

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



**YENİLEBİLİR YAĞLARDA ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON  
SPEKTROMETRESİ İLE BAKIR VE DEMİR TAYİNİNDE BAZI  
SCHIFF BAZLARI İLE EKSTRAKSİYONA DAYALI YENİ  
YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**EDA KÖSE BARAN**

**BALIKESİR, MAYIS-2012**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Eda KÖSE BARAN** tarafından hazırlanan “**YENİLEBİLİR YAĞLARDA ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE BAKIR VE DEMİR TAYİNİNDE BAZI SCHIFF BAZLARI İLE EKSTRAKSİYONA DAYALI YENİ YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 30.05.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza


Danışman

Yrd.Doç.Dr.Sema BAĞDAT YAŞAR

.....  

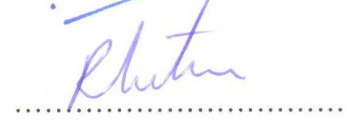

Üye

Prof.Dr. Şeref GÜÇER

.....  


Üye

Prof.Dr. Raif KURTARAN

.....  


Üye

Prof.Dr. Derya KARA FISHER

.....  


Üye

Yrd.Doç.Dr. Burhanettin FARİZOĞLU

.....  


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 2010 / 38 no'lu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

### YENİLEBİLİR YAĞLARDA ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE BAKIR VE DEMİR TAYİNİNDE BAZI SCHIFF BAZLARI İLE EKSTRAKSİYONA DAYALI YENİ YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

EDA KÖSE BARAN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ,  
KİMYA ANABİLİM DALI

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

BALIKESİR, 2012

Doktora tezi kapsamında, bromo-salisiliden ve metoksi-salisilidenden elde edilen bir seri Schiff bazı ile yenilebilir yağlarda bakır ve demir tayini için ekonomik, hızlı, doğruluğu ve kesinliği yüksek analitik bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Schiff bazları ile Cu(II) ve Fe(III) katyonlarının kompleksleşmesi FT-IR ve UV-görünür bölge spektrometreleri kullanılarak incelenmiştir. Metal-ligand etkileşimleri FT-IR ile eşzamanlı incelenmiş ve çalışılan Schiff bazları ile Cu(II) ve Fe(III) metallerinin çözelti ortamında kompleks oluşturduğu saptanmıştır. Kompleksleşme reaksiyonları için uygun ortam pH'sı belirlenmiş ve kompleksleşmenin dengeye geldiği zamanı tespit etmek için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Kompleks stokiyometrilerinin belirlenmesi için mol oranı ve Job metotları uygulanmış, bütün komplekslerde metal:ligand mol oranı 1:1 olarak bulunmuştur. Ayrıca, komplekslerin oluşum sabitleri çoklu bileşen analizi yönteminden yararlanarak hesaplanmıştır.

Kompleks oluşumu yardımıyla metallerin yağ fazından sulu çözelti fazına ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini planlanmıştır. Ekstraksiyon verimini etkileyen bazı değişkenlerin optimizasyonu merkezi kompozit dizayn yöntemi ile yapılmıştır.

Geliştirilen yöntem, yağ bazlı metal standartlarına ve gerçek yağ örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca, aynı yağ örnekleri alternatif bir yöntemle de analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar, geliştirilen yöntemin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Schiff bazları, ekstraksiyon, kemometri, merkezi kompozit dizayn, optimizasyon, yenilebilir sıvı yağlar, bakır, demir, FAAS

## **ABSTRACT**

### **DEVELOPING NEW METHODS BASED ON EXTRACTION WITH SOME SCHIFF BASES FOR THE DETERMINATION OF COPPER AND IRON BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER IN EDIBLE OILS**

**PhD THESIS**

**EDA KÖSE BARAN**

**BALIKESIR UNIVERSITY, INSTITUTE OF SCIENCE,  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

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

**BALIKESİR-TURKEY, 2012**

In this thesis, it was aimed to develop a new economical, rapid analytical method with a high reliability and accuracy for the determination of copper and iron in edible oils with the help of a series of Schiff bases derived from bromo-salicylidene and methoxy-salicylidene.

The complexation of the Schiff bases with Cu(II) and Fe(III) cations was investigated by using FT-IR and UV-visible spectrometers. Metal ligand interactions were investigated simultaneously with FT-IR and it is observed that the complex formation was achieved between the Schiff bases and metal ions in aqueous solution. The convenient pH for the complexation reactions was determined and kinetic studies were carried out to see the equilibrium time for the complexation. Mole ratio and Job methods were applied in order to determine the complex stoichiometry and metal:ligand mole ratio was found as 1:1 in all complexes. Furthermore, the complex formation constants were calculated using multicomponent analysis.

The extraction of metals from oil phase to aqueous phase and their determination with FAAS were planned with the help of complex formation. The optimization of the variables influencing the extraction efficiency was achieved by carrying out central composite design.

The proposed method was applied on oil based metal standards and real oil samples. And also, the same oil samples were analyzed with an alternative method and the obtained data was compared with the results of the proposed method.

**KEYWORDS:** Schiff bases, extraction, chemometrics, central composite design, optimization, edible oils, copper, iron, FAAS

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT, KEY WORDS.....</b>	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>vi</b>
<b>TABLO LİSTESİ.....</b>	<b>xi</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ .....</b>	<b>xiv</b>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Kompleksleşme Dengeleri.....	1
1.2 Schiff Bazları.....	10
1.3 Kemometri .....	18
1.3.1 Deneysel Dizayn .....	21
1.3.2 Merkezi Kompozit Dizayn (Box-Wilson Dizayn).....	26
1.3.3 Çoklu Bileşen Analizi Yöntemi (Multicomponent Analysis).....	30
1.4 Yemeklik Yağlar .....	33
1.4.1 Yemeklik Bitkisel Yağlar ve Canlı Yaşamındaki İşlevleri.....	33
1.4.2 Yağların Oksidasyonu.....	38
1.4.2.1 Otoksidasyon.....	39
1.4.2.2 Enzimatik Oksidasyon.....	41
1.4.2.3 Termik Oksidasyon.....	42
1.4.2.4 Yağlarda Oksidatif Tepkimelerin Önlenmesi.....	44
1.4.3 Yenilebilir Sıvı Yağlarda Eser Element Tayin Yöntemleri .....	45
1.4.3.1 Yağın Analize Hazırlanmasında Uygulanacak Ön İşlemler .....	48
1.4.3.1.1 Yaş Yakma.....	48
1.4.3.1.2 Kuru Yakma.....	50
1.4.3.1.3 Ekstraksiyon .....	51
1.4.3.1.4 Reçine ile Ayırma .....	55
1.4.3.2 Direkt Tayin.....	55
1.4.3.2.1 Organik Çözügenlerle Seyreltme.....	55
1.4.3.2.2 Emülsiyon Oluşturma.....	56
1.4.3.2.3 Direkt Katı Örnekleme .....	57
1.4.3.2.4 Akışa Enjeksiyon Yöntemi.....	57
1.4.3.3 Fraksiyonlama ve Türleme.....	59
1.4.3.4 Tayin Teknikleri.....	60
1.5 Yöntem Validasyonu (Yöntem geçerliliği).....	61
1.6 Tez Çalışmasının İçeriği .....	63
<b>2. ARAÇLAR VE YÖNTEM.....</b>	<b>65</b>
2.1 Deneylerde Kullanılan Aletler.....	65
2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	67
2.3 Schiff Bazların Sentezi.....	70
2.3.1 N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (BSHP) Schiff Bazının Sentezi.....	70
2.3.2 N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin	

(5MSHP) Schiff Bazının Sentezi.....	71
2.3.3 N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-1,3-propandiamin (MSP) Schiff Bazının Sentezi .....	72
2.3.4 N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin 4MSHP) Schiff Bazının Sentezi.....	73
2.4 Komplekslerin Özelliklerinin İncelenmesi.....	74
2.4.1 Kompleksleşmelerin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi .....	74
2.4.2 Komplekslerin Özelliklerinin UV-Görünür Bölge Spektrometresi İle İncelenmesi.....	76
2.4.2.1 Schiff Bazlar için Uygun Çözgen Seçimi.....	76
2.4.2.2 Schiff Bazlarının Derişime Bağlı Absorpsiyon Spektrumlarının Belirlenmesi .....	77
2.4.2.3 Zamana Bağlı Olarak Komplekslerin Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi .....	79
2.4.2.4 pH Çalışmaları .....	80
2.4.2.5 Kinetik Çalışmalar .....	81
2.4.2.6 Mol Oranı Metodu'nun Uygulanması .....	82
2.4.2.7 Job Metodunun (Sürekli Değişirme Metodu) Uygulanması ...	83
2.4.2.8 Çoklu Bileşen Analizi Yöntemi Kullanılarak Kompleks Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması .....	85
2.5 Komplekslerin Bozundurulması.....	87
2.5.1 Komplekslerin Bozundurulması için Uygun Reaktifin Seçilmesi....	88
2.5.2 UV bozundurma (UV decomposition).....	90
2.6 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonunu Etkileyen Deneysel Koşulların Optimizasyonu .....	90
2.7 Yöntemin Yağ Örneklerine Uygulanması ve Yöntem Validasyonu.....	96
2.7.1 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi .....	96
2.7.2 Geliştirilen Yöntemin Yağ Bazlı Metal Standartlarına Uygulanması.....	96
2.7.3 Geliştirilen Yöntemin Gerçek Yağ Örneklerine Uygulanması.....	96
2.7.4 Yağ Örneklerinin Alternatif Bir Yöntemle Analizi.....	97
2.7.5 Yöntem Karşılaştırması.....	97
2.7.5.1 t-Testi .....	98
2.7.5.2 F-Testi .....	99
<b>3. BULGULAR .....</b>	<b>100</b>
3.1 Schiff Bazların Karakterizasyonu .....	100
3.1.1 Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi .....	100
3.1.2 <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi .....	101
3.1.3 <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi .....	101
3.1.4 Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	102
3.1.5 FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	103
3.2 Komplekslerin Özelliklerinin İncelenmesi .....	105
3.2.1 Kompleksleşmelerin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi .....	105
3.2.2 Komplekslerin Özelliklerinin UV-Görünür Bölge Spektrometresi ile İncelenmesi .....	111
3.2.2.1 Çözgen Seçimi .....	111
3.2.2.2 Schiff Bazlarının Derişime Bağlı Absorpsiyon Spektrumları ...	114
3.2.2.3 Komplekslerin Zamana Bağlı Absorpsiyon Spektrumları .....	122
3.2.2.4 pH Etkisi .....	127

3.2.2.5 Kinetik Çalışmalar .....	136
3.2.2.6 Mol Oranı Metodu ile Elde Edilen Bulgular .....	141
3.2.2.7 Job Metodu ile Elde Edilen Bulgular .....	144
3.2.2.8 Kompleks Oluşum Sabitleri .....	147
3.3 Komplekslerin Bozundurulması .....	150
3.3.1 Komplekslerin Bozundurulması için Uygun Reaktif Seçimi .....	150
3.3.2 UV Bozundurma (UV Decomposition) .....	159
3.4 Optimizasyon Çalışmaları .....	160
3.4.1 Bakır Ekstraksiyonu için Optimizasyon Bulguları .....	160
3.4.2 Demir Ekstraksiyonu için Optimizasyon Bulguları .....	166
3.5 Yöntemin Yağ Örneklerine Uygulanması ve Yöntem Validasyonu .....	172
3.5.1 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ) .....	172
3.5.2 Geliştirilen Yöntemin Yağ Bazlı Metal Standartlarına Uygulanması .....	173
3.5.3 Geliştirilen Yöntemin Gerçek Yağ Örneklerine Uygulanması .....	176
3.5.4 Yağ Örneklerinin Alternatif Bir Yöntemle Analizi .....	177
3.5.5 t-Testi .....	178
3.5.6 F-Testi .....	179
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>180</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>189</b>
<b>6. EKLER .....</b>	<b>220</b>
6.1 EK-A <sup>1</sup> H NMR spektrumları .....	221
6.2 EK-B <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....	232
6.3 EK-C LC-MS spektrumları .....	238
6.4 EK-D FT-IR spektrumları.....	242



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Kompleks oluşum tepkimesi (M, metal; L, ligand).....	2
Şekil 1.2: Bazı kemometrik uygulamalar ve kavramlar .....	20
Şekil 1.3: Deneysel dizaynın kimyasal verilere uygulanma sebepleri.....	21
Şekil 1.4: Deneysel dizaynın faktör sayılarına göre sınıflandırılması .....	22
Şekil 1.5: Bir faktör için yanıt yüzeyi (3 seviyede) .....	24
Şekil 1.6: Peroksit radikalının yeni aktif radikal oluşturması.....	39
Şekil 1.7: Çok değerlikli metaller etkisinde aktif oksit ve peroksit radikallerinin oluşması.....	40
Şekil 1.8: Canlı yaşamı için risk oluşturan serbest radikal oluşumunu tetikleyen etmenler ve bu radikallerin sebep olduğu başlıca riskler.....	43
Şekil 1.9: Antioksidanların etki mekanizması .....	44
Şekil 1.10: Yağlarda metal tayini için kül fırınında yakma prosedürü .....	50
Şekil 1.11: Türk Standardları Enstitüsü'nün bitkisel yağlardaki metal tayinleri için önermiş olduğu TS- 894 metodu .....	52
Şekil 2.1: N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (BSHP) Schiff bazının sentez tepkimesi.....	71
Şekil 2.2: N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (5MSHP) Schiff bazının sentez tepkimesi.....	72
Şekil 2.3: N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-1,3-propandiamin (MSP) Schiff bazının sentez tepkimesi.....	72
Şekil 2.4: N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (4MSHP) Schiff bazının sentez tepkimesi.....	73
Şekil 2.5: Sadece ligand çözeltisinin bg tanımlanmasına karşı (ligand + metal) karışımının taranması ile beklenen FT-IR spektrumuna teorik bir yaklaşım .....	75
Şekil 3.1: N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin(BSHP) .....	104
Şekil 3.2: N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (5MSHP) .....	104
Şekil 3.3: N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-1,3-propandiamin (MSP).....	105
Şekil 3.4: N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (4MSHP) .....	105
Şekil 3.5: BSHP ligandı ile Cu <sup>2+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve BSHP ligandının (b) IR spektrumları.....	106
Şekil 3.6: BSHP ligandı ile Fe <sup>3+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve BSHP ligandının (b) IR spektrumları.....	107
Şekil 3.7: 5MSHP ligandı ile Cu <sup>2+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve 5MSHP ligandının (b) IR spektrumları.....	108
Şekil 3.8: 5MSHP ligandı ile Fe <sup>3+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve BSHP ligandının (b) IR spektrumları.....	109
Şekil 3.9: MSP ligandı ile Cu <sup>2+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve BSHP ligandının (b) IR spektrumları.....	110

<b>Şekil 3.10:</b> MSP ligandı ile Fe <sup>3+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve MSP ligandının (b) IR spektrumları.....	111
<b>Şekil 3.11:</b> BSHP ligandının farklı çözümlerdeki absorpsiyon spektrumu (1,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	112
<b>Şekil 3.12:</b> 5MSHP ligandının farklı çözümlerdeki absorpsiyon spektrumu (2x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	113
<b>Şekil 3.13:</b> MSP ligandının farklı çözümlerdeki absorpsiyon spektrumları (2,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	114
<b>Şekil 3.14:</b> BSHP ligandının derişime bağlı absorpsiyon spektrumları.....	115
<b>Şekil 3.15:</b> 5MSHP ligandının derişime bağlı absorpsiyon spektrumları.....	115
<b>Şekil 3.16:</b> MSP ligandının derişime bağlı absorpsiyon spektrumları.....	116
<b>Şekil 3.17:</b> 4MSHP ligandının derişime bağlı absorpsiyon spektrumları.....	117
<b>Şekil 3.18:</b> Cu, BSHP ve CuBSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları (1,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	117
<b>Şekil 3.19:</b> Fe, BSHP ve FeBSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları (1,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	118
<b>Şekil 3.20:</b> Cu, 5MSHP ve Cu5MSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları (2,0x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	119
<b>Şekil 3.21:</b> Fe, 5MSHP ve Fe5MSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları (2,0x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	119
<b>Şekil 3.22:</b> Cu, MSP ve CuMSP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları (2,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	120
<b>Şekil 3.23:</b> Fe, MSP ve FeMSP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları (2,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	121
<b>Şekil 3.24:</b> Cu, 4MSHP ve Cu4MSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları (3x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	121
<b>Şekil 3.25:</b> Fe, 4MSHP ve Fe4MSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları (3x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	122
<b>Şekil 3.26:</b> BSHP ligandının zamana bağlı absorpsiyon spektrumu (1,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	123
<b>Şekil 3.27:</b> CuBSHP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu (1,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	123
<b>Şekil 3.28:</b> FeBSHP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu (1,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	124
<b>Şekil 3.29:</b> 5MSHP ligandının zamana bağlı absorpsiyon spektrumu (2,0x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	124
<b>Şekil 3.30:</b> Cu5MSHP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyonspektrumu (2,0x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	125
<b>Şekil 3.31:</b> Fe5MSHP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu (2,0x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	125
<b>Şekil 3.32:</b> MSP ligandının zamana bağlı absorpsiyon spektrumu (2,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	126
<b>Şekil 3.33:</b> CuMSP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu (2,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	126
<b>Şekil 3.34:</b> FeMSP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu (2,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	127
<b>Şekil 3.35:</b> BSHP ligandının farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları (1,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	128
<b>Şekil 3.36:</b> CuBSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları (1,5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	128

<b>Şekil 3.37:</b> FeBSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $1,5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	129
<b>Şekil 3.38:</b> CuBSHP ile BSHP absorbans farkının pH ile değişimi ( $\lambda = 240$ nm).....	129
<b>Şekil 3.39:</b> FeBSHP ile BSHP absorbans farkının pH ile değişimi ( $\lambda = 240$ nm).....	130
<b>Şekil 3.40:</b> 5MSHP ligandının farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	131
<b>Şekil 3.41:</b> Cu5MSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	131
<b>Şekil 3.42:</b> Fe5MSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	132
<b>Şekil 3.43:</b> Cu5MSHP ile 5MSHP absorbans farkının pH ile değişimi.....	132
<b>Şekil 3.44:</b> Fe5MSHP ile 5MSHP absorbans farkının pH ile değişimi.....	133
<b>Şekil 3.45:</b> MSP ligandının farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	133
<b>Şekil 3.46:</b> CuMSP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	134
<b>Şekil 3.47:</b> FeMSP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	134
<b>Şekil 3.48:</b> CuMSP ile MSP absorbans farkının pH ile değişimi.....	135
<b>Şekil 3.49:</b> FeMSP ile MSP absorbans farkının pH ile değişimi.....	135
<b>Şekil 3.50:</b> CuBSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi ( $\lambda = 240$ nm, pH=5, 25 °C) .....	136
<b>Şekil 3.51:</b> FeBSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi ( $\lambda = 240$ nm, pH=4, 25 °C).....	137
<b>Şekil 3.52:</b> Cu5MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=5, 25 °C).....	137
<b>Şekil 3.53:</b> Fe5MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=6, 25 °C).....	138
<b>Şekil 3.54:</b> CuMSP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=5, 25 °C).....	138
<b>Şekil 3.55:</b> FeMSP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=6, 25 °C).....	139
<b>Şekil 3.56:</b> Cu4MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi ( $\lambda = 278$ nm, pH=4, 25 °C).....	140
<b>Şekil 3.57:</b> Fe4MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi ( $\lambda = 278$ nm, pH=4, 25 °C).....	140
<b>Şekil 3.58:</b> CuBSHP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=5, $\lambda = 343$ nm).....	141
<b>Şekil 3.59:</b> FeBSHP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=4, $\lambda = 336$ nm).....	142
<b>Şekil 3.60:</b> Cu5MSHP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=5).....	142
<b>Şekil 3.61:</b> Fe5MSHP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=6).....	143
<b>Şekil 3.62:</b> CuMSP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=5).....	143
<b>Şekil 3.63:</b> FeMSP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=6, $\lambda = 357$ nm).....	143

<b>Şekil 3.64:</b> CuBSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbands değerlerinin değişimi (pH=5, $\lambda = 343$ nm).....	144
<b>Şekil 3.65:</b> FeBSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbands değerlerinin değişimi (pH=4, $\lambda = 336$ nm).....	145
<b>Şekil 3.66:</b> Cu5MSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbands değerlerinin değişimi (pH=5).....	145
<b>Şekil 3.67:</b> Fe5MSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbands değerlerinin değişimi (pH=6).....	146
<b>Şekil 3.68:</b> CuMSP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbands değerlerinin değişimi (pH=5).....	146
<b>Şekil 3.69:</b> FeMSP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbands değerlerinin değişimi (pH=6).....	147
<b>Şekil 3.70:</b> CuBSHP kompleksinin bozundurulmasında kullanılan çeşitli reaktiflere göre % A değişimi .....	150
<b>Şekil 3.71:</b> FeBSHP kompleksinin bozundurulmasında kullanılan çeşitli reaktiflere göre % A değişimi.....	151
<b>Şekil 3.72:</b> Cu5MSHP kompleksinin bozundurulmasında kullanılan çeşitli reaktiflere göre % A değişimi.....	151
<b>Şekil 3.73:</b> Fe5MSHP kompleksinin bozundurulmasında kullanılan çeşitli reaktiflere göre % A değişimi.....	152
<b>Şekil 3.74:</b> BSHP'nin metal kompleksleri için reaktif cinsine karşı % A değişimi.....	153
<b>Şekil 3.75:</b> 5MSHP'nin metal kompleksleri için reaktif cinsine karşı % A değişimi.....	154
<b>Şekil 3.76:</b> CuBSHP kompleksi için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişimi.....	155
<b>Şekil 3.77:</b> Cu5MSHP kompleksi için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişimi.....	156
<b>Şekil 3.78:</b> FeBSHP kompleksi için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişimi.....	157
<b>Şekil 3.79:</b> Fe5MSHP kompleksi için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişimi.....	158
<b>Şekil 3.80:</b> UV bozundurma işlemi uygulanan kompleks çözeltilerin zamana bağlı % absorbands değişimleri.....	159
<b>Şekil 4.1:</b> Sentezlenen ligandların genel yapısı.....	181
<b>Şekil 4.2:</b> Metal-BSHP kompleksinin muhtemel yapısı (M: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ).....	182
<b>Şekil 4.3:</b> Metal-5MSHP kompleksinin muhtemel yapısı (M: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ).....	182
<b>Şekil 4.4:</b> Metal-MSP kompleksinin muhtemel yapısı (M: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ).....	182
<b>Şekil 4.5:</b> Metal-4MSHP kompleksinin muhtemel yapısı (M: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ).....	183
<b>Şekil 4.6:</b> Yenilebilir yağlarda bakır ve demir tayini için geliştirilen deneysel prosedürün şematik gösterimi.....	186
<b>Şekil 6.1:</b> BSHP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (0-16 ppm).....	221
<b>Şekil 6.2:</b> BSHP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (3-9 ppm).....	222
<b>Şekil 6.3:</b> 5MSHP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (0-16 ppm).....	223
<b>Şekil 6.4:</b> 5MSHP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (3.4-4.5 ppm).....	224
<b>Şekil 6.5:</b> 5MSHP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (6.5-7.2 ppm).....	225
<b>Şekil 6.6:</b> MSP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (0-16 ppm).....	226
<b>Şekil 6.7:</b> MSP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (1-4.5 ppm) .....	227
<b>Şekil 6.8:</b> MSP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (6.4-7.2 ppm).....	228
<b>Şekil 6.9:</b> 4MSHP'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (0-16 ppm).....	229

<b>Şekil 6.10:</b> 4MSHP'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (5.5-8.5 ppm).....	230
<b>Şekil 6.11:</b> 4MSHP'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (3.4-4.3 ppm).....	231
<b>Şekil 6.12:</b> BSHP'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (0-200 ppm).....	232
<b>Şekil 6.13:</b> 5MSHP'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (0-200 ppm).....	233
<b>Şekil 6.14:</b> 5MSHP'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (110-122 ppm).....	234
<b>Şekil 6.15:</b> MSP'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (0-200 ppm).....	235
<b>Şekil 6.16:</b> MSP'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (110-124 ppm).....	236
<b>Şekil 6.17:</b> 4MSHP'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (0-200 ppm).....	237
<b>Şekil 6.18:</b> BSHP'nin LC-MS spektrumu.....	238
<b>Şekil 6.19:</b> 5MSHP'nin LC-MS spektrumu.....	239
<b>Şekil 6.20:</b> MSP'nin LC-MS spektrumu.....	240
<b>Şekil 6.21:</b> 4MSHP'nin LC-MS spektrumu.....	241
<b>Şekil 6.22:</b> 5-bromo-salisilaldehit'in FT-IR spektrumu.....	242
<b>Şekil 6.23:</b> 5-metoksi-salisilaldehit'in FT-IR spektrumu.....	243
<b>Şekil 6.24:</b> 4-metoksi-salisilaldehit'in FT-IR spektrumu.....	244
<b>Şekil 6.25:</b> BSHP'in FT-IR spektrumu.....	245
<b>Şekil 6.26:</b> 5MSHP'nin FT-IR spektrumu.....	246
<b>Şekil 6.27:</b> MSP'nin FT-IR spektrumu.....	247
<b>Şekil 6.28:</b> 4MSHP'nin FT-IR spektrumu.....	248

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Şelat ekstraksiyon sistemleri .....	6
<b>Tablo 1.2:</b> Dizayn seçimi için bir kılavuz örneği .....	24
<b>Tablo 1.3:</b> Üç seviyeli full faktöriyel dizayn ile merkezi kompozit dizayn yöntemlerinin deney sayılarının karşılaştırılması .....	27
<b>Tablo 1.4:</b> Dairesel dizaynda hesaplanmış star değerleri.....	28
<b>Tablo 1.5:</b> Kod değerlere göre oluşturulan merkezi kompozit dizayn tablosu.....	28
<b>Tablo 1.6:</b> Bazı yemeklik bitkisel yağlara ait yağ asidi % dağılımları .....	37
<b>Tablo 1.7:</b> Yağların iyot sayılarına göre sınıflandırılması .....	37
<b>Tablo 1.8:</b> Oksidasyona etki eden parametreler .....	39
<b>Tablo 1.9:</b> Otoksidasyon kademeleri .....	41
<b>Tablo 1.10:</b> Bazı bitkisel yağların kritik sıcaklık dereceleri.....	42
<b>Tablo 1.11:</b> Zeytin yağının metal içeriği .....	47
<b>Tablo 1.12:</b> Zeytin yağında bazı metallerin analizi için kullanılan mikrodalga çözünürleştirme programlarının özeti .....	49
<b>Tablo 1.13:</b> Bitkisel yağlarda metal tayini için kullanılan asitle ekstraksiyon yöntemleri .....	53
<b>Tablo 1.14:</b> Bitkisel yağlarda metal tayini için organik madde kullanılarak geliştirilen ekstraksiyon yöntemleri .....	54
<b>Tablo 2.1:</b> FAAS çalışma şartları.....	66
<b>Tablo 2.2:</b> ICP-OES çalışma şartları.....	67
<b>Tablo 2.3:</b> Schiff bazların sentezi için kullanılan kimyasal maddeler .....	68
<b>Tablo 2.4:</b> Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler.....	68
<b>Tablo 2.5:</b> Deneylerde kullanılan çözücüler .....	69
<b>Tablo 2.6:</b> Metal standartları.....	69
<b>Tablo 2.7:</b> Metal-Ligand etkileşimlerinin FT-IR ile incelenmesinde kullanılan kimyasal maddeler.....	69
<b>Tablo 2.8:</b> Örnek bozundurmada kullanılan reaktifler .....	70
<b>Tablo 2.9:</b> Yağ bazlı metal standartları .....	70
<b>Tablo 2.10:</b> Ligand-Metal etkileşiminin incelenmesi için 12 farklı oranda Metal/Ligand karışımlarının hazırlanması.....	76
<b>Tablo 2.11:</b> $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> Schiff baz stok çözeltilerin hazırlanması.....	77
<b>Tablo 2.12:</b> BSHP için derişime bağlı spektrumların elde edilmesinde kullanılan çözeltiler.....	78
<b>Tablo 2.13:</b> 5MSHP için derişime bağlı spektrumların elde edilmesinde kullanılan çözeltiler.....	78
<b>Tablo 2.14:</b> MSP için derişime bağlı spektrumların elde edilmesinde kullanılan çözeltiler.....	79
<b>Tablo 2.15:</b> 4MSHP için derişime bağlı spektrumların elde edilmesinde kullanılan çözeltiler.....	79
<b>Tablo 2.16:</b> Cu <sup>2+</sup> ve Fe <sup>3+</sup> için metal standart çözeltilerinin hazırlanması.....	80
<b>Tablo 2.17:</b> pH çalışmalarında kullanılan asitlerin pK değerleri ve tampon çözeltiler.....	81

<b>Tablo 2.18:</b> Kinetik çalışmaların yapıldığı dalga boyları ve kullanılan çözeltilerin derişimleri.....	82
<b>Tablo 2.19:</b> Metal:ligand birleşme oranlarının tespiti için çözeltilerin hazırlanması.....	83
<b>Tablo 2.20:</b> Metal iyonlarının ligand ile birleşme oranları.....	84
<b>Tablo 2.21:</b> Job Metodunda kullanılan çözeltilerin derişimleri ve çalışmaların yapıldığı dalga boyları.....	84
<b>Tablo 2.22:</b> BSHP, CuBSHP, FeBSHP, Cu ve Fe için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltilerin derişimleri (%70 etil alkol-su).....	86
<b>Tablo 2.23:</b> 5MSHP, Cu5MSHP, Fe5MSHP, Cu ve Fe için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltiler (%18 etil alkol-su).....	86
<b>Tablo 2.24:</b> MSP, CuMSP, FeMSP, Cu ve Fe için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltiler (%30 etil alkol-su).....	87
<b>Tablo 2.25:</b> Kompleksi parçalamak için uygun reaktif seçiminde kullanılan çözeltilerin derişimleri.....	88
<b>Tablo 2.26:</b> Kompleks/bozundurma reaktifi karıştırma oranının belirlenmesi için 6 farklı oranda Kompleks/bozundurma reaktifi karışımlarının hazırlanması.....	89
<b>Tablo 2.27:</b> Metal çözeltilerinin hazırlanması.....	89
<b>Tablo 2.28:</b> Bakır için faktörler ve aralıkları.....	90
<b>Tablo 2.29:</b> Demir için faktörler ve aralıkları.....	90
<b>Tablo 2.30:</b> Faktörlerin farklı seviyelerde aldığı gerçek değerler.....	91
<b>Tablo 2.31:</b> Bakır için merkezi kompozit dizayn tablosu.....	92
<b>Tablo 2.32:</b> Demir için merkezi kompozit dizayn tablosu.....	93
<b>Tablo 2.33:</b> Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan dizayn matrisi (D).....	95
<b>Tablo 2.34:</b> Yenilebilir sıvı yağlara uygulanan mikrodalga çözünürleştirme programı .....	97
<b>Tablo 3.1:</b> Schiff bazlarının elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerin karşılaştırılması.....	101
<b>Tablo 3.2:</b> LC-MS ile elde edilen teorik ve deneysel moleküler kütle değerleri.....	102
<b>Tablo 3.3:</b> BSHP, CuBSHP, FeBSHP, Cu(II) ve Fe(III) için molar absorptivite değerleri (%70 etanol-su).....	148
<b>Tablo 3.4:</b> 5MSHP, Cu5MSHP, Fe5MSHP, Cu(II) ve Fe(III) için molar absorptivite değerleri (%18 etanol-su).....	148
<b>Tablo 3.5:</b> MSP, CuMSP, FeMSP, Cu(II) ve Fe(III) için molar absorptivite değerleri (%30 etanol-su).....	149
<b>Tablo 3.6:</b> Cu(II) komplekslerinin oluşum sabitleri.....	149
<b>Tablo 3.7:</b> Fe(III) komplekslerinin oluşum sabitleri.....	150
<b>Tablo 3.8:</b> HNO <sub>3</sub> ile H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> reaktifleriyle bozundurulmuş komplekslerin absorbans sinyalleri ve Δ %A değerleri.....	153
<b>Tablo 3.9:</b> HNO <sub>3</sub> ile bozundurulmuş CuBSHP kompleksinin absorbans sinyalleri ve Δ %A değerleri .....	155
<b>Tablo 3.10:</b> HNO <sub>3</sub> ile bozundurulmuş Cu5MSHP kompleksinin absorbans sinyalleri ve Δ %A değerleri.....	156
<b>Tablo 3.11:</b> HNO <sub>3</sub> ile bozundurulmuş FeBSHP kompleksinin absorbans sinyalleri ve Δ %A değerleri .....	157

<b>Tablo 3.12:</b> HNO <sub>3</sub> ile bozundurulmuş Fe5MSHP kompleksinin absorban sinyalleri ve $\Delta$ %A değerleri.....	158
<b>Tablo 3.13:</b> Bakır için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları (BSHP ve 5MSHP).....	161
<b>Tablo 3.14:</b> Bakır için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları (MSP ve 4MSHP).....	162
<b>Tablo 3.15:</b> Bakır için farklı Schiff bazlarla yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda bulunan yanıt (y) değerleri.....	163
<b>Tablo 3.16:</b> Bakır ekstraksiyonu için bulunan <i>b</i> değerleri.....	164
<b>Tablo 3.17:</b> Bakır için oluşturulan y denklemleri ve her bir değişkene göre y denkleminin türevleri.....	165
<b>Tablo 3.18:</b> Bakır için faktörlerin kod değerleri.....	166
<b>Tablo 3.19:</b> Bakır metalinin yağdan ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler.....	166
<b>Tablo 3.20:</b> Demir için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları (BSHP ve 5MSHP).....	167
<b>Tablo 3.21:</b> Demir için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları (MSP ve 4MSHP) .....	168
<b>Tablo 3.22:</b> Demir için farklı Schiff bazlarla yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda bulunan yanıt (y) değerleri .....	169
<b>Tablo 3.23:</b> Demir ekstraksiyonu için bulunan b değerleri.....	170
<b>Tablo 3.24:</b> Demir için oluşturulan y denklemleri ve her bir değişkene göre y denkleminin türev denklemleri.....	171
<b>Tablo 3.25:</b> Demir için faktörlerin kod değerleri.....	172
<b>Tablo 3.26:</b> Demir metalinin yağdan ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler .....	172
<b>Tablo 3.27:</b> Yenilebilir yağlarda bakır tayini için LOD ve LOQ değerleri.....	173
<b>Tablo 3.28:</b> Yenilebilir yağlarda demir tayini için LOD ve LOQ değerleri.....	173
<b>Tablo 3.29:</b> Yenilebilir yağlarda bakır tayini için geliştirilen yöntemin yağ bazlı metal standartlarına uygulanması.....	174
<b>Tablo 3.30:</b> Yenilebilir yağlarda demir tayini için geliştirilen yöntemin yağ bazlı metal standartlarına uygulanması.....	175
<b>Tablo 3.31:</b> Yenilebilir yağlarda farklı ligandlarla bulunan Cu içerikleri (n=3)...	176
<b>Tablo 3.32:</b> Yenilebilir yağlarda farklı ligandlarla bulunan Fe içerikleri (n=3)....	177
<b>Tablo 3.33:</b> Yenilebilir yağlarda ICP-OES ile bulunan Cu ve Fe miktarları (n=3) .....	177
<b>Tablo 3.34:</b> Bakır için deneysel t değerleri.....	178
<b>Tablo 3.35:</b> Demir için deneysel t değerleri .....	178
<b>Tablo 3.36:</b> Bakır için deneysel F değerleri .....	179
<b>Tablo 3.37:</b> Demir için deneysel F değerleri .....	179
<b>Tablo 4.1:</b> Sentezlenen ligandlarda yer alan bağlı gruplar .....	181
<b>Tablo 4.2:</b> Cu(II) ve Fe(III) komplekslerine ait kompleks oluşum sabitleri.....	184



## KISALTMA LİSTESİ

<b>AAS:</b>	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
<b>FAAS:</b>	Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
<b>FT-IR:</b>	Fourier transform infrared
<b>UV:</b>	Ultraviyole
<b>NMR:</b>	Nükleer manyetik rezonans
<b>RSM:</b>	Yanıt yüzey yöntemi
<b>LDL:</b>	Düşük yoğunluklu lipoprotein
<b>HDL:</b>	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
<b>PUFA:</b>	Çoklu doymamış yağ asit(ler)i
<b>MUFA:</b>	Tekli doymamış yağ asit(ler)i
<b>ICP:</b>	İndüktif eşleşmiş plazma
<b>ICP-OES:</b>	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
<b>ICP-MS:</b>	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
<b>ET-AAS:</b>	Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi
<b>GF-AAS:</b>	Grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi
<b>LOD:</b>	Gözlenebilme sınırı
<b>LOQ:</b>	Tayin sınırı
<b>%RSD: (%BSS)</b>	Yüzde bağıl standart sapma
<b>BSHP:</b>	N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin
<b>5MSHP:</b>	N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin
<b>MSP:</b>	N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-1,3-propandiamin
<b>4MSHP:</b>	N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin
<b>bg:</b>	Background
<b>A:</b>	Absorbans
<b>Δ %A:</b>	Yüzde absorbans değişimi
<b>%T:</b>	Yüzde transmittans

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın doktora tezi olarak seçiminde ve araştırmaların yürütülmesinde bilgi, birikim ve önerileriyle bana rehberlik eden, desteğini her zaman hissettiğim, karşılaştığım her türlü sorun ile yakından ilgilenen, tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı takip eden ve tezimin her safhasında bilgi ve birikimleriyle bana yol gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e ve Prof. Dr. Raif KURTARAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince bilgisine başvurduğum, değerli hocalarım Prof. Dr. Hilmi NAMLI ve Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan arkadaşlarım Feyzullah TOKAY'a, Hasan Yalçın ERGİN'e, Hicran SERBEST'e, Betül DÖNMEZ'e ve Murat KOLUMAN'a da çok teşekkürler.

Çalışmalarımın yürütülmesi için maddi desteği sağlayan Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine ve çalışmalarım sırasında gerekli ekipmanı sağlayan Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü çalışanları ve yöneticilerine teşekkür ederim. Ayrıca, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezindeki tüm çalışanlara da teşekkür etmek isterim.

Doktora çalışmalarım süresince bana her zaman destek olan eşim Alim BARAN'a, annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler.

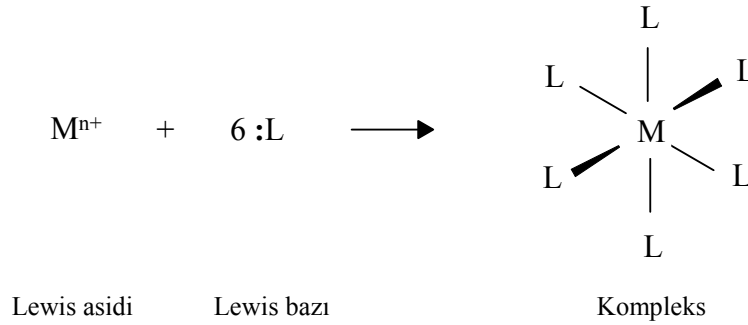
# 1. GİRİŞ

İnsanların büyümesi, gelişmesi ve yaşamını sürdürebilmesi için temel besin maddelerinden bir tanesi kuşkusuz yağlardır. Vücut için gerekli bazı yağ asitlerinin ve vitaminlerin yağlar aracılığı ile sağlanabilmesi, yağların beslenmede önemli bir yere sahip olmasının nedenlerindedir. Yağ emilimindeki bozuklukların, yağda çözünen vitaminlerin emiliminin de bozulmasına sebep olacağı açıktır. Yağlarda bulunan çok değerlikli metallerin, özellikle demir ve bakır iyonlarının miktarı, yağların tadının bozulmasına ve kalitesinin azalmasına sebep olan oksidatif tepkimelerin başlamasını, hızlanmasını etkilemektedir. Bu bakımdan, yenilebilir yağların metal içeriklerinin belirlenmesinin önemi çok büyüktür. Yağ oksidasyonunu katalizleyen metallerin yağlardaki derişimlerinin belirlenmesi, yağların saklama koşullarının iyileştirilmeleri ve kalitelerinin arttırılmaları açısından oldukça önemlidir. Ancak yağların metal içeriği eser düzeyde olduğundan, yağlarda metal tayin yöntemlerinde bazı problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu çalışmada, yenilebilir yağlarda bakır ve demir tayini için kolay uygulanabilir ve ucuz bir yöntem geliştirmek hedeflenmiştir, böylece yağlarda metal analizlerine bir katkı sağlanması planlanmıştır. Yağlarda bakır ve demir tayini için geleneksel yöntemlere alternatif olarak önerilen bu yöntemde, Schiff bazlarından yararlanılmış, metallerin Schiff bazlarla kompleksleştirilerek sulu faza ekstraksiyonu ve ardından da tayini gerçekleştirilmiştir.

## 1.1 Kompleksleşme Dengeleri

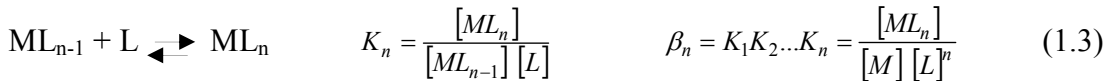
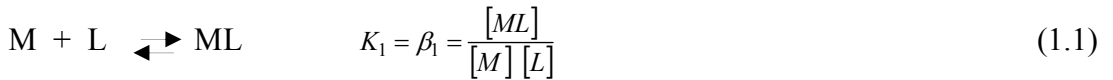
Kompleksleşme dengeleri, analitik kimyanın önemli bir alanıdır. Metal iyonlarının elektron çifti sunabilen (donör) türlerle oluşturduğu kompleksleri inceleyen bilim dalı koordinasyon kimyası olarak adlandırılmaktadır. Elektron sunabilen türe ligand adı verilir. Birçok metal iyonu elektron çifti sunabilen maddeler ile reaksiyona girerek koordinasyon bileşiklerini bir başka söylemle komplekslerini

oluştururlar. Kompleksler, metal iyonlarının elektron sunabilen türlerle koordinatif kovalent bağ yapması sonucu oluşan bileşiklerdir. Ligand ile metal iyonu arasında koordinatif bağ oluşumu ligandın en az bir çift ortaklanmamış elektron içermesiyle mümkündür. Ligand ile çevrelenmiş metal atomu veya iyonuna merkez atomu veya merkez iyonu denir. Kompleks oluşumu bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak ifade edilebilir ve bu tepkimelerde merkez atom Lewis asidi, ligandlar da Lewis bazı olarak davranmaktadırlar. Şekil 1.1’de bu tür tepkimelere bir örnek görülmektedir.



**Şekil 1.1:** Kompleks oluşum tepkimesi (M, metal; L, ligand)

Metal ile ligandın oluşturduğu kompleksin kompleks oluşum sabiti, kompleksin kararlılığının bir ölçüsüdür. Yükü dikkate alınmaksızın metal M ile ligand da L ile gösterildiğinde basit bir kompleks oluşum tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Ligandlar moleküler yapıda olabileceği gibi yüklü iyonlar halinde de olabilir. Bir elektron çifti sunan gruba sahip bir ligand tek dişli olarak adlandırılır, NH<sub>3</sub> tek dişli liganda örnek verilebilir. Ligand ortaklanmamış elektron çifti içeren birden fazla

grup içerdiğinde çok dişli olarak adlandırılır. Koordinatif kovalent bağ oluşturacak iki grup içeren ligand iki dişli, üç grup içeren ligand üç dişli olarak ifade edilmektedir. Etilendiamin:  $H_2N-(CH_2)_2-NH_2$ , iki dişli; dietilentriamin:  $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ , üç dişli liganda örnektir [1, 2]. Metal iyonunun ligandlarla oluşturduğu kovalent bağların sayısı, metalin koordinasyon sayısıdır. Merkez atomun bağlayacağı ligand sayısı, merkez iyonuna ve ligandın tek dişli veya çok dişli olmasına bağlıdır. Merkez iyonun bağlayabileceği tek dişli ligandın en büyük sayısına maksimum koordinasyon sayısı denir.

Bir kationun tek bir ligandda bulunan iki veya daha fazla elektron çifti sunabilen gruba bağlanmasıyla oluşan halkalı kompleksler şelat (chelate) olarak adlandırılmaktadır. Çok dişli ligandlarla oluşan şelatlar kararlı bir yapıya sahiptir. Bir komplekste birden fazla merkez atom bulunabilir. Komplekslerin çoğu tek merkez atomu içerirler ve mono nükleer (tek merkezli) kompleks olarak adlandırılırlar. Merkez atomun derişimi liganda oranla çok aşırı olduğu durumlarda poli nükleer (çok merkezli) komplekslerinde oluşabildiği bilinmektedir [1].

Kompleks oluşum tepkimeleri analitik kimyada oldukça önemli bir yere sahiptir. Analitik kimyada titrimetrik amaçla ve spektrofotometrik ölçmelerde, kompleks oluşum tepkimeleri kullanılmaktadır. Ayrıca, ayırma işlemlerinde seçimliliği arttırıcı, bazı az çözünen tuzları çözümlerleştirici ve girişim gidermede maskeleyici olarak da kompleks oluşum tepkimelerinden yararlanılmaktadır. Metal kompleksinin bir fazdan diğer bir faza ekstraksiyonu analitik bir yöntemin duyarlılığında artışa sebep olmakla birlikte; bazen girişime sebep olan maddelerden analitin ayrılmasında da etkili olmaktadır ve komplekslerin ekstraksiyonları için farklı organik çözen sistemleri kullanılmaktadır. Hidroksilik çözenlerle Fe(III) ve Mo(V)'in tiyosiyonat komplekslerinin sudan ekstraksiyonu; Fe(III)'ün hidroklorik asit çözeltilerinden etil eter ile ekstraksiyonu; Ag, Hg, Cu, Pd, Bi, Pb, Zn ve Cd'nin ditizon komplekslerinin kloroform ya da karbon tetra klorüre ekstraksiyonu analitik uygulamalara örnek olarak verilebilir. Organik fazla sulu faz arasında metalin dağılım dengesinde ortamın pH değeri, şelatın oluşum sabiti ve organik fazdaki çözümlülüğü önemli niceliklerdendir.

Analitik kimyada uygulanan çözen ekstraksiyon sistemlerini aşağıdaki gibi incelemek mümkündür [3]:

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

2. Metal iyonu etrafındaki koordinasyon mevkilerinin organik ligandlar tarafından tamamıyla doldurulmadığı durumlarda, eğer çözenler metal iyonuyla güçlü bir şekilde koordine olan türlerdense, nötral kompleksler bazen organik çözenlere ekstrakte edilebilirler. Bu durum alkol, ester, eter ve keton gibi oksijen içeren çözenler ile benzen ve karbon tetraklorür gibi apolar çözenlerin keskin bir ayırımına sebep olmaktadır.

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

4.  $\text{HAuBr}_4$  ve  $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  gibi metal halojenür ve sahte halojenürlerle (pseudohalide) kompleks asit formundaki türlerin ekstraksiyonu için etil eter, amil alkol, ya da metil izobütül keton gibi protonlama (protonasyon) kapasitesi olan çözenlere ihtiyaç duyulmaktadır.

5. Kendi başına sudan ekstrakte edilemeyen çiftler, büyük katyonlarla anyonlar arasındaki iyon çifti oluşumu ile ekstrakte edilebilir hale gelir. Tetrafenilarsonyum ile perrenat ve rodamin B katyonu ile kloroanyonlar bu çiftlere örnektir.

6. Altıncı grup genellikle diğerlerinden keskin bir şekilde ayıramamakla birlikte apolar çözenlerde çözünebilir ve iyon değiştirici olarak davranabilen reaktif veya çözenleri içermektedir. Örneğin, triizooktilamin suda çözünmez fakat anyonik uranil sülfat kompleksini asit çözeltisinden ekstrakte edebilir. Organik

fosfonik asitler de katyon ekstraktant olarak davranır ve kerosen içindeki dibutilhidrojenfosfat sudan katyonları uzaklaştırır.

Yüksek derişimlerde (4 M veya 6 M) hidrobromik asit içinde In, Tl(I), Tl(III), Au(III), Fe(III), Te(IV), Sn(II), Sn(IV), ve Sb(V) metal iyonlarının bromürleri etil eter ile ekstrakte edilebilir. H<sub>2</sub>AuBr<sub>4</sub>'ün 2,5-3 M hidrobromik asitten ekstraksiyonu için izopropil eter önerilmektedir. Florürlerin çözgen ekstraksiyonu sınırlıdır; Nb ve Ta, flor kompleksleri halinde diizopropil keton, sikloheksanon, metil etil keton gibi çözgenlerle asidik sulu çözeltilerden ekstrakte edilebilirler. AsCl<sub>3</sub>, GeCl<sub>4</sub>, SbI<sub>3</sub>, HgBr<sub>2</sub> ve SnI<sub>4</sub> gibi yüksek kovalent karakterli türlerin ekstraksiyonunda karbon tetraklorür, kloroform ve benzen kullanılabilir. Tiyosiyanat iyonu renkli kompleks oluşturması bakımından halojenür iyonlarına benzer ve Fe(II), U(VI), Bi(III), Re, Co(II), W(III), Mo(V) ve Nb(III) gibi katyonlar ile alkol, eter ve esterlere ekstrakte edilebilirler. Ayrıca, piridin varlığında tiyosiyanat iyonu Co, Ni, Cu, Zn ve Cd ile kloroformda çözünebilir kompleksler oluşturur. İnorganik nitratlardan uranil nitratın etil eter ile ekstraksiyonu da bilinmektedir. 8 M nitrik asitte Au(III), Ce(IV), Th(IV), As(V), Tl(III) ve Bi(III) nitratları da etil etere karşı benzer özellik gösterirler [3].

Örneklerin analizinde, tayin sınırlarının altında bulunan çok küçük derişimlerdeki elementlerin tayini için önderiştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Şelatlaştırıcı reaktiflerle metallerin ekstraksiyonu için yöntemler geliştirilmekte ve metaller önderiştirilmektedir. Tayin edilecek metalin, analit sinyalinin değişimine sebep olan girişimcilerden ayrılması için şelatları halinde ekstraksiyonla ayrılması söz konusudur. Dioksim, dimetilglioksim, asetilaseton, thenoyltrifloroaseton, kupferron, nitrosofenol, 8-hidroksikinolin ve türevleri de metal kompleksleştirici olarak kullanılan organik ligandlardandır. Tablo 1.1'de bazı metallerin ekstraksiyonunda kullanılabilen şelat oluşturucu rektifler verilmektedir.

**Tablo 1.1:** Şelat ekstraksiyon sistemleri [4]

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

Bakırcıoğlu ve grubu [5], Fe ve Pb için Kromosorb-103 reçinesi ile önderiştirme ve ayırma tekniği geliştirmiş ve FAAS ile analizlerini yapmışlardır. Cesur [6], Cu metalinin önderiştirilmesi için dietilditiyokarbamat kullanarak katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Tani ve grubu da [7] yüklü şelatlar oluşturmuş ve bu iyonların iyon çift ekstraksiyonu üzerine çalışmış;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tetrakis(1-metilpiridinyum-4-yl)forfin ile pozitif yüklenmiş Cu(II) şelatını zıt yüklü dodesilbenzen sülfonat ile ekstrakte etmiştir. Kaneko ve ekibi [8] 2,2'-dihidroksiazobenzen (DHAB) ligandını HPLC kolonunda şelatlaştırıcı olarak kullanmış ve RP- HPLC ile kobalt tayini yapmışlardır. Başka bir çalışmada da, Triton X-114 uranyumun ayrılması ve önderiştirilmesi için kullanılmış ve yeni bir yöntem önerilmiştir [9]. Ayrıca Kara'nın çalışmasında N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)1,2 diaminopropan (HBDAP) ligandı sentezlenmiş, bazı metal katyonlarının çözücü ekstraksiyon yöntemi ile önderiştirilmesi ve tayini için HBDAP ligandı kullanılarak yöntem geliştirilmiştir [10]. Geliştirilen yöntem Fe(III) iyonunun önderiştirilme, ayrılma ve türlendirme çalışmaları için çeşitli su örneklerine uygulanmıştır [11]. Ayrıca Kara, Cu(II) ekstraksiyonu için pentaeritritil tetrabenzilamin (PETBA) kullanmış ve sulu fazdan organik faza Cu(II) ekstraksiyonu için PETBA'nın etkili bir şekilde kullanılabileceğini belirtmiştir [12]. Kara ve Alkan [13], N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2- diaminopropan kullanarak Cu(II)'nin çözücü ekstraksiyonu ile ayrılması ve önderiştirilmesi



çalışmasını yapmışlar ve yöntemlerini farklı atık su örneklerine uygulamışlardır. Başka bir çalışmada da, N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diaminopropan ligandı kullanarak, Co(II) iyonunun önderiştirilmesi için yeni bir yöntem önermişlerdir [14].

Balogh ve çalışma ekibi [15], Cr(VI) iyonunun kompleksleşmesi ve ekstraksiyonunu siyanin boyaları ile spektrofotometrik olarak çalışmışlardır. Geliştirmiş oldukları yöntemi çeşitli toprak ve atık su örneklerine uygulayarak Cr(VI) ekstraksiyonu ve spektrofotometrik tayinini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca, yöntemlerinin Cr(VI) iyonunun Cr(III) iyonundan ayrılmasına gerek kalmadan türlendirme ölçümleri için uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Balogh'un başka bir çalışmasında da dimetilindodikarbosiyanin boyası ile Cu(I), Cu(II) ve Cu(III) tayini için optimum koşullar belirlenmiş ve geliştirilen prosedür, yarı geçirgen örneklerde bu iyonların tayini için uygulanmıştır [16]. Karatepe ve grubu da [17] musluk sularında krom türlendirmesi ve önderiştirilmesi için birlikte çöktürme sistemi geliştirmişlerdir. Zachariadis ve grubu [18], on-line katı faz ekstraksiyonu ile kurşunun önderiştirilmesi ve tayini için politetrafloroetilen (PTFE) mikro-kolonu ve FAAS kullanmışlardır. Çalışmalarında, örneği amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile on-line karıştırmışlar ve yüksüz Pb(II)-PDC kompleksini hidrofobik PTFE materyaline absorbe ettirmişlerdir; önderiştirilmiş kompleksi ayırmak için ise izobütil metil keton (IBMK) kullanmışlardır. Xiang ve diğ. [19], bazı gıda örneklerinde FAAS ile Cu tayini için sitrik asitle modifiye edilmiş soybean hull'u katı faz ekstraksiyon adsorbenti olarak kullanmıştır. Khajeh ve Sanchooli [20] moleküler imprinted polimer sentezleyerek, bunu su ve biyolojik örneklerden Cu adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanmış ve önderiştirme yapmışlardır. Lemos ve grubu [21]; 2-[2'-(6-metil-benzothiazolilazo)]-4-bromofenol (Me-BTABr) reaktifi ile yüklenmiş poliüretan köpüğünün mini kolonunu kullanarak FAAS ile çinko tayini ve önderiştirilmesi için on-line bir sistem geliştirmiştir. Cerutti ve ekibi [22], içme suyu örneklerinde eser düzeyde bulunan kadmiyumun tayini ve önderiştirilmesi için bir yöntem önermiştir. Yöntemlerinde, kadmiyum aktif karbon üstünde Cd-8-hidroksikinolin kompleksi formunda tutturulmuş ve akışa enjeksiyon sistemiyle birleştirilmiş ICP-OES ile tayini yapılmıştır. Yine aynı ekip, ultrasonik sisleştirici (nebulization) ile birleştirilmiş ICP-OES ile platin tayini için on-line önderiştirme sistemi geliştirmişler ve iki seviyeli faktöriyel dizayn ile optimizasyonunu

yapmışlardır, çalışmalarında platini platin-tiyosiyanat kompleksi halinde kimyasal sorpsiyonla tutmuşlardır [23]. Tuzen ve Soylak'ın metallerin katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirildiği ve tayini yapıldığı azımsanamayacak kadar sayıda çalışması bulunmaktadır. Çalışmalarından birinde, kadmiyum ve kurşunun 1-(2-pridilazo)-2-naftol (PAN) şelatları halinde katı faz ekstraksiyonu yapılmış ve bunun için Kromosorb-106 reçinesi kullanılmıştır [24]. Ayrıca, Dowex Optipore V-493 reçinesiyle de kadmiyum ve kurşunu dibenzilditiyokarbamat şelatları halinde katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirmişler ve ardından FAAS ile tayinini yapmışlardır [25]. Yine aynı grup; bakır, demir ve çinkonun katı faz ekstraksiyonu ile ayrılması ve önderiştirilmesi için *Bacillus thuringiensis israelensis* yüklenmiş Dowex Optipore V-493'ü yeni bir adsorbent olarak kullanmıştır [26]. Ayrıca, Tuzen ve çalışma grubu [27] *Staphylococcus aureus* yüklü Dowex Optipore V-493 mikro kolonu kullanarak, soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometrisi ile doğal sularda ve mikrodalga ile bozundurulmuş balık örneklerinde cıva(II) ve metil cıva türlelendirmesi yapmışlardır. Soylak ve Tuzen [28] başka bir çalışmasında da Au(III), Pd(II), Pb(II) iyonlarının nikel(II)-5-metil-4-(2-thiazolilazo) resorsinol ile komplekslerinin birlikte çöktürülmesi temeline dayanan bir zenginleştirme-ayırma yöntemi geliştirerek, bunu çevresel örneklerde çoklu element önderiştirme yöntemi olarak önermişlerdir. Divrikli ve grubu [29]; Pb(II), Cr(III), Cu(I), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının membran filtrasyonu ile ayrılması ve önderiştirilmesi için bir yöntem geliştirmişler ve çalışmalarında selüloz nitrat membran filtresini kullanmışlardır. Citak ve grubu da [30], doğal sularda ve gıda örneklerinde kurşun, kobalt, bakır, kadmiyum, demir ve nikel iyonlarının FAAS ile tayini öncesinde zirkonyum (IV) hidroksit kullanarak birlikte çöktürme sağlamıştır. Ghaedi ve çalışma ekibi [31], Amberlite XAD-16 reçinesini yeni bir rezorsinaren türevi ile modifiye ederek katı faz ekstraksiyonu ile  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının önderiştirilmesi ve ayrılması için kullanmışlardır. Yine aynı araştırmacılar 2,6-diklorofenil-3,3-bis(indolil)metan geçirilmiş Amberlite XAD-16 reçinesi kullanarak katı faz ekstraksiyonu yaptıktan sonra bakır, çinko ve mangani FAAS ile tayin etmişlerdir [32]. Shabani ve ekibi [33], sürfaktan kaplanmış alumina üstüne immobilize edilmiş 1,10-fenantrolin kullanılarak yapılan on-line katı faz ekstraksiyon sistemini FAAS ile eşleştirmiştir, yöntemi Cu ve Cd tayini için su örneklerine uygulamıştır. Anthemidis ve Ioannou da [34] on-line ardışık enjeksiyon ayırıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon sistemi geliştirmiş ve mikrolitre hacimlerde ekstraksiyon çözgeni kullanarak, on-line olarak metali

önderiştirme ve ayırma için alternatif bir yaklaşım sunmuştur. Naseri ve grubu [35], su örneklerinde kurşun tayini için dispersiv sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile alevli atomik absorpsiyon spektrometrisini kombine etmişlerdir. Çalışmalarında dietilditiyofosforik asiti şelatlaştırıcı reaktif, karbon tetraklorürü ekstraksiyon çözgeni ve metanolü de disperser çözgeni olarak kullanmışlardır. Khani ve grubu da [36] benzer şekilde dispersiv sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile alevli atomik absorpsiyon spektrometrisini birleştirerek su örneklerinde bakır tayini için yeni bir yöntem geliştirmiştir. Yine Skrlíkova ve araştırma grubu [37], su örneklerinde bakır tayini için dispersiv sıvı-sıvı mikroekstraksiyon prosedürü geliştirmişler ve UV-görünür bölge spektrofotometrik tayin yapmışlardır. Arpa Şahin ve Tokgöz [38], akışa enjeksiyon FAAS ile Cu tayini ve önderiştirilmesi için mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişler ve farklı su örneklerinde uygulama yapmışlardır. Yöntemlerinde kompleksleştirici reaktif olarak 1,5-difenil karbazit (DPC) kullanmışlardır. Tu ve Wen [39], bakırın ayrılması ve zenginleştirilmesi için mikrokristalin absorpsiyon sistemi kullanmış ve sonrasında bakırın spektrofotometrik tayinini yapmışlardır. Shrivastava [40], su ve toprak örneklerindeki bakır miktarını spektrofotometrik olarak belirlemek için sıvı-sıvı ekstraksiyon prosedürü geliştirmiştir. Yöntemi, Cu(I) ile neokuproin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin)'in reaksiyonu ve N-fenil benzimidolitiyoüre içeren kloroform çözeltisi ile ekstraksiyonu temel prensibiyle çalışmaktadır. Laus ve grubu [41]; *N,N',N,N'*-bis[(2-hidroksi-3,5-di-tert-bütilbenzil)(2-pridilmetil)]-etilendiamin ligandını kullanarak Cd(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyonu çalışmalarını yapmışlardır. Araştırmalarında her bir metal için maksimum ekstraksiyonun sağlanabilmesi için en uygun pH değerini bulmak için denemeler yapmışlardır. Sonuç olarak pH=4 de ligandın Cu(II) için seçici olduğunu belirtmişlerdir. Taşev ve ekibi [42] şarap örneklerinde Fe(II), Fe(III) ve organik bağlı demir türleri için sıvı-sıvı ekstraksiyon ve kolon katı faz ekstraksiyon prosedürlerini geliştirmişlerdir; yöntemleri iki ekstraksiyon sistemine dayanmaktadır: (i) tiyosiyanat/IBMK ve (ii) 1,10-*orto*-fenantrolin/ $\text{ClO}_4^-$ /IBMK. Karosi ve diğ. [43], Cr(VI) tayini için bir ekstraksiyon-atomik spektrometrik yöntem geliştirmiş ve yönteminde önderiştirme için kompleks oluşumundan yararlanmışlardır. Liang ve Yang [44], su örneklerinde bakırın cloud point (bulutlanma noktası) ekstraksiyonu ile önderiştirilmesi ve spektrofotometrik tayini için bir yöntem geliştirmiş, şelatlaştırıcı reaktif olarak amino asit ve sürfaktan olarak da Triton X-100 kullanmışlardır. Karthikeyan ve grubu da

[45] bakırın spektrofotometrik tayini için 4-[N,N(dimetil)amino]benzaldehit tiyosemikarbazon reaktifini kullanmıştır. Mohammadzai ve Hinze [46], kokainin AAS ile indirekt tayini için metal-alkaloit iyon-çifti oluşumu ve sıvı-sıvı ekstraksiyon prensiplerini uygulamışlardır. Shamsipur ve araştırma grubu [47], benzo türevi ksantanyum bromür tuzu temelli bir bromür iyon-seçici polimerik membran sensör hazırlamışlar ve bromür iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrod olarak kullanmışlardır. Galeano Diaz ve ekibi [48], kuvvetli asidik ortamda 5,5-dimetilsikloheksan-1,2,3-trione 1,2-dioksim 3-tiyosemikarbazon (DCDT)-demir(II) kompleksleşmesi ile zeytinyağından demir ekstraksiyonu ve sonrasında tayinini yapmışlardır.

Ayrıca, Bağdat Yaşar fraksiyonlama çalışmalarında, zeytin örneğinde katyonik Magnezyum tayini için Dowex 50Wx8-40 kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine; adsorpsiyon işlemiyle organik bileşiklerin ayrılması için ise Amberlite XAD-4 adsorbentini kullanmıştır [49, 50].

Metal ligand etkileşimlerini incelemek için yeni bir yöntem geliştiren Turhan [51], çalışmasında  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  metallerinin 2,6-bis(3,5-dimetil-N-pirazoil)piridin (bdmpp) ligandı ile kompleksleşmelerini IR spektrometresi ile incelemiştir. Araştırması sonucunda,  $Cu^{2+}$  metalinin bdmpp ligandı ile 1:1,  $Co^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  metallerinin bdmpp ligandı ile 1:2 oranında kompleks oluşturduğunu belirterek,  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  metallerinin ise bdmpp ligandı ile kompleks oluşturmadığını ifade etmiştir. IR cihazı kullanılarak geliştirilen yeni yöntemle, çözelti ortamındaki kompleksleşmeler hakkında bilgi edinilebileceği belirtilmiştir [51-53].

## 1.2 Schiff Bazları

Karbonil bileşiklerinin uygun reaksiyon şartlarında primer amin grupları ile kondensasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında karbon azot çift bağı ( $C=N$ ) bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Karbon azot çift bağına “azometin” veya “imin” bağı denilmektedir [54-56]. Aldehitlerin primer aminlerle kondensasyonundan kolayca Schiff bazı elde edildiği halde, ketonların kondensasyonundan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff

bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçimi, katalizör seçimi, uygun reaksiyon sıcaklığı ve pH aralığı seçimi gibi pek çok faktörün dikkate alınması gereklidir [56].

Schiff bazları ilk kez 1860'lı yıllarda Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılabilir. Bu bileşikler ligand olarak ilk kez, 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır [54-57]. Koordinatif özelliği olan Schiff bazları kolay ve istenen geometrik yapılarda hazırlanabilirler. Bu sebeple koordinasyon kimyası çalışmalarında kullanılan en önemli ligand sınıflarından birisidir [54]. Schiff bazları yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranır ve ligandın yapısında azometin bağına komşu orto konumunda OH, SH gibi gruplar olduğunda bunlar metallerle birleşerek şelat halkaları oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir [58].

Schiff bazlarının kullanım alanı oldukça geniştir. Bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda Schiff bazlarının önemi artmaktadır. Organizma için hayati önem taşıyan transaminasyon, dekarboksilasyon, rasemizasyon gibi reaksiyonlarda Schiff bazı ara ürün olarak oluşmaktadır. Ayrıca Schiff bazları biyokimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynamaktadır. Schiff bazlarının antitümör, antikanser, antibakteriyel, antimikrobiyal ve antifungal etkileri olduğu bilinmektedir [59-63]. Schiff bazları metal iyonlarıyla kompleks oluşturduklarında, Schiff baz komplekslerinin antikanser etkinlikleri artmaktadır [64]. Ayrıca, Schiff baz ile Schiff bazı kompleksleri karşılaştırıldığında, komplekslerin bakteri gelişimini önlemede daha etkili olduğu da belirtilmektedir. Chandra ve Gupta [65], Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Schiff baz komplekslerini sentezleyerek komplekslerin bakteri gelişimini önleme kapasitelerini araştırmış ve Cu(II) komplekslerinin diğer metal komplekslerine kıyasla en yüksek bakteri gelişimini önleme kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Schiff bazlarından anyon ve katyon seçici elektrotların ve sensörlerin üretildiği çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır [66-68]. Mahajan ve araştırma grubu [69], *p*-tersiyerbütikaliks[4]aren Schiff bazı kullanarak gümüş(I) iyonu için

sensör hazırlamışlardır ve Schiff-baz-p-terbutilkaliks[4]aren iyon seçici membran elektrodunu oluşturmuşlardır. Çalışmalarının sonucunda, hazırladıkları elektrodun Ag(I) iyon miktarının belirlenmesinde kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Kurtaran da [54], bazı Schiff baz komplekslerinin, anyon duyarlı elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılabilme özelliklerini araştırmıştır. Jain ve grubu [66], nötral iyonofor olarak N-(2-hidroksibenzil)-N'-(2-hidroksibenziliden)etilendiamin-Ni(II) ve N-(2-hidroksibenzil)-N'-(2-pikolil)etilendiamin-Ni(II) şelatlarını sentezleyerek, PVC bazlı ve Ni(II) iyonuna seçimli olan bir sensör geliştirmişlerdir. Bu sensörün pH= 2.2 –5.9 aralığında, 10 s gibi kısa analiz sürelerinde ve susuz çözelti ortamlarında etkin bir şekilde çalıştığı tespit edilmiştir. Sensörün çeşitli biyolojik ve çevre örneklerinde eser düzeyde Ni(II) tayininde, çok sayıda girişim yapıcı iyon varlığında dahi başarılı bir şekilde kullanıldığı rapor edilmektedir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, Schiff bazlarının katalitik amaçlı kullanıldığı da görülmektedir [70,71]. Drozdak ve ekibi [72], bazı organik ve polimer maddelerin sentezinde, bazı iki dişli Schiff bazı ligandlarının rutenyum komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Naeimi ve Moradian [73] araştırmalarında, yüksek performanslı katalizörler elde etmek için metal(II) Schiff baz komplekslerini alüminyum yüzeyine immobilize etmiş ve yeni katalizörler Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)' nin alüminyum destekli Schiff baz kompleksleri varlığında elemental halojen ile  $\beta$ -iodohidrinler ve  $\beta$ -bromohidrinlerin sentezi için yüksek bölgesel seçici bir yöntem tanımlamıştır. Literatürdeki başka bir çalışmada da, Co(II) ve Co(III) Schiff baz komplekslerinden iki farklı seri için sentez ve karakterizasyona ek olarak, kompleksleşme olayı metalin oksidasyon basamağının stabilize edilmesi için kullanılmıştır [74]. Ayrıca, olefinlerin epoksidasyonunda makrosiklik Mn(III)-Schiff baz kompleksleri ve siklohegzen oksidasyonunda ise Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri etkin bir katalizör olarak kullanılmıştır [75, 76].

Biyolojik sistemlerde ve endüstride uygulama alanının geniş olması, araştırmacıların Schiff bazları ve komplekslerine olan ilgilerini arttırmıştır [77-79]. Schiff bazları ve komplekslerinin sentezlendiği ve karakterizasyonunun yapıldığı pek çok çalışma literatürde yer almaktadır. Atakol ve çalışma ekibi, salisilaldehitten türeyen, suda çözünebilen Schiff bazları sentezlemişler, ayrıca IR spektroskopisi ve

kristal X-ışını diffraksiyonu ile karakterizasyonunu yapmışlardır [80]. Gündüz ve Kızılkılıç da [57], suda çözünürlüğü arttırmak amacıyla sülfü grubu içeren Schiff bazları sentezlemişlerdir.

Kurtaran [54], doğrusal yapıya dört çekirdekli bakır(II) kompleksleri hazırlamış ve yapılarını aydınlatmıştır. Arıcı ve grubu [81, 82], ONNO tipinde N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin Schiff bazları sentezlemişler, bu Schiff bazların bazı metallere komplekslerini elde etmiş ve yapılarını aydınlatmışlardır. Akitsu ve Einaga'nın çalışmasında [83]; bazı 3,5-halojen-süstitüe edilmiş Schiff bazların Cu(II) kompleksleri sentezlenmiş, kristal yapıları ve elektronik özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Ali ve ekibi [84] azot, oksijen ve kükürt içeren dinükleer altı dişli bir Schiff bazının Ni(II) kompleksini sentezleyerek, X ışınları ile kristal yapısını aydınlatmışlar ve kompleksin oluşumunda kristal yapısını etkileyen reaksiyon koşulları ve koordinasyon sayısı belirlemişlerdir. Chantarasiri ve çalışma grubu [85], altı dişli Schiff baz metal kompleksleri sentezleyerek metal içeren poliürez hazırlanmasında kullanmışlardır. Araştırmalarında, diizosiyanat ile altı dişli Schiff baz metal komplekslerin polikondensasyonu çalışılmış ve elde edilen polimerlerin yapı aydınlatması spektroskopik tekniklerle yapılmıştır, ayrıca termogravimetrik analizle polimerlerin termal stabilitesi araştırılmıştır. Sarkar ve Dey [86], altı dişli dibazik N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff bazının Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Mn ile oluşturduğu komplekslerin sentezi ve karakterizasyonunu yapmıştır. Gup ve Kırcan [87], iki çeşit Cu(II) ve Ni(II) kompleksi sentezleyerek, çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunu yapmışlar ve ayrıca absorpsiyon davranışları üzerine pH ve çözücü etkisini incelemişlerdir. Zhou ve çalışma ekibi [88], araştırmalarında bis(*o*-vanilin)-*o*-fenilendiamin Schiff bazının 60 °C'de bazı geçiş metal komplekslerini sentezlemiş ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Mohamed ve grubu [63] çalışmalarında, bazı Schiff bazı metal komplekslerini sentezleyerek; elementel analiz, IR, H-NMR, katı reflektans, magnetik moment, molar iletkenlik ve termal analiz (TGA) ölçümleri ile komplekslerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Ayrıca ligand için ayrışma sabiti ve kompleksler için de kararlılık sabitleri ve bazı termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Szlyk ve ekibi [89] N,N'-(1R, 2R)-sikloheksadiamin ve 2-hidroksi-3-metoksi-benzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit ya da 2-hidroksi-5-metil-benzaldehitten elde edilen Schiff bazlarını, bazı

geçiş metal (Cu, Co, Ni) kompleksleri oluşturmak için kullanmışlardır. Ayrıca elde ettikleri kompleksleri, çeşitli spektroskopik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Sadigova ve arkadaşları [90], aromatik aldehytlerle 2-amino-4-ariltiyozol'un reaksiyonlarından Schiff bazlar sentezlemiş ve nikel, çinko, kobalt, mangan ve bakır tuzlarıyla kompleks oluşumlarını incelemişlerdir. Çalışmalarında, elementel ve gravimetrik analizlerle elde edilen komplekslerdeki bileşenleri belirlemiş ve bakır kompleksinin 2, çinko kompleksinin 1 su molekülü içerdiği, diğer metal komplekslerinin ise su içermediğini rapor etmişlerdir. Guo ve ekibi [91], yaygın olarak kullanılan doğal katkı maddelerinden kitosan ve karboksimetilkitosan kullanarak Schiff bazları sentezlemişlerdir. Araştırmalarında, sentezledikleri Schiff bazların antioksidan aktivitelerini incelemişler ve moleküler halkadaki aktif hidroksil ve amino gruplarına bağlı olarak antioksidan aktivitede belirgin farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir. Rahaman ve ekibi de [92], Schiff bazları sentezleyerek bu Schiff bazların Cu(II) komplekslerinin mikroanalitik, spektroskopik, magnetik, elektrokimyasal, luminesans ve diğer fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Bermejo ve araştırma grubu [93], asimetrik ONSN Schiff bazlarının Mn(III) komplekslerini sentezleyerek spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerle yapılarını aydınlatmışlardır. Başka bir çalışmada, bis[(*p*-bromofenil-salisilaldiminato)kloro]demir(III) kompleksi ve ilgili ligandı sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmıştır [94]. Tuncel ve diğ. [95], termal kararlılıkta çift azometin grup içeren Schiff baz polimerleri ve Cu(II), Co(II), Ni(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmıştır. Araştırmaları sonucunda, komplekslerdeki ligand ve metalin oksijen ve nitrojen donör atomları üzerinden bağlandığı ve 1:1 mol oranında çift çekirdekli kompleksler elde edildiği rapor edilmiştir [95]. Dhanaraj ve Nair de [96] çalışmalarında poli(3-nitrobenziliden-1-naftilamin-ko-süksinik anhidrit)'in metal(II) komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır. Komplekslerdeki metal:ligand oranını 1:2 olarak belirlemişlerdir. Sonuçlar, Cu(II) kompleksinin kare düzlem ve Ni(II) kompleksinin oktahedral geometride olduğunu göstermiştir. Ayrıca XRD çalışmaları, Cu kompleksinin kristal ve Ni kompleksinin amorf katı olduğunu desteklemiştir. Youssef ve çalışma grubu da [97] Co, Cu, Ni metallerinin Schiff baz komplekslerini sentezlemiş ve komplekslerin elektronik spektrum ve manyetik momentlerine dayanarak geometrik yapılarını belirlemişlerdir. Kobalt(II) kompleksleri kare piramit; bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri oktahedral geometrik yapıdadır, ayrıca



kompleks yapıları IR ve UV-görünür bölge spektrometresi ile desteklenmiştir. Yaman ve ekibi [98], N,N'-polimetilenbis(3,5-di-tert-bütülsalisilaldiminato) Ni(II) kompleksleri sentezleyerek bu kompleksleri elektro analitik (voltametrik) ve UV-görünür bölge spektroskopik yöntemlerle incelemişlerdir. Buna benzer pek çok çalışmada, bazı geçiş metallerinin Schiff baz komplekslerinin sentezi yapılmış ve yapıları aydınlatılmıştır [99-103]. Schiff bazları fluorimetrik reaktif olarak kullanılarak floresant kompleksler oluşturulabilir [54]. Liu ve çalışma grubu [64], Schiff baz komplekslerinin floresans spektral özelliklerini araştırmışlar, suda çözünebilen metal (Mn, Ni, Cu)-Schiff baz komplekslerinin floresans şiddetlerini karşılaştırmışlardır. Naik ve Revankar [104], bir dinükleer beş dişli Schiff bazının Zn(II) kompleksini sentezleyerek elementel analiz, UV-görünür bölge, IR, H-NMR ve C-NMR çalışmaları ile karakterize etmiş ve dimetilformamit içindeyken floresans özellik gösterdiğini tespit etmiştir.

Metallerle kompleks oluşturma kapasitelerinin yüksek olmasından dolayı, son yıllarda Schiff bazlarının analitik amaçla kullanımları artmıştır. Seleem ve araştırma grubu [105], Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), UO<sub>2</sub>(II) ve Th(IV) iyonlarının 2-amino-4-hidrazino-6-metilpirimidinden türeyen üç farklı Schiff bazı ile kompleksleşme özelliklerini potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle çalışmışlar ve termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Turak ve ekibi [106], bazı metallerin Schiff baz ile kompleksleşmelerini potansiyometrik titrasyon yaparak incelemiş ve kararlılık sabitlerini belirlemiştir. Mashaly ve ekibinin yapmış olduğu bir çalışmada da [107], Co, Ni, Cu ve Zn metallerinin triazin Schiff bazlarıyla kompleksleşmesi incelenmiş ve her bir metal için metal:ligand oranları belirlenmiştir. Ayrıca, kompleks oluşum sabitleri ve termodinamik parametreler ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ ) hesaplanmıştır. Prashanthi ve arkadaşları [62], Cu(II), Co(II), Ni(II) Schiff baz komplekslerini sentezlemiş, metal:ligand oranı 1:2 olan komplekslerin oluşum sabitlerini belirlemiş, ayrıca komplekslerin biyolojik aktivitelerini incelemiştir.

Schiff bazlarının metallerin ekstraksiyonu, önderiştirilmesi ve tayini amaçlı kullanıldığı çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Özellikle 2000 yılından sonra bu çalışmalara daha sık rastlanmaktadır. Ziyadanoğulları ve ekibi [108]; 1,4-bis-(p-

aminofenoksi)bütan ve salisilaldehitten türeyen yeni bir Schiff baz sentezlemişler ve karakterizasyonunu yapmışlardır; sentezledikleri Schiff bazla Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'yi çözücü ekstraksiyonu ile sulu ortamdan ayırmayı başarmışlardır. En yüksek ekstrakte edilebilirlik ve seçicilik Cu(II) için pH=7,8 de; Ni(II) ve Co(II) için ise pH=9,2 olarak tespit edilmiştir. Afkhami ve çalışma grubu [109]; Co, Ni, Cu ve Zn metallерinin Schiff baz komplekslerini sentezlemişler ve bazı sebze ve gıda maddelerinde bu metallерin tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Çalışmalarında en uygun pH=10 olarak belirlemişler ve kompleksleşmenin 60 dakikadan sonra tamamlandığını rapor etmişlerdir. Ayrıca komplekslerdeki metal:ligand oranını 1:1 olarak tespit etmişlerdir. Tantarü ve grubu da [110], Mn(II) iyonlarının spektrofotometrik tayininde Schiff bazı kullanmış ve ortam pH'sinin 6 olduğu değerde Mn(II) kompleksinin stabilitesinin maksimum olduğunu gözlemlemiştir. Oshima da nötral di-Schiff bazı ve pikrat anyonu kullanarak metal ( $M^{+2}$ ) kationlarını ekstrakte etmiş ve metal: ligand: pikrat oranını belirlemiştir [111]. Shamspur ve ekibinin çalışmasında [112], oktadesil silika membran disk üzerine yerleştirilmiş, bis[5-((nitrofenil)azosalisilaldehit)] (BNAS), Ag(I) iyonlarının önderiştirilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen çözeltideki Ag(I) miktarı alevli AAS (FAAS) belirlenmiştir. Yang ve çalışma grubu [113] sentezledikleri Schiff bazının Zn(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin floresans özellikleri inceleyerek, Zn(II) miktarının belirlenebildiği bir yöntem geliştirmişlerdir. Khedr ve grubu [114] sentezledikleri 5-[3-(1,2,4-triazol-azo)-2,4-dihidrosibenzaldehit (TA) ligandının, 1,3-diaminopropan (AP) ve 1,6-diaminoheksan (AH) ile tepkimesi sonucu sırasıyla TAAP ve TAAH Schiff bazlarını elde etmişlerdir. Bu schiff bazların Co(II) komplekslerini, spektroskopik karakterlerini inceleyerek optimum koşulları sağlamışlar ve Co(II) miktarının spektroskopik olarak belirlenebileceği bir analitik yöntem önermişlerdir. Geliştirdikleri yöntemle eser miktarda Co(II) iyonunun gerçek örneklerde başarılı bir şekilde tayin edilebildiğini ve kil minerallerine adsorbe olan Co(II) dağılım oranının hesaplanmasında kullanılabildiğini ifade etmişlerdir. Barkat ve Kameche [115], salisilaldehitten türemiş bazı Schiff bazlarıyla Cu(II)'nin sıvı-sıvı ekstraksiyonunu çalışmışlardır, kullandıkları Schiff bazları *o*-OCH<sub>3</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub> ve *o*-CH<sub>3</sub> gruplarını içermektedir.

Kara ve çalışma grubu [116], toprak örneklerinde ağır metal tayini için Schiff bazla işlevsel hale getirilmiş Amberlite XAD-4 reçinesi ile önderiştirme çalışmaları

yapmış ve on-line akışa enjeksiyon FAAS sistemi kullanmışlardır. Bulut ve grubu [117], isatin türevleri kullanarak kromun ayrılma, önderiştirilme ve türlendirme çalışmaları için taşıyıcı element olmaksızın birlikte çöktürme yöntemini geliştirmişlerdir. Yöntemde kullanılan organik çöktürücü madde isatin türevi olarak sentezlenmiş bir Schiff bazdır.

