

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

**N,N'-BİS (4-METOKSİSALİSİLİDEN) 2-HİDROKSİ-1,3-PROPANDİAMİN
METAL KOMPLEKSLEŞMESİNDEN YARARLANILARAK
ZEYTİNYAĞINDA METAL ANALİZLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arda KARAN

Balıkesir, Şubat-2008

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

N,N'-BİS(4-METOKSİSALİSİLİDEN)-2-HİDROKSİ-1,3-PROPANDİAMİN
METAL KOMPLEKSLEŞMESİNDEN YARARLANILARAK
ZEYTİNYAĞINDA METAL ANALİZLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arda KARAN

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

Sınav Tarihi: 15.02.2008

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER (BAÜ)

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

Balıkesir, Şubat-2008

ÖZET

N,N'-BİS (4-METOKSİSİLİDİN) 2-HİDROKSİ-1,3-PROPANDİAMİN METAL KOMPLEKSLEŞMESİNDEN YARARLANILARAK ZEYTİNYAĞINDA METAL ANALİZLERİ

Arda KARAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Kimya Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2008

Bu çalışmada zeytinyağında metal tayininde Schiff baz ligandının kompleks oluşturmasından yararlanılması tasarlanmış ve 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit ile 1,3 diamino-2-propanol' ün tepkimesi sonucunda [N,N'-bis(4-metoksisisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin] sentezlenmiştir.

Ligandın Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} ile komplekslerinin oluşturulması ve bu kompleksler ile metallerin yağ fazından sulu çözelti fazına ekstraksiyonu ile metallerin tayinleri yapılmıştır. Her bir metalin kompleksleşmesi için uygun dalga boyu ve uygun pH belirlenmiş, daha sonra bu uygun koşullarda metallerin dayanıklılık sürelerinin tespiti için kinetik çalışma yapılmıştır.

Oluşan komplekslerin birleşme oranlarını belirlemek amacıyla Job metodu uygulanmıştır. Bütün komplekslerin oluşum sabitleri belirlenmiş ve kompleksleşmeye bazı metallerin girişim etkileri incelenmiştir.

Zeytinyağından metallerin ekstraksiyonları için optimum koşullar merkezi kompozit dizayn yöntemi ile belirlenmiştir. Ekstraksiyonlardan sonra sulu çözeltilerin metal derişimleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) ile belirlenmiş ve % geri kazanımlar hesaplanmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Bakır / Çinko / Demir / Nikel / Schiff baz / Merkezi kompozit dizayn / Zeytinyağı / Atomik absorpsiyon spektrometresi

ABSTRACT

METAL ANALYSIS IN OLIVE OIL VIA N,N'-BIS (4-METHOXY-SALICYLIDENE)-2-HYDROXY-1,3-PROPANDIAMINATO (L) METAL COMPLEXATION

Arda KARAN

Balikesir University, Institute of Science,

Department of Chemistry

(M. Sc. Thesis / Supervisor Assist. Prof. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR)

Balikesir-Turkey, 2008

In this study, the using of Schiff-base complexes for the determination of metals in olive oil was planned and the ligand was synthesized via reaction between 2-hydroxy-4-methoxy-benzaldehyde and 1,3 diamino-2-propanol.

The formation of the complexes between Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} with ligand was succeed and the concentration of metals were determined owing to the extractions of metals from oil to the aqueous phase. The suitable pH values were determined for all complexes and kinetic studies were made to obtain stability period for complexes at the selected wavelength.

Job (continuous variation method) method was applied for the determination of metal: ligand ratio. Complex formation constants were calculated and the interference effects of some metals on the complexation were investigated.

The optimum conditions for the extraction of metals from olive oil were determined using by central composite design procedure. The concentrations of metals in aqueous solutions were determined by Flame Atomic Absorption Spectrometer (FAAS) after extraction and Recovery % values were calculated.

