,11 | 0,473529412 |
| 20 | 5,00 | 5,04 | 100,71 | 1,4000112 |

Cu için elde edilen % geri kazanım değerleri (3.16)' daki formülde yerine konularak yanıt değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3.8: Zn için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları ve yanıt değerleri

| Zn | | | | |
|-------|-------------------|-------------------|----------------|-----------------|
| Deney | Eklenen Zn (mg/L) | Bulunan Zn (mg/L) | % Geri Kazanım | Yanıt Değerleri |
| 1 | 5,00 | 5,79 | 115,85 | 0,063077 |
| 2 | 5,00 | 4,48 | 89,51 | 0,095349 |
| 3 | 5,00 | 5,02 | 100,47 | 2,113077 |
| 4 | 5,00 | 5,86 | 117,22 | 0,058076 |
| 5 | 5,00 | 4,64 | 92,73 | 0,137619 |
| 6 | 5,00 | 6,53 | 130,68 | 0,032592 |
| 7 | 5,00 | 6,79 | 135,82 | 0,027917 |
| 8 | 5,00 | 5,33 | 106,57 | 0,152273 |
| 9 | 5,00 | 5,86 | 117,23 | 0,058042 |
| 10 | 5,00 | 6,36 | 127,14 | 0,036849 |
| 11 | 5,00 | 5,57 | 111,32 | 0,088341 |
| 12 | 5,00 | 3,50 | 70,08 | 0,033426 |
| 13 | 5,00 | 5,32 | 106,29 | 0,158824 |
| 14 | 5,00 | 4,78 | 95,60 | 0,227273 |
| 15 | 5,00 | 5,70 | 114,06 | 0,071132 |
| 16 | 5,00 | 4,50 | 90,00 | 0,1 |
| 17 | 5,00 | 5,08 | 101,51 | 0,661111 |
| 18 | 5,00 | 4,69 | 93,80 | 0,16129 |
| 19 | 5,00 | 4,57 | 91,32 | 0,115205 |
| 20 | 5,00 | 4,70 | 94,00 | 0,166667 |

Zn için elde edilen % geri kazanım değerleri (3.16)' daki formülde yerine konularak yanıt değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3.9: Ni için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları ve yanıt değerleri

| Ni | | | | |
|-------|------------------|-------------------|----------------|-----------------|
| Deney | Eklene Ni (mg/L) | Bulunan Ni (mg/L) | % Geri Kazanım | Yanıt Değerleri |
| 1 | 5,00 | 5,12 | 102,42 | 0,414035 |
| 2 | 5,00 | 3,52 | 70,37 | 0,033754 |
| 3 | 5,00 | 4,39 | 87,85 | 0,082281 |
| 4 | 5,00 | 4,25 | 85,05 | 0,066908 |
| 5 | 5,00 | 3,99 | 79,84 | 0,049599 |
| 6 | 5,00 | 4,27 | 85,30 | 0,068046 |
| 7 | 5,00 | 5,08 | 101,52 | 0,658763 |
| 8 | 5,00 | 3,57 | 71,31 | 0,034855 |
| 9 | 5,00 | 2,53 | 50,64 | 0,020258 |
| 10 | 5,00 | 4,90 | 98,08 | 0,521818 |
| 11 | 5,00 | 3,34 | 66,75 | 0,030073 |
| 12 | 5,00 | 3,16 | 63,11 | 0,027109 |
| 13 | 5,00 | 3,79 | 75,79 | 0,041301 |
| 14 | 5,00 | 4,22 | 84,47 | 0,06438 |
| 15 | 5,00 | 4,57 | 91,43 | 0,116667 |
| 16 | 5,00 | 4,80 | 96,08 | 0,255063 |
| 17 | 5,00 | 4,69 | 93,95 | 0,165263 |
| 18 | 5,00 | 5,06 | 101,16 | 0,864286 |
| 19 | 5,00 | 5,50 | 110,04 | 0,099661 |
| 20 | 5,00 | 5,79 | 115,94 | 0,062725 |