Schiff bazların katı faz ekstraksiyonu amaçlı kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Shamsipur ve grubu [118] Cu(II) katı faz ekstraksiyonu ve tayini için naftol türevi Schiff baz ile modifiye edilmiş oktadesil silika membran diskler kullanmış ve geliştirilen yöntemi farklı su örneklerine uygulamıştır. Khorrami ve grubu da [119], oktadesil silika membran diskleri modifiye etmek için Schiff bazından yararlanmış ve FAAS ile Ni(II) tayini yapmıştır. Soliman, Saleh ve Ahmed [120] cıva(II) nin ayrılması ve önderiştirilmesi için yeni katı faz ekstraktörleri elde etmişlerdir, çalışmalarında Schiff bazlardan yararlanmışlardır. Ashkenani ve ekibinin araştırmasında [121]; cıva ve metil cıva katyonlarını önderiştirmek, ayırmak ve türlendirmek amaçlı Schiff bazla modifiye edilmiş oktadesil silika membran disk kullanılmıştır. Gübbük ve ekibi de [122] silika jel immobilize edilmiş Schiff baz türevlerini sentezlemişler ve yüzey modifikasyonunun karakterizasyonunu yapmışlardır. Immobilize yüzeyi Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının sulu çözeltilerden sorpsiyonu için kullanmışlar; sorbent miktarı, pH, iyon derişimi ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Ayrıca termodinamik parametreleri hesaplamışlar ve  $\Delta G$  değerlerinin negatif olması sonucuna dayanarak sorpsiyon prosedürlerinin spontane olduğunu ifade etmişlerdir. Bir başka çalışmada da, bis-(3-metoksisalisilaldehit)-1,6-diaminohekzan ile modifiye edilmiş oktadesil-bağlı silika membran disk kullanılarak Cu(II) ekstraksiyonu ve tayini için basit ve seçici bir yöntem geliştirilmiştir; ayrıca çeşitli metallerin bakırın % geri kazanımına girişim etkisi incelenmiştir. Yöntem farklı biyolojik örneklere uygulanmış ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile Cu(II) tayini yapmıştır [123]. Kurşunlu ve çalışma arkadaşları [124] üç tane Schiff baz ligandı sentezlemiş ve bu ligandları kullanarak silika jel modifikasyonu yapmışlardır. Topuz ve Macit [125] çalışmasında, Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) metallerinin katı faz ekstraksiyonu ve önderiştirilmesi için “N,N'-bis(salisiliden)sikloheksandiamin” Schiff bazını kullanmışlar ve geliştirdikleri yöntemi atık su örneklerine uygulamışlardır. Ghaedi ve grubu da [126], Cu(II) iyonunun katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirilmesi ve ayrılması için bir yöntem

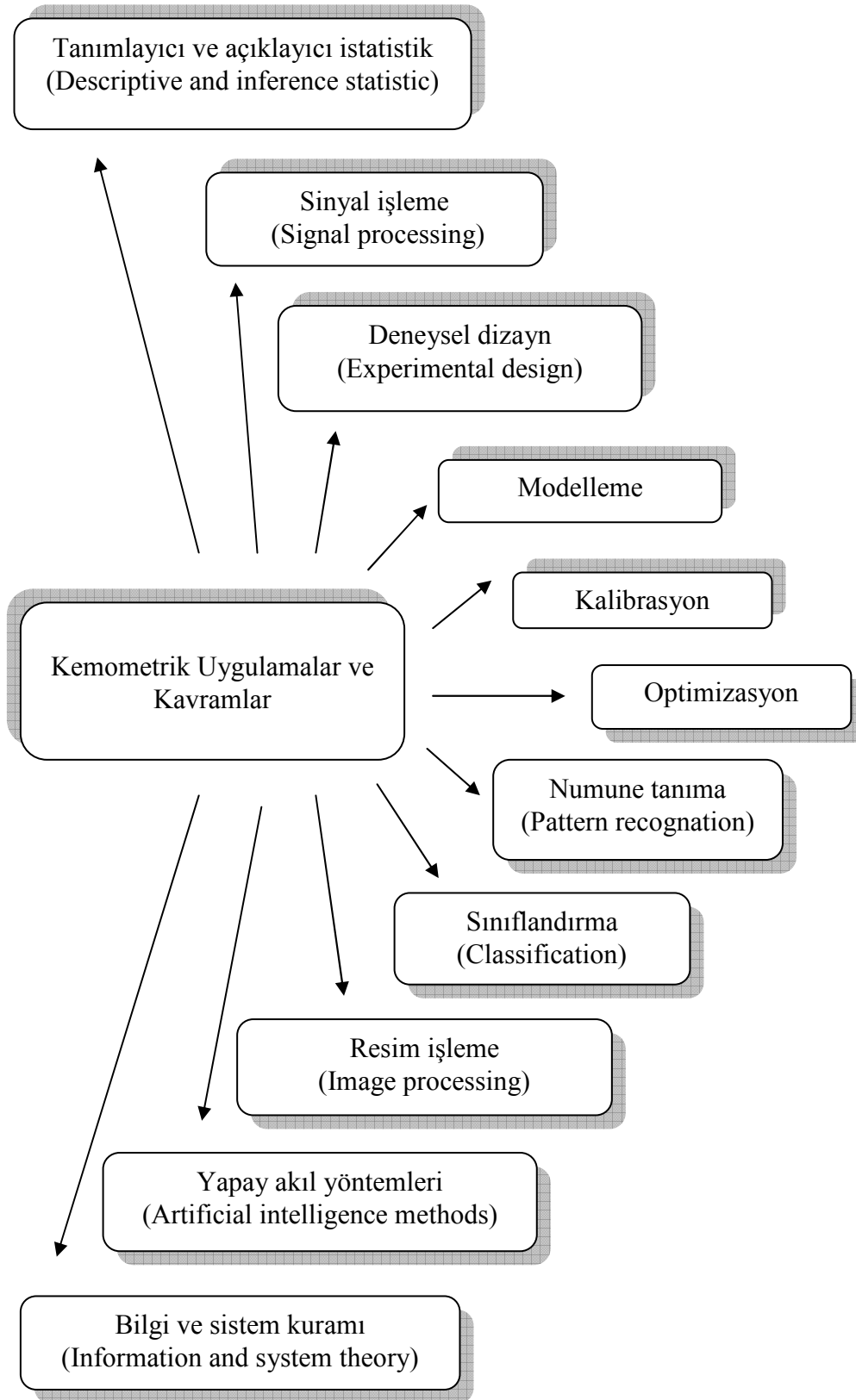
önermiş ve yöntemlerini su, sebze ve süt örneklerine uygulamışlardır. Yine aynı grup Zn, Ni, Fe ve Pb metalleri için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişler ve bazı gıda örneklerinde bu metallerin miktarlarını belirlemişlerdir [127].

Ayrıca, grubumuz tarafından yağlarda metal tayini için Schiff bazlarının kullanılması hedeflenmiş ve bu doğrultuda çalışmalar yapılmıştır. “N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin” Schiff bazından yararlanılarak yenilebilir yağlarda Cu(II), Fe(III), Zn(II) ve Ni(II) tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir [128, 129]. Yağlardan Zn(II) metalinin sulu çözelti fazına transferi ve ardından FAAS ile tayini için “N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,2-diaminoetan” Schiff bazı kullanılmış ve yemeklik yağlardaki Zn(II) içeriğini belirlemek için geleneksel yöntemlere alternatif olarak sunulmuştur [130]. Doktora tezi kapsamında, yeni sentezlenen Schiff bazlarından yararlanılarak, yağlardan metal ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini için çalışmalar yapılmıştır.

### 1.3 Kemometri

Kemometri, kimyasal verilerin analizinde maksimum kimyasal bilgiyi sağlamak için bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulandığı bir kimya bilgi dalıdır. İsveçli bilim adamı Svante Wold ve Amerikalı bilim adamı Bruce R. Kowalski, 1972 yılında rakamlar ve işaretler sistemi kemometri'yi bilim dünyasına tanıtmıştır ve 1974 yılında kemometrinin ilk resmi betimlemesi uluslararası kemometri kuruluşu tarafından yapılmıştır. En uygun ölçüm prosedürlerinin ve deneylerinin seçimi veya dizaynında, analitik verilerin işlenmesinde istatistik ve uygulamalı matematik kemometrinin temel araçlarıdır. Analitik kimya, modern analitik enstrümantal yöntemlerle oluşturulan veriler sayesinde kemometrik yöntemlerin uygulanmasının gelişmesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur [131]. Kemometri, kimya ve analitik kimyada kompleks numunelerin analizinde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlar elde etmek için çok yönlü çözümler sunar; bu da bilimsel çalışmalarda kemometrik yöntemlere eğilimi arttırmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, kemometrik yöntemlerin en çok analitik kimya alanında analitik cihazlardan elde edilen çok değişkenli ve çok boyutlu ölçüm verilerinin işlenmesi için kullanıldığı

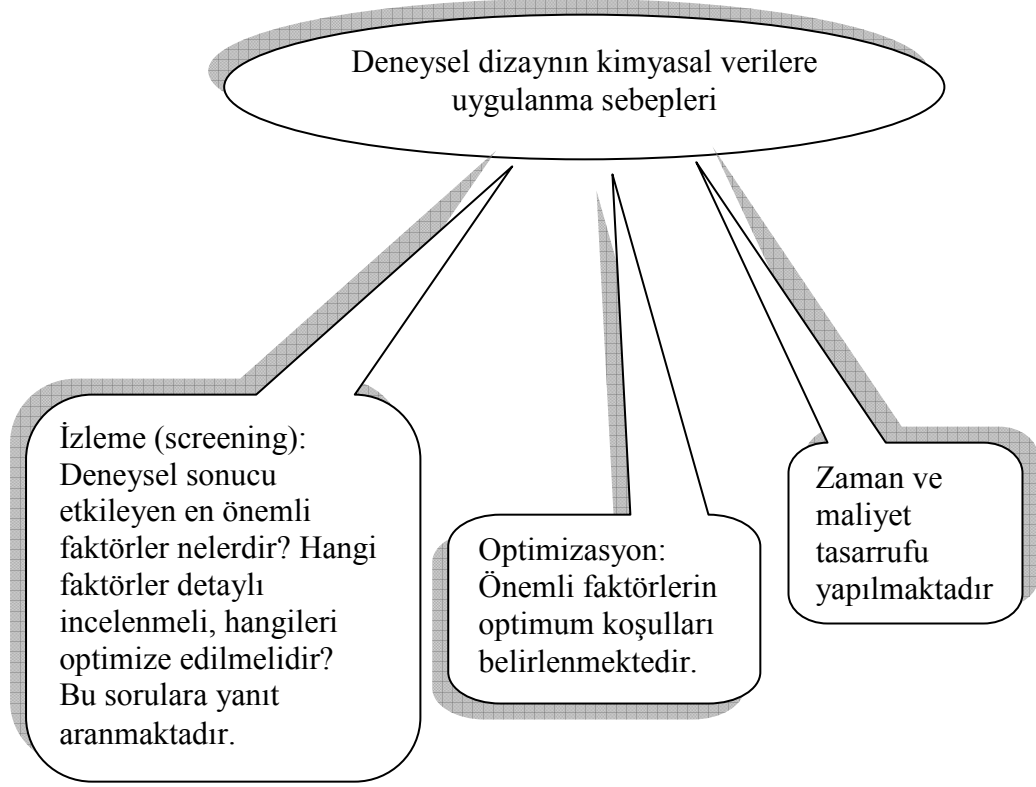
görülmektedir. Kemometri; analitik kimya dışında çevre kimyası, gıda kimyası, biyoloji, adli tıp, arkeoloji gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Fizikokimyacılar ve madde bilimciler, sinyal işleme ve çok değişkenli verilerin analizinde kemometriden yararlanmaktadırlar. Ayrıca, organik kimyacılar ve farmasötik kimyacıların reaksiyon koşullarının optimizasyonunda deneysel tasarım ve ilaç tasarımında yapı etki ilişkisi çalışmalarında kemometrik yöntemleri kullandıkları görülmektedir [132]. Verilerin değerlendirilmesi ve açıklanması için uygulanan bazı kemometrik uygulamalar ve kavramlar şekil 1.2'de yer almaktadır [131, 132].



**Şekil 1.2:** Bazı kemometrik uygulamalar ve kavramlar

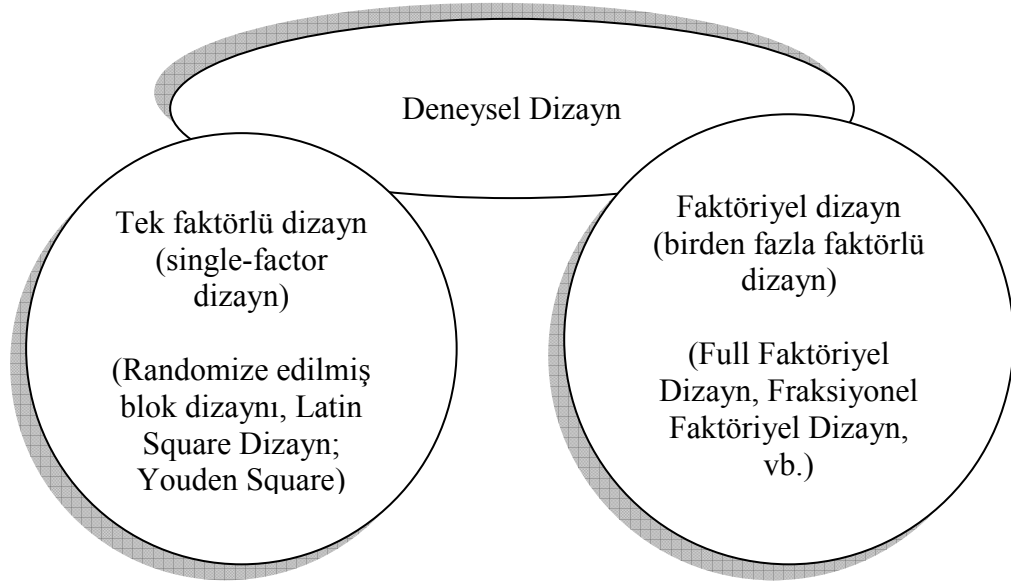
### 1.3.1 Deneysel Dizayn

Deneysel dizaynın kimyasal verilere uygulanma sebepleri, Şekil 1.3’de yer almaktadır.



**Şekil 1.3:** Deneysel dizaynın kimyasal verilere uygulanma sebepleri

Deneysel dizayn da faktör, yanıt ve seviye sık sık karşılaşılan terimlerden bazılarıdır. Deneyin sonucunu etkileyen deneysel değişkenler faktör, deneyden elde edilen sonuç yanıt, faktörlerin aldığı değerler seviye olarak ifade edilir. Kozantrasyon, sıcaklık, basınç, pH, ekstaksiyon süresi gibi değişkenler kontrol edilebilen faktörlerdir. Değişik kişiler tarafından deneylerin yapılmasından kaynaklı farklılıklar gibi kontrol edilemeyen faktörlerde olabilmektedir ve deneyin dizaynında kontrol edilemeyen faktör etkilerinin en aza indirilmesi de önemli bir basamaktır. Kontrol edilemeyen faktörlerin dikkate alınabilmesi için randomizasyon (randomization) tekniği kullanılarak konu dışı değişkenlere karşı önlem alınabilir [133]. Deneysel dizaynlar faktör sayıları dikkate alınarak sınıflandırılırsa ikiye ayrılabilirler (Şekil 1.4).



**Şekil 1.4:** Deneysel dizaynın faktör sayılarına göre sınıflandırılması [132]

Deneysel dizayn çeşitleri [131, 134];

- *Karşılaştırmalı dizayn (Comparative design):*  
Bir ya da daha fazla faktör ile çalışıldığında, deneyin asıl amacı önemli bir faktör hakkında sonuca varmak ve faktörün önemli olup olmadığı sorusunun cevabına ulaşmak (bu faktörün farklı seviyeleri için yanıtta önemli bir değişiklik olup olmadığı gibi) ise karşılaştırmalı dizayna ihtiyaç duyulur.
- *İzleme dizaynları (Screening designs):*  
Deneyin öncelikli amacı, nispeten daha az önemli olan birçok etkinin arasından az sayıdaki önemli temel etkiyi seçmek ya da belirlemektir. İzleme dizaynları temel etki tasarımları olarak da adlandırılırlar.
- *Yanıt yüzey yöntem dizaynları (Response surface method – RSM - designs):*  
Bu yöntemler, yanıt yüzeylerinin araştırılması ve yanıtların optimizasyonu için uygulanabilir.
- *Karışım dizaynı (Mixture design):*  
Faktör olarak bir karışımın oranları çalışılıyorsa ve bir yanıt maksimum yapan faktörlerin “en iyi” olan oranları bilinmek isteniyorsa karışım dizaynına ihtiyaç duyulur.



■ *Regresyon dizaynı (Regression design):*

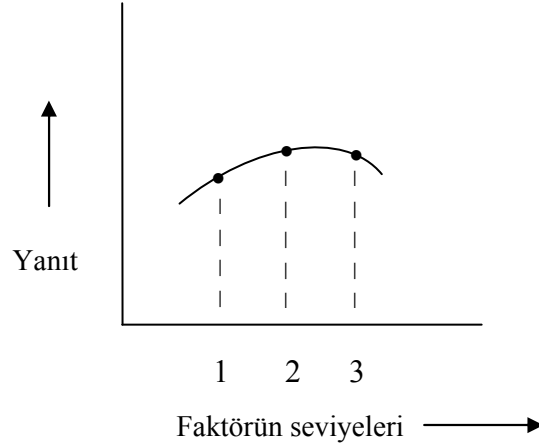
Birkaç faktörün matematiksel fonksiyonu olarak bir yanıt modellemek isteniyorsa ve “iyi” model parametre tahminleri isteniyorsa regresyon dizaynına ihtiyaç vardır.

Yanıtlar ve faktörler arasındaki spesifik ilişkiyi yansıtan matematiksel ifade yanıt yüzey modeli olarak adlandırılır. Deneysel dizaynın bir çeşidi olan yanıt yüzey yöntemleri kapsamındaki deneyler, etkileşim ve hatta kuadratik etkileri tahmin etmeye imkan sağlamak için tasarlanmıştır ve sonuçta araştırılan yanıt yüzeyinin şekli hakkında fikir verir. Bu sebeple yanıt yüzey yöntem dizaynları olarak adlandırılırlar [133, 134].

RSM dizaynları:

- = Gelişmiş veya optimum prosedürü bulmak
- = Problemler ve zayıf noktalar ile ilgili sorunları gidermek
- = Bir prosedürü kontrol altına alınamayan ve dışardan gelen etkilere karşı daha sağlam hale getirmek (sağlamlıktan kasıt bu etkilere karşı nispeten duyarsızlıktır), için uygulanabilirler [133, 134].

Örnek vermek gerekirse, bir ürünün yüzde verimini maksimum düzeyde tutan reaktif miktarı ve sıcaklığın optimum kombinasyonunu belirlemek için bir yanıt yüzey yöntemi uygulanabilir [133]. Bu yöntemlerle, kompozit yanıt fonksiyonları geliştirilerek, bir defada bir ya da daha fazla yanıt değişkenlerinin optimizasyonunu yapmak mümkündür. Yanıt yüzey yöntemleri, oldukça etkilidir ve çok az sayıda deneysel çalışmayla yanıt yüzeyi hakkında makul bir fikir vererek optimumun olası pozisyonunu gösterebilir. Yanıt yüzey analizinde az sayıda deney ile yanıtlara ulaşmak için özel dizaynlar kullanılır. Merkezi kompozit dizayn ve Box-Behnken dizayn bunlara örnektir.



**Şekil 1.5:** Bir faktör için yanıt yüzeyi (3 seviyede) [133]

**Tablo 1.2:** Dizayn seçimi için bir kılavuz örneği [134]

Faktör sayısı	Karşılaştırmalı dizayn	İzleme dizaynları	Yanıt yüzey yöntem dizaynları
1	1-faktörlü tamamıyla randomize edilmiş dizayn	–	–
2 - 4	Randomize edilmiş blok dizaynı	Full ya da Fraksiyonel faktöriyel	Merkezi kompozit ya da Box-Behnken
5 ya da daha fazla	Randomize edilmiş blok dizaynı	Fraksiyonel faktöriyel ya da Plackett-Burman	Öncelikle faktör sayısını azaltmak için izleme yapılmalı

En basit ve en popüler faktöriyel dizaynlardan biri iki seviyeli full faktöriyel dizayndır ve  $2^f$  ile gösterilir.  $2^f$  dizayn kapsamında yapılacak deney sayısını vermektedir ve buradaki 2 seviye sayısını,  $f$  ise faktör sayısını belirtmektedir. Full faktöriyel dizayn 3 seviyeli olarak da yapılabilir ve deney sayısı  $3^f$  formülüyle belirlenir. Deneysel dizayn tablosu kodlanmış değerlere göre oluşturulur ve 2 seviyeli dizaynlarda; minimum seviye (-1), maksimum seviye (+1) olarak gösterilir. Faktör sayısı küçük olduğu sürece full faktöriyel dizayn uygulanabilir ancak faktör sayısı arttıkça deney sayısı artacak ve zamandan tasarruf edilemeyecektir. İki seviyeli full faktöriyel dizaynda 7 faktör için 128, 10 faktör için 1024 deney

yapılması gerekmektedir. Bu noktada deney sayısının azaltılabileceği fraksiyonel faktöriyel dizayn tercih edilebilir. Fraksiyonel faktöriyel dizaynda deney sayısı azaltılırken bazı faktörler arası etkileşimler incelenememektedir. Bir başka kemometrik yöntem de Plackett-Burman dizayndır ve bu yöntem 2 seviyeli fraksiyonel faktöriyel deneyler yapıldığında temel etkilerin tahmininde uygulanır. Plackett-Burman dizaynla her bir faktörün sonuç üzerine etkileri incelenirken, faktörler arası etkileşimler dikkate alınmamaktadır [131-135].

Bahsedilen faktöriyel dizaynlar ile her bir faktörün etkileri genel olarak incelenmekte, faktörlerin optimum koşulları bulunmamaktadır. Her bir faktörün optimum koşulları bulunmak istendiğinde, yaygın olarak merkezi kompozit dizayn (central composite design) yöntemi uygulanır [135]. Merkezi kompozit dizayn; çoklu faktör ve bunların etkileşimlerini içeren, kompleks problemlerin analizi için kullanılan yanıt yüzey yönteminin bir çeşididir. Merkezi kompozit dizayn 3 yada 5 seviyeli yapılmaktadır. Yanıt yüzey dizaynlarının bir diğer sınıfı Box-Behnken dizaynlardır. Bunlar, merkezi kompozit dizaynlarla aynı kurguda çok kullanışlılardır. Box-Behnken dizaynının da merkezi kompozit dizayna benzer avantajları vardır ve sadece 3 seviyeli yapılabilmektedir. Merkezi kompozit dizayn genellikle 5 seviyeli yapılmakta ve üç seviyeli merkezi kompozit dizayndansa Box-Behnken dizaynının tercih edilmesi uygun olmaktadır [131].

Bir başka kemometrik optimizasyon tekniği de simpleks optimizasyonudur ve en çok kullanılan ardıl (sequential) optimizasyon yöntemlerindedir. Simpleks optimizasyonu, deneysel dizayn temeline dayanan, çıkan veya inen adımlar yönünde daha ileri ölçümlerin yapıldığı bir yöntemdir. Bu yöntemde seçilen faktörler arasında miktarsal ilişkiler yoktur, yol alma yüzeyleri en uygun yol boyunca araştırılır, verimler değerlendirilir. Sabit boyutlu ve değişken boyutlu olmak üzere iki farklı simpleks optimizasyon yöntemi geliştirilmiştir [131, 135].

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

spektrumunu belirlemek amaçlı temel bileşen analizi kullanılmaktadır [131, 135]. Yücel ve Demir [136]; Marmara, Ege ve Trakya bölgelerinden alınmış farklı mermer örneklerinin gruplaşmasını tanımlamak için PCA ve kümeleme analizi (cluster analysis) yöntemlerini kullanmışlardır.

### 1.3.2 Merkezi Kompozit Dizayn (Box-Wilson Dizayn)

Merkezi kompozit dizayn ikinci dereceden yanıt yüzeylerinin tahmini için kullanılan bir dizayndır. Bu yöntem Box ve Wilson tarafından literatüre tanıtıldığından Box-Wilson dizaynı olarak da adlandırılır. Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle:

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

Merkezi kompozit dizayn, full faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel ve star ( $\alpha$ ) dizaynının kombinasyonu şeklindedir. Dizayndaki deney sayısı aşağıdaki formülle belirlenir:

$$\text{Deney sayısı} = 2^f + 2f + 1 \quad (1.4)$$

( $f$ : faktör sayısı)

Eşitlik 1.4'de  $2^f$  full faktöriyel yada fraksiyonel faktöriyel dizayndaki deney sayısını,  $2f$  star dizayn deney sayısını ve 1' de orta seviyedeki deney sayısını belirtmektedir [133, 135].

**Tablo 1.3:** Üç seviyeli full faktöriyel dizayn ile merkezi kompozit dizayn yöntemlerinin deney sayılarının karşılaştırılması [133]

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

Tablo 1.3’de üç seviyeli full faktöriyel dizayn ile merkezi kompozit dizayn yöntemlerinde yapılacak deney sayıları karşılaştırılmıştır. Bu tablodan da görüldüğü gibi birçok avantajının yanısıra deney sayısı da dikkate alındığında merkezi kompozit dizaynın avantajı yüksektir. Merkezi kompozit dizaynda, deneysel hataların saptanabilmesi için, orta seviyede 5 tekrar deneyi yapılır ve 3 faktör için deney sayısı 15’den 20’ye; 4 faktör için 25’den 30’a çıkmaktadır. Kodlanmış değerler kullanılarak deneysel dizayn tablosu oluşturulur. Deneysel dizayn tablosu oluşturulurken  $2^f$  ’deki seviyeler (-1) ve (+1),  $2f$  ’dekiler  $\pm\alpha$  ve 1’ deki seviye (0) olarak alınır.

Merkezi kompozit dizaynda star noktalar ( $\alpha$ ), dairesel (rotatability) ve ortogonal (orthogonality) olmak üzere iki şekilde hesaplanabilir [133,135]. Star değerleri çalışma aralığındaki alt ve üst sınırları belirtmektedir. Merkezden star noktalarına olan uzaklık  $\alpha$  ile gösterilir ve daima kod değerlerle belirtilir. Dairesel dizaynda star seviyelerinde faktörlerin aldığı kod değerler eşitlik (1.5) ile hesaplanır ve dizaynın faktöriyel kısmına bağlı olarak star değerleri Tablo 1.4’de verilmektedir.

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^f} \quad (1.5)$$

**Tablo 1.4:** Dairesel dizaynda hesaplanmış star değerleri

Faktör sayısı	Faktöriyel Kısım	Star değerleri
$(f)$	$(2^f)$	$(\alpha = \pm \sqrt[4]{2^f})$
2	$2^2$	$2^{2/4} = 1.414$
3	$2^3$	$2^{3/4} = 1.682$
4	$2^4$	$2^{4/4} = 2.000$
5	$2^{5-1}$	$2^{4/4} = 2.000$
5	$2^5$	$2^{5/4} = 2.378$
6	$2^{6-1}$	$2^{5/4} = 2.378$
6	$2^6$	$2^{6/4} = 2.828$

$\alpha > 1$  olması durumunda, her bir faktör üç seviye (-1,0,1) yerine beş seviyede (-  $\alpha$ , -1, 0, 1,  $\alpha$ ) incelenilir [137]. Çalışmamızda 3 faktör seçildiğinden dairesel dizaynda  $\alpha = \pm 1,682$  değeri kullanılmıştır.

Star seviyelerinde faktörlerin aldığı gerçek değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\alpha = \frac{x - \text{orta değer}}{\text{orta değerle yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.6)$$

**Tablo 1.5:** Kod değerlere göre oluşturulan merkezi kompozit dizayn tablosu

Deney	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Deney	$x_1$	$x_2$	$x_3$
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 yöntemi, yanıtların ikinci dereceden bir modele uyması için gerekli bütün regresyon parametrelerinin tahminine olanak sağlamaktadır [137]. Yöntemde değişkenler (f) ile yanıt (y) ilişkisi eşitlik (1.7)'de verilen ikinci dereceden polinom modeli ile tahmin edilir [131, 138].

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^f b_i x_i + \sum_{i=1}^f b_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq f} b_{ij} x_i x_j \quad (1.7)$$

$f$  = faktör sayısı

$b_0$  = intercept parametresi (kesim noktası)

$b_i, b_{ii}, b_{ij}$  = lineer, kuadratik ve etkileşim faktör etkileri için regresyon parametreleri

Yukarıda anlatılanlar doğrultusunda, merkezi kompozit dizayn yönteminin uygulanmasında yapılması gereken işlemler aşağıda sırasıyla verilmektedir [131, 133-139].

1. Faktörler belirlenir ( $x_1, x_2, x_3$ ).
2. Faktörlerin çalışma aralığı belirlenir.
3. Deney sayısı ( $2^f + 2f + 1$ ) 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 20x10 boyutunda matematiksel bir matris (dizayn matrisi, D) oluşturulur.
7. Yanıt (y), dizayn matrisinde belirtilen deneysel koşullar (D) ve regresyon parametreleri (katsayılar, b) arasındaki ilişki “ $y = D.b$ ” şeklinde belirtilir. D matrisi kare matris olmadığı için, b değerleri yalancı (pseudo) ters fonksiyon  $- b = (D^+ . D)^{-1} . D^+ . y$  - uygulanarak elde edilmelidir.

D matrisinin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımıyla yapılması gereken işlem sırası aşağıda verilmektedir:

- D matrisinin transpozu alınır,  $(D^+)$
- Matrisin transpozu ile kendisi çarpılır,  $(D^+ \cdot D)$
- $(D^+ \cdot D)$  matrisinin tersi alınır,  $(D^+ \cdot D)^{-1}$
- Deneyle sonunda elde edilen yanıt (y) değerleri ile  $(D^+ \cdot D)^{-1} \cdot D^+$  çarpılması sonucunda b değerleri elde edilir,  $[b = (D^+ \cdot D)^{-1} \cdot D^+ \cdot y]$

8. b değerleri kullanılarak aşağıda verilmekte olan y denklemleri 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  $x_1, x_2, x_3$  'ün kod değerleri bulunur,
10. Kod değerlerinin (1.8)'de verilen eşitlikle gerçek değerlere dönüştürülmesiyle faktörlerin optimum koşulları belirlenmiş olur.

$$x(\text{kodlanmış}) = \frac{x(\text{gerçek}) - \text{orta değer}}{\text{orta değerle yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.8)$$

### 1.3.3 Çoklu Bileşen Analizi Yöntemi (Multicomponent Analysis)

Çoklu bileşen analizi, aktif bileşikler içeren karışımların nicel analizi için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntem, ölçülen sinyale etki eden parametrelerin birden çok olduğu durumlarda, sinyal kaynağı analitlerin miktarlarının belirlenmesi için geliştirilmiştir. Son yıllarda analitik kimyacılar, aynı anda miktar tayinleri yapmak için çoklu bileşen analiz yöntemini kullanmaktadırlar. Bu yöntem, aynı anda miktar tayinleri, kirlilik kontrolü, ilaç analizi ve klinik kimyası gibi farklı alanlarda da ilgili aktif bileşikler içeren karışımların nicel analizi için oldukça kullanışlıdır. Çoklu bileşen analizinde kemometrik kalibrasyon yöntemleri



uygulanmaktadır. İki ya da daha fazla bileşen içeren karışımlarda, kemometrik kalibrasyon yöntemleri doğrudan absorbans sinyallerine uygulanabildiği gibi türev absorbans sinyallerine de uygulanabilir.

Kompleks karışımların analizinde, klasik en küçük kareler (classical least-squares → CLS), ters en küçük kareler (inverse least-squares → ILS), temel bileşen regresyonu (principle component regression → PCR) ve kısmi en küçük kareler (partial least-squares → PLS) gibi çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılmaktadır [132]. Analitik çalışmalarda CLS, ILS, PCR ve PLS gibi kemometrik kalibrasyonlar, IR spektrofotometre, UV-görünür bölge spektrofotometre, spektroflorimetre, potansiyometre, elektrokimyasal analizör, kütle spektrometre, kapiler elektroforez ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi cihazlardan elde edilen verilere uygulanmakta ve başarılı sonuçlar elde edilmektedir. Bu yöntemler çeşitli analitik cihazlardan elde edilen verilerin işlenmesinde kullanılarak organik bileşiklerin analizinde, gıda analizlerinde ve çevre analizlerinde uygulanmaktadır. Kemometrik kalibrasyonlardan en yaygın olanı PLS yöntemidir. PLS yönteminin anlaşılması ve yorumlanması zor olmasına rağmen pek çok avantajı vardır. Bu avantajlar [132];

- = tek aşamalı bir dekompozisyon ve regresyon işlemi gerektirir, kalibrasyonda kullanılan öz vektörler analiz edilen bileşenlerle en geniş ortak spektral değişimin olduğu bölgede doğrudan ilişkilidir,
- = kalibrasyon setinin bilinmeyen numunelerden beklenen değişik konsantrasyonlarını yansıtması daha fazla güvenilirlik sağlar,
- = yalnızca analiz edilecek bileşenlerin bilinmesi koşuluyla kompleks karışımlar için kullanılabilir,
- = bazı durumlara orijinal kalibrasyon karışımlarında bulunan fakat numunede olmayan bileşenli numunelerin miktar tayininde kullanılabilir,
- = spektral nicel analiz için PLS'nin tahmin gücü diğerlerine kıyasla daha yüksektir, PLS yöntemi PCR'den daha iyi sonuçlara ulaşılmasını sağlar,
- = PLS kalibrasyonu, CLS ve ILS hesap tekniklerini kapsamaktadır.

Çoklu bileşen analizi yönteminde karşımıza çıkacak ve bilinmesi gereken bazı eşitlik ve matrisler;

$$A_i = \varepsilon_{i1}bc_1 + \varepsilon_{i2}bc_2 + \varepsilon_{i3}bc_3 + \dots + \varepsilon_{in}bc_n \quad (1.9)$$

$$A_i = b \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} c_j, \quad D_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} c_j$$

Eşitliklerdeki  $A_i$ , absorpsiyon;  $\varepsilon$ , molar absorptivite;  $c$ , derişim;  $b$ , optik yol uzunluğu;  $D_i = A_i/b$ , optik yoğunluktur.

Matris notasyonu (simgelemi) aşağıdaki biçimde verilebilir;

$$D_1 = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \sum_j \varepsilon_{ij} c_j = E_1 \cdot C \quad (1.10)$$

Üç bileşen içeren bir karışımın analizi yapılacaksa 1.10 eşitliğine  $D_2$  ve  $D_3$  de ilave edilerek aşağıdaki matris kombinasyonu elde edilir.

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}$$

Bu eşitlik  $D = E \cdot C$  veya  $E^{-1} \cdot D = C$  yi temsil etmektedir.

Üç bileşenden oluşmuş bir karışım için çoklu bileşen analiz yönteminin uygulanmasında, bilgisayar yardımıyla yapılması gereken işlem sırası aşağıda verilmektedir [140]:

1) Molar absorptivitelere  $ixj$  boyutunda  $E$  matrisi oluşturulur;

$\varepsilon_{ij}$ ,  $i$  = dalgaboyu,  $j$  = bileşenler

$$E = \begin{bmatrix} \mathcal{E}_{11} & \mathcal{E}_{12} & \mathcal{E}_{13} \\ \mathcal{E}_{21} & \mathcal{E}_{22} & \mathcal{E}_{23} \\ \mathcal{E}_{31} & \mathcal{E}_{32} & \mathcal{E}_{33} \end{bmatrix}$$

- 2)  $E$  matrisinin transpozu alınır,  $E^\perp$ ;
- 3)  $E$  matrisi ile  $E^\perp$  matrisi çarpılarak yeni bir matris oluşturulur;  

$$E \times E^\perp = E'$$
- 4) Farklı dalgalarda elde edilen absorban sinyallerini içeren  $D$  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 karışımındaki bileşenlerin derişimlerini içeren matris elde edilir;  $C = (E')^{-1} \times D'$

## 1.4 Yemeklik Yağlar

### 1.4.1 Yemeklik Bitkisel Yağlar ve Canlı Yaşamındaki İşlevleri

Yemeklik yağların yapısı, ortak özellikleri hidrofob (su ile karışmamak) olan bazı organik bileşiklerin karışımı şeklinde tanımlanabilir. Yağların %95-99'una yakın kısmı, trigliserit olarak adlandırılan esterlerden oluşmasına karşın, genelde yağ benzeri maddeler şeklinde tanımlanan diğer bazı maddeleri de içerirler. Bu maddeler miktarları az olmasına rağmen, biyolojik işlevleri bakımından sağlıklı bir yaşam için büyük önem taşırlar [141]. Yağlar yaşamın sürdürülebilmesi ve vücudun değişik işlevlerini sağlıklı bir şekilde yerine getirilebilmesi için, mutlaka alınması gereken besin öğeleridir. Yağların canlı yaşamındaki işlevleri [142]:

1. Yağlar insan vücudundaki hücre, doku ve organların yapılarında yer alırlar.
2. Vücut sıcaklığının ve suyunun korunmasında, izolatör olarak görevleri vardır.
3. Vücuda alınan gereksinim fazlası enerji, gerekli olduğunda kullanılmak için yağ formunda depolanmaktadır.

4. Diğer besin öğeleriyle kıyaslandığında sindirilmeleri daha uzun sürdüğünden, canlılarda daha uzun süreli bir tokluk hissi yaratırlar.
5. Yağlar özellikle yağda çözünen ve metabolizma için gerekli olan pek çok işlevsel besin öğeleri için, taşıyıcılık görevi yaparlar. Bu kapsamda yağda çözünen provitaminler ve vitaminler yanında, seksüel hormonların sentezlendiği steroidleri, kimi enzimleri, antioksidan etkideki terpenleri, glikozit ve alkoloit yapısındaki bazı aktif maddeleri, iyot, mangan, demir, çinko, bakır, fosfor ve kalsiyum gibi metallerle bunların metaloitlerini saymak mümkündür.
6. Ayrıca yağlar hayvansal organizmada sentezlenemeyen esas yağ asitleri gibi bazı elzem bileşikler için de, yegane kaynak durumundadırlar.
7. Bilinen besin öğeleri içinde, içerdikleri yağ asitlerinin zincir uzunluğuna bağlı olarak, 9.1-9.7 kcal/g'lık enerjiye sahip olmaları nedeniyle, yakıldıklarında vücut için gerekli enerjiyi kolaylıkla karşılamaktadırlar.
8. Beslenme açısından, yağlar iştah açıcı bir etkiye sahiptirler.
9. Yağlar canlının anatomik yapısının oluşum ve korunmasındaki önemli işlevleri yanında, vücudun estetik görünümünü de olumlu yönde etkilerler.

Tüm bu özellik ve işlevler düşünüldüğünde, yağ tüketimi olmaksızın insanların yaşamını sürdürmesine olanak olmadığı açıktır. Bitkisel yağların kimyasal içerikleri aşağıda verilmektedir [141];

- Trigliseritler (gliserinin yağ asitleri ile olan esteri)
- Serbest yağ asitleri
- Fosfolipidler (lesitin, sefalin, fosfoinosidol, sfingomiyelin vb.)
- Lipoprotein kompleksleri
- Liposakkarid kompleksleri
- Uzun zincirli alkoller (yağ alkolleri), esterler (doğal mumlar)
- Steroidler (kolesterol, ergosterol, stigmasterol vb.)
- Hidrokarbonlar (squalan, pristan, polisiklik aromatik hidrokarbonlar)
- Renk maddeleri (karoten, ksantofil, klorofil)
- Lipovitaminler (provitaminler A ve E vitaminleri)
- Antioksidanlar (tokoferoller, sesamol, sesamolin vb.)
- Eser elementler ( $\text{Cu}^{1+,2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$  vb.)

- Yağın oksidasyon ürünleri, koku ve tat oluşturuucu maddeler (epoksitler, peroksitler, azotlu bileşikler, daha kısa zincirli aldehitler, ketonlar, karboksilli asitler, doymuş ve doymamış hidrokarbonlar, aromatikler vb.)

Yağların bileşenlerinden trigliseritler, yağın esasını oluşturlar ve “nötral yağ” olarak adlandırılırlar. Trigliseritleri oluşturan yağ asitleri, yağlara farklı özellik kazandıran en önemli bileşenlerdir. Trigliseritler ve yağ asitleri dışındakiler bitkisel yağların minör bileşenleridir.

Antioksidanlar, vücudumuzdaki serbest radikalleri tanıyan ve etkisiz hale getiren bir sisteme sahiptir. Bu sistem enzimler ile antioksidan olan pek çok vitamin ve minerali içerir. Antioksidan içeriği yüksek olan yağlar otoksidasyona karşı daha dirençli ve yüksek pişirme sıcaklığına dayanıklıdır. Yağlarda bulunan tokoferoller bitkisel yağların oksidatif stabilitelerine yardımcı olan başlıca doğal antioksidanlar olarak kabul edilmektedirler. Ayrıca yağda çözünen vitamin E'nin kaynağıdır (α-tokoferol). Vücudun serbest radikal kontrol sistemi olarak görev yapan antioksidanlar; yaşlanmanın, hem genel olarak doku ve organlar hem de beyin fonksiyonları üzerindeki etkilerini geciktirmektedir.

Kalp damar hastalıklarının seyri izlendiğinde, bu hastalarda kan kolesterol düzeylerinin genelde yüksek olması, kolesterolün en fazla sorgulanan molekül olmasına neden olmuştur. Aslında kolesterol, insan beyinde ve omuriliğinde yüksek oranda bulunduğu gibi, vücuda alınan yağların sindirilmesinde, sinir sisteminin çalışmasında, vücutta kimi D vitaminlerinin oluşumunda, kalsiyum ve fosforun kullanımında, pek çok hormonun salgılanmasında ve safra tuzlarının yapımında hayati önemi olan bir maddedir. Yapılan araştırmalarda, kalp-damar rahatsızlıklarının sebebi damar çeperlerinde lipid plakalarının birikimi sonucu, damar çeperlerinin kalınlaşması ve sertleşmesi ile açıklanmıştır. Bu oluşumlara bağlı tıkanıklık kalbi besleyen damarlarda oluştuğunda “koroner kalp yetmezliği”, kalp ve beyne giden damarlarda oluştuğunda ise enfarktüs veya felçler söz konusu olmaktadır. Vücutta özel görevleri olan kolesterolün belli bir düzeyde olması gerekir ve kolesterol oranı belli sınırları aşınca zararlıdır. Bu nedenle kanda kolesterol

düzeşinin sürekli takip edilmesi ve artması halinde, alınacak önlemlerle mutlaka düşürülmesi gerektiği belirtilmektedir. Kolesterolün kandaki dolaşımı lipoproteinler halindedir. Günümüz otoriteleri tarafından bu konuda toplam kolesterol yerine, lipoprotein sınıflarındaki kolesterol düzeyinin kalp-damar sağlığını daha çok etkilediği düşünölmektedir. Sağlık açısından kolesterolün kandaki taşıyıcısı olan lipoproteinin yüksek ya da düşük yoğunlukta olması önemlidir. Araştırmalar kandaki düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) ile taşınan kolesterolün düzeyi ile kardiyovasküler kalp rahatsızlığı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir. Yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL) ise gereksinim fazlası kolesterolün karaciğere taşınarak safra ve benzer ürönlere indirgenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle HDL sağlık açısından yararlı kolesterol olarak tanımlanmakta ve HDL düzeyinin artışı kalp-damar sağlığı yönünden olumlu bir gösterge olarak yorumlanmaktadır [142, 143]. Araştırmalarda elde edilen bulgular sonucunda, kanda LDL düzeyinin yükselmesinin sağlığı tehdit ettiği belirtilirken özellikle LDL/HDL oranının artışının ciddi bir risk olduğu vurgulanmaktadır [142].

Tüketilen yağların doymuş ve doymamış yağ asidi içerikleri ile bunların kandaki kolesterol düzeyi üzerine etkileri bilinmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda doymuş yağ asitlerinin kandaki kolesterolü arttırdığı, doymamış yağ asitlerinin ise azalttığı belirtilmiştir. Çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) kandaki LDL ve HDL miktarını azaltırken; tekli doymamış yağ asitlerinin (MUFA) LDL'yi azalttığı, HDL miktarını ise arttırdığı ifade edilmektedir [49, 142]. Bu veriler ışığında kandaki kolesterolün azaltılmasında, tüketilen yağlardaki yağ asidi çeşidi ve miktarının önemli olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 1.6'da bazı yemeklik bitkisel yağlara ait yağ asidi yüzde dağılımları görölmektedir.

**Tablo 1.6:** Bazı yemeklik bitkisel yağlara ait yağ asidi % dağılımları [142-145]

	Yağ asidi	Zeytin yağı	Ayçiçek yağı	Mısırözü yağı	Kanola yağı	Soya yağı	Fındık yağı
<i>Doymamış yağ asitleri</i>							
1 cis çift bağ	Oleik asit (%)	55-83	14-65	19-50	50-66	19-30	74.2-82.8
2 cis çift bağ	Linoleik asit (%)	3.5-21	20-75	34-62	18-30	44-62	9.8-18.7
3 cis çift bağ	Linolenik asit (%)	1-2	<0.7	<2.0	6-14	4-11	0.03-0.08
<i>Doymuş yağ asitleri</i>							
	Palmitik asit (%)	7.5-20	3-10	8-19	2.5-6	7-14	4.7-5.9
	Stearik asit (%)	0.5-5	1-10	0.5-4	0.9-2.1	1.4-5.5	0.9-2.5

Yağ asitlerinin cinsi ve trigliserit molekülündeki dağılımları, yağların farklı özellikte olmasına sebep olurlar. Yağlar içerdikleri yağ asitleri miktarının bir ifadesi olan iyot sayılarına göre Tablo 1.7’de gösterildiği gibi üç gruba ayrılırlar.

**Tablo 1.7:** Yağların iyot sayılarına göre sınıflandırılması

	İyot sayısı	Örnekler
Kuruyan Yağlar	> 170	Ketentohumu yağı, Odun yağı
Yarı Kuruyan Yağlar	170-100	Soya yağı, Ayçiçeği yağı, Balık yağı
Kurumayan Yağlar	<100	Zeytinyağı, Yerfıstığı yağı, palm yağı, Hindistancevizi yağı, iç yağ (don yağı)

Vücudumuzun gereksinim duyduğu 20 farklı yağ asidi vardır. Bu yağ asitlerinden linoleik (*Omega-6 grubu yağ asitlerinin öncüsü*) ve linolenik (*Omega-3 grubu yağ asitlerinin öncüsü*) asitleri vücudumuzda sentezlenemezler. Linoleik ve linolenik yağ asitleri vücutta üretilemediklerinden besinlerden alınır ve bu sebeple temel (esansiyel) yağ asitleri (EFA) olarak adlandırılır. Linoleik ve linolenik asitler vücudumuzda prostaglandin’lerin yapılmasında kullanılan yapı taşlarıdır. Hormon benzeri maddeler olan prostaglandinler iltihaplanma, ağrı, şişkinlik, tansiyon, kalp,

böbrekler, sindirim sistemi ve vücut sıcaklığı gibi vücuttaki birçok faaliyeti düzenler. Ayrıca alerjik reaksiyonlar, kan pıhtılaşması ve diğer hormonların yapılması için de önemlidirler. Yağ asitleri aynı zamanda kalp krizine yol açabilen kan pıhtılaşmasını önleyebilirler.

#### **1.4.2 Yağların Oksidasyonu**

Yağların oksidasyonunda, yağın doymamışlığı ve oksijenin rolü büyüktür. Doymamış yağ asitleri, yağlara özgü biyolojik bir değer vermekle birlikte, yağları oksijene karşı korumasız hale getirmekte ve oksidasyona neden olmaktadır. Yağ asidindeki çift bağ sayısı arttıkça oksidasyon artar. Yağlarda oluşan oksidatif bozulmaların başlangıcındaki en önemli aşama, aktif serbest radikallerin oluşmasıdır. Oksidasyon sonucunda yağda peroksit radikalleri oluşur, bu ise diğer yağ asitlerinin de okside olmasına neden olmaktadır. Böylelikle yağ asitlerinin molekül yapısı bozularak yağların tat ve kokusunu olumsuz etkiler ve yağda acılaşma meydana gelir. Yağlarda oluşan oksidatif tepkimeler sonucunda, yağda çözünen vitaminler de tahrip oldukları için yağın besin değerinde kayıplar meydana gelmektedir. Yağların oksidasyonu yalnızca neden oldukları tat ve koku bozulmaları yönünden önem taşımaz, aynı zamanda oksidasyon sırasında oluşan değişik tepkime ürünleri insan sağlığı açısından tehlikelidir. Oluşan ürünlerin kanserojen olması, bu tepkimelerin mekanizması üzerindeki araştırmaları arttırmıştır. Tablo 1.8'de oksidasyona etki eden parametreler yer almaktadır.



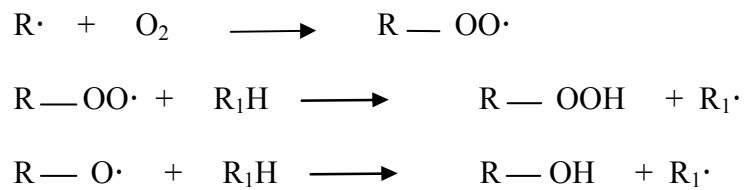
**Tablo 1.8:** Oksidasyona etki eden parametreler [141, 146]

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

Oksidatif tepkimeler; oluşum şekli ve koşullarına bağlı olarak kimyasal ya da enzimatik, olduğu gibi otokatalitik, termik oksidasyon, ya da bunların karışımı şeklinde görülmektedir.

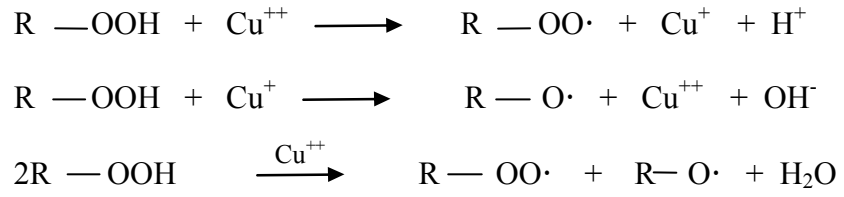
#### 1.4.2.1 Otoksidasyon

Yağların otoksidasyonunda tepkime hızı bazı parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Kısmi oksijen basıncı, oksijen ile temas edilen yüzeyin genişliği, yağ asitlerinin çeşit ve miktarı, depolama koşulları (sıcaklık, nem), içerdiği protein ve antioksidanların etkinlik ve miktarı otoksidasyonda tepkime hızını etkileyen faktörlerdendir. Doymamış yağ asitlerinin konjugasyonu sırasında, aktif karbon radikali oluşur ve aktif radikallere oksijenin moleküler formda bağlanmasıyla otokatalitik karakterde aktif peroksit radikalleri oluşur (Şekil 1.6) [141, 142, 145].



**Şekil 1.6:** Peroksit radikalinin yeni aktif radikal oluşturması [142]

Ortamda demir veya bakır gibi çok değerlikli metal iyonları bulunduğunda, hidroperoksitler, metal iyonlarından dolayı oluşan redoks tepkimelerinin etkisinde Şekil 1.7’de görüldüğü gibi kolaylıkla oksit ve peroksit radikallerine dönüşürler. Metal iyonlarının redoks tepkimeleri eşliğinde ve iki kademede oluşan bu tepkimeler bir arada düşünülürse, Şekil 1.7’de yer aldığı gibi kısaca iki hidroperoksitten bir suyun ayrılması şeklinde yazılabilir.



**Şekil 1.7:** Çok değerlikli metaller etkisinde aktif oksit ve peroksit radikallerinin oluşması [142]

Tepkime ortamının sıcaklığına bağlı olarak, hidroperoksitlerin oluşumu sırasında zincirdeki doymamış bağlarda geometrik izomeri dönüşümü de gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalar, bu dönüşümün oda sıcaklığında % 33 *cis* ve % 67 *trans* oluşacak şekilde dengelendiğini göstermektedir. Otoksidasyon tepkimelerinin ilk kademe ürünleri olan hidroksiperoksitler tatsız ve kokusuz maddelerdir, dolayısıyla yağların tat ve kokusunda belirgin bir değişiklik meydana getirmezler. Hidroksiperoksitler parçalanıp ikinci kademe ürünleri olarak uçucu maddeler oluştuğunda, yağların tat ve kokusu değişir. Aktif kokulu karbonilli bileşikler (aldehit ve ketonlar), malonil aldehitler, alkan ve alken yapısındaki hidrokarbonlar ikinci kademede oluşan ürünlerdendir. Otoksidatif tepkimelerdeki başlıca kademeler Tablo 1.9’da gruplandırılmıştır.

**Tablo 1.9:** Otoksidasyon kademeleri [142, 146]

<b>Tepkimenin başlaması</b>	Peroksi (R-COO·), Alkoksi (R-O·) veya Alkil (R·) radikallerinin oluşumu
<b>Tepkimenin gelişmesi</b>	(1) $R\cdot + O_2 \rightarrow R-OO\cdot$ (2) $R-OO\cdot + R_1H \rightarrow R-OOH + R_1\cdot$ (3) $R-O\cdot + R_1H \rightarrow R-OH + R_1\cdot$
<b>Tepkimenin dallanması</b>	(4) $R-OOH \rightarrow R-O\cdot + \cdot OH$ (5) $2R-OOH \rightarrow R-OO\cdot + R-O\cdot + H_2O$
<b>Zincir parçalanması (sonlanma)</b>	(6) $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$ (7) $R\cdot + R-OO\cdot \rightarrow ROOR$ (8) $2ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2$

#### 1.4.2.2 Enzimatik Oksidasyon

Bitkisel yağlarda bulunan lipoksigenaz enzimi, 0-20°C' lerde doymamış yağların oksidasyonunu etkin bir şekilde katalizlemektedir. I ve II şeklinde iki tipi olan bu enzimin optimum pH aralığı genellikle 5.5-6.5 dur. Ancak soya tohumlarında bulunan lipoksigenaz II' nin optimum pH eğeri 9.0 olarak belirlenmiştir. Lipoksigenaz yalnızca yapılarında 1-cis, 4-cis doymamışlığındaki pentadieni içeren yağ asitlerini okside etmektedir ve hidroperoksitleri oluşturmaktadır. Bu nedenle bitkisel yağlardaki oleik asidi okside etmezken, linoleik ve linolenik asitlerin oksidasyonunu katalizlemektedir [142, 146].

Yağların enzimatik yolla okside olmaları sırasında, lipoksigenaz yalnızca hidroperoksitlerin oluşumunu sağlamakta sonraki aşamada gerçekleşen parçalanma tepkimelerinde bu enzimin etkisi olmamaktadır. Sonraki aşamalarda, hidroperoksitli yaz, lipoperoksidaz, hidroperoksit-izomeraz gibi enzimlerin devreye girip, hidroksiperoksitleri oksi-asitlere, aldehitlere, ketonlara, alkollere ve küçük zincirli yağ asitlerine parçalaması gerekmektedir [142].

### 1.4.2.3 Termik Oksidasyon

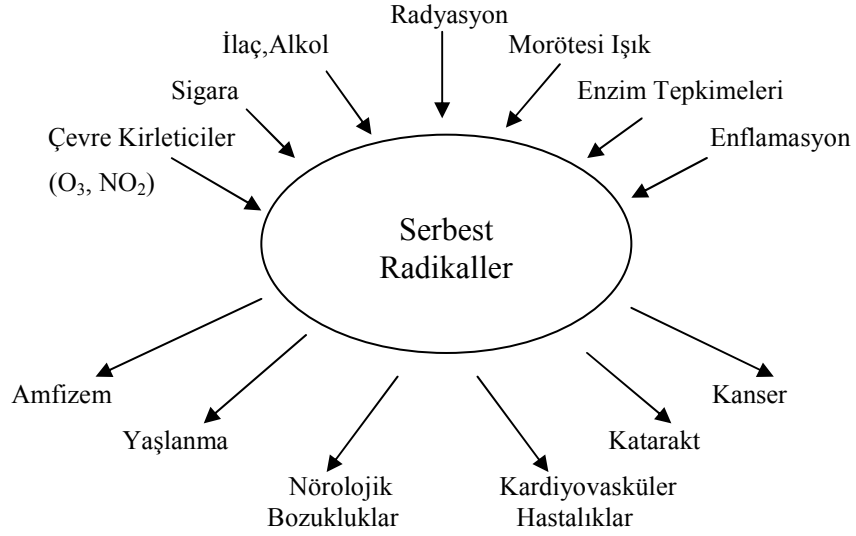
60 °C'nin üzerinde ısıtıldıklarında yağların termik oksidasyonu oluşmakta ve bu olay en fazla kızartma ürünlerinin hazırlanmasında meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonları sonucunda oluşan hidroperoksitler hızlıca hidroksi ve alkoksi radikallerine parçalanarak aldehit ve ketonlar oluşmaktadır. Oluşan bu yeni ürünler çok aktif maddeler olduğundan doymuş yağ asitlerinden bile H<sup>+</sup> iyonu çekerek kendilerine bağlarlar ve yeni aktif radikallerin oluşumuna sebep olurlar [142, 146].

Yağların doymamışlığı azaldıkça kızartma işleminde kullanılacakları süre artmaktadır [142]. Tablo 1.10'da bazı bitkisel yağların kritik sıcaklık dereceleri verilmektedir. Yağları kritik, -kimyasal yapısının bozulmaya başladığı-, sıcaklık derecesine göre kıyasladığımızda zeytinyağının ayçiçek yağına göre daha iyi bir kızartma yağı olduğu söylenebilir (Tablo 1.10).

**Tablo 1.10:** Bazı bitkisel yağların kritik sıcaklık dereceleri

	Kritik sıcaklık derecesi (°C)
Palmiye yağı	240
Yerfıstığı yağı	220
Zeytinyağı	210
Ayçiçek yağı	170
Soya yağı	170

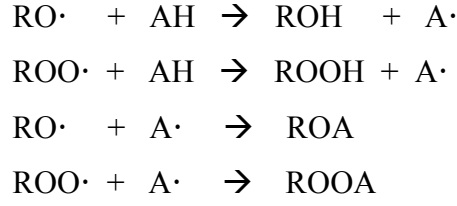
Serbest radikal oluşumuna neden olan etkenlerle, söz konusu radikallerin canlıda neden olduğu başlıca belirtiler Şekil 1.8’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



**Şekil 1.8:** Canlı yaşamı için risk oluşturan serbest radikal oluşumunu tetikleyen etmenler ve bu radikallerin sebep olduğu başlıca riskler [142]

Çiftleşmemiş elektronlara sahip olması nedeniyle kimyasal açıdan çok aktif olan serbest radikaller hücre ve dokularda tahribat yapabilmektedir. Hücre zarı yapısı ve fonksiyonları zarar gördüğünde; oksijenin, suyun ve gıdaların uzun süreli olarak transferini yapamaz duruma gelir ve harcanan ürünlerin atılmasını düzenleyemez. Damar sertliği ve kalp hastalıklarının başlıca nedeni; serbest radikallerin dokularda yaratmış olduğu tahribatlardır. Daha ileri safhalar ise; kardiyovasküler hastalıklar, kalp ile beyine giden kan ve oksijenin azalmasıdır.

Şekil 1.9’da yer alan şemanın son iki tepkimesinde görüldüğü gibi, antioksidan (AH) maddeler H verdiklerinde oluşan kendi radikalleri aracılığıyla ortamdaki diğer alkoksi ve peroksit radikallerini bağlayarak otoksidasyondaki zincir tepkimelerinin kırılmasını ve oksidasyonun durmasını sağlarlar. Antioksidan radikalleri ile son iki tepkimede oluşan ürünler, yağdaki doymamış bileşenlere oranla daha kararlı maddelerdir.



**Şekil 1.9:** Antioksidanların etki mekanizması [142]

#### 1.4.2.4 Yağlarda Oksidatif Tepkimelerin Önlenmesi

Doymamış yağ asitlerine bağlı olarak oluşan oksidatif bozulmaları önlemek için üç imkandan yararlanılabilir [142];

- 1) *Yağların oksijenle temasının kesilmesi:* yağların işleme ve saklanması, oksijenle teması mümkün olduğunca kesilerek, hatta vakum ortamında yapılmalı. Bunun mümkün olmadığı durumda, yağ içine glikozoksidaz enzimi katılarak yağ içerisindeki çözünmüş oksijenin kullanılması sağlanmalı. Bu konuda başka bir yol da, yağların inert gaz atmosferinde muhafaza edilmesidir. Günümüzde yağların azot gazı altında depolanmasına yönelik uygulamalara rastlanmakla birlikte, inert gaz, maliyetinin yüksek olması nedeniyle pek kullanılmamaktadır.
- 2) *Düşük sıcaklık ve ışıktan koruma:* sıcaklık ve ışık, yağların oksidasyonunun başlamasına ve hızlanmasına neden olan önemli iki faktördür; bu yüzden yağların depolanması düşük sıcaklıkta ve ışıktan korunarak yapılmalıdır. Ortamda lipoksigenaz enzimi bulunması durumunda, enzim uygun bir yöntemle inaktif hale getirilmelidir.
- 3) *Antioksidanların kullanımı:* yağların oksidasyonunu önlemek için antioksidan maddeler kullanılabilir. Bu diğerleriyle kıyaslandığında daha etkili bir yöntemdir. Çünkü antioksidanlar, oksidatif tepkimelerin başlangıcında oluşan oksi- ve peroksit radikallerini, zincir tepkimelere girmeden ve tepkimeler otokatalitik özellik kazanmadan önce yakalarlar. Ancak yağlarda veya yağ içeren gıdalarda kullanılacak antioksidanların bazı özelliklere sahip olması

gerekmektedir. Öncelikle, içine katıldığı maddenin renk, koku ve tat gibi özelliklerini olumsuz etkilememeli ve katıldığı ortamda homojen olarak çözünmelidir. Antioksidanların sahip olması gereken diğer özellikleri; az miktarda kullanıldığında bile etkili olması, yeterli miktarda her zaman kolaylıkla bulunabilmesi, pişirme gibi işlemler sırasında etkinliğini yitirmemesi, toksik olmaması ve uygun fiyatta olması şeklinde özetlenebilir. Yağlara katılan antioksidanlar, doğal (tokoferoller, fenolik bileşikler, karotenoid gibi) ve yapay (BHT=butil-hidroksi tolüen) antioksidanlar olarak ikiye ayrılır.

### **1.4.3 Yenilebilir Sıvı Yağlarda Eser Element Tayin Yöntemleri**

Literatürde bazı metal iyonlarının özellikle demir ve bakır tuzlarının, yağ oksidasyonundaki katalitik etkileri nedeniyle, yağın acılaşmasına sebep oldukları rapor edilmektedir [49, 141, 142]. Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu ve Zn gibi yağ oksidasyonunu katalizleyen metallerin yağlardaki derişimlerinin belirlenmesi, bu yağın saklanma koşullarının ve süresinin tespiti açısından da çok önemlidir. Ancak bu elementler yenilebilir sıvı yağlarda eser düzeyde bulduklarından analiz edilmeleri konusunda bazı zorluklar vardır. Doğruluğu ve kesinliği yüksek analitik yöntemlerle yağların eser metal içeriklerinin belirlenmesi mümkündür. Yağlarda metal tayinleri için değişik spektroskopik yöntemler uygulanmaktadır. Yağlarda eser düzeyde bulunan metallerin analizinde kullanılan analitik teknikler hem emisyon hem de absorpsiyon spektroskopisini içermektedir. ICP-OES [147-153], FAAS [128-130, 154-156], ET-AAS [150, 157, 158], GF-AAS [152, 159-172] ve ICP-MS [173-178] yağlarda metal tayini için en çok kullanılan tekniklerdendir.

Literatür çalışmalarına bakıldığında, yağlarda Na, K, Mg ve Ca elementlerinin tayininin atomik spektrometrelerin ilk uygulamaları arasında olduğu görülmektedir [179, 180]. AAS ile yenilebilir yağlarda bulunan eser elementlerin analizinde çoğunlukla yağ matrisinin elimine edilebilmesi için yağın ön işleme tabi tutulduğu görülmektedir. Örneği analize hazırlamak için ön işlem kritik bir basamaktır ve yağların yüksek organik içeriği sebebiyle genellikle bir ön işlem prosedürü gerekmektedir. Örneğin ön işleme tabi tutulması organik matrisin

bozundurulmasını ya da bozundurma olmaksızın metallerin ekstraksiyonunu sağlamaktadır. Diğer bir taraftan, ETAAS, GFAAS ya da ICP kullanılacaksa yağ örneği uygun bir çözügen ile seyreltilebilir ya da uygun bir reaktif ile emülsiyon haline getirilerek direkt tayini de yapılabilir. Atomik spektrometreler en çok kullanılan cihazlardır fakat bu cihazların kullanımında; çözültideki analitin düşük stabilitesi, organometalik standart gerekliliği, tehlikeli organik çözügen ihtiyacı ya da asit karışımlarıyla örnek bozundurma gibi bazı zorluklarla karşılaşmaktadır [154].

Zeytin yağında metal tayinleri ile ilgili yapılmış literatür sonuçları Tablo 1.11'de aşağıda yer almaktadır.



**Tablo 1.11: Zeytin yağının metal içeriği [181]**

Metal	Derişim		Kaynaklar
	( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ( * $\text{ng g}^{-1}$ )		
	Minimum	Maksimum	
Fe	12.5*	139.0	[148, 150, 154, 161-164, 167, 168, 173, 174, 176, 182, 183]
Cu	1.7*	4.51	[48, 147, 148, 150, 154, 158, 161, 162, 164, 167, 168, 173, 174, 182-185]
Ni	10.6*	2.26	[150, 154, 161, 168, 176, 182, 184]
Zn	0.6*	4.61	[147, 150, 154, 161, 162, 186]
Mn	0.7*	0.15	[148, 150, 161, 162, 168, 176, 183, 184, 185, 158]
Pb	0.42*	0.032	[162, 167, 168, 173, 184, 185]
Co	0.23*	5.45	[150, 161, 162, 168, 176, 184]
Cd	0.6*	0.15	[147, 162, 168, 176, 184, 187, 188]
Cr	0.012	2.00	[148, 168, 173, 176, 184]
V	0.005	0.46	[173, 184]
Ge	0.03	0.04	[184]
Zr	0.01	0.04	[184]
Ba	4.9*	0.7	[173, 184, 185]
Al	0.030	1.11	[148, 150, 158, 161, 167, 185]
Be	0.118*	0.178*	[176]
Sc	49.94*	747.9*	[176]
As	1.248*	26.65*	[176]
Se	1.47*	6.78*	[176]
Sr	1.52*	48.9*	[176]
Y	0.082*	0.331*	[176]
Sb	0.194*	0.411*	[176]
Sm	0.004*	0.226*	[176]
Eu	0.004*	0.021*	[176]
Gd	0.003*	0.094*	[176]
Sn	0.126	0.159	[168]
Mg	0.056	4.61	[50, 150, 161, 162, 176]
Ca	0.63	76.0	[148, 150, 161, 162, 176]
K	0.05	2.14	[150, 161, 162]
Na	8.7	38.03	[150, 161, 162]

### 1.4.3.1 Yağın Analize Hazırlanmasında Uygulanacak Ön İşlemler

#### 1.4.3.1.1 Yaş Yakma

Bozundurma işlemleri asit veya asit karışımları ile açık kaplarda ısıtıcıda yapılabildiği gibi, açık ve kapalı kaplarda mikrodalga fırınlarda da yapılabilir. Açık sistemde bozundurmada, yağın tamamen parçalanması için uzun zamana ihtiyaç vardır. Bu yöntem oldukça zorlu ve zaman alıcı olduğu gibi, kirlilik ve analit kayıplarından dolayı sistematik hatalara da sebep olabilmektedir

Kapalı kaplarda mikrodalga destekli asit ile bozundurma sırasında, gaz oluşumundan dolayı basınç yükselebileceğinden, etkili bir örnek çözünürleştirme için yüksek basınca dayanıklı kapalı kapların kullanımı daha uygundur. Örnek miktarı yağların yüksek organik içeriği nedeniyle sınırlı tutulmalıdır. Mikrodalga ile örnek çözünürleştirmede çok küçük miktarlarda yağ örneği (en fazla 0,5 g) kullanıldığından, parçalama işleminden sonra çözelti hazırlanırken örnek bir miktar seyreltilmiş olmaktadır. Bu yöntem seyrelme etkisinden dolayı, eser elementlerin tayininde ICP-OES yada ICP-MS gibi yüksek duyarlılıkta bir cihaz gerektirmektedir. Yağda yüksek derişimlerde bulunan elementlerin analizi yapılacaksa FAAS de kullanılabilir. Kapalı sistemlerde mikrodalga ile çözünürleştirme, kirlenme ve kayıplara sebep vermemekte ve tercih edilmektedir. Yağların mikrodalga ile çözünürleştirilmesi esnasında basınç çok yükseldiğinden, basınç ve/veya sıcaklık kontrollü bir program uygulanması gerekmektedir.

Ayrıca, daha çok miktarda örneğin kullanılması ve düşük soğutma zamanı gibi avantajları içeren odaklanmış mikrodalga bozundurma sistemi (focused microwave-assisted digestion) Sant'Ana ve ekibi tarafından önerilmiştir [189].

Yağı parçalamak için mikrodalga ile çözünürleştirme işleminin kullanıldığı çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür [147, 160, 162, 173, 174, 189, 190]. Yağlarda metal tayini için mikrodalga çözünürleştirmenin kullanıldığı bazı çalışmalar Tablo 1.12'de verilmektedir.

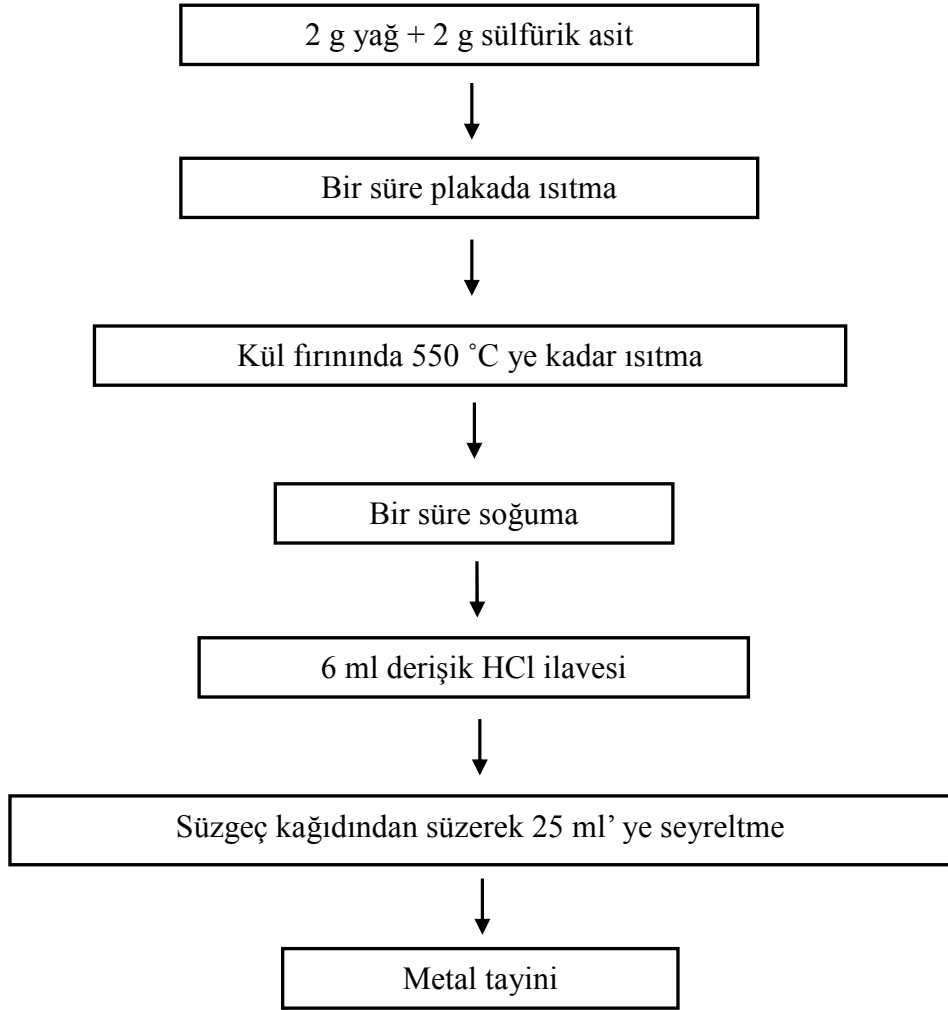
**Tablo 1.12:** Zeytin yağında bazı metallerin analizi için kullanılan mikrodalga çözünürleştirme programlarının özeti [181].

<b>Mikrodalga çözünürleştirme programı</b>	<b>Reaktif</b>	<b>Tayini yapılan metaller</b>	<b>Kaynak</b>
130 °C 10 dak. 140 psi, 150 °C 10 dak. 200 psi, 10 dak. vent., 160 °C 20 dak. 200 psi	HNO <sub>3</sub>	Mg, Ca, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb	[50]
2 dak. 250 W, 2 dak. 0 W, 6 dak. 250 W, 5 dak. 400 W, 8 dak. 550 W, vent.: 8 dak.	HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Cd, Na, K, Ca, Mg	[162]
250 W 2 dak., 0 W 1 dak., 250 W 2 dak., 600 W 1 dak., 400 W 5 dak., vent.: 3dak.	HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ca, Fe, K, Mg, Na, Zn, Al, Co, Cu, Mn, Ni, Cr, Pb	[161]
25 <sub>i</sub> -90 <sub>f</sub> °C 5 dak. 700 W, 90 <sub>i</sub> -90 <sub>f</sub> °C 3 dak. 600 W, 90 <sub>i</sub> -170 <sub>f</sub> °C 10 dak. 600 W, 170 <sub>i</sub> -170 <sub>f</sub> °C 7 dak. 600 W	HNO <sub>3</sub>	Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, Tl, V	[173, 174]
300 W (83%) 15 dak., 600 W (75%) 10 dak., 1200 W (65%) 15 dak., 300 W (83%) 5 dak.	HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cd, Cu, Pb, Zn	[147]
750 W 90 °C 6 dak., 750 W 90 °C 4 dak., 1000 W 180 °C 8 dak., 1000 W 180 °C 15 dak. (35 bar), vent.: 20 dak	HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cu, Fe, Ni, Zn	[154]
250 W, 4 dak., 0 W 4 dak., 250 W 5 dak., 400 W 7 dak., 700 W 6 dak., 350 W 5 dak.	HNO <sub>3</sub>	Be, Mg, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Se, Sr, Y, Cd, Sb, Sm, Eu, Gd	[176]

i : initial (ilk) ; f : final (son); vent.: soğutma

#### 1.4.3.1.2 Kuru Yakma

Kül fırınında yakma işleminde, mikrodalga ile bozundurmaya kıyasla daha fazla yağ kullanılabilmeyle birlikte, örneğin kirlenme riski oldukça fazla, zaman alıcı, hata kaynağı çok, doğruluk ve kesinlik kötüdür. Literatürde kuru yakma ile bozundurulan yağ örneklerinin AAS, türev potansiyometrik sıyırma analizi (derivative potentiometric stripping analysis, dPSA) ve adsorptif sıyırma voltametri (adsorptive stripping voltammetry, AdSV) gibi tekniklerle metal içeriklerinin belirlendiği çeşitli çalışmalara rastlanmaktadır [156, 186, 191]. Ancak yağın kül fırınında yakılarak parçalandığı metal tayini çalışmalarının sınırlı sayıda olduğu gözlenmektedir [186]. Kül fırınında yakma prosedürü için literatürde önerilen yöntem Şekil 1.10'da verilmektedir.



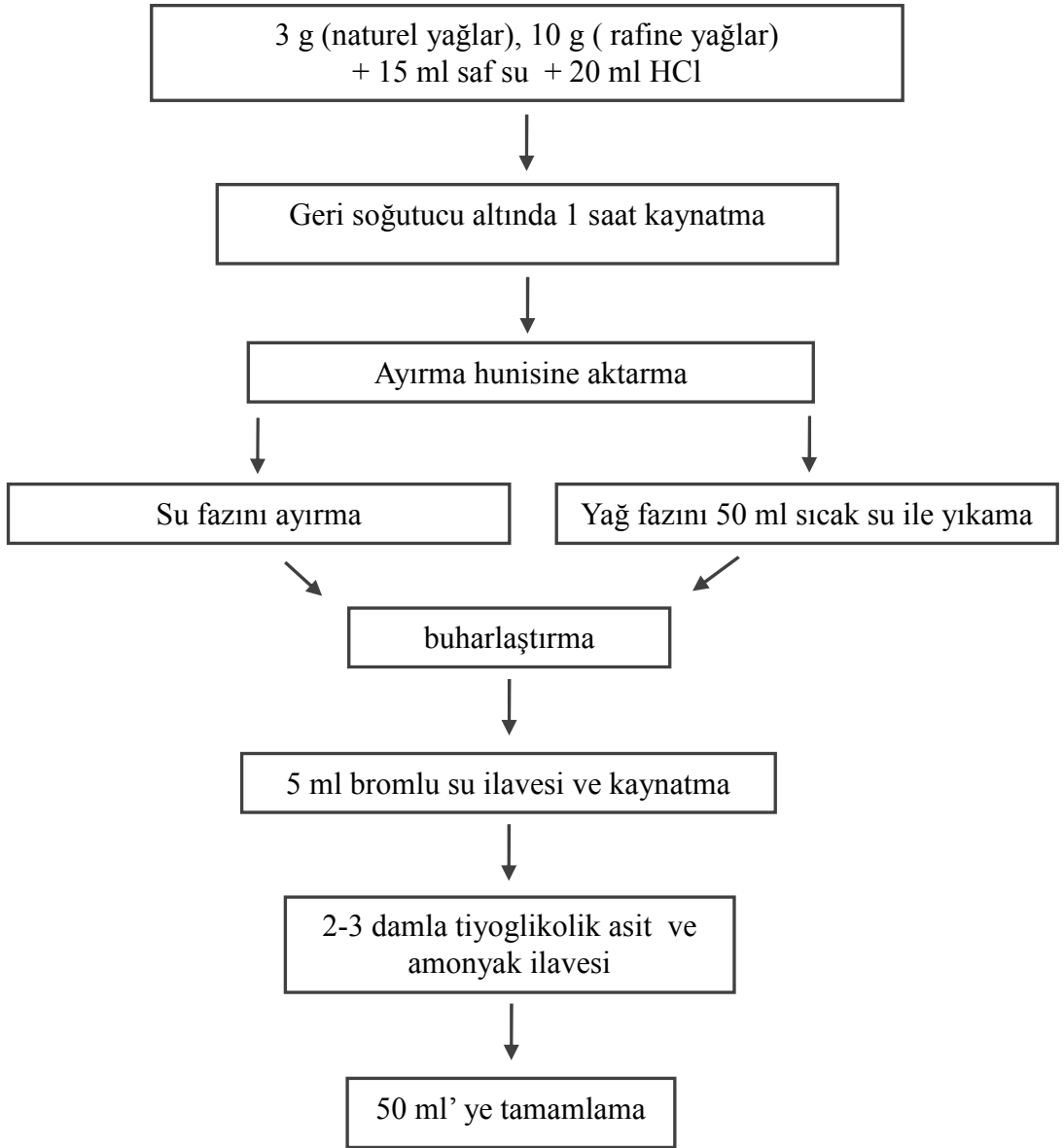
Şekil 1.10: Yağlarda metal tayini için kül fırınında yakma prosedürü [192].

### 1.4.3.1.3 Ekstraksiyon

Metallerin ekstraksiyonu temeline dayanan yağın analize hazırlanma işlemi, asit ekstraksiyonu [164, 193-195] ya da katı faz ekstraksiyonunu (solid phase extraction, SPE) [155] içermektedir. Yağlarda bulunan metaller, asit ekstraksiyonu ya da katı faz ekstraksiyonu ile yağ dışında başka bir faza çekilerek ayrılır ve tayin edilebilir.

Asitle ekstraksiyon yönteminde; nitrik asit, hidroklorik asit ya da asit karışımlarıyla metallerin yağdan ekstraksiyonu söz konusudur. Türk Standartları Enstitüsü'nün bitkisel yağlardaki metal tayinleri için önermiş olduğu TS-894 metodu Şekil 1.11'de yer almaktadır. Burada ekstraksiyon veriminin ve/veya tekrarlanabilirliğin kötü olma ihtimali söz konusudur ve doğruluk kontrol edilmelidir. Asitle ekstraksiyonda da kül fırınında yakmada olduğu gibi, mikrodalga ile bozundurmaya göre daha fazla yağ kullanılabilir fakat örneğin kirlenme riski yüksek, zaman alıcı, hata kaynağı çok ve kesinlik kötüdür.

Anwar ve arkadaşları [194], sıvı ve katı yağlarda eser metal tayini için basit bir ekstraksiyon yöntemi geliştirmişler ve yöntemlerinde ultrasonik desteklenmiş ekstraksiyon uygulayarak yağlarda Fe, Cu, Ni ve Zn tayini yapmışlardır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, yağlarda metal tayini için geliştirilen farklı asit ekstraksiyon yöntemleri görülmektedir, bu yöntemlerin özeti Tablo 1.13'de verilmiştir.



**Şekil 1.11:** Türk Standardları Enstitüsü'nün bitkisel yağlardaki metal tayinleri için önermiş olduğu TS- 894 metodu [196].