KEY WORDS: Copper / Zinc / Iron / Nickel / Schiff base / Central Composite Design / olive oil / Atomic absorption spectrometer

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1 GİRİŞ	1
1.1 Zeytin	1
1.2 Zeytinyağı	2
1.3 Yağlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar	8
1.3.1 Hidrolitik Reaksiyonlar	8
1.3.2 Esterleşme	9
1.3.3 Sabunlaşma	9
1.3.4 Oksidasyon	10
1.4 Bazı Eser Elementler	11
1.4.1 Demir	11
1.4.2 Bakır	12
1.4.3 Çinko	13
1.4.4 Nikel	13
1.5 Ekstraksiyon	14
1.6 Kompleksleşme Tepkimeleri	15
1.7 Literatür Çalışmaları	15
1.8 Analitik Kimyada Verilerin İstatistiksel Değerlendirilmesi	19
1.8.1 Doğruluk	19
1.8.2 Duyarlık	19
1.8.3 Kesinlik	20
1.8.4 Seçimlilik	21
1.9 Kemometrik Metotlar ve Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi	21
1.9.1 Merkezi Kompozit Dizayn	22
1.9.2 Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi	25
2 ARAÇLAR VE YÖNTEMLER	26
2.1 Deneyleerde Kullanılan Aletler	26
2.2 Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
2.3 Deneyleerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	28
2.4 Deneyleelerin Yapılışı	30
2.4.1 [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin] (L) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	30
2.4.2 Uygun pH'nin Belirlenmesi	31
2.4.3 Kinetik Çalışma	31
2.4.4 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	31
2.4.4.1 Job Metodu	31
2.4.5 Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	32

2.4.6	Zeytinyağından Metal Ekstraksiyonları	33
3	BULGULAR	35
3.1	[N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin] (L)) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	35
3.2	pH Etkisi	36
3.3	Kinetik Çalışmalar	41
3.4	Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	43
3.5	Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	45
3.6	Komplekslerin Oluşumunda Girişim Etkileri	48
3.7	Metallerin Ekstraksiyonu	50
3.8	Geri Kazanım Testleri	51
4	SONUÇ VE TARTIŞMA	57
5	KAYNAKLAR	61
6	EKLER	66

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Hidrolitik Reaksiyon ile Ester Bağının Parçalanması	9
Şekil 1.2	Yağ Asitlerinin Alkollerle Esterifikasyonu	9
Şekil 3.1	[N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3propandiamin] (L)'nin yapısı	36
Şekil 3.2	1×10^{-5} M Ligandın Absorbans Spektrumu	36
Şekil 3.3	1×10^{-5} M Ligandın Absorbans Spektrumunun pH ile Değişimi	37
Şekil 3.4	CuL Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi	37
Şekil 3.5	FeL Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi	38
Şekil 3.6	NiL Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi	38
Şekil 3.7	ZnL Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi	38
Şekil 3.8	CuL, L ve Cu spektrumları (pH=4)	39
Şekil 3.9	FeL, L ve Fe spektrumları (pH=4)	40
Şekil 3.10	NiL, L ve Ni spektrumları (pH=4)	40
Şekil 3.11	ZnL, L ve Zn spektrumları (pH=4)	41
Şekil 3.12	CuL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda = 278$ nm)	41
Şekil 3.13	FeL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda = 266$ nm)	42
Şekil 3.14	NiL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda = 268$ nm)	42
Şekil 3.15	ZnL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda = 268$ nm)	43
Şekil 3.16	CuL kompleksinin kationun hacim kesrine bağlı olarak Adüzeltilmiş değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda = 278$ nm)	44
Şekil 3.17	FeL kompleksinin kationun hacim kesrine bağlı olarak Adüzeltilmiş değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda = 278$ nm)	44
Şekil 3.18	ZnL kompleksinin kationun hacim kesrine bağlı olarak Adüzeltilmiş değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda = 268$ nm)	44
Şekil 3.19	NiL kompleksinin kationun hacim kesrine bağlı olarak Adüzeltilmiş değerlerin değişimi (pH=4, $\lambda = 266$ nm)	45
Şekil 3.20	FeL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda = 278$ nm)	48
Şekil 3.21	ZnL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda = 268$ nm)	49
Şekil 3.22	CuL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda = 278$ nm)	49
Şekil 3.23	NiL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda = 266$ nm)	50
Şekil 4.1	Komplekslerin Öngörülen Yapısı	58