Ni için elde edilen % geri kazanım değerleri (3.16)' daki formülde yerine konularak yanıt değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3.10: Hesaplamalar sonucunda bulunan b değerleri

| | Fe | Cu | Zn | Ni |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| b0 | 0,077552 | 0,542953 | 0,202704 | 0,242961 |
| b1 | -0,00117 | 0,169834 | -0,14034 | -0,13386 |
| b2 | 0,06288 | 0,244896 | 0,163537 | 0,022056 |
| b3 | -0,01868 | 0,158525 | -0,16414 | 0,022128 |
| b11 | -0,02483 | 0,002364 | -0,00185 | 0,021473 |
| b22 | 0,061146 | -0,09203 | 0,009998 | -0,06397 |
| b33 | -0,02254 | -0,05279 | 0,02876 | -0,04407 |
| b12 | -0,00121 | 0,52558 | -0,23224 | -0,03468 |
| b13 | -0,00223 | 0,313753 | 0,255257 | -0,02623 |
| b23 | 0,013409 | 0,282637 | -0,25034 | 0,109322 |

Merkezi kompozit dizayn yönteminde sıra ile uygulanan işlemler sonucunda tablo 3.6-3.9’da verilen yanıt değerleri kullanılarak b değerleri hesaplanmıştır. Fe, Cu, Zn ve Ni için b değerleri kullanılarak tablo 3.11’teki y denklemleri oluşturulmuştur.

Tablo 3.11: Elde edilen b değerleri ile oluşturulan y denklemleri ve türevleri

| | |
|----|--|
| Fe | $y = 0,077552-0,00117x_1+0,06288x_2-0,01868x_3-0,02483x_1^2+0,061146x_2^2-0,02254x_3^2-0,00121x_1x_2-0,00223x_1x_3+0,013409x_2x_3$ |
| | $dy/dx_1=-0,00117-0,04966x_1-0,00121x_2-0,00223x_3=0$ |
| | $dy/dx_2=0,06288-0,122292x_2-0,00121x_1+0,013409x_3=0$ |
| | $dy/dx_3=-0,01868-0,04508x_3-0,00223x_1+0,013409x_2=0$ |
| Cu | $y = 0,542953+0,169834x_1+0,244896x_2+0,158525x_3+0,002364x_1^2-0,09203x_2^2-0,05279x_3^2+0,52558x_1x_2+0,313753x_1x_3+0,282637x_2x_3$ |
| | $dy/dx_1=0,169834+0,004728x_1+0,52558x_2+0,282637x_3=0$ |
| | $dy/dx_2=0,244896+0,18406x_2+0,52558x_1+0,313753x_3=0$ |
| | $dy/dx_3=0,158525-0,10558x_3+0,313753x_1+0,282637x_2=0$ |
| Zn | $y = 0,202704-0,14034x_1+0,163537x_2-0,16414x_3-0,00185x_1^2+0,009998x_2^2+0,02876x_3^2-0,23224x_1x_2+0,255257x_1x_3-0,25034x_2x_3$ |
| | $dy/dx_1=-0,14034-0,0037x_1-0,23224x_2+0,255257x_3=0$ |
| | $dy/dx_2=0,163537+0,019996x_2-0,23224x_1-0,25034x_3=0$ |
| | $dy/dx_3=-0,16414+0,05762x_3+0,255257x_1-0,25034x_2=0$ |
| Ni | $y = 0,242961-0,13386x_1+0,022056x_2+0,022128x_3+0,021473x_1^2-0,06397x_2^2-0,04407x_3^2-0,03468x_1x_2-0,02623x_1x_3+0,109322x_2x_3$ |
| | $dy/dx_1=-0,13386+0,04294x_1-0,03468x_2-0,02623x_3=0$ |
| | $dy/dx_2=0,022056-0,12794x_2-0,03468x_1+0,109322x_3=0$ |
| | $dy/dx_3=0,022128-0,08814x_3-0,02623x_1+0,109322x_2=0$ |

y denklemlerinin x_1, x_2, x_3 ' e göre türevleri alınarak yeni denklemler elde edilir. Bu denklemler sıfıra eşitlenerek excell programı ile çözülür ve x_1, x_2, x_3 'ün kod değerleri bulunur.