**Tablo 1.13:** Bitkisel yağlarda metal tayini için kullanılan asitle ekstraksiyon yöntemleri [181]

Ekstraksiyon yöntemi	Tayini yapılan metallere	Tayin tekniği	Açıklamalar	Kaynak
% 10 HNO <sub>3</sub> ile ekstraksiyon	Fe, Cu	GF-AAS	<sup>1</sup> % Acc. 94±23 (Cu); 97±12 (Fe)	[164]
CCl <sub>4</sub> + 2 N HNO <sub>3</sub> ile ekstraksiyon (ultrasonik destekli)	Fe, Cu, Ni, Zn	FAAS	<sup>2</sup> % Rec. 92-98 (Fe); 91-100 (Cu); 92-97 (Ni); 93-101 (Zn)	[194]
% 35 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve % 36 HCl ile ekstraksiyon (30 dak., 90 °C)	Cd, Cu, Pb, Zn	dPSA	% Rec. 96,5±2,1 (Cd); 97,0±2,7 (Cu); 95,0±1,8 (Pb); 93,5±1,7 (Zn)	[193]
Derişik HCl ile ekstraksiyon	Cu	Ad-SSWV	<sup>3</sup> LOD: 0,49 ng mL <sup>-1</sup>	[48]
Derişik HNO <sub>3</sub> ve % 6 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile ekstraksiyon	Cu, Ni	UV-Vis spec.	% Rec. 90-118 (Cu); 96-100 (Ni)	[198]
% 10 HNO <sub>3</sub> ile ekstraksiyon (50 Hz, 60 s)	Cu, Fe, Mn, Co, Cr, Pb, Ni, Cd, Zn	ICP-OES	<sup>4</sup> % BSS: < 10 (Cu); 5 (Fe); 15 (Mn); 8 (Co); 10 (Cr); 20 (Pb); 5 (Cd); 16 (Ni); 11 (Zn)	[183]
Derişik HNO <sub>3</sub> ile ön işlemden sonra CCl <sub>4</sub> ve 2 N HNO <sub>3</sub> ile ekstraksiyon (ultrasonik banyo, 30 °C)	Fe, Cu, Zn, Ni	FAAS	% Rec. 96,5-97,5 (Fe); 96,5-97,1 (Cu); 95,8-97,5 (Ni); 96,0-97,8 (Zn)	[196]
Derişik HNO <sub>3</sub> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile ultrasonik destekli ekstraksiyon (35 kHz)	Cu, Fe, Ni	FAAS and ETAAS	% Rec. 95,9-98,3 (Cu); 95,7-98,2 (Fe); 95,2-97,5 (Ni)	[160]
Derişik HCl ve % 30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile ultrasonik destekli ekstraksiyon	Cu, Pb	SCP	% Rec. 82-107 (Cu); 84-105 (Pb)	[199]

<sup>1</sup>Acc.: Doğruluk; <sup>2</sup>Rec.: Geri kazanım; <sup>3</sup>LOD: Gözlenebilme sınırı; <sup>4</sup>BSS: Bağıl Standart Sapma

Asitle ekstraksiyon yöntemi, yağ örneklerinde bulunan metallerin önderiştirilmesi ve ayrılmasında avantajlı gibi görülsede, birçok durumda çoğu metal için geri kazanımlar tatmin edici değildir. Ayrıca bu yöntemde fazların ayrılması zor, zenginleştirme faktörü genellikle küçük ve ekstraksiyon zaman alıcıdır [155]. Son yıllarda, organik maddeler kullanılarak yağlardan metal ekstraksiyonu ve ardından tayini yapılan çalışmalar da literatürde yer almaya başlamıştır. Batı ve Cesur yenilebilir yağlarda bakırın önderiştirilmesi ve ayrılması için bir yöntem geliştirmişlerdir. Çalışmalarında, katı Pb-piperazin-ditiyokarbamat kullanarak, bakırı metal-değişimi üzerinden kompleksleştirmişler ve katı faz üzerinde tutmayı başarmışlardır. Daha sonra katı faz üzerinde biriktirilen bakırın potasyum siyanür ile elüsyonu sağlanmış ve eluat bakır derişimi alevli AAS ile tayin edilmiştir [155]. Böylece sıvı yağlardaki bakırın deriştirilmesi ve ayrılması sağlanarak tayini gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bizim geliştirmiş olduğumuz alternatif bir yöntem de, yağlardan metal ekstraksiyonu ve tayini için metallerle kompleks oluşturma kapasiteleri yüksek olan Schiff bazlarının kullanılmasıdır [181]. Tablo 1.14’de, organik maddelerle yapılan ekstraksiyon yöntemleri görülmektedir.

**Tablo 1.14:** Bitkisel yağlarda metal tayini için organik madde kullanılarak geliştirilen ekstraksiyon yöntemleri

Ekstraksiyon yöntemi	Tayini yapılan metallere	Tayin tekniği	Açıklamalar	Kaynak
Pb-piperazinditiyokarbamat SPE ve KCN ile elüsyon	Cu	FAAS	*% Rec. 91-97	[155]
Zn-piperazinditiyokarbamat SPE	Cd	FAAS	% Rec. 93,1-100	[188]
<i>N,N'</i> -bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LDM) ile ekstraksiyon	Fe, Cu,	FAAS	% Rec. 100,2±5,6 (Fe); 99,4±2,8 (Cu)	[128, 200]
<i>N,N'</i> -bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LDM) ile ekstraksiyon	Zn, Ni	FAAS	% Rec. 98,9±2,8 (Zn); 101,8±4,7 (Ni)	[129, 200]

\* Rec.: Geri kazanım



#### **1.4.3.1.4 Reçine ile Ayırma**

Çeşitli amaçlar için kullanılabilen reçineler, adsorpsiyon ve/veya elektrostatik çekim kuvvetleri prensibinde çalışan polimerik mikro kürelerdir. İyon değiştirici reçineler (anyon veya kation değiştirici), en yaygın kullanılan reçinelerdir. Belli gözenek büyüklüklerindeki reçinelerle moleküler veya atomik türlerin birbirinden ayrılması mümkün olmaktadır. Reçineler ayırma veya önderiştirme amaçlı kullanılabilirler. Yağlarda element tayini için reçinelerin kullanıldığı çalışmalar çok azdır. Albi ve çalışma grubu [201-203], elementlerin tayininden önce iyon değiştirici çeşitli reçineler ile metallerin ayrılmasını sağlayarak örneği önışleme tabi tutmuşlardır. Çalışmalarında Dowex 1x8 anyon değiştirici reçine kolonu kullanarak yenilebilen yağlarda Fe, Mn, Cu ve Zn tayini yapmışlardır [201].

#### **1.4.3.2 Direkt Tayin**

Bahsetmiş olduğumuz yağı analize hazırlama ön işlemleri olmaksızın, yağda metallerin direkt tayini de mümkündür. Yağlarda metallerin direkt tayini organik bir çözen ile örnek çözümlendirme, Triton X-100 gibi emülsiyon oluşturucularla emülsiyonlaştırma ya da katı örnekleme stratejisi (solid sampling strategy) ile gerçekleştirilebilmektedir.

##### **1.4.3.2.1 Organik Çözenlerle Seyreltme**

Tayinden önce yağ örneğinin organik bir çözen ile seyreltilmesi kolay bir yöntem olmakla birlikte, bazı koşulların sağlanmasını gerektirmektedir. Bettinelli ve grubu [178] metallerin direkt tayininde FAAS kullanılacaksa örnek girişi için özel cihazların gerektiğini, Costa ve grubu da [151] ICP-OES ya da ICP-MS ile çalışıldığında yardımcı gaz olarak oksijenin kullanılması gerekliliğini belirtmişlerdir. Uçucu organik çözenler uzun yıllardır ICP cihazlarına direkt verilmektedir, fakat bu durum plazma kararsızlığına, düşük duyarlılığa, düşük kesinliğe ve yüksek maliyete neden olmaktadır. Karadjova ve ekibi [158]; dietil eter, metil izobutil keton (MIBK), ksilen, heptan, 1,4-dioksanı çözen olarak ve N,N-heksametilenditiyokarbamik asit,

heksametilenamonyum (HMDC-HMA) tuzunu modifiye edici olarak kullanarak ET-AAS ile zeytinyağının Al, Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni ve Pb içeriğini belirlemişlerdir. Canario ve Katskov [187], zeytin yağı örneğini n-heptan ile seyrelttikten sonra enine ısıtılmış filtre atomlaştırıcı (transverse heated filter atomizer, THFA) kullanarak AAS ile Cd ve Pb tayini yapmışlardır. Ayrıca, Martin-Polvillo *ve diğ.* [167] ile List *ve diğ.* [204], yenilebilir yağlarda eser element tayini için MIBK kullanmışlardır. Prevot *da* [179], MIBK'da yağı çözerek Na ve K gibi alkali metalleri direkt tayin etmiştir. Solinas ve arkadaşları [159], yağın Fe, Cr, Ni içeriğini GF-AAS ile MIBK kullanarak belirlemişlerdir. Bir başka çalışmada, yağ örneklerinin polarize Zeeman GF-AAS'ye enjeksiyonu için % 2 lesitin-siklohekzan karışımı kullanılmıştır [169]. Van Dalen *de* [166] çalışmasında yağların enjeksiyonu için lesitini ve organopaladyum modifiye edici çözeltileri kullanmıştır.

#### 1.4.3.2.2 Emülsiyon Oluşturma

Kirlenme riski, zaman, ekonomi, çevre ve güvenlik gibi parametreler dikkate alındığında, emülsiyon oluşturma mikrodalga destekli asit ile bozundurmaya göre daha faydalı görünmektedir. Diğer bir taraftan, bu yöntemin de bazı dezavantajları vardır; girişim olasılığı fazladır, GF-AAS veya ICP gibi duyar cihaz gerekmektedir, ayrıca kesinliği de iyileştirmek zordur [148]. Bu yöntemde kesinliğin ve geri kazanımların iyi olması için parçacık büyüklüğünün etkisi, sıvı karışımın derişimi ve homojenliğinin optimizasyonu yapılmalıdır. Optimizasyon yapılmasına rağmen, plazmada örnek matriksinin tamamen yıkımı ve örnekteki analitin serbest kalması her zaman mümkün olmadığından tatmin edici olmayan sonuçlarla karşılaşılabilir. Karşılaşılabilmektedir.

Örneğin ICP'ye direkt verilmesinde alternatif bir teknikte on-line emülsiyonlaştırmadır. Bu teknik ekstra oksijen ya da ileri düzeyde gelişmiş çözünme cihazı (sophisticated desolvation device) gerektirmediğinden yağ örneklerinin emülsiyon biçiminde ICP'ye direkt girişi püskürtme odası ve plazma torkunu rahatlatır. Böyle bir durumda uygun derişimli yüzey aktif madde ile kararlı emülsiyonların oluşturulması çok önemlidir [148].

Örnek hazırlama için emülsiyon oluşturma ile yağlarda eser element analizi için ICP-OES [149, 153], ICP-MS [184, 185], GF-AAS [205] ve FAAS [204] gibi farklı tayin teknikleri kullanılmıştır. Bunlara ilave olarak, HR-CS FAAS (High-Resolution Continuum Source FAAS) ile bitkisel yağların analizi için mikro-emülsiyon oluşumunun kullanımı Nunes ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [154]. Bir başka araştırmada, elektrotermal buharlaştırma ve ICP-MS kombinasyonu (ETV-ICP-MS) ile bitkisel yağların Zn, Cd ve Pb derişimleri belirlenmiştir [206].

#### **1.4.3.2.3 Direkt Katı Örnekleme**

Literatürde, yağların grafit fırına katı örnekleme ile direkt verilmesi ile yapılan çalışmalara az rastlanmaktadır. Katı örnekleme, modern cihazların bilgisayar destekli yazılım kapasitelerinde ve spektrofotometrelerdeki teknik gelişmelerden dolayı son yıllara kadar tam anlamıyla kabul görmemiştir [207]. Seyrelme etkisinin olmaması, tayin sınırlarının istenen düzeyde olması, sulu çözeltilerle kalibrasyon, örnek bozundurma veya ekstraksiyon gerektirmemesi ve analizin basit olması bu yöntemin avantajlarıdır. Ayrıca, bu yöntemde çok az miktarda örnek kullanılması, yüksek duyarlılık, analiz süresinin kısa ve maliyetin düşük olması da diğer avantajlardır. Kimyasal reaktifler kullanılmadığından ve örnek hazırlama basamağı olmadığından kirlenme riski de oldukça azdır. Yöntemle ilgili küçük miktardaki örneğin cihaza verilmesinin zor olması, bazı doğal örneklerin heterojenliğinden dolayı hatalı sonuçlar elde edilmesi ve AAS nin lineer çalışma aralığının sınırlı olması gibi bazı eleştirilerde söz konusudur [207]. Bu sınırlamalara rağmen, yağlarda toplam metal tayini için direkt katı örnekleme dikkate değer bir alternatiftir çünkü bu yöntemde nerdeyse hiç örnek hazırlama yoktur. Matos Reyes ve çalışma ekibi, katı örnekleme uygulayarak GF-AAS ile bitkisel yağlarda Cu ve Ni elementlerinin direkt tayinini yapmışlardır [163].

#### **1.4.3.2.4 Akışa Enjeksiyon Yöntemi**

ETAAS, FAAS, ICP-OES, ICP-MS, voltametri gibi çeşitli tayin teknikleri yağlarda metal tayini için kullanılmaktadır. Ancak, bu tekniklerin hepsinde yüksek

organik içeriğe sahip matrisle baş etmek için daha önce bahsetmiş olduğumuz yağ yakma, kuru yakma, ekstraksiyon ve organik çözümlerle seyreltme gibi yaygın örnek hazırlama basamağı gerekmektedir. Büyük sayıda örneklerin analizinde, ön hazırlık işlemi için akışa enjeksiyon analiz (flow injection analysis, FIA) sistemleri tercih edilmektedir. Yağ analizi için FIA sistemi çoğu zaman, ultrasonik banyo kullanarak su içinde yağ emülsiyonlarının on-line hazırlanması temeline dayanmaktadır. Bu yolla yüksek yağ derişimine sahip daha konsantre emülsiyonlar plazmaya verilebilir, böylelikle tayin sınırları iyileştirilebilir. Literatürde, akışa enjeksiyonla yağlarda metal tayini ile ilgili sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Jimenez, HNO<sub>3</sub> ve Triton X-100' ü emülsiyon oluşturucu reaktif olarak kullanmış ve sızma zeytinyağı örneklerinde akışa enjeksiyon ICP-MS ile çoklu element tayini yapmıştır [185]. Anthemidis ve arkadaşları da, akışa enjeksiyon ICP-OES ile zeytinyağında Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Tl ve Zn tayininde on-line emülsiyon oluşturmak için manyetik karıştırıcılı bir mikro hazne (magnetic-stirring micro-chamber) geliştirmişlerdir [148]. Ayrıca, Carbonell akışa enjeksiyon sistemi kullanarak standart katma kalibrasyonu ile yenilebilir yağlarda bakır ve demirin direkt tayinini FAAS ile gerçekleştirmiştir [156].

Zengin yağ içerikli kararlı emülsiyon elde etmenin zor olması ve analizi yapılan örneğin analit derişiminin düşük olması, bu yöntemin uygulanmasındaki temel problemlerdir. On-line emülsiyon hazırlama prosedürü, örneğin sisteme direkt verildiği diğer prosedürler ile karşılaştırıldığında daha basit, daha etkili, daha kısa süreli, daha az zahmetli, daha az girişim olasılığı ve daha az kirlenme riski gibi avantajlara sahiptir.

Daha önce bahsedildiği gibi çeşitli ön işlemler ve tayin teknikleri yağların toplam metal içeriğini belirlemek için kullanılmaktadır. Uzun yıllardır araştırmacılar zeytinyağının metal içeriğini belirlemek için çalışmaktadırlar, bu çalışmalar dikkate alınarak pek çok metal için derişim aralığı belirlemek mümkündür. Literatür bilgileri ışığında hazırlanmış olan Tablo 1.14'de zeytinyağında tayini yapılan metallerin en küçük ve en büyük miktarlarını içermektedir.

### 1.4.3.3 Fraksiyonlama ve Türleme

Literatürde, genellikle toplam element tayinlerinin yapıldığı çalışmalar yer almaktadır. Yiyecek örneklerindeki elementlerin toplam miktarları, elementlerin biyoalınabilirliği ve toksisitesi hakkında yeterince bilgi verici değildir. Elementin biyoyararlılığı, metabolik olaylar esnasında absorpsiyon bölgelerine ulaşan elementin kimyasal yapısı ile ilgilidir. Elementin midede açığa çıkarılan miktarı, sindirim süresince absorbe edilerek metabolik olarak aktif türlere dönüşebilir. Literatürde türlendirme kavramı ile ilgili çeşitli tanımlamalar bulunmaktadır. Templeton ve ekibinin IUPAC tavsiyelerini dikkate alarak 2000 yılında yayınladıkları makalede, türleme ve fraksiyonlamayla ilgili yapmış oldukları tanımlar aşağıda verilmektedir [49, 208];

- i. *Kimyasal tür*: bir elementin izotopik niteliği, elektronik durumu ya da oksidasyon basamağı, ve/veya kompleks ya da moleküler yapısına ilişkin olarak tanımlanmış özel biçimi
- ii. *Türlendirme analizi*: bir örnekteki bir ya da daha fazla özgün kimyasal türün miktarının analitik olarak ölçülmesi ve/veya tanımlanması
- iii. *Element türlendirmesi*: bir sistem içinde tanımlanmış kimyasal türler arasındaki bir elementin dağılımı
- iv. *Fraksiyonlama*: belli bir örnekteki bir veya bir grup analitin fiziksel (büyüklük, çözünürlük vb.) veya kimyasal (bağlanma, reaktivite vb.) özelliklerine göre sınıflandırılması işlemi

Fraksiyonlama ve türleme çalışmalarıyla elementlerin biyoyararlılık ve toksisitelerinin belirlenmelerine açıklık getirmek mümkündür. Bir element anyonik ya da katyonik inorganik biçimlerde, inorganik bileşikler, protein yada peptitlerle kompleks bileşikler halinde bulunabilir. Bazı organometalik bileşikler, bu metallerin inorganik formlarından çok daha toksiktir. Örneğin civa, kurşun ve kalayın organometalik bileşikleri inorganik metallerden daha toksiktir [208]. Bunun aksine, arsenik ve selenyumun organometal bileşikleri inorganik türlerinden daha az toksiktir [209]. Türlendirme analizi, organometalik bileşikleri de kapsayan metal ve metaloid türlerin belirlenmesini içerdiği gibi, birden fazla oksidasyon basamağına sahip metallerin farklı oksidasyon basamaklarını da içerebilir. Bir elementin oksidasyon

basamağı ve çözünmeyen kompleksler halinde bulunması, o elementin taşınımı ya da toksisitesi ile ilgili önemli bilgiler vermektedir [49]. Fraksiyonlama ve türleştirme çalışmalarıyla elementlerin toksisitesi, biyoyararlılığı (bioavailability) ve taşınma mekanizması (mobility) hakkında bilgi edinilmeye çalışılmaktadır. Bağdat Yaşar [49], zeytin ve zeytinyağında magnezyum fraksiyonlaması için bir analitik şema geliştirmiş ve enzimatik reaksiyonlarda kofaktör olarak görev yapan magnezyumun biyoyararlılığı ile ilgili bilgilendirici çalışmalar yapmıştır. Bağdat Yaşar, zeytinde farklı çözgenlerle ekstraksiyonlar yaparak zeytin matriksinde, lipid yapısı içinde Mg, klorofil yapısındaki Mg, suda çözünebilir Mg, mideden alınabilen Mg ve bağırsaklardan alınan Mg olmak üzere değişik türlerde magnezyum derişimlerini belirlemiş ve ölçüm teknikleri olarak GFAAS ile FAAS kullanmıştır [49, 50].

#### 1.4.3.4 Tayin Teknikleri

Pek çok araştırmacı spektrometrik ve elektrometrik teknikleri kullanarak yağ örneklerinde eser, ultra-eser seviyelerde metal tayini yapmaktadırlar. Bahsedilen tayin yöntemleri bazı kromatografik sistemlerle kombine edilebilir. Farklı metaller için yağ analizi atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS ve GFAAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak yapılmıştır. 1990'ların başından beri ICP teknikleri eskiye nazaran daha yaygın kullanılmaktadır. Aynı süreç içinde AAS (alevli, grafit fırın, hidrit oluşumu ve soğuk buhar) kullanımı azalmakla birlikte hala en çok kullanılan tekniklerdir eser, ultra-eser seviyelerde yağlarda metal tayini yapmaktadırlar. Bahsedilen tayin yöntemleri bazı kromatografik sistemlerle kombine edilebilir. Farklı metaller için yağ analizi atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS ve GFAAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak yapılmıştır. 1990'ların başından beri ICP teknikleri eskiye nazaran daha yaygın kullanılmaktadır. Aynı süreç içinde AAS (alevli, grafit fırın, hidrit oluşumu ve soğuk buhar) kullanımı azalmakla birlikte hala en çok kullanılan tekniktir [210]. Her tekniğin temel prensibine bağlı bazı özel ihtiyaçları, avantaj ve dezavantajları vardır. GFAAS yağ emülsiyonlarının direkt tayini için uygun, büyük miktarlarda örnek gerektirmeyen ve duyarlı bir tekniktir. FAAS ve ICP-MS kullanıldığında yağın analize hazırlanması

için bir ön işlem gerekmektedir. ICP-MS, FAAS ile karşılaştırıldığında daha duyarlı ve daha pahalıdır. Yağ analizlerinde Ad-SSWV ve dPSA gibi voltametrik ve potansiyometrik tekniklerin kullanıldığı çalışmalar ise oldukça azdır [186, 191, 193, 199, 212]. Ayrıca, yağlarda metal tayini için nötron aktivasyon analizi de kullanılmaktadır [211, 213]. Literatürde iyon kromatografisi ile yemeklik bitkisel yağlarda metal tayininin yapıldığı bazı çalışmalarda yer almaktadır [182].

### 1.5 Yöntem Validasyonu (Yöntem Geçerliliği)

Validasyon, bir yöntem veya cihazın belirlenen koşullara uygunluğunu göstermek için yapılan test ve ölçme işlemleri olarak tanımlanabilir. Başka bir tabirle, bir yöntemin geçerli kılınması (yöntem validasyonu), o yöntemin uygulanabilirliğinin bazı parametreleri inceleyerek test edilmesi ve yöntemin performansının istatistiksel olarak değerlendirilmesidir. Yöntem performans kriterleri; doğruluk, kesinlik, gözlenebilme sınırı (dedeksiyon limiti, belirlenebilme sınırı) (LOD), tayin sınırı (LOQ), duyarlık (hassasiyet), doğrusal aralık, seçicilik, uyumluluk (ruggedness) ve sağlamlıktır (robustness) [214, 215]. Yöntemi karakterize edebilecek performans kriterleri, yöntemin uygulama amacına ve kapsamına bağlı olarak belirlenmelidir.

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

$$E = x_i - x_t \quad (1.11)$$

$$\% \text{ Bağıl Hata } (E_r) = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100 \quad (1.12)$$

$x_i$ : ölçülen değer,  $x_t$ : doğru kabul edilen değer, E: mutlak hata,  $E_r$ : yüzde bağıl hata

**Kesinlik, Tekrarlanabilirlik:** Ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin bir ifadesi olan kesinlik, aynı yolla elde edilen ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının göstergesidir. Doğruluk ve kesinlik arasındaki farka dikkat edilmeli ve birbiriyle karıştırılmamalıdır. Doğruluk ölçülen bir değer ile gerçek değer arasındaki yakınlığı açıklarken kesinlik, ölçümlerin tekrarlanmasıyla belirlenebilir. Verilerin kesinliğini ifade etmek için standart sapma (s), varyans ( $s^2$ ), bağıl standart sapma (BSS) ve varyasyon katsayısı (yüzde bağıl standart sapma, % BSS) terimleri kullanılmaktadır. Bilimsel çalışmalarda daha çok standart sapma tercih edilmektedir ve standart sapma ne kadar küçükse, kesinlik veya tekrarlanabilirlik o kadar iyidir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (1.13)$$

$$V = (s)^2 \quad (1.14)$$

$$\%BSS = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (1.15)$$

s: standart sapma, V: varyans, %BSS: yüzde bağıl standart sapma,  $X_i$ : ölçülen değer,  $\bar{X}$ : ortalama değer, N: ölçüm sayısı

**Duyarlık(hassasiyet):** Duyarlık, sinyalin en küçük değişimine karşılık derişimdeki değişimi ifade eden bir özelliktir. Duyarlık, ölçüm cihazının duyarlığına bağlı olan kalibrasyon duyarlığı ve cihaz duyarlığına bağlı olmayan analitik duyarlık olmak üzere ikiye ayrılır. Kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinin yüksek olması kalibrasyon duyarlığının yüksek olduğunun göstergesidir.



Bir yöntemin gözlenebilme sınırı (belirlenebilme sınırı, dedeksiyon limiti), kör sinyalinin üzerinde belirlenebilen en küçük analit miktarı veya analit derişimidir. Bir yöntemin tayin sınırı ise kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlikle belirlenebilecek en düşük analit miktarı veya analit derişimidir.

**Doğrusal aralık:** Analit miktarının kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlikle saptanabileceği aralık, doğrusal aralık veya analitik çalışma aralığı olarak tanımlanabilir. Analitik bir yöntemin doğrusal aralığı, kalibrasyon eğrisinde tayin sınırı ile doğrusallık sınırı arasındaki derişim aralığıdır.

**Seçicilik (Seçimlilik):** Seçilen yöntemin analit için seçici olması, ölçülen fiziksel ya da kimyasal büyüklüğün örnek matriksinden etkilenmeden büyük ölçüde analit tarafından sağlanmasıyla mümkündür. Analit sinyalini arttıran ya da azaltan etkilere girişim ve buna neden olan bileşenlere de girişimci denir. Girişim seçiciliği olumsuz yönde etkilemekte ve doğruluğu azaltmaktadır.

**Uyumluluk (Ruggedness) ve Sağlamlık (Robustness):** Uyumluluk, değişik koşullarda (farklı gün, alet, analizci vb.) elde edilen sonuçların birbiriyle uyumu olarak ifade edilebilir. Bir yöntemin çalışma parametrelerindeki küçük, kasıtlı değişimlerden yöntemin etkilenmeden kalabilme özelliği ise sağlamlık olarak tanımlanabilir. Çalışılan parametrelerde küçük değişiklikler yapılması ve bu değişikliklerin analiz sonucuna etkisinin incelenmesi, yöntemin bu değişiklikler bakımından sağlamlığı hakkında fikir verir. Uyumluluk ve sağlamlık kavramlarının ait oldukları kategorilerle ilgili tam bir hemfikirlik olmamasının yanında, *Eurachem* validasyon kılavuzuna göre bu kavramlar aynı kategoride yer alıp, bir analitik yöntemde yapılan kasıtlı değişimlerin yöntem performansına etkilerinin incelenmesi işlemi, uyumluluk-sağlamlık testleri olarak tanımlanmaktadır [215].

## 1.6 Tez Çalışmasının İçeriği

Yağlarda metal tayin yöntemlerinin pek çoğunda yağın parçalanması gerekmektedir ve örneği analize hazırlama aşaması oldukça zaman almaktadır. Çalışma dahilinde yenilebilir sıvı yağlarda metal tayinlerini daha kolay hale

getirebilmek amacıyla, bromo ve metoksi salisilidenden elde edilen Schiff bazlarının kullanılması hedeflenmiştir. Bu amaçla Schiff bazlarının metallerle kompleks oluşturma kapasitesinin yüksek olmasından yararlanılmış ve Schiff bazları ligand olarak kullanılmıştır. Schiff bazının metallerle oluşturduğu kompleksler sayesinde metalin bir fazdan diğer bir faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışması kapsamında bromo ve metoksi salisilidenden elde edilen bir seri Schiff bazının metallerle kompleksleme özellikleri incelenmiş ve bu kompleksler yardımıyla yeni metal tayini yöntemleri geliştirilmiştir. Çalışmada kompleksleşmede dengeye gelme süresi, uygun pH, metal:ligand oranı, kompleks oluşum sabitleri gibi birçok detaylı bilgi edinilmiştir. Ayrıca, Schiff bazları kullanılarak, kompleksleşme sayesinde yağlardaki metallerin sulu çözelti ortamına transferinin kısa sürede ve etkin olarak gerçekleştirilmesini sağlamak için ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu yapılmıştır. Yağı parçalamadan metal tayinine imkan veren; pahalı alet, ekipman ve kimyasal maddeler gerektirmeyen; basit, ucuz, hızlı, doğruluğu ve kesinliği yüksek olan bu yöntem diğer yöntemlere iyi bir alternatif olarak sunulmaktadır.

## 2. ARAÇLAR VE YÖNTEM

### 2.1 Deneylerde Kullanılan Aletler

Kütle ölçümleri Sartorius TE 214 S model 210,0 g tartım kapasiteli, 0,1 mg hassasiyetli analitik terazide yapılmıştır. Tampon çözeltilerin pH ayarlamaları için Thermo Orion 5 Star pH metre kullanılmıştır. Çözelti aktarımları Biohit Proline marka 50-200 µL, Eppendorf Research marka 200-1000 µL, Eppendorf Research marka 1000-5000 µL hacimli otomatik pipetler ile yapılmıştır.

Sentezlenen ligandların yapılarının aydınlatılması amacıyla C,H,N,S elementel analizleri ve LC-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR (decoupled) analizleri TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında (ATAL) yaptırılmıştır. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları için Bruker Avence DPX-400 cihazı kullanılmıştır. Leco CHNS 932 cihazı ile element analizi yapılmış, Agilent 1100 MSD cihazı ile LC-MS spektrumları alınmıştır. IR ölçümleri için Perkin-Elmer BX+1600 model FT-IR cihazı kullanılmıştır. Katı maddelerin IR spektrumları KBr peleti hazırlanarak, çözelti ortamında maddelerin IR spektrumu ise hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0,015 mm olan CaF<sub>2</sub> sıvı hücresinde alınmıştır.

Moleküler absorpsiyon spektrumları alınırken PG Instruments Ltd T80 UV-VIS spektrometre ve kuartz küvetler kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında Heidolph MR 3001 K model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Metal tayinlerinde Perkin Elmer AAnalyst 200 marka döteryum düzeltmeli alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (FAAS) ile çalışılmıştır. Işın kaynağı olarak da Perkin Elmer Lumina multi-element lambaları kullanılmıştır, Tablo 2.1'de FAAS çalışma şartları verilmektedir.

**Tablo 2.1:** FAAS çalışma şartları

	Cu	Fe
Dalga boyu (nm)	324,75	248,33
Bant genişliği (nm)	2,7/0,8	1,8/1.35
Lamba akımı (mA)	30	30
Yakıt akış hızı(L/dak)	Asetilen2.50 Hava:10.00	Asetilen2.50 Hava:10.00
Alev yüksekliği (mm)	7mm	7mm

Yağlarda metal tayini için geliştirilen yöntemin bilinen başka bir yöntemle karşılaştırılması amacıyla yapılan deneylerde, örnek çözünürleştirilmesi CEM Mars 5 marka mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle teflon çözünürleştirme kaplarıyla yapılmıştır. Kullanılan mikrodalga çözünürleştirme sistemi bilgisayar kontrollüdür, basınç veya sıcaklık kontrollü olarak çalışabilmektedir. Mikrodalga ile çözünürleştirilen örneklerdeki metal içeriği Perkin Elmer Optima 3100 XL İndüklenmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometresi (ICP-OES) ile yapılmıştır. ICP-OES çalışma şartları Tablo 2.2’de görülmektedir.

**Tablo 2.2:** ICP-OES çalışma şartları

Polikromatör	Echelle bazlı polikromatör, UV bölge (167-403 nm)
Torch pozisyonu	Aksiyal
Tekrar kalibrasyon sistemi	Hg lambası
Dedektör	Segmented array charge coupled device detector
RF jeneratör	40 MHz, free running, 750-1000 Watts
Sisleştirici	Cross flow
Plazma gaz akışı	15 L min <sup>-1</sup>
Auxiliary gaz akışı	0,5 L min <sup>-1</sup>
Sisleştirici gaz akışı	0,5 L min <sup>-1</sup>
View height	15 mm
Örnek akış hızı	1 mL min <sup>-1</sup>
Örnek fişkirtma (flush) zamanı	4 s
Örnek fişkirtma (flush) hızı	4,0 mL min <sup>-1</sup>
Okuma süresi (Delay time)	60 s
Yıkama hızı	1,5 mL min <sup>-1</sup>
Yıkama süresi	20 s
Dalgaboları (nm)	238.204 (Fe); 327.393 (Cu)

## 2.2 Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde analitik saflıkta, ters ozmoz sisteminden elde edilen saf su kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Schiff bazların sentezi için kullanılan başlangıç maddeleri ve özellikleri Tablo 2.3'de verilmektedir.

**Tablo 2.3:** Schiff bazların sentezi için kullanılan kimyasal maddeler

<b>Kimyasal madde</b>	<b>Markası</b>	<b>Katalog numarası</b>
1,3-diamino-2-propanol	Fluka	33262
1,3-diaminopropan	Fluka	33260
2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit	Merck	841611
2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit	Merck	841493
5-bromo-2-hidroksi-benzaldehit	Merck	820223

Kompleksleşme reaksiyonlarının incelenmesi esnasında pH 4-8 aralığında tampon çözeltiler kullanılmıştır. Bu tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 2.4’ de görülmektedir.

**Tablo 2.4:** Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler

<b>Kimyasal madde</b>	<b>Markası</b>	<b>Katalog numarası</b>
Sitrik asit monohidrat ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )	Merck	100244
Fosforik asit ( $H_3PO_4$ )	Merck	100573
Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat ( $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ )	Merck	106346
Disodyum hidrojen fosfat ( $Na_2HPO_4$ )	Merck	106586
Trisodyumsitrat dihidrat ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ )	Merck	106448
Asetik asit ( $CH_3COOH$ )	Merck	100063
Sodyum asetat ( $CH_3COONa$ )	Merck	106268
Sodyum hidroksit ( $NaOH$ )	Merck	106462

Ligandların çözünmesi, kompleks sentezi ve ekstraksiyonlar için çeşitli çözenler veya karışımlar denenmiştir. Bu çözenler ve özellikleri Tablo 2.5’de yer almaktadır.

**Tablo 2.5:** Deneylerde kullanılan çözücüler

<b>Kimyasal madde</b>	<b>Markası</b>	<b>Katalog numarası</b>
Metil alkol	Merck	106008
Etil alkol	Merck	100983
n-Hekzan	Merck	104368
Dimetilformamit (DMF)	Carlo Erba	444923

Komplekslerin özelliklerinin UV-görünür bölge spektrometresi ile incelenmesinde ve FAAS ölçümlerinde kalibrasyonların hazırlanmasında kullanılan standart çözeltilerin özellikleri Tablo 2.6’da görülmektedir.

**Tablo 2.6:** Metal standartları

<b>Katyon</b>	<b>Derişim</b>	<b>Markası</b>	<b>Katalog numarası</b>
$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	1000 mg L <sup>-1</sup>	Merck	109987 Titrisol
$\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{FeCl}_3$ %15 HCl içinde)	1000 mg L <sup>-1</sup>	Merck	109972 Titrisol

Tablo 2.7’de özellikleri verilen kimyasallar, metal ligand etkileşimlerinin FT-IR ile eşzamanlı incelenmesi için kullanılmıştır.

**Tablo 2.7:** Metal-ligand etkileşimlerinin FT-IR ile incelenmesinde kullanılan kimyasal maddeler

<b>Katyon</b>	<b>Kullanılan tuzu</b>	<b>Molekül Ağır. (g/mol)</b>	<b>Markası</b>
$\text{Cu}^{+2}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	Merck
$\text{Fe}^{+3}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,30	Merck

Ekstraksiyon sonrası örnek bozundurma ve yağların mikrodalga bozundurulmasında kullanılan reaktifler Tablo 2.8’de yer almaktadır.

**Tablo 2.8:** Örnek bozundurmada kullanılan reaktifler

Kimyasal madde	Katalog numarası	Markası
HCl	113386	Merck
HNO <sub>3</sub>	100456	Merck
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100731	Merck
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	108600	Merck

Tablo 2.9’da verilen yağ bazlı metal standart referans maddeleri yöntemde bazı değişkenlerin optimizasyonu ve yöntemin doğruluk-kesinliğinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

**Tablo 2.9:** Yağ bazlı metal standartları

Kimyasal madde	Markası	Katalog numarası
Standart yağ kör çözeltisi	Conostan	35
5000 µg g <sup>-1</sup> Bakır SRM	Conostan	507717
5000 µg g <sup>-1</sup> Demir SRM	Conostan	508619

### 2.3 Schiff Bazların Sentezi

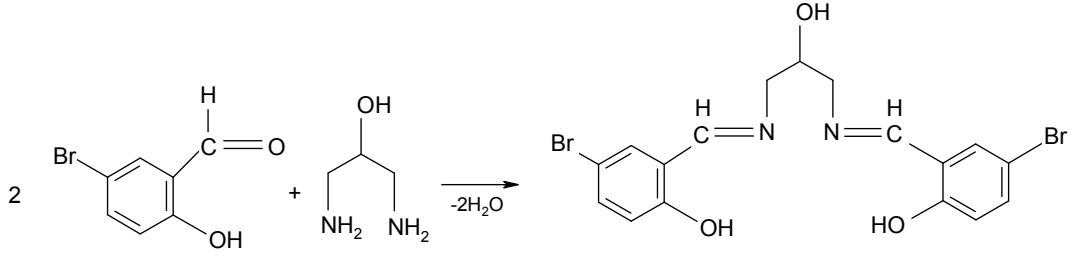
2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit, 5-bromo-2-hidroksi-benzaldehit bileşikleri ile 1,3-diamino-propan ve 1,3-diamino-2-propanol bileşiklerinin tepkimeleri sonucunda farklı Schiff bazları elde edilmiştir. Sentezlenen ligandlar simetriktir ve başlangıç maddelerinin mol oranı 2:1 olacak şekilde kullanılmıştır.

#### 2.3.1 N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (BSHP) Schiff Bazının Sentezi

4,0206 g 5-bromo-2-hidroksi-benzaldehit ( $2 \times 10^{-2}$  mol) 40 mL etil alkolde (T=40 °C) çözüldü. 0,9012 g ( $1 \times 10^{-2}$  mol) 1,3-diamino-2-propanol 40 mL etil alkolde (T=40 °C) çözüldü ve önceden etil alkol içinde hazırlamış olduğumuz 5-



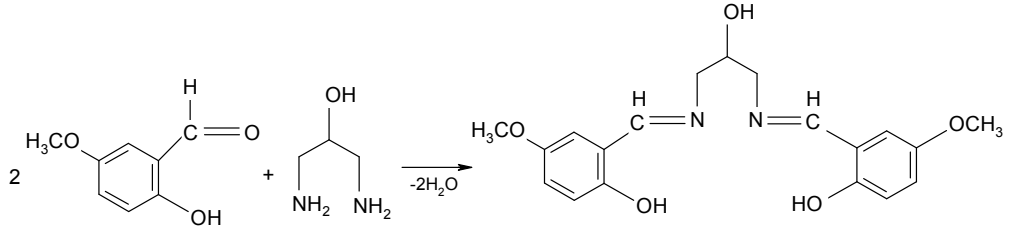
bromo-2-hidroksi-benzaldehit çözeltisinin üzerine eklendi. 5 dakika daha ısıtılarak kristallenmesi için dinlenmeye bırakıldı. Kristaller olgunlaştıktan sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp 100 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve tekrar kristallendirildi. Kristaller olgunlaşınca mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve kurumaya bırakıldı. BSHP Schiff bazının sentez tepkimesi Şekil 2.1’de görülmektedir.



**Şekil 2.1:** N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (BSHP) Schiff bazının sentez tepkimesi

### 2.3.2 N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (5MSHP) Schiff Bazının Sentezi

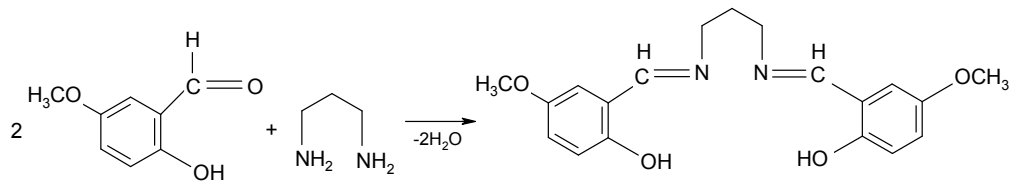
2,4943 mL 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit ( $2 \times 10^{-2}$  mol = 3,0430 g) 40 mL etil alkolde ( $T=40$  °C) çözüldü. 0,9012 g ( $1 \times 10^{-2}$  mol) 1,3-diamino-2-propanol 40 mL etil alkolde ( $T=40$  °C) çözüldü ve önceden etil alkol içinde hazırlamış olduğumuz 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit çözeltisinin üzerine eklendi. 5 dakika daha ısıtılarak kristallenmesi için dinlenmeye bırakıldı. Kristaller olgunlaştıktan sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp 100 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve tekrar kristallendirildi. Kristaller olgunlaşınca mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve kurumaya bırakıldı. 5MSHP Schiff bazının sentez tepkimesi Şekil 2.2’de görülmektedir.



**Şekil 2.2:** N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (SMSHP) Schiff bazının sentez tepkimesi

### 2.3.3 N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-1,3-propandiamin (MSP) Schiff Bazının Sentezi

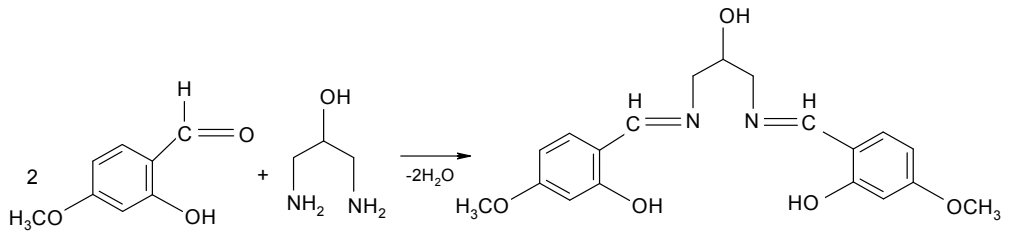
2,4943 mL 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit ( $2 \times 10^{-2}$  mol = 3,0430 g) 40 mL etil alkolde ( $T=40$  °C) çözüldü. 0,849 mL ( $1 \times 10^{-2}$  mol = 3,0430 g) 1,3-diamino propan 40 mL etil alkolde ( $T=40$  °C) çözüldü ve önceden etil alkol içinde hazırlamış olduğumuz 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit çözeltisinin üzerine eklendi. 5 dakika daha ısıtılarak kristallenmesi için dinlenmeye bırakıldı. Kristaller olgunlaştıktan sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp 100 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve tekrar kristallendirildi. Kristaller olgunlaşınca mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve kurumaya bırakıldı. MSP Schiff bazının sentez tepkimesi Şekil 2.3'de görülmektedir.



**Şekil 2.3:** N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-1,3-propandiamin (MSP) Schiff bazının sentez tepkimesi

### 2.3.4 N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (4MSHP) Schiff Bazının Sentezi

1,5212 g 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit ( $1 \times 10^{-2}$  mol) 40 mL etil alkolde ( $T=40$  °C) çözüldü. 0,4506 g ( $5 \times 10^{-3}$  mol) 1,3-diamino-2-propanol 40 mL etil alkolde ( $T=40$  °C) çözüldü ve önceden hazırlamış olduğumuz 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit (etil alkolde) çözeltisinin üzerine eklendi. 5 dakika daha ısıtılarak kristallenmesi için dinlenmeye bırakıldı. Kristaller olgunlaştıktan sonra, mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp 100 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve tekrar kristallendirildi. Kristaller olgunlaşınca mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve kurumaya bırakıldı. 4MSHP Schiff bazının sentez tepkimesi Şekil 2.4'de görülmektedir.



**Şekil 2.4:** N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (4MSHP) Schiff bazının sentez tepkimesi

Sentezlenen ligandların yapılarının aydınlatılması amacıyla C,H,N,S elementel analizleri yaptırılmış ve LC-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR (decoupled) spektrumları alınmıştır. Bu ölçümler TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında (ATAL) yaptırılmış ve TBAG projesi (105T153) kapsamında değerlendirilmiştir. Ayrıca bölümümüzde bulunan Perkin-Elmer BX+1600 model FT-IR cihazı ile FT-IR spektrumları da çekilmiştir.

Doktora tezi kapsamında yağlardan metal ekstraksiyonu için Schiff bazlarının kullanılması hedeflenmiş ve yenilebilir yağlarda metal tayini yöntemleri geliştirilmiştir. Yöntemin en doğru şekilde uygulanabilmesi için öncelikle kompleks oluşum ortamı ve komplekslerin stokiometrisi gibi kompleks özelliklerinin incelenmesi için analitik çalışmalar yapılmalı ve sonrasında yağdaki metallerin

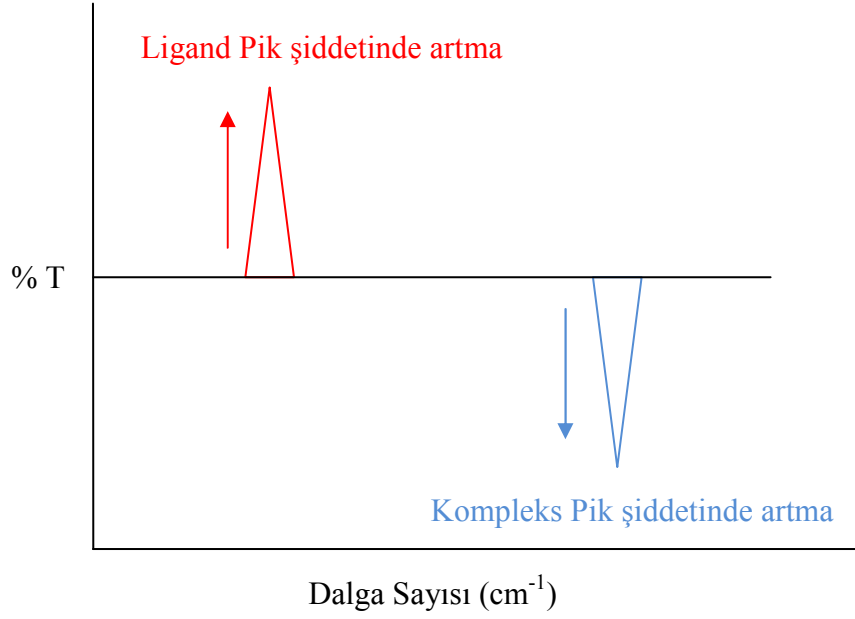
kompleksleştirilerek yağ fazından sulu faza ekstraksiyonunda etkili olan bazı değişkenlerin optimum değerleri belirlenmelidir.

## 2.4 Komplekslerin Özelliklerinin İncelenmesi

### 2.4.1 Kompleksleşmelerin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi

Metal ligand etkileşimlerinin incelenmesi için yeni bir yöntem öneren Turhan, IR cihazı kullanılarak “bg tanımlama (background defining)” olarak adlandırılan yeni geliştirdiği yöntemle, çözelti ortamındaki kompleksleşmeler hakkında bilgi edinilebileceğini ifade etmiştir [51].

Turhan’ın geliştirmiş olduğu yöntem ligandların  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  metal kationlarıyla kompleks oluşturup oluşturmadığı hakkında bilgi edinmek için uygulanmıştır. Ligand metal etkileşimlerini FT-IR ile sıvı hücresinde izleyebilmek için bu iki bileşenden biri olan “*ligand çözeltisi*” bg (background) tanımlanır. Bu sayede kompleksleşme gerçekleşmeden önce ligandan gelen bütün titreşimler yok sayılır. Ligand ve metal çözeltilerinin karışımının spektrumları, ligand çözeltisi bg olarak kaydedildikten sonra alınır. Ayrıca bileşenlerden biri olan metal tuzlarının çalışılan aralıkta çok belirgin pik vermemeleri önemli bir avantajdır. Ligand metal ile etkileştikçe ligand ortamda azalacağından ligandan kaynaklanan piklerin transmittans çizgisinin üzerinde çıkması ve yeni oluşan kompleksten kaynaklanan piklerin transmittans çizgisinin altında çıkması beklenmektedir [51-53]. Beklenen IR spektrumu Şekil 2.5’ de basitçe görülmektedir.



**Şekil 2.5:** Sadece ligand çözeltisinin bg tanımlanmasına karşı (ligand + metal) karışımının taranması ile beklenen FT-IR spektrumuna teorik bir yaklaşım

Şekil 2.5’deki ok yönleri zamanla pik şiddetlerinde gözlenmesi gereken durumu belirtir. Sabit derişimdeki ligand çözeltisine karşı, farklı oranda metal/ligand karışımı içeren çözeltilerin FT-IR cihazında spektrumları alındığında, zamanla pik şiddetlerinde artmalar gözlenecektir. Kompleksleşme tamamlanana kadar ortama ilave edilen metal miktarı arttıkça kompleks oluşumu arttığından transmittans çizgisinin altında çıkan pik şiddetinde artma gözlenir, ortamdaki ligand miktarı da azaldığı için transmittans çizgisinin üstünde çıkan pik şiddetinde artma gözlenir.

BSHP, 5MSHP, MSP ligandlarının  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  ile kompleks oluşumları metanol çözgeni içinde FT-IR ile izlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak ligandın belirli derişimdeki çözeltisi bg olarak tanımlanmıştır. Bu sayede kompleksleşmeden önceki ligand molekülünden kaynaklanan tüm titreşimler sıfırlanmıştır. Daha sonra sabit derişimdeki ligand çözeltisine karşı hazırlanan 12 farklı oranda ligand/ $\text{Cu}^{2+}$  ve ligand/ $\text{Fe}^{3+}$  içeren karışımların FT-IR spektrumları alınmıştır. Bu yöntemin uygulanmasında, başlangıçta bg tanımlanan ligand çözeltisi ve 12 farklı ligand/metal oranındaki karışımda bulunan ligand miktarının aynı olması önemlidir. Ligand metal etkileşimlerinin FT-IR ile sıvı hücresinde izlenmesi için kullanılacak karışımların hazırlanması Tablo 2.10’da verilmektedir. Tablo 2.10’daki ilk çözelti bg modunda okutularak kaydedilmiş ve daha sonra diğer çözeltiler sırasıyla IR sıvı hücresine

şırınga yardımı ile aktararak IR spektrumları alınmıştır. Karışımların hazırlanması için kullanılan ligand ve metal stok çözeltileri metil alkolde hazırlanmıştır.

**Tablo 2.10:** Ligand-metal etkileşiminin incelenmesi için 12 farklı oranda metal/ligand karışımlarının hazırlanması

	0,025 mol L <sup>-1</sup> Stok Ligand Çözeltisi (mL)	0,050 mol L <sup>-1</sup> Stok Metal Çözeltisi (mL) (Cu <sup>2+</sup> veya Fe <sup>3+</sup> )	Metanol (mL)	Etkileşim ortamındaki Metal/ Ligand mol oranı
BD	1,0	0,00	1,00	0/10 (bg)
RM 1	1,0	0,05	0,95	1/10
RM 2	1,0	0,10	0,90	2/10
RM 3	1,0	0,15	0,85	3/10
RM 4	1,0	0,20	0,80	4/10
RM 5	1,0	0,25	0,75	5/10
RM 6	1,0	0,30	0,70	6/10
RM 7	1,0	0,35	0,65	7/10
RM 8	1,0	0,40	0,60	8/10
RM 9	1,0	0,45	0,55	9/10
RM 10	1,0	0,50	0,50	10/10
RM 11	1,0	0,75	0,25	15/10
RM 12	1,0	1,00	0,00	20/10

## 2.4.2 Komplekslerin Özelliklerinin UV-Görünür Bölge Spektrometresi ile İncelenmesi

### 2.4.2.1 Schiff Bazlar için Uygun Çözgen Seçimi

Şekil 2.1, 2.2, 2.3 ve 2.4' de sentez tepkimeleri verilen Schiff bazlarının çözeltilerini hazırlamak için çeşitli oranlarda etil alkol-su karışımları denenmiştir. BSHP, 5MSHP, MSP Schiff bazlarının sırasıyla %50-%80, %10-%25, %20-%40 arasında değişen etil alkol-su (v/v) çözgenlerindeki absorpsiyon spektrumları alınmıştır. 4MSHP Schiff bazı ile ilgili bazı çalışmalar, grubumuzun daha önceki

çalışmalarında yapılarak en uygun çözünenin %12 etil alkol-su karışımı olduğu belirtilmiştir [216].

#### 2.4.2.2 Schiff Bazlarının Derişime Bağlı Absorpsiyon Spektrumlarının Belirlenmesi

Spektrofotometrik çalışmalarda Schiff bazlarının uygun derişim aralığının iyi bilinmesi gereklidir. Derişim aralığının belirlenmesinde ve sonrasında kompleksleşme çalışmalarında kullanılan stok Schiff baz çözeltileri Tablo 2.11'deki gibi hazırlanmıştır.

**Tablo 2.11:**  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> Schiff baz stok çözeltilerin hazırlanması

Schiff baz	Schiff baz kütlesi (g)	Etil alkol (mL)	Son hacim (mL)	Derişim (mol L <sup>-1</sup> )
BSHP	0,1140	175	250	$1 \times 10^{-3}$
5MSHP	0,0896	45	250	$1 \times 10^{-3}$
MSP	0,0856	75	250	$1 \times 10^{-3}$
4MSHP	0,0896	30	250	$1 \times 10^{-3}$

Stok çözeltilerden 10 mL hacminde alınıp her bir Schiff baz için uygun alkol-su karışımı kullanılarak son hacim 100 mL'ye tamamlanmış ve  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> derişiminde ara stok çözeltiler hazırlanmıştır. BSHP, 5MSHP, MSP, 4MSHP ligandlarının sırasıyla  $1 \times 10^{-5}$ - $3 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ - $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ - $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ - $3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> aralığında değişen derişimlerde çözeltilerini hazırlamak için  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> ara stok ligand çözeltisinden Tablo 2.12-2.15'de verilen hacimlerde alınarak her bir ligand için uygun etil alkol-su çözüneniyle 10 mL'ye tamamlanmıştır. Farklı derişimlerde hazırlanan Schiff baz çözeltilerinin 190 nm – 900 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları alınmıştır.

**Tablo 2.12:** BSHP için derişime bağlı spektrumların elde edilmesinde kullanılan çözeltiler

BSHP çözeltilisinin derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ BSHP Ara stok çözeltilisi (mL)	Son hacim (mL)
$1,0 \times 10^{-5}$	1,0	10
$1,2 \times 10^{-5}$	1,2	10
$1,4 \times 10^{-5}$	1,4	10
$1,5 \times 10^{-5}$	1,5	10
$1,6 \times 10^{-5}$	1,6	10
$1,8 \times 10^{-5}$	1,8	10
$2,0 \times 10^{-5}$	2,0	10
$2,2 \times 10^{-5}$	2,2	10
$2,4 \times 10^{-5}$	2,4	10
$2,6 \times 10^{-5}$	2,6	10
$2,8 \times 10^{-5}$	2,8	10
$3,0 \times 10^{-5}$	3,0	10

**Tablo 2.13:** 5MSHP için derişime bağlı spektrumların elde edilmesinde kullanılan çözeltiler

5MSHP çözeltilisinin derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 5MSHP Ara stok çözeltilisi (mL)	Son hacim (mL)
$1,0 \times 10^{-5}$	1,0	10
$1,5 \times 10^{-5}$	1,5	10
$2,0 \times 10^{-5}$	2,0	10
$2,5 \times 10^{-5}$	2,5	10
$3,0 \times 10^{-5}$	3,0	10
$3,5 \times 10^{-5}$	3,5	10
$4,0 \times 10^{-5}$	4,0	10
$4,5 \times 10^{-5}$	4,5	10
$5,0 \times 10^{-5}$	5,0	10



**Tablo 2.14:** MSP için derişime bağlı spektrumların elde edilmesinde kullanılan çözeltiler

MSP çözeltilisinin derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ MSP Ara stok çözeltilisi (mL)	Son hacim (mL)
$1,0 \times 10^{-5}$	1,0	10
$1,5 \times 10^{-5}$	1,5	10
$2,0 \times 10^{-5}$	2,0	10
$2,5 \times 10^{-5}$	2,5	10
$3,0 \times 10^{-5}$	3,0	10
$3,5 \times 10^{-5}$	3,5	10
$4,0 \times 10^{-5}$	4,0	10
$4,5 \times 10^{-5}$	4,5	10
$5,0 \times 10^{-5}$	5,0	10

**Tablo 2.15:** 4MSHP için derişime bağlı spektrumların elde edilmesinde kullanılan çözeltiler

4MSHP çözeltilisinin derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 4MSHP Ara stok çözeltilisi (mL)	Son hacim (mL)
$1,0 \times 10^{-5}$	1,0	10
$2,0 \times 10^{-5}$	2,0	10
$3,0 \times 10^{-5}$	3,0	10

#### 2.4.2.3 Zamana Bağlı Olarak Komplekslerin Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi

Kompleksin dayanıklılığını ne kadar süre ile koruduğunu görebilmek için yapılan denemelerde, kompleks çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları 1 gün sonrasında da alınarak taze çözeltilerinki ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, aynı işlem ligand çözeltileri için de yapılmıştır. Böylelikle, hazırlanan çözeltilerinin gün içinde sağlıklı bir şekilde kullanılıp kullanılmayacağı hakkında bilgi edinilmiş olmaktadır.  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  lik standart stok çözeltilerden yararlanılarak, kompleksleşme çalışmalarında kullanılacak olan  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  derişiminde metal ara stok çözeltileri Tablo 2.16' da görüldüğü gibi hazırlanmıştır. Schiff bazların her biri için farklı çözenler uygun olduğundan, metal çözeltileri ilgili ligandın etil alkol-su karışımına uygun olarak hazırlanmıştır.

**Tablo 2.16:** Cu<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> için metal standart çözeltilerinin hazırlanması

Metal	Çalışılacak Schiff baz	1000 mg L <sup>-1</sup> stok metal standardı (mL)	Etil alkol (mL)	Son hacim (mL)	Derişim (mol L <sup>-1</sup> )
Cu <sup>2+</sup>	BSHP	6,36	70	100	1 x 10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>3+</sup>		5,58	70	100	1 x 10 <sup>-3</sup>
Cu <sup>2+</sup>	5MSHP	6,36	18	100	1 x 10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>3+</sup>		5,58	18	100	1 x 10 <sup>-3</sup>
Cu <sup>2+</sup>	MSP	6,36	30	100	1 x 10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>3+</sup>		5,58	30	100	1 x 10 <sup>-3</sup>
Cu <sup>2+</sup>	4MSHP	6,36	12	100	1 x 10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>3+</sup>		5,58	12	100	1 x 10 <sup>-3</sup>

#### 2.4.2.4 pH Çalışmaları

Kompleks oluşumu için en uygun pH'nın belirlenebilmesi için, kompleks ve ligand çözeltilerinin absorban sinyallerinin pH değişiminden nasıl etkilendiği incelenmelidir. pH < 4 olduğunda çok asidik bir ortam olacağı için imin bağı parçalanarak kompleksin yapısı bozulabilir; pH > 8 olduğunda ise metal iyonları hidroksitleri halinde çökebilir ve ayrıca yağın sabunlaşması da söz konusu olabilir. Bütün bunlar göz önüne alınarak pH = 4-8 aralığında çalışılmıştır. Uygun pH'nın belirlenebilmesi amacıyla kompleks ve ligand çözeltilerinin pH = 4-8 aralığında her pH'da absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Son hacim 10 mL olacak şekilde hazırlanan çözeltiler 1 mL tampon içermektedir. Kompleksleşme veriminin yüksek olduğu pH değerinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılan asitlerin pK<sub>a</sub> değerleri ve kullanılan asit-baz çiftleri Tablo 2.17'de yer almaktadır. Her bir kompleks için uygun pH belirlendikten sonra, yapılan bütün çalışmalar bu pH' daki tamponlar ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 2.17:** pH çalışmalarında kullanılan asitlerin pK değerleri ve tampon çözeltiler

Asitler	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>
Asetik asit; CH <sub>3</sub> COOH	4,76	-	-
Sitrik Asit; HOOC(OH)C(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> ; C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	3,12	4,76	6,40
Fosforik Asit; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,15	7,20	12,35
pH	Asit/baz çifti		
4	CH <sub>3</sub> COOH / CH <sub>3</sub> COONa		
5	CH <sub>3</sub> COOH / CH <sub>3</sub> COONa		
6	Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> / Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>		
7	Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> / Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>		
8	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		

#### 2.4.2.5 Kinetik Çalışmalar

Kompleks oluşumu süresinin belirlenmesi ve kompleksleşmenin dengeye geldiği zamanın tespiti amacıyla, kompleks ile serbest ligand absorbanları arasındaki farkın maksimum olduğu dalga boylarında kinetik çalışmalar yapılmıştır. Her bir ligand için uygun derişimlerde ligand ve metal çözeltileri 1:1 oranında karıştırılmış ve zamana bağlı olarak absorbanı ölçülmüştür. 60 dakika boyunca, her 10 saniyede bir ilgili kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda, absorban sinyallerinin değişimleri izlenmiş ve grafiğe geçirilmiştir. Bu çalışmada her bir kompleksin oluşumunun tamamlanması için gerekli süreler tespit edilmiştir. Her bir kompleks için kinetik çalışma ile belirlenen süreler sonraki çalışmalarda temel alınmıştır.

**Tablo 2.18:** Kinetik çalışmaların yapıldığı dalga boyları ve kullanılan çözeltilerin derişimleri

Ligand	Metal	Metal çözeltilisinin derişimi (mol L <sup>-1</sup> )	Ligand çözeltilisinin derişimi (mol L <sup>-1</sup> )	Kompleks çözeltilisinin derişimi (mol L <sup>-1</sup> )	pH	Dalga boyu (nm)
BSHP	Cu <sup>2+</sup>	3 x 10 <sup>-5</sup>	3 x 10 <sup>-5</sup>	1,5 x 10 <sup>-5</sup>	5	240
	Fe <sup>3+</sup>	3 x 10 <sup>-5</sup>	3 x 10 <sup>-5</sup>	1,5 x 10 <sup>-5</sup>	4	240
5MSHP	Cu <sup>2+</sup>	4 x 10 <sup>-5</sup>	4 x 10 <sup>-5</sup>	2 x 10 <sup>-5</sup>	5	257 ve 357
	Fe <sup>3+</sup>	4 x 10 <sup>-5</sup>	4 x 10 <sup>-5</sup>	2 x 10 <sup>-5</sup>	6	257 ve 357
MSP	Cu <sup>2+</sup>	5 x 10 <sup>-5</sup>	5 x 10 <sup>-5</sup>	2,5 x 10 <sup>-5</sup>	5	257 ve 357
	Fe <sup>3+</sup>	5 x 10 <sup>-5</sup>	5 x 10 <sup>-5</sup>	2,5 x 10 <sup>-5</sup>	6	257 ve 357
4MSHP	Cu <sup>2+</sup>	6 x 10 <sup>-5</sup>	6 x 10 <sup>-5</sup>	3 x 10 <sup>-5</sup>	4	278
	Fe <sup>3+</sup>	6 x 10 <sup>-5</sup>	6 x 10 <sup>-5</sup>	3 x 10 <sup>-5</sup>	4	278

#### 2.4.2.6 Mol Oranı Metodu'nun Uygulanması

Mol oranı metodu kompleksleşmenin stokiyometrisini belirlemek için uygulanmıştır. Mol oranı metodunda temel olan metal ya da ligandın herhangi birinin derişimi sabit iken diğerinin değışken alınmasıdır [2]. Bu çalışmada metal:ligand oranının belirlenmesinde, ligand derişimi sabit, metal derişimi değışken alınmış ve Tablo 2.19'da verilen mol oranlarında ve uygun pH' larda çözeltiler hazırlanarak, belirli dalga boylarındaki absorbans sinyalleri UV-görünür bölge spektrometresi ile ölçülmüştür. Absorbansın mol oranına bağılı olarak değışimi grafikleri oluşturulmuş ve grafik üzerinden dönüm noktası tespit edilmiştir. Bu dönüm noktası aynı zamanda kompleksteki metal ile ligandın birleşme oranını göstermektedir. Mol oranı metodu uygulanırken, seçilen her dalga boyunda 3 paralel çalışılmıştır.

**Tablo 2.19:** Metal:ligand birleşme oranlarının tespiti için çözeltilerin hazırlanması

nM / nL	Metal derişimi (mol L <sup>-1</sup> )	Ligand derişimi (mol L <sup>-1</sup> )	nM / nL oranlarındaki çözeltilerin hazırlanması		
			2,5 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> Metal (mL)	2,5 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> Ligand (mL)	Son hacim (mL)
0	0	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	0	1	5
1	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	1	1	5
2	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	2	1	5
3	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	3	1	5
4	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	4	1	5

#### 2.4.2.7 Job Metodu'nun (Sürekli Değişirme Metodu) Uygulanması

Job metodu, komplekslerdeki metal:ligand oranının belirlenmesinde ilave bir yöntem olarak mol oranı metodunu teyit etmek amacıyla denenmiştir. Bu yöntemin uygulanmasında toplam hacim değişmeyecek şekilde eşit derişimlerde ligand ve metal çözeltileri Tablo 2.20'de görüldüğü gibi sürekli değişen hacimlerde karıştırılarak katyonun hacim kesrinin 0 ile 1 arasında değiştiği 11 tane çözelti hazırlanmıştır. Her bir karışımda metal ve ligandın mol sayıları oranı düzenli olarak değişmektedir. Bu yöntemde karışımların absorbanları uygun dalga boyunda ölçülür ve kompleksleşme yokken okunması gereken teorik absorbanlar dikkate alınarak düzeltilmiş absorban değerleri hesaplanır. Tablo 2.20'de verilen farklı  $V_m / V_T$  oranlarındaki çözeltiler için, düzeltilmiş absorban değerlerinin hesaplanabilmesi için ligandın ve gerekli olduğu durumda metalin kalibrasyon denklemleri kullanılmıştır. Teorik absorban değeri deneysel olarak ölçülen absorban değerinden çıkarılarak düzeltilmiş absorban değerleri elde edilmiştir ( $A_{okunan} - A_{teorik} = A_{düzeltilmiş}$ ). Düzeltilmiş absorbanlar katyonun hacim kesrine karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen grafikteki maksimum noktadan kompleksteki metal:ligand birleşme oranı bulunmuştur [2].

**Tablo 2.20:** Metal iyonlarının ligand ile birleşme oranları

$V_{\text{Metal}}$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{Ligand}}$ (mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Katyonun hacim kesri ( $V_M / V_T$ )	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1

Job metodunun uygulanmasında düzeltilmiş absorbans değeri dikkate alındığından daha yüksek derişimlerde Schiff baz çözeltileri kullanılmıştır. Yöntemin uygulanmasında kullanılan çözeltilerin derişimleri Tablo 2.21’de verilmektedir. Job metodu uygulanırken seçilen her dalga boyunda 3 paralel çalışılmış ve absorbansların ortalamaları alınmıştır.

**Tablo 2.21:** Job metodunda kullanılan çözeltilerin derişimleri ve çalışmaların yapıldığı dalga boyları

Ligand	Metal	Metal çözeltilisinin derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Ligand çözeltilisinin derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ )	pH	Dalga boyu (nm)
BSHP	$\text{Cu}^{2+}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	5	343
	$\text{Fe}^{3+}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	4	336
5MSHP	$\text{Cu}^{2+}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	5	257 ve 357
	$\text{Fe}^{3+}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	6	257 ve 357
MSP	$\text{Cu}^{2+}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	5	257 ve 357
	$\text{Fe}^{3+}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	6	257 ve 357

Grubumuzca yapılmış başka bir çalışmada, 4MSHP ligandıyla  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  metal katyonlarının oluşturduğu komplekslerdeki metal:ligand oranı Job metoduyla belirlenmiş ve yöntem pH=4’ de 278 nm’ de uygulanmıştır [216].

#### 2.4.2.8 Çoklu Bileşen Analizi Yöntemi Kullanılarak Kompleks Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması

Kompleks oluşum sabitinin büyüklüğü kompleksin kararlılığının bir ölçüsü olduğundan kompleks özelliklerinin incelenmesinde önemli bir aşamadır. Kompleks, serbest ligand ve serbest metal olmak üzere aynı çözelti ortamında var olan üç bileşenin derişimlerinin hesaplanmasında çoklu bileşen analizi (*multicomponent analysis*) yöntemi kullanılmıştır. Çoklu bileşen analizi yönteminde yararlanacağımız temel eşitlik (2.1)'de verilmektedir;

$$A = \varepsilon_M bc_M + \varepsilon_L bc_L + \varepsilon_{ML} bc_{ML} \quad (2.1)$$

$\varepsilon_M, C_M$ ; metalin molar absorpsiyon katsayısı ve metalin derişimi

$\varepsilon_L, C_L$ ; ligandın molar absorpsiyon katsayısı ve ligandın derişimi

$\varepsilon_{ML}, C_{ML}$ ; ML kompleksinin molar absorpsiyon katsayısı ve kompleksin derişimi

Eşitlik 2.1'den anlaşıldığı gibi, bu yöntemin uygulanmasında bileşenlerin molar absorpsiyon katsayılarına ihtiyaç vardır, bu sebeple öncelikle çoklu bileşen analizi yönteminde kullanılmak üzere kompleks, ligand ve metalin molar absorpsiyon katsayıları farklı dalga boylarında hesaplanmıştır.

Komplekslerin molar absorptivitesinin belirlenmesi amacı ile her bir metalin her bir ligandla oluşturduğu kompleksler elde edilmiştir. Bu aşamada 1:1 mol oranında metal:ligand karışımı hazırlanmış ve etil alkol içinde kaynatılmıştır. Oluşan karışımın üzerine dimetilformamit (DMF) eklenerek kristallenmesi için dinlendirilmiştir. Kristaller oluştuktan sonra süzülerek etil alkol ile yıkanmış ve 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen kompleksler uygun etil alkol-su karışımında çözülerek  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> derişiminde stok çözeltiler hazırlanmıştır.  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> stok kompleks çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanan çözeltilerin farklı dalga boylarında absorbans sinyalleri UV-görünür bölge spektrometresi ile ölçülerek kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinden molar absorptivite değerleri belirlenmiş ve çoklu bileşen analizi yönteminde *E* matrisi oluşturmak için kullanılmıştır (bkz. Bölüm 1.3.3).

Kompleks, ligand ve metalin molar absorptivite değerlerinin belirlenmesi için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan standart çözeltilerin derişimleri Tablo 2.22, 2.23 ve 2.24’de verilmektedir. 257 nm ve daha düşük dalga boylarında çalışırken absorbans sinyallerinin 1 değerini aşmaması için Tablo 2.22, 2.23 ve 2.24’de görülmekte olan standart çözeltilerin derişimleri 10 kat seyreltilmiştir.

**Tablo 2.22:** BSHP, CuBSHP, FeBSHP, Cu ve Fe için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltilerin derişimleri (%70 etil alkol-su)

	BSHP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	CuBSHP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	FeBSHP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	Cu Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	Fe Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )
Std 1	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,125 x 10 <sup>-4</sup>	0,125 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>
Std 2	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>
Std 3	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>
Std 4	2,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	2,00 x 10 <sup>-4</sup>	2,00 x 10 <sup>-4</sup>

**Tablo 2.23:** 5MSHP, Cu5MSHP, Fe5MSHP, Cu ve Fe için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltiler (%18 etil alkol-su)

	5MSHP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	Cu5MSHP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	Fe5MSHP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	Cu Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	Fe Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )
Std 1	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,125 x 10 <sup>-4</sup>	0,125 x 10 <sup>-4</sup>	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,5 x 10 <sup>-4</sup>
Std 2	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	1,0 x 10 <sup>-4</sup>
Std 3	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	3,0 x 10 <sup>-4</sup>	1,5 x 10 <sup>-4</sup>
Std 4	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	4,0 x 10 <sup>-4</sup>	2,0 x 10 <sup>-4</sup>



**Tablo 2.24:** MSP, CuMSP, FeMSP, Cu ve Fe için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltiler (%30 etil alkol-su)

	MSP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	CuMSP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	FeMSP Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	Cu Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )	Fe Standart çözeltileri (mol L <sup>-1</sup> )
Std 1	0,125 x 10 <sup>-4</sup>	0,125 x 10 <sup>-4</sup>	0,125 x 10 <sup>-4</sup>	0,125 x 10 <sup>-4</sup>	0,125 x 10 <sup>-4</sup>
Std 2	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,25 x 10 <sup>-4</sup>
Std 3	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>	0,50 x 10 <sup>-4</sup>
Std 4	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	1,00 x 10 <sup>-4</sup>

Giriş bölümünde ayrıntılarıyla anlatılan çoklu bileşen analiz yönteminde *D* matrisinin oluşturulması gerekmektedir. Bunun için eşit derişimlerde metal ve ligand çözeltilerinin 1:1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan çözeltilerin absorbanları farklı dalga boylarında UV-görünür bölge spektrometresi ile ölçülmüş ve elde edilen absorban sinyallerinden *D* matrisi oluşturulmuştur. Bileşenlerin derişimlerini içeren *C* matrisinin elde edilmesi için, bilgisayar yardımıyla bazı matematiksel işlemler yapılmış ve bileşenlerin derişimleri belirlenmiştir (bkz. Bölüm 1.3.3). Kompleks, serbest ligand ve serbest metal olmak üzere aynı ortamda var olan üç bileşenin derişim değerleri (2.2) eşitliğinde yerine konarak komplekslerinin oluşum sabitleri hesaplanmıştır.

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

## 2.5 Komplekslerin Bozundurulması

Metallerin yağdan ekstraksiyonunda, metalin Schiff baz ile kompleksleşmesi sayesinde yağ fazından sulu faza transferi sağlanacak ve kompleks içeren sulu faz ayrılacaktır. Ayrılan sulu fazdaki metal derişimi FAAS ile belirlenecektir. Ekstraktın organik madde içeriği yüksek olduğundan spektral ve kimyasal girişimler söz konusu olabilir. Kompleksten kaynaklı girişim etkilerinin elimine edilebilmesi için FAAS ile ölçüm yapılmadan önce kompleksin parçalanması gerekmektedir. Komplekslerin

bozundurulması için uygun bir reaktif ilavesi ve UV parçalama olmak üzere iki yöntem denenmiştir.

### 2.5.1 Komplekslerin Bozundurulması için Uygun Reaktifin Seçilmesi

Kompleksleri bozundurmak için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaktifleri kullanılarak denemeler yapılmıştır. Kompleks derişimi 1x10<sup>-4</sup> veya 2x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> olacak şekilde, kompleks:reaktif oranı 5:1 olan karışımlar hazırlanarak ve FAAS ile absorbans sinyalleri ölçülmüştür. Ayrıca komplekslerle aynı derişimlerde Cu<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> çözeltileri hazırlanarak, her örnekten önce metal çözeltilerinin absorbans sinyalleri FAAS kullanılarak belirlenmiştir. Yüzde absorbans değişimleri ( $\Delta\%A$ ) eşitlik (2.3)'e göre hesaplanmış ve reaktif cinsine karşı  $\Delta\%A$  grafikleri oluşturulmuştur. Kompleksleri bozundurma işleminin için kullanılan reaktiflerin, metal ve kompleks çözeltilerin derişimleri Tablo 2. 25'de verilmektedir.

$$\% A \text{ değişimi} = \frac{A_{\text{deneysel}} - A_{\text{teorik}}}{A_{\text{teorik}}} \times 100 \quad (2.3)$$

Metal çözeltilerinin absorbansı =  $A_{\text{teorik}}$

Kompleks çözeltilerinin absorbansı =  $A_{\text{deneysel}}$

**Tablo 2.25:** Kompleksi parçalamak için uygun reaktif seçiminde kullanılan çözeltilerin derişimleri

	Molar derişim (mol L <sup>-1</sup> )
Cu <sup>2+</sup>	1x10 <sup>-4</sup>
CuBSHP	1x10 <sup>-4</sup>
Cu5MSHP	1x10 <sup>-4</sup>
Fe <sup>3+</sup>	2x10 <sup>-4</sup>
FeBSHP	2x10 <sup>-4</sup>
Fe5MSHP	2x10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17,8
HCl	12,1
HNO <sub>3</sub>	14,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,6

Kompleksi parçalamak için uygun reaktif seçiminden sonra, kompleks ile bozundurma reaktifinin karıştırma oranı belirlenmiştir. Bunun için 5 mL kompleks çözeltisi ile farklı hacimlerde reaktif karıştırılarak çözeltiler hazırlanmış ve absorbansları FAAS ile ölçülmüştür. Sonrasında %A değişimleri hesaplanarak karıştırma oranına karşı  $\Delta\%A$  grafiği oluşturulmuş, böylelikle kompleks/reaktif karıştırma oranına karar verilmiştir. Kompleks/bozundurma reaktifi karıştırma oranının belirlenmesi için Tablo 2.26'da görülmekte olan oranlarda karışımlar hazırlanmıştır.

**Tablo 2.26:** Kompleks/bozundurma reaktifi karıştırma oranının belirlenmesi için 6 farklı oranda Kompleks/bozundurma reaktifi karışımlarının hazırlanması

$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ veya $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ kompleks çözeltisi	Derişik $\text{HNO}_3$	Kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranı
5 mL	0,25 mL	20
5 mL	0,50 mL	10
5 mL	0,75 mL	6,7
5 mL	1,00 mL	5
5 mL	1,25 mL	4
5 mL	1,50 mL	3,3

%A değişimlerinin hesaplanabilmesi için kompleks çözeltilerin yanısıra, aynı derişimde metal çözeltilerinin de absorbanslarının ölçülmesi önemlidir, metal çözeltileri Tablo 2.27'deki gibi hazırlanmıştır.

**Tablo 2.27:** Metal çözeltilerinin hazırlanması

$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ çözeltisi veya $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ çözeltisi	%18 veya %70 etil alkol-su karışımı
5 mL	0,25 mL
5 mL	0,50 mL
5 mL	0,75 mL
5 mL	1,00 mL
5 mL	1,25 mL
5 mL	1,50 mL

## 2.5.2 UV bozundurma (UV decomposition)

Kompleksi parçalamak için ikinci bir yöntem olarak UV bozundurma işlemi uygulanmıştır. Bu yöntemin uygulanmasında Fe5MSHP kompleksi ile çalışılmıştır. Kompleks derişimi  $2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> olacak şekilde çözeltiler hazırlanmış ve UV bozundurma işlemine tabi tutularak FAAS ile absorbansları ölçülmüştür. Ayrıca kompleksle aynı derişimde metal çözeltileri hazırlanarak her örnekten önce metal çözeltileri de FAAS'de okutulmuş ve yüzde absorbans değişimleri ( $\Delta\%A$ ) hesaplanmıştır. Kompleks içeren örnekler 1, 2, 3, 4, 6, 24 saat süreyle UV lamba altında bekletilmiş ve yüzde absorbans değişimleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

## 2.6 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonunu Etkileyen Deneysel Koşulların Optimizasyonu

Metallerin yağdan ekstaksiyonu için ekstraksiyon verimini etkileyen sıcaklık, Schiff baz çözeltisi ile yağın karıştırma oranı ve karıştırma süresinin optimum değerleri merkezi kompozit dizayn yöntemi ile belirlenmiştir. Merkezi kompozit dizaynın kimyasal verilere uygulanmasıyla ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 1'de yer almaktadır (bkz. Bölüm 1.3.2). Yenilebilir sıvı yağlarda bakır ve demir tayini için belirlenen faktörler (optimizasyonu yapılacak değişkenler) ve çalışılan aralıklar Tablo 2.28 ve Tablo 2.29'da sırasıyla verilmektedir.

**Tablo 2.28:** Bakır için faktörler ve aralıkları

$x_1$ (1. faktör)	Sıcaklık (°C)	20	25	30
$x_2$ (2. faktör)	Schiff baz / Yağ oranı (mL g <sup>-1</sup> )	0,5	1	1,5
$x_3$ (3. faktör)	Karıştırılma süresi (dakika)	5	10	15

**Tablo 2.29:** Demir için faktörler ve aralıkları

$x_1$ (1. faktör)	Sıcaklık (°C)	20	25	30
$x_2$ (2. faktör)	Schiff baz / Yağ oranı (mL g <sup>-1</sup> )	1	2	3
$x_3$ (3. faktör)	Karıştırılma süresi (dakika)	5	10	15

Çalışmamızda 3 faktör seçildiğinden dairesel dizaynda  $\alpha = \pm 1,682$  değeri kullanılmıştır (bkz. Tablo 1.4).  $\alpha > 1$  olduğundan her bir faktör üç seviye (-1,0,1) yerine beş seviyede (-  $\alpha$ , -1, 0, 1,  $\alpha$ ) incelenmelidir. Star ( $\alpha$ ) seviyelerinde faktörlerin aldığı gerçek değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{x - \text{orta değer}}{\text{orta değerle yakın değer arasındaki fark}} \quad (2.4)$$

Her bir faktörün beş seviyede (-  $\alpha$ , -1, 0, 1,  $\alpha$ ) aldığı gerçek değerler Tablo 2.30'da yer almaktadır.

**Tablo 2.30:** Faktörlerin farklı seviyelerde aldığı gerçek değerler

Faktörler			Seviyeler				
			-1,682	-1	0	+1	+1,682
Cu	$x_1$	Sıcaklık (°C)	16,59	20	25	30	33,41
	$x_2$	Schiff baz /Yağ oranı (mL g <sup>-1</sup> )	0,159	0,5	1	1,5	1,841
	$x_3$	Karıştırılma süresi (dakika)	1,59	5	10	15	18,41
Fe	$x_1$	Sıcaklık (°C)	16,59	20	25	30	33,41
	$x_2$	Schiff baz /Yağ oranı (mL g <sup>-1</sup> )	0,318	1	2	3	3,682
	$x_3$	Karıştırılma süresi (dakika)	1,59	5	10	15	18,41

Merkezi kompozit dizayn yöntemi ile deney koşulları optimizasyonunda, yapılan 20 deneyin kod ve gerçek değerlerini içeren deneysel dizayn tablosu, bakır ve demir için sırasıyla Tablo 2.31 ve Tablo 2.32' de verilmiştir. Dizayn tablosunda belirtilen deneylerde 10 µg g<sup>-1</sup> metal içeren yağ bazlı metal standart çözeltileri ve 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> Schiff baz çözeltileri kullanılmıştır. 10 µg g<sup>-1</sup> metal derişimine sahip yağ bazlı örnek çözeltileri 5000 µg g<sup>-1</sup> stok çözeltiden n-hekzan ile seyreltme yapılarak hazırlanmıştır. Ayrıca, alkol oranının artışının sulu faz ile yağ fazının ayrımını ve kompleksin yağdan çekilmesini kolaylaştırdığı düşünülerek, ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan Schiff baz çözeltileri % 85 etil alkol-su karışımında hazırlanmıştır.

**Tablo 2.31:** Bakır için merkezi kompozit dizayn tablosu

Deney	Kod değerler			Gerçek değerler		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$ (Sıcaklık, °C)	$x_2$ (Schiff baz/yağ oranı, mL g <sup>-1</sup> )	$x_3$ (Karıştırılma süresi, dak)
1	-1	-1	-1	20	0,5	5
2	+1	-1	-1	30	0,5	5
3	-1	+1	-1	20	1,5	5
4	+1	+1	-1	30	1,5	5
5	-1	-1	+1	20	0,5	15
6	+1	-1	+1	30	0,5	15
7	-1	+1	+1	20	1,5	15
8	+1	+1	+1	30	1,5	15
9	0	0	0	25	1	10
10	-1,682	0	0	16,59	1	10
11	+1,682	0	0	33,41	1	10
12	0	-1,682	0	25	0,159	10
13	0	+1,682	0	25	1,841	10
14	0	0	-1,682	25	1	1,59
15	0	0	+1,682	25	1	18,41
16	0	0	0	25	1	10
17	0	0	0	25	1	10
18	0	0	0	25	1	10
19	0	0	0	25	1	10
20	0	0	0	25	1	10

**Tablo 2.32:** Demir için merkezi kompozit dizayn tablosu

Deney	Kod değerler			Gerçek değerler		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$ (Sıcaklık, °C)	$x_2$ (Schiff baz/yağ oranı, mL g <sup>-1</sup> )	$x_3$ (Karıştırılma süresi, dak)
1	-1	-1	-1	20	1	5
2	+1	-1	-1	30	1	5
3	-1	+1	-1	20	3	5
4	+1	+1	-1	30	3	5
5	-1	-1	+1	20	1	15
6	+1	-1	+1	30	1	15
7	-1	+1	+1	20	3	15
8	+1	+1	+1	30	3	15
9	0	0	0	25	2	10
10	-1,682	0	0	16,59	2	10
11	+1,682	0	0	33,41	2	10
12	0	-1,682	0	25	0,318	10
13	0	+1,682	0	25	3,682	10
14	0	0	-1,682	25	2	1,59
15	0	0	+1,682	25	2	18,41
16	0	0	0	25	2	10
17	0	0	0	25	2	10
18	0	0	0	25	2	10
19	0	0	0	25	2	10
20	0	0	0	25	2	10

Daha önce yapılan kompleks bozundurma çalışmalarının sonuçları düşünüldüğünde, merkezi kompozit dizayn deneyleri sonucunda elde edilen ekstraktların uygun bozundurma reaktifi ile veya UV ışına ile bozundurulabileceği söylenebilir. Çalışmamızda, demir ekstraksiyonu için BSHP ve 5MSHP ligandlarıyla yapılan optimizasyon çalışmalarında kompleks çözeltisi/bozundurma reaktifi hacim oranı sırasıyla 4 ve 3,3 olacak şekilde HNO<sub>3</sub> kullanılmış; MSP ve 4MSHP ligandlarıyla yapılan optimizasyon çalışmalarında ise UV bozundurma işlemi uygulanmıştır. Bakır ekstraksiyonu için yapılan optimizasyon çalışmalarında ise ekstraktlardaki komplekslerin bozundurulması UV ışına ile sağlanmıştır. Merkezi kompozit dizayn denemelerinde yapılan 20 deney sonucunda elde edilen ekstraktların metal derişimleri FAAS ile belirlenmiş ve her bir deney için % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Merkezi kompozit dizayn optimizasyonunda, yanıt değerlerinin oluşturulmasında geri kazanım testlerinin sonuçlarından yararlanılmıştır.