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge 1.1	Zeytinyağının Bileşenleri	3
Çizelge 1.2	Zeytinyağının Yağ Asidi Bileşimi	5
Çizelge 1.3	Yağ Asitlerin Ootooksidasyonu	10
Çizelge 1.4	Oksidasyona Etki Eden Parametreler	10
Çizelge 1.5	Merkezi Kompozit Dizayn Tablosu	23
Çizelge 1.6	Değişkenler ve Çalışma Aralığındaki Değerlerin Kodlanmasıyla Oluşturulan Matris	24
Çizelge 1.7	Çoklu Bileşen Analizi için Oluşturulan Matris	25
Çizelge 2.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
Çizelge 2.2	1×10^{-3} M Metal Ara Stok Çözeltilerin Hazırlanması	29
Çizelge 2.3	Girişim Çalışmalarında Kullanılan Stok Çözeltilerin Hazırlanması	29
Çizelge 2.4	Tampon çözeltiler	30
Çizelge 2.5	Metal İyonlarının Ligand ile Birleşme Oranları	32
Çizelge 2.6	Faktörler ve Belirlenen Aralıklar	33
Çizelge 3.1	Ligand için Elementel Analiz Sonuçları	35
Çizelge 3.2	L için hesaplanan molar absorptivite değerleri, T=25 °C, pH=4	46
Çizelge 3.3	FeL için hesaplanan molar absorptivite değerleri T=25 °C, pH=4	46
Çizelge 3.4	CuL için hesaplanan molar absorptivite değerleri T=25 °C, pH=4	46
Çizelge 3.5	ZnL için hesaplanan molar absorptivite değerleri T=25 °C, pH=4	47
Çizelge 3.6	NiLi için hesaplanan molar absorptivite değerleri T=25 °C, pH=4	47
Çizelge 3.7	Komplekslerin oluşum sabitleri	47
Çizelge 3.8	FAAS Çalışma Şartları	50
Çizelge 3.9	Cu ve Zn için Yapılan Geri Kazanım Testlerinin Sonuçları	52
Çizelge 3.10	Fe ve Ni için Yapılan Geri Kazanım Testlerinin Sonuçları	53
Çizelge 3.11	Denemeler Sonunda Bulunan Yanıt Değerleri	54
Çizelge 3.12	Hesaplamalar Sonunda Bulunan b Değerleri	54
Çizelge 3.13	Oluşturulan y Denklemleri ve Derive 6 Programından Yararlanılarak Çözülen Denklemler	55
Çizelge 3.14	Derive 6 Programıyla Bulunan X_1 , X_2 , X_3 Kod Değerleri	56
Çizelge 3.15	Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu için Bulunan Gerçek Değerler	56
Çizelge 4.1	Kompleks Oluşum Sabitleri	60
Çizelge 4.2	Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu için Bulunan Optimum Değerler	60

KISALTMA LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	Açılımı
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
¹ H NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C NMR	¹³ C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
LC-MS	Sıvı Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
PUFA	Çoklu doymamış yağ asit(ler)i
MUFA	Tekli doymamış yağ asit(ler)i
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ET-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GF-AAS	Grafit fırın Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma Kütle Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LDM	N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin
PCA	Temel bileşen analizi
L	[N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)2-hidroksi-1,3-propandiamin]

ÖNSÖZ

Yüksek lisans dönemi hiçbir zaman bilimsel ve insani yardımlarını esirgemeyen, karşılaştığım sorunlarla yakından ilgilenen çok kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR hocama teşekkür ederim.