Tablo 3.12: Excell' de bulunan X₁, X₂ ve X₃ kod değerleri

| | X ₁ | X ₂ | X ₃ |
|----|----------------|----------------|----------------|
| Fe | -0,478174 | -0,021945 | 0,5036837 |
| Cu | -0,586504 | 0,066403 | -0,16235 |
| Zn | 0,305065 | -0,220464 | 0,2456645 |
| Ni | 0,3142338 | -0,376915 | -0,376206 |

DeneySEL veriler kullanılarak oluşturulan tablo 3.12 deki bulunan kodlanmış değerlerin aşağıdaki eşitlik (3.17) yardımıyla geręek değerlere dđnüşürölmesiyle faktörlerin optimum koşulları belirlenmiş olur.

$$X_{\text{kod}} = \frac{|X_g - \text{orta değer}|}{\text{orta değer ile en yakın değer arasındaki fark}} \quad (3.17)$$

Tablo 3.13: Yağ ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler

| | Sıcaklık (°C) | Schiff Baz/Yağ Oranı(mL g ⁻¹) | Süre (dakika) |
|----|---------------|---|---------------|
| Fe | 27,6 | 0,9 | 12,5 |
| Cu | 27,1 | 1,0 | 9,2 |
| Zn | 31,5 | 0,9 | 11,2 |
| Ni | 31,6 | 0,8 | 8,1 |

Yöntemin doğruluk ve kesinliğini belirlemek amacıyla, yöntem optimum koşullarda yağ bazlı metal standart çözeltilerine uygulanmış ve aşağıdaki Fe, Cu, Zn ve Ni için geri kazanım sonuçları elde edilmiştir.

Tablo 3.14: Optimum koşullarda yapılan geri kazanım denemeleri

| Deney | Yağ bazlı metal standardı(mg/kg) (Teorik Değer) | Deneysel Fe (mg/kg) | Deneysel Cu (mg/kg) | Deneysel Zn (mg/kg) | Deneysel Ni (mg/kg) |
|----------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 5,00 | 4,71 | 5,52 | 5,32 | 4,47 |
| 2 | 5,00 | 4,55 | 5,18 | 4,18 | 5,31 |
| 3 | 5,00 | 4,88 | 5,16 | 4,98 | 4,78 |
| 4 | 5,00 | 4,71 | 5,42 | 4,70 | 4,97 |
| 5 | 5,00 | 4,86 | 5,14 | 5,02 | 5,33 |
| 6 | 5,00 | 5,12 | 5,21 | 5,04 | 5,44 |
| 7 | 5,00 | 4,84 | 5,19 | 4,77 | 5,02 |
| 8 | 5,00 | 4,73 | 5,11 | 5,07 | 5,15 |
| 9 | 5,00 | 4,90 | 5,18 | 4,79 | 5,14 |
| 10 | 5,00 | 4,54 | 5,14 | 5,09 | 4,82 |
| Ortalama | | 4,78 | 5,23 | 4,89 | 5,04 |
| % Geri Kazanım | | 95,68 | 104,47 | 97,90 | 100,86 |
| Standart Sapma | | 3,27 | 2,54 | 5,88 | 5,57 |

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

$$\mu - \bar{X} = \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \quad (3.18)$$

μ = yağ bazlı metal standardının gerçek derişimi

\bar{X} = deneysel bulunan derişimlerin ortalaması

S=deneysel değerlerin standart sapması

N=deney sayısı

Tablo 3.15: Deneysel t değerleri

| | Fe | Cu | Zn | Ni |
|-----------------------|------|------|------|------|
| t_{deneysel} | 0,21 | 0,29 | 0,06 | 0,02 |

% 95 güven seviyesinde t_{kritik} değeri 2,26'dır. Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi $t_{deneysel}$ değerleri t_{kritik} değerinden küçük olduğundan, sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur.

3.10 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ)

Optimum koşullarda yapılan ekstraksiyon işleminde, yağ bazlı metal kör (blank) standart çözeltisi ile 9 paralel ekstraksiyon yapılarak, ekstraktlar FAAS' de okutulmuş ve yağlarda demir, bakır, çinko ve nikel tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) belirlenmiştir.

Tablo 3.16: Yenilebilir yağlarda metal tayini için LOD ve LOQ değerleri

| | Fe | Cu | Zn | Ni |
|-------------|------|------|------|------|
| LOD (mg/kg) | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,22 |
| LOQ (mg/kg) | 0,08 | 0,06 | 0,03 | 0,74 |

3.11 Geliştirilen Yöntemin Gerçek Yağ Örneklerine Uygulanması

Yenilebilir sıvı yağlardan demir, bakır, çinko ve nikelin ekstrakte edilerek tayini için geliştirilen yöntem, gerçek yağ örneklerine de uygulanmıştır. Zeytin, ayçiçek, mısırözü, fındık ve kanola yağında yapılan demir tayini için belirlenen optimum koşullarda ekstraksiyonlar yapılmış ve FAAS tayinlerinde sonuçlar gözlenebilme sınırının altında çıkmıştır. Yöntemin uygulanması amacı ile gerçek yağ örnekleri üzerine 10,00 ppm yağ bazlı metal standartları eklenerek (spiked sample) yöntem yeniden uygulanmıştır. Denemeler sonucunda elde edilen bulgulardan % geri kazanımlar hesaplanmış ve tablo 3.17'de verilmiştir.