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

$$\% \text{Geri kazanım} = \frac{\text{Deneysel Değer}}{\text{Teorik Değer}} \times 100 \quad (2.5)$$

%Geri kazanım sonuçlarından yararlanılarak her bir deney için yanıt değerleri bulunmuştur.  $\left| 1 / (100 - \% \text{Geri kazanım}) \right|$  değerleri, yanıt değerleri (y) olarak alınmıştır.

Merkezi kompozit dizayn yönteminde matematiksel matrisler oluşturulur, bu matrislerin bilgisayar programları yardımıyla çözümü sonucunda faktörlerin optimum değerleri hesaplanır. Optimizasyon yönteminde her bir deney için değiştirilecek parametrelerin tespitinde ilk oluşturulan matris Tablo 2.33'de verilmektedir. Bu matris değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulmuştur. Matrisdeki x1 ve x2 faktörlerin etkilerini; x1x2 faktörler arası etkileşimleri; x1x1 ( $x_1^2$ ) ve x2x2 ( $x_2^2$ ) de kuadratik etkileri göstermektedir.



**Tablo 2.33:** Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan dizayn matrisi (D)

Deney	x0	x1	x2	x3	x11	x22	x33	x12	x13	x23
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
3	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1
4	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
5	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1
6	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1
7	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
11	1	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
12	1	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
13	1	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
14	1	0	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0
15	1	0	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0
16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Dizayn matrisin oluşturulmasından sonra, ayrıntıları bölüm 1’de verilen, bilgisayarda Excel programı kullanılarak yapılan bir dizi işlem sonucunda  $y$  denklemleri oluşturulmuş ve  $y$  denklemlerinin  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ’e göre türevleri alınarak direfansiyel denklemler elde edilmiştir. Bu denklemler sıfıra eşitlenerek çözülmüş ve  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ’ün kod değerleri bulunmuştur. Kod değerlerinin ilgili eşitlik (bkz. eşitlik 1.8) ile gerçek değerlere dönüştürülmesiyle optimum koşullar bulunmuştur.

## **2.7 Yöntemin Yağ Örneklerine Uygulanması ve Yöntem Validasyonu**

### **2.7.1 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi**

Optimum ekstraksiyon koşullarında Conostan marka yağ bazlı metal kör (blank) standart çözeltisi ile ekstraksiyonlar yapılmış, ekstraktlar UV ışık veya HNO<sub>3</sub> ile bozundurulmuş ve FAAS'de okutulmuştur. Her bir Schiff baz ve metal için 10 paralel ekstraksiyon denemesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

### **2.7.2 Geliştirilen Yöntemin Yağ Bazlı Metal Standartlarına Uygulanması**

Geliştirilen yöntem yağ bazlı metal standartlarına uygulanmıştır. Her bir metal için yağ bazlı metal standartları kullanılarak, n-hekzan ile 10 µg g<sup>-1</sup> ve 3 ya da 2 µg g<sup>-1</sup> lık temsili yağ örnekleri hazırlanmıştır. Yağ örneklerindeki metaller, optimum koşullarda Schiff bazlar ile ekstrakte edilmiş, ekstraktlar UV ışık ya da HNO<sub>3</sub> ile bozundurulduktan sonra ekstraktlardaki metal konsantrasyonları FAAS ile belirlenmiştir; sonuçlar Tablo 3.29 ve 3.30'da görülmektedir. Ekstraksiyonlar her bir derişimde, her bir metal ve Schiff baz için 5 paralel yapılmıştır.

### **2.7.3 Geliştirilen Yöntemin Gerçek Yağ Örneklerine Uygulanması**

Yenilebilir yağlarda bakır ve demir tayini için geliştirilen yöntemler farklı sıvı yağ örneklerine (zeytin, ayçiçek, mısırözü, kanola, soya, fındık yağı) 3 paralel uygulanmış ve sonuçlar Tablo 3.31 ve Tablo 3.32'de verilmiştir.

## 2.7.4 Yağ Örneklerinin Alternatif Bir Yöntemle Analizi

Yeni geliştirilen bir analitik yöntemin sonuçlarını test etmek için sonuçlar, standart başka bir yöntemle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir. Yöntem karşılaştırması yapmak için geliştirilen yöntemle analizi yapılan yağ örneklerinin standart bir yöntemle de analiz edilmesi planlanmıştır. Bu bağlamda aynı yağ örneklerinin bozundurulması için mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılmıştır. Teflon çözünürleştirme kabına 0,5 g yağ örneği alınmış ve üzerine 10 mL derişik HNO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Çözünürleştirme için literatürde yer alan sıcaklık ve basınç kontrollü bir program uygulanmıştır [50]. Yağ örneklerine uygulanan mikrodalga çözünürleştirme programı Tablo 2.34'de verilmektedir. Mikrodalgada çözünürleştirilmiş yağ örneklerinin Cu ve Fe içerikleri ICP-OES ile belirlenmiştir.

**Tablo 2.34:** Yenilebilir sıvı yağlara uygulanan mikrodalga çözünürleştirme programı [50]

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

<sup>a</sup> İstenilen sıcaklığa ulaşma süresi, <sup>b</sup> İstenilen sıcaklıkta kalma süresi

## 2.7.5 Yöntem Karşılaştırması

Birçok bilimsel çalışma sonucu elde edilen deneysel veriler, standart yöntemle elde edilen verilerle ya da doğru olduğu kabul edilen sonuçlar ile tam olarak aynı değildir. Bu farklılığın kaçınılmaz olan rastgele hatalardan mı yoksa sistematik hatalardan mı kaynaklandığına bazı istatistikî testlerle karar verilmelidir. Bu tür testler karşılaştırılan sayısal büyüklüklerin gerçekte farklı olmadığını, sistematik hata yoksa farkların rastgele hatalardan kaynaklandığını kabul eden null hipotezine dayanır. Null hipotezi, gözlenen iki büyüklüğün aynı olduğunu ifade eder.

### 2.7.5.1 t-Testi

Yöntem validasyonunda, doğruluk önemli performans kriterlerinden biridir. Performans kriterlerinin istatistiksel değerlendirilmesi ile herhangi bir analitik yöntemin hedeflenen amaca göre kabul edilip edilmeyeceği açıklanmakta, geçerliliği yazılı delillerle kanıtlanmaktadır. Geliştirilen yöntemin sonuçlarını test etmek için, referans olarak alınabilecek standart bir yöntemle sonuçlar karşılaştırılmıştır. İki ayrı yöntemle elde edilen sonuçların karşılaştırılmasında t-testi uygulanabilir. Bu uygulamada, t-testi için null hipotezi “iki yöntemle elde edilen sonuçlar aynıdır” şeklinde oluşturulmuştur.

t-testinde deneysel t değeri hesaplanarak, belli bir güven seviyesinde kritik t değeri ile karşılaştırılır. Deneysel t değerinin kritik t değerinden küçük olması durumunda, iki yöntemin sonuçları arasında anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir, fark rastgele hatalardan kaynaklanmaktadır ve null hipotezi geçerlidir. Deneysel t değerinin kritik t değerinden büyük olması durumunda ise, iki yöntemin sonuçları arasında fark vardır, yöntemlerden biri sistematik hata içeriyor kuşkusu söz konusudur ve null hipotezi geçerli değildir.

Deneysel t değerlerinin hesaplanması için öncelikle geliştirilen yöntem ve standart yöntemle elde edilen veri takımının ortalamaları hesaplanmış ve eşitlik 2.6'ya göre bileşik standart sapmalar ( $s_b$ ) bulunmuştur. Deneysel t değerleri eşitlik 2.7'ye göre hesaplanmış ve Tablo 3.34 ve 3.35'de verilmiştir.

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (x_i - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (2.6)$$

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = t s_b \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \quad (2.7)$$

### 2.7.5.2 F-Testi

F-testi iki yöntemin kesinliğini karşılaştırmak için uygulanır. Bu test iki amaçla uygulanabilir;

- i. Bir yöntemin diğer yöntemden daha kesin olup olmadığını anlamak için (tek yönlü test)
- ii. İki yöntemin kesinlikleri arasında bir fark olup olmadığını anlamak için (çift yönlü test)

İki yöntemin varyanslarının oranı deneysel F değerini verir (eşitlik 2.8). Deneysel F değeri, çeşitli olasılık seviyeleri ve serbestlik dereceleri için hesaplanmış kritik F değerleri ile karşılaştırılarak, bir yöntemin diğer yöntemden daha kesin olup olmadığı ya da yöntemlerin kesinliği arasında anlamlı bir fark olup olmadığı anlaşılır. F-testinde null hipotezi “iki yöntemde kesinlikleri aynıdır” şeklinde oluşturulur.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2.8)$$

Tek yönlü test için, daha kesin olduğu düşünülen yöntemin varyansı paydaya, daha az kesin olduğu düşünülen yöntemin varyansı da paya yerleştirilir. Çift yönlü test için, daha büyük varyans değeri paya yerleştirilir ( $s_1^2 > s_2^2$ ). Eğer deneysel F değeri kritik F değerinden küçükse, iki yöntemin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark yoktur, fark tesadüfidir ve null hipotezi geçerlidir. Şayet deneysel F değeri kritik F değerinden büyükse, yöntemlerin kesinlikleri arasında fark vardır ve null hipotezi geçerli değildir.

Çalışmamızda, yeni geliştirilen analitik yöntemle standart yöntemin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark olup olmadığını incelemek için çift yönlü F-testi uygulanmıştır. Eşitlik 2.8'e göre hesaplanan deneysel F değerleri Tablo 3.36 ve 3.37'de verilmiştir. Her bir yağ örneği için iki yöntemle de 3 paralel analiz yapıldığından, serbestlik derecesi (N-1) iki yöntem içinde 2 dir. Serbestlik dereceleri dikkate alınarak % 5 belirsizlik seviyesinde (% 95 güven seviyesinde) tabloda verilen kritik F değeri ile deneysel F değerleri karşılaştırılmıştır.

### 3. BULGULAR

Doktora tez çalışmalarında kullanılan Schiff bazların karakterizasyonu için elde edilen bulgular bu bölümde yer almaktadır. Yağlarda metal tayini amaçlı yapılan çalışmanın ilk aşamasında, bromo-salisiliden ve metoksi-salisilidenden elde edilen bir seri Schiff bazı ile Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının kompleksleşmesi FT-IR ve UV-görünür bölge spektrometreleri kullanılarak incelenmiştir. Kompleksleşmeler yardımıyla metallerin yağ fazından su fazına ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini planlanmıştır. Bu amaçla ikinci aşamada, ekstraksiyon verimini etkileyen bazı değişkenlerin optimizasyonu merkezi kompozit dizayn yöntemi ile yapılmıştır. Son olarak, geliştirilen yöntem yağ bazlı metal standartlarına ve gerçek yağ örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca, yeni geliştirilen yöntemin sonuçlarını test etmek için standart bir yöntemle aynı yağ örnekleri analiz edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda elde edilen veriler bu bölümde sunulmaktadır.

#### 3.1 Schiff Bazların Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan Schiff bazları TBAG (105T153) projesi kapsamında sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Schiff bazların karakterizasyonu için elementel analiz,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları, LC-MS spektrumu ve FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi bu bölümde yer almaktadır.

##### 3.1.1 Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligandların C, H ve N miktarları teorik olarak hesaplanarak Tablo 3.1'de verilmiştir. Ligandların karbon, hidrojen ve azot miktarlarının dağılım aralığı sırasıyla % 44,76-66,65; % 3,54-6,48; % 6,14-8,18 olarak hesaplanmıştır. Elementel analiz sonucu deneysel olarak bulunan C, H ve N miktarları aynı tabloda yer

almaktadır. Tablo 3.1 incelendiğinde, sentezlenen ligandların elementel analiz bulgularının hesaplanan teorik C, H ve N miktarlarına çok yakın olduğu görülmektedir. Bu değerlerin birbirleriyle uyum içerisinde olması hedeflenen ligandların sentezlendiğinin bir göstergesidir.

**Tablo 3.1:** Schiff bazlarının elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerin karşılaştırılması

Ligandlar	Teorik element yüzdeleri			Deneysel element yüzdeleri			% Bağlı Hata		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
BSHP	44,76	3,54	6,14	45,14	2,84	6,20	0,85	19,77	0,97
5MSHP	63,67	6,19	7,82	64,12	5,54	7,95	0,71	10,50	1,64
MSP	66,65	6,48	8,18	66,93	6,60	8,29	0,42	1,85	1,33
4MSHP	63,67	6,19	7,82	63,79	6,59	7,94	0,19	6,46	1,51

### 3.1.2 <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligandların <sup>1</sup>H – NMR spektrumları Ek-A’da verilmektedir. <sup>1</sup>H NMR spektrumları incelendiğinde, BSHP, 5MSHP, MSP ve 4MSHP ligandları için imin protonuna ait kimyasal kaymalar sırasıyla 8,44; 8,36; 8,33 ve 8,19 ppm’de gözlenmiştir. Bu veriler imin yapısının oluştuğunu göstermektedir.

H-C=N protonlarının kimyasal kaymalarını, Uçan [55] 8,14-8,52 ppm aralığında; Ancin ve diğ. [58] 8,6 ppm; Naik ve Revankar [104] 8,58 ppm; Khandar ve Nejati [217] 8,5 ppm’de gözlemlendiğini rapor etmiştir. Araştırmamızdaki bulgular literatür verileriyle uyumludur.

### 3.1.3 <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligandlarının Ek-B’de verilen <sup>13</sup>C-NMR spektrumları incelendiğinde, BSHP, 5MSHP, MSP ve 4MSHP ligandları için imin karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla 167,2; 176,2; 166,2 ve 166,4 ppm’de gözlenmiştir. Tümer ve grubu [218], araştırmalarında sentezledikleri bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR

spektrumlarında 161,95-166,75 ppm aralığında görülen kimyasal kayma değerlerinin imin karbonuna ait olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Prashanthi de yaptığı çalışmada 165,5 ve 167,5 ppm'deki kimyasal kaymaların H-C=N grubuna ait olduğu rapor etmiştir [62]. Sahin ve Hayvali de [219] yine bu gruba ait kimyasal kaymayı 162,49 ile 166,38 ppm arasında gözlemlemiştir. Literatür bilgileri de dikkate alındığında, çalışmamızdaki <sup>13</sup>C-NMR bulguları imin yapısının oluştuğunu ve sentezin gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

### 3.1.4 Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Ligandların sentezi ve saflaştırılması esnasında, sentez için kullanılan başlangıç maddelerinin ürünle birlikte kalıntı bırakma ihtimali nedeniyle, ürünün yeterince temiz olduğundan emin olabilmek için LC-MS spektrumlarından yararlanılmıştır. Spektrumlar Ek-C' de verilmekte ve her bir ligand için bu spektrumların değerlendirmeleri bu bölümde yapılmaktadır. Ligandların mol kütleleri teorik olarak hesaplanmış ve LC-MS spektrumlarından saptanan deneysel mol kütleleri ile karşılaştırılmıştır, sonuçlar Tablo 3.2'de görülmektedir. Teorik ve deneysel moleküler kütle sonuçlarının uyum içerisinde olması ligandların muhtemel yapılarını doğrulamaktadır. Ayrıca bu veriler, elementel analiz bulgularıyla da paralellik göstermekte ve sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

**Tablo 3.2:** LC-MS ile elde edilen teorik ve deneysel moleküler kütle değerleri

	Teorik moleküler kütle (g mol <sup>-1</sup> )	Deneysel moleküler kütle (g mol <sup>-1</sup> )	% Bağlı Hata
BSHP	456,1	456,9	0,2
5MSHP	358,4	359,1	0,2
MSP	342,4	343,1	0,2
4MSHP	358,4	359,1	0,2



### 3.1.5 FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Schiff bazlarının FT-IR spektrumunda en belirgin olanı C=N ve fenil halkasına bağlı olan –OH gruplarına ait olan titreşimlerdir. Bu titreşimlerden azometin titreşiminin frekansı çoğunlukla 1620-1640  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde kuvvetli bir band olarak görülür. Akitsu [83], Khedr [114] ve Kurtaran'ın [219] çalışmalarında, C=N gerilmelerinden kaynaklı pikler bu aralıkta görülmüştür. Bermejo, sentezlediği ligandın IR spektrumundaki 1636  $\text{cm}^{-1}$  deki pikin C=N gerilimine ait olduğunu rapor etmiştir [220]. Ayrıca, Gup ve Kırcan da imin grubuna ait gerilme titreşimlerini 1604-1633  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlediklerini belirtmişlerdir [87]. Bizim çalışmamızın FT-IR bulguları literatür verileriyle uyum içerisindedir ve aşağıda değerlendirilmektedir.

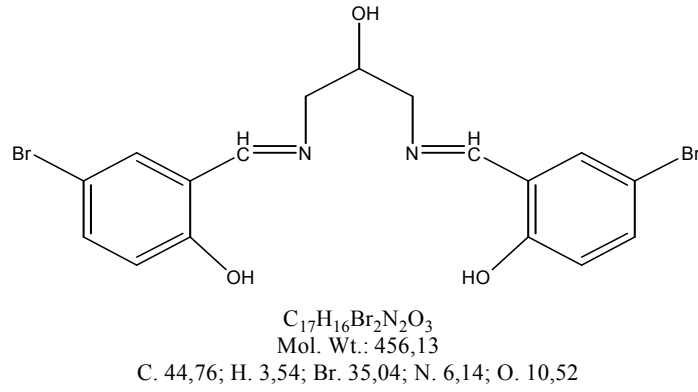
Çalışmamızda sentezlenen ligandlar için FT-IR spektrumları Ek-D'de verilmektedir. BSHP ligandının sentezi için başlangıç maddesi olan 5-bromo-2-hidroksi-benzaldehit (5-bromo-salisilaldehit) spektrumunda 1672  $\text{cm}^{-1}$  deki pik, aldehit grubuna aittir. BSHP' nin spektrumu incelendiğinde 1672'deki pikin 1636  $\text{cm}^{-1}$  deki imin pikine dönüştüğü görülmüştür. Bu ise başlangıç maddeleri olan 5-bromo-2-hidroksi-benzaldehit ile 1,3-diamino-2-propanolün tepkimesi sonucunda BSHP'nin oluştuğunu göstermektedir.

5MSHP sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılan 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit (5-metoksi-salisilaldehit)'in FT-IR spektrumunda 1660  $\text{cm}^{-1}$  deki pik aldehit grubuna aittir. 5MSHP' nin spektrumu incelendiğinde imin grubuna ait pik 1638  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Aldehit grubunun imin grubuna dönüşmesi 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit ile 1,3-diamino-2-propanolün tepkimesi sonucunda 5MSHP ligandının sentezlendiğini göstermektedir.

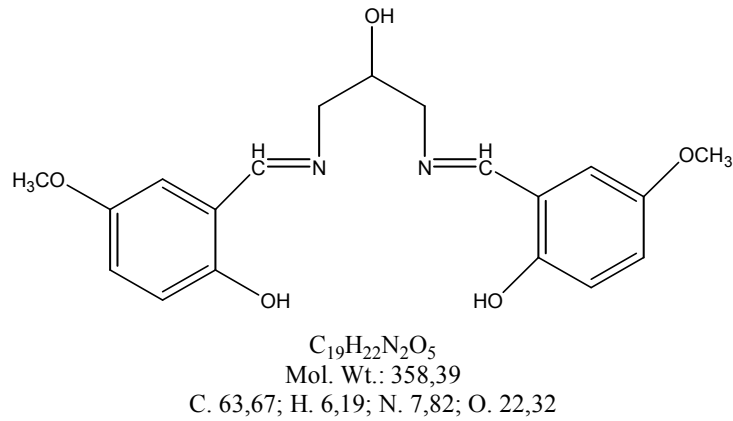
MSP ligandının sentezi için kullanılan 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit (5-metoksi-salisilaldehit) spektrumunda görülen 1660  $\text{cm}^{-1}$  deki pikin, MSP spektrumundaki 1633  $\text{cm}^{-1}$  deki pike dönüşmesi aldehit grubunun imine dönüştüğünü göstermektedir. Bu da sentez için kullanılan 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit ve 1,3-diamin-propanın tepkimesinden 5MSHP ligandının sentezlendiğini doğrulamaktadır.

4MSHP ligandına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit (4-metoksi-salisilaldehit) sentez maddesine ait  $1659\text{ cm}^{-1}$  deki aldehit grubuna ait pikin  $1644\text{-}1622\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki imin pikine dönüştüğü görülmektedir. Bu ise başlangıç maddeleri olan 2-hidroksi-4-metoksi-bezaldehit ile 1,3-diamino-2-propanolün tepkimesi sonucunda 4MSHP' nin oluştuğunu göstermektedir.

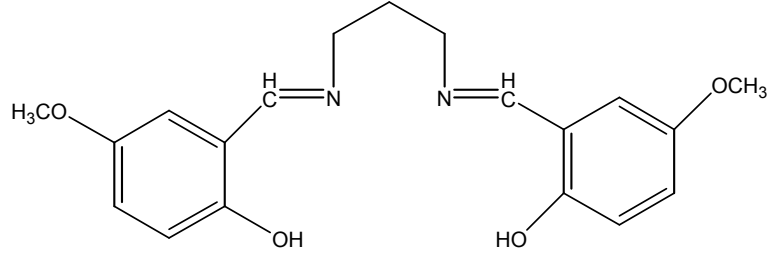
FT-IR spektrum bulguları ve öncesinde bahsedilen elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve LC-MS sonuçlarının tamamı Schiff bazlarının hedeflenen doğrultuda sentezlendiğini desteklemektedir. Sentezlenen ligandların yapıları Şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'de verilmektedir.



**Şekil 3.1:** N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (BSHP)

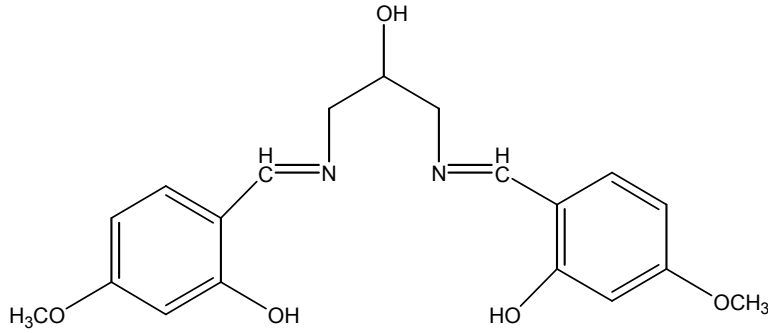


**Şekil 3.2:** N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (5MSHP)



$C_{19}H_{22}N_2O_4$   
Mol. Wt.: 342,39  
C. 66,65; H. 6,48; N. 8,18; O. 18,69

**Şekil 3.3:** N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-1,3-propandiamin (MSP)



$C_{19}H_{22}N_2O_5$   
Mol. Wt.: 358,39  
C. 63,67; H. 6,19; N. 7,82; O. 22,32

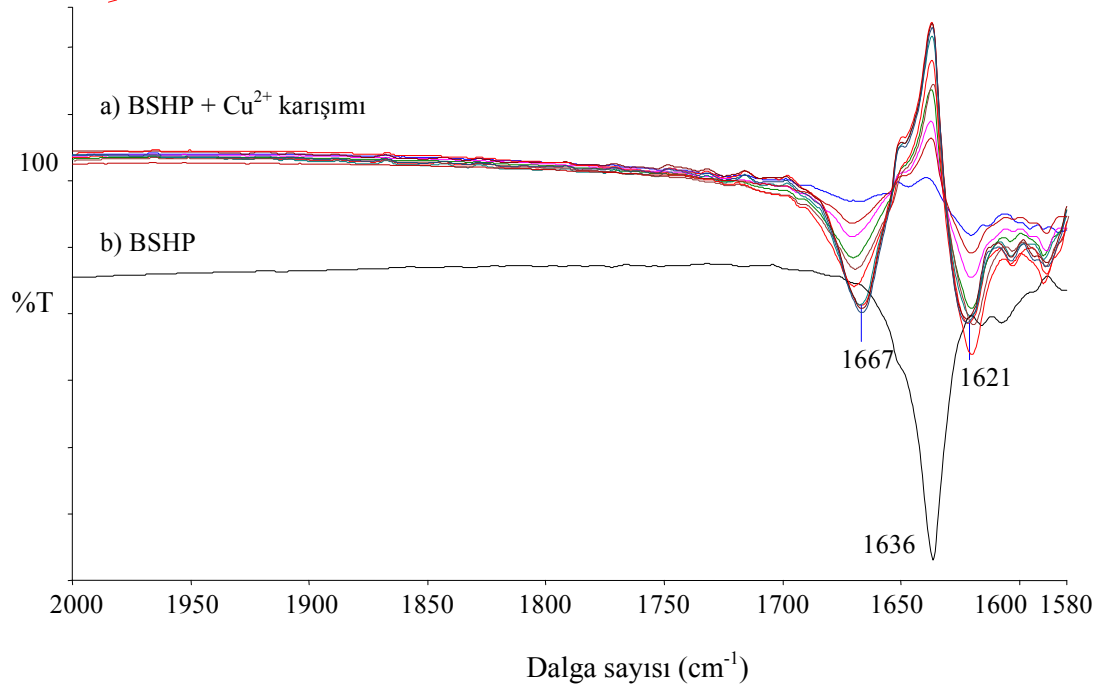
**Şekil 3.4:** N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (4MSHP)

## 3.2 Komplekslerin Özelliklerinin İncelenmesi

### 3.2.1 Kompleksleşmelerin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi

Metal ligand etkileşimlerinin incelenmesi için Turhan'ın geliştirmiş olduğu yöntem uygulanarak, çözelti ortamındaki kompleksleşmeler hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır [51-53]. İlk olarak ligand çözeltisi background tanımlanmış, böylelikle ligandan gelen titreşimler başlangıçta sıfırlanmıştır. Ortamda bulunan başlangıç maddesinin (ligandın) sıfır kabul edilmesi, reaksiyonun ilerlemesiyle liganda azalma olduğunda transmittans çizgisinin yukarıya doğru kaymasına sebep olacaktır (negatif spektrum). Reaksiyon başlangıcı bg tanımlandığı için, transmittans

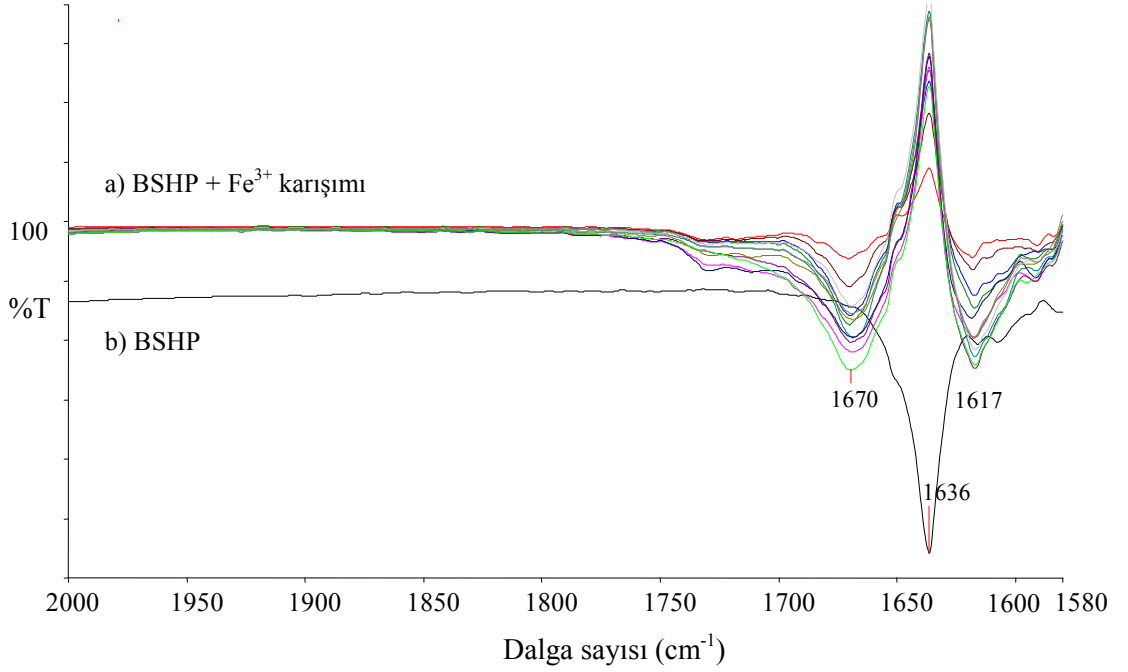
çizgisinin üstünde artan pikler, ligandın zamanla ortamda azaldığını göstermektedir. Ayrıca, transmitans çizgisinin altında artan pikler de, kompleksin zamanla ortamda arttığını göstermektedir. BSHP ligandı ile  $\text{Cu}^{2+}$  metalinin kompleksleşmesinin IR ile sıvı hücresinde izlenmesi sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 3.5’de yer almaktadır.



**Şekil 3.5:** BSHP ligandı ile  $\text{Cu}^{2+}$  metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve BSHP ligandının (b) IR spektrumları

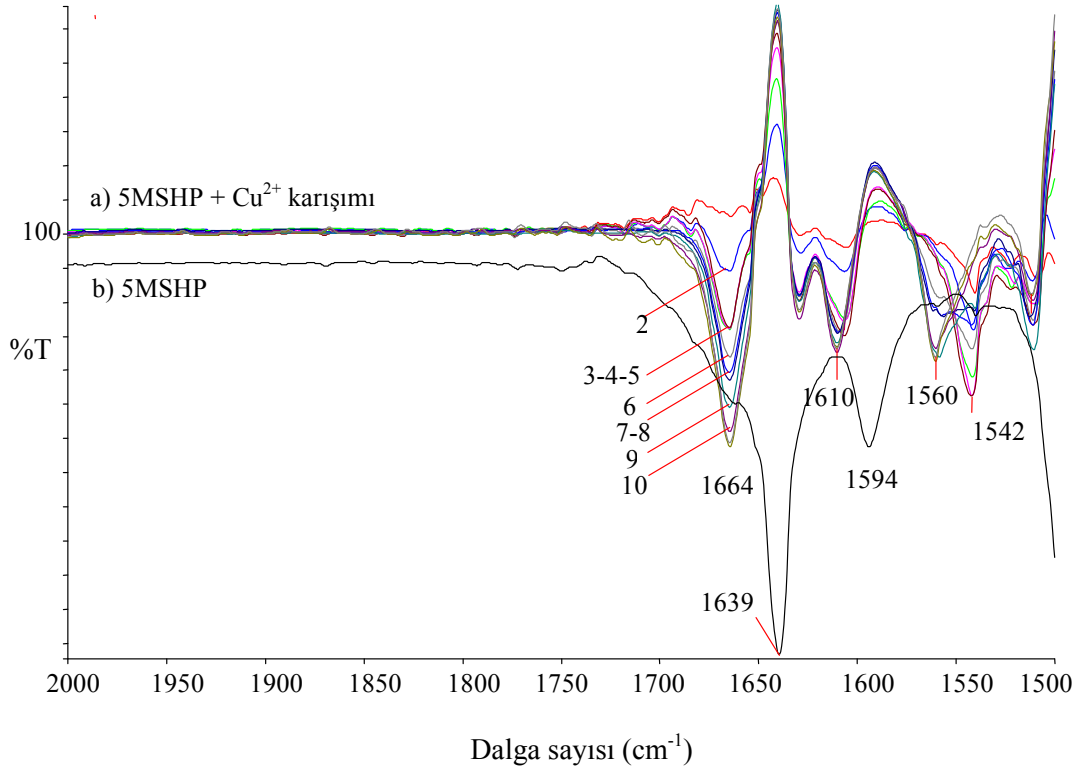
Şekil 3.5’den de görüldüğü gibi, BSHP çözeltisi bg tanımlandığı için, BSHP- $\text{Cu}^{2+}$  karışımlarının IR spektrumları normalden biraz farklı çıkmaktadır. Transmitans çizgisinin üzerinde yukarı doğru artan pikler ortamdaki BSHP ligandının  $\text{Cu}^{2+}$  ile kompleks oluşturması ve bunun sonucunda azalmasından kaynaklanmaktadır. Ligand kompleks oluşturduğunda bağlarındaki elektron yoğunlukları değişmekte ve sonuç olarak, ligandın bazı titreşimleri kaymalar göstermektedir. Transmitans çizgisinin üzerinde çıkan  $1636 \text{ cm}^{-1}$  deki pik ligandın titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, transmitans çizgisinin altında, ortamda oluşan kompleksten kaynaklanan  $1667$  ve  $1621 \text{ cm}^{-1}$  deki pikler de açıkça görülmektedir. Metal/ligand oranı değiştiğinde, ligandan ve kompleksten kaynaklanan piklerde de değişimler olmaktadır. Bütün bunlar değerlendirildiğinde, çözelti ortamında CuBSHP kompleksi olduğu sonucuna varılmıştır. BSHP ligandı ile  $\text{Fe}^{3+}$  metalinin

etkileşimlerinin sıvı hücresinde izlenmesi sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 3.6'da yer almaktadır.



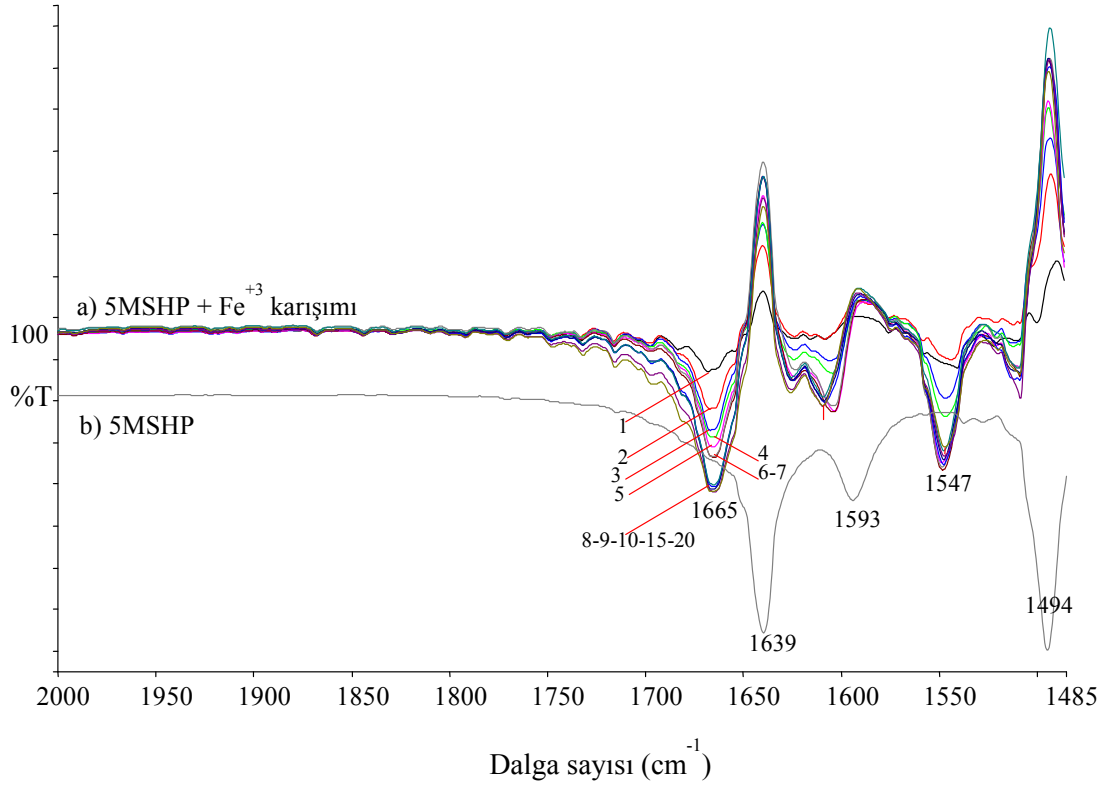
**Şekil 3.6:** BSHP ligandı ile Fe<sup>3+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve BSHP ligandının (b) IR spektrumları

Şekil 3.6 incelendiğinde, transmittans çizgisinin üstünde 1636 cm<sup>-1</sup> deki piklerin zamanla arttığı açıkça görülmektedir, bu da ligandın zamanla ortamda azaldığının göstergesidir. Transmittans çizgisinin altındaki 1670 ve 1617 cm<sup>-1</sup> deki pikler ortamda oluşan kompleksten kaynaklanan piklerdir ve bu piklerin zamanla artması da ortamda kompleksin oluştuğuna bir kanıt niteliğindedir.



**Şekil 3.7:** 5MSHP ligandı ile Cu<sup>2+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve 5MSHP ligandının (b) IR spektrumları

5MSHP ligandı ile Cu<sup>2+</sup> metalinin kompleks oluşum ortamının IR ile eşzamanlı izlenmesi ile elde edilen spektrumlar Şekil 3.7’de verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi, 1639 ve 1594 cm<sup>-1</sup> de transmitans çizgisinin üzerinde yukarı doğru artan pikler oluşmuştur, bu pikler ligandın titreşimlerine karşılık gelmektedir. Transmitans çizgisinin üzerindeki pik şiddetindeki artış, 5MSHP ligandının Cu<sup>2+</sup> ile kompleks oluşturması sonucu, ligand miktarındaki azalmadan kaynaklanır. Ayrıca, transmitans çizgisinin altında ortamda oluşan Cu5MSHP kompleksinden kaynaklanan 1664, 1610, 1560 ve 1542 cm<sup>-1</sup> deki pikler de açıkça görülmektedir. Şekil 3.8’de 5MSHP ile Fe<sup>3+</sup> metalinin kompleksleşme ortamına ait IR spektrumları verilmektedir.

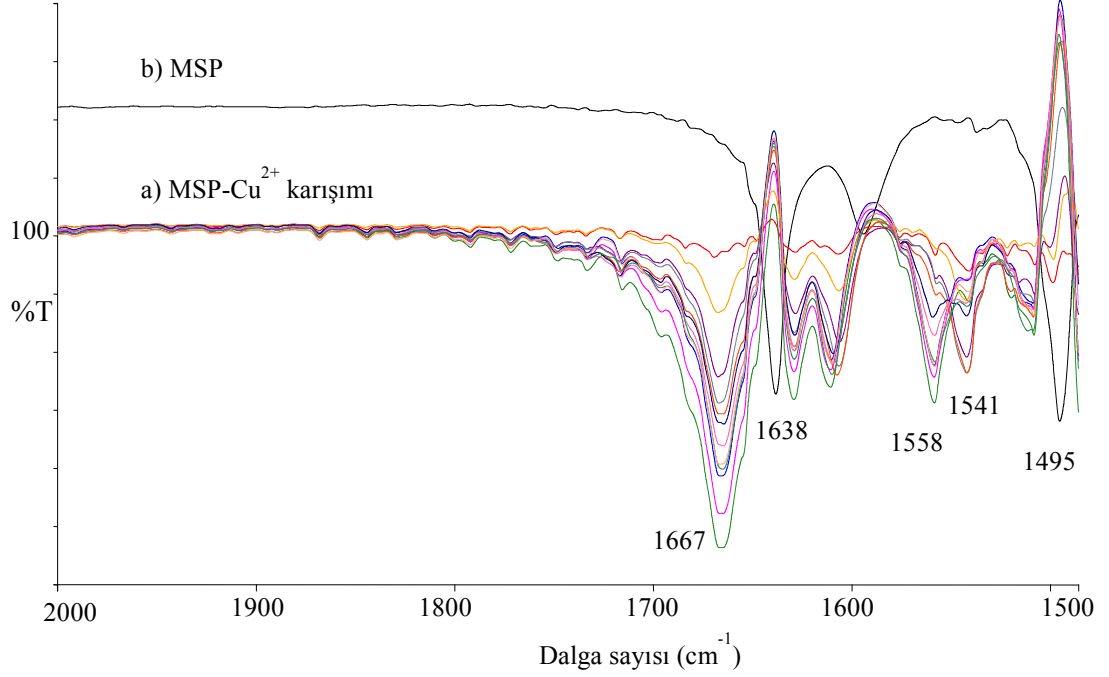


**Şekil 3.8:** 5MSHP ligandı ile  $Fe^{3+}$  metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve 5MSHP ligandının (b) IR spektrumları

5MSHP ile  $Fe^{3+}$  metalini kompleks oluşumu da 5MSHP çözeltisi bg tanımlanarak FT-IR ile incelenmiştir, böylelikle kompleksleşme öncesindeki ligandın vereceği muhtemel IR spektrumları sıfır kabul edilmiştir. 5MSHP- $Fe^{3+}$  karışımlarının IR spektrumlarına bakıldığında 1639, 1593 ve 1494  $cm^{-1}$  de, transmittans çizgisinin üzerinde yukarı doğru artan pikler oluştuğu açıkça görülmektedir (Şekil 3.8). Transmittans çizgisinin altındaki 1665 ve 1547  $cm^{-1}$  de pikler ise ortamda oluşan kompleksten kaynaklanmaktadır. Metal/ligand oranı değiştikçe ligandan ve kompleksten kaynaklanan pik şiddetlerinde de değişimler olmaktadır. Bu veriler ışığında, ortamda Fe5MSHP kompleksinin oluştuğu söylenebilir.

MSP ligandı ile  $Cu^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonlarının metanol içinde kompleks oluşturmasına ilişkin IR spektrumları sırasıyla Şekil 3.9 ve 3.10'da görülmektedir. Şekil 3.9'daki IR spektrumları incelendiğinde, transmittans çizgisinin üzerinde 1638 ve 1495  $cm^{-1}$  deki yukarı doğru artan pikler ortamdaki MSP ligandının  $Cu^{2+}$  ile kompleks oluşturduğunun göstergesidir. Metal ilavesiyle MSP ligandına ait 1638 ve 1495  $cm^{-1}$  deki titreşim bandları transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Ayrıca

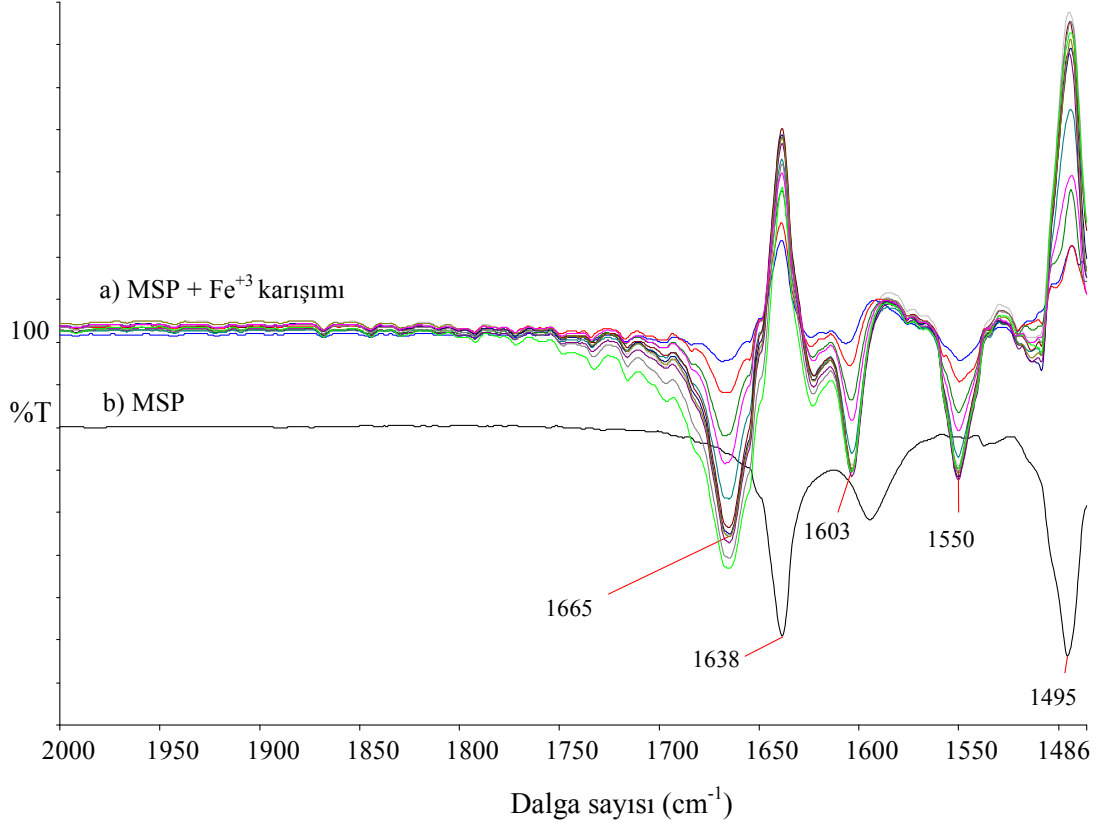
oluşan CuMSP kompleksine ait bantlar da transmittans çizgisinin altında 1667, 1558 ve 1541  $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir.



**Şekil 3.9:** MSP ligandı ile  $\text{Cu}^{2+}$  metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve MSP ligandının (b) IR spektrumları

MSP ligandı ile  $\text{Fe}^{+3}$  iyonunun metanol içinde kompleks oluşturmasına ilişkin IR spektrumları Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi, metal ilavesiyle MSP ligandına ait 1638 ve 1495  $\text{cm}^{-1}$  deki titreşim bantları transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Ayrıca oluşan komplekse ait bantlar da transmittans çizgisinin altında 1665, 1603 ve 1550  $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir. Diğerlerinde olduğu gibi, MSP ligandı ile  $\text{Fe}^{+3}$  metalinin çözelti ortamında kompleks oluşturduğu açıktır.





**Şekil 3.10:** MSP ligandı ile  $Fe^{3+}$  metalinin kompleks oluşum ortamının (a) ve MSP ligandının (b) IR spektrumları

### 3.2.2 Komplekslerin Özelliklerinin UV-Görünür Bölge Spektrometresi ile İncelenmesi

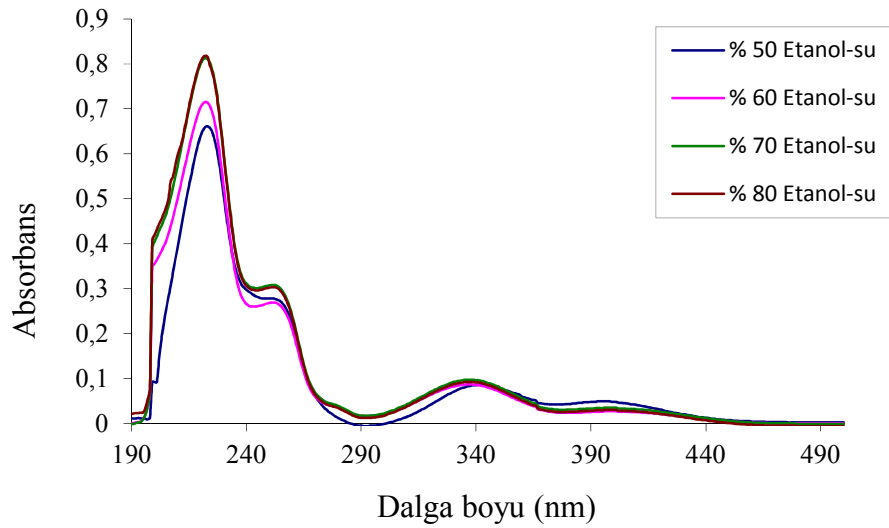
Çözeltilerin 190 nm - 900 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları alınmıştır, 500 nm dalga boyundan büyük değerlerde absorpsiyon sinyalleri çok küçük olduğundan ve dikkate değer pikler görülmediğinden, spektrumlar 190 – 500 nm aralığında verilmektedir.

#### 3.2.2.1 Çözgen Seçimi

Ligandları çözmek amacıyla farklı oranlarda hazırlanan etil alkol-su (v/v) karışımları denenmiş ve bu denemelerin sonucunda uygun çözüme karar verilmiştir.

Bunun için, liganların farklı hacimce yüzde oranlarında etanol-su çözümlerindeki absorpsiyon spektrumları değerlendirilmiştir.

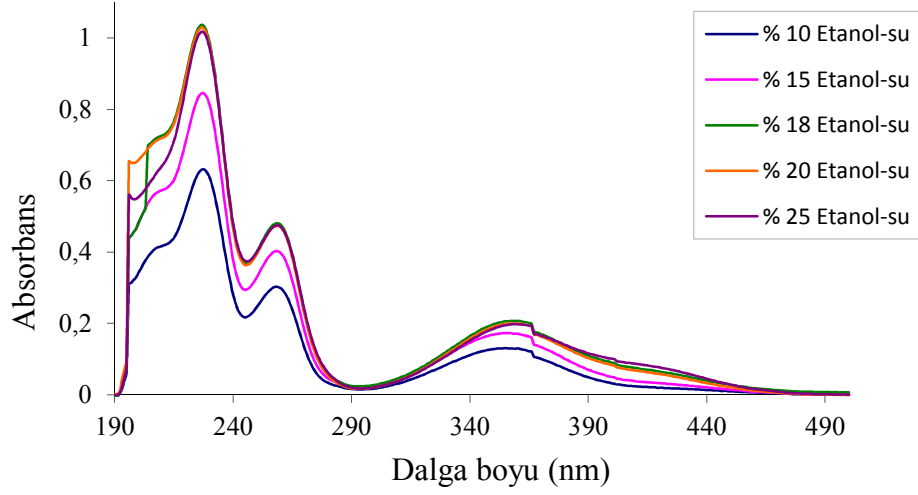
BSHP liganının %50 ile %80 arasında değişen etil alkol-su (v/v) çözümlerindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 3.11’de verilmektedir. Şekil 3.11’den de görüldüğü gibi %50 ve %60’lık etanol-su çözümlerinde elde edilen spektrumlardaki absorpsiyon sinyalleri diğer çözümlere göre daha düşüktür. Bu çözümler ortamında ligan muhtemelen koloidal olarak çözünmektedir, %70 ve üzerindeki etanol-su karışımındaki spektrumlar birbirine çok yakın çıkmıştır, bu da liganımızın %70 ve üzerindeki etanol oranlarındaki karışımlarda iyi çözündüğünü desteklemektedir. Çalışmamızda BSHP ile ilgili çözümlerin hazırlanmasında %70’lik etil alkol-su karışımı kullanılması uygun bulunmuştur.



**Şekil 3.11:** BSHP liganının farklı çözümlerindeki absorpsiyon spektrumu ( $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

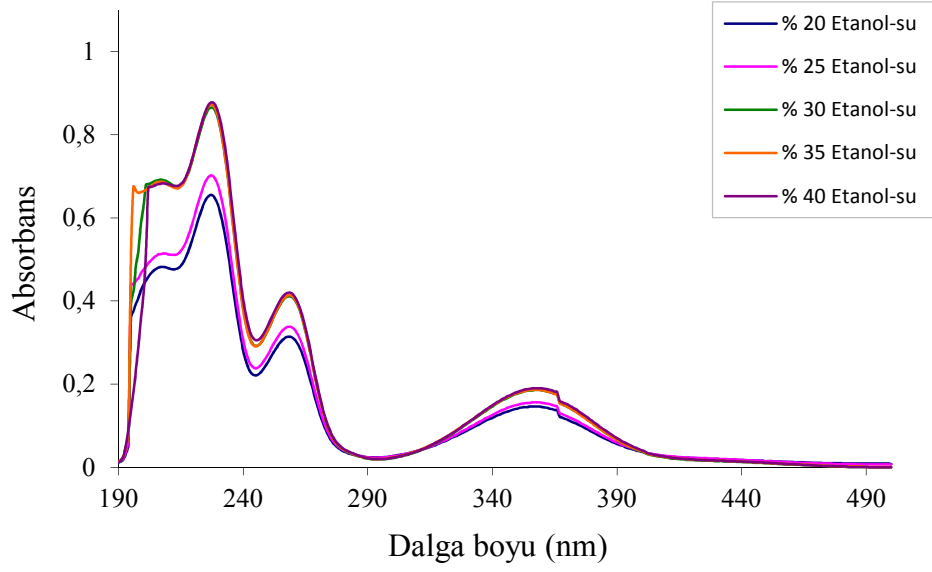
5MSHP’ nin %10 - %25 arasında değişen etil alkol-su (v/v) çözümlerinde absorpsiyon spektrumları Şekil 3.12’de görülmektedir. %18’in altındaki etanol-su karışımındaki çözümler ortamında 5MSHP liganının çok iyi çözünmediği gözlemlenmiştir ve absorpsiyon spektrumları da bunu desteklemektedir, %18 ve üzerinde etanol-su karışımında elde edilen spektrumlar birbirine çok yakın çıkmıştır bu da 5MSHP liganının %18 ve üzerindeki etanol-su karışımında iyi çözündüğünü desteklemektedir. 5MSHP liganıyla ilgili deneysel çalışmalarda

çözeltilerin hazırlanmasında %18'lik etil alkol-su karışımı kullanılması uygun görülmüştür.



**Şekil 3.12:** 5MSHP ligandının farklı çözenlerdeki absorpsiyon spektrumu ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

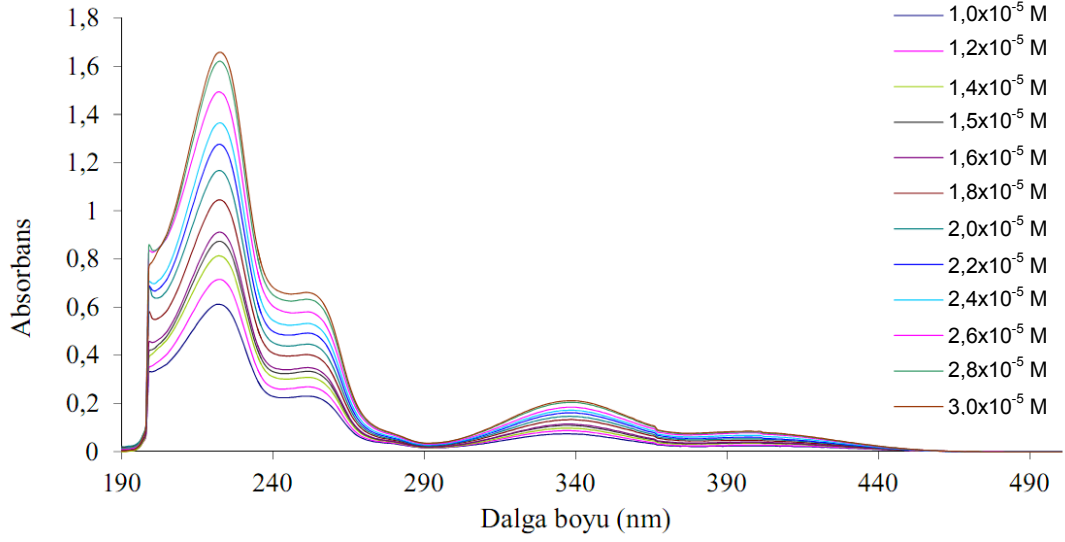
MSP ligandının %20 ile % 40 arasında değişen etil alkol-su çözenlerindeki absorbans spektrumları Şekil 3.13'de verilmiştir. Şekil 3.13' de de görüldüğü gibi %20 ve %25'lik etanol-su çözenlerinde elde edilen spektrumlardaki absorbans sinyalleri diğer çözenlere göre daha düşüktür. Bu çözen ortamında ligand muhtemelen çok iyi çözünmemektedir, %30 ve üzerindeki etanol-su karışımındaki spektrumlar birbirine çok yakın çıkmıştır bu da ligandımızın %30 ve üzerindeki etanol-su karışımında iyi çözündüğünü desteklemektedir. Çalışmamızda MSP ile ilgili çözeltilerin hazırlanmasında %30'luk etil alkol-su karışımı kullanılmasına karar verilmiştir.



**Şekil 3.13:** MSP ligandının farklı çözümlerdeki absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

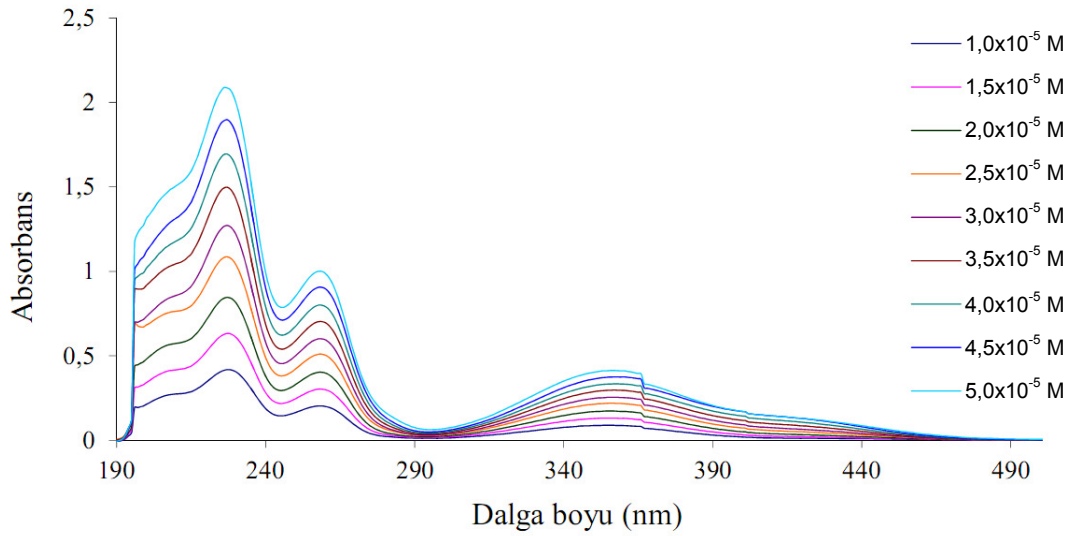
### 3.2.2.2 Schiff Bazlarının Derişime Bağlı Absorpsiyon Spektrumları

BSHP ligandı için  $1,0 \times 10^{-5}$  ile  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  aralığında değişen derişimlerdeki ligand çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.14' de yer almaktadır. Şekil 3.14' de de görüldüğü gibi  $1,8 \times 10^{-5}$  ve daha düşük derişimlerde absorbans sinyalleri 1'in altında kalmaktadır ve BSHP ligandıyla UV-görünür bölgede  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ve altındaki derişimlerde çalışılması uygundur. Ayrıca 240 nm'nin üzerinde dalga boylarında, daha yüksek derişimlerde çalışılması durumunda absorbans değerlerinin 1'i geçmediği de görülmektedir. BSHP ligandı ile metallerin oluşturduğu kompleks özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili yapılacak çalışmalarda  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  derişiminde çalışılmasına karar verilmiştir.



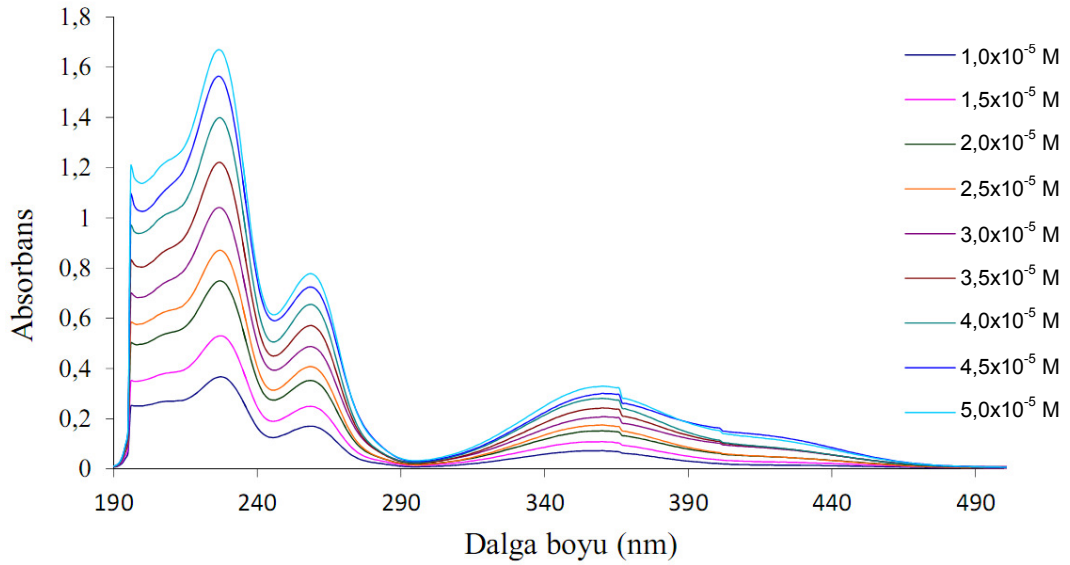
**Şekil 3.14:** BSHP ligandının derişime bağlı absorpsiyon spektrumları

5MSHP ligandı için  $1,0 \times 10^{-5}$  ile  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> derişim aralığında çalışılmış ve farklı derişimlerdeki ligand çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.15’ de verilmiştir. Şekilde verilen spektrumlar değerlendirildiğinde absorbans sinyallerinin,  $2,5 \times 10^{-5}$  ve daha düşük derişimlerde 1’in altında olduğu görülmüştür. 5MSHP ligandıyla ilgili spektrofotometrik çalışmalarda  $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> ve altındaki derişimler uygun bulunmuştur. Sonraki çalışmalarda 5MSHP için  $2,0 \times 10^{-5}$  derişiminde çalışılması kararlaştırılmıştır.



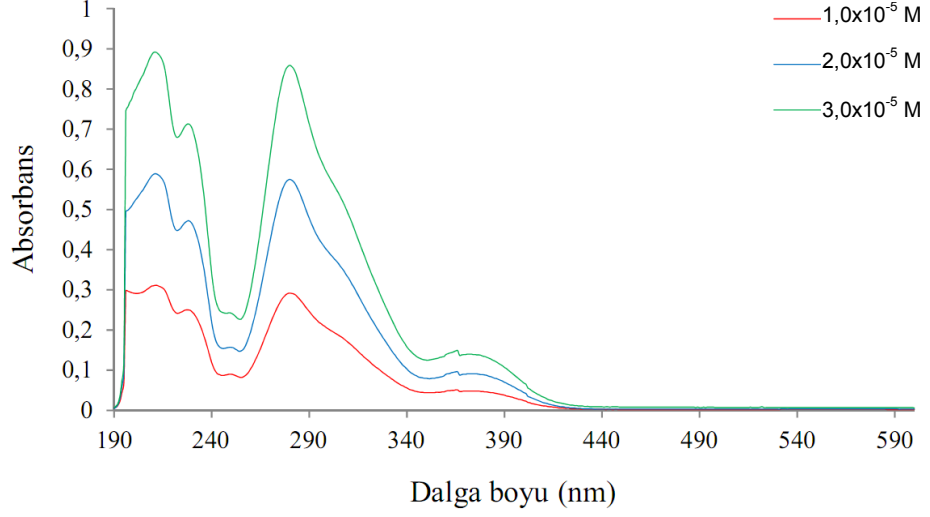
**Şekil 3.15:** 5MSHP ligandının derişime bağlı absorpsiyon spektrumları

MSP ligandı için  $1,0 \times 10^{-5}$  ile  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.16' da görülmektedir. Spektrumlar değerlendirildiğinde, absorbans sinyalleri  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> ve daha düşük derişimlerde 1'in altında olduğundan,  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> ve altındaki derişimlerde çalışılmasının uygun olduğu düşünülmüştür. Bu değerlendirmeler dikkate alınarak, MSP ligandıyla ilgili yapılacak ileriki çalışmalarda,  $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> derişiminde çalışılması planlanmıştır.



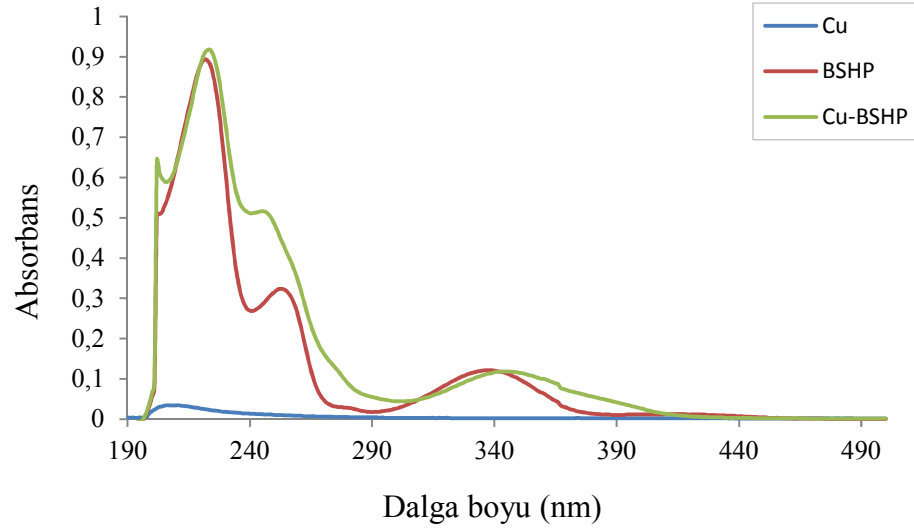
**Şekil 3.16:** MSP ligandının derişime bağı absorpsiyon spektrumları

Şekil 3.17'de 4MSHP ligandı için derişime bağı absorpsiyon spektrumları verilmekte ve absorbans sinyallerinin 1'in altında kaldığı görülmektedir. 4MSHP ligandıyla UV-görünür bölgede  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> derişiminde çalışılması uygun bulunmuştur.



**Şekil 3.17:** 4MSHP ligandının derişime bağlı absorpsiyon spektrumları

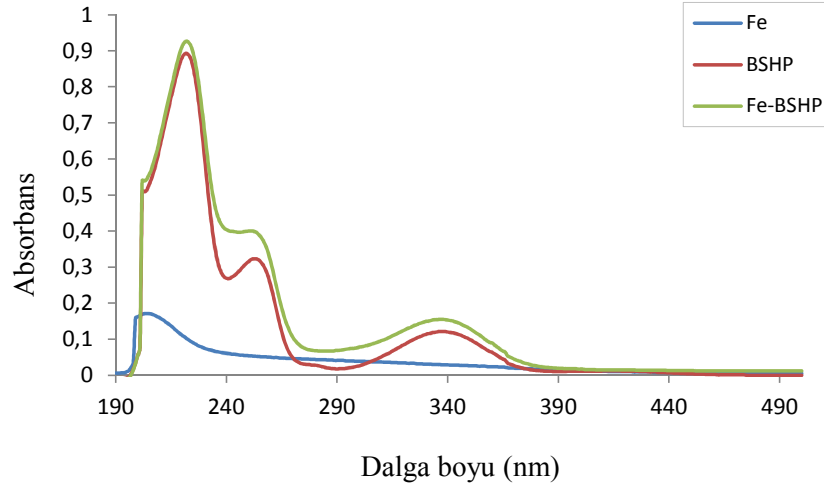
Her bir Schiff baz için karar verilen derişimlerde, metal, ligand ve kompleks çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarını içeren grafikler oluşturulmuştur. Şekil 3.18’de BSHP ligandı ve Cu(II) kompleksine ait spektrumlar görölmektedir.



**Şekil 3.18:** Cu, BSHP ve CuBSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları ( $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Şekil 3.18 incelendiğinde, BSHP ve Cu(II) kompleksinin absorpsiyon spektrumlarında 3 maksimum nokta gözlenmiştir. BSHP ligandının absorpsiyon sinyallerinin 220, 257 ve 336 nm ve CuBSHP’nin absorpsiyon sinyallerinin de 221, 249 ve 343 nm dalga boylarında maksimum olduğu görölmüştür. Ayrıca, kompleks

ile ligand absorbansları arasındaki farkın en büyük olduğu dalga boyunun 240 nm olduğu şekilden anlaşılmaktadır. Kompleksin absorbansının büyük, ligandın absorbansının nispeten daha küçük olduğu dalga boyları, kinetik ve kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi çalışmalarında tercih edilmektedir. BSHP ligandı ve Fe(III) kompleksine ait spektrumlar Şekil 3.19’da verilmektedir.

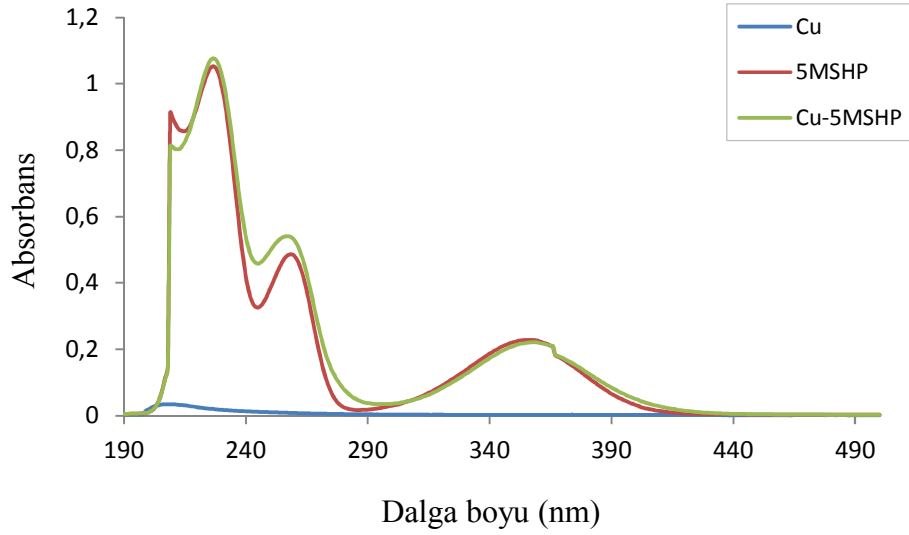


**Şekil 3.19:** Fe, BSHP ve FeBSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları ( $1,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

Şekil 3.19’da görüldüğü gibi BSHP’nin Fe(III) ile oluşturduğu kompleksin spektrumunda da liganda benzer şekilde 3 maksimum nokta bulunmaktadır. FeBSHP’nin maksimum absorbans yaptığı dalga boyları, BSHP ligandında olduğu gibi 220, 257 ve 336 nm’dir. Şekilde kompleks ile ligand absorbansları arasındaki farkın en büyük olduğu dalga boyunun 240 nm olduğu da açıkça görülmektedir. 240 nm dalga boyunda, kompleksin absorbansının ligandın absorbansına oranla daha büyük olması sebebiyle kompleks özellikleriyle ilgili bazı çalışmaların 240 nm’de yapılabileceği düşünülmüştür.

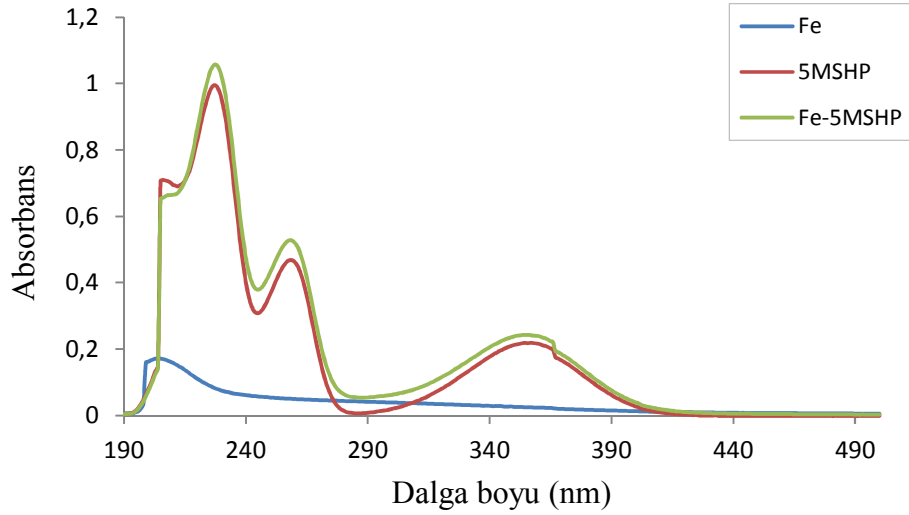
Cu(II), 5MSHP ve Cu5MSHP’nin absorpsiyon spektrumlarını içeren grafik Şekil 3.20’de yer almaktadır.





**Şekil 3.20:** Cu, 5MSHP ve Cu5MSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

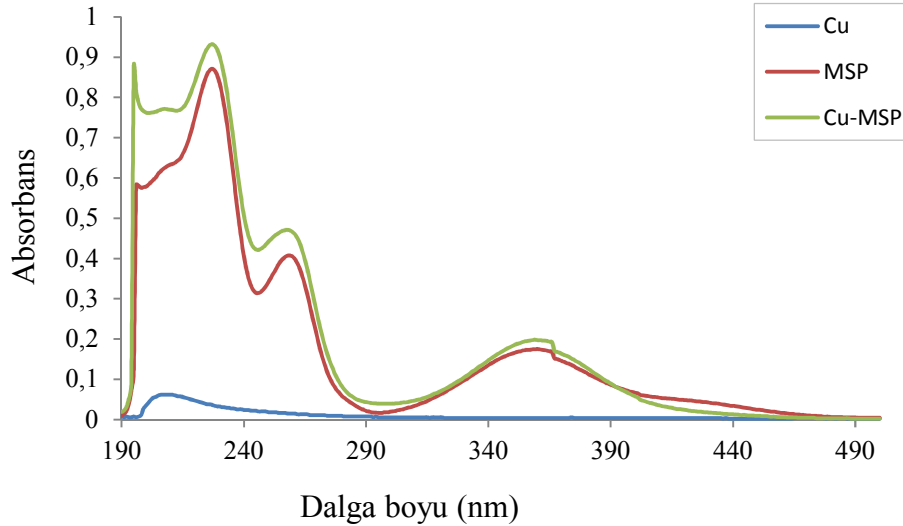
Şekil 3.20’de yer alan 5MSHP ve Cu(II) kompleksinin spektrumlarından da görüldüğü gibi ligand ve kompleksin absorpsiyonlarının maksimum olduğu dalga boyları; 227, 257 ve 357 nm’dir. Aynı ligandın Fe(III) kompleksine ait spektrum, serbest ligand ve metal ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 3.21’de verilmektedir.



**Şekil 3.21:** Fe, 5MSHP ve Fe5MSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

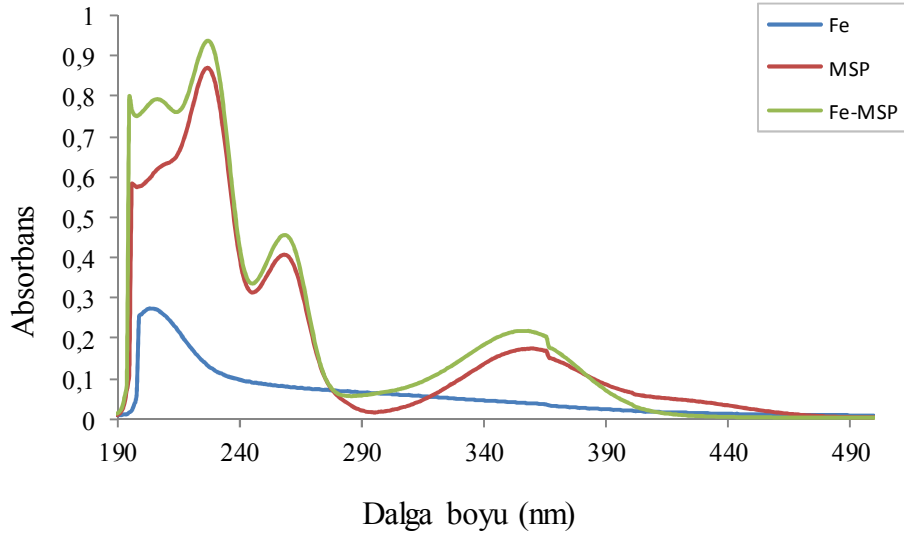
Şekil 3.21’de, Fe5MSHP kompleksinin spektrumunda da 3 maksimum nokta görülmektedir, maksimum absorbands sinyalinin gözleendiği dalga boyları 5MSHP ve Cu5MSHP ile aynı değerlerdir (227, 257 ve 357 nm).

MSP ligandı için de diğler ligandlarda olduğu gibi metal, ligand ve kompleks çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarını içeren grafikler oluşturulmuştur. Şekil 3.22 Cu(II), MSP ve CuMSP’ye ait spektrumları içermektedir. Şekilde verilen spektrumlar incelendiğinde, MSP ve CuMSP kompleksinin 3 maksimum noktası görülmektedir. MSP ligandı için elde edilen spektrumlar, 5MSHP için elde edilen spektrumlarla çok benzerlik göstermektedir ve absorbandsların maksimum olduğu dalga boyları; 227, 257, 357 nm’dir.



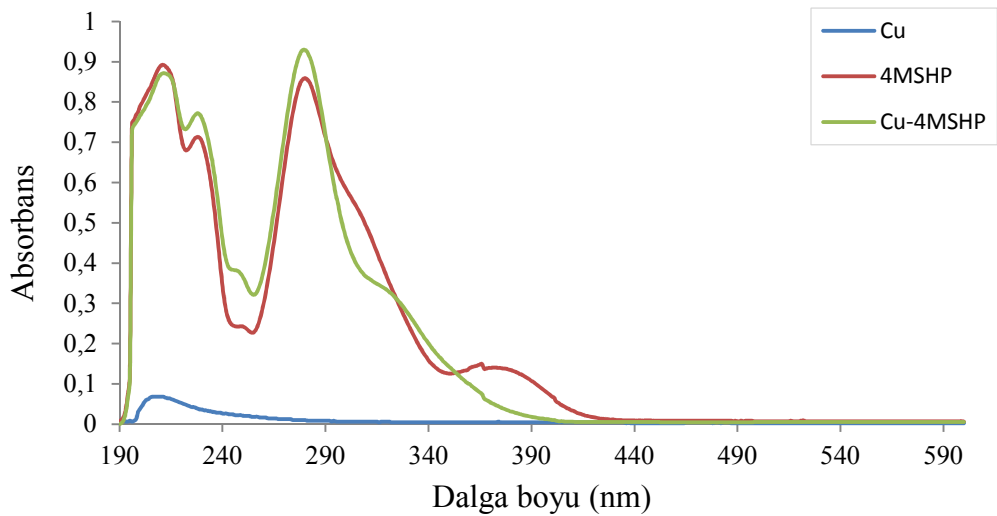
**Şekil 3.22:** Cu, MSP ve CuMSP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

Fe(III), MSP, FeMSP’ye ait absorpsiyon spektrumları Şekil 3.23’de görülmektedir. Şekilde yer alan spektrumlar değerlendirildiğinde, FeMSP’nin de MSP ve CuMSP’ye benzer şekilde; 227, 257 ve 357 nm dalga boylarında absorpsiyon sinyallerinin maksimum olduğu gözlenmiştir.



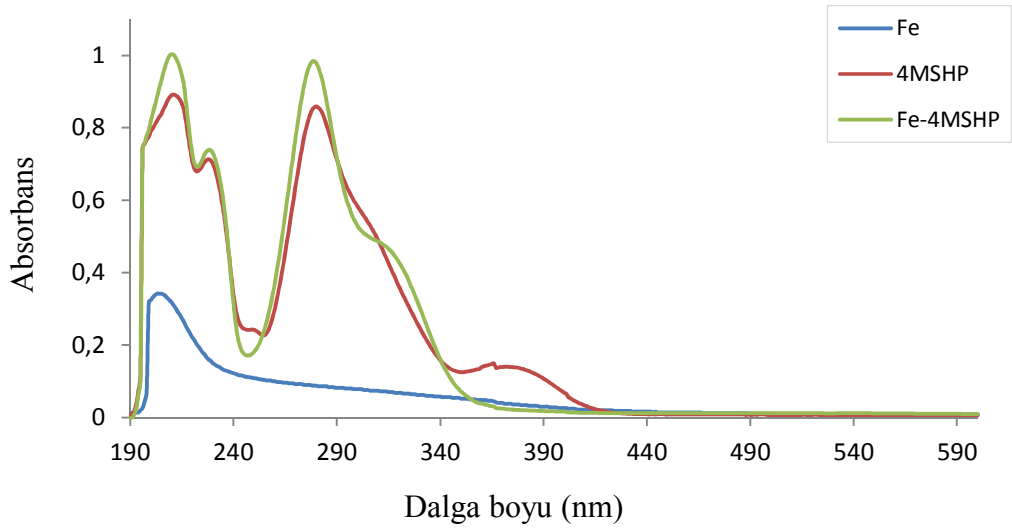
**Şekil 3.23:** Fe, MSP ve FeMSP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

4MSHP ligandı için metal, ligand ve kompleks çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarının yer aldığı grafikler Şekil 3.24 ve Şekil 3.25’de verilmektedir. Şekil 3.24’de yer alan 4MSHP ve Cu4MSHP’ye ait spektrumlar değerlendirildiğinde, 2 maksimum nokta gözlenmiştir. 4MSHP ve Cu4MSHP’nin maksimum absorbans yaptığı dalga boyları 213 ve 278 nm’dir. 278 nm’de Cu4MSHP’nin absorbans sinyalinin 4MSHP’nin absorbans sinyalinden daha büyük olması sebebiyle, kompleks özelliklerinin incelenmesi esnasında bu dalga boyunda çalışılması uygun görülmüştür.