Tablo 3.17: Bazı sıvı yağlarda demir tayini (n=3)

| Yağ çeşidi | Eklenen Fe derişimi (mg kg ⁻¹) | Bulunan Cu derişimi (mg kg ⁻¹) | % Geri Kazanım |
|---------------|--|--|----------------|
| Zeytin yağı | 10,00 | 8,40±0,02 | 83,90±1,21 |
| Ayçiçeği yağı | 10,00 | 8,42±0,07 | 84,15±0,65 |
| Mısır yağı | 10,00 | 8,55±0,17 | 85,50±1,66 |
| Fındık yağı | 10,00 | 8,54±0,24 | 85,42±2,40 |
| Kanola yağı | 10,00 | 8,43±0,22 | 84,25±2,16 |

Zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısır yağı, fındık yağı ve kanola yağında yapılan bakır tayini için belirlenen optimum koşullarda tayin işlemi standart katma metodu ile yapılmış ve ekstraktların içerikleri FAAS ile tayin edilmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen bulgular tablo 3.18’de verilmiştir.

Tablo 3.18: Bazı sıvı yağlarda bakır tayini (n=3)

| Yağ çeşidi | Bulunan Cu derişimler (mg kg ⁻¹) |
|---------------|--|
| Zeytin yağı | 1,93±0,15 |
| Ayçiçeği yağı | 0,62±0,08 |
| Mısır yağı | 0,36±0,01 |
| Fındık yağı | 0,37±0,02 |
| Kanola yağı | 0,39±0,04 |

Bazı sıvı yağlarda çinko tayini için geliştirilen yöntemde belirlenen optimum koşullarda ekstraksiyon işlemi yapılmış ve ekstraktların içerikleri FAAS ile tayin edilmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen bulgular tablo 3.19’de verilmiştir.

Tablo 3.19: Bazı sıvı yağlarda çinko tayini (n=3)

| Yağ çeşidi | Bulunan Zn derişimleri (mg kg ⁻¹) |
|---------------|---|
| Zeytin yağı | 0,12±0,03 |
| Ayçiçeği yağı | 0,11±0,01 |
| Mısır yağı | 0,09±0,02 |
| Fındık yağı | 0,15±0,01 |
| Kanola yağı | 0,08±0,04 |

Zeytin, ayçiçek, mısırözü, fındık ve kanola yağında yapılan nikel tayini için belirlenen optimum koşullarda yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraktlar FAAS ile tayini yapılmış ve sonuçlar gözlenebilme sınırının altında çıkmıştır. Yöntemin uygulanması amacı ile gerçek yağ örnekleri üzerine 10,00 ppm yağ bazlı metal standartları eklenerek (spiked sample) yöntem yeniden uygulanmıştır. Denemeler sonucunda elde edilen bulgulardan % geri kazanımlar hesaplanmış ve tablo 3.20’de verilmiştir.

Tablo 3.20: Bazı sıvı yağlarda nikel tayini (n=3)

| Yağ çeşidi | Eklenen Ni derişimi (mg kg ⁻¹) | Bulunan Ni derişimleri (mg kg ⁻¹) | % Geri Kazanım |
|---------------|--|---|----------------|
| Zeytin yağı | 10 | 9,11±0,18 | 91,05±1,79 |
| Ayçiçeği yağı | 10 | 9,65±0,35 | 96,53±3,54 |
| Mısır yağı | 10 | 9,62±0,15 | 96,2±1,49 |
| Fındık yağı | 10 | 9,70±0,03 | 96,95±0,32 |
| Kanola yağı | 10 | 9,54±0,36 | 95,44±3,64 |

4. SONUÇ TARTIŞMA

Bu çalışmada yenilebilen sıvı yağlarda bakır, demir, nikel ve çinko tayinin yapılabilmesi için ekstraksiyona dayalı yeni bir tayin yöntemi geliştirilmiştir. Bu yüksek lisans çalışmasında bulunan sonuçlar aşağıda verilmektedir :

1. Yeni geliştirilen tayin yönteminde, grubumuzca daha önceden sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmış olan "[N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-etilendiamin] ligandı kullanılmıştır. Tübitak TBAG-105T153 nolu proje kapsamında sentezlenen ligandın yapısı aşağıda verilmektedir. Elementel analiz, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve LC-MS ile yapılan analizler sonucunda yapının şekil 2.1'deki gibi olduğu kesinleştirilmiştir.
2. Kullanılan Schiff bazının su bazlı çözeltilerinin hazırlanmasında etanollü karışımlar denenmiştir. Ligandın tek başına sudaki çözünürlüğü yeterli derecede olmadığından, suyla iyi karışabilen, ligandın çözünürlüğünü arttıracak ve yağı pratik olarak çözmeyecek bir karışım kullanılması düşünülmüştür. Bu amaçla çeşitli oranlarda etanol-su karışımları denenerek, %70 etanol içeren sulu bir karışımın en uygun çözen olduğu belirlenmiştir.
3. Kompleks özelliklerinin incelenmesi için UV-GB spektrometre kullanılmış ve BSEDA ligandı ile Fe³, Cu², Zn² ve Ni² iyonlarının komplekslerinin çözelti ortamında olduğu gözlenmiştir. Kompleks bileşiklerin yapılarının aydınlatılması bu yüksek lisans çalışması kapsamına alınmamıştır. Ancak literatür verileri ve benzer ligandlarla daha önce grubumuzca yapılan çalışmalar sonucunda, komplekslerin olası yapılarının aşağıdaki şekilde olduğu düşünülmektedir.
4. Kompleksleşme reaksiyonunun tamamlanabilirliği pH'ya bağımlı olduğundan, kompleksleşmenin tamamlanması ve dolayısıyla da ekstraksiyon veriminin yüksek olması amacıyla, en uygun pH'nın belirlenmesi gerekliliği doğmuştur.

Yapılan pH denemelerinde, tüm kompleksler için en uygun pH'nın 4 olduğu belirlenmiştir.

5. Kompleksleşmenin tamamlanması ve dengeye ulaşma sürelerinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalar yapılmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda, tüm komplekslerin 1 dakika içinde denge konuma ulaştıkları belirlenmiştir. Ayrıca komplekslerin dayanıklılık sürelerini belirlemek için kinetik ölçümlere 1 saat süresince devam edilmiştir. Tüm kompleksler için ölçülen absorbans sinyallerinin 1 saat süresince sabit kaldığı, yani bu süre içerisinde komplekslerin bozunmaya başlamadığı tespit edilmiştir. Ancak, 1 saatlik süre aşılmasa dahi, bu komplekslerle ilgili bütün spektrometrik ölçümlerde aynı süre sonunda ölçümün yapılması uygun görülmektedir.

6. BSEDA ve Fe^3 , Cu^2 , Zn^2 ve Ni^2 iyonlarının kompleks bileşiklerdeki oranlarını belirlemek amacıyla Job yöntemi kullanılmıştır. Tüm komplekslerde metal:ligand oranının 1:1 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar literatürdeki benzer ligandlarla yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir.

7. Ekstraksiyonlar esnasında, aynı ligand ile kompleksleşmek için metaller arasında bir yarışma olacağından, kompleks oluşum sabitlerinin bu konuda bilgi verici olduğu düşünülmüştür. Çalışılan çözgen ve pH koşullarında, tüm kompleks bileşikler için çoklu bileşen analizi yöntemi kullanılarak kompleks oluşum sabitleri belirlenmiş ve tablo 3.5'te verilmiştir.

8. Yöntemin çalışma prensibi, yağ fazında bulunan metallerin kompleks bileşikleri oluşturularak, etanollü sulu faza ekstrakte edilerek tayin edilmeleridir. Tayinin doğruluğu ve kesinliği, ekstraksiyon veriminin kesinliği ve büyüklüğüne bağlıdır. Bu amaçla çalışılan deneysel koşullar için optimizasyon çalışmaları yapılarak, en yüksek ekstraksiyon verimine ulaşmak hedeflenmiştir. Merkezi kompozit dizayn optimizasyon yöntemi kullanılarak, Schiff baz çözeltisi/yağ karıştırma oranı, karıştırma süresi ve sıcaklığı gibi deneysel koşulların optimum değerleri bulunmuştur. Tablo 3.14'te her bir koşul ve metal için bulunan optimum değerler verilmektedir.