**Şekil 3.24:** Cu, 4MSHP ve Cu4MSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

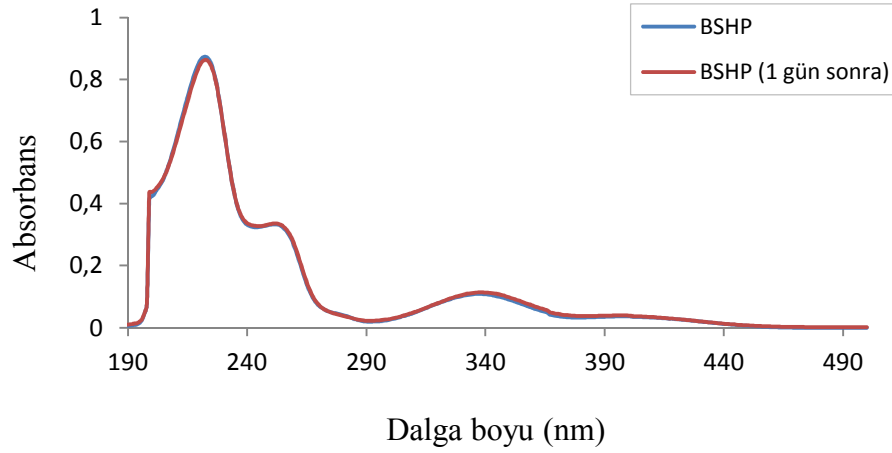
4MSHP ve Fe(III) kompleksine ait spektrumlar Şekil 3.25’de sunulmaktadır. Şekildeki spektrumlar incelendiğinde, Fe4MSHP kompleksine ait spektrumda, Cu4MSHP’de olduğu gibi 213 ve 278 nm dalga boylarında 2 maksimum nokta görülmüştür. Spektrumlardan görüldüğü gibi, 2 dalga boyunda da Fe4MSHP’nin absorbansı, 4MSHP’ye göre nispeten daha büyüktür. 4MSHP’nin Fe(III) ile oluşturduğu kompleks özelliklerinin UV-görünür bölge spektrometresiyle incelenmesinde, 278 nm dalga boyunda çalışılması uygun görülmüştür.



**Şekil 3.25:** Fe, 4MSHP ve Fe4MSHP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

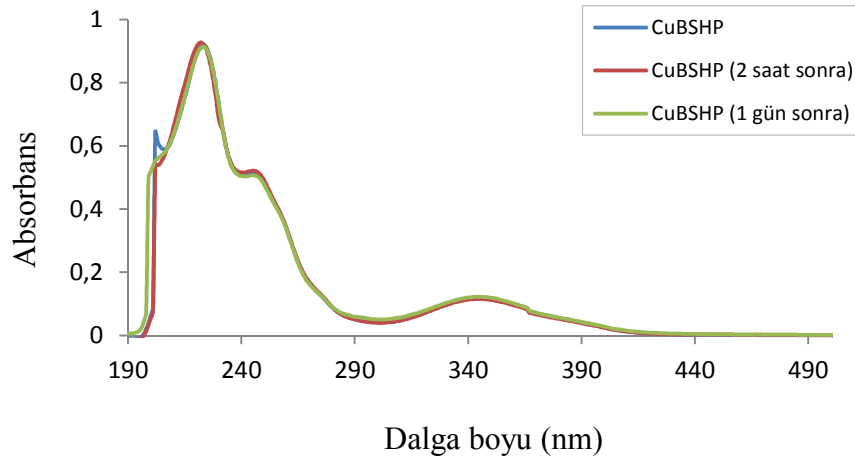
### 3.2.2.3 Komplekslerin Zamana Bağlı Absorpsiyon Spektrumları

Hazırlanan ligand ve kompleks çözeltilerinin dayanıklılıklarını ne kadar süre ile koruduklarını görebilmek ve hazırlanan çözeltilerinin gün içinde sağlıklı bir şekilde kullanılabileceğinden emin olmak için bu çözeltilerin 24 saat sonunda spektrumları çekilerek, taze çözeltilerinki ile karşılaştırılmıştır. BSHP ligandının zamana bağlı absorpsiyon spektrumlarının değişimi Şekil 3.26’da verilmektedir.



**Şekil 3.26:** BSHP ligandının zamana bağlı absorpsiyon spektrumu ( $1,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

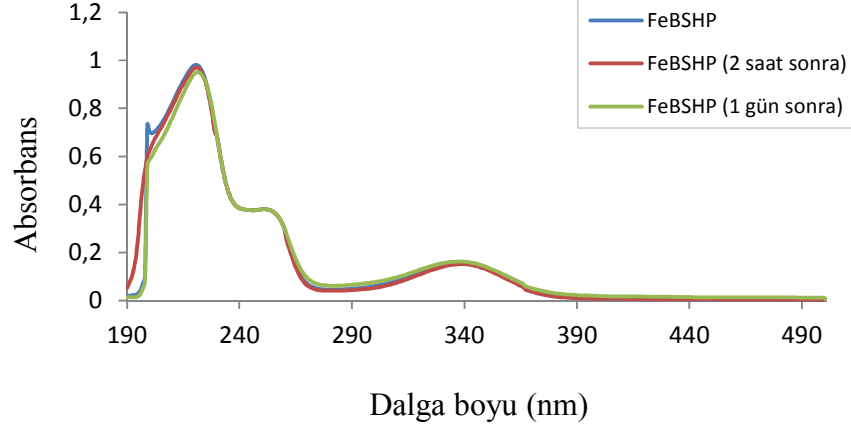
Şekil 3.26’da verilen grafik incelendiğinde, BSHP ligandının spektrumlarında 1 gün içerisinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. 220 nm’deki % absorbans değişimi -1,63 olarak hesaplanmış ve bu da ligandın absorbans sinyallerinin 1 gün sonrasında çok fazla değişmediğini desteklemiştir. BSHP’nin Cu(II) kompleksine ait spektrumlar elde edilmiş ve Şekil 3.27’de sunulmuştur. CuBSHP’nin gün içerisinde çekilen spektrumlarında ciddi değişimler görülmemiştir. CuBSHP için, 221 nm’de % absorbans değişimleri, 2 saat ve 1 gün sonrasında sırasıyla +1,53 ve -0,33 olarak bulunmuştur.



**Şekil 3.27:** CuBSHP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu ( $1,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

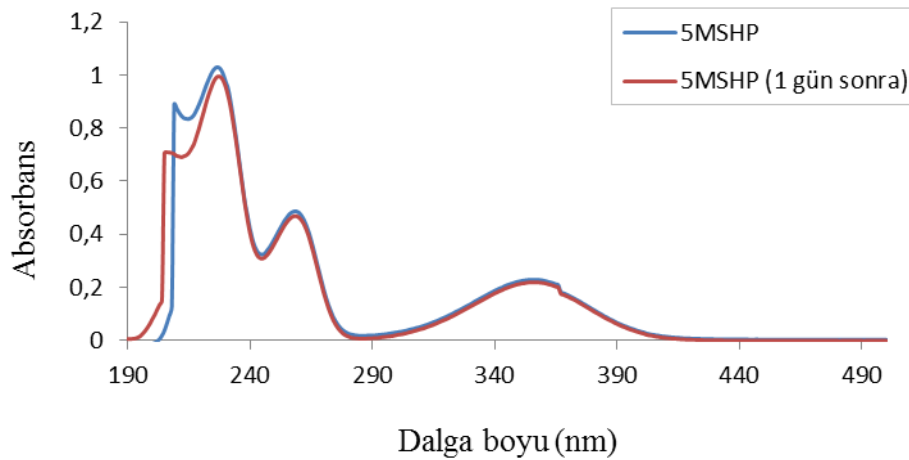
FeBSHP’nin zamana bağlı absorpsiyon spektrumları Şekil 3.28’de yer almaktadır. Şekildeki spektrumlarda 1 gün içerisinde dikkate değer bir değişim

olmadığı görülmektedir. Ayrıca, 220 nm dalga boyunda % absorpsiyon değişimleri -1,22 (2 saat sonrası) ve -2,56 (1 gün sonrası) olarak hesaplanmış ve FeBSHP çözeltilerinin gün içinde sağlıklı bir şekilde kullanılabilirliği düşünülmüştür.



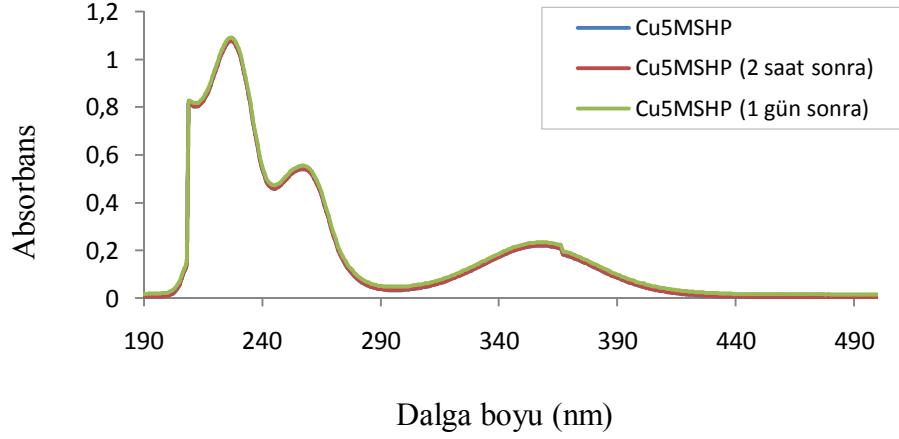
**Şekil 3.28:** FeBSHP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu ( $1,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

5MSHP ligandı ve komplekslerinin spektrumlarında 1 gün içerisinde ciddi bir değişiklik olup olmadığını incelemek için yapılan deneyler sonucu, Şekil 3.29-3.31'de yer alan grafikler elde edilmiştir. Şekil 3.29'da verilen 5MSHP'nin spektrumlarından da anlaşıldığı gibi 1 gün içerisinde spektrumlarda küçük değişiklikler görülmektedir. Bu ligand için 1 gün sonrasındaki % absorpsiyon değişimi 227 nm'de -3,30 olarak hesaplanmıştır. 227 nm'den küçük dalga boylarında ise absorpsiyon değişiminin artacağı grafikten anlaşılmaktadır, bu düşünülerek 5MSHP ligandı ile yapılan deneylerin uzun sürelere yayılmaması gerektiği düşünülmüştür.



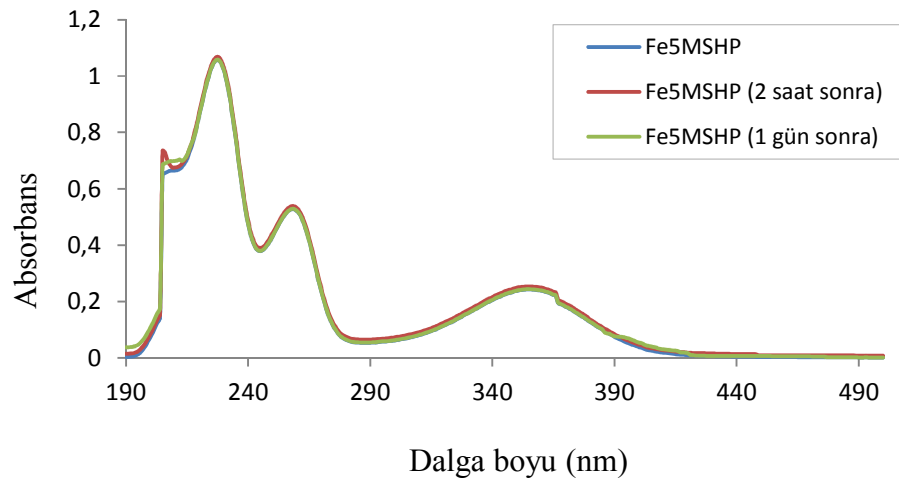
**Şekil 3.29:** 5MSHP ligandının zamana bağlı absorpsiyon spektrumu ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

Cu5MSHP için gün içerisinde çekilen absorpsiyon spektrumları Şekil 3.30'da yer almaktadır. Cu5MSHP'nin spektrumunda gün içinde kayda değer değişiklik olmadığı görülmektedir. 227 nm'de 2 saat ve 1 gün sonraki spektrumlar için, % absorbans değişimleri sırasıyla +0,28 ve +1,09 olarak hesaplanmıştır.



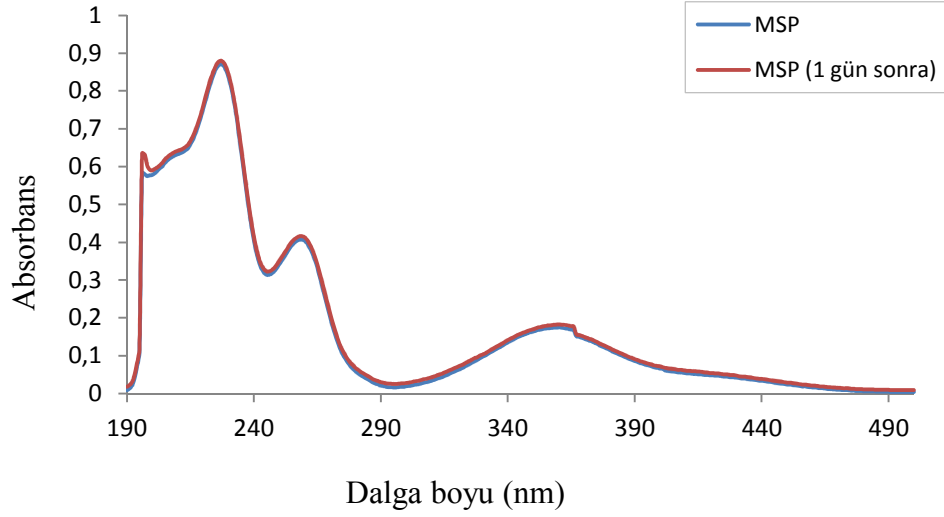
**Şekil 3.30:** Cu5MSHP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Fe5MSHP için zamana bağlı absorpsiyon spektrumları Şekil 3.31'de verilmektedir. Grafik incelendiğinde, Fe5MSHP'nin spektrumlarında ciddi bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Fe5MSHP için de 227 nm dalga boyunda % absorbans değişimleri -0,60 (2 saat sonra) ve +1,57 (1 gün sonra) olarak bulunmuştur.



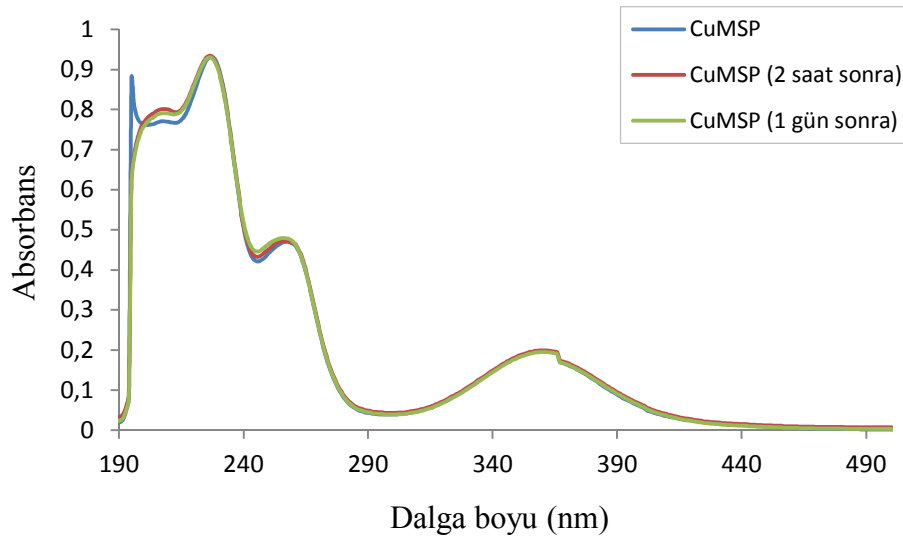
**Şekil 3.31:** Fe5MSHP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Şekil 3.32’de verilmekte olan MSP ligand çözeltisinin zamana bağlı olarak absorpsiyon spektrumlarının değişimleri incelenmiş ve spektrumların büyük ölçüde çakıştığı görülmüştür. Ayrıca 227 nm’de 1 gün sonrasındaki % absorpsiyon değişimi +1,03’dür.



**Şekil 3.32:** MSP ligandının zamana bağlı absorpsiyon spektrumu ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

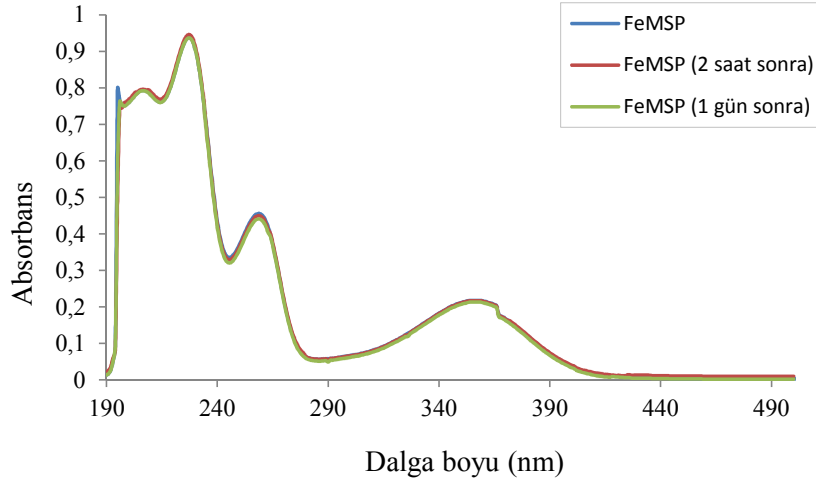
Şekil 3.33’da yer alan CuMSP’ye ait spektrumlar değerlendirildiğinde, diğer komplekslere benzer şekilde, CuMSP’nin spektrumlarında da dikkate değer değişikliklerin olmadığı söylenebilir (Şekil 3.33). 2 saat ve 1 gün sonraki % absorpsiyon değişimleri 227 nm’de +0,21 ve -0,22 olarak hesaplanmış, bu da gün içinde CuMSP’nin spektrumunda ciddi değişiklikler olmadığını desteklemektedir.



**Şekil 3.33:** CuMSP kompleksinin zamana bağlı absorpsiyon spektrumu ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)



FeMSP kompleksinin zamana bağı absorpsiyon spektrumları Şekil 3.34'de sunulmuş ve şekildeki spektrumlar incelendiğinde, FeMSP kompleks çözeltilerinin spektrumlarında gün içinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. FeMSP için, 227 nm'de % absorbands değişimleri, 2 saat ve 1 gün sonrasında sırasıyla +0,85 ve -0,11 olarak hesaplanmıştır.

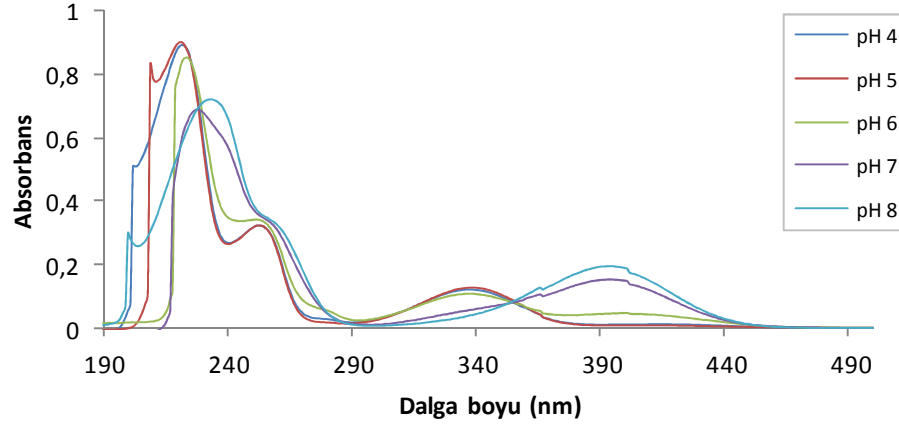


**Şekil 3.34:** FeMSP kompleksinin zamana bağı absorpsiyon spektrumu ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

Ligandlar ve komplekslerin zamana bağı absorpsiyon spektrumlarının değerlendirilmesiyle 1 gün içinde spektrumlarda kayda değer değişiklikler olmadığı sonucuna varılmıştır.

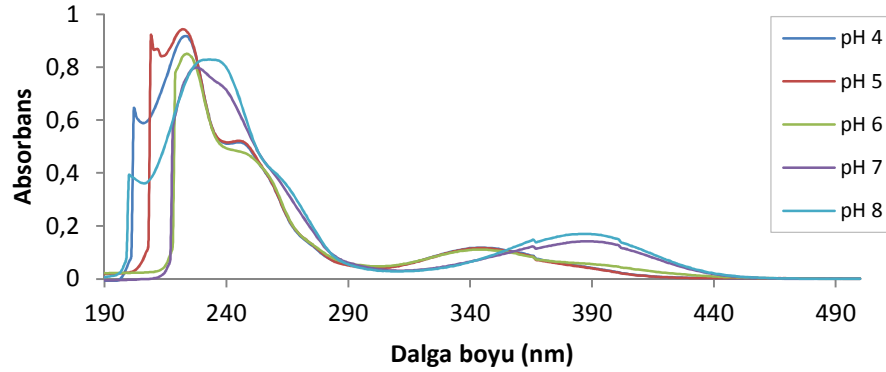
#### 3.2.2.4 pH Etkisi

Kompleks ve ligand çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarının pH değişiminden nasıl etkilendiği incelenmiş ve elde edilen bulgular bu bölümde sunulmuştur. BSHP ligandı ve kompleksleriyle ilgili spektrumlar Şekil 3.35-3.37'de görülmektedir.



**Şekil 3.35:** BSHP ligandının farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $1,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

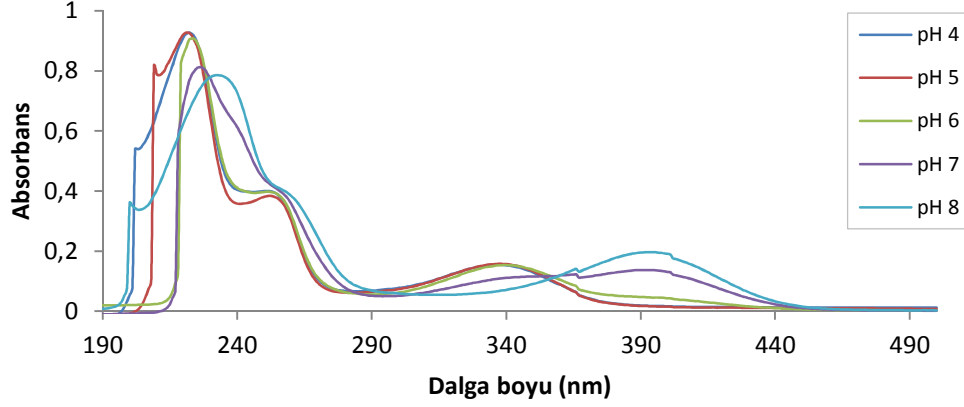
Şekil 3.35’de verilen spektrumlar değerlendirildiğinde, ortam pH’sinin yükselmesiyle birlikte BSHP ligandının absorpsiyon spektrumundaki maksimum noktaların, dalga boyunun arttığı bölgeye kaydığı görülmüştür. Maksimum absorbansların olduğu 336 nm’deki pikin 390 nm’ye, 220 nm’deki pikin de 230 nm’ye doğru kaydığı şekilde açıkça görülmektedir. BSHP ligandının Cu(II) kompleksinin spektrumuna pH etkisi Şekil 3.36’da yer almaktadır.



**Şekil 3.36:** CuBSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $1,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

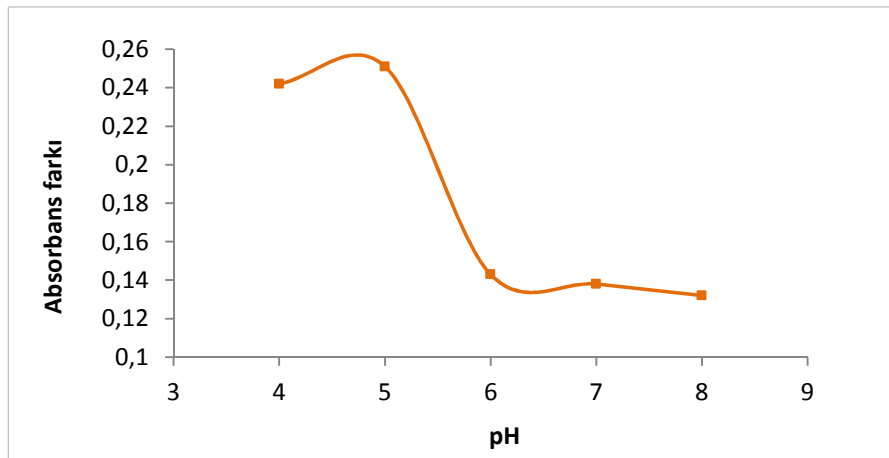
Şekil 3.36’dan da anlaşıldığı gibi yüksek pH değerlerinde, CuBSHP kompleks spektrumlarında maksimum absorbansın olduğu dalga boyları 340 nm’den 390 nm’ye ve 220 nm’den 230 nm’ye doğru kaymıştır. FeBSHP kompleksine ait pH’ya bağlı spektrumlar da Şekil 3.37’de sunulmaktadır. Benzer şekilde, pH

yükselmesiyle birlikte maksimum noktaların yüksek dalga boylarına doğru kaydığı gözlenmiştir.



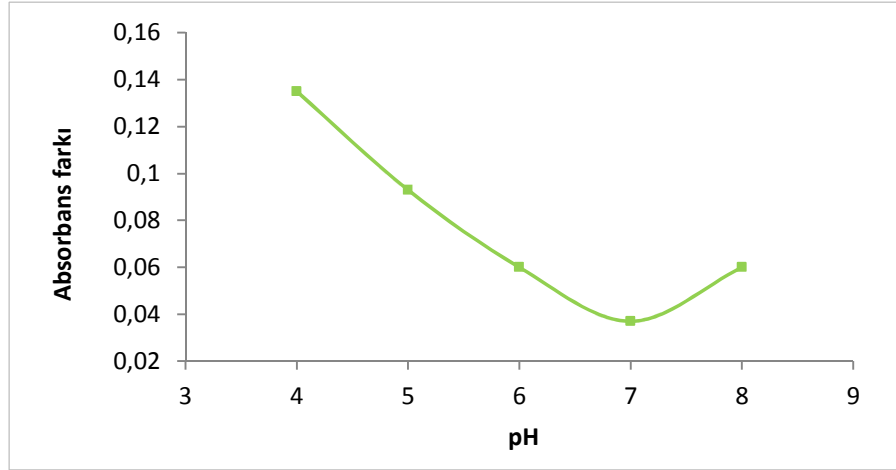
**Şekil 3.37:** FeBSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Kompleks özelliklerini belirlemek amaçlı çalışmaların yapılacağı dalga boyu seçilirken, kompleksin absorbans sinyalinin ligandın absorbans sinyalinden yüksek olmasına dikkat edilmelidir. Kinetik çalışmaların yapılacağı dalga boyunda kompleks ve ligand absorbansları arasında farkın mümkün olduğunca çok olması istenmektedir ve bu dikkate alınarak pH seçilmelidir. Bu düşünülerek pH'ye bağlı olarak absorbans farkının daha net görüldüğü grafikler oluşturulmuştur. BSHP'nin Cu(II) ile oluşturacağı kompleks için çizilen grafik Şekil 3.38'de sunulmuştur.



**Şekil 3.38:** CuBSHP ile BSHP absorbans farkının pH ile değişimi ( $\lambda = 240 \text{ nm}$ )

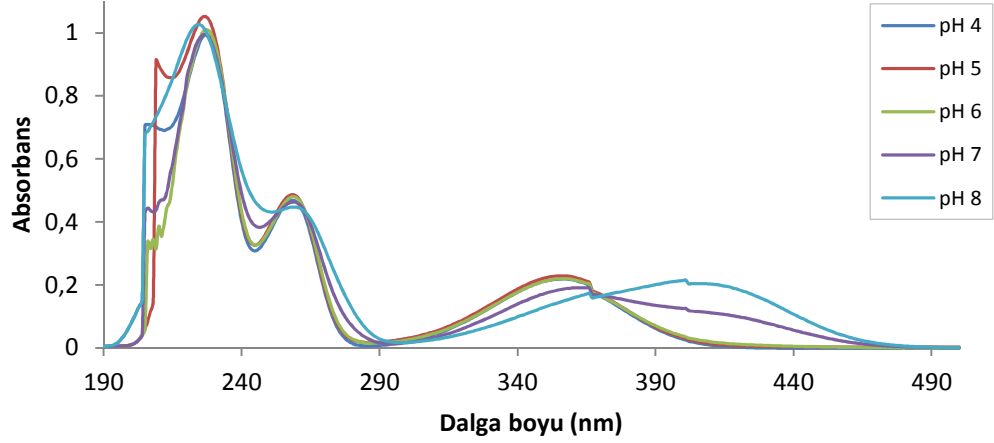
Şekil 3.38’de verilen grafik incelendiğinde 240 nm’ de kompleks ve ligand arasındaki absorbans farkının pH 5’den sonra düştüğü görülmüştür. Şekilde 240 nm dalga boyunda Cu(II) kompleksi için fark sinyalinin 0,25’e yükseldiği görülmektedir. CuBSHP kompleksinin kinetiğinin, fark sinyalinin en yüksek olduğu 240 nm de pH 5’de çalışılması uygun görülmüştür.



**Şekil 3.39:** FeBSHP ile BSHP absorbans farkının pH ile değişimi ( $\lambda = 240$  nm)

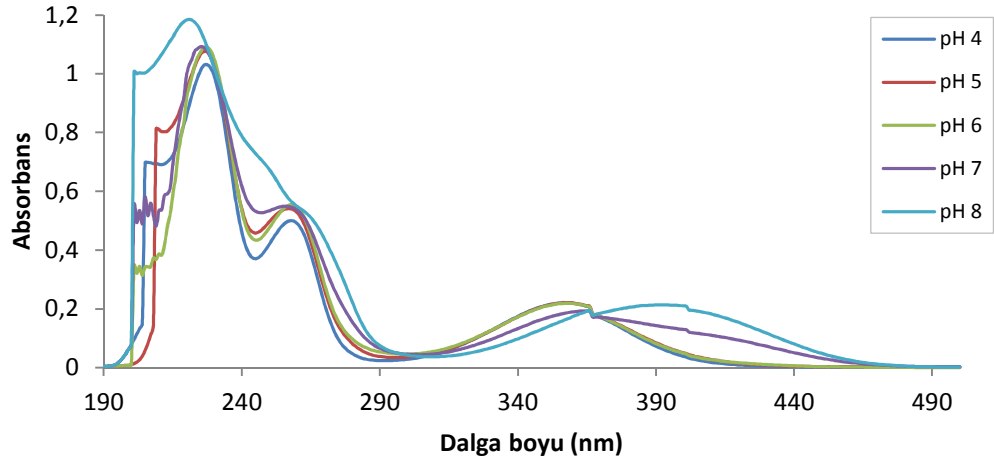
Şekil 3.39’da yer alan FeBSHP ile BSHP absorbans farkının pH ile değişim grafiğine bakıldığında, kompleks ve ligand arasındaki absorbans farkının pH arttıkça azaldığı görülmektedir. 240 nm dalga boyunda Fe(III) kompleksi ve ligand arasındaki absorbans farkı 0,14’e yükselmiştir. FeBSHP kompleksinin kinetiğinin fark sinyalinin en yüksek olduğu 240 nm de pH 4’de çalışılması uygun bulunmuştur. Kompleks stokiometrisini belirlemek için Job metodu ya da mol oranı metodunun uygulanmasında da kinetik çalışmalarda olduğu gibi, aynı pH değerlerinde çalışılması uygun görülmüştür.

5MSHP ligandı ve komplekslerinin pH 4-8 değerleri arasındaki tampon çözeltilerdeki absorpsiyon spektrumları Şekil 3.40-3.42 arasında yer almaktadır.



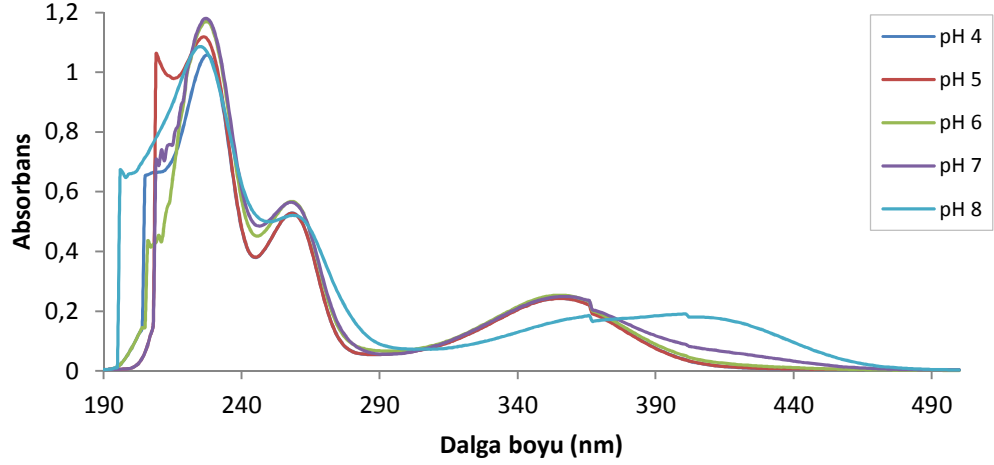
**Şekil 3.40:** 5MSHP ligandının farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

5MSHP ligandının spektrumunu içeren Şekil 3.40'a bakıldığında, pH 7 ve 8 olduğunda 357 nm'deki pikin yüksek dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Şekil 3.41'de Cu5MSHP kompleks spektrumunun pH ile değişimi verilmiş ve şekil değerlendirildiğinde, pH'nın artışıyla 357 nm'deki pikin 390 nm'ye doğru kaydığı gözlenmiştir.



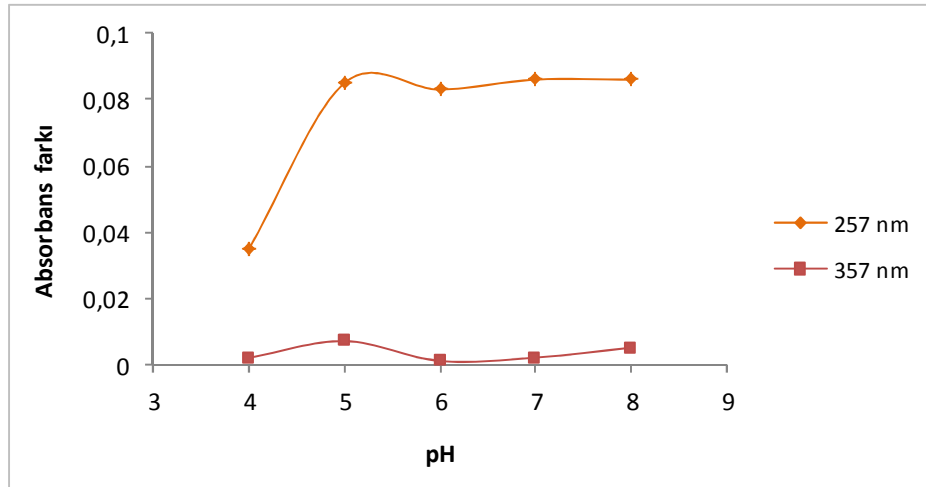
**Şekil 3.41:** Cu5MSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

Fe5MSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları Şekil 3.42'de görülmektedir. pH 8 olduğunda 357 nm'deki pikin 390 nm dalga boyuna kaydığı şekilden anlaşılmaktadır.



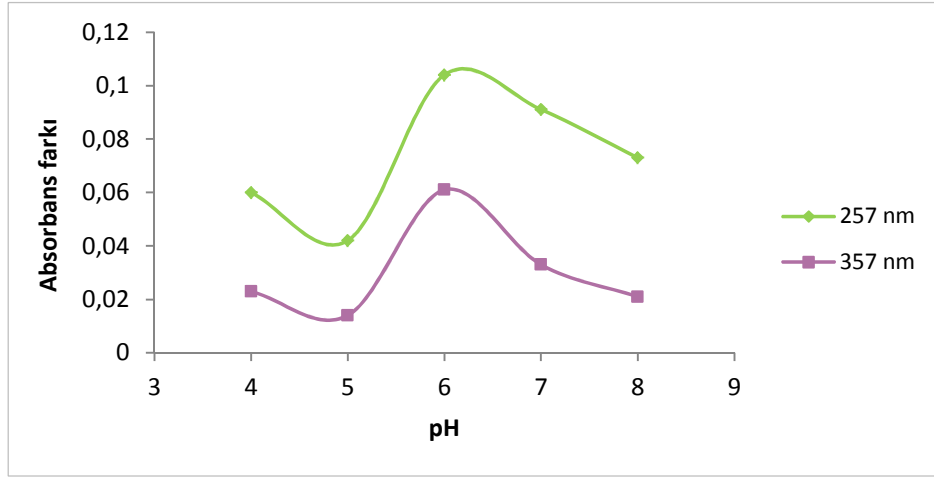
**Şekil 3.42:** Fe5MSHP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

Kompleks ile ligand absorpsans sinyalleri arasındaki farkın pH'ye bağlı olarak değişiminin izlendiği grafikler elde edilmiş ve Cu5MSHP için Şekil 3.43'de, Fe5MSHP için Şekil 3.44'de verilmiştir.



**Şekil 3.43:** Cu5MSHP ile 5MSHP absorpsans farkının pH ile değişimi

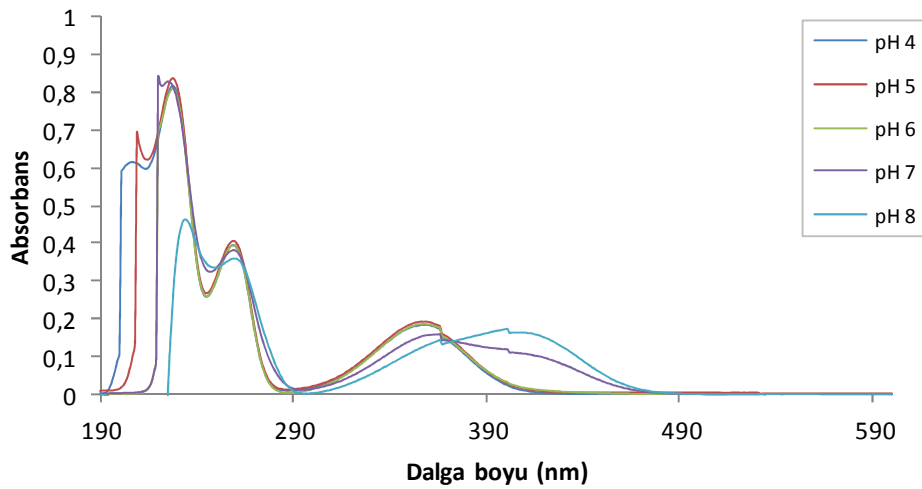
Şekil 3.43'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, 257 ve 357 nm dalga boylarında pH 5'de, kompleks ve serbest ligand arasındaki absorpsans fark sinyali, diğer pH'lere kıyasla daha yüksektir. Bu ve kompleks spektrumuna pH etkisi dikkate alınarak, 5MSHP'nin bakır ile oluşturduğu kompleks özelliklerinin incelenmesinde pH 5'de çalışılmasına karar verilmiştir.



**Şekil 3.44:** Fe5MSHP ile 5MSHP absorbans farkının pH ile değişimi

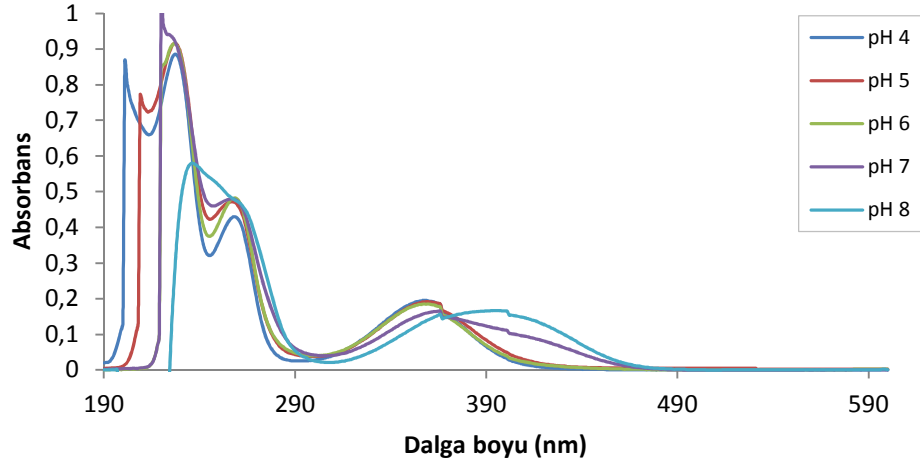
Şekil 3.44'de verilen kompleks ile serbest ligand absorbansları arasındaki farkın pH ile değişim grafiği incelendiğinde, 257 ve 357 nm dalga boylarında, 5MSHP'nin demir kompleksiyle ilgili çalışmalarda ortam pH'sinin 6 olmasının uygun olduğu görülmektedir. Bu durum, 5MSHP'nin demir kompleksi için kompleksleşme veriminin en yüksek olduğu pH değerinin 6 olduğunu göstermektedir.

MSP ligandının pH 4-8 değerleri arasındaki tampon çözeltilerdeki absorpsiyon spektrumları Şekil 3.45'de verilmiştir. Şekildeki spektrumlardan da anlaşıldığı gibi, ortam pH'sı 7 ve 8 olduğunda 357 nm'deki pik de daha yüksek dalga boylarına doğru kaymıştır.



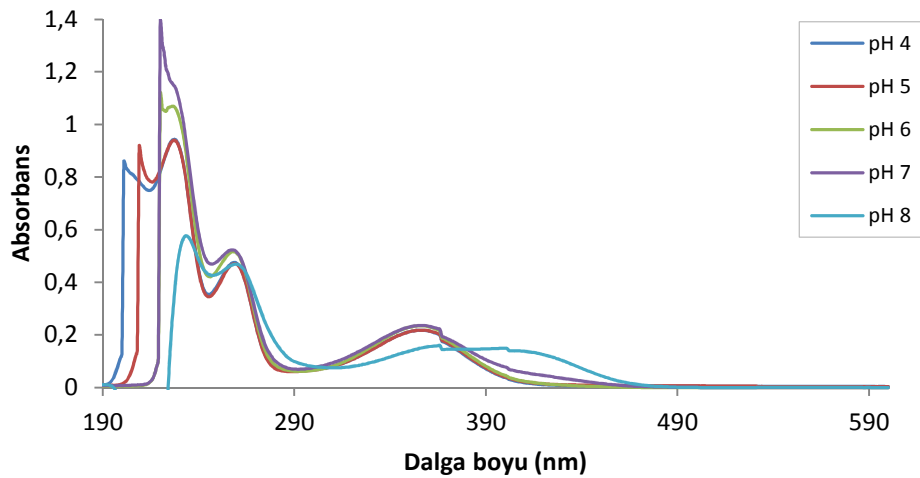
**Şekil 3.45:** MSP ligandının farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)

CuMSP kompleks spektrumuna pH etkisi Şekil 3.46’da görülmektedir. Şekilde yer alan grafiğe bakıldığında, pH değerinin yükselmesiyle birlikte diğerlerinde olduğu gibi 357 nm’deki pik daha düşük enerjili bölgeye kaymıştır.



**Şekil 3.46:** CuMSP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

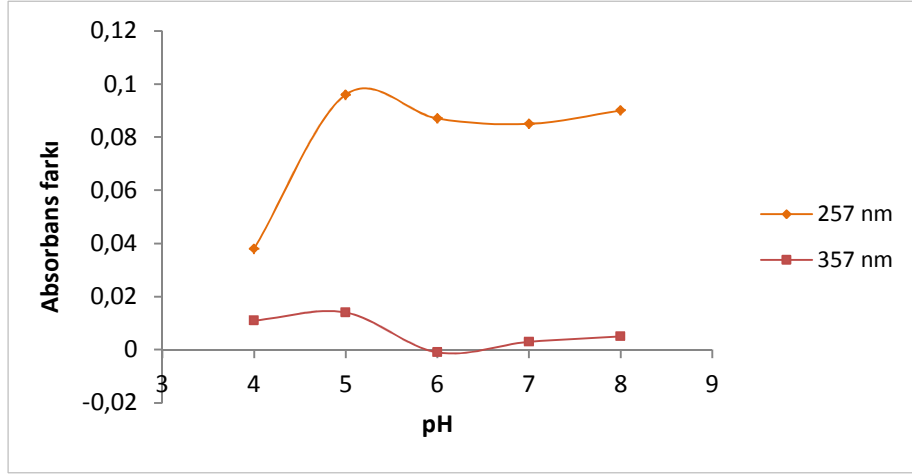
MSP'nin Fe(III) ile kompleksinin farklı pH değerlerindeki spektrumları Şekil 3.47’de sunulmaktadır. Şekildeki grafik incelendiğinde, diğer pH larda maksimum absorbansın gözlemlendiği 357 nm’deki pikin, pH 8’de 390 nm’ye kaydığı açıkça görülmektedir.



**Şekil 3.47:** FeMSP kompleksinin farklı pH değerlerindeki absorpsiyon spektrumları ( $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

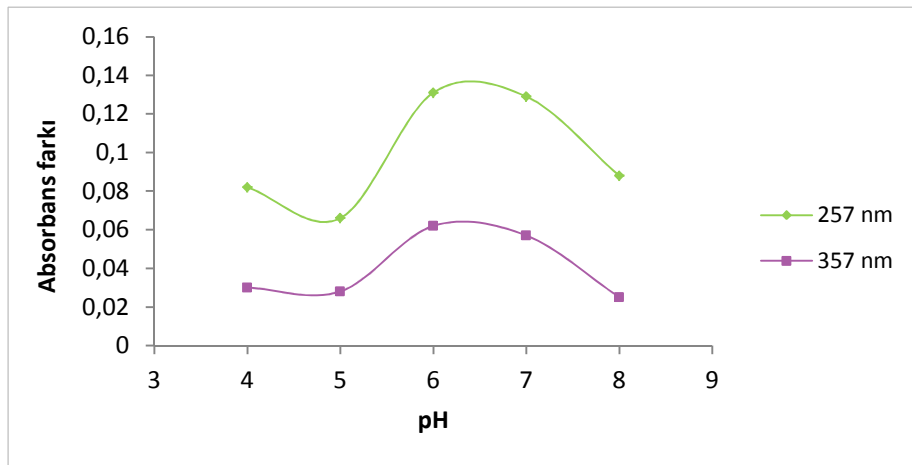


Kompleks özelliklerinin belirlenmesinde yapılacak diğer çalışmalarda kompleks ve ligand absorbanları arasında farkın mümkün olduğunca yüksek olması istenmekte ve bu farkın daha net görüldüğü dalga boylarında oluşturulan grafikler değerlendirilmektedir. CuMSP ve FeMSP için pH değişimine bağlı olarak absorban farkının daha net görüldüğü grafikler sırasıyla Şekil 3.48 ve Şekil 3.49'da yer almaktadır.



Şekil 3.48: CuMSP ile MSP absorban farkının pH ile değişimi

Şekil 3.48 değerlendirildiğinde, CuMSP ile MSP absorban fark sinyalinin en yüksek olduğu dalga boyları 257 ve 357 nm olarak tespit edilmiştir, bu dalga boylarında en yüksek absorban değerleri pH 5'de ölçüldüğünden, kompleksleşme veriminin en yüksek olduğu pH olarak seçilmiştir.

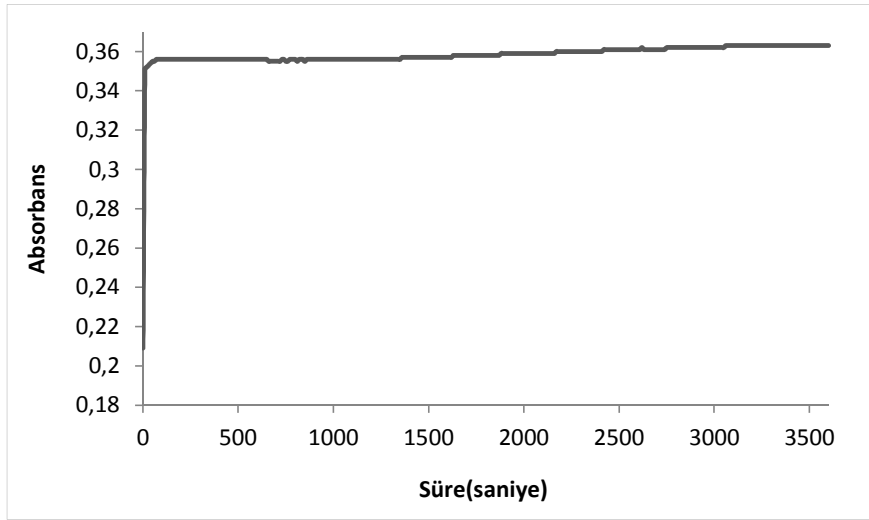


Şekil 3.49: FeMSP ile MSP absorban farkının pH ile değişimi

Şekil 3.49'daki grafikte MSP ile Fe(III)'ün kompleksleşme verimine pH etkisi görülmektedir. MSP'nin demir kompleksiyle ilgili çalışmalarda ortam pH'sinin 6 olması uygun bulunmuştur.

### 3.2.2.5 Kinetik Çalışmalar

Kompleksleşme reaksiyonlarının dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi amacı ile yapılan kinetik çalışmalarda, komplekslerin zamana bağlı absorban sinyallerinin değişimi izlenmiştir. Şekil 3.50 ve 3.51'de BSHP'nin sırasıyla Cu(II) ve Fe(III) komplekslerine ait, zamana bağlı absorban değişimleri görülmektedir. Grafiklerden de anlaşılacağı gibi 1 dakika içinde kompleks oluşumu tamamlanmaktadır. Komplekslerin absorban sinyallerinin 1 saat süresince hemen hemen sabit kaldığı gözlemlendiğinden, kompleksin dayanıklılığını bu süre içinde koruduğu da söylenebilir.

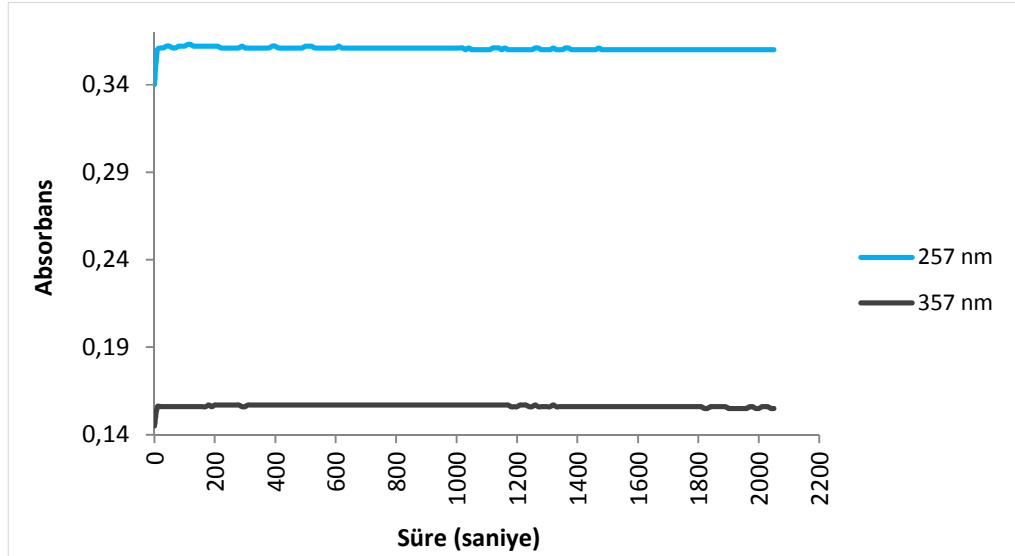


**Şekil 3.50:** CuBSHP kompleksinin absorbanının zamana bağlı değişimi ( $\lambda = 240 \text{ nm}$ , pH=5, 25 °C)



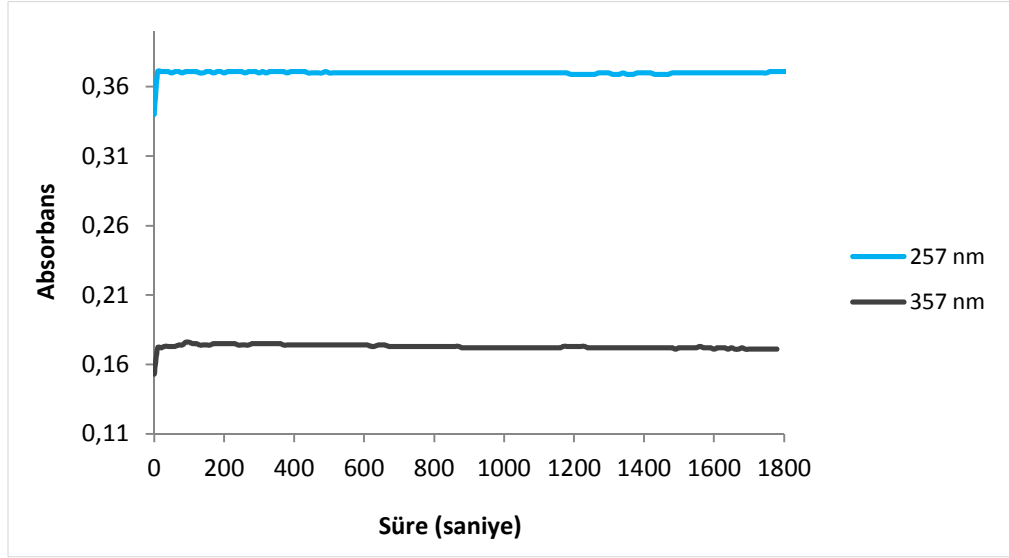
**Şekil 3.51:** FeBSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi ( $\lambda = 240 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

5MSHP ligandı ile ilgili kinetik çalışmalar maksimum absorbansın gözlemlendiği 257 ve 357 nm dalga boylarında çalışılarak, kompleks absorbansının zamanla değişim grafikleri oluşturulmuştur. 5MSHP'nin Cu(II) ile oluşturduğu kompleksin absorbansının zamana bağlı değişim grafiği Şekil 3.52'de verilmektedir. Şekilde kompleks oluşumunun 1 dakikada tamamlandığı görülmektedir.



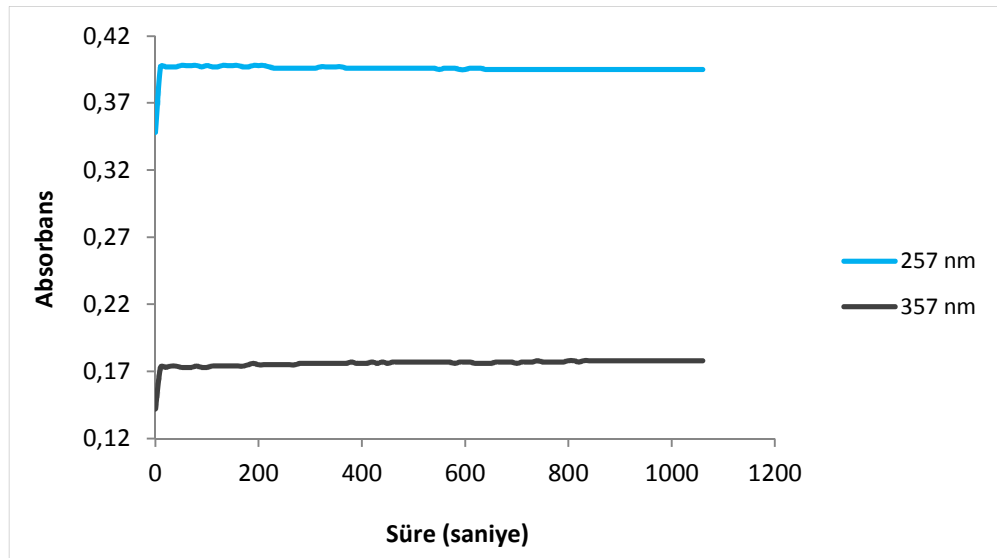
**Şekil 3.52:** Cu5MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi ( $\text{pH}=5$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

5MSHP ligandının Fe(III) kompleksi için kinetik değişim grafiği Şekil 3.53'de görülmekte ve şekilden 1 dakika içinde kompleks oluşumunun tamamlandığı anlaşılmaktadır.



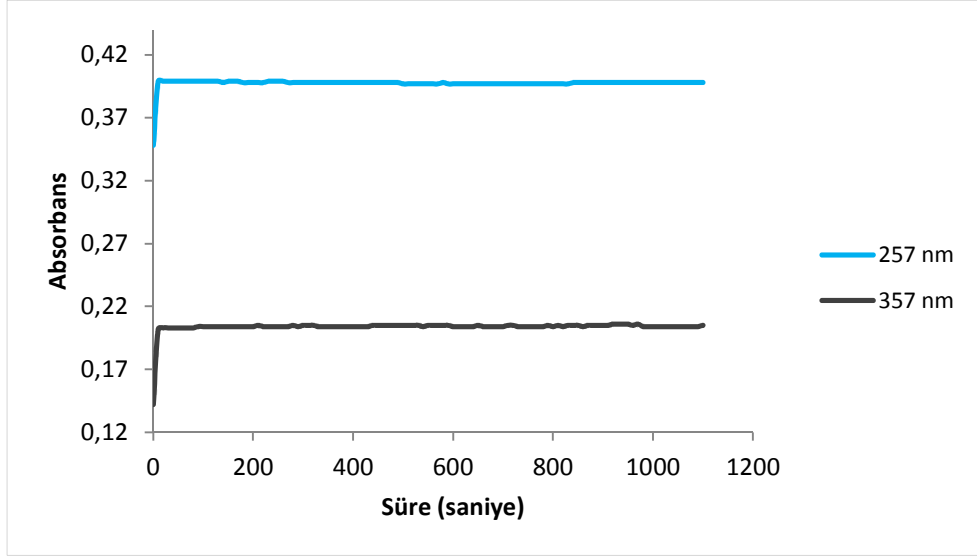
**Şekil 3.53:** Fe5MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=6, 25 °C)

MSP'nin metallerle oluşturduğu komplekslerin kinetik değişim grafikleri için 257 ve 357 nm dalga boylarında çalışılmıştır. CuMSP için elde edilen grafik Şekil 3.54'de verilmektedir.



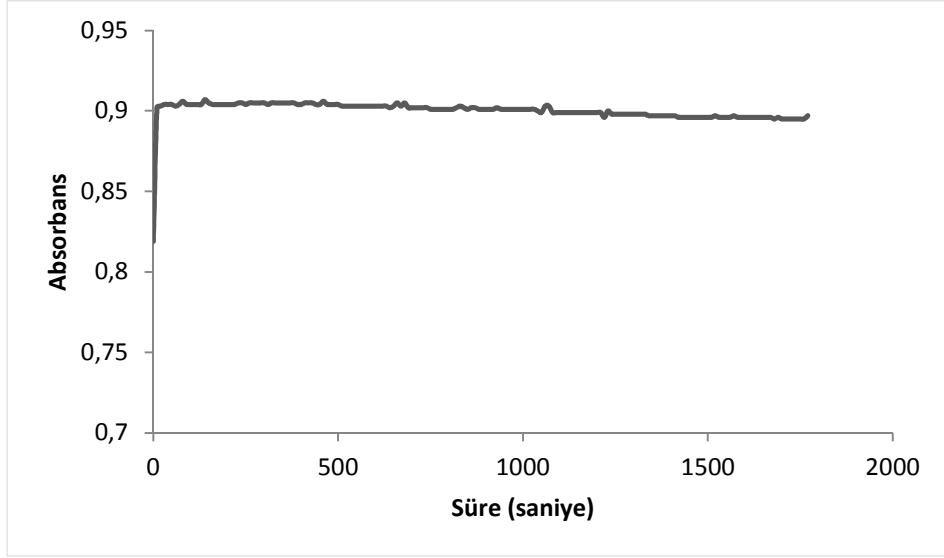
**Şekil 3.54:** CuMSP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=5, 25 °C)

Şekil 3.54 değerlendirilmiş ve CuMSP kompleks oluşumunun 1 dakika içinde tamamlandığı gözlenmiştir, 1 dakika sonrasında absorbans sinyallerinin hemen hemen hiç değişmemesi de kompleksin dayanıklılığını bu süre içinde koruduğunu göstermektedir. MSP'nin bir diğer kompleksi FeMSP için oluşturulan kinetik değişim grafiği de Şekil 3.55'de verilmektedir.



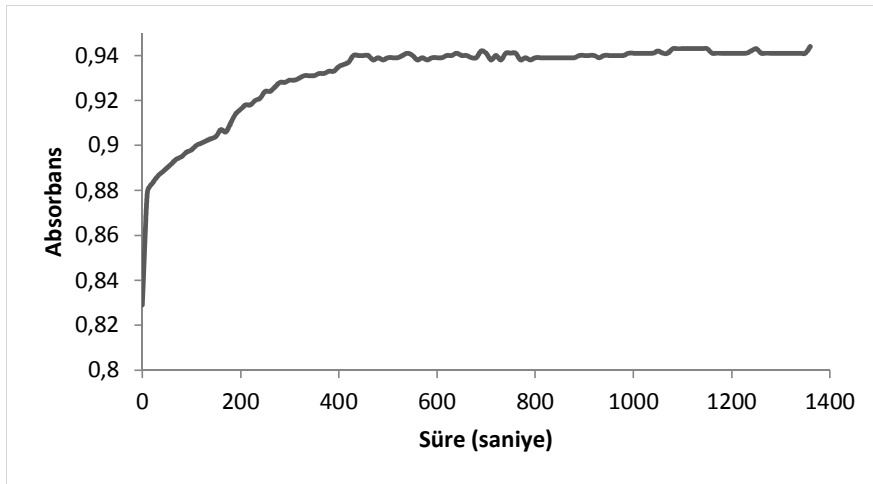
**Şekil 3.55:** FeMSP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi (pH=6, 25 °C)

4MSHP ligandının Cu(II) ve Fe(III) ile kompleksleşmesiyle ilgili kinetik değişimler 278 nm'de izlenmiş ve oluşturulan grafikler sırasıyla Şekil 3.56 ve 3.57'de verilmiştir.



**Şekil 3.56:** Cu4MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi ( $\lambda = 278 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Cu4MSHP kompleks oluşumunun 1 dakika içinde tamamlandığı Şekil 3.56'dan anlaşılmaktadır. Absorbans sinyalleri ilk 1 dakikadan sonra hemen hemen sabit kaldığından, kompleksin dayanıklılığını bu süre içinde koruduğu söylenebilir. Şekil 3.57'de Fe4MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi sunulmaktadır. Şekilden de açıkça görüleceği gibi, Fe4MSHP kompleks oluşumu, 10 dakika içinde tamamlanmaktadır. Fe(III) katyonu ile 4MSHP ligandı arasındaki kompleksleşmenin dengeye gelme süresi, diğer komplekslerle kıyaslandığında daha uzundur.

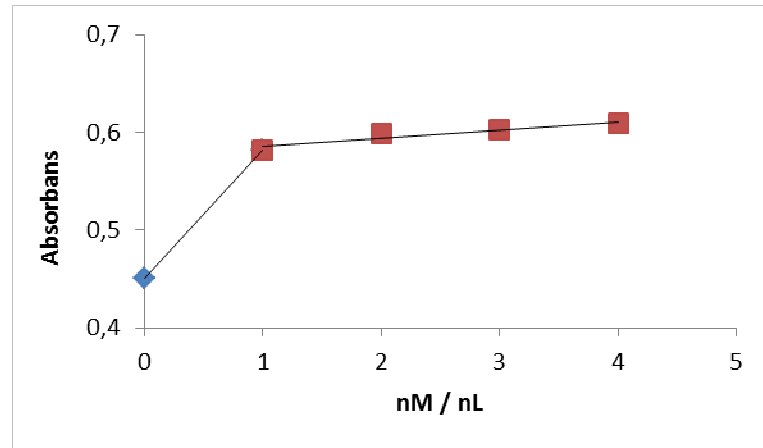


**Şekil 3.57:** Fe4MSHP kompleksinin absorbansının zamana bağlı değişimi ( $\lambda = 278 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

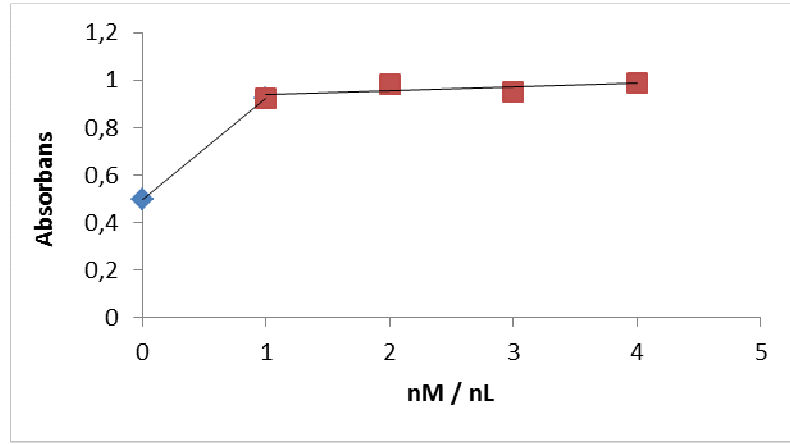
Kompleks absorbansının zamana bağılı değişim grafikleri değerlendirilerek kompleksleşmenin dengeye geldiği zaman tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen grafiklerden, Fe4MSHP dışındaki bütün komplekslerin oluşumunun 1 dakika içinde tamamlandığı görülmektedir. Fe4MSHP için kompleks oluşum süresi ise 10 dakika olarak gözlenmiştir. Bu veriler dikkate alınarak, Fe4MSHP dışında diğer komplekslerle ilgili yapılacak daha sonraki çalışmalarda absorbans ölçümleri için 1 dakikanın yeterliği olduğu düşünülerek, bütün ölçümlerden önce sabit 5'er dakikalık beklemler uygun bulunmuştur. Fe4MSHP kompleksiyle ilgili yapılacak ileriki çalışmalarda ise 10 dakikalık beklemlerin uygun olduğu düşünülmüştür.

### 3.2.2.6 Mol Oranı Metodu ile Elde Edilen Bulgular

Komplekslerdeki metal:ligand oranının mol oranı yöntemiyle belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda, metal/ligand mol oranlarına karşı kompleks absorbansı alınarak grafikler oluşturulmuştur. CuBSHP ve FeBSHP için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 3.58 ve 3.59'da verilmektedir.

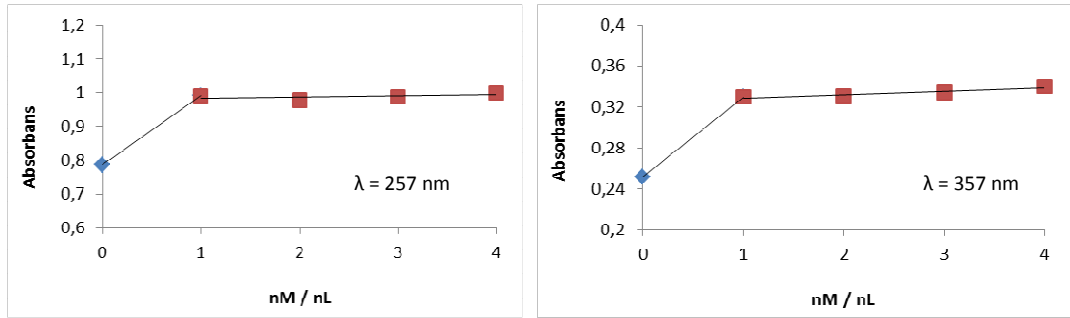


Şekil 3.58: CuBSHP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=5,  $\lambda = 343$  nm)



**Şekil 3.59:** FeBSHP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=4,  $\lambda = 336$  nm)

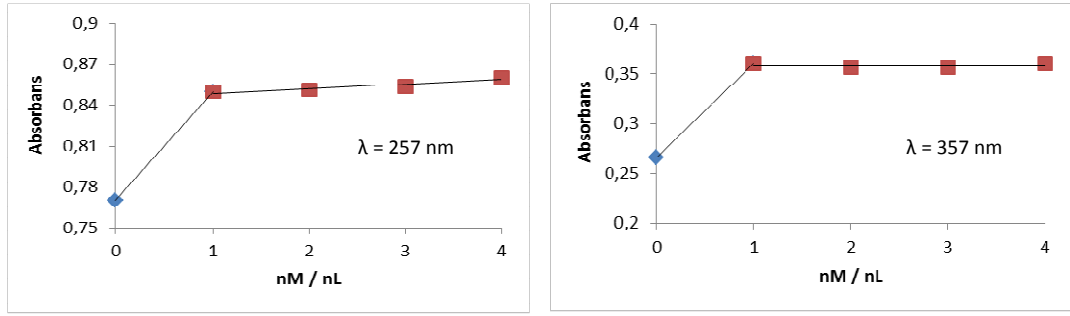
Grafikler incelendiğinde, BSHP'nin Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin her ikisi içinde metal:ligand oranının 1:1 olduğu bulunmuştur. 5MSHP'nin Cu(II) ve Fe(III) kompleksleri için mol oranı yönteminin uygulaması 257 ve 357 nm dalga boylarında yapılmıştır. Şekil 3.60'da Cu5MSHP kompleksi için, her iki dalga boyunda da elde edilen grafikler görülmektedir.



**Şekil 3.60:** Cu5MSHP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=5)

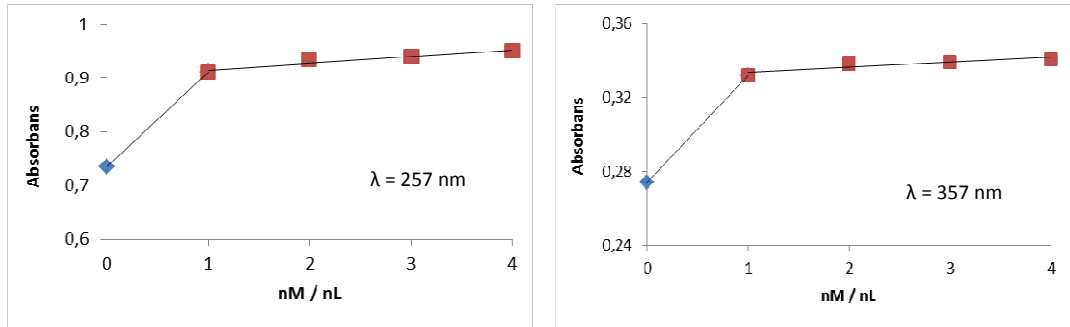
Şekil 3.61'de Fe5MSHP kompleksi için 257 ve 357 nm dalga boylarında uygulanan mol oranı yönteminden elde edilen bulgular görülmektedir. Şekildeki grafikler değerlendirildiğinde, doğruların ekstrapolasyonu sonucunda, kompleks stokiyometrisinin 1:1 olduğu saptanmıştır.



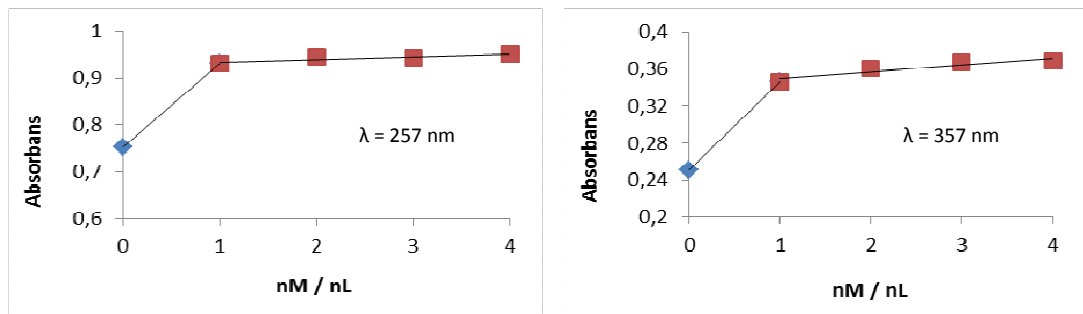


**Şekil 3.61:** Fe5MSHP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=6)

MSP ligandının Cu(II) ve Fe(III) ile oluşturduğu komplekslerin stokiyometrisinin tespiti için oluşturulan grafikler, sırasıyla Şekil 3.62 ve 3.63’de verilmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi, komplekslerin her ikisi için de metal:ligand oranının 1:1 olduğu bulunmuştur.



**Şekil 3.62:** CuMSP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=5)

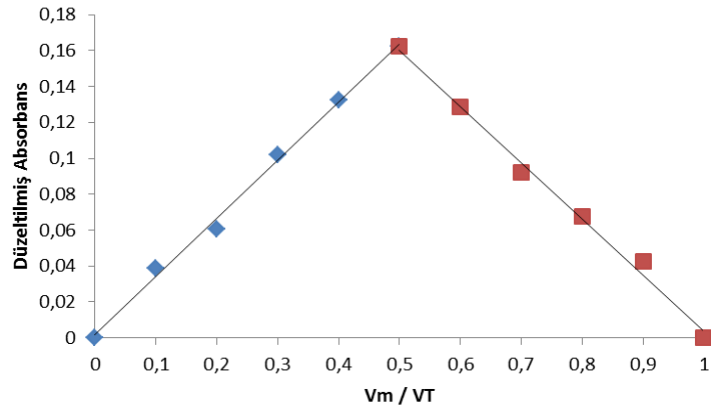


**Şekil 3.63:** FeMSP kompleksinin mol oranına (nM/nL) bağlı olarak absorbansının değişimi (pH=6)

Mol oranı yöntemiyle elde edilen grafiklerdeki doğruların ekstrapolasyonu sonucunda, bütün kompleksler için metal:ligand mol oranlarının 1:1 olduğu söylenebilir.

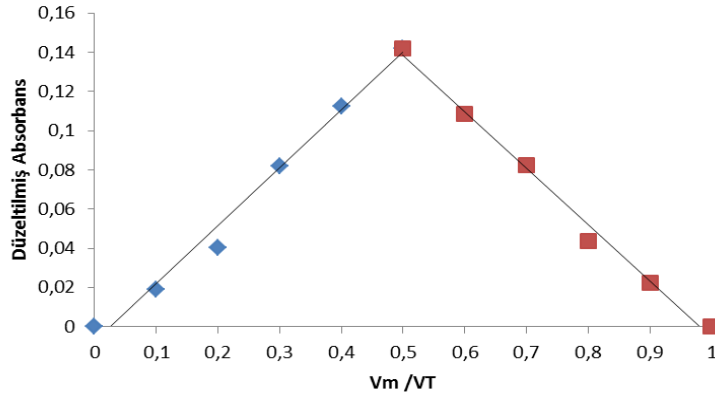
### 3.2.2.7 Job Metodu ile Elde Edilen Bulgular

BSHP ligandı ile metallerin oluşturduğu komplekslerdeki metal:ligand oranının belirlenmesinde, mol oranı metodunu desteklemek amaçlı uygulanan Job metoduyla elde edilen grafikler Şekil 3.64 ve 3.65’de verilmektedir. Job metoduyla elde edilen grafiklerde maksimum nokta, kompleksin bileşimindeki katyon sayısının ligand sayısına eşit olduğu noktadır. CuBSHP için Job grafiğini içeren Şekil 3.64 incelendiğinde, maksimum noktanın 0.5 olduğu görülmekte ve bu değer Cu:BSHP kompleksleşmesinin stokiyometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir.



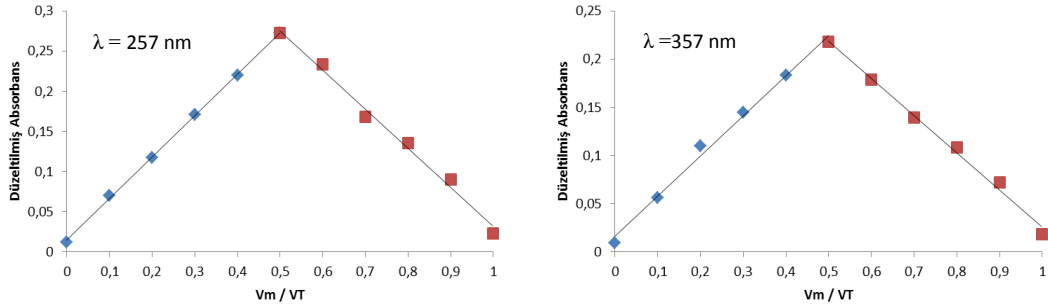
**Şekil 3.64:** CuBSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbans değerlerinin değişimi (pH=5,  $\lambda = 343$  nm)

FeBSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbans değerlerinin değişim grafiği Şekil 3.65’de görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi, kompleks stokiyometrisi 1:1’dir.



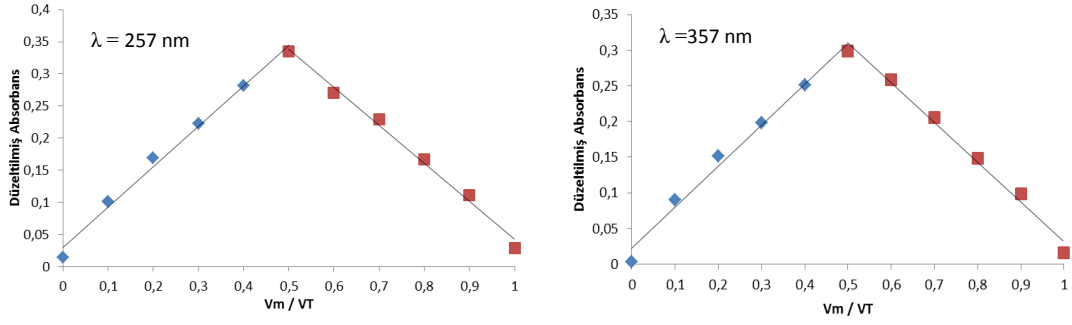
**Şekil 3.65:** FeBSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbans değerlerinin değişimi (pH=4,  $\lambda = 336$  nm)

5MSHP ligandının Cu(II) ve Fe(III) katyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin metal:ligand oranının tespiti için, 2 farklı dalga boyunda Job metodu uygulanmıştır. Cu5MSHP için oluşturulan Job grafikleri, Şekil 3.66'da yer almaktadır.



**Şekil 3.66:** Cu5MSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbans değerlerinin değişimi (pH=5)

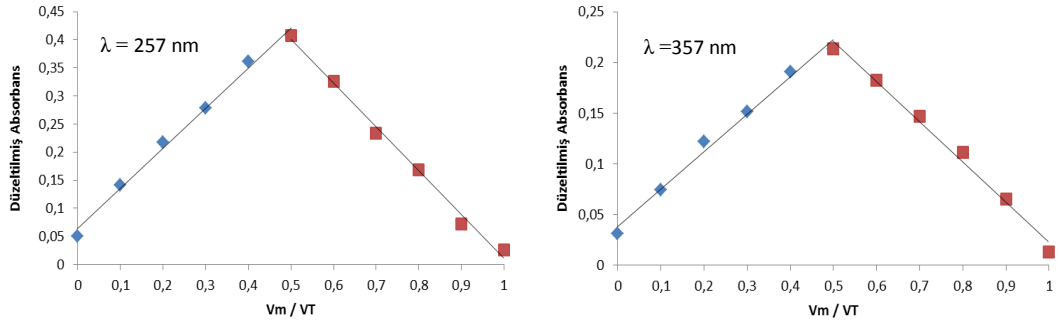
Şekil 3.66'dan da görüldüğü gibi, her iki dalga boyunda elde edilen grafikte de maksimum nokta 0,5 olduğundan, 5MSHP ligandının Cu(II) katyonuyla oluşturduğu kompleks stokiyometrisi 1:1'dir. 5MSHP'nin Fe(III) ile oluşturduğu kompleks için, Job yöntemiyle elde edilen bulgular Şekil 3.67'de yer almaktadır.



**Şekil 3.67:** Fe5MSHP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorptans değerlerinin değişimi (pH=6)

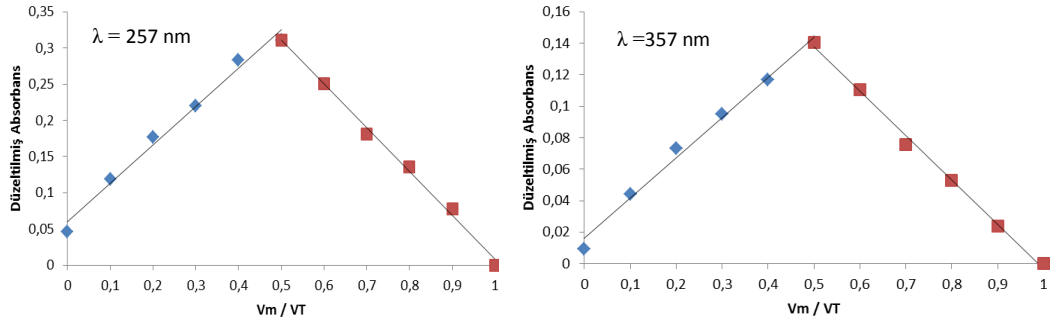
Şekil 3.67'den de anlaşılacağı gibi, Fe5MSHP kompleksinin bileşimindeki katyon sayısının ligand sayısına eşit olduğu nokta 0,5'dir ve bu değer Fe:5MSHP mol oranının 1:1 olduğunu göstermektedir.

MSP ligandının metallerle oluşturduğu kompleks stokiometrilere belirlenmesi için Job metoduyla elde edilen bulgular Şekil 3.68 ve 3.69'da sunulmaktadır.



**Şekil 3.68:** CuMSP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorptans değerlerinin değişimi (pH=5)

Şekil 3.68'de yer alan MSP'nin Cu(II) ile oluşturduğu kompleks için katyonun hacim kesrine karşılık düzeltilmiş absorptans grafikleri incelendiğinde, metal:ligand mol oranının 1:1 olduğu tespit edilmiştir. MSP'nin Fe(III) ile oluşturduğu kompleks için Job grafikleri Şekil 3.69'da verilmiştir.



**Şekil 3.69:** FeMSP kompleksi için katyonun hacim kesrine bağlı olarak düzeltilmiş absorbans değerlerinin değişimi (pH=6)

FeMSP için Job grafikleri incelendiğinde, maksimum noktanın 0,5 olduğu görülmekte ve bu değer Fe:MSP kompleksleşmesinin stokiyometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir (Şekil 3.69).

Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesinde uygulanan 2 farklı yöntemin (mol oranı metodu ve Job metodu) sonuçları birbirini desteklemiş ve iki yöntemde de bütün komplekslerdeki metal:ligand oranının 1:1 olduğu görülmüştür. Bundan sonraki denemelerde ve kompleks oluşum sabitlerinin belirlenmesi çalışmalarında bu oran dikkate alınacaktır.

### 3.2.2.8 Kompleks Oluşum Sabitleri

Kompleks oluşum sabitlerinin belirlenmesi amacı ile uygulanacak çoklu bileşen analizi yöntemi için farklı dalga boylarında ligand, kompleks ve metallerin molar absorptiveleri ( $\epsilon$ ) belirlenmiştir. Bu amaçla UV-görünür bölge spektrometresi ile her bir dalga boyunda çizilen kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinden Tablo 3.3-3.5’de yer alan molar absorptivite değerleri bulunmuştur. Çalışılan ligandların farklı çözümlerinde çözümleri nedeniyle, molar absorptiveler çalışılan farklı çözümler için ayrı ayrı bulunmuştur. Tablo 3.3’de, %70 etanol-su karışımındaki BSHP, CuBSHP, FeBSHP, Cu(II) ve Fe(III) için elde edilen molar absorptiveler verilmektedir. Çizilen tüm kalibrasyon grafiklerinin korelasyon sabitleri ( $R^2$ ) 0,992-1,000 aralığında değişmektedir.

**Tablo 3.3:** BSHP, CuBSHP, FeBSHP, Cu(II) ve Fe(III) için molar absorptivite değerleri (%70 etanol-su)

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{BSHP}}$	$\epsilon_{\text{Cu-BSHP}}$	$\epsilon_{\text{Fe-BSHP}}$	$\epsilon_{\text{Cu}}$	$\epsilon_{\text{Fe}}$
240	21866	31566	20843	296	3681
295	1390	3520	4080	18	2258
336	5093	5641	9454	9	2228
343	4679	6201	9269	6	2163
350	3997	6392	6392	6	2059
366	2878	5536	5536	5	1671
410	2837	996	856	4	594
433	1789	252	664	2	381
500	16	44	556	3	130
530	12	43	524	3	78
560	12	68	499	2	56

%18 etanol-su karışımındaki 5MSHP, Cu5MSHP, Fe5MSHP, Cu(II) ve Fe(III) için bulunan molar absorptivite değerleri Tablo 3.4'de verilmektedir. Kalibrasyon grafiklerinin korelasyon sabitleri ( $R^2$ ), 0,995-0,999 aralığında değişmektedir.

**Tablo 3.4:** 5MSHP, Cu5MSHP, Fe5MSHP, Cu(II) ve Fe(III) için molar absorptivite değerleri (%18 etanol-su)

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{5MSHP}}$	$\epsilon_{\text{Cu-5MSHP}}$	$\epsilon_{\text{Fe-5MSHP}}$	$\epsilon_{\text{Cu}}$	$\epsilon_{\text{Fe}}$
257	16852	18786	16992	31	1564
350	5334	6258	7642	4	568
355	5574	6678	7792	4	496
357	5630	6786	7772	4	468
360	5630	6850	7710	4	434
365	5590	6794	7262	4	376
425	2626	-	290	4	62

Tablo 3.5, %30 etanol-su karışımındaki MSP, CuMSP, FeMSP, Cu(II) ve Fe(III) için bulunan molar absorptivite değerlerini içermektedir. Çizilen kalibrasyon grafiklerinin korelasyon sabitleri ( $R^2$ ) 0,991 ile 1,000 aralığındadır.

**Tablo 3.5:** MSP, CuMSP, FeMSP, Cu(II) ve Fe(III) için molar absorptivite değerleri (%30 etanol-su)

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{MSP}$	$\epsilon_{Cu-MSP}$	$\epsilon_{Fe-MSP}$	$\epsilon_{Cu}$	$\epsilon_{Fe}$
227	33253	35689	40007	551	3462
245	12924	23811	15034	192	1989
257	15408	20545	19072	127	1522
357	6258	7174	8920	19	847

Yukarıda her bir metal ve ligand için verilmiş olan molar absorptivite değerleri kullanılarak, metal ve serbest ligand çözeltilerinin uygun pH ortamında karıştırılması ve dengeye ulaşma süreleri beklendikten sonra, karışımların serbest metal, ligand ve kompleks denge derişimleri çoklu bileşen analizi yöntemi ile hesaplanmıştır. Komplekslerin ML tipi bileşikler olduğu daha önceki denemelerle tespit edilmiş olduğundan, uygun kompleks oluşum sabiti eşitliklerinde bulunan denge derişimleri yerine yazılarak kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır. Tablo 3.6'da, Cu(II) komplekslerine ait bulunan denge sabitleri verilmektedir.

**Tablo 3.6:** Cu(II) komplekslerinin oluşum sabitleri

Kompleks	$K_{ol}$	s
CuBSHP	$3,42 \times 10^8$	$0,54 \times 10^8$
Cu5MSHP	$2,94 \times 10^7$	$0,26 \times 10^7$
CuMSP	$3,44 \times 10^6$	$0,88 \times 10^6$
Cu4MSHP*	$8,50 \times 10^6$	$1,20 \times 10^6$

\*[216]

Benzer şekilde, Fe(III) kompleksleri için de çoklu bileşen analizi yöntemi ile bileşenlerin denge derişimleri hesaplanmış ve uygun eşitlikte yerine yazılarak, kompleks oluşum sabitleri bulunmuştur. Fe(III) komplekslerinin oluşum sabitleri, Tablo 3.7'de görülmektedir.

**Tablo 3.7:** Fe(III) komplekslerinin oluşum sabitleri

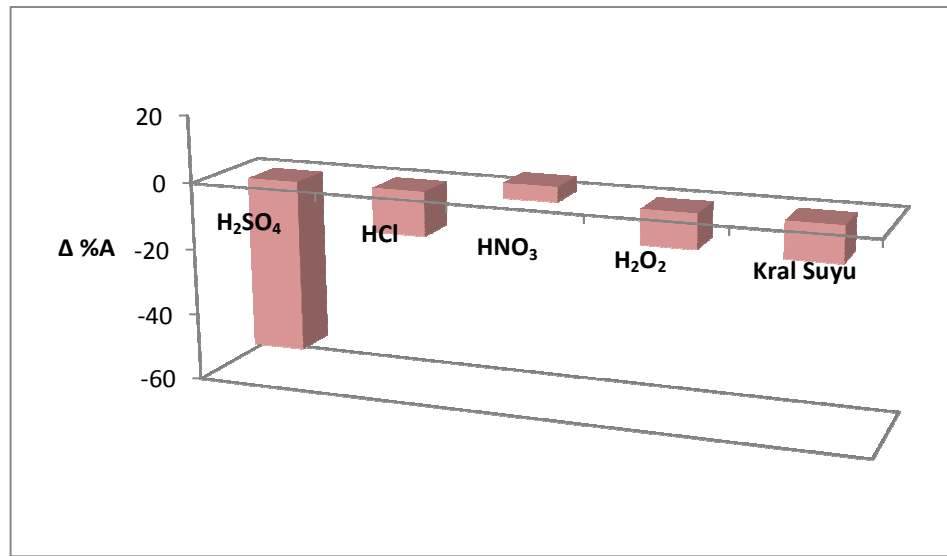
Kompleks	$K_{ol}$	s
FeBSHP	$1,70 \times 10^7$	$0,24 \times 10^7$
Fe5MSHP	$1,43 \times 10^7$	$0,43 \times 10^7$
FeMSP	$1,25 \times 10^6$	$0,21 \times 10^6$
Fe4MSHP*	$2,40 \times 10^6$	$0,10 \times 10^6$

\*[216]

### 3.3 Komplekslerin Bozundurulması

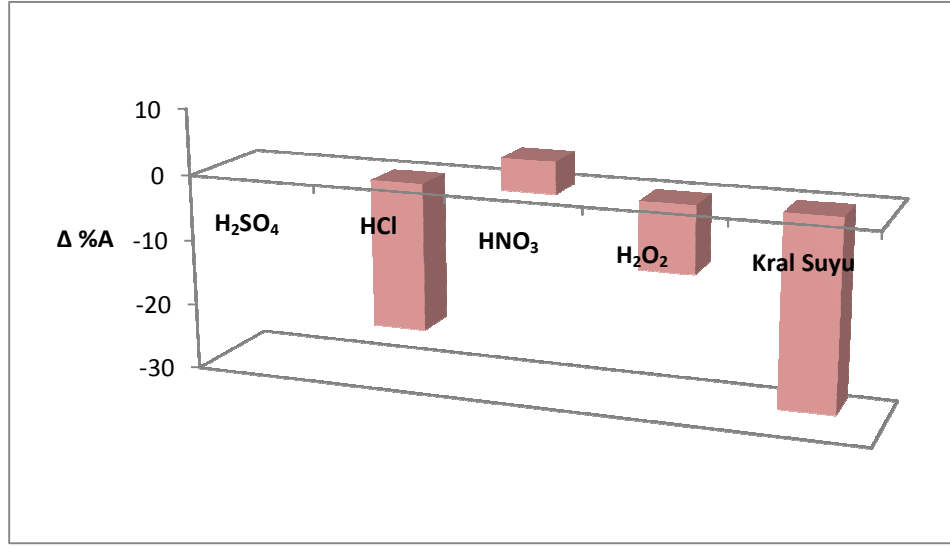
#### 3.3.1 Komplekslerin Bozundurulması için Uygun Reaktif Seçimi

Ekstraksiyondan sonra FAAS ölçümleri yapılacağından, organik yapıdan kaynaklı olası girişim etkilerinin giderilmesi amacıyla komplekslerin bozundurulması ve böylece metallerin çözelti ortamında serbest hale geçmesi planlanmıştır. Bu amaçla  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$  ve  $H_2O_2$  reaktifleri kullanılarak denemeler yapılmış ve ölçülen absorbanslar ile metal standartlarının absorbansları karşılaştırılarak, yüzde absorbans değişimleri ( $\Delta\%A$ ) hesaplanmış ve reaktif cinsine karşı  $\Delta\%A$  grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 3.70-3.73).

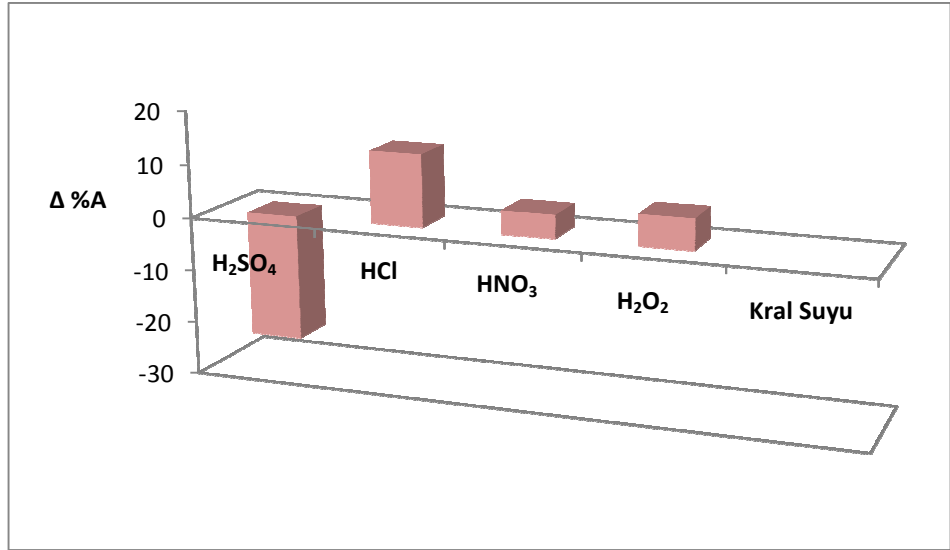


**Şekil 3.70:** CuBSHP kompleksinin bozundurulmasında kullanılan çeşitli reaktiflere göre % A değişimi

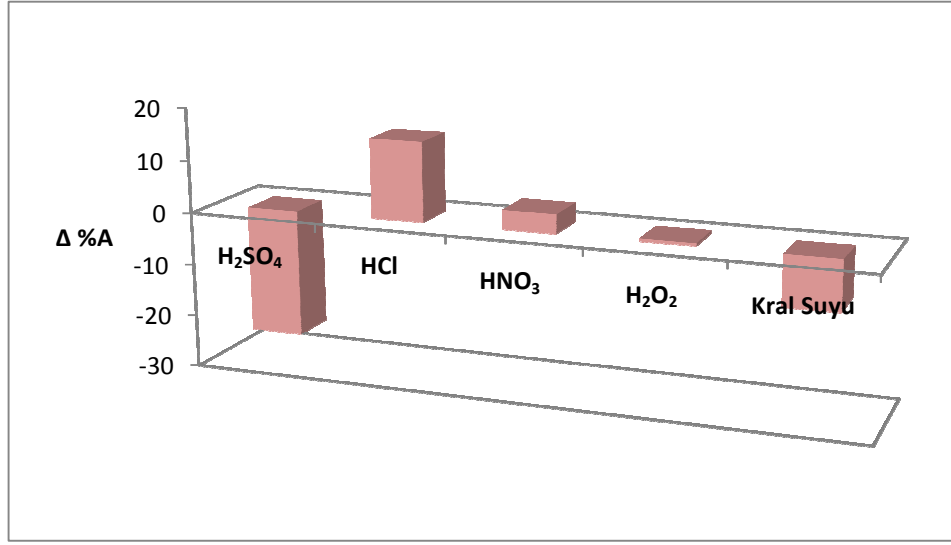




Şekil 3.71: FeBSHP kompleksinin bozundurulmasında kullanılan çeşitli reaktiflere göre % A değişimi



Şekil 3.72: Cu5MSHP kompleksinin bozundurulmasında kullanılan çeşitli reaktiflere göre % A değişimi



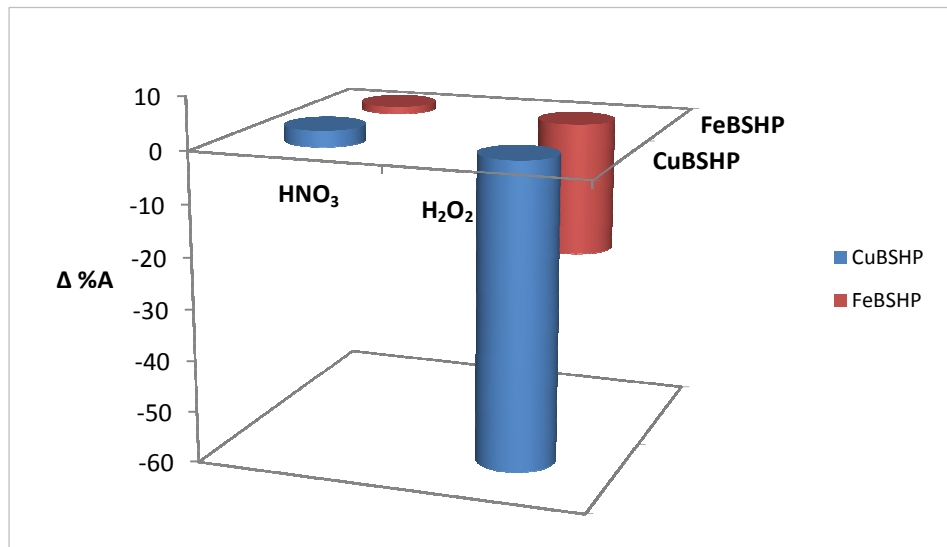
**Şekil 3.73:** Fe5MSHP kompleksinin bozundurulmasında kullanılan çeşitli reaktiflere göre % A değişimi

Şekil 3.71 ve Şekil 3.72'den anlaşılacağı gibi, FeBSHP için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Cu5MSHP için kral suyu kullanıldığında absorban sinyali alınamamıştır. Şekil 3.70-3.73'de verilen grafikler incelendiğinde, HNO<sub>3</sub> ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin yüzde absorban değişim değerlerinin diğer reaktiflere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Kompleksleri bozundurmada uygun reaktifte karar vermeden önce, bu iki reaktifle yapılan denemeler tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.8'de verilmiştir.

**Tablo 3.8:** HNO<sub>3</sub> ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaktifleriyle bozundurulmuş komplekslerin absorbands sinyalleri ve Δ %A değerleri

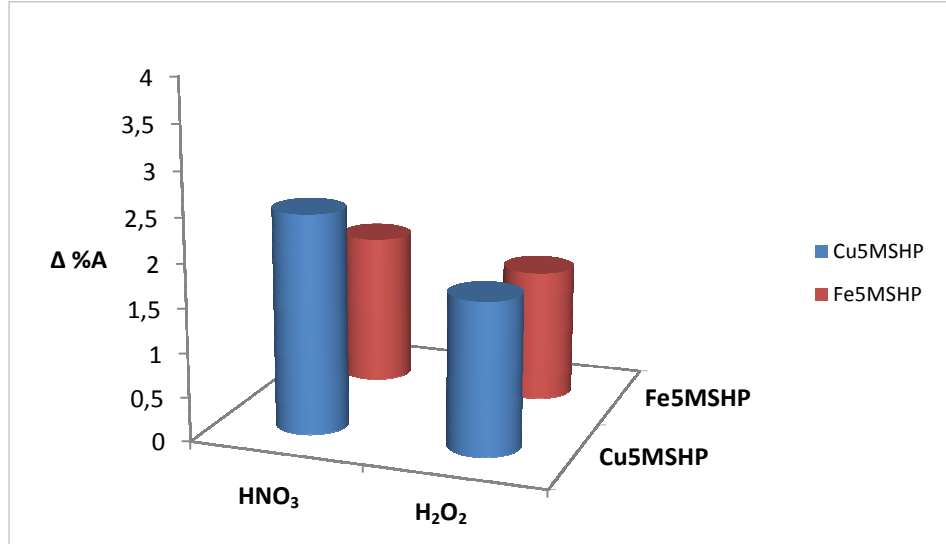
	Absorbans	%RSD	Δ %A
Cu	0,269	2,39	+2,97
CuBSHP + HNO <sub>3</sub>	0,277	1,14	
<b>Cu</b>	<b>0,261</b>	<b>0,88</b>	<b>-58,62</b>
<b>CuBSHP + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>0,108</b>	<b>13,52</b>	
Cu	0,403	0,47	+2,48
Cu5MSHP + HNO <sub>3</sub>	0,413	0,66	
<b>Cu</b>	<b>0,408</b>	<b>0,88</b>	<b>+1,96</b>
<b>Cu5MSHP + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>0,416</b>	<b>0,53</b>	
Fe	0,298	2,18	+1,34
FeBSHP + HNO <sub>3</sub>	0,302	1,32	
<b>Fe</b>	<b>0,304</b>	<b>0,25</b>	<b>-25,99</b>
<b>FeBSHP + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>0,225</b>	<b>0,48</b>	
Fe	0,406	0,23	+1,72
Fe5MSHP + HNO <sub>3</sub>	0,413	0,41	
<b>Fe</b>	<b>0,399</b>	<b>0,54</b>	<b>+1,50</b>
<b>Fe5MSHP + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>0,405</b>	<b>0,13</b>	

BSHP ve 5MSHP ligandlarının komplekslerini parçalamak için, kullanılan reaktif cinsine karşı yüzde absorbands değişim grafikleri, sırasıyla Şekil 3.74 ve Şekil 3.75’de yer almaktadır.



**Şekil 3.74:** BSHP'nin metal kompleksleri için reaktif cinsine karşı %A değişimi

Şekil 3.74'den görüldüğü gibi metallerin BSHP ligandı ile yapmış olduğu komplekslerde  $\text{HNO}_3$ 'in  $\Delta\%A$  değerleri sıfıra daha yakındır ve BSHP komplekslerinin bozundurulmasında  $\text{HNO}_3$ 'in uygun olduğu açıktır.



Şekil 3.75: 5MSHP'nin metal kompleksleri için reaktif cinsine karşı % A değişimi

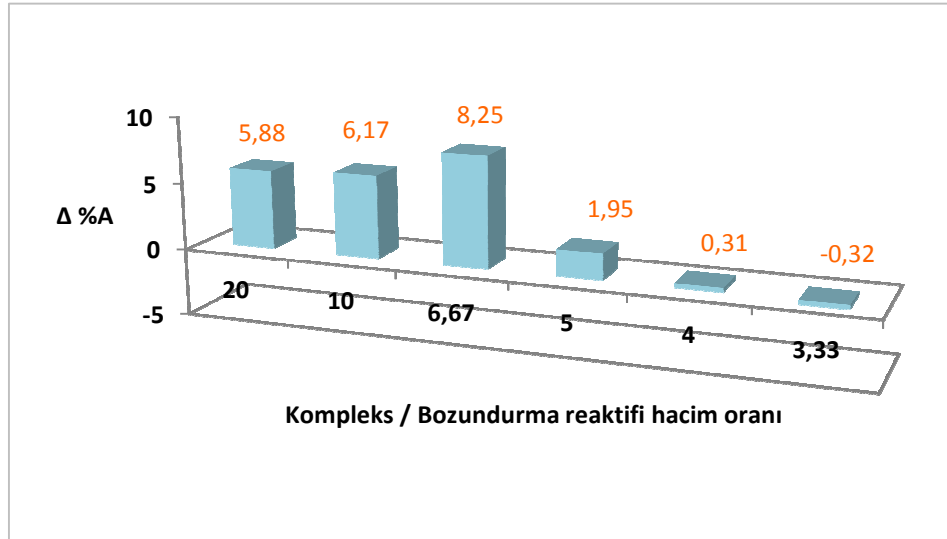
Şekil 3.75 ve Tablo 3.8 değerlendirildiğinde, her iki metalinde 5MSHP ligandı ile yapmış olduğu komplekslerde  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin  $\Delta\%A$  değerlerinin birbirinden çok da farklı olmadığı görülmüş ve her iki reaktifinde, 5MSHP komplekslerinin bozundurulması için uygun olduğu kanaatine varılmıştır. Diğer bir taraftan, Conostan standartlarıyla optimizasyon çalışmalarında, çözeltilere  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaktifi ilave edildiğinde çökmeler olduğu gözlenmiş ve bu sebep dikkate alınarak, komplekslerin bozundurulmasında  $\text{HNO}_3$  ile çalışılmasının daha doğru olacağı düşünülmüştür.

Kompleks ile reaktifin karıştırma oranının belirlenmesi için, kompleks çözeltilisine farklı hacimlerde  $\text{HNO}_3$  karıştırılarak hazırlanan çözeltilerin absorbansları FAAS ile ölçülmüş ve % A değişimleri hesaplanmıştır. CuBSHP, Cu5MSHP, FeBSHP ve Fe5MSHP kompleksleri ile  $\text{HNO}_3$  karışımlarının absorbans sinyalleri ve % absorbans değişimleri sırasıyla Tablo 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12'de yer almaktadır. Ayrıca, kompleksler için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişim grafikleri oluşturulmuş ve sırasıyla Şekil 3.76, 3.77, 3.78 ve 3.79'da sunulmuştur.

**Tablo 3.9:** HNO<sub>3</sub> ile bozundurulmuş CuBSHP kompleksinin absorbands sinyalleri ve Δ %A değerleri

	Absorbans	%RSD	Δ %A
Cu + 0,25 mL kör	0,340	0,66	+5,88
CuBSHP + 0,25 mL HNO <sub>3</sub>	0,360	0,47	
<b>Cu+ 0,50 mL kör</b>	<b>0,308</b>	<b>0,86</b>	<b>+6,17</b>
<b>CuBSHP + 0,50 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,327</b>	<b>2,51</b>	
Cu+ 0,75 mL kör	0,291	2,72	+8,25
CuBSHP + 0,75 mL HNO <sub>3</sub>	0,315	0,54	
<b>Cu+ 1,00 mL kör</b>	<b>0,307</b>	<b>0,38</b>	<b>+1,95</b>
<b>CuBSHP + 1,00 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,313</b>	<b>0,51</b>	
Cu+ 1,25 mL kör	0,317	0,53	+0,31
CuBSHP + 1,25 mL HNO <sub>3</sub>	0,318	0,29	
<b>Cu+ 1,50 mL kör</b>	<b>0,320</b>	<b>0,54</b>	<b>-0,32</b>
<b>CuBSHP + 1,50 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,319</b>	<b>0,27</b>	

Tablo 3.9’da verilen % absorbands değişimlerinden Şekil 3.76’da görülmekte olan grafik çizilmiştir.

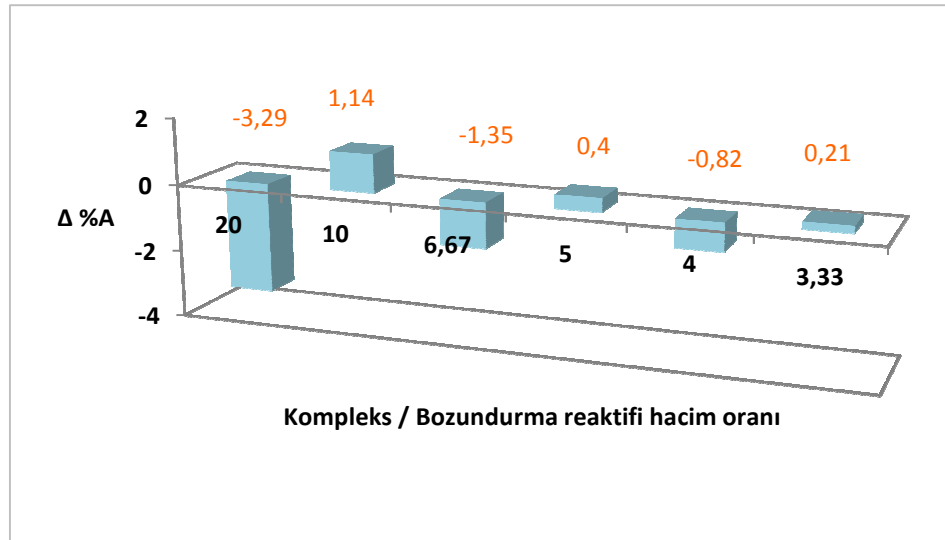


**Şekil 3.76:** CuBSHP kompleksi için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişimi

Şekil 3.76'dan da görüldüğü gibi, CuBSHP için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranı 4 veya 3,3 olduğunda % absorbands değişimi en düşüktür ve bu oranlar, Cu(II) metalinin yağlardan BSHP ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen örneklerin bozundurulması için kullanılabilir.

**Tablo 3.10:** HNO<sub>3</sub> ile bozundurulmuş Cu5MSHP kompleksinin absorbands sinyalleri ve  $\Delta$  %A değerleri

	Absorbans	%RSD	$\Delta$ %A
Cu + 0,25 mL kör	0,547	0,26	-3,29
Cu5MSHP + 0,25 mL HNO <sub>3</sub>	0,529	0,49	
<b>Cu+ 0,50 mL kör</b>	<b>0,528</b>	<b>0,51</b>	<b>+1,14</b>
<b>Cu5MSHP + 0,50 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,534</b>	<b>1,33</b>	
Cu+ 0,75 mL kör	0,519	0,59	-1,35
Cu5MSHP + 0,75 mL HNO <sub>3</sub>	0,512	0,29	
<b>Cu+ 1,00 mL kör</b>	<b>0,500</b>	<b>2,26</b>	<b>+0,40</b>
<b>Cu5MSHP + 1,00 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,502</b>	<b>0,34</b>	
Cu+ 1,25 mL kör	0,490	0,75	-0,82
Cu5MSHP + 1,25 mL HNO <sub>3</sub>	0,486	0,58	
<b>Cu+ 1,50 mL kör</b>	<b>0,471</b>	<b>0,40</b>	<b>+0,21</b>
<b>Cu5MSHP + 1,50 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,472</b>	<b>1,77</b>	

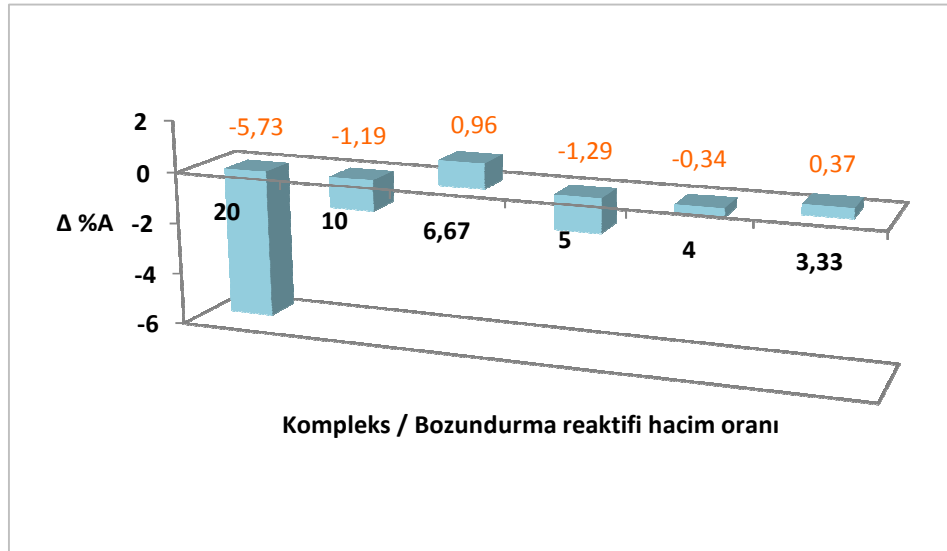


**Şekil 3.77:** Cu5MSHP kompleksi için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişimi

Şekil 3.77 incelendiğinde, Cu5MSHP kompleksinin bozundurma reaktifine hacim oranı 3,3 olduğunda  $\Delta$  %A değerinin çok düşük olduğu görülmüş ve 3,3 oranının Cu(II) metalinin yağdan 5MSHP ile ekstraksiyonundan elde edilen örneklerin bozundurulmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

**Tablo 3.11:** HNO<sub>3</sub> ile bozundurulmuş FeBSHP kompleksinin absorbands sinyalleri ve  $\Delta$  %A değerleri

	Absorbans	%RSD	$\Delta$ %A
Fe + 0,25 mL kör	0,349	0,19	-5,73
FeBSHP + 0,25 mL HNO <sub>3</sub>	0,329	0,61	
<b>Fe+ 0,50 mL kör</b>	<b>0,336</b>	<b>0,75</b>	<b>-1,19</b>
<b>FeBSHP + 0,50 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,332</b>	<b>0,59</b>	
Fe+ 0,75 mL kör	0,312	0,78	+0,96
FeBSHP + 0,75 mL HNO <sub>3</sub>	0,315	0,52	
<b>Fe+ 1,00 mL kör</b>	<b>0,311</b>	<b>0,29</b>	<b>-1,29</b>
<b>FeBSHP + 1,00 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,307</b>	<b>0,37</b>	
Fe+ 1,25 mL kör	0,295	0,59	-0,34
FeBSHP + 1,25 mL HNO <sub>3</sub>	0,294	0,43	
<b>Fe+ 1,50 mL kör</b>	<b>0,273</b>	<b>0,41</b>	<b>+0,37</b>
<b>FeBSHP + 1,50 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,274</b>	<b>0,34</b>	

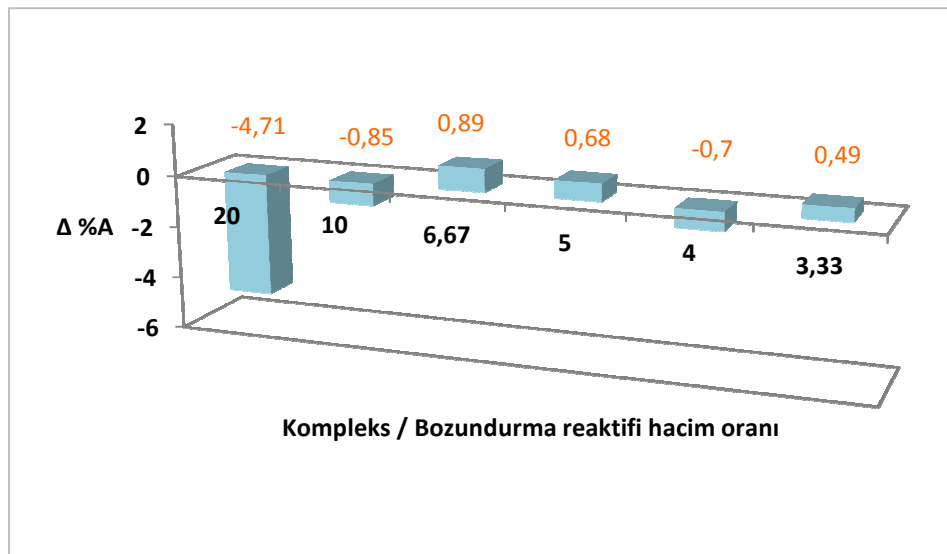


**Şekil 3.78:** FeBSHP kompleksi için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişimi

Şekil 3.78’ de görüldüğü gibi FeBSHP kompleksi/HNO<sub>3</sub> reaktifinin hacim oranı 4 olduğunda % absorbands değişimi en düşüktür. Ayrıca oran 3,33 olduğunda da Δ %A değerinin, oranın 4 olduğu değere çok yakın olduğu görülmektedir. Fe metalinin yağlardan BSHP ile ekstraksiyonunu etkileyen değişkenlerin optimizasyon çalışmalarında FeBSHP/HNO<sub>3</sub> reaktifinin hacim oranınının 4 ya da 3,33 olarak alınabileceği düşünülmüştür.

**Tablo 3.12:** HNO<sub>3</sub> ile bozundurulmuş Fe5MSHP kompleksinin absorbands sinyalleri ve Δ %A değerleri

	Absorbans	%RSD	Δ %A
Fe + 0,25 mL kör	0,488	0,39	-4,71
Fe5MSHP + 0,25 mL HNO <sub>3</sub>	0,465	0,41	
<b>Fe+ 0,50 mL kör</b>	<b>0,471</b>	<b>0,55</b>	<b>-0,85</b>
<b>Fe5MSHP + 0,50 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,467</b>	<b>0,33</b>	
Fe+ 0,75 mL kör	0,448	0,51	+0,89
Fe5MSHP + 0,75 mL HNO <sub>3</sub>	0,452	0,21	
<b>Fe+ 1,00 mL kör</b>	<b>0,440</b>	<b>0,48</b>	<b>+0,68</b>
<b>Fe5MSHP + 1,00 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,443</b>	<b>0,36</b>	
Fe+ 1,25 mL kör	0,430	0,62	-0,70
Fe5MSHP + 1,25 mL HNO <sub>3</sub>	0,427	0,78	
<b>Fe+ 1,50 mL kör</b>	<b>0,410</b>	<b>1,08</b>	<b>+0,49</b>
<b>Fe5MSHP + 1,50 mL HNO<sub>3</sub></b>	<b>0,412</b>	<b>0,76</b>	



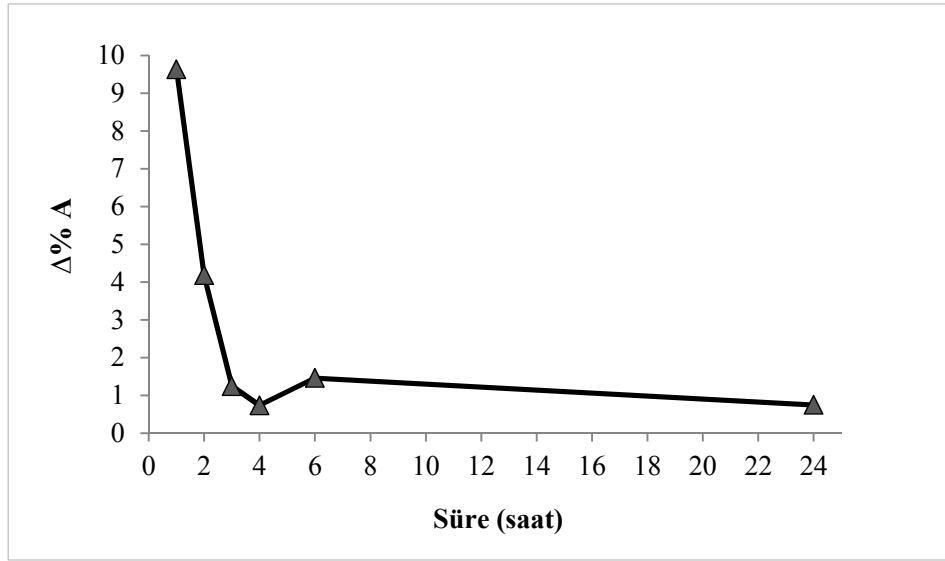
**Şekil 3.79:** Fe5MSHP kompleksi için kompleks/bozundurma reaktifi hacim oranına karşı % A değişimi



Şekil 3.79 incelendiğinde, Fe5MSHP kompleksi/HNO<sub>3</sub> reaktifinin hacim oranı 3,33 olduğunda % absorbands değişiminin en düşük olduğu görülmektedir, Fe metalinin yağlardan 5MSHP ile ekstraksiyonunu etkileyen bazı değişkenlerin optimizasyon çalışmalarında bu oranın dikkate alınmasına karar verilmiştir.

### 3.3.2 UV Bozundurma (UV Decomposition)

Kompleksi parçalamak için ikinci bir yöntem olarak UV bozundurma işlemi uygulanmıştır. Eşit derişimlerde Fe5MSHP kompleksi içeren altı örnek hazırlanarak, 1 ile 24 saat arasında belirli sürelerde UV lamba altında bekletilmiş ve FAAS ile Fe(III) derişimleri belirlenmiştir. UV bozundurma işlemine tabi tutulan örnekler için, zamana bağlı olarak % absorbands derişimleri Şekil 3.80’de görülmektedir.



Şekil 3.80: UV bozundurma işlemi uygulanan kompleks çözeltilerin zamana bağlı % absorbands derişimleri

Şekil 3.80’den görüldüğü gibi, kompleks çözeltilisinin UV lamba altında bekleme süresi arttıkça % absorbands derişimi azalmıştır. Grafik dikkatle incelendiğinde, 3 saat ve sonrasında Δ%A derişimlerinin 1,5’den küçük olduğu görülmektedir. Komplekslerin UV ışık ile parçalanması için, 3 ile 24 saat arasında çalışılması uygun olmakla birlikte ideal sürenin 4 saat olduğu söylenebilir.

Kompleks bozundurma çalışmalarıyla ilgili bütün bulgular düşünülerek, merkezi kompozit dizayn deneyleri sonucunda elde edilen ekstraktların HNO<sub>3</sub> ile veya UV ışına ile bozundurulabileceğini söylemek mümkündür.

### **3.4 Optimizasyon Çalışmaları**

Yenilebilir yağlardan bakır ve demir ekstraksiyonu ve tayini için optimum koşulların belirlenmesinde merkezi kompozit dizayn yöntemi kapsamında çalışılan aralıklar, seviyeler ve detaylı bilgi yöntem bölümünde yer almaktadır (bkz. Bölüm 2.6). Optimizasyon için yapılan 20 deneyin yanıt değerlerinin oluşturulmasında geri kazanım testlerinin sonuçlarından yararlanılmıştır.

#### **3.4.1 Bakır Ekstraksiyonu için Optimizasyon Bulguları**

Bakır için ekstraksiyon koşullarının optimum değerlerini bulmak amacıyla uygulanan merkezi kompozit dizayn kapsamındaki 20 deney sonucunda elde edilen % geri kazanım değerleri, BSHP ve 5MSHP ligandları için Tablo 3.13'de; MSP ve 4MSHP ligandları için Tablo 3.14'de verilmektedir.

**Tablo 3.13:** Bakır için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları (BSHP ve 5MSHP)

Deney	BSHP ligandıyla yapılan ekstraksiyon sonuçları			5MSHP ligandıyla yapılan ekstraksiyon sonuçları		
	Conostan 507717 Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bulunan Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Conostan 507717 Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bulunan Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım
1	10	10,49	104,87	10	10,77	107,72
2	10	11,27	112,73	10	11,01	110,06
3	10	9,42	94,24	10	10,14	101,35
4	10	9,14	91,35	10	10,18	101,78
5	10	11,46	114,56	10	10,09	100,94
6	10	10,52	105,23	10	10,26	102,61
7	10	9,26	92,65	10	10,10	100,96
8	10	9,30	92,97	10	10,22	102,22
9	10	10,04	100,35	10	10,14	101,45
10	10	9,70	97,03	10	10,16	101,57
11	10	10,39	103,93	10	10,20	101,96
12	10	7,73	77,31	10	10,88	108,75
13	10	9,94	99,37	10	11,87	118,70
14	10	7,95	79,54	10	10,24	102,45
15	10	9,97	99,69	10	10,14	101,44
16	10	9,84	98,41	10	10,32	103,23
17	10	9,89	98,89	10	9,92	99,19
18	10	10,03	100,30	10	9,25	92,50
19	10	9,96	99,55	10	10,10	100,99
20	10	10,12	101,20	10	10,26	102,55

Tablo 3.13'den de görüldüğü gibi, % geri kazanım değerleri, BSHP için 77,31 ile 112,73; 5MSHP için 92,50 ile 118,70 aralığında değişmektedir. MSP ve 4MSHP ile yapılan ekstraksiyonlar sonucunda bulunan % geri kazanımlar Tablo 3.14'de verilmektedir.

**Tablo 3.14:** Bakır için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları (MSP ve 4MSHP)

Deney	MSP ligandıyla yapılan ekstraksiyon sonuçları			4MSHP ligandıyla yapılan ekstraksiyon sonuçları		
	Conostan 507717 Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bulunan Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Conostan 507717 Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bulunan Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım
1	10	11,89	118,91	10	10,99	109,99
2	10	10,78	107,84	10	7,99	79,95
3	10	8,48	84,77	10	10,74	107,40
4	10	9,29	92,87	10	10,68	106,77
5	10	13,27	132,68	10	11,07	110,66
6	10	11,71	117,06	10	11,05	110,53
7	10	9,61	96,08	10	10,70	106,99
8	10	8,89	88,93	10	10,51	105,10
9	10	10,07	100,57	10	9,50	95,03
10	10	10,06	100,65	10	10,29	102,94
11	10	10,22	102,15	10	10,79	107,86
12	10	9,89	98,86	10	9,75	97,53
13	10	9,32	93,25	10	10,29	102,87
14	10	10,43	104,27	10	10,43	104,30
15	10	10,50	104,96	10	10,31	103,13
16	10	10,58	105,82	10	10,28	102,76
17	10	10,42	104,15	10	10,19	101,91
18	10	9,97	99,70	10	10,23	102,32
19	10	10,27	102,68	10	10,36	103,62
20	10	10,67	106,74	10	10,30	103,03

Tablo 3.14 incelendiğinde, % geri kazanım değerleri MSP için 84,77–132,68 ve 4MSHP için 79,95–110,66 aralığında olduğu görülmüştür. Her bir ligandla yapılan ekstraksiyonlar sonucunda bulunan % geri kazanım değerleri aşağıda verilen eşitlikte yerine yazılarak yanıt değerleri oluşturulmuştur. Cu(II) ekstraksiyonu için yanıt değerleri Tablo 3.15’de verilmektedir.

$$\text{Yanıt Değeri (y)} = \left| \frac{1}{100 - \% \text{Geri Kazanım}} \right| \quad (3.1)$$

**Tablo 3.15:** Bakır için farklı Schiff bazlarla yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda bulunan yanıt (y) değerleri

Deney	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
1	0,205374	0,129615	0,05289	0,100022
2	0,078566	0,099417	0,127578	0,049871
3	0,173735	0,742222	0,065649	0,135216
4	0,115572	0,561667	0,140279	0,147629
5	0,06856	1,064518	0,030596	0,093772
6	0,19124	0,383088	0,058617	0,094935
7	0,136104	1,042188	0,255167	0,143
8	0,142288	0,450135	0,090361	0,196066
9	2,829413	0,690138	1,73986	0,201091
10	0,33684	0,635849	1,55	0,340167
11	0,254139	0,510812	0,464654	0,127211
12	0,044064	0,114286	0,878318	0,404202
13	1,57587	0,053492	0,148215	0,349008
14	0,048886	0,408525	0,234203	0,232676
15	3,191973	0,692414	0,201755	0,319038
16	0,630704	0,309969	0,171918	0,362418
17	0,896935	1,233133	0,240871	0,524062
18	3,362718	0,133281	3,325068	0,430172
19	2,203639	1,002277	0,373641	0,276257
20	0,833859	0,391871	0,148337	0,330303

Tablo 3.15’de yer alan yanıt değerleri yardımıyla Excel programı kullanılarak yapılan bir dizi işlem sonucunda  $b$  değerleri elde edilmiş ve Tablo 3.16’da sunulmuştur.

**Tablo 3.16:** Bakır ekstraksiyonu için bulunan  $b$  değerleri

	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
$b_0$	1,815914	0,62131	1,01447	0,35957
$b_1$	-0,014292	-0,12407	-0,13274	-0,02502
$b_2$	0,19039	0,074484	-0,06928	0,013946
$b_3$	0,3845	0,13798	-0,0004565	0,017594
$b_{11}$	-0,68037	0,016986	-0,092629	-0,078778
$b_{22}$	-0,49852	-0,15602	-0,26726	-0,028262
$b_{33}$	-0,21205	0,008905	-0,37164	-0,063873
$b_{12}$	-0,00598	-0,007622	-0,02411	0,014308
$b_{13}$	0,039229	-0,13284	-0,035763	0,011496
$b_{23}$	0,0016532	-0,12877	0,028857	0,0021758

Tablo 3.16'da görülmekte olan  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  temel etkiler için;  $b_{11}$ ,  $b_{22}$ ,  $b_{33}$  kuadratik etkiler için;  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  iki faktör arasındaki etkileşim için bulunan katsayılarıdır.  $b$  değerleri kullanılarak oluşturulan  $y$  denklemleri Tablo 3.17'de verilmektedir.  $y$  denklemlerinin  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  'e göre türevleri alınarak elde edilen direfansiye denklemler de Tablo 3.17'de yer almaktadır.

**Tablo 3.17:** Bakır için oluşturulan y denklemleri ve her bir değişkene göre y denkleminin türevleri

<b>CuBSHP</b>	$y = 1,815914 - 0,014292 x_1 + 0,19039 x_2 + 0,3845 x_3 - 0,68037 x_1^2 - 0,49852 x_2^2 - 0,21205 x_3^2 - 0,00598 x_1 x_2 + 0,0392229 x_1 x_3 + 0,0016532 x_2 x_3$
	$\partial y / \partial x_1 = -0,014292 - 1,36074 x_1 - 0,00598 x_2 + 0,0392229 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_2 = 0,19039 - 0,99704 x_2 - 0,00598 x_1 + 0,0016532 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_3 = 0,3845 - 0,4241 x_3 + 0,0392229 x_1 + 0,0016532 x_2 = 0$
<b>Cu5MSHP</b>	$y = 0,62131 - 0,12407 x_1 + 0,074484 x_2 + 0,13798 x_3 + 0,016986 x_1^2 - 0,15602 x_2^2 + 0,008905 x_3^2 - 0,007622 x_1 x_2 - 0,13284 x_1 x_3 - 0,12877 x_2 x_3$
	$\partial y / \partial x_1 = -0,12407 + 0,033972 x_1 - 0,007622 x_2 - 0,13284 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_2 = 0,074484 - 0,31204 x_2 - 0,007622 x_1 - 0,12877 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_3 = 0,13798 + 0,01781 x_3 - 0,13284 x_1 - 0,12877 x_2 = 0$
<b>CuMSP</b>	$y = 1,01447 - 0,13274 x_1 - 0,06928 x_2 - 0,0004565 x_3 - 0,092629 x_1^2 - 0,26726 x_2^2 - 0,37164 x_3^2 - 0,02411 x_1 x_2 - 0,035763 x_1 x_3 + 0,028857 x_2 x_3$
	$\partial y / \partial x_1 = -0,13274 - 0,18526 x_1 - 0,02411 x_2 - 0,035763 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_2 = -0,06928 - 0,53452 x_2 - 0,02411 x_1 + 0,028857 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_3 = -0,0004565 - 0,74328 x_3 - 0,035763 x_1 + 0,028857 x_2 = 0$
<b>Cu4MSHP</b>	$y = 0,35957 - 0,02502 x_1 + 0,013946 x_2 + 0,017594 x_3 - 0,078778 x_1^2 - 0,028262 x_2^2 - 0,063873 x_3^2 + 0,014308 x_1 x_2 + 0,011496 x_1 x_3 + 0,0021758 x_2 x_3$
	$\partial y / \partial x_1 = -0,02502 - 0,15756 x_1 + 0,014308 x_2 + 0,011496 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_2 = 0,013946 - 0,056524 x_2 + 0,014308 x_1 + 0,0021758 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_3 = 0,017594 - 0,127746 x_3 + 0,011496 x_1 + 0,0021758 x_2 = 0$

Tablo 3.17’de sunulan direfansiyel denklemler sıfıra eşitlenerek çözülmüş ve  $x_1, x_2, x_3$  ’ün kod değerleri bulunmuştur. Bakır ekstraksiyonu için kod değerleri Tablo 3.18’de görülmektedir.

**Tablo 3.18:** Bakır için faktörlerin kod değerleri

Ligand	$x_1$ (1. faktör)	$x_2$ (2. faktör)	$x_3$ (3. faktör)
BSHP	0,01485	0,19237	0,90875
5MSHP	0,345692	0,593255	-0,879624
MSP	-0,711288	-0,095514	0,037318
4MSHP	-0,129428	0,218979	0,129806

Tablo 3.18’de görülen  $x_1, x_2, x_3$  değerleri, bakır ekstraksiyonu için bulunan kodlanmış değerlerdir ve bölüm 1’de yer alan eşitlik (1.8) ile gerçek değerlere dönüştürülmüştür. Gerçek değerler optimum değerleri ifade etmektedir ve Tablo 3.19’da verilmektedir.

**Tablo 3.19:** Bakır metalinin yağdan ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler

	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
Sıcaklık (°C)	25,1	26,7	21,4	24,4
Schiff baz/Yağ oranı (mL g <sup>-1</sup> )	1,1	1,3	1,0	1,1
Süre (dakika)	14,5	5,6	10,2	10,6

### 3.4.2 Demir Ekstraksiyonu için Optimizasyon Bulguları

Demir için ekstraksiyon koşullarının optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla uygulanan merkezi kompozit dizayn kapsamındaki deneyler sonucunda bulunan % geri kazanım değerleri Tablo 3.20 ve 3.21’de verilmektedir.



**Tablo 3.20:** Demir için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları (BSHP ve 5MSHP)

Deney	BSHP ligandıyla yapılan ekstraksiyon sonuçları			5MSHP ligandıyla yapılan ekstraksiyon sonuçları		
	Conostan 508619 Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bulunan Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Conostan 508619 Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bulunan Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım
1	10	7,18	71,80	10	8,87	88,66
2	10	9,18	91,80	10	8,52	85,25
3	10	9,10	90,98	10	9,97	99,74
4	10	9,10	90,98	10	9,40	93,98
5	10	9,51	95,08	10	9,21	92,07
6	10	8,93	89,34	10	8,95	89,51
7	10	9,34	93,44	10	9,97	99,74
8	10	9,47	94,67	10	9,53	95,26
9	10	9,67	96,72	10	10,02	100,16
10	10	9,47	94,67	10	9,25	92,49
11	10	9,88	98,77	10	9,97	99,74
12	10	6,96	69,60	10	9,72	97,18
13	10	9,21	92,05	10	9,42	94,16
14	10	9,43	94,26	10	9,80	98,03
15	10	9,80	97,95	10	10,23	102,30
16	10	10,12	101,23	10	9,41	94,20
17	10	9,10	90,98	10	9,16	91,64
18	10	9,06	90,57	10	10,02	100,16
19	10	9,26	92,62	10	10,02	100,16
20	10	9,55	95,49	10	9,68	96,75

BSHP ve 5MSHP ligandlarıyla yapılan ekstraksiyonlar sonucunda hesaplanan % geri kazanımlar sırasıyla, 71,80-101,23; 85,25-102,30 aralığında değişmektedir (Tablo 3.20). MSP ve 4MSHP ile yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda bulunan % geri kazanımlar Tablo 3.21’de verilmektedir.

**Tablo 3.21:** Demir için yapılan geri kazanım testlerinin sonuçları (MSP ve 4MSHP)

Deney	MSP ligandıyla yapılan ekstraksiyon sonuçları			4MSHP ligandıyla yapılan ekstraksiyon sonuçları		
	Conostan 508619 Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bulunan Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Conostan 508619 Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bulunan Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım
1	10	10,39	103,93	10	9,26	92,59
2	10	10,14	101,43	10	8,82	88,22
3	10	9,09	90,90	10	11,39	113,92
4	10	9,04	90,42	10	11,77	117,70
5	10	10,32	103,21	10	9,02	90,22
6	10	9,50	95,00	10	10,60	106,02
7	10	10,88	108,75	10	11,69	116,93
8	10	8,95	89,46	10	11,59	115,90
9	10	9,73	97,32	10	11,68	116,78
10	10	9,41	94,12	10	11,31	113,06
11	10	9,25	92,46	10	10,57	105,68
12	10	9,44	94,38	10	8,38	83,81
13	10	10,45	104,54	10	10,79	107,90
14	10	10,11	101,07	10	10,38	103,82
15	10	10,14	101,43	10	10,67	106,66
16	10	10,93	109,29	10	10,37	103,68
17	10	10,01	100,10	10	10,65	106,54
18	10	9,96	99,64	10	9,89	98,90
19	10	8,54	85,36	10	10,15	101,50
20	10	10,18	101,79	10	10,01	100,13

Tablo 3.21’de görüldüğü gibi, % geri kazanım değerleri MSP için 85,36-109,29 ve 4MSHP için 83,81-116,93 aralığındadır. Ekstraksiyonlar sonucunda bulunan % geri kazanım değerlerinden eşitlik (3.1) yardımıyla oluşturulan yanıt değerleri Tablo 3.22’de verilmektedir.

**Tablo 3.22:** Demir için farklı Schiff bazlarla yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda bulunan yanıt (y) değerleri

Deney	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
1	0,0355	0,0882	0,254545	0,134989
2	0,1220	0,0678	0,7	0,084918
3	0,1109	3,8125	0,109882	0,071864
4	0,1109	0,1662	0,104335	0,056487
5	0,2033	0,1260	0,311111	0,102211
6	0,0938	0,0953	0,2	0,166012
7	0,1525	3,8125	0,114286	0,05907
8	0,1877	0,2111	0,094915	0,062902
9	0,3050	6,1000	0,372817	0,059581
10	0,1877	0,1332	0,170005	0,076546
11	0,8133	3,8125	0,13262	0,176112
12	0,0329	0,3550	0,177868	0,061752
13	0,1258	0,1713	0,220143	0,126625
14	0,1743	0,5083	0,933333	0,261506
15	0,4880	0,4357	0,7	0,15016
16	0,8133	0,1723	0,107692	0,271739
17	0,1109	0,1196	10	0,152999
18	0,1061	6,1000	2,8	0,912409
19	0,1356	6,1000	0,068293	0,668449
20	0,2218	0,3081	0,56	7,8125

Yanıt değerlerinden bulunan  $b$  değerleri Tablo 3.23'de verilmiştir. Tablo 3.23'de görülen  $b_1, b_2, b_3$  temel etkiler için;  $b_{11}, b_{22}, b_{33}$  kuadratik etkiler için;  $b_{12}, b_{13}, b_{23}$  ise iki faktör arasındaki etkileşim için bulunan katsayılarıdır.

**Tablo 3.23:** Demir ekstraksiyonu için bulunan  $b$  değerleri

	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
$b_0$	0,287838	3,14098	2,3193	1,64496
$b_1$	0,077943	-0,081285	0,018051	0,012422
$b_2$	0,019301	0,53565	-0,07110	-0,009422
$b_3$	0,05753	-0,0008689	-0,061568	-0,010642
$b_{11}$	0,039673	-0,35691	-0,77356	-0,52859
$b_{22}$	-0,1092	-0,96124	-0,7567	-0,53996
$b_{33}$	-0,02019	-0,88740	-0,53838	-0,50049
$b_{12}$	0,007268	-0,89958	-0,04491	-0,0031595
$b_{13}$	-0,0201	0,004314	-0,071299	0,011496
$b_{23}$	-0,00267	-0,0025697	0,054802	0,0021758

Denemeler sonucunda bulunan  $b$  değerlerinden elde edilen  $y$  denklemleri ve denklemin  $x_1, x_2, x_3$ 'e göre türev denklemleri Tablo 3.24' de verilmektedir.

**Tablo 3.24:** Demir için oluşturulan y denklemleri ve her bir değişkene göre y denkleminin türev denklemleri

<b>FeBSHP</b>	$y = 0,287838 + 0,077943 x_1 + 0,019301 x_2 + 0,05753 x_3 + 0,039673 x_1^2 - 0,1092 x_2^2 - 0,02019 x_3^2 + 0,007268 x_1 x_2 - 0,0201 x_1 x_3 - 0,00267 x_2 x_3$
	$\partial y / \partial x_1 = 0,077943 + 0,079346 x_1 + 0,007268 x_2 - 0,0201 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_2 = 0,019301 - 0,2184 x_2 + 0,007268 x_1 - 0,00267 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_3 = 0,05753 - 0,04038 x_3 - 0,0201 x_1 - 0,00267 x_2 = 0$
<b>Fe5MSHP</b>	$y = 3,14098 - 0,081285 x_1 + 0,53565 x_2 - 0,0008689 x_3 - 0,35691 x_1^2 - 0,96124 x_2^2 - 0,88740 x_3^2 - 0,89958 x_1 x_2 + 0,004314 x_1 x_3 - 0,0025697 x_2 x_3$
	$\partial y / \partial x_1 = -0,081285 - 0,71382 x_1 - 0,89958 x_2 + 0,004314 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_2 = 0,53565 - 1,92248 x_2 - 0,89958 x_1 - 0,0025697 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_3 = -0,0008689 - 1,7748 x_3 + 0,004314 x_1 - 0,0025697 x_2 = 0$
<b>FeMSP</b>	$y = 2,3193 + 0,018051 x_1 - 0,07110 x_2 - 0,061568 x_3 - 0,77356 x_1^2 - 0,7567 x_2^2 - 0,53838 x_3^2 - 0,04491 x_1 x_2 - 0,071299 x_1 x_3 + 0,054802 x_2 x_3$
	$\partial y / \partial x_1 = 0,018051 - 1,54712 x_1 - 0,04491 x_2 - 0,071299 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_2 = -0,07110 - 1,5134 x_2 - 0,04491 x_1 + 0,054802 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_3 = -0,061568 - 1,07676 x_3 - 0,071299 x_1 + 0,054802 x_2 = 0$
<b>Fe4MSHP</b>	$y = 1,64496 + 0,012422 x_1 - 0,009422 x_2 - 0,010642 x_3 - 0,52859 x_1^2 - 0,53996 x_2^2 - 0,50049 x_3^2 - 0,0031595 x_1 x_2 + 0,016635 x_1 x_3 - 0,0068369 x_2 x_3$
	$\partial y / \partial x_1 = 0,012422 - 1,05718 x_1 - 0,0031595 x_2 + 0,016635 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_2 = -0,009422 - 1,07992 x_2 - 0,0031595 x_1 - 0,0068369 x_3 = 0$
	$\partial y / \partial x_3 = -0,010642 - 1,00098 x_3 + 0,016635 x_1 - 0,0068369 x_2 = 0$

Tablo 3.24’de yer alan türev denklemleri sıfıra eşitlenerek çözülmüş ve faktörlerin kod değerleri bulunmuştur. Demir ekstraksiyonu için kod değerleri Tablo 3.25’de verilmiştir.

**Tablo 3.25:** Demir için faktörlerin kod değerleri

Ligand	x <sub>1</sub> (1. faktör)	x <sub>2</sub> (2. faktör)	x <sub>3</sub> (3. faktör)
BSHP	1,498503	0,049089	0,25655
5MSHP	-1,13341	0,080898	-0,00442
MSP	0,015909	-0,04965	-0,06076
4MSHP	0,011613	-0,00869	-0,01038

Tablo 3.25’de verilen kod değerler eşitlik (1.8) ile gerçek değerlere dönüştürülerek, demir metali için optimum ekstraksiyon koşulları bulunmuştur ve Tablo 3.26’da sunulmaktadır.

**Tablo 3.26:** Demir metalinin yağdan ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler

	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
Sıcaklık (°C)	32,5	19,3	25,1	25,1
Schiff baz/Yağ oranı (mL g <sup>-1</sup> )	2,1	2,1	2,0	2,0
Süre (dakika)	11,2	10,0	9,7	10,0

### 3.5 Yöntemin Yağ Örneklerine Uygulanması ve Yöntem Validasyonu

#### 3.5.1 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ)

Optimum ekstraksiyon koşullarında, yağ bazlı metal kör (blank) standart çözeltisi ile 10 paralel ekstraksiyon yapılarak, ekstraktlar FAAS’de okutulmuştur. Elde edilen sonuçlardan, yağlarda bakır ve demir tayini için gözlenebilme sınırı

(LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri belirlenmiştir. Tablo 3.27’de bakır tayini için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri görülmektedir.

**Tablo 3.27:** Yenilebilir yağlarda bakır tayini için LOD ve LOQ değerleri

	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,05	0,06	0,03	0,06
LOQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,16	0,20	0,10	0,19

Yenilebilir yağlarda demir tayini için belirlenen LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.28’de verilmektedir.

**Tablo 3.28:** Yenilebilir yağlarda demir tayini için LOD ve LOQ değerleri

	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,04	0,09	0,05	0,08
LOQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,13	0,31	0,16	0,25

### 3.5.2 Geliştirilen Yöntemin Yağ Bazlı Metal Standartlarına Uygulanması

Yağ bazlı metal standartları ile hazırlanmış temsili yağ örnekleri ile optimum ekstraksiyon koşullarında, ekstraksiyonlar yapılmış ve ardından ekstraktların metal içerikleri FAAS ile belirlenmiştir. Denemeler sonucu elde edilen bulgular Tablo 3.29 ve 3.30’da verilmiştir.

**Tablo 3.29:** Yenilebilir yağlarda bakır tayini için geliştirilen yöntemin yağ bazı metal standartlarına uygulanması

Conostan 507717 Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	BSHP ile		5MSHP ile		MSP ile		4MSHP ile	
	Bulunan Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Bulunan Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Bulunan Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Bulunan Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım
2	1,90	94,70	2,10	105,10	1,89	94,40	1,87	93,70
2	1,94	97,15	1,88	93,75	2,09	104,35	2,15	107,65
2	1,88	93,95	1,92	96,05	2,02	100,95	1,90	95,20
2	1,94	97,25	1,96	98,05	1,98	98,75	1,92	95,90
2	1,87	93,65	1,93	96,40	1,99	99,30	1,90	94,95
<b>Ortalama</b> ( $\pm$ std s.)	<b>1,91</b> ( $\pm 0,04$ )	<b>95,34</b> ( $\pm 1,74$ )	<b>1,96</b> ( $\pm 0,09$ )	<b>97,87</b> ( $\pm 4,32$ )	<b>1,99</b> ( $\pm 0,07$ )	<b>99,55</b> ( $\pm 3,61$ )	<b>1,95</b> ( $\pm 0,12$ )	<b>97,48</b> ( $\pm 5,74$ )
10	9,91	99,06	9,74	97,35	9,85	98,47	9,58	95,84
10	10,11	101,10	9,88	98,81	9,90	99,01	10,20	102,04
10	9,85	98,49	10,25	102,53	10,12	101,19	10,35	103,53
10	10,18	101,81	10,10	101,01	9,79	97,94	10,63	106,27
10	9,70	96,95	9,75	97,49	9,65	96,51	9,88	98,82
<b>Ortalama</b> ( $\pm$ std s.)	<b>9,95</b> ( $\pm 0,20$ )	<b>99,48</b> ( $\pm 1,98$ )	<b>9,94</b> ( $\pm 0,23$ )	<b>99,44</b> ( $\pm 2,27$ )	<b>9,86</b> ( $\pm 0,17$ )	<b>98,62</b> ( $\pm 1,71$ )	<b>10,13</b> ( $\pm 0,41$ )	<b>101,30</b> ( $\pm 4,07$ )



**Tablo 3.30:** Yenilebilir yağlarda demir tayini için geliştirilen yöntemin yağ bazı metal standartlarına uygulanması

Conostan 508619 Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	BSHP ile		5MSHP ile		MSP ile		4MSHP ile	
	Bulunan Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Bulunan Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Bulunan Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım	Bulunan Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım
3	2,88	95,87	2,91	97,03	2,87	95,60	2,86	95,27
3	2,96	98,53	2,86	95,37	2,90	96,73	2,93	97,80
3	2,89	96,43	2,92	97,40	2,93	97,67	2,87	95,53
3	2,92	97,50	2,90	96,53	2,95	98,20	2,96	98,53
3	2,94	98,13	2,87	95,80	2,96	98,80	2,86	95,40
<b>Ortalama</b> ( $\pm s$ )	<b>2,92</b> ( $\pm 0,03$ )	<b>97,29</b> ( $\pm 1,12$ )	<b>2,89</b> ( $\pm 0,03$ )	<b>96,43</b> ( $\pm 0,84$ )	<b>2,92</b> ( $\pm 0,04$ )	<b>97,40</b> ( $\pm 1,26$ )	<b>2,90</b> ( $\pm 0,05$ )	<b>96,51</b> ( $\pm 1,54$ )
10	9,70	97,02	9,81	98,12	9,68	96,78	10,21	102,06
10	9,84	99,70	9,84	98,42	9,87	98,74	9,88	98,82
10	9,81	101,24	9,65	96,48	9,78	97,76	10,05	100,52
10	9,90	100,20	9,79	97,89	9,82	98,24	9,58	95,78
10	9,81	98,17	9,66	96,62	9,91	99,08	9,75	97,48
<b>Ortalama</b> ( $\pm s$ )	<b>9,81</b> ( $\pm 0,08$ )	<b>98,14</b> ( $\pm 0,79$ )	<b>9,75</b> ( $\pm 0,09$ )	<b>97,51</b> ( $\pm 0,89$ )	<b>9,81</b> ( $\pm 0,09$ )	<b>98,12</b> ( $\pm 0,90$ )	<b>9,89</b> ( $\pm 0,25$ )	<b>98,93</b> ( $\pm 2,47$ )

Yağ bazlı metal standartlarının gerçek derişimleri ile deneysel olarak bulunan derişimler karşılaştırıldığında, geliştirilen yöntemin doğruluğu hakkında bilgi edinilmektedir. Düşük (2 ve 3  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ve yüksek (10  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) derişimlerdeki örnekler için % geri kazanım değerlerinden de anlaşılacağı gibi yöntemin doğruluğu oldukça iyidir (Tablo 3.29, 3.30). Yağ bazlı metal standart madde uygulamalarının ortalama % geri kazanım değerleri, bakır ve demir için sırasıyla; 95,34-101,30 ve 96,43-98,93 aralığında değişmektedir. Ayrıca standart sapma değerlerine bakıldığında, ölçüm sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmekte ve yöntemin kesinliğinin iyi, güvenilirliğinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.5.3 Geliştirilen Yöntemin Gerçek Yağ Örneklerine Uygulanması

Yenilebilir sıvı yağlarda bakır ve demir tayini için geliştirilen yöntemlerin gerçek yağ örneklerine uygulanması sonucu elde edilen bulgular Tablo 3.31 ve Tablo 3.32’de verilmektedir.

**Tablo 3.31:** Yenilebilir yağlarda farklı ligandlarla bulunan Cu içerikleri (n=3)

Örnek	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			
	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
Zeytin yağı	0,38 $\pm$ 0,04	0,41 $\pm$ 0,03	0,39 $\pm$ 0,05	0,34 $\pm$ 0,02
Ayçiçek yağı	0,26 $\pm$ 0,05	0,31 $\pm$ 0,03	0,23 $\pm$ 0,03	0,27 $\pm$ 0,05
Mısır özü yağı	0,22 $\pm$ 0,01	0,29 $\pm$ 0,04	0,26 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,03
Kanola yağı	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Fındık yağı	0,25 $\pm$ 0,02	0,28 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,02	0,27 $\pm$ 0,04

**Tablo 3.32:** Yenilebilir yağlarda farklı ligandlarla bulunan Fe içerikleri (n=3)

Örnek	Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			
	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
Zeytin yağı	0,65 ± 0,02	0,65 ± 0,02	0,70 ± 0,01	0,67 ± 0,02
Ayçiçek yağı	0,41 ± 0,01	0,49 ± 0,02	0,46 ± 0,03	0,47 ± 0,02
Mısır özü yağı	0,36 ± 0,03	0,38 ± 0,02	0,33 ± 0,01	0,31 ± 0,03
Kanola yağı	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Soya yağı	0,69 ± 0,03	0,70 ± 0,02	0,73 ± 0,03	0,72 ± 0,01
Fındık yağı	0,35 ± 0,03	0,41 ± 0,01	0,36 ± 0,02	0,37 ± 0,01

Literatürdeki çalışmalarda, zeytinyağında  $1,7 \text{ ng g}^{-1}$  -  $4,51 \mu\text{g g}^{-1}$  aralığında Cu;  $12,5 \text{ ng g}^{-1}$  -  $139,0 \mu\text{g g}^{-1}$  aralığında Fe olduğu yer almaktadır (bkz. Tablo 1.11). Bizim çalışmamızın bulguları literatür bilgileri ile örtüşmektedir. Standart sapma sonuçları dikkate alındığında kesinliğin iyi olduğu da görülmektedir.

### 3.5.4 Yağ Örneklerinin Alternatif Bir Yöntemle Analizi

Geliştirilen yöntemle analizi yapılan aynı yağ örnekleri, referans olarak alınabilecek standart bir yöntemle de analiz edilmiştir. Karşılaştırma için uygulanan yöntemde, yağ örnekleri mikrodalgada yağ yakma ile bozundurulmuş ve ICP-OES ile metal derişimleri belirlenmiştir. Elde edilen bulgular Tablo 3.33'de verilmektedir.

**Tablo 3.33:** Yenilebilir yağlarda ICP-OES ile bulunan Cu ve Fe miktarları (n=3)

Örnek	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Zeytin yağı	0,36 ± 0,01	0,68 ± 0,003
Ayçiçek yağı	0,28 ± 0,01	0,44 ± 0,04
Mısır özü yağı	0,24 ± 0,01	0,34 ± 0,02
Kanola yağı	< LOD	< LOD
Soya yağı	-	0,75 ± 0,03
Fındık yağı	0,29 ± 0,01	0,39 ± 0,01

Geliştirilen yöntemin sonuçlarını test etmek için, standart yöntemle bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır. İki yöntemle de elde edilen veri takımının ortalamaları arasında anlamlı bir fark olup olmadığını incelemek için t-testi ve yöntemlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark olup olmadığını incelemek için F-testi yapılmıştır.

### 3.5.5 t-Testi

% 95 güven seviyesinde kritik t değeri 2,78' dir [2]. Tablo 3.34 ve 3.35 de yer alan deneysel t değerlerinin kritik t değerinden küçük olduğu görülmektedir. Bu değerlendirmeden de anlaşılacağı gibi, iki yöntemle elde edilen sonuçlar arasında istatistiksel olarak bir fark olmadığı ve % 95 olasılıkla bu değerler arasındaki farklılığın sadece rastgele hatalardan kaynaklandığı söylenebilir.

**Tablo 3.34:** Bakır için deneysel t değerleri

	Zeytin yağı	Ayçiçek yağı	Mısırözü yağı	Fındık yağı
BSHP	0,74	0,59	1,59	2,54
5MSHP	2,26	1,53	2,58	2,16
MSP	0,88	2,50	2,19	0,76
4MSHP	1,33	0,39	0,34	0,85

**Tablo 3.35:** Demir için deneysel t değerleri

	Zeytin yağı	Ayçiçek yağı	Mısırözü yağı	Soya yağı	Fındık yağı
BSHP	2,37	1,18	0,86	2,54	1,10
5MSHP	2,45	1,60	1,17	2,53	2,33
MSP	2,34	0,83	0,56	1,07	2,16
4MSHP	1,06	0,99	1,25	2,21	2,50

### 3.5.6 F-Testi

% 95 güven seviyesinde kritik F değeri 19,00 dir [2]. Tablo 3.36 ve 3.37’de görülmekte olan deneysel F değerleri kritik F değerinden küçük olduğu için % 95 güven seviyesinde, iki yöntemin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark yoktur.

**Tablo 3.36:** Bakır için deneysel F değerleri

	Zeytin yağı	Ayçiçek yağı	Mısırözü yağı	Fındık yağı
BSHP	11,39	17,47	1,42	11,34
5MSHP	7,35	6,23	12,67	1,84
MSP	14,64	6,39	8,99	5,10
4MSHP	3,78	18,11	12,09	14,44

**Tablo 3.37:** Demir için deneysel F değerleri

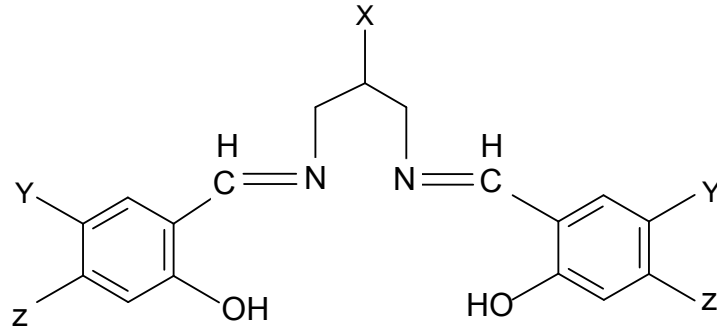
	Zeytin yağı	Ayçiçek yağı	Mısırözü yağı	Soya yağı	Fındık yağı
BSHP	18,78	11,11	2,70	1,49	7,90
5MSHP	18,74	2,71	1,58	1,33	1,27
MSP	11,24	2,23	4,78	1,03	4,36
4MSHP	18,50	3,85	2,06	7,48	1,51

t-testi ve F-testi bulguları, yöntemin yağ bazlı metal standartlarına uygulama sonuçlarını desteklemekte ve yöntemimizin doğruluğu hakkında hiçbir şüphe bırakmamaktadır.

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

“Yenilebilir yağlarda alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır ve demir tayininde bazı Schiff bazları ile ekstraksiyona dayalı yeni yöntemlerin geliştirilmesi” isimli doktora tez çalışmasında aşağıda ifade edilen sonuçlar elde edilmiştir:

1. *Ligandların sentezi ve yapılarının aydınlatılması*: N,N'-bis(5-bromosalisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (BSHP); N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (5MSHP); N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin (MSP) ve N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (4MSHP) isimli Schiff bazlarının sentezleri yapılarak, etanol içinde kristallendirilerek, yapıları aydınlatılmıştır. Ligandların sentezinde, yapı içindeki metoksi grubunun fenolik oksijene göre meta ve para pozisyonunda olduğu iki farklı yapı tercih edilmiştir. Başka bir ligand konfigürasyonunda ise para pozisyonundaki metoksi yerine brom bağlanarak, daha elektronegatif atomun yapı üzerindeki etkisine bakılacaktır. Ayrıca, bir başka ligandın yapısında ise ligandın simetri eksenindeki -OH grubu yer almamaktadır. Ligandlar yapısal olarak büyük ölçüde benzemekle birlikte, süstitüe grupların çeşidi ve molekül içindeki pozisyonlarının farklı olmasının, kompleks özellikleri üzerindeki etkisine dikkat çekilecektir. Şekil 4.1'de sentezlenen Schiff bazlarının genel yapısı verilmiş, Tablo 4.1'de de her bir ligand için süstitüe grupların yapı içindeki pozisyonları ifade edilmiştir.



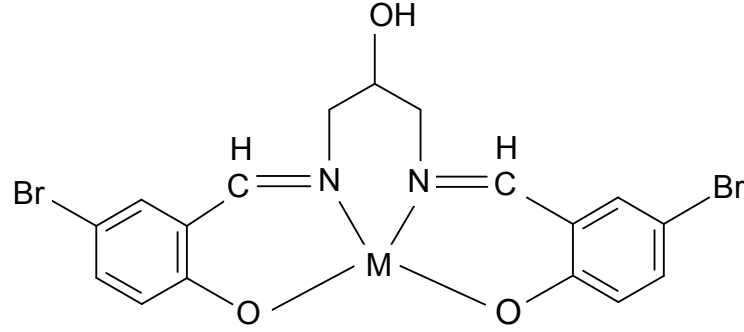
**Şekil 4.1:** Sentezlenen ligandların genel yapısı

**Tablo 4.1:** Sentezlenen ligandlarda yer alan bağlı gruplar

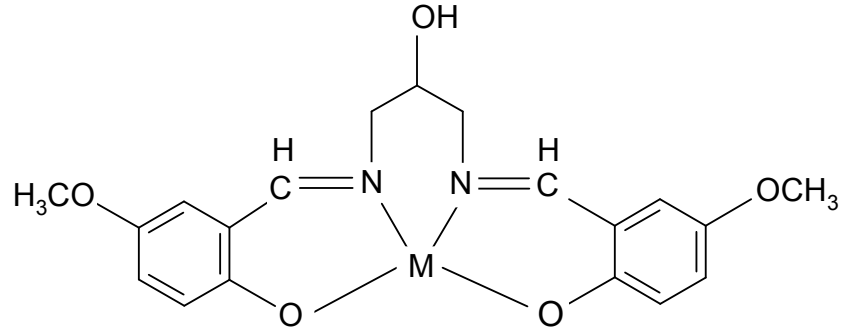
Ligand ismi	X	Y	Z
BSHP	-OH	-Br	-H
5MSHP	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-H
MSP	-H	-OCH <sub>3</sub>	-H
4MSHP	-OH	-H	-OCH <sub>3</sub>

2. *Çözünürlük:* Sentezlenen ligandların organik çözümler yerine, sulu çözeltilerde çözümleri, yağdan yapılacak ekstraksiyonlar ve FAAS çalışma şartları açısından önemli bir gereklilik idi. Ligandların sudaki çözünürlüklerini arttırmak amacıyla, aromatik yapıda metoksi ve hidroksil gruplarının yer alması özellikle tercih edilmiştir. BSHP yapısında metoksi grubu yerine bromun kullanılmış olması, diğer ligandlara göre daha yüksek etanol (% 70 etanol içeren sulu çözelti) içeriğinde çözünmesine neden olmuştur. Diğer ligand yapılarında metoksi grubunun olması, ligand polarlığını arttırdığından daha düşük alkol içeren çözücü karışımları ile çalışılmasına imkan sağlamıştır. 5MSHP, MSP ve 4MSHP ligandları için sırasıyla %18, %30 ve %12 etanol içeren sulu çözeltiler yeterli olmaktadır. Sulu çözeltiler kullanılması hem yağdan ekstraksiyon esnasında fazların ayrılmasını kolaylaştırmakta ve hem de FAAS ölçümlerinde kolaylık sağlamaktadır.
3. *Kompleks Oluşumu:* Sentezlenen 4 farklı ligandın Cu(II) ve Fe(III) metalleriyle oluşturdukları kompleks bileşikler UV-görünür bölge ve IR spektrometreleri kullanılarak incelenmiştir. Spektrumlardaki değişimlerden

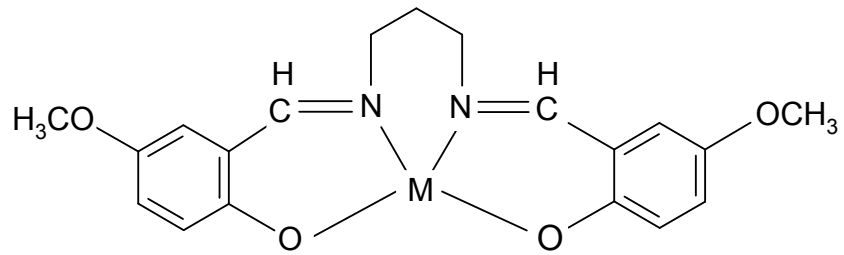
komplekslerin çözelti ortamında oluştuğu kesin olarak anlaşılmıştır. Elde edilen kompleks bileşiklerin molekül yapılarının aydınlatılması bu çalışmanın kapsamı içerisine alınmamıştır. Ancak, benzer ligandlarla yapılmış olan literatür çalışmaları ve metal:ligand oranlarına bakıldığında, komplekslerin olası yapıları Şekil 4.2-4.5'deki gibi verilebilir.



Şekil 4.2: Metal-BSHP kompleksinin muhtemel yapısı (M:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )

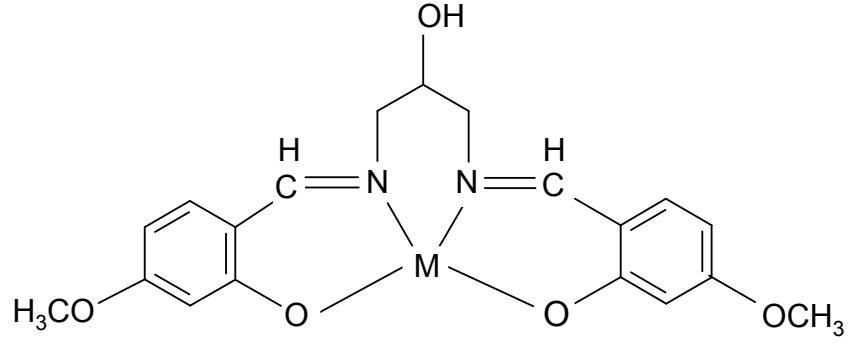


Şekil 4.3: Metal-5MSHP kompleksinin muhtemel yapısı (M:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )



Şekil 4.4: Metal-MSP kompleksinin muhtemel yapısı (M:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )





**Şekil 4.5:** Metal-4MSHP kompleksinin muhtemel yapısı (M:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )

4. *pH Etkisi:* Kompleks oluşumu esnasında ortam pH'sı kompleksleşme verimini etkileyen önemli bir parametredir. Maksimum kompleksleşme verimine ulaşılarak, ekstraksiyon veriminin artırılması amacıyla yapılan pH çalışmaları sonucunda, CuBSHP, Cu5MSHP ve CuMSP kompleksleri için pH 5; Cu4MSHP, Fe4MSHP ve FeBSHP için pH 4; Fe5MSHP, FeMSP için ise pH 6'nın uygun olduğu görülmüştür.
5. *Kinetik Çalışmalar:* Kompleks bileşiklerin eldesinde zaman bir başka önemli parametredir. Kompleksleşmenin tamamlanması ve denge koşullarına ulaşılması için gereken sürenin sağlanması, ancak kompleksin dayanıklı olduğu süre içinde ölçümün alınması gerekmektedir. Bu amaçla, spektrometrik olarak yapılan kinetik çalışmalarla kompleksleşmenin dengeye ulaşma süreleri tespit edilmiştir. Bütün kompleksler için kompleksleşmenin 1 dakika içinde tamamlandığı gözlenmiştir. Sadece Fe4MSHP kompleksi için bu süre 10 dakika olarak tespit edilmiştir. Kompleks oluşumlarının hızlı gerçekleştiği göz önüne alındığında, tüm komplekslerin labil özellik gösterdiği söylenebilir. Komplekslerin absorbans değişimleri 1 saat boyunca ölçülmüş ve komplekslerin bu süre içinde dayanıklılıklarını korudukları gözlenmiştir.
6. *Kompleks Stokiyometrisi:* Mol oranı ve Job yöntemleriyle kompleks stokiyometrisi belirlenmiş ve bütün kompleksler için metal:ligand oranı 1:1 olarak bulunmuştur. Literatür çalışmaları incelendiğinde, çalıştığımız

ligandlarla yapısal benzerlik gösteren ligandların da metallerle 1:1 oranında kompleksler oluşturduğu görülmüştür. Bu açıdan sonuçlarımız literatür verileri ile uyum içerisindedir [56, 81, 109, 119, 128-130].