9.Yenilebilir yağlarda Fe^3 , Cu^2 , Zn^2 ve Ni^2 tayini için geliştirdiğimiz bu yöntemde BSEDA ligandı ile oluşturulan komplekslerin özellikleri incelendikten sonra her bir metal ve ligand için optimum koşullar tablo 3.15 te verildiği gibi bulunmuştur. Yağ ve ligand çözeltisinin optimum koşullarda ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve kompleks içeren sulu faz ayrılmıştır. Ayrılan bu sulu faz (ekstrakt) FAAS ile tayininden önce HNO_3 ve/veya UV radyasyondan yararlanılarak bozundurulmuştur. Ancak nikel için UV bozundurma işleminde sonuçlar etkili olmadığından, standart katma işlemi yapılmıştır. Aşağıda her bir metal için uygun bozundurma şartları verilmiştir.

| | |
|----|---------------------------------|
| Fe | UV radyasyon + HNO_3 +12 saat |
| Cu | UV radyasyon + HNO_3 +3 saat |
| Zn | UV radyasyon + 12 saat |

Böylece elde edilen ekstraktlar inorganik metal standartları ile çizilen lineer kalibrasyon grafikleri yardımıyla içerilerindeki metal derişimleri belirlenebilmektedir.

10.Klasik analiz yöntemlerinde, örnek hazırlama basamağı için yağ yakma ve asit ile ekstraksiyon işlemi kullanılmaktadır. Her iki durumda da örnek çok fazla seyrelmiş olduğu için duyar tayin yöntemlerine gerek duyulmaktadır. Bu nedenle bu tür bir örnek hazırlama işleminden sonra FAAS yeterince duyar bir teknik olarak kullanılamamaktadır. Ancak geliştirdiğimiz bu yöntemde, FAAS ölçüm tekniğı olarak kullanılabilir. Yöntemimize ait gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri tablo 3.17’de verilmektedir.

11.Yöntemin optimum çalışma koşullarında kullanılması durumunda, doğruluk ve kesinliğı belirlenebilmesi için yağ bazlı metal standart çözeltileri (Conostan) ile denemeler yapılmıştır. 5,00 mg/kg standart çözeltiler için yöntemin uygulaması yapılarak, % geri kazanımlar hesaplanmıştır. Tablo 3.15’te bulunan sonuçlar verilmektedir. Ortalama % geri kazanımlar Fe için $95,68 \pm 3,27$, Cu için $104,47 \pm 2,54$, Zn için $97,90 \pm 5,88$, Ni için de $100,86 \pm 5,57$ bulunmuştur.

Sonuçların %geri kazanımları 95,68 ile 104,47 arasında değiştiği görölmektedir ve bu sonuçlar oldukça tatmin edici bulunmuştur.

12.Yöntem gerçek yağ örneklerinden zeytinyağı, ayçiçeği yağı, fındık yağı, mısır yağı ve kanola yağına uygulanmıştır. Geliştirilen yöntem, bu yağlarda başarıyla uygulanmış ve bulunan metal derişimlerinin literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu görölmüştür.

13 İlerideki çalışmalar açısından, bu ligand ile yağda direkt tayinler ve akış enjeksiyon sistemi kullanılarak metal tayinlerinin yapılabileceği düşünölmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Taşan, M. ve Geçgel, Ü., “Bitkisel Karışım Sıvı Yağ Asiti Bileşimlerinin İncelenmesi”, *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, Tekirdağ, 4(1), (2007).
- [2] Prof. Dr. Demirci, M., *Gıda Kimyası*, Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul, (2008).
- [3] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, *MEGEP*, Yağlar ve Yağ Analizleri, Ankara, (2008).
- [4] Prof. Dr. Arslan O., *Biyomoleküler Teori ve Uygulamalarıyla*, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Balıkesir, (2008).
- [5] Kayahan, M. ve Tekin A., *Zeytinyağı Üretim Teknolojisi*, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği, Ankara , (2006).
- [6] Tokay, F., “ N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-1,2-diaminoetan ligandı kullanılarak zeytinyağından Bakır, Demir, Nikel, Çinko metallerinin ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı*, Balıkesir, (2009).
- [7] Prof. Dr. Saldamlı İ., *Gıda Kimyası*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, (2007).
- [8] Ergin H.Y., “ N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin ligandı kullanılarak zeytinyağından Bakır, Nikel ve Demir ekstraksiyonu ve tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı*, Balıkesir, (2010).
- [9] Şahan, Y., Çetinoğlu, A., Başoğlu, F. ve Güçer, Ş. “ Zeytin yağlarında atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan bazı metal analizleri ve sorunlar”, *Türkiye 8. Gıda Kongresi*, 437-441, (2004).