7. *Kompleks Oluşum Sabitleri:* BSHP, 5MSHP, MSP, 4MSHP ligandlarının Cu(II) ve Fe(III) komplekslerine ait kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.2:** Cu(II) ve Fe(III) komplekslerine ait kompleks oluşum sabitleri

	BSHP	5MSHP	MSP	4MSHP
Cu(II)	$3,42 \times 10^8$	$2,94 \times 10^7$	$3,44 \times 10^6$	$8,50 \times 10^6$
Fe(III)	$1,70 \times 10^7$	$1,43 \times 10^7$	$1,25 \times 10^6$	$2,40 \times 10^6$

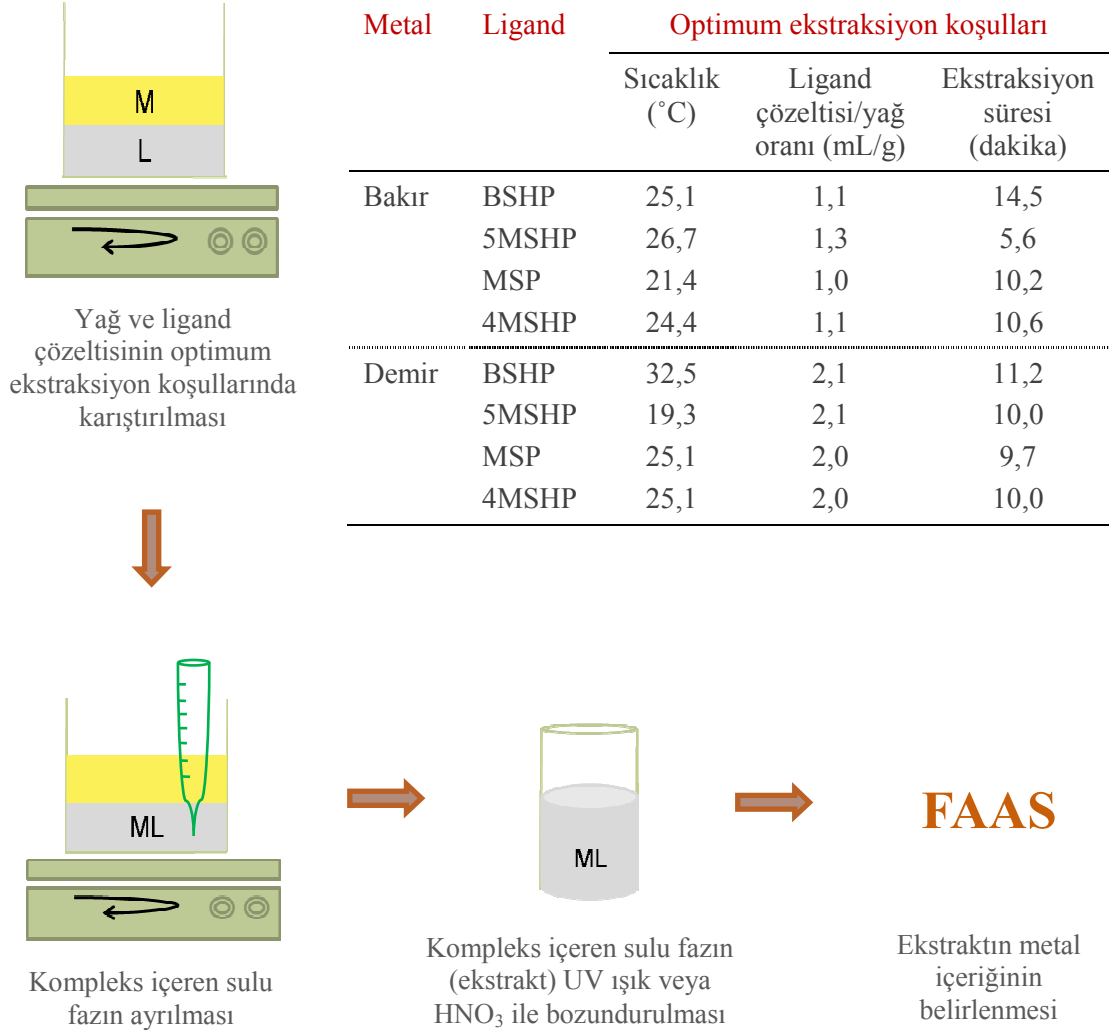
Bu seride her iki metal iyonu için de MSP ligandı ile vermiş oldukları kompleksler en düşük kompleks oluşum sabitine sahiptir (Tablo 4.2). MSP ligandını serideki diğer ligandlardan farklı kılan en önemli özellik molekülün simetri ekseninin ortasındaki hidroksil grubunu içermemesidir. 5MSHP ligandı, MSP'ye benzen halkası üzerindeki süstitüe grupların yeri açısından tamamıyla benzemekte, sadece propandiamin grubuna hidroksil bağlı bulunmaktadır. MSP molekülünde bu hidroksil grubu yoktur. MSP ve 5MSHP molekül yapıları arasındaki bu fark, komplekslerin oluşum sabitleri arasında yaklaşık 10 katlık bir farklılığa neden olmuştur. Bu farklılığın propanol yapısındaki hidroksilin indüktif etkisi ve oksijen üstündeki elektron çiftlerinin kompleksleşmeye katkısından kaynaklandığı düşünülebilir. 4MSHP ve 5MSHP ligandları arasındaki farklılık metoksi grubunun benzen halkası üzerindeki konumudur. Her iki metal için de 4MSHP komplekslerinin oluşum sabiti daha küçüktür. 5MSHP molekülünde, metoksi grubu imin yapısına meta pozisyonunda ve fenolik -OH grubuna ise para pozisyonundadır. Metoksi grubu elektron verici bir gruptur ve aromatik halkadaki orto para yönlenmesi nedeniyle, bu pozisyonda iken koordinasyona katılan atomların elektron yoğunluğunu artırıcı etki gösterdiği düşünülmektedir. 4MSHP molekülünde ise, metoksi grubu imin yapısına göre para ve fenolik -OH grubuna ise meta pozisyonundadır. Bu konfigürasyonda

ise, koordinasyona katılan grupların elektron yoğunluğunun nispeten azaldığı düşünülmektedir. Bu nedenle, 5MSHP ligandının komplekslerinin oluşum sabitleri, 4MSHP komplekslerine göre daha büyük bulunmuştur. BSHP molekül yapısına bakıldığında, 5MSHP ligandına benzemekte, ancak 5MSHP'deki metoksi grubu yerine brom içermektedir. Brom metoksi grubuna göre daha elektronegatif olduğundan, indüktif etkisi nedeniyle aromatik yapının elektron yoğunluğunu etkilemektedir. İmin grubuna meta pozisyonunda ve fenolik sübstitüente de para pozisyonundaki elektronegatif brom atomu, koordinasyona giren atomlar üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırdığından, bu seri içindeki en güçlü kompleksler her iki metal için de BSHP ligandı ile oluşmuştur.

8. *Optimizasyon*: Metal iyonlarının kompleksleştirilerek yağ fazından sulu faza ekstraksiyonunu, yüksek ekstraksiyon verimi ile gerçekleştirebilmek için deney koşullarının optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla sıcaklık, ligand çözeltisi hacmi/yağ kütlesi oranı ve karıştırma süresi parametrelerinin ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bakır ve demir metallerinin ekstraksiyonu için elde edilen optimum değerler, bulgular bölümünde sırasıyla Tablo 3.19 ve Tablo 3.26'da verilmektedir. Tüm ligandlarla Cu ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler, sıcaklık 21,4-26,7 °C; karışım oranı 1,0-1,3 mL/g ve karıştırma süresi 5,6-14,5 dakika aralığında değişmektedir. Benzer şekilde, tüm ligandlarla Fe ekstraksiyonu için bulunan optimum değerler ise, sıcaklık 19,3-32,5 °C; karışım oranı 2,0-2,1 mL/g ve karıştırma süresi 9,7-11,2 dakika aralığında hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, oda koşullarına çok uygun sıcaklıklar ve kısa ekstraksiyon süreleri optimum değerler olarak bulunmuştur. Optimum koşullar, yöntemin kolay uygulanabilir ve hızlı bir prosedür olduğunu göstermektedir.

9. *Yöntem*: Yenilebilir yağlarda bakır ve demir tayini için ekstraksiyona dayalı bu yeni yöntemin özetlenmesi amacıyla Şekil 4.6'da görülen şema oluşturulmuştur. Her bir metal ve ligand için optimum koşullar ve yöntemin uygulanma şekli özetlenmektedir. FAAS ile yapılan tayinler öncesi, organometalik yapının bozulması amacıyla ekstraktların UV ışık ve/veya

HNO<sub>3</sub> ile bozundurulması sağlanmıştır. Böylece inorganik metal standartları ile çizilen lineer kalibrasyon grafikleri yardımıyla, ekstraktların bakır ve demir derişimleri belirlenebilmektedir.



**Şekil 4.6:** Yenilebilir yağlarda bakır ve demir tayini için geliştirilen deneysel prosedürün şematik gösterimi

10. *Tayin Sınırı:* Yenilebilir yağlardan Cu ve Fe ekstraksiyonu ve ardından FAAS ile tayinini içeren, yeni geliştirilen yöntem için gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri, literatür bilgileri de ışığında sıvı yağlarda bu elementlerin eser düzeydeki tayinlerine imkan verecek ölçüdedir. Her bir metal ve ligand için LOD ve LOQ değerleri bulgular bölümünde Tablo 3.27 ve 3.28'de sunulmuştur. Bütün ligandlar için Cu ve Fe tayin sınırı değerleri sırasıyla 0,10-0,20 ve 0,13-0,31 µg g<sup>-1</sup> aralığında tespit edilmiştir.

11. *Seçimlilik*: Bakır ve demirin kompleksleştirilerek ekstraksiyonu işlemi için, seçimlilik denemeleri, bu doktora tezi kapsamında çalışılmamıştır. Ancak kompleks oluşum sabitlerine bakılarak, belli bir ligand için bu metallerin yarışmalı olarak kompleks oluşumu reaksiyonuna gireceği düşünülebilir. Bu bakış açısıyla, tüm ligandlar için kompleks oluşum sabitleri nispeten daha büyük olan bakırın öncelikle kompleksleşeceğini söylemek mümkündür. Ligand derişiminin yeterince büyük olması durumunda ise Cu ve Fe'nin birlikte ekstrakte edilmeleri söz konusudur.

12. *Conostan Standartları ile Uygulamalar*: Geliştirilen yöntem, optimum koşullarda Conostan yağ bazlı metal standartlarında denenmiştir. Conostan standartlarından uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanan örnek çözeltileri için bulunan % geri kazanım değerleri bakır ekstraksiyonu için düşük ve yüksek standart derişimlerinde sırasıyla, %93,65-107,65 ve %95,84-106,27 aralığında değişmektedir. Benzer şekilde, % geri kazanım değerleri demir ekstraksiyonu için düşük ve yüksek standart derişimlerinde sırasıyla, %95,27-98,80 ve %95,78-102,06 aralığındadır. %Geri kazanım değerlerinden de görüldüğü gibi, yöntemin yağ bazlı metal standartları ile yapılan uygulamaları oldukça tatmin edici sonuçlar vermiştir. Bu denemelerle ilgili kesinlik değerleri de başarılı gözükmektedir. Conostan çözeltilerinden Cu ve Fe'nin optimum koşullarda ekstraksiyonu ve tayininde, düşük ve yüksek standart derişimleri için standart sapma değerleri sırasıyla %0,84-5,74 ve %0,79-4,07 aralığında değişmektedir.

13. *Gerçek Örnekler ile Uygulamalar*: Yöntem, gerçek sıvı yağ örneklerine de uygulanmıştır. Bu amaçla, zeytin, ayçiçek, mısırözü, kanola, soya ve fındık yağı örnekleri kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem, bu yağlarda başarıyla uygulanmış ve bulunan metal derişimlerinin literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür (bkz. Tablo 1.11).

14. *t-Testi*: Denemelerde kullanılan gerçek yağ örneklerinin bakır ve demir derişimleri, alternatif bir yöntem olarak mikrodalga (MW) bozundurma+ICP-OES tayini ile de belirlenmiştir. Geliştirdiğimiz yöntem ve ICP-OES tayin

sonuçları doğruluk ve kesinlik açısından karşılaştırılmıştır. İki deneysel ortalamanın karşılaştırılması amacıyla yapılan t testi sonuçları ayrıntılı olarak bulgular bölümünde sunulmuştur. Tüm ligandlarla ekstraksiyon+FAAS ile Cu tayini ve MW bozundurma+ICP-OES ile Cu tayininin ortalamalarından hesaplanan deneysel t değerleri 0,34-2,54 aralığında değişmektedir ve % 95 güven seviyesinde kritik t değerinden (2.78) küçüktür. Aynı şekilde önerilen yöntem ve alternatif yöntemle bulunan ortalama Fe derişimleri için bulunan t değerleri 0,56-2,54 aralığındadır ve kritik değerden küçüktür. t-Testi sonucunda, önerilen yöntem ve alternatif olarak uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar arasındaki farkın rastgele hatalardan kaynaklandığını ve null hipotezi kapsamında aynı değerler olarak kabul edilebileceğini söylemek mümkündür.

15. *F-Testi*: Önerilen ve alternatif olarak alınan iki yöntemden elde edilen verilerin kesinlikleri de F testi ile karşılaştırılmıştır. % 95 güven seviyesinde kritik F değeri 19,00'dur. Tüm ligandlarla yapılan denemelerde bakır ve demir için bulunan F değerleri sırasıyla 1,42-18,11 ve 1,03-18,78 aralığında değişmektedir. Deneysel F değerlerinin tamamı kritik değerden küçük olarak hesaplandığından, iki yöntemin kesinlikleri arasında istatistiksel olarak bir fark yoktur.

16. *Değerlendirme*: Yenilebilir yağlarda bakır ve demir tayini amacıyla geliştirilmiş olan bu yöntem, geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, analiz süresi kısa, olası risklerden uzak, kolay uygulanabilir, ucuz, doğruluğu ve kesinliği yüksek, sistematik hata kaynaklarından nispeten uzak olması açısından daha avantajlı görünmektedir. Bu yöntem, sıvı yağlarda Cu ve Fe tayini için önerilebilir bulunmakta ve eser düzeyde bulunan Zn, Ni, Mn gibi başka metaller için de uygulanabilir gözükmektedir.

17. *Hedefler*: Doktora çalışması olarak yürütülmüş olan bu araştırmanın doktora sonrası çalışılabilecek yönleri de bulunmaktadır. Bu ligandlarla önderiştirme, akışa enjeksiyon sistemi ile analizler, kompleks yapılarının aydınlatılması, farklı metaller ve örneklerle analizler gibi çeşitli uygulamaların da gelecekte yapılabileceği düşünülmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Tural, H., *Analitik Kimya*, İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, (2004).
- [2] Skoog, G.A., West, D.M. and Holler, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, the USA: Sounders College Publishing, (1996).
- [3] Perrin, D.D., *Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior, and Application to Inorganic Analysis*, the USA: John Wiley and Sons, (1964).
- [4] Fifield, F.W. and Kealey, D., *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, London: International Textbook company, (1983).
- [5] Bakırcıoğlu, Y., Bakırcıoğlu, D. and Tokman, N., “A novel preconcentration method for determination of iron and lead using Chromosorb-103 and flame atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 547, 26-30, (2005).
- [6] Cesur, H., “Selective solid-phase extraction of Cu(II) using freshly precipitated lead diethyldithiocarbamate and its spectrophotometric determination”, *Chemical Papers*, 61, 342-347, (2007).
- [7] Tani, H., Kamidate, T. and Watanabe, H., “Micelle-mediated extraction”, *Journal of Chromatography A*, 780, 229-241, (1997).
- [8] Kaneko, E., Hoshino, H. and Yotsuyanagi, T., “A new preconcentration method for metal chelates with micro volume of water miscible solvent and its application to the determination of cobalt by reversed-phase high-performance liquid chromatography”, *Chemistry Letters*, 21, 955-958, (1992).

- [9] Cordero, B.M., Pavon, J.L.P., Pinto, C.G. and Laespada, M.E.F., "Cloud point methodology: A new approach for preconcentration and separation in hydrodynamic systems of analysis", *Talanta*, 40, 1703-1710, (1993).
- [10] Kara, D., "Bazı metal katyonlarının *N,N'*-bis (2-hidroksi-5-bromo-benzil)1,2-diaminopropan ile çözücü ekstaksiyonu ve uygulamaları", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, (2001).
- [11] Kara, D. and Alkan, M., "Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different samples using *N,N*-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2 diaminopropane", *Talanta*, 55, 415-423, (2001).
- [12] Kara, D., Alkan, M. and Çakır, Ü., "Copper extraction from aqueous solution by pentaerythrityl tetrabenzylamine", *Turkish Journal of Chemistry*, 25, 293-303, (2001).
- [13] Kara, D. and Alkan, M., "Preconcentration and separation of copper (II) with solvent extraction using *N,N'*-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2 diaminopropane", *Microchemical Journal*, 71, 29-39, (2002).
- [14] Kara, D., Alkan, M. and Güçer, S., "Selective preconcentration of Co(II) using *N,N'*-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2-diaminopropan", *Analytical Letters*, 35, 2577-2592, (2002).
- [15] Balogh, S.I., Maga, I.M., Hargitai-Toth A. and Andruch, V., "Spectrophotometric study of the complexation and extraction of chromium(VI) with cyanine dyes", *Talanta*, 53, 543-549, (2000).
- [16] Balogh, S.I., Ruschak, M., and Andruch, V., "An investigation of the reaction of copper ions with dimethylindodicarbocyanine dye. An application for the determination of Cu(I),Cu(II) and Cu(III)", *Talanta*, 76, 111-115, (2008).



- [17] Karatepe, A., Korkmaz, E., Soylak, M. and Elci, L., “Development of a coprecipitation system for the speciation/preconcentration of chromium in tap waters”, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 433-437, (2010).
- [18] Zachariadis, G. A., Anhemidis, A. N., Bettas, P. G. and Stratis, J. A., “Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 57, 919-927, (2002).
- [19] Xiang, G, Zhang, Y., Jiang, X., He, L., Fan, L. and Zhao, W., “Determination of trace copper in food samples by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on modified soybean hull”, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 521-525, (2010).
- [20] Khajeh, M. and Sanchooli, E., “Imprinted polymer particles for preconcentration of copper from water and biological samples”, *Environmental Chemistry Letters*, 9, 177-183, (2011).
- [21] Lemos, V. A., dos Santos, W. N. L., Santos, J. S. and de Carvalho, M. B., “On-line preconcentration system using a minicoloum of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 481, 283-290, (2003).
- [22] Cerutti, S., Silva, M. F., Gasquez, J. A., Olsina, R. A. and Martinez, L. D., “On-line preconcentration/determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58, 43-50, (2003).
- [23] Cerutti, S., Salonia, J. A., Ferreira, S. L. C., Olsina, R. A. and Martinez, L. D., “Factorial design for multivariate optimization of an on-line preconcentration system for platinum determination by ultrasonic nebulization coupled to

- inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, *Talanta*, 63, 1077-1082, (2004).
- [24] Tuzen, M., Parlar, K. and Soylak, M., “Enrichment/separation of cadmium(II) and lead(II) in environmental samples by solid phase extraction”, *Journal of Hazardous Materials*, 121, 79-87 (2005).
- [25] Melek, E., Tuzen, M. and Soylak, M., “Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493”, *Analytica Chimica Acta*, 578 (2), 213-219, (2006).
- [26] Tuzen, M., Melek, E. and Soylak, M., “Solid-phase extraction of copper, iron and zinc ions on *Bacillus thuringiensis israelensis* loaded on Dowex optipore V-493”, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 335-341, (2008).
- [27] Tuzen, M., Karaman, I., Citak, D. and Soylak, M., “Mercury(II) and methyl mercury determinations in water and fish samples by using solid phase extraction and cold vapour atomic absorption spectrometry combination”, *Food Chemical Toxicology*, 47, 1648-1652, (2009).
- [28] Soylak, M. and Tuzen, M., “Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 656-661, (2008).
- [29] Divrikli, U., Arslan Kartal, A., Soylak, M. and Elci, L., “Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples by membrane filtration prior to their flame atomic spectrometric determinations”, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 459-464, (2007).
- [30] Citak, D., Tuzen, M. and Soylak M., “Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV)

hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination”, *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2302-2307, (2009).

- [31] Ghaedi, M., Karami, B., Ehsani, Sh., Marahel, F. and Soylak, M., “Preconcentration-separation of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in real samples by solid phase extraction of a calix[4] resorcinarene modified Amberlite XAD-16 resin”, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 802-808, (2009).
- [32] Ghaedi, M., Niknam, K., Tahar, K., Hossainian, H. and Soylak, M., “Flame atomic absorption spectrometric determination of copper, zinc and manganese after solid-phase extraction using 2,6-dichlorophenyl-3,3-bis(indolyl)methane loaded on Amberlite XAD-16”, *Food and Chemical Toxicology*, 48, 891-897, (2010).
- [33] Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S. and Dehghani, Z., “On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium”, *Talanta*, 79, 1066-1070, (2009).
- [34] Anthemidis, A. N. and Ioannou, K.-I. G., “On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples”, *Talanta*, 79, 86-91, (2009).
- [35] Naseri, M. T., Hemmatkhah, P., Hosseini, M. R. M. and Assadi, Y., “Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples”, *Analytica Chimica Acta*, 610, 135-141, (2008).
- [36] Khani, R., Shemirani, F. and Majidi, B., “Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples”, *Desalination*, 266, 238-243, (2011).

- [37] Skrlíkova J., Andruch, V., Balogh, I. S., Kocurova, L., Nagy, L. and Bazel, Y., “A novel, environmentally friendly dispersive liquid-liquid microextraction procedure for the determination of copper”, *Microchemical Journal*, 99, 40-45, (2011).
- [38] Arpa Şahin, Ç. and Tokgöz, İ., “A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions by flow injection flame atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 667, 83-87, (2010).
- [39] Tu, C.-Q. and Wen, X.-R., “Study of spectrophotometric method for determination of trace copper after separation/enrichment using microcrystalline absorption system”, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 356-362, (2010).
- [40] Shrivastava, K., “Monitoring of copper level in water and soil samples by using liquid-liquid extraction”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 168, 315-319, (2010).
- [41] Laus, R., dos Anjos, A., Osório R. E. H. M. B., Neves, A., Laranjeira, M. C. M. and de Fávère, V. T., “Extraction studies of Cd(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II) and Zn(II) using *N,N',N,N'*-bis[(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl) (2-pyridylmethyl)]-ethylenediamine as a novel ligand”, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, 9, 58-63, (2008).
- [42] Tašev, K., Karadjova, I., Arpadjan, S., Cvedkovic, J. and Stafilov, T., “Liquid-liquid extraction and column solid phase extraction procedures for iron species determination in wines”, *Food Control*, 17, 484-488, (2006).
- [43] Karosi, R., Andruch, V., Posta, J. and Balogh, J., “Separation of chromium (VI) using complexation and its determination with GFAAS”, *Microchemical Journal*, 82, 61-65, (2006).

- [44] Liang, P. and Yang, J., “Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 95-99, (2010).
- [45] Karthikeyan, J., Naik, P. P. and Shetty, A. N., “A rapid extractive spectrophotometric determination of copper(II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-[N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazone”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 176, 419-426, (2011).
- [46] Mohammadzai, I. U. and Hinze, W. L., “Indirect atomic absorption determination of cocaine via formation and liquid-liquid extraction of the iron(III)-cocaine complex”, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 51, 1297-1302, (2004).
- [47] Shamsipur, M., Rouhani, S., Mohajeri, A., Ganjali, M. R. and Rashidi-Ranjbar, P., “A bromide ion-selective polymeric membrane electrode based on a benzo-derivative xanthenium bromide salt”, *Analytica Chimica Acta*, 418, 197-203, (2000).
- [48] Galeano Díaz, T., Guiberteau, A., Lopez Soto, M. D. and Ortiz J. M., “Spectrophotometric and adsorption stripping square wave voltammetric determination of iron in olive oils, as complex with 5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbanone (DCDT)”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(13), 3743-3747, (2003).
- [49] Bağdat Yaşar, S., “Zeytin ve Zeytinyağında Magnezyumun Fraksiyonlama Çalışmaları”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, (2001).

- [50] Bağdat Yaşar, S. and Guer, Ő, “Fractionation analysis of magnesium in olive products by atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 505, 43-49, (2004).
- [51] Turhan, O., “Bazı organik reaksiyonların ve metal ligand etkileşmelerinin FT-IR ile eşzamanlı incelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, (2008).
- [52] Turhan, O., Kurtaran, R. and Namlı, H., “In situ IR monitoring of complexation reaction between -2,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)pyridine and some metal ions”, *Vibrational Spectroscopy*, 56, 111-115, (2011).
- [53] Namlı, H. and Turhan, O.,” Background defining during the imine formation reaction in FT-IR liquid cell”, *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 93-100, (2006).
- [54] Kurtaran, R., “Aldehit anyonu yardımı ile çok çekirdekli koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Ankara, (2002).
- [55] Uçan, S.Y., “İmino oksimli Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal kompleksinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Niğde, (2002).
- [56] Yardan, A., “ok dişli Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri ( $M=Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$ ) ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı*, Balıkesir, (2010).
- [57] Gündüz, T. ve Kızılkılıç, N., “Suda oznen Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması”, *IV. Bilim Kongresi*, Ankara, (1973).

- [58] Ancin, N., İde, S., Öztaş, S.G. and Tüzün, M., “Synthesis, structure and spectroscopy of bis(2-(2-mercaptophenyl)imino-4-pentanato)dinickel(II)”, *Journal of Molecular Structure*, 606, 45-50, (2002).
- [59] Holla, B. S., Mahalinga, M., Karthikeyan, M. S., Poojary, B., Akberali, P. M. and Kumari, N. S., “Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some substituted 1,2,3-triazoles”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 40, 1173-1178, (2005).
- [60] İspir, E., “The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes”, *Dyes and Pigments*, 82, 13-19, (2009)
- [61] Kurtaran, R., Tatar Yıldırım, L., Azaz, A. D., Namlı, H. and Atakol, O., “Synthesis, characterization, crystal structure and biological activity of a novel heterotetranuclear complex:  $[\text{NiLPb}(\text{SCN})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ , bis- $\{[\mu\text{-}N,N'$ -bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato-aqua-nickel(II)](thiocyanato) ( $\mu$ -thiocyanato)( $\mu\text{-}N,N'$ -dimethylformamide)lead(II)}\}”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1937-1944, (2005).
- [62] Prashanthi, Y., Kiranmai, K., Subhashini, N. J. P. and Shivaraj, “Synthesis, potentiometric and antimicrobial studies on metal complexes of isoxazole Schiff bases”, *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 30-35, (2008).
- [63] Mohamed, G. G., Omar, M. M. and Hindy, A. M. M., “Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid”, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 1140-1150, (2005).
- [64] Liu, G.-D., Liao, J.-P., Huang, S.-S., Shen, G.-L. and Yu, R.-Q., “Fluorescence spectral study of interaction of water-soluble metal complexes of Schiff-base and DNA”, *Analytical Sciences*, 17, 1031-1036, (2001).

- [65] Chandra, S. and Gupta, L. K., “Modern spectroscopic techniques in the characterization of Schiff base macrocyclic ligand and its complexes with transition metals”, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 307-312, (2005).
- [66] Jain, A. K., Gupta, V. K., Ganeshpure, P. A. and Raison, J. R., “Ni(II)-selective ion sensors of salen type Schiff base chelates”, *Analytica Chimica Acta*, 553, 177-184, (2005).
- [67] Li, H., Gao, S. and Xi, Z., “A colorimetric and “turn-on” fluorescent chemosensor for Zn(II) based on coumarin Schiff-base derivative”, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 300–303, (2009).
- [68] Aksuner, N., Henden, E., Yilmaz, I. and Cukurovali, A., “A highly sensitive and selective fluorescent sensor for the determination of copper(II) based on a Schiff base”, *Dyes and Pigments*, 83, 211-217, (2009).
- [69] Mahajan, R.K., Kaur, I.V, Sharma, V. and Kumar, M., “Sensor for silver (I) ion based on schiff-base-p-tert-butylcalix[4]arene”, *Sensors*, 2, 417-423, (2002).
- [70] Gupta, K. C. and Sutar, A. K., “Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes”, *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1420-1450, (2008).
- [71] Hu, J., Li, K., Li, W., Ma, F. and Guo, Y., “Selective oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by Schiff base-modified ordered mesoporous silica materials impregnated with the transition metal-monosubstituted Keggin-type polyoxometalates”, *Applied Catalysis A:General*, 364, 211-220, (2009).
- [72] Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. and Verpoort, F., “Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses”, *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 3055-3074, (2005).



- [73] Naeimi, H. and Moradian, M., "Alumina-supported metal (II) Schiff base complexes as heterogeneous catalysts in the high-regioselective cleavage of epoxides to halohydrins by using Elemental halogen", *Polyhedron*, 27, 3639–3645, (2008).
- [74] Rahaman, S.H., Chowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Hung, C.H. and Ghosh, B.K., "Synthesis, structure and properties of mononuclear cobalt(II) and cobalt(III) pseudohalide complexes containing N-donor Schiff bases: Synthetic control of metal oxidation levels", *Polyhedron*, 24, 1755-1763, (2005).
- [75] Martinez, A., Hemmert, C. and Meunier, B., "A macrocyclic chiral manganese (III) Schiff base complex as an efficient catalyst for the asymmetric epoxidation of olefins", *Journal of Catalysis*, 234, 250–255, (2005).
- [76] Salavati-Niasari, M. and Amiri, A., "Synthesis and characterization of alumina-supported Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of bis(salicylaldiminato)hydrazone as catalysts for oxidation of cyclohexene with tert-buthylhydroperoxide" *Applied Catalysis A: General*, 290, 46–53, (2005).
- [77] Neelakantan, M. A., Rusalraj, F., Dharmaraja, J., Johnsonraja, S., Jeyakumar, T. and Sankaranarayana Pillai, M., "Spectral characterization, cyclic voltammetry, morphology, biological activities and DNA cleaving studies of amino acid Schiff base metal (II) Complexes", *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 1599-1609, (2008).
- [78] Li, Y.-G., Shi, D.-H., Zhu, H.-L., Yan, H. and Ng, S. W., "Transition metal complexes (M = Cu, Ni and Mn) of Schiff-base ligands: Syntheses, crystal structures, and inhibitory bioactivities against urease and xanthine oxidase", *Inorganica Chimica Acta*, 360, 2881-2889, (2007).
- [79] Mohamed, G. G., "Synthesis, characterization and biological activity of bis(phenylimine) Schiff base ligands and their metal complexes", *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 188-195, (2006).

- [80] Tatar, L., Nazır, H., Gümüşer, M., Kale, C. and Atakol, O., “Synthesis, crystal structure and electrochemical behaviour of water soluble Schiff bases”, *Zeitschrift für Kristallographie*, 220, 639-642, (2005).
- [81] Arıcı, C., Ercan, F., Kurtaran, R. and Atakol, O., “[*N,N'* - bis(salicylidene) - 2,2 – dimethyl-1,3-propanediaminato] nickel(II) and [*N,N'*-bis(salicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediaminato]copper(II)”, *Acta Crystallographica Section C*, 57, 812-814, (2001).
- [82] Arıcı, C., Ercan, F., Kurtaran, R., Atakol, O., Tahir, M.N.and Ülkü, D., “Crystal structure of bis- $\{(\mu\text{-nitrate})\text{-}[\mu\text{-N,N}'\text{-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato}]\text{-bis(dimethylformamide)nickel(II)}\}$ nickel(II). Dimethyl formamide solvate”, *Analytical Sciences*, 15, 933-934, (1999).
- [83] Akitsu, T. and Einaga, Y., “Synthesis, crystal structures and electronic properties of a series of copper(II) complexes with 3,5-halogen-substituted Schiff base ligands and their solutions”, *Polyhedron*, 24, 2933-2943, (2005).
- [84] Ali, M. A., Mirza, A. H., Nazimuddin, M., Karim, F. and Bernhardt, P. V., “Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of dinuclear nickel(II) complexes of a novel potentially hexadentate but functionally tetradentate binucleating ligand”, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 4548-4554, (2005).
- [85] Chantarasiri, N., Chulamanee, C., Mananunsap, T., Muangsin, N., “Thermally stable metal-containing polyureas from hexadentate Schiff base metal complexes and diisocyanates”, *Polymer Degradation and Stability*, 86, 505-513, (2004).
- [86] Sarkar, S. and Dey, K., “Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$  Schiff base ligand”, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 383-393, (2005).

- [87] Gup, R. and Kirkan, B., "Synthesis and spectroscopic studies of copper(II) and nickel(II) complexes containing hydrazonic ligands and heterocyclic coligand", *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 1188-1195, (2005).
- [88] Zhou, Y-M., Ye, X-R., Xin, F-B. and Xin, X-Q., "Solid state self-assembly synthesis of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with a bis-Schiff base", *Transition Metal Chemistry*, 24, 118-120, (1999).
- [89] Szlyk, E., Barwiolek, M., Kruszynski, R. and Bartczak, T. J., "Synthesis and spectroscopic studies of the optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases  $N,N'$ -(1*R*,2*R*)(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methoxybenzylideneiminato),  $N,N'$ -(1*R*,2*R*)(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methoxybenzylideneiminato) and X-ray diffraction structure of the [Cu(II)(1*R*,2*R*)(-)-chxnbis(5-methoxybenzylideneiminato)<sub>2</sub>]", *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3642-3652, (2005).
- [90] Sadigova, S. E., Magerramov, A. M., Allakhverdiev, M. A., Alieva, R. A., Chyragov, F. M. and Vekilova, T. M., "Synthesis and complexing properties of 4-arylthiazolyl-substituted Schiff bases", *Russian Journal of General Chemistry*, 73 (12), 1932-1935, (2003).
- [91] Guo, Z., Xing, R., Liu, S., Yu, H., Wang, P., Li, C. and Li, P., "The synthesis and antioxidant activity of the Schiff bases of chitosan and caboxymethyl chitosan", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15, 4600-4603, (2005).
- [92] Rahaman, S.H., Fun, H.K. and Ghosh, B.K., "A study on copper(II)-Schiff base-azide coordination complexes: Synthesis, X-ray structure and luminescence properties of [Cu(L)(N<sub>3</sub>)]X (L=Schiff bases; X=ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>)", *Polyhedron*, 24, 3091-3097, (2005).
- [93] Bermejo, M.R., Sousa, A., Garcia-Deibe, A., Maneiro, M., Sanmartin, J. and Fondo, M., "Synthesis and characterization of new manganese (III) complexes with asymmetrical ONSN Schiff bases", *Polyhedron*, 18, 511-518, (1998).

- [94] Elmali, A., Karakaş A. and Ünver H., “Nonlinear optical properties of bis[(*p*-bromophenyl-salicylaldiminato)chloro]iron(III) and its ligand N-(4-bromo)-salicylaldimine”, *Chemical Physics*, 309, 251-257, (2005).
- [95] Tuncel, M., Ozbülbül, A. and Serin, S., “Synthesis and characterization of thermally stable Schiff base polymers and their copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes”, *Reactive and Functional Polymers*, 68, 292-306, (2008).
- [96] Dhanaraj, C. J. and Nair, M. S., “Synthesis and characterization of metal (II) complexes of poly(3-nitrobenzylidene-1-naphthylamine-co-succinicanhydride)”, *European Polymer Journal*, 45, 565-572, (2009).
- [97] Youssef, N. S., El-Zahany, E., El-Seidy, A. M. A., Caselli, A., Fantauzzi, S. and Cenini, S., “Synthesis and characterisation of new Schiff base metal complexes and their use as catalysts for olefin cyclopropanation”, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 2006-2014, (2009).
- [98] Yaman, Ş. Ö., Kasumov, V. T. and Önal A. M., “Electrochemistry of nickel(II) complexes with *N,N'*-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)polymethylenediamines”, *Polyhedron*, 24, 1821-1828, (2005).
- [99] Singh, A. K., Kumari, S., Kumar, K. R., Sridhar, B., Wrzecion, M., Mrozinski, J. and Rao, T. R., “Complexes of 3d metal ions of the Schiff-base, 4-hydroxy-*N'*-(4'-octadecyloxybenzylidene)benzohydrazide: Synthesis, spectral studies, crystal structure and magnetic interactions”, *Polyhedron*, 28, 2599-2604, (2009).
- [100] Mandal, T. N., Roy, S., Barik, A. K., Gupta, S., Butcher, R. J. and Kar S. K., “Synthesis and structural characterization of copper(II) and vanadium(V) complexes of pyridyl/pyrimidyl-pyrazole derived Schiff base ligands – Metal specific adjustment of ligand binding mode”, *Polyhedron*, 27, 3267-3274, (2008).

- [101] Kasumov, V. T., Yaman, Ş. Ö. and Taş, E. “Synthesis, spectroscopy and electrochemical behaviours of nickel(II) complexes with tetradentate Schiff bases derived from 3,5-But2-salicylaldehyde”, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 716-720, (2005).
- [102] Li, J.-F. and Chen, Q.-Y., “Synthesis, spectroscopic characterization and hydroxylation of Mn(II) complexes with bis (2-pyridylmethyl) benzylamine”, *Spectrochimica Acta Part A*, 73, 25-28, (2009).
- [103] Karaoglu, K., Baran, T., Serbest, K., Er, M. and Degirmencioglu, I., “Two novel macro a cyclic Schiff bases containing bis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor set and their binuclear complexes: synthesis, spectroscopic and magnetic properties”, *Journal of Molecular Structure*, 922, 39–45, (2009).
- [104] Naik, A.D. and Revankar, V.K., “Design, synthesis and physico-chemical investigation of a dinuclear zinc(II) complex with a novel ‘end-off’ compartmental ligand”, *Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.)*, 113 (4), 285-290, (2001).
- [105] Seleem, H. S., El-Shetary, B. A., Khalil, S. M. E. and Shebl, M., “Potentiometric and spectrophotometric studies of the complexation of Schiff-base hydrazones containing the pyrimidine moiety”, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 68 (10), 729-749, (2003).
- [106] Turak, F., Özgür, M. Ü., Erçağ, A., Koç, E. and Bozdoğan, A., “Temperature and medium effect on the protonation constants of Schiff base (ISE) derived from 4-ethylaniline-isatin and the stability constants of its metal (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) complexes”, (ed: M. Demir), *4th Aegean Analytical Chemistry Days*, Kuşadası/Aydın- Turkey, 496-498, (2004).
- [107] Mashaly, M., Bayoumi, H.A. and Taha, A., “Metal complexes of triazine Schiff Bases spectroscopic and thermodynamic studies of complexation of some

- divalent metal ions with 3-[2-(1-acetylthylidene)hydrazino]-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine”, *Chemistry Papers*, 5, 299-308, (1999).
- [108] Ziyadanoğulları, B., Cevizici, D., Temel, H. and Ziyadanogulları, 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).
- [109] Afkhami, A., Abbasi-Tarighat, M. and Khanmohammadi, H., “Simultaneous determination of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions in foodstuffs and vegetables with a new Schiff base using artificial neural Networks”, *Talanta*, 77, 995-1001, (2009).
- [110] Tantar, G., Dorneau, V. and Stan, M., “Schiff bis bases : analytical reagents. II : Spectrophotometric determination of manganese from pharmaceutical forms”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 27, 827-832, (2002).
- [111] Oshima, S., Hirayama, s., Kubono, K., Kokusen, H. and Honjo, T. “Ion-pair extraction of divalent metal cations using neutral di-Schiff base ligands having pendant arms”, *Analytical Sciences*, 17, 1287-1290, (2001).
- [112] Shamspur, T., Mashhadizadeh, M. H. and Sheikhshoaie, I., “Flame atomic absorption spectrometric determination of silver ion after preconcentration on octadecyl silica membrane disk modified with bis[5-((4-nitrophenyl)azosalicylaldehyde)] as a new Schiff base ligand”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 1407-1410, (2003).
- [113] Yang, T., Qin, W. and Liu, W., “Fluorescence enhancement system of Zn-bis-(trimethylolaminomethane)-4-tert-butyl-disalicylicimine in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin and its analytical application”, *Talanta*, 62, 451-456, (2004).

- [114] Khedr, A. M., Gaber, M., Issa, R. M. and Erten, H. "Synthesis and spectral studies of 5-[3-(1,2,4-triazoly-azo)]-2,4-dihydroxybenzaldehyde (TA) and its Schiff bases with 1,3-diaminopropane (TAAP) and 1,6-diaminohexane (TAAH). Their analytical application for spectrophotometric microdetermination of cobalt (II). Application in some radiochemical studies", *Dyes and Pigments*, 67, 117-126, (2005).
- [115] Barkat, D. and Kameche, M., "Liquid-liquid extraction of copper(II) with Schiff's bases derived from salicylaldehyde", *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*, 45 (3), 289-293, (2007).
- [116] Kara D., Fisher A. and Hill S. J., "Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases an Amberline XAD-4", *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1165-1169, (2009).
- [117] Bulut, V. N., Ozdes, D., Bekircan, O., Gündoğdu, A., Duran, C. and Soylak, M., "Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for the separation, preconcentration and speciation of chromium using an isatin derivative", *Analytica Chimica Acta*, 612, 35-41, (2009).
- [118] Shamsipur, M. Ghiasvand, A. R., Sharghi, H. and Naeimi, H., "Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base", *Analytica Chimica Acta*, 408, 271-277, (2000).
- [119] Khorrami, A. R., Naeimi, H. and Fakhari, A. R., "Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base", *Talanta*, 64, 13-17, (2004).
- [120] Soliman, E. M., Saleh, M. B. and Ahmed, S. A., "New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury(II) based on silica gel

immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff's bases", *Analytica Chimica Acta*, 523, 133-140, (2004).

- [121] Ashkenani, H., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Jaffari, A. A. and Behjat A., "Preconcentration, speciation and determination of ultra trace amounts of mercury by modified octadecyl silica membrane disk/electron beam irradiation and cold vapour atomic absorption spectrometry", *Journal of Hazardous Materials*, 161, 276-280, (2009).
- [122] Gübbük, H., Güp, R. and Ersöz, M., "Synthesis, characterization, and sorption properties of silicagel-immobilized Schiff base derivative", *Journal of Colloid and Interface Science*, 320, 376-382, (2008).
- [123] Mashhadizadeh, M. H., Azimi, M. S., Pesteh, M, Sheikhshoaei, I, Ardakani, M. M. and Karimi, M. A., "Flame atomic absorption spectrometric determination of  $\mu\text{g}$  amounts of Fe(III) ions after solid phase extraction using modified octadecyl silica membrane disks", *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 889-892, (2008).
- [124] Kursunlu, A. N., Guler, E., Dumrul, H., Kocyigit, O. and Gubbuk, I. H., "Chemical modification of silica-gel with synthesized new Schiff base derivative sand sorption studies of cobalt(II) and nickel(II)", DOI:doi:10.1016/j.apsusc.2009.06.055., (2009).
- [125] Topuz, B. and Macit, M., "Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base", *Environmental Monitoring and Assessment*, 173, 709-722, (2011).
- [126] Ghaedi, M., Shabani, R., Shokrollahi, A., Montazerzohori, M., Sahraiean, A. and Soylak, M., "Preconcentration and separation of trace amount of copper (II) on  $\text{N}^1, \text{N}^2$ -bis(4-fluorobenzylidene)ethane-1,2-diamine loaded on Sepabeads SP70", *Journal of Hazardous Materials*, 170, 169-174, (2009).



- [127] Ghaedi, M., Tavallali, H., Shokrollahi, A., Zahedi, M., Montazerzohori, M. and Soylak, M., “Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis(2-hydroxyacetophenone)-1,3-propanediimine chelates”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1441-1448, (2009).
- [128] 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).
- [129] Köse Baran, E. and Bağdat Yaşar, S., “Zinc and nickel determination in liquid edible oils by FAAS after the extraction”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, doi:10.1002/ejlst.201100081, (2012).
- [130] Tokay, F. ve Bağdat Yaşar, S., “Yemeklik yağlarda çinko tayini için yeni bir analitik yöntem”, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26, 57-68, (2011).
- [131] Otto, M., *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, Germany: Wiley, (1999).
- [132] Dinç, E., “Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri”, *Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 27 (1), 61-92, (2007).
- [133] Morgan, E., *Chemometrics: Experimental Design*, London: John Wiley and Sons, (1991).
- [134] NIST/SEMATECH, “e-Handbook of Statistical Methods [online]”, (15 May 2012), <http://itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3.htm>, (2012).

- [135] Demir, C., *Kemometri Semineri Ders Notları*, Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2004).
- [136] Yücel, Y. and Demir, C., “Principal component analysis and cluster analysis for the characterisation of marbels by capillary electrophoresis”, *Talanta*, 63, 451-459, (2004).
- [137] ReliaSoft Corporation, “Chapter 9 - Response Surface Methods [online]”, (10 May 2012), [http://www.weibull.com/DOEWeb/rsm\\_designs.htm](http://www.weibull.com/DOEWeb/rsm_designs.htm), (2012).
- [138] Akram, M., “Central composite designs robust to three missing observations” Ph.D Thesis, *The Islamia University*, Bahawalpur, (2002).
- [139] Korkmaz, D., “Preconcentration of volatile elements on quartz surface prior to determination by atomic spectrometry”, Ph.D Thesis, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, Ankara, (2004).
- [140] Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Germany: Springer-Verlag, (1992).
- [141] Kayahan, M. ve Tekin A., *Zeytinyağı Üretim Teknolojisi*, Ankara: Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği, (2006).
- [142] Kayahan, M., *Yağ Kimyası*, Ankara: ODTÜ Yayıncılık, (2003).
- [143] Viola, P. and Audisio, M., “Olive oil and health”, *International Olive Oil Council*, 34, (1987).
- [144] Gerber, M., “Olive Oil, Monounsaturated Fatty Acids and Cancer”, *Cancer Letters*, 114, 91-92, (1997).

- [145] Quigley, M. N., "The chemistry of olive oil", *Journal of Chemical Education*, 69 (4), 332-335, (1992).
- [146] Özdemir, Y., "Yağların İşlenmesi Sırasında Meydana Gelen Değişmeler", *Bitkisel Yağlar ve Sorunları Semineri, TÜBİTAK-BUTAL*, (2002).
- [147] Angioni, A., Cabitza, M., Russo, M. T. and Caboni, P., "Influence of olive cultivars and period of harvest on the contents of Cu, Cd, Pb, and Zn in virgin olive oils", *Food Chemistry*, 99, 525-529, (2006).
- [148] 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", *Analytica Chimica Acta*, 537, 271-278, (2005).
- [149] De Souza, R. M., Mathias, B. M., da Silveira, C. L. P. and Aucelio, R. Q., "inductively coupled plasma optical emission spectrometry for trace multi-element determination in vegetable oils, margarine and butter after stabilization with propan-1-ol and water", *Spectrochimica Acta Part B*, 60,711-715, (2005).
- [150] Zeiner, M., Steffan, I. and Cindric, I. J., "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).
- [151] Costa, L. M., Silva, F. V., Gouveia, S. T., Nogueira, A. R. A. and Nobrega, J. A., "Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content", *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 1981-1985, (2001).
- [152] Allen, L. B., Siitonen, P. H. and Thompson, H. C., "Determination of copper, lead, and nickel in edible oils by plasma and furnace atomic spectroscopies", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75 (4), 477-481, (1998).

- [153] Murillo, M., Benzo, Z., Marcano, E., Gomez, C., Garaboto, A. and Marin, C., “Determination of copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 815-820, (1999).
- [154] Nunes, L. S., Barbosa, J. T. P., Fernandes, A. P., Lemos, V. A., dos Santos, W. N. L., Korn, M. G. A. and Teixeira, L. S. G., “Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation”, *Food Chemistry*, 127, 780-783, (2011).
- [155] 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).
- [156] Carbonell, V., Mauri, A.R., Salvador, A. and DeLaGuardia, M., “Direct determination of copper and iron in edible oils using flow injection flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 6, 581-584, (1991).
- [157] Kowalewska, Z., Bulska, E. and Hulanicki, A., “Organic palladium and palladium-magnesium chemical modifiers in direct determination of lead in fractions from distillation of crude oil by electrothermal atomic absorption analysis”, *Spectrochimica Acta Part B*, 54, 835-843, (1999).
- [158] Karadjova, I., Zachariadis, G., Boskou, G. and Stratis, J., “Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 201-204, (1998).

- [159] Solinas, M., Angerosa, F., and Cichelli, A., “Determinazione del contenuto di metalli negli oli vergini di oliva prodotti con diverse tecniche”, *Amm. Ist. Sper Elaiot*, X, (1984-87).
- [160] Ansari, R., Kazi, T. G., Jamali, M. K., Arain M. B., Wagan, M. D., Jalbani, N., Afridi, H. I. and Shah, A. Q., “Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique”, *Food Chemistry*, 115, 318-323, (2009).
- [161] Cindric, I. J., Zeiner, M. and Steffan, I., “Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS”, *Microchemical Journal*, 85, 136-139, (2007).
- [162] 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).
- [163] Matos Reyes, M. N. and Campos, R. C., “Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 70, 929-932, (2006).
- [164] De Leonardis, A., Macciola, V. and De Felice, M., “Copper and iron determination in edible vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction with diluted nitric acid”, *International Journal of Food Science and Technology*, 35 (4), 371-375, (2000).
- [165] Lacoste, F., Van Dalen, G. and Dysseler, P., “The determination of cadmium in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Pure and Applied Chemistry*, 71 (2), 361-368, (1999).

- [166] Van Dalen, G., “Determination of cadmium in edible oils and fats by direct electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 1087-1092, (1996).
- [167] Martin-Polvillo, M., Albi, T. and Guinda A., “Determination of trace elements in edible vegetable oils by atomic absorption spectrophotometry”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 71 (4), 347-353, (1994).
- [168] Calapaj, R., Chiricosta, S., Saija, G. and Bruno, E., “Method for the determination of heavy metals in vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectroscopy”, *Atomic Spectroscopy*, 9 (4), 107-109, (1988).
- [169] Chen, S.S., Chen, C.M., Cheng, C.C. and Chou, S.S., “Determination of copper in edible oils by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Journal of Food and Drug Analysis*, 7, 3, 207-214, (1999).
- [170] Hendrikse, P. W., Slikkerveer, F. J., Zaalberg, J. and Hautfenne, A., “Determination of copper, iron and nickel in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Pure and Applied Chemistry*, 60 (6), 893-900, (1988).
- [171] Hendrikse, P. W., Slikkerveer, F. J., Folkersma, A. and Dieffenbacher, A., “Determination of lead in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Pure and Applied Chemistry*, 63 (8), 1183-1190, (1991).
- [172] Nash, A. M., Mounts, T. L. and Kwolek, W. F., “Determination of ultratrace metals in hydrogenated vegetable oils and fats”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 60 (4), 811-814, (1983).
- [173] Llorent-Martinez, E. J., Ortega-Barrales, P., Fernandez-de Cordóva, M. L., Dominguz-Vidal A. and Ruiz-Medina, A., “Investigation by ICP-MS of trace

- element levels in vegetable edible oils produced in Spain”, *Food Chemistry*, 127, 1257-1262, (2011).
- [174] Llorent-Martinez, E. J., Ortega-Barrales, P., Fernandez-de Cordóva, M. L. and Ruiz-Medina, A., “Analysis of the legislated metals in different categories of olive and olive-pomace oils”, *Food Control*, 22, 221-225, (2011).
- [175] Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L. and Flores, E. M. M., “Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion”, *Microchemical Journal*, 96, 4-11, (2010).
- [176] Benincasa, C., Lewis, J., Perri, E., Sindona, G. and Tagarelli, A., “Determination of trace element in italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis”, *Analytica Chimica Acta*, 585, 366-370, (2007).
- [177] Wondimu, T., Goessler and Irgolic, K. J., “Microwave digestion of “residual fuel oil” (NIST SRM 1634b) for the determination of trace elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 367, 35-42, (2000).
- [178] Bettinelli, M., Spezia, S., Baroni, U. and Bizzari, G., “Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 555-560, (1995).
- [179] Prevot, A., “Determination of sodium and potassium in oils and fats.” *Atomic Absorption Newsletter*, 5 (2), 13-16, (1966).

- [180] Guillaumin, R., "Determination of calcium and magnesium in vegetable oils and fats by atomic absorption spectrophotometry", *Atomic Absorption Newsletter*, 5 (2), 19-21, (1966).
- [181] Bağdat Yaşar, S., Köse Baran, E. and Alkan, M., "Metal determination in olive oil", (ed: B. Dimitrios), *Olive Oil-Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions*, Croatia: InTech, 89-108, (2012).
- [182] Buldini, P. L., Ferri, D. and Sharma, J. L., "Determination of some inorganic species in edible oils and fats by ion chromatography", *Journal of Chromatography A*, 789, 549-555, (1997).
- [183] Pehlivan, E., Arslan, G., Gode, F., Altun, T. and Özcan, M.M., "Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)", *Grasas y Aceites*, 59(3), 239-244, (2008).
- [184] Castillo, J.R., Jimenez, M.S. and Ebdon, L., "Semi-quantitative simultaneous determination of metals in olive oil using direct emulsion nebulization", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1515-1518, (1999).
- [185] Jimenez, M. S., Velarte, R. and Castillo, J. R., "On-line emulsions of olive oil samples and ICP-MS multi-elemental determination", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 1154-1162, (2003).
- [186] Lo Coco, F., Cecon, L., Ciruolo, L. and Novelli, V., "Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis", *Food Control*, 14, 55-59, (2003).
- [187] Canario, C. M. and Katskov, D. A., "Direct Determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 1386-1388, (2005).



- [188] 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”, *Turkish Journal of Chemistry*, 32, 431-440, (2008).
- [189] Sant’Ana, F. W., Santelli, R. E., Cassella A. R. and Cassella R. J., “Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 67-74, (2007).
- [190] Levine, K.E., Batchelor, J.D., Rhoades, C.B. and Jones, B.T., “Evaluation of a high-pressure, high-temperature microwave digestion system”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 49-59, (1999).
- [191] Abbasi, S., Allahyari, M., Taherimaslak, Z., Nematollahi, D. and Abbasi, F., “New determination of lead in edible oil and water samples by high selective adsorptive stripping voltammetry with SPADNS”, *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 602-613, (2009).
- [192] McKenzie, T. “Atomic absorption spectrophotometry for the analysis of wear metals in oil samples”, *Varian Techtron Pty. Limited*, AA-10, (1981).
- [193] 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”, *Food Chemistry*, 87, 639-645, (2004).
- [194] Anwar, F., Kazi, T.G., Saleem, R. and Bhanger, M.I., “Rapid determination of some trace metals in several oils and fats”, *Grasas y Aceites*, 55 (2), 160-168, (2004).

- [195] Jacob, R. A. and Klevay, L. M., “Determination of trace amounts of copper and zinc in edible fats and oils by acid extraction and atomic absorption spectrophotometry”, *Analytical Chemistry*, 47 (4), 741-743, (1975).
- [196] Anwar, F., Kazi, T. G., Jakharani, M. A., Sultana, R. and Sahito, S. R., “Improved extraction method for the determination of Fe, Cu, Zn and Ni in fat samples using atomic absorption spectrophotometer”, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 25 (3), 210-214, (2003).
- [197] TSE, Yemeklik Bitkisel Yağlar Muayene Metotları., Ankara: TSE, TS 894, UDK 665.014:543, (1975).
- [198] Hussain Reddy, K., Prasad, N. B. L. and Sreenivasulu Reddy, T., “Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone: simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds”, *Talanta*, 59, 425-433, (2003).
- [199] Cypriano, J.C., Matos, M.A.C. and Matos, R.C., “Ultrasound-assisted treatment of palm oil samples for the determination of copper and lead by stripping chronopotentiometry”, *Microchemical Journal*, 90, 26-30, (2008).
- [200] 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).
- [201] Albi, M.A., Vioque, A. and Albi, T., “Elementos trazas en grasas comestibles. xv. empleo de resinas intercambiadoras en el analisis de trazas metalicas”, *Grasas y Aceites*, 25 (5), 292-296, (1974).
- [202] Vioque, A., Albi, T. and Albi, M.A., “Elementos trazas en grasas comestibles. xi. desmetalizacion directa de aceites de oliva, mediante resinas intercambiadoras de cationes”, *Grasas y Aceites*, 16 (1), 8-12, (1965).

- [203] Albi, M.A., Vioque, A. and Albi, T., “Elementos trazas en grasas comestibles. xiv. aplicacion de la desmetalizacion a aceites de oliva refinables”, *Grasas y Aceites*, 19 (3), 81-88, (1968).
- [204] List, G.R., Evans, C.D. and Kwolek, W.F., “Copper in edible oils: Trace amounts determined by atomic absorption spectroscopy”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 48 (9), 438-441, (1971).
- [205] Lendinez, E., Lorenzo, M.L., Cabrera, C. and Lopez, M.C., “Chromium in basic foods of the spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy products”, *The Science of the Total Environment*, 278, 183-189, (2001).
- [206] Huang, S.J. and Jiang, S.J., “Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 664-668, (2001).
- [207] Sardans, J., Montes, F. and Penuelas, J., “Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, 65, 97-112, (2010).
- [208] Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P. and Lobinski, R., “Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches, (IUPAC Recommendations 2000)”, *Pure and Applied Chemistry*, 72 (8), 1453-1470, (2000).
- [209] Kot, A. and Namiesnik, J., “The role of speciation in analytical chemistry”, *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 69-79, (2000).
- [210] Rose, M., Knaggs, M., Owen L. and Baxter, M., “A review of analytical methods for lead, cadmium, mercury, arsenic and tin determination used in

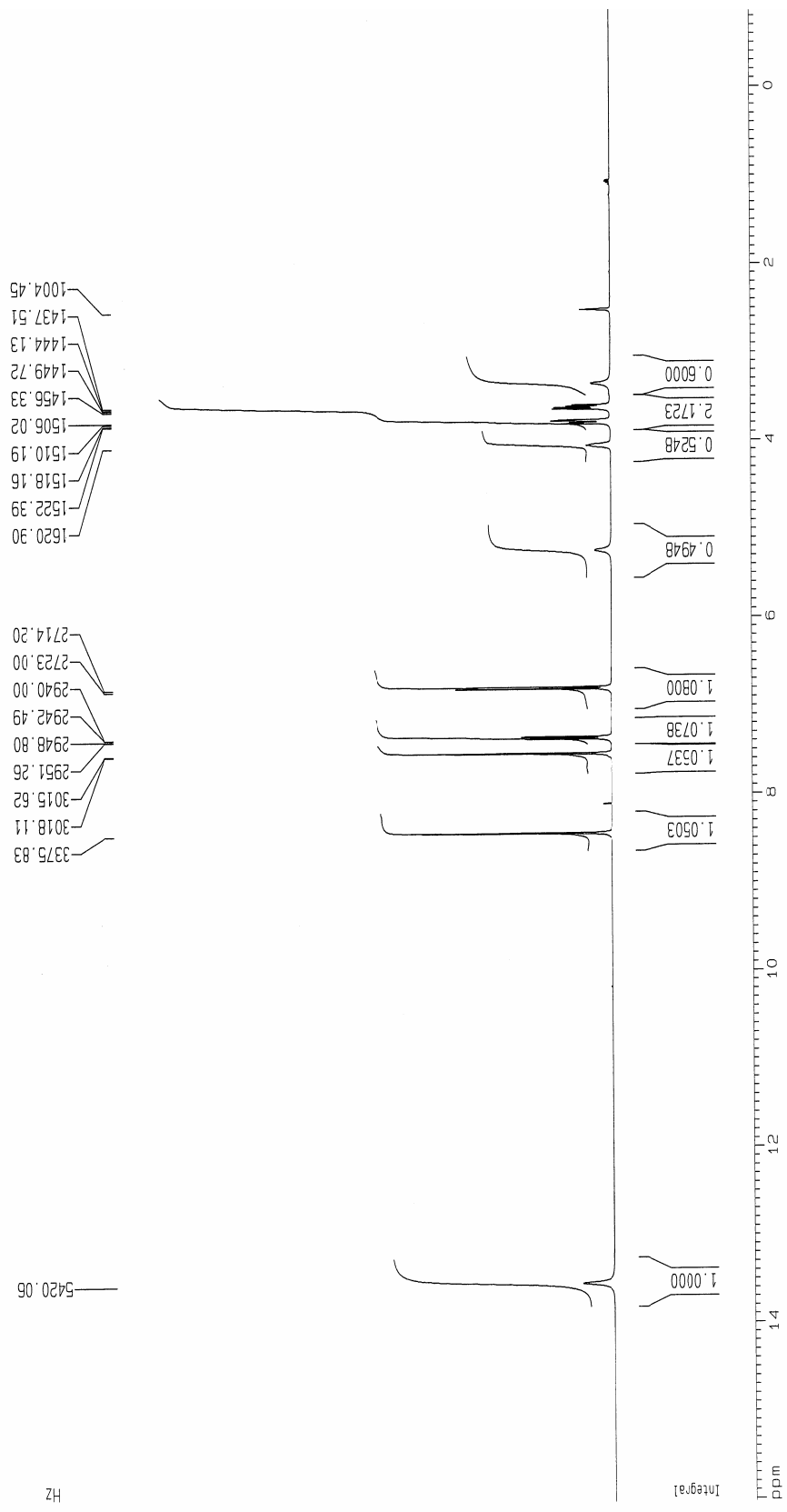
- proficiency testing”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 1101-1106, (2001).
- [211] Cichelli, A., Oddone, M. and Sperchiarello, M., “Sul contenuto di metalli in tracce in alcuni oli alimentari”, *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 69, 401-407, (1992).
- [212] Galeano Díaz, T., Guiberteau, 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”, *Food Chemistry*, 96, 156-162, (2006).
- [213] Soliman, K. and Zikovsky, L., “Determination of Br, Ca, Cl, Co, Cu, I, K, Mg, Mn, Na, Rb, S, T and V in cereals, oils, sweeteners and vegetables sold in Canada by neutron activation analysis”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 12, 85-89, (1999).
- [214] Tiryaki, O. ve Aysal, P., “Pestisit kalıntısı analizlerinde metodların geçerli kılınması”, *VIII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, TAEK, Erciyes Üniversitesi, Kayseri*, 61, 1-7, (2003).
- [215] Nakiboğlu, N. ve Ertaş, H., “Elektroanalitik kimyada ölçüm belirsizliği ve validasyon”, *Emin Dikman I. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu*, İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 237-278, (2010).
- [216] Karan, A., “*N,N'*-bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin metal kompleksleşmesinden yararlanılarak zeytinyağında metal analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı*, (2008).
- [217] Khandar, A.A. and Nejati, K., “Synthesis and characterization of a series of copper(II) complexes with azo-linked salicylaldehyde Schiff base ligands: Crystal structure of  $\text{Cu}_5\text{PHAZOSALTN} \cdot \text{CHCl}_3$ ”, *Polyhedron*, 19, 607-613, (2000).

- [218] Tümer, M., Köksal, H. and Serin, S., “Synthesis and characterization of mononuclear Cu(II), Co(II), and Ni(II) chelates with new bidentate aromatic Schiff bases”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 27 (5), 775-786, (1997).
- [219] Sahin, D. and Hayvali, Z., “Syntheses, spectroscopic characterization and metal ion binding properties of benzo-15-crown-5 derivatives and their sodium and nickel(II) complexes”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 72, 289-297, (2012).
- [220] Öz, S., Kurtaran, R., Arıcı, C., Ergun, Ü., Dinçer Kaya, F.N., Emregül, K.C., Atakol, O. and Ülkü, D., “Two non-linear azide containing heteronuclear complexes: Crystal structure and thermal decomposition”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99, 363-368, (2010).
- [221] Bermejo, M.R., Sanmartín, J., García-Deibe, A.M., Fondo, M., Novio, F., and Navarro, D., “Metallo-helicates with an N<sub>4</sub>-Schiff base containing a flexible alkyl spacer”, *Inorganica Chimica Acta*, 347, 53-60, (2003).

# **EKLER**

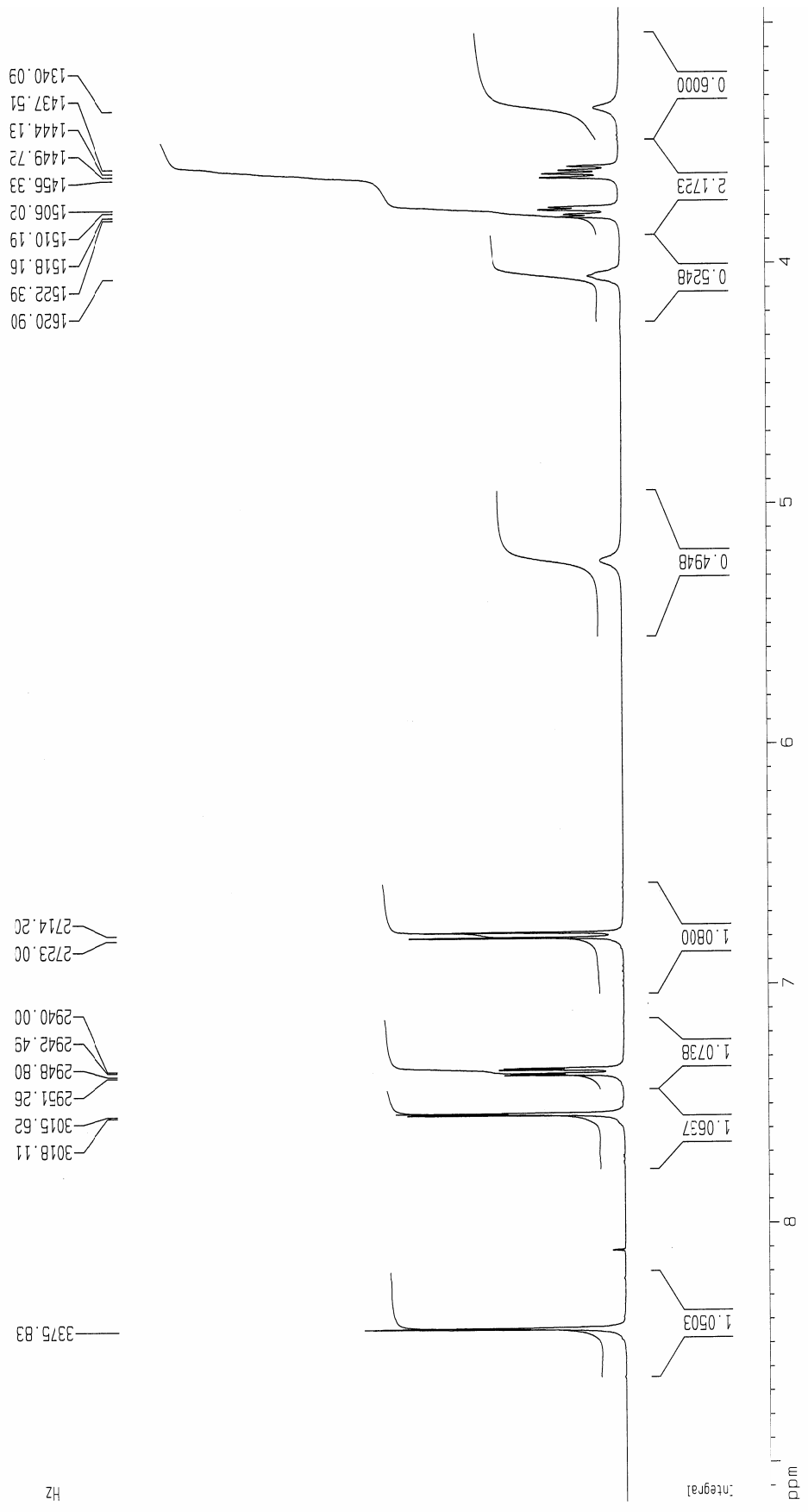
6.1 EK-A <sup>1</sup>H NMR spektrumları

BSHP  
CNC13+DMSO



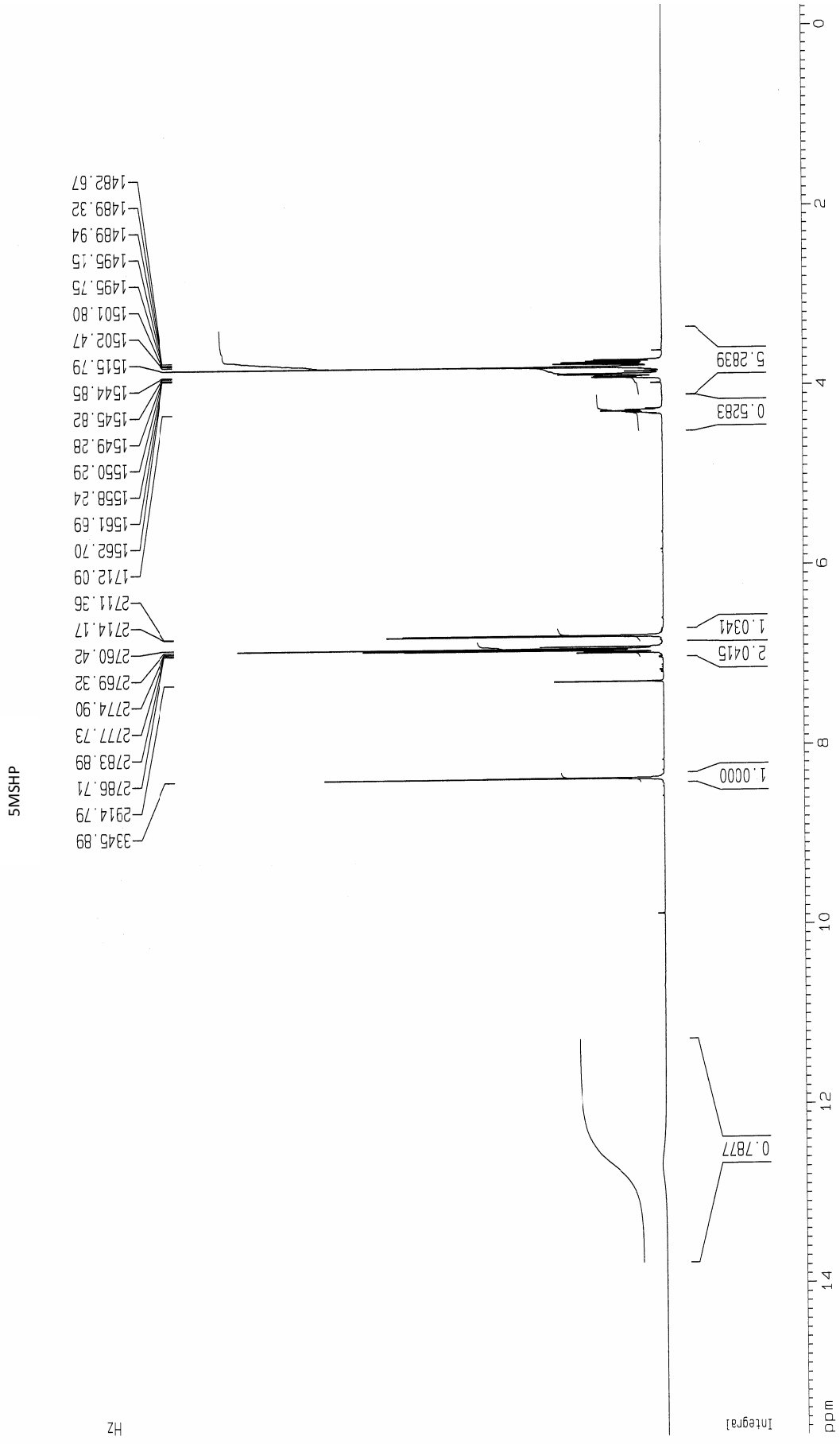
Şekil 6.1: BSHP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (0-16 ppm)

BSHP  
CDCl<sub>3</sub>+DMSO

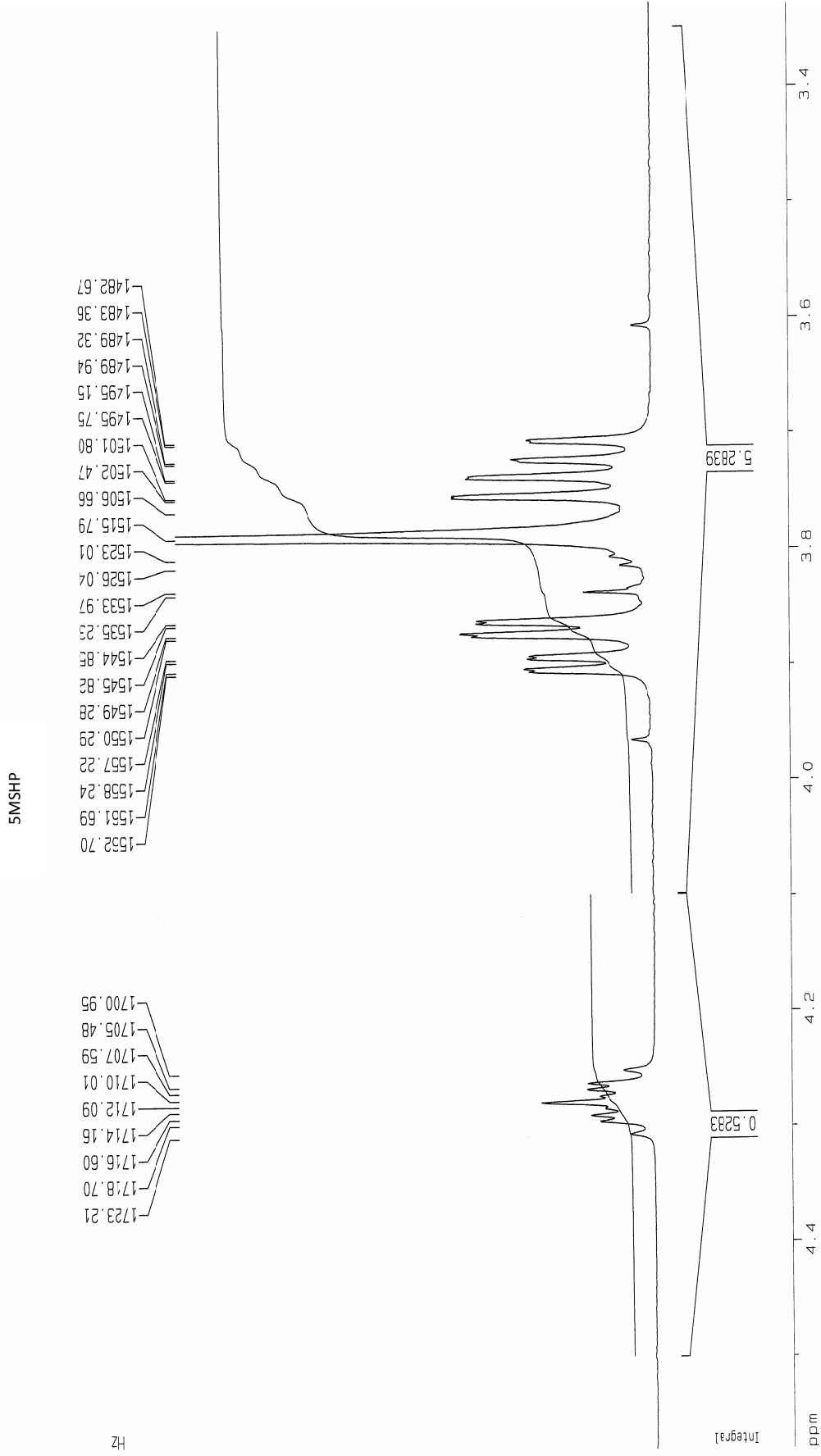


Şekil 6.2: BSHP, nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (3-9 ppm)





Şekil 6.3: 5MSHP'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (0-16 ppm)

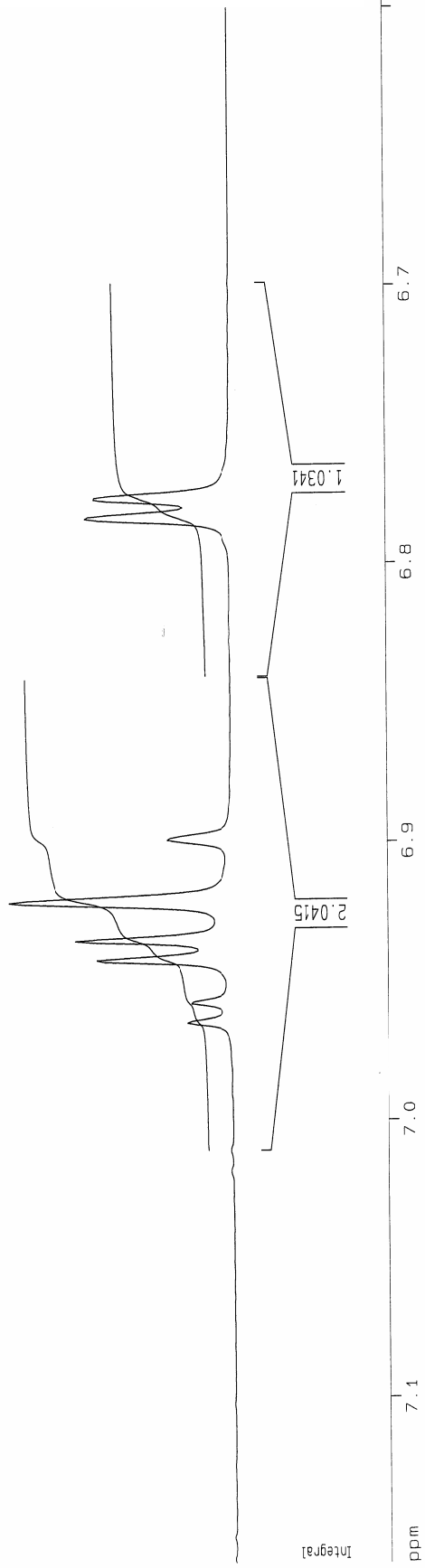


Şekil 6.4: 5MSHP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (3.4-4.5 ppm)

5MSHP

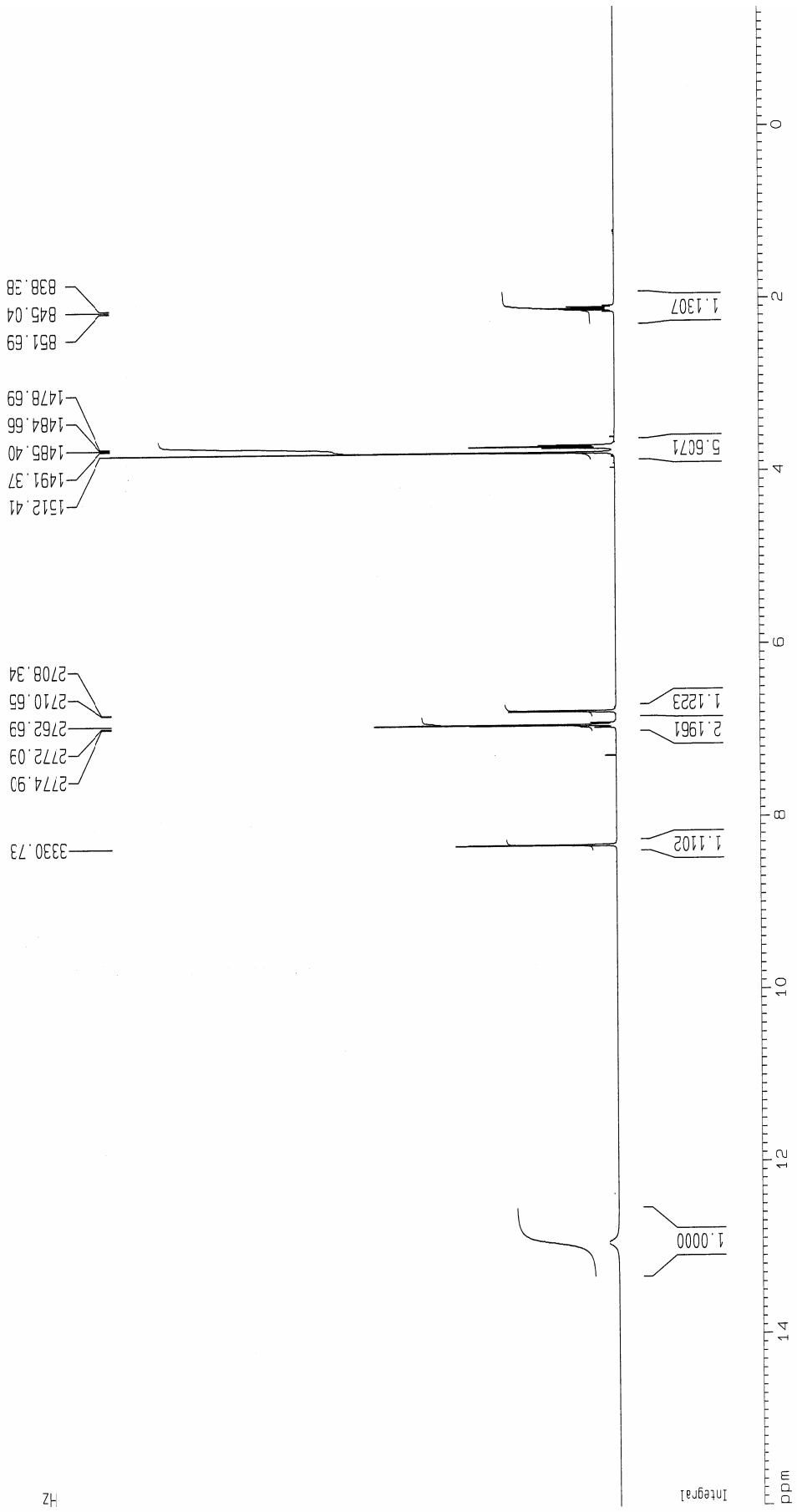
2786.71  
2783.39  
2777.73  
2774.90  
2769.32  
2760.42  
2714.17  
2711.36