- [10] Köse Baran, E. and Bağdat Yaşar, S., “ Copper and Iron Determination with [N,N’-Bis(salicylidene)-2,2’-dimethyl-1,3-propanediaminato] in Edible Oils Without Digestion”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 87, 1389-1395, (2010).
- [11] Mendil, D., Uluözlü, Ö.D., Tüzen, M. and 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, 724-728, (2009).
- [12] Cindric, I.J., Zeiner, M. and Steffan, I.,” Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS”, *Science Direct*, 85, 136-139, (2007).
- [13] Batı, B. and Cesur, H., “ Determination of Copper in Edible Oils by Atomic Absorption Spectrometry after Lead Piperazinedithiocarbamate Solid-Phase Extraction and Potassium Cyanide Back Extraction”, *Analytical Sciences*, 18, 1273-1274, (2002).
- [14] Yağan Aşçı, M., Efendioğlu, A. and Batı, B., “Solid Phase Extraction of Cadmium in Edible Oils Using Zinc Piperazinedithiocarbamate and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Turk J Chem*, 32, 431-440, (2008).
- [15] Nouros, P.G., Georgiou, C.A. and Polissiou, M.G., “ Determination of olive oil 2-thiobarbituric acid reactive substances by parallel flow injection”, *Analytica Chimica Acta*, 417, 119-124, (2000).
- [16] Díaz, T.G., Guiberteau, A., López Soto, M.D. and 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”, *Science Direct*, 96, 156-162, (2006).
- [17] Anthemidis, A.N., Arvanitidis, V. and Stratis, J.A., “On-line emulsion formation and multi-element analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Science Direct*, 537, 271-278, (2005).

- [18] Reyes, M., Compos, R., "Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 70, 929-932, (2006).
- [19] Zeiner, M., Steffan, I. and Cindric, I., "Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization" *microchemical journal*, 81, 171-176, (2005).
- [20] Cindric, I., Zeiner, M. and Steffan, I., "Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS" *microchemical journal*, 85, 136-139, (2007).
- [21] Dugo, G., La Pera, L., La Torre, G.L. and Giuffrida, D., "Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis", *Science Direct*, 87, 639-645, (2004).
- [22] Tsai, W. and Shai, L., "Determination of mercury in edible oils by combustion and atomic absorption spectrophotometry", *Analytical Chemistry*, vol.49.no.11, september(1977-1641).
- [23] La Pera, L., Saitta, M., Di Bella, G., ve Dugo, G., "Simultaneous Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) in Citrus Essential Oils by Derivative Potentiometric Stripping Analysis", *J. Agric. Food Chem.*, 51, 1125-1129, (2003).
- [24] Bekaroğlu, Ö., "Koordinasyon Kimyası", Kurtuluş Matbaası, İstanbul, (1972).
- [25] Tüzen, M. ve Soylak, M., "Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey", *Food Chemistry*, 102, 1089-1095, (2007).
- [26] Patai, S., "Chemistry of the Carbon- Nitrogen Double Bond", Wiley, New York, (1970).
- [27] Forman, S.E., "Synthesis of Oximes", *J. Org. Chem.*, 29(11), 3323- 3327, (1964)

- [28] Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. and Tsumaki, T., *Liebigs Ann.*, 503, 84, (1933).
- [29] Bağdat Yaşar, S. and Güçer Ş., ‘‘ Fractionation analysis of magnesium in olive oil products by atomic absorption spectrometry’’, *Science Direct*, 505, 43-49, (2004).
- [30] Tsumaki, T., *Bull. Chem. Soc. Japon*, 13, 252, (1938).
- [31] Duman, H., ‘‘1,10-fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu’’, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı*, İstanbul, (2007).
- [32] 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).
- [33] Chattopadhyay, S., Chakraborty, P., Drew, M., ve Ghosh, A., ‘‘Nickel(II) complexes of terdentate or symmetrical tetradentate Schiff bases: Evidence of the influence of the counter anions in the hydrolysis of the imine bond in Schiff base complexes’’, *Inorganica Chimica Acta* 362, 502–508, (2009).
- [34] Jeragh, B., Al-Wahaib, D., El-Dissouky, A., ‘‘Potentiometric and Thermodynamic studies of dissociation and metal complexation of 4-(3-Hydroxypyridin-2-ylimino)-4-phenylbutan-2-one’’ *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1609-1614, (2007).
- [35] Koçak, B., ‘‘Sefalosporin grubu antibiyotiklerden lorakarbef’in bazı aldehit grupları ile verdiği Schiff bazlarının ve bunların geçiş metal(Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pt(II) ve Ru(III)) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, alektroanalitik ve biyolojik özelliklerinin araştırılması’’, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Kahramanmaraş, (2008).
- [36] Ziyadanoğulları, B., Cevizici, D., Temel, H. and Ziyadanoğulları, R., ‘‘Synthesis, characterization and structure effects on preconcentration and

extraction of N,N'-bis-(salicylaldehyde)-1,4-bis-(p-aminophenoxy) butane towards some divalent cations”, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 285–289, (2008).

- [37] Zishen,W., Zigi, G. and Zhenhuan, Y., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 3,335, (1990).
- [38] Telep, S.M., Sadeek, S.A. and Nour, E.M.,*Spectroscopic Letters*, 1, 169, (1993).
- [39] Castilla, J.R., Jimenez, M.S., Ebdon, L., Simiquan titatine simultaneous determination of metals in olive oil using direct emulsion nebulization. *D. Anal.At. Spectrum.*, 14, 1515-1518, (1999).
- [40] Ezer, M. and Laçın A. K. *Maraş Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi*, K.Maraş, 2005.
- [41] Erdik, E.,Sarıkaya,Y., *Temel Üniversite Kimyası*, 1986.
- [42] Köse Baran E., “[N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3- propandiamin] komplekslerinden yararlanılarak zeytinyağında metal analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, (2006).
- [43] Cangul H., Broday L., Salnikow K., Sutherland J., Peng W., Zhang Q., Poltaratsky V., Yee H., Zoruddo M.A., Costa M., Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. *Toxicology Letters*, 127, 69- 75, 2002.
- [44] Uzm.Dr.Boğa, A., *Ağır metallerin özellikleri ve etki yolları*, arşiv,16:218, (2007).
- [45] Dr. Vural, H., Hacettepe üniversitesi gıda mühendisliği bölümü beytepe çevre dergisi, Ankara, (2001).
- [46] Grace, N.D., Lee, J. , “Effect of Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sc and Zn Supplementaüon on the Elemental Content of Soft Tissues and Bone in Sheep

Grazing Ryegrass a White Clover Pasture". New Zeland J. Agr. Res. 33: 635-647,(1990).

[47] Peereboom C. J. W, The Science of The Total Environment, 42, 1-27, (1985).

[48] Kılıç, E. ve Yılmaz, H., *Analitik Kimya*, Özkan Matbaacılık, 142-175, Ankara, (2006).

[49] Erdal dinç, kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 61-92, (2007).

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

[51] Karan, A., "N,N -bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3- propandiamin metal komplekslesmesinden yararlanılarak zeytinyağında metal analizleri", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim dalı, (2008).

[52] Köse Baran, E. and Bağdat Yaşar, S., " Determination iron in edible oil by FAAS after extraction with a schiff base", *Food Anal. Methods*, 10.1007,2161-012-9462, (2012).

[53] Şakıyan, İ., İde, S. ve Özcan, İ., " [N-(2-Hidroksi-1-Naftaliden)histidin] Schiff bazının sentez ve kristal yapı analizi ", *Journal of Science*, 2.2 , 99-105, (2006).

[54] Demirelli, H., " Glisin ve Salisilaldehitten Oluşan Schiff Bazının Oluşum ve Protonasyon Dengelerinin Spektrofotometrik ve Potansiyometrik Metotla İncelenmesi, *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, Cilt 21, Sayı 2,103-111, (2001).

[55] Aydınlı Esen, A., ‘‘Bazı Schiff bazlarının antimikrobiyal aktiviteleri’’,
Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji
Anabilim dalı, (2006).*