Hz



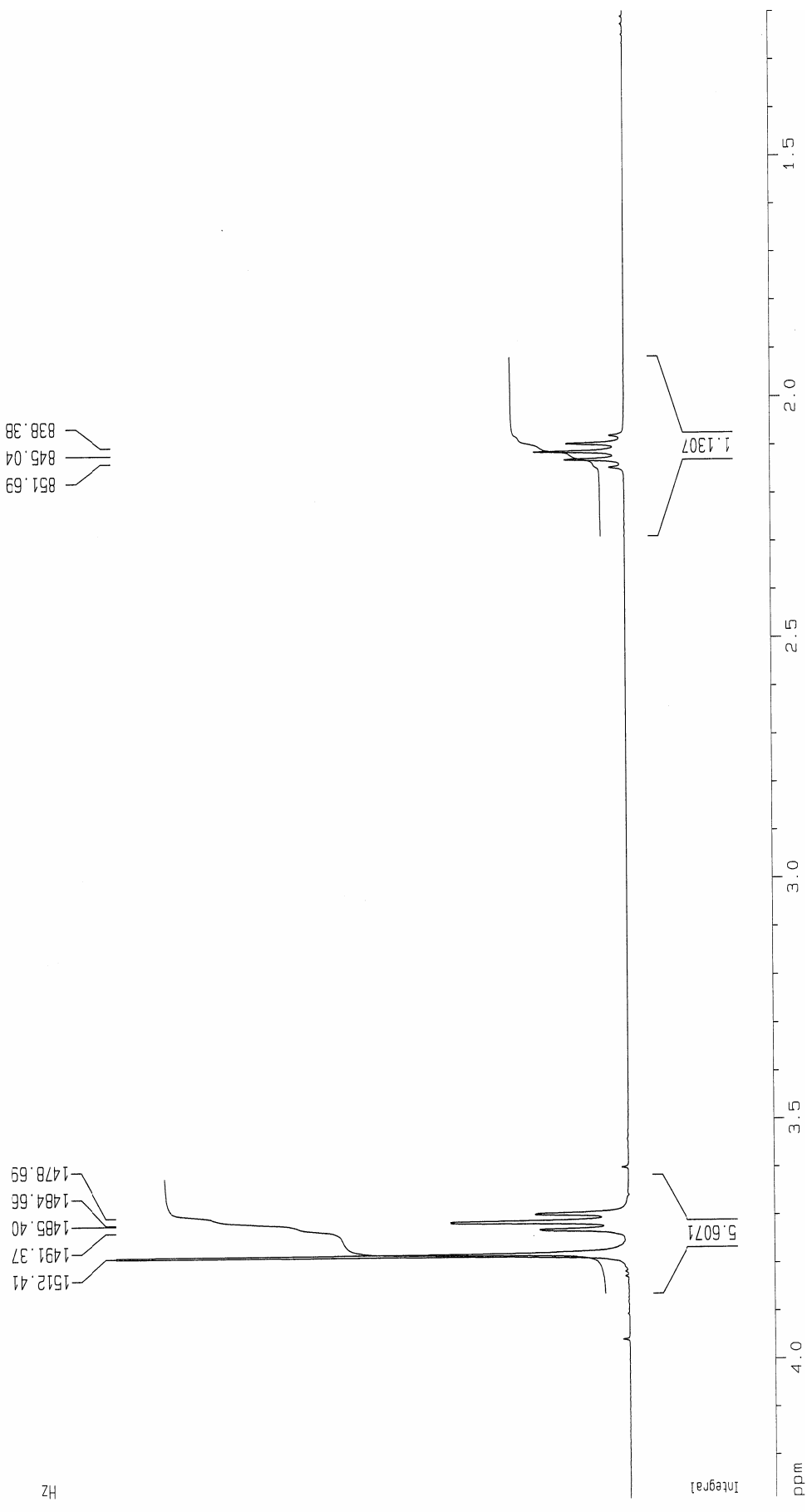
Şekil 6.5: 5MSHP'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (6.5-7.2 ppm)

MSP

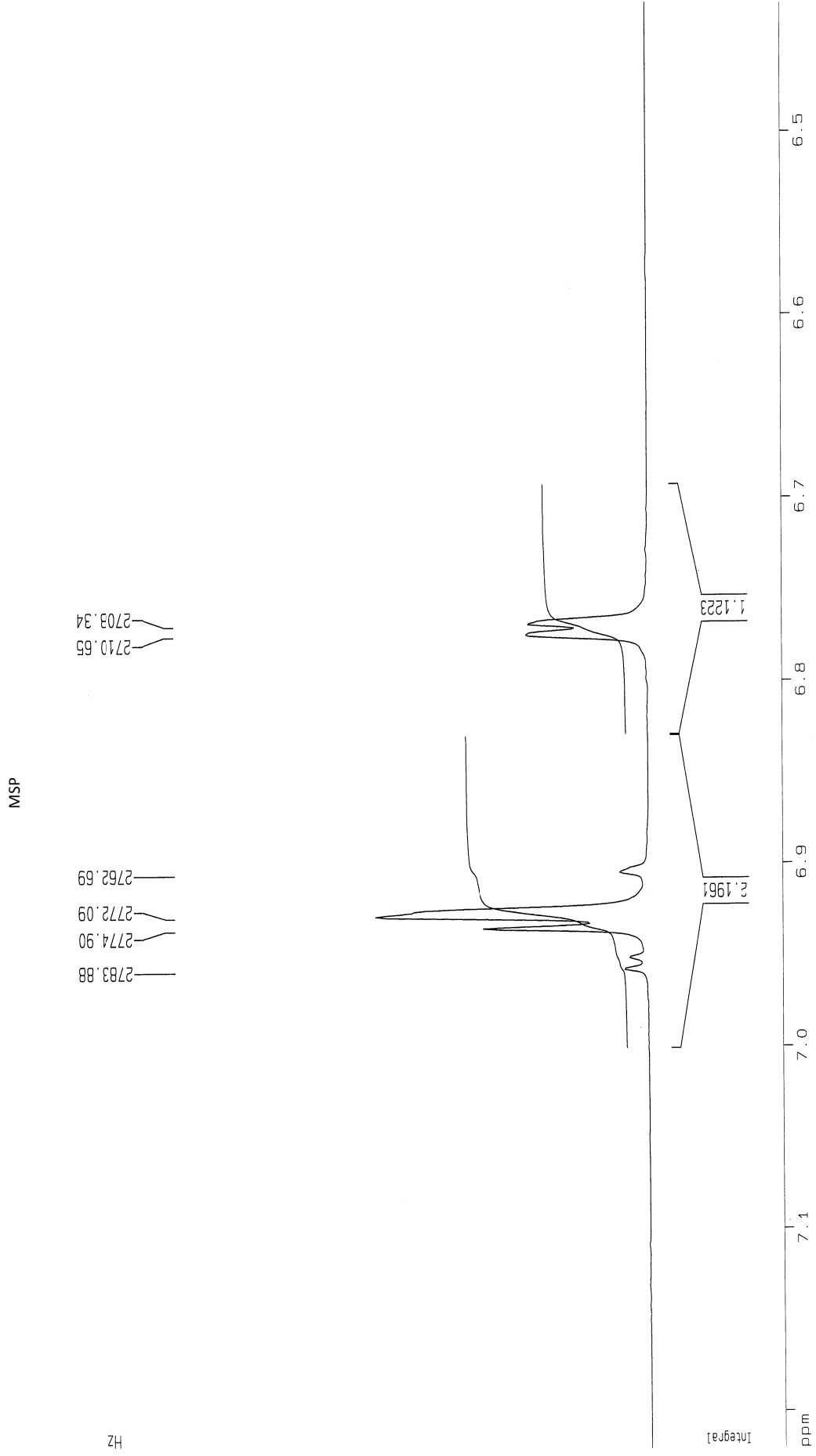


Şekil 6.6: MSP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (0-16 ppm)

MSP

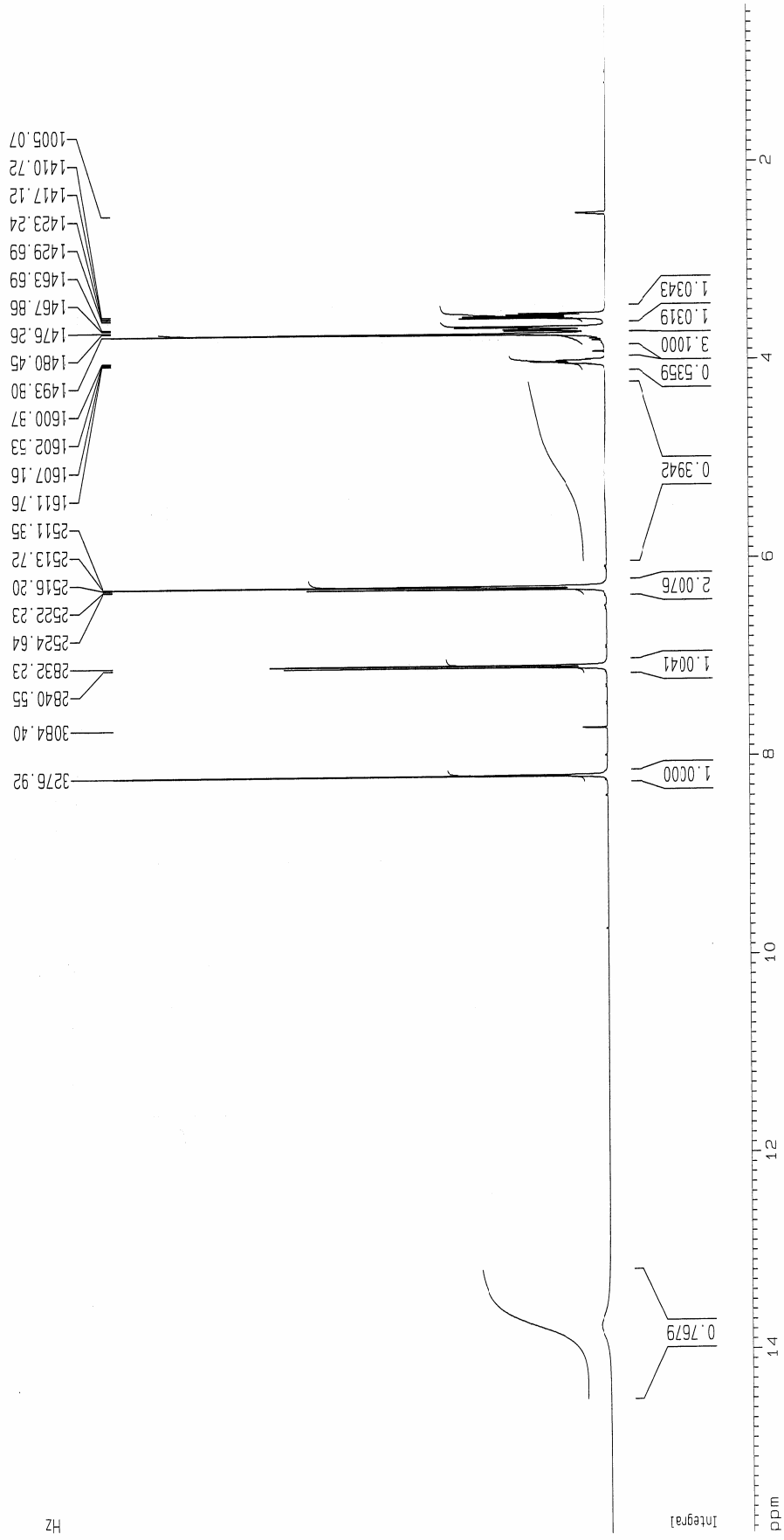


Şekil 6.7: MSP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (1-4.5 ppm)



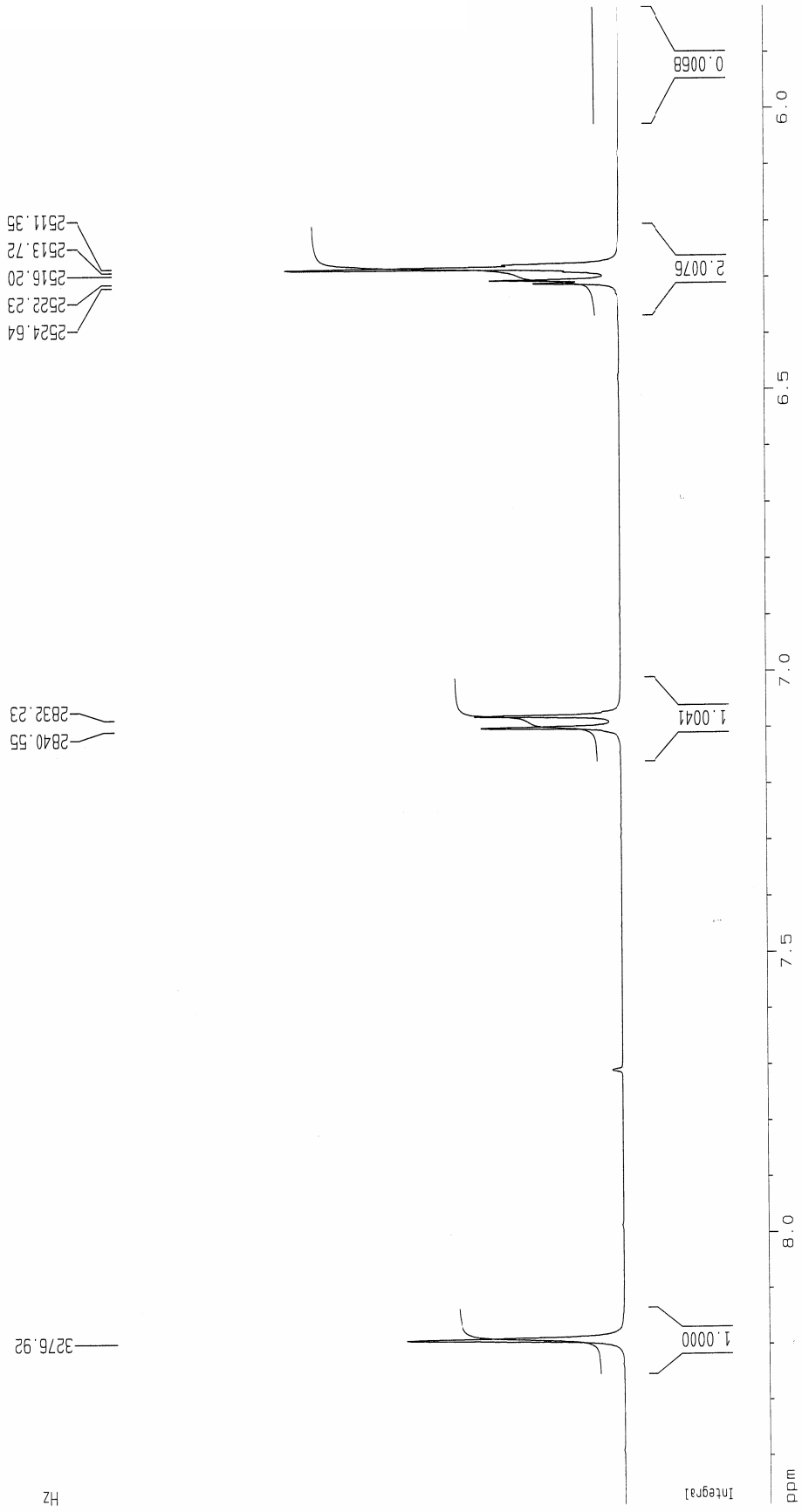
**Şekil 6.8:** MSP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (6.4-7.2 ppm)

4MSHP  
CDCl<sub>3</sub>+DMSO



Şekil 6.9: 4MSHP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (0-16 ppm)

4MSHP  
CDCl<sub>3</sub>+DMSO

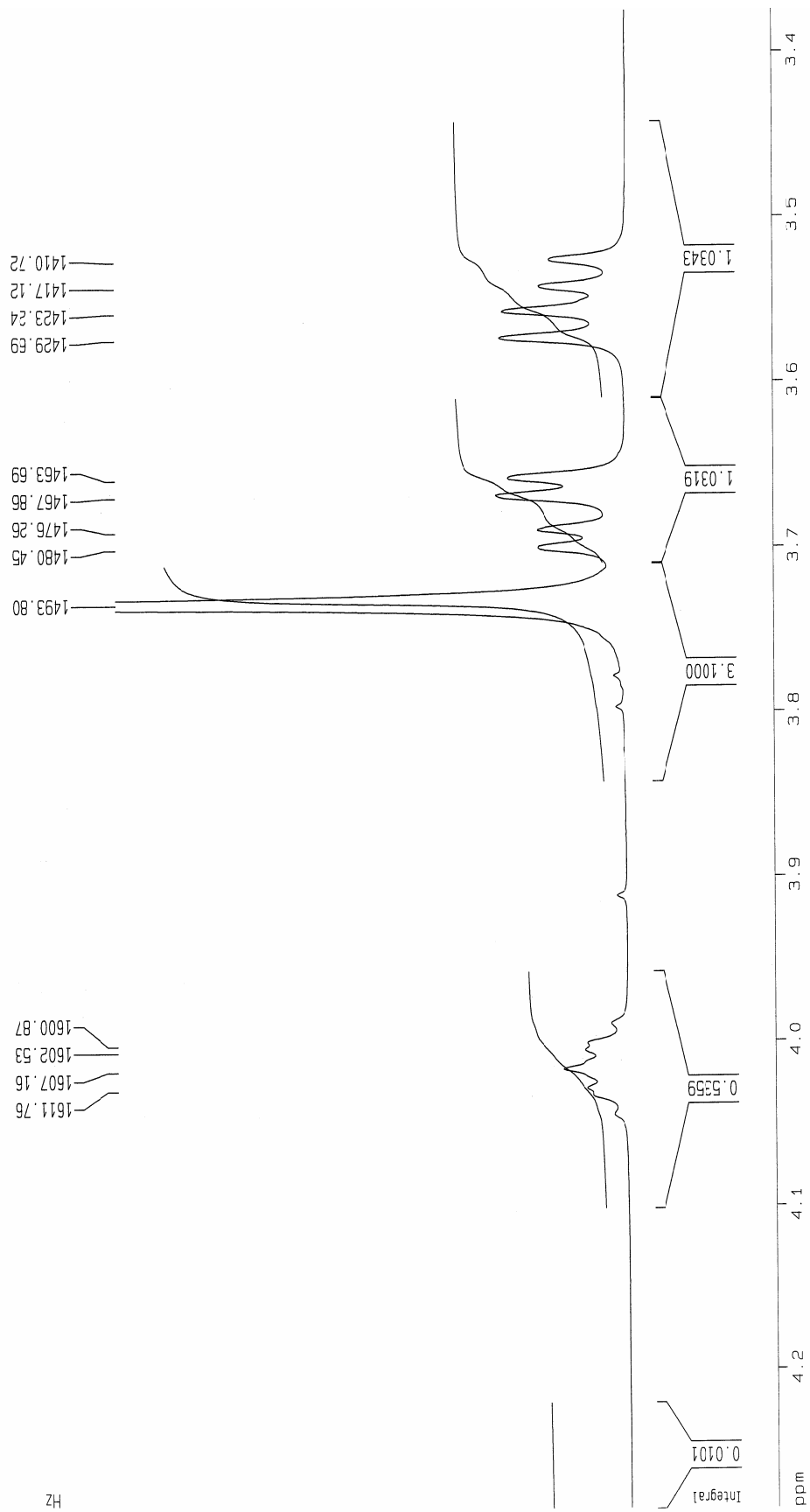


Şekil 6.10: 4MSHP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (5.5-8.5 ppm)



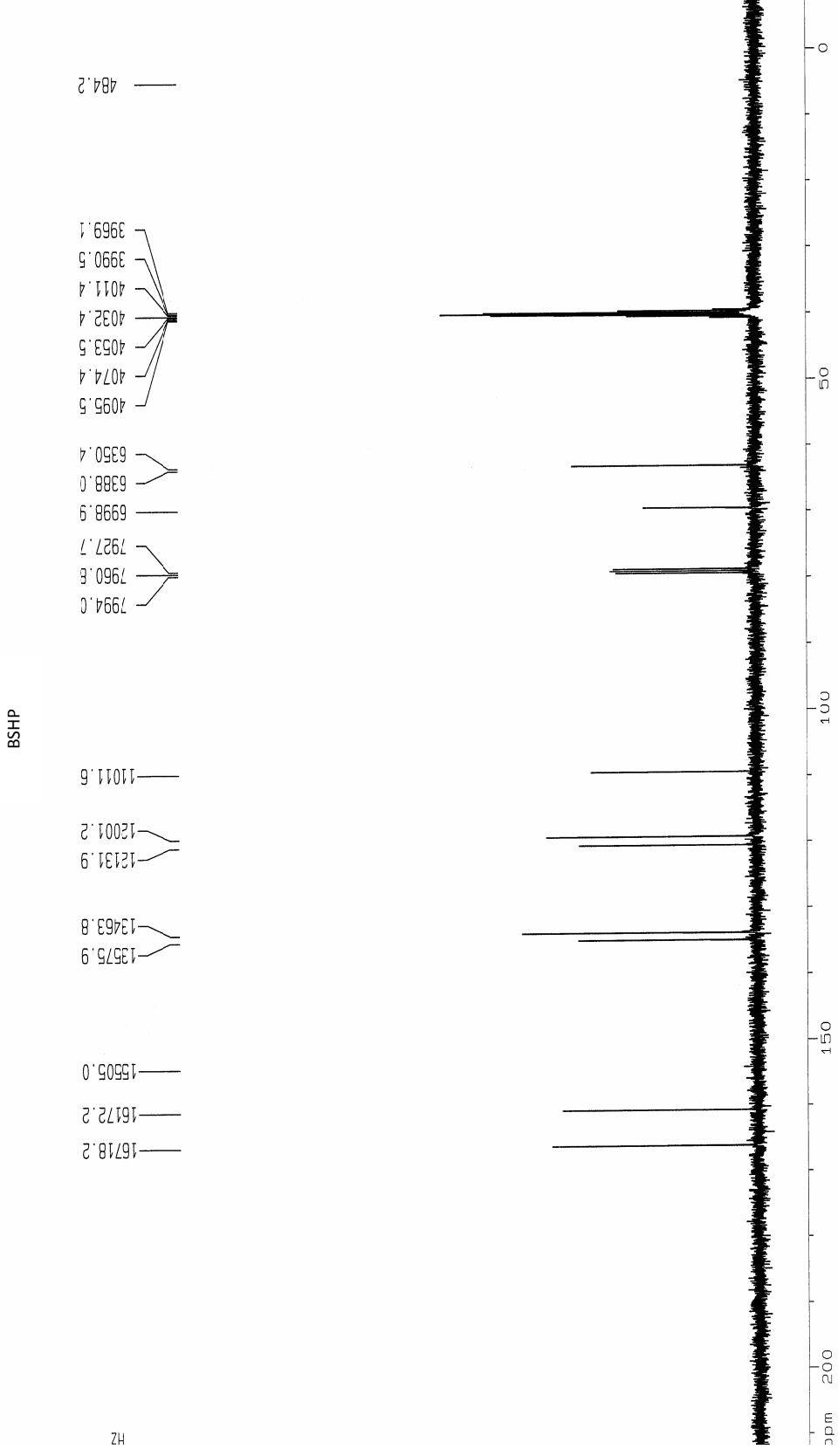
4MSHP

CDCl<sub>3</sub>+DMSO

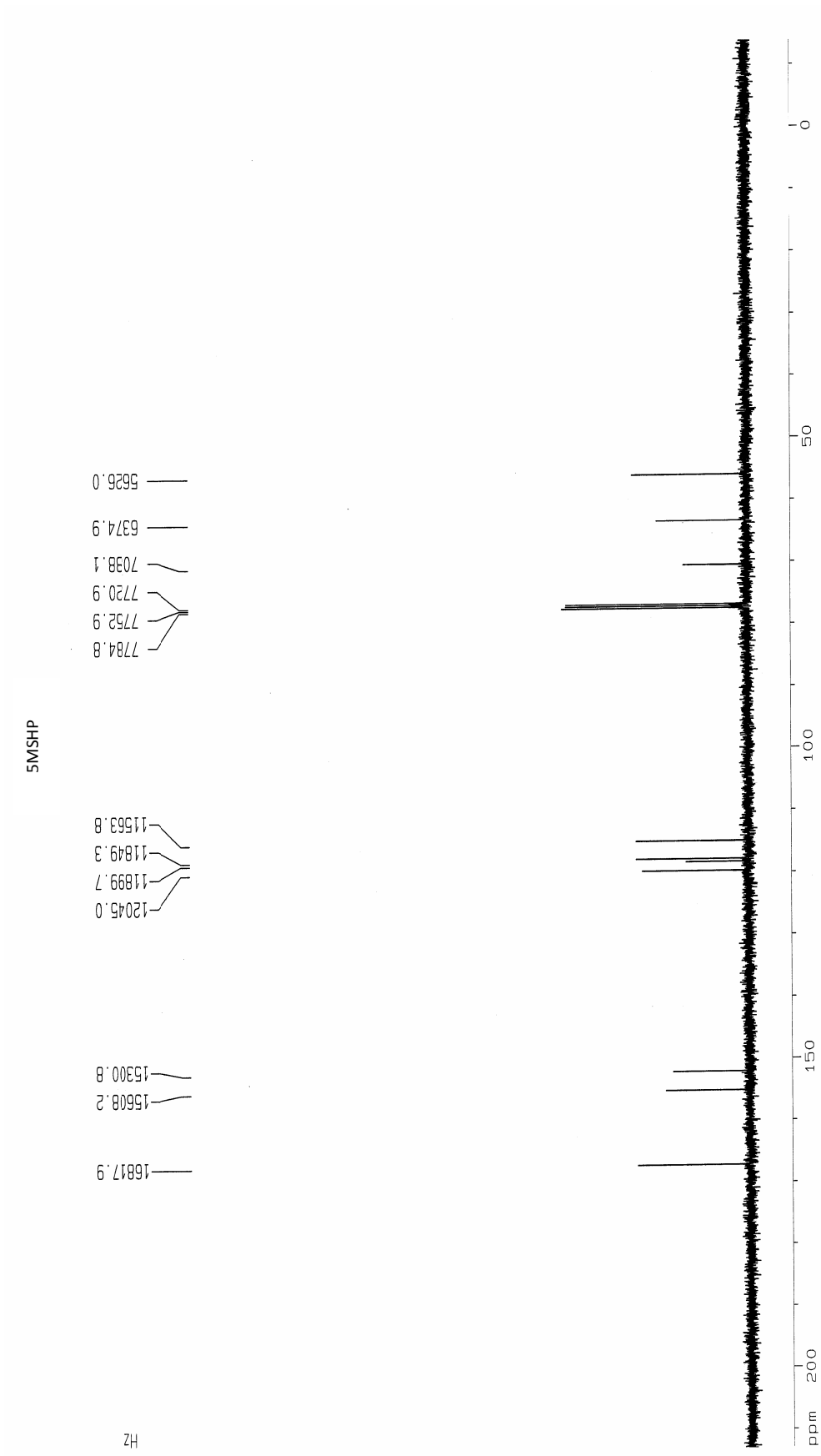


Şekil 6.11: 4MSHP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (3.4-4.3 ppm)

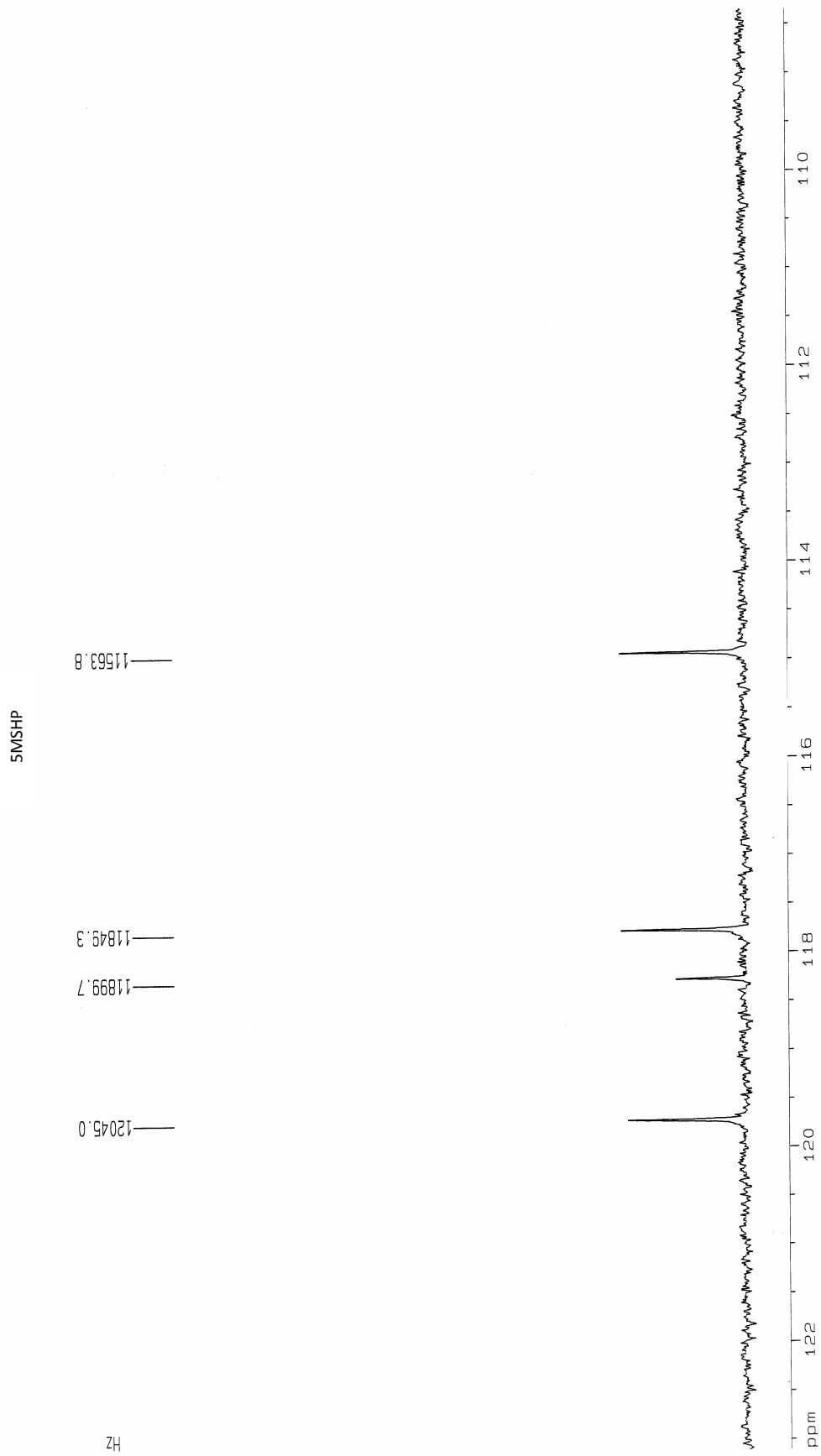
## 6.2 EK-B $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları



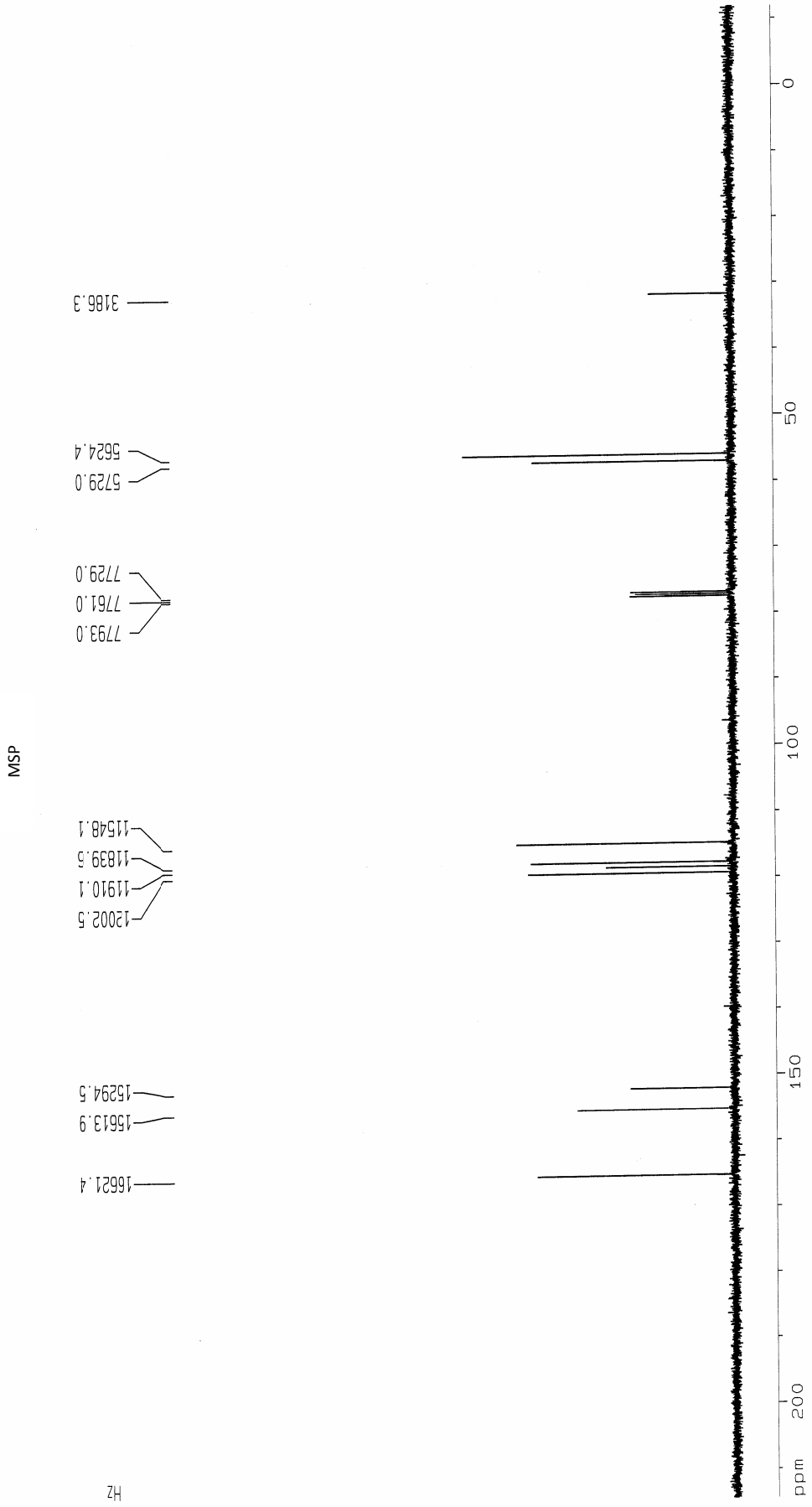
Şekil 6.12: BSHP'nin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (0-200 ppm)



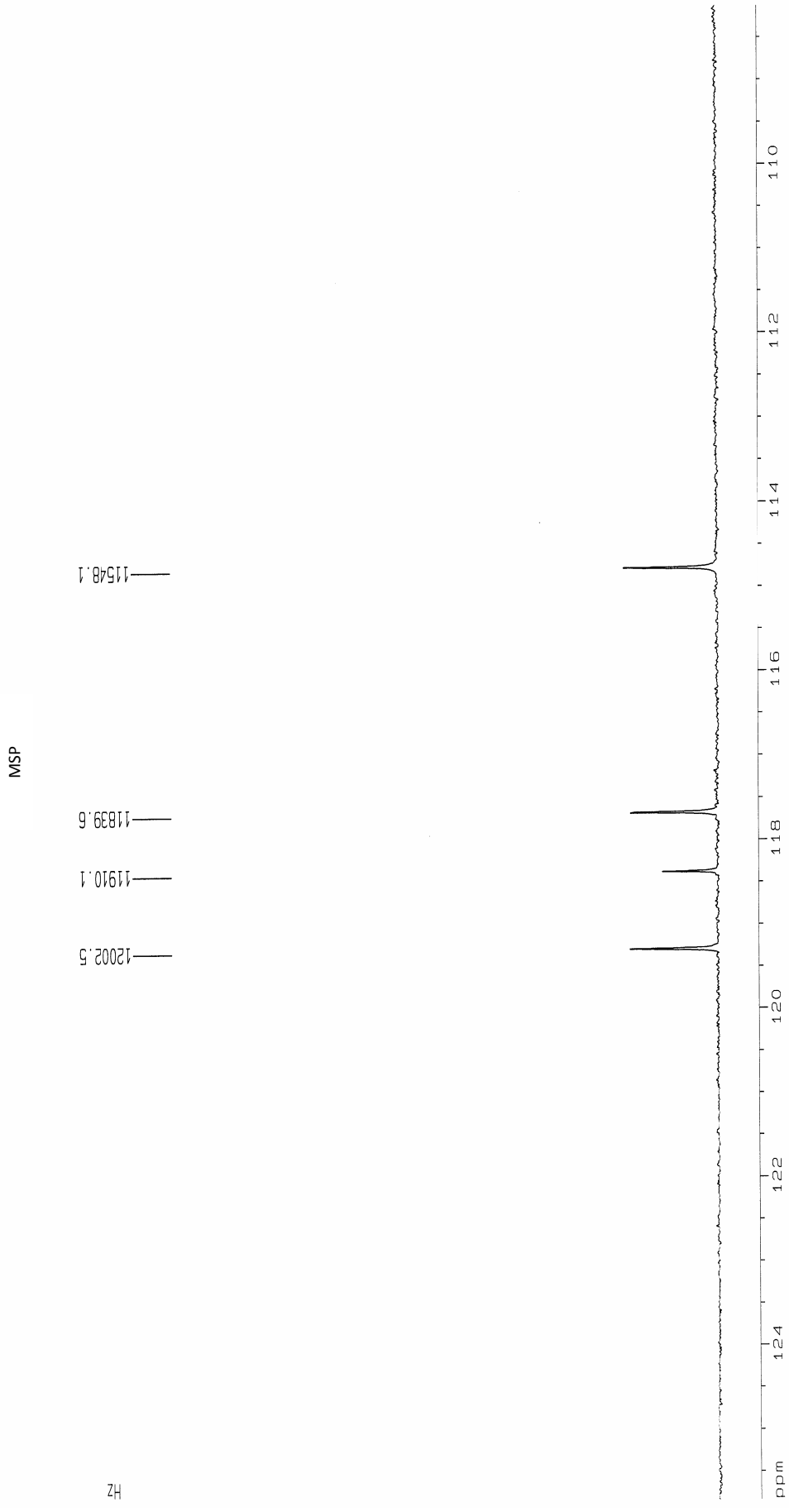
Şekil 6.13: 5MSHP'nin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (0-200 ppm)



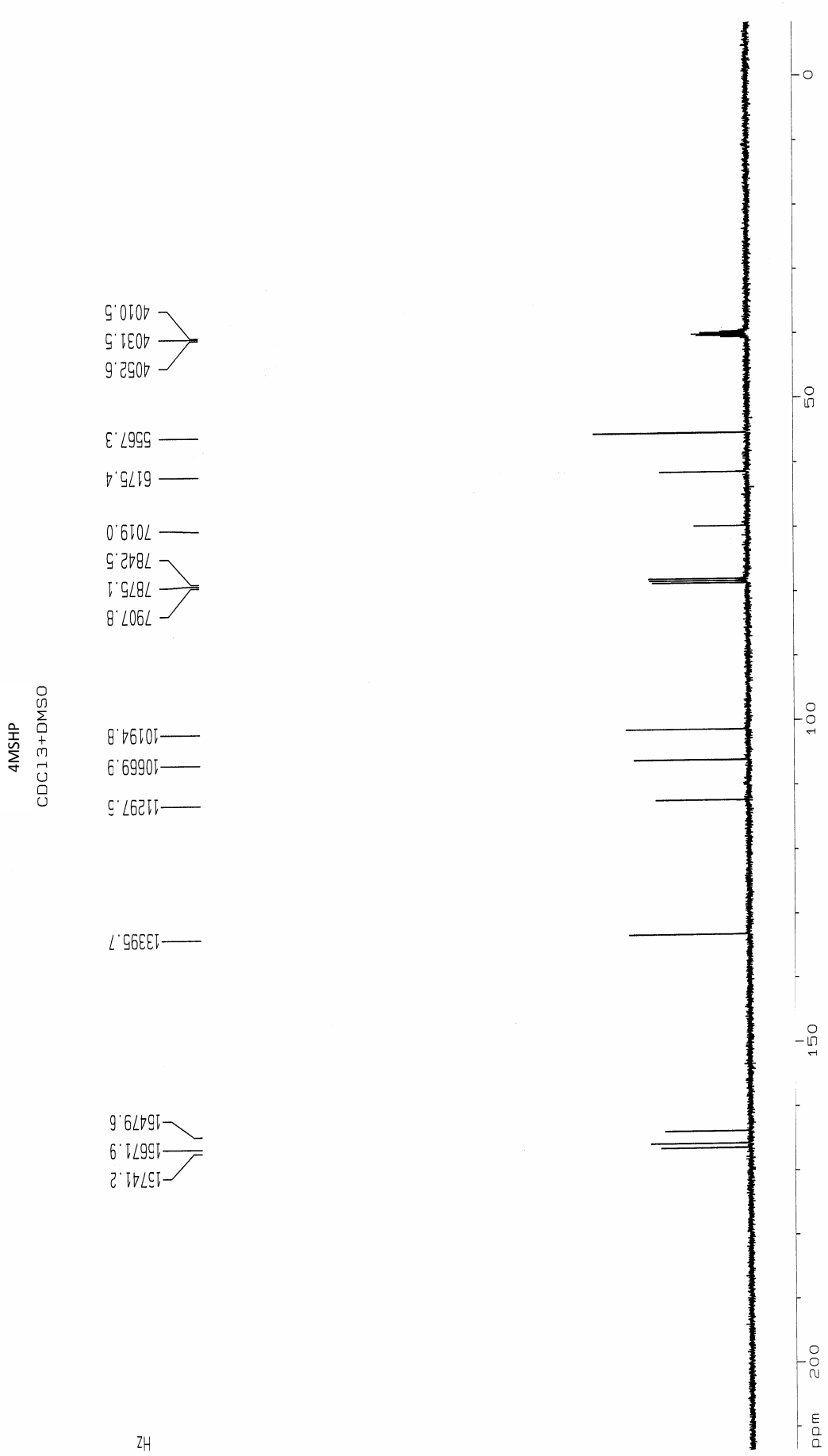
Şekil 6.14: 5MSHP'nin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (110-122 ppm)



Şekil 6.15: MSP'nin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (0-200 ppm)

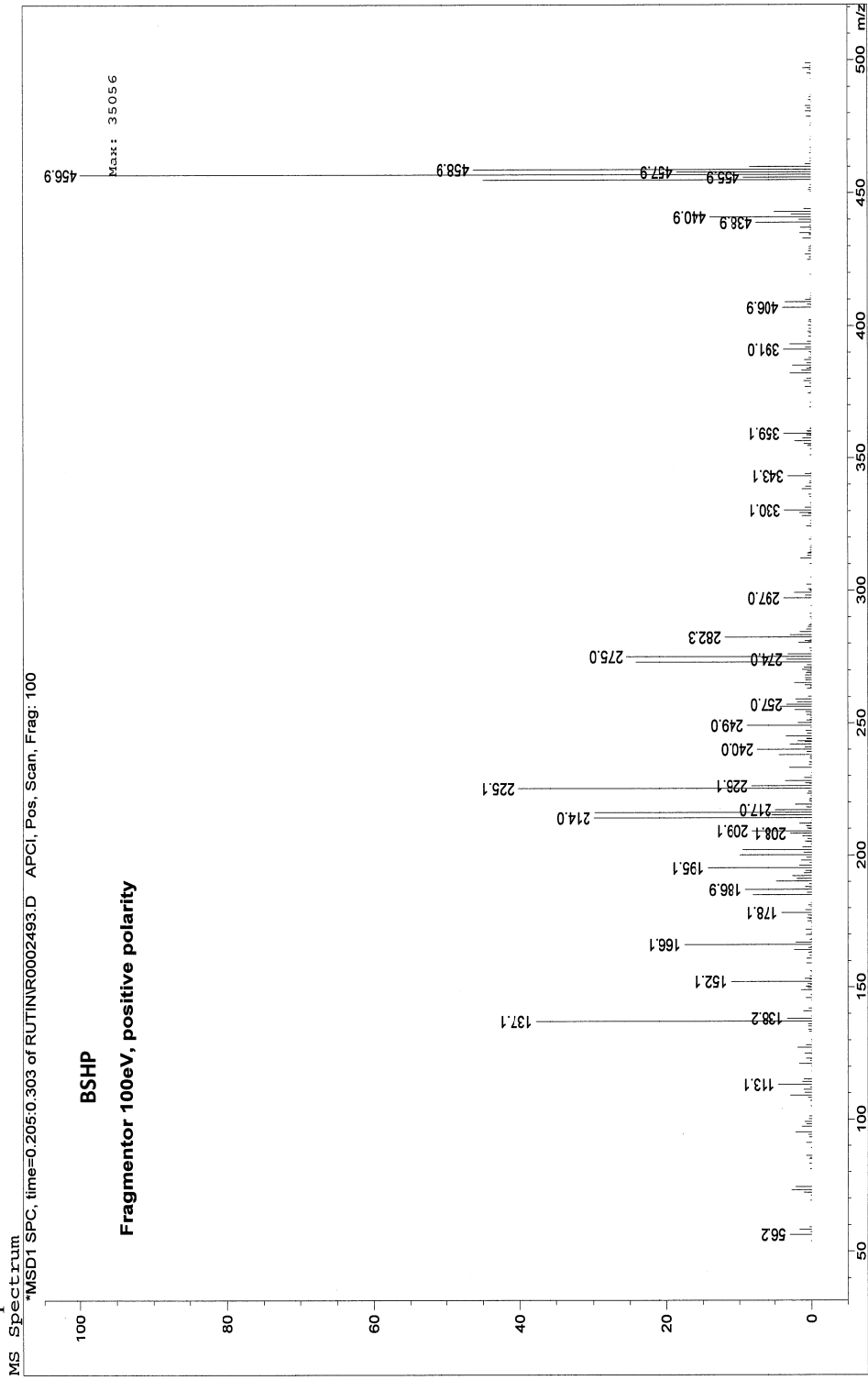


Şekil 6.16: MSP'nin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (110-124 ppm)



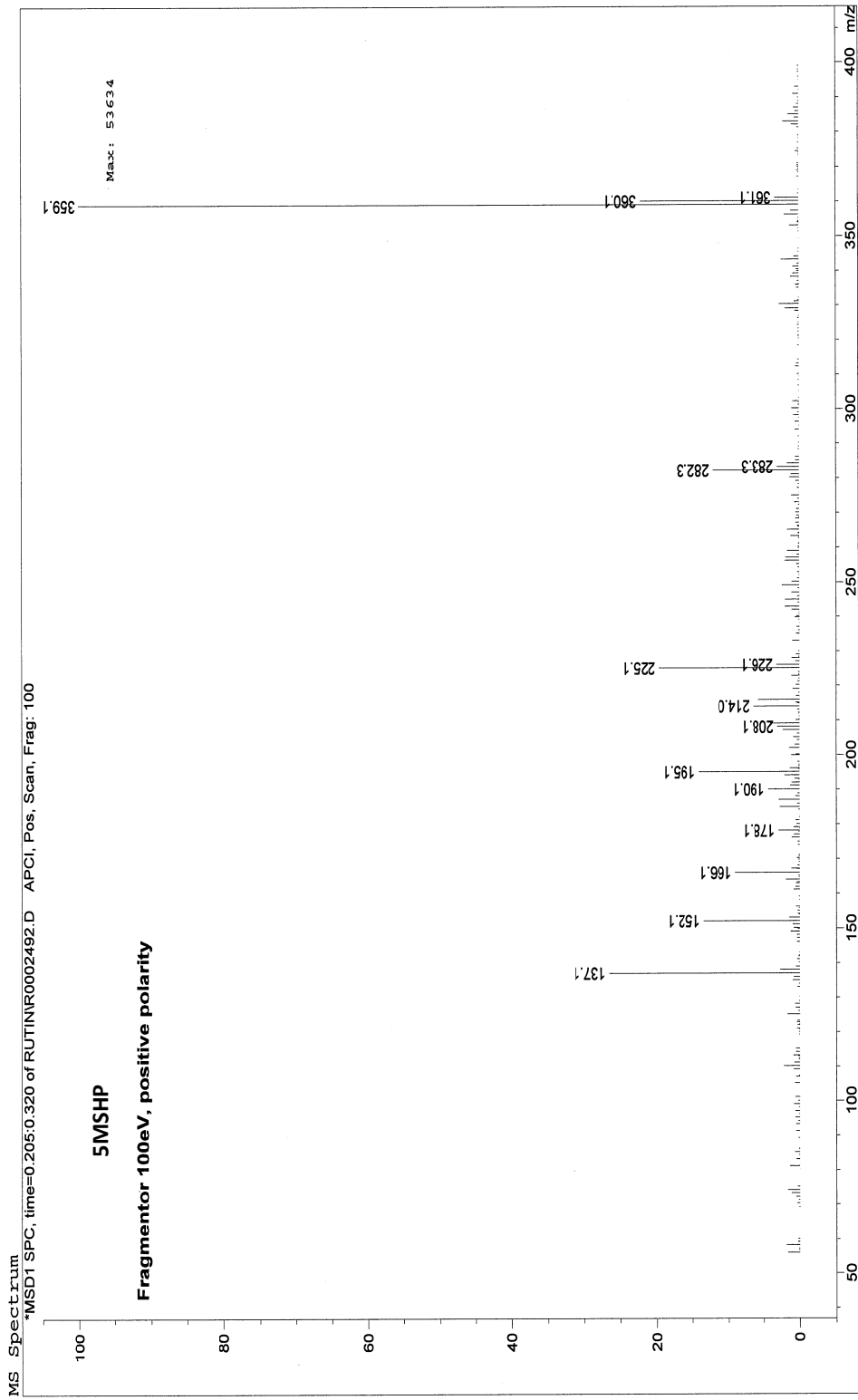
Şekil 6.17: 4MSHP'nin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (0-200 ppm)

### 6.3 EK-C LC-MS spektrumları

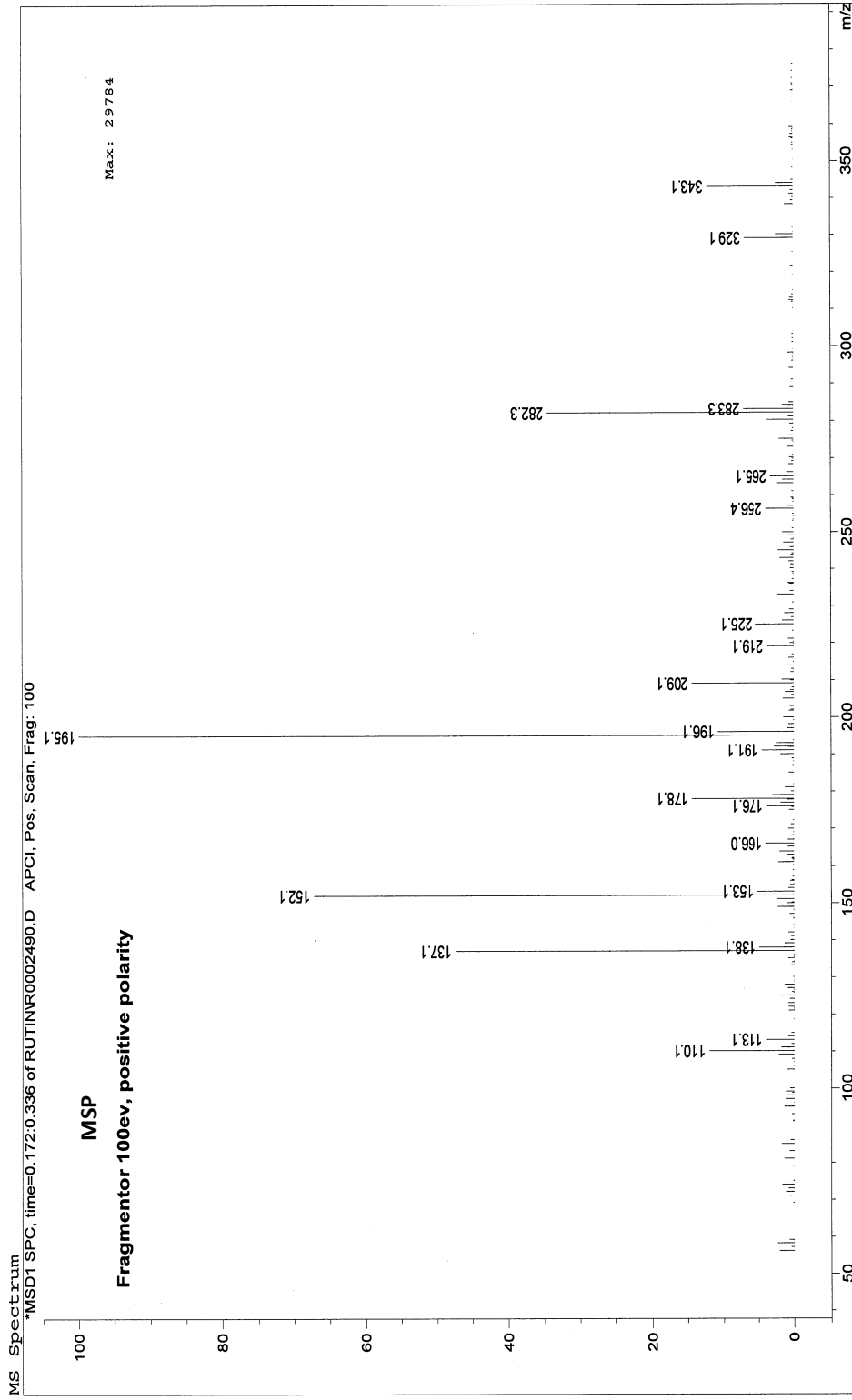


Şekil 6.18: BSHP'nin LC-MS spektrumu

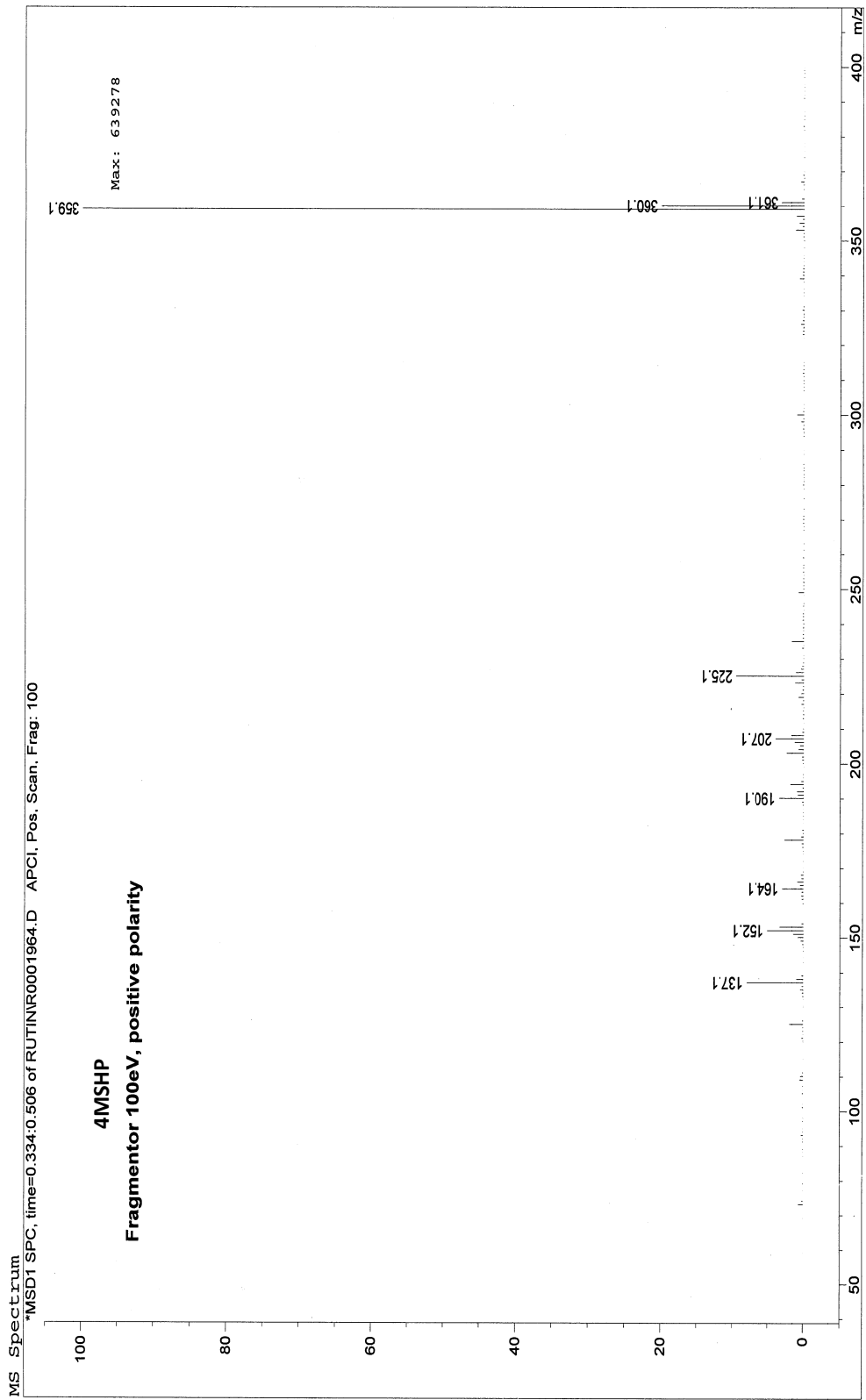




Şekil 6.19: 5MSHP'nin LC-MS spektrumu

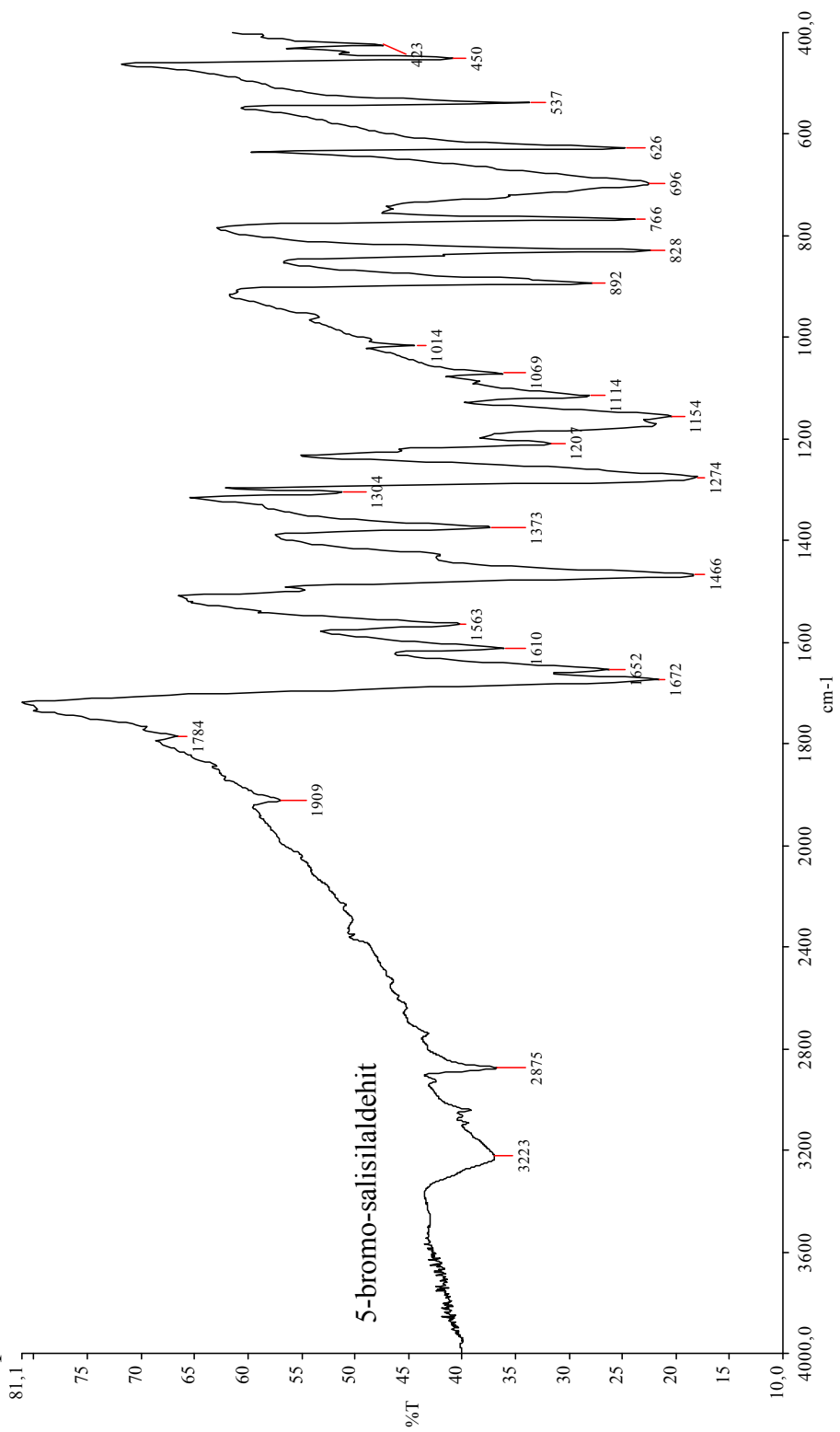


Şekil 6.20: MSP'nin LC-MS spektrumu

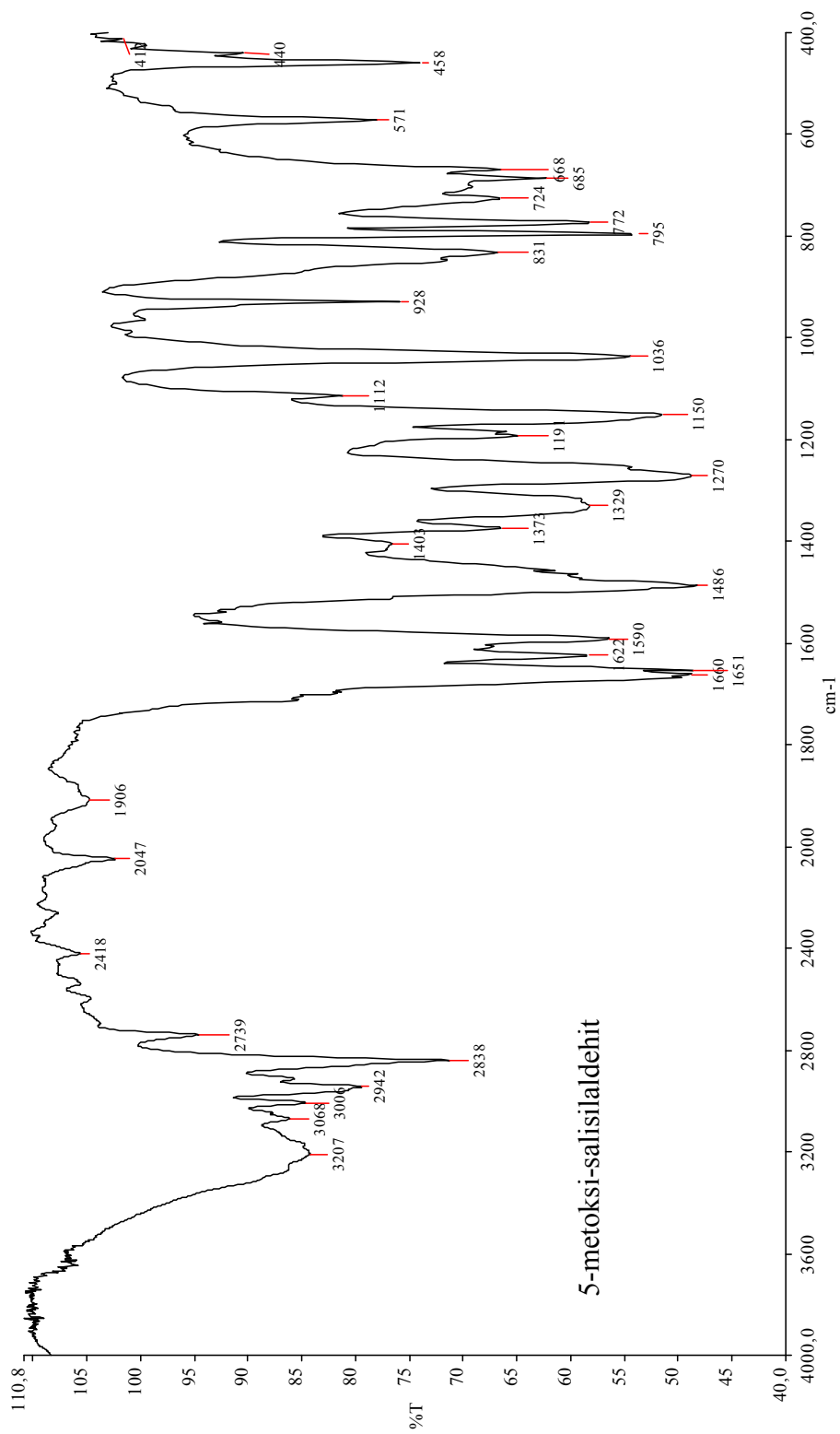


Şekil 6.21: 4MSHP'nin LC-MS spektrumu

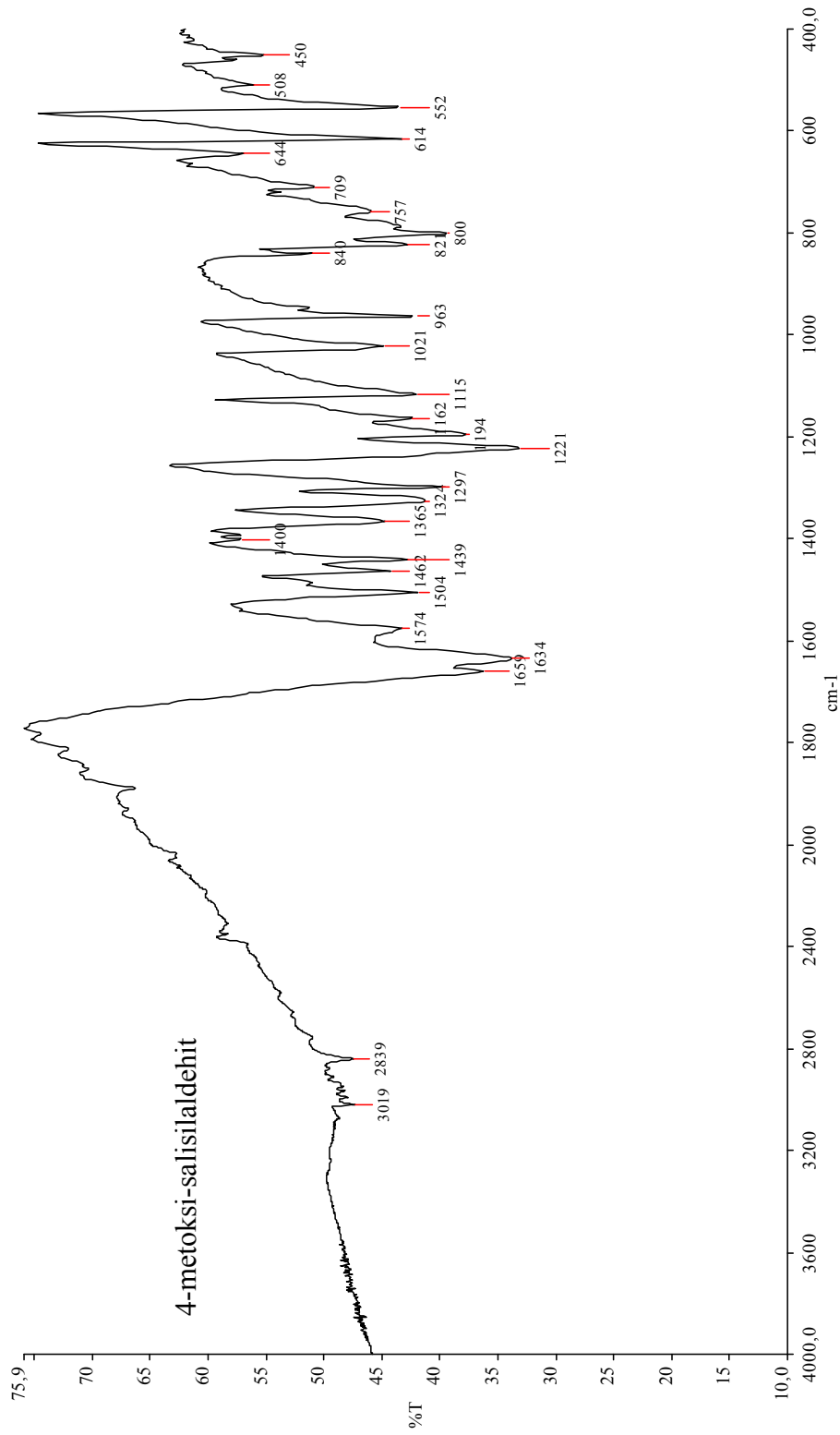
### 6.4 EK-D FT-IR spektrumları



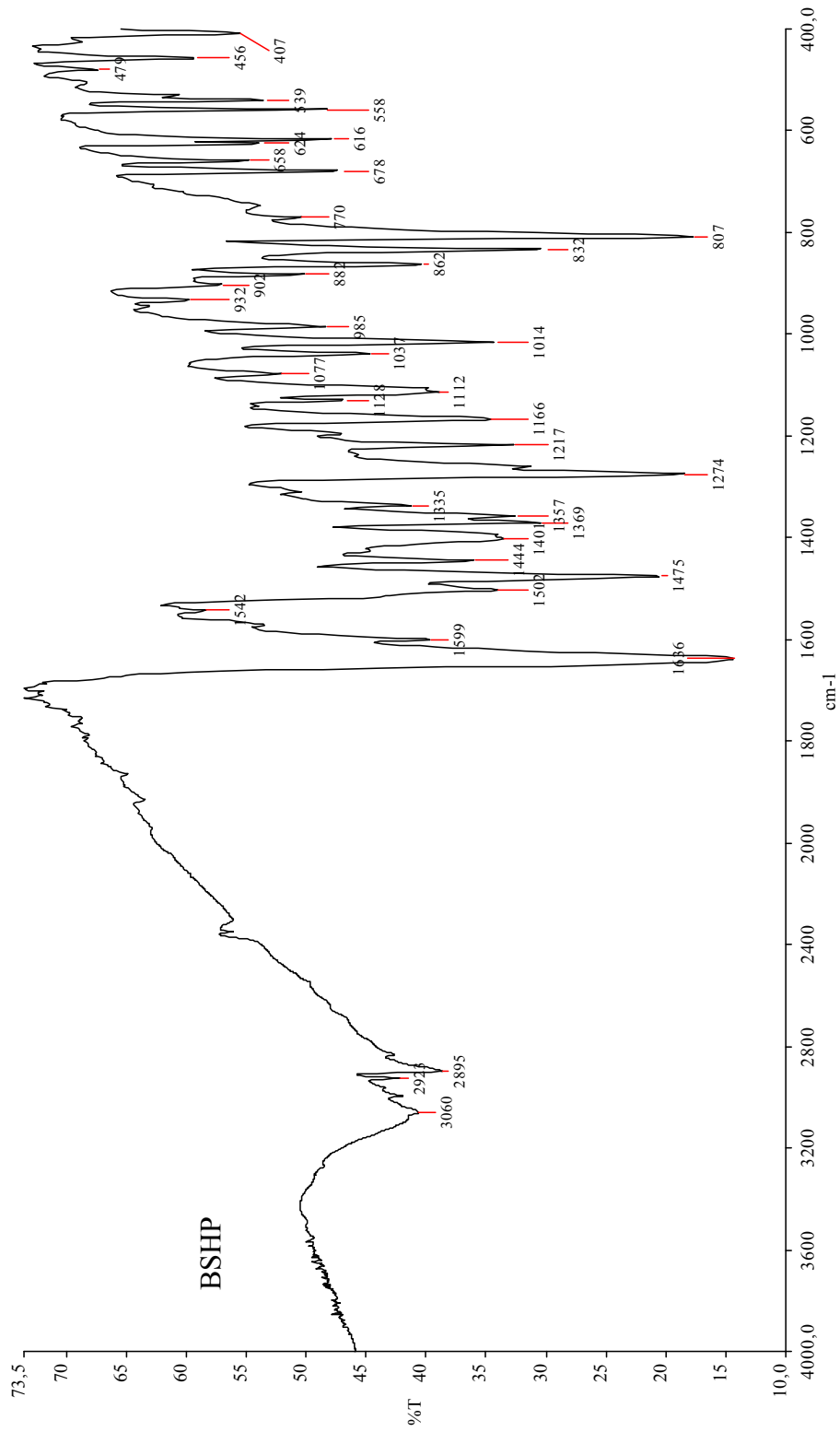
Şekil 6.22: 5-bromo-salisilaldehit'in FT-IR spektrumu



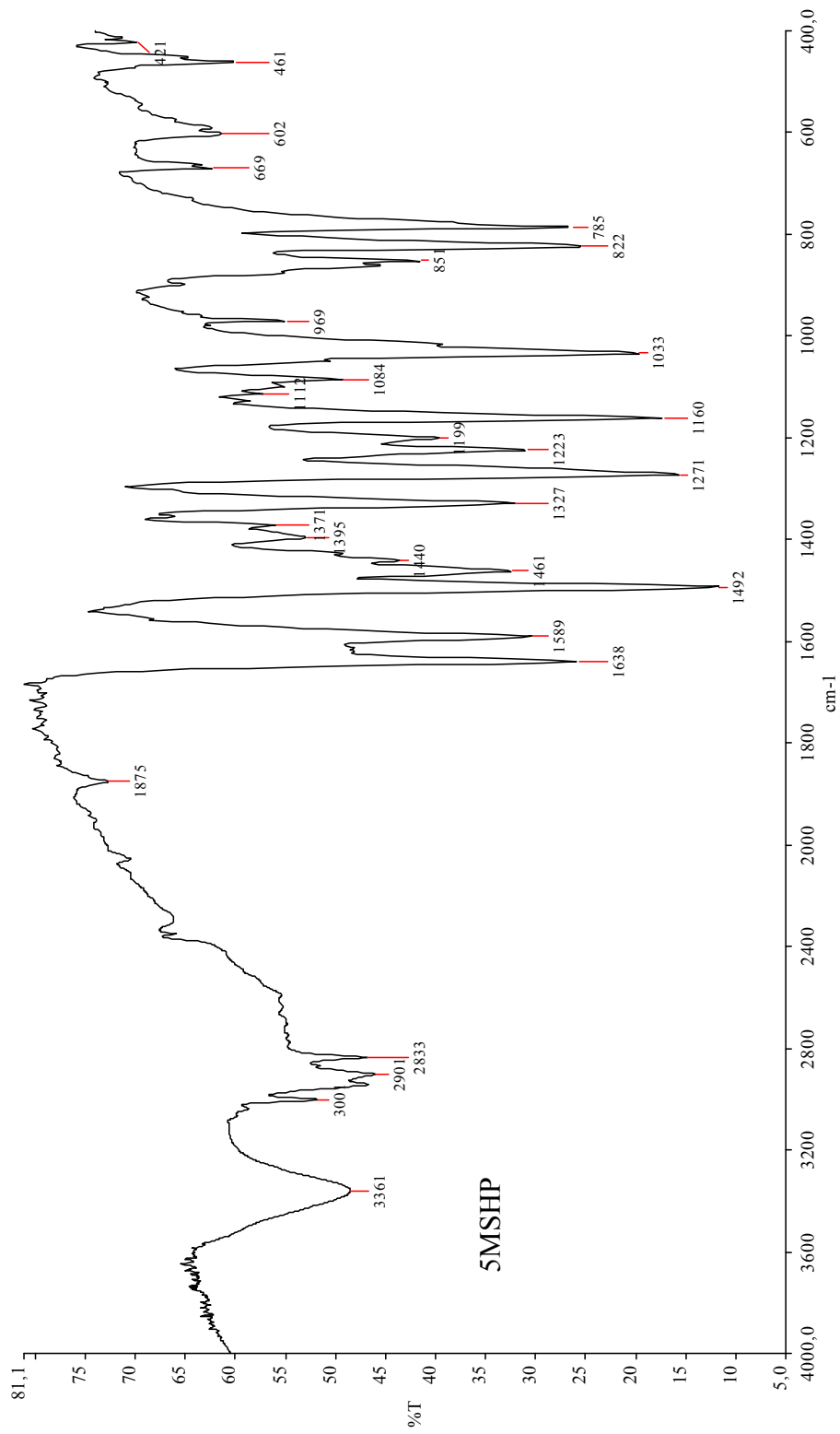
Şekil 6.23: 5-metoksi-salisilaldehit'in FT-IR spektrumu



Şekil 6.24: 4-metoksi-salisilaldehit'in FT-IR spektrumu

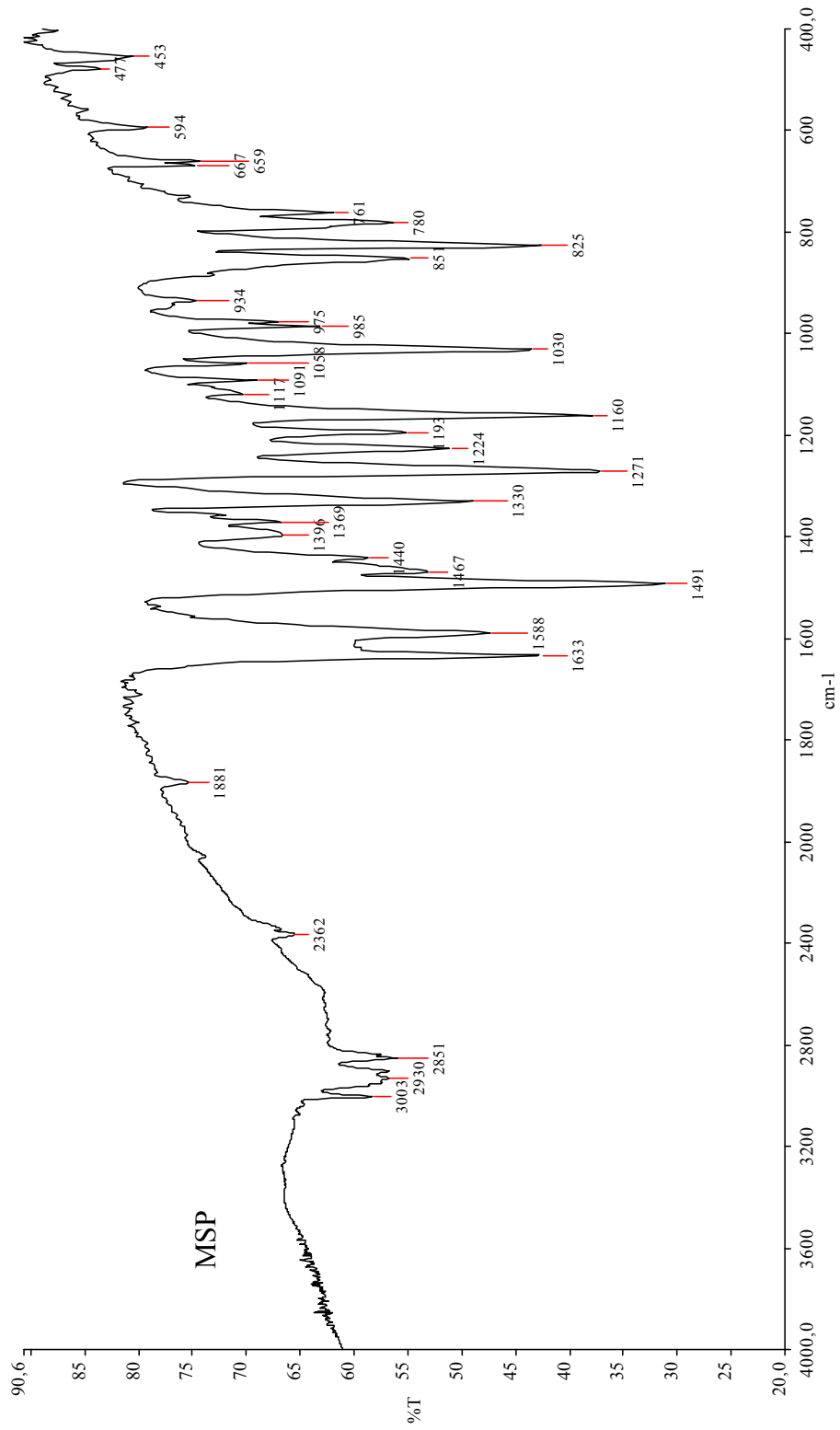


Şekil 6.25: BSHP'in FT-IR spektrumu

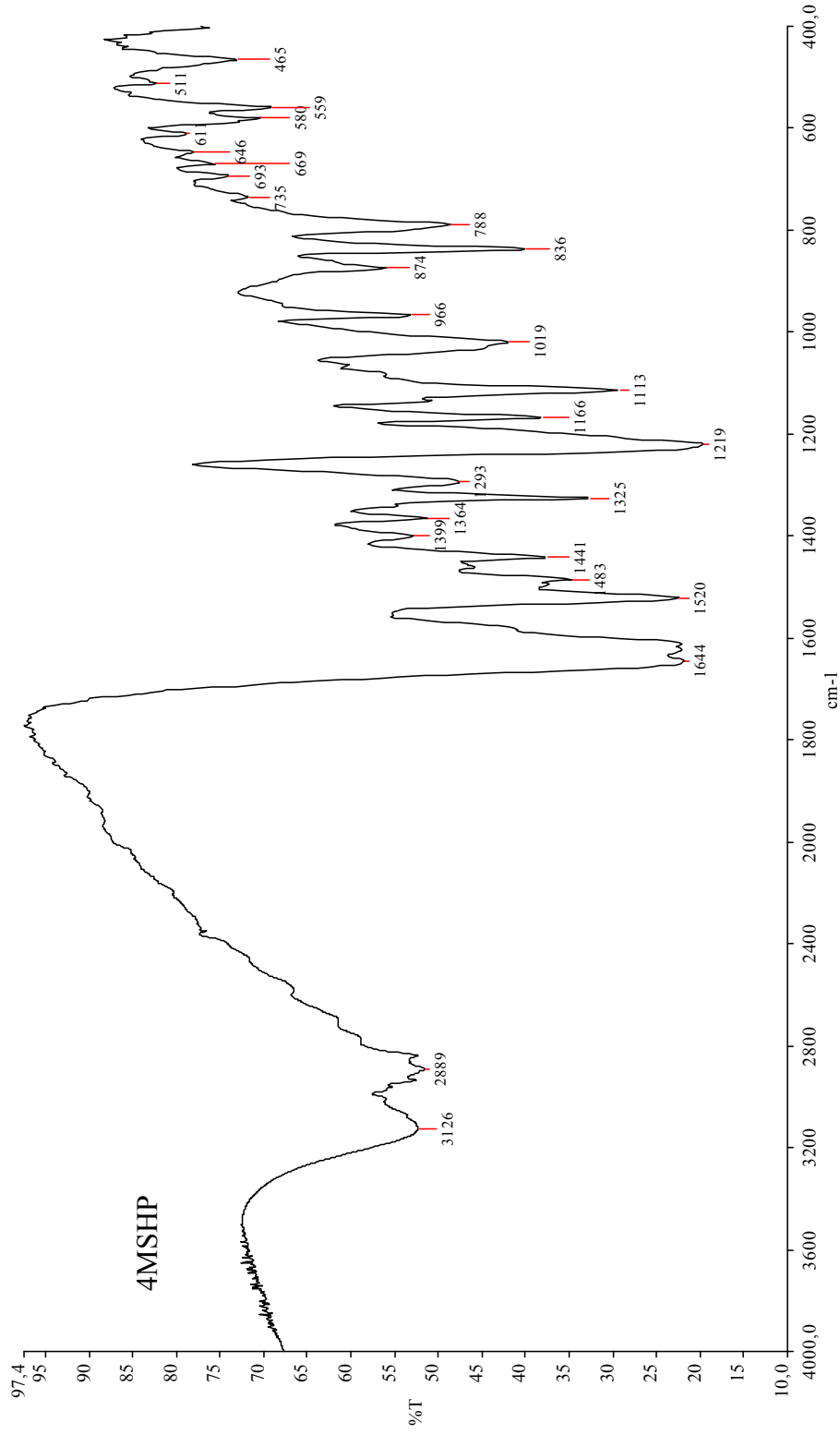


**Şekil 6.26:** 5MSHP'nin FT-IR spektrumu





Şekil 6.27: MSP'nin FT-IR spektrumu



**Şekil 6.28:** 4MSHP'nin FT-IR spektrumu