Bu alanda çalışmamıza vesile olan, bizi bilgileriyle ve tecrübesiyle yalnız bırakmayan Doç. Dr. Raif KURTARAN hocamıza teşekkür ederim. Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi ve Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezindeki tüm çalışanlara, Ayla GÜNGÖR'e uygun çalışma ortamını sağladıkları için teşekkürler. Girişimci ruhunu ve çalışma azmini her zaman için örnek aldığım değerli patronum Fikret ZAMANOĞLU' na yüksek lisans dönemi boyunca bana gösterdiği sabır ve güvenden dolayı çok teşekkür etmek istiyorum. Ayrıca 105T153 nolu proje ile bizleri destekleyen TÜBİTAK' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında sürekli yardımlarını gördüğüm, manevi olarak büyük destek olan arkadaşlarım Cihan BARAK ve Eda BARAN' a tüm içtenliğimle teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalar boyunca güzel vakit geçirdiğimiz arkadaşlarıma da teşekkürler.

Beni çalışmak için sürekli teşvik eden, maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, iyi günde kötü günde her zaman yanımda olan çok sevdiğim nişanlım Gülşah SEZGİN' e de ayrıca teşekkür etmek istiyorum.

Ve benim bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, her zaman için mutlu bir tablo çizen, bir parçası olmakla her zaman gurur duyduğum sevgili annem, babam ve kardeşime teşekkürü bir borç bilirim.

1. GİRİŞ

1.1 Zeytin

Zeytin (*Olea europea L.*), ekonomik değerinden, besinsel özelliklerinden ve ağaç olarak dayanıklı olup uzun yıllar meyve vermesinden dolayı önemli bir ağaçtır. Yağ üretimi için önemli olan zeytinin var oluşu, antik uygarlıklara kadar dayanmaktadır. Yunanca “eleia” dan gelen zeytinin Latincesi olan “olea” nın etimolojik kökeni yağdır ve bir çok Avrupa dillerinde de aynı anlama gelmektedir [1].

Zeytinin tarihi çok eski zamanlara dayanmaktadır. Zeytin fosilleri Kuzey Afrika’da Relilay üst Paleolitik dönemlere ait katmanlarda, İtalya’da Mongardino’da Pliyosen devrine ait kalıntılarda, İspanya’da Eneolitik ve Bronz devrine ait kalıntılarda tespit edilmiştir. Bu verilere dayanarak ağacın geçmişinin 12 bin yıl öncesine dayandığı söylenebilir. Yetiştiriciliği ise yaklaşık 6 bin yıl önce Anadolu’da başlamıştır [2].

Zeytin, odunu, meyvesi ve yağı ile kozmetik sanayisinden tıp alanına kadar birçok sektörde insanlar tarafından yüzyıllardır kullanılmaktadır. Zeytinin insan sağlığına ve beslenmesine olan öneminin yanında doğal hayata olan faydaları da dikkate alınarak, zeytin yetiştiriciliğinin büyük bir ivme kazanarak günümüze gelmesi sağlanmıştır [2].

Zeytin ağacı, uzun ömürlü olması ile diğer birçok meyve ağaçlarından ayrılmaktadır. Ağacın gövdesi bir nedenle ölürse veya herhangi bir şekilde ortadan kalkarsa, ufak bir kök parçası veya küçük bir sürgünü, onun tekrar meydana gelmesi için yeterli olabilmektedir [3].

Zeytinlerin çiçeklenmesi havalar kurak ve aynı zamanda sıcaklık yüksek ise Nisan ayında başlar ve Mayıs ayına kadar devam eder. Fakat yağışlı ve serin geçen

yıllarda Haziran ortalarına kadar sürdüğü görülmektedir [3]. Çiçeklenmeden 25 gün sonra ağaçtaki küçük meyvelerin sayısı sabitleşir. Temmuz ayı içerisinde küçük saçma büyüklüğündeki tanelerinde yağ oluşmaya başlar. Zeytinin hasadı tane ağaçta 2-3 ay kaldıktan sonra yapılabilir [2].

Zeytin meyvesinin olgunlaşmasını belirlemek güçtür. Bu nedenle olgunluk için kesin, objektif standartlar yoktur. Meyve dokusunun klorofil muhtevasının azalmaya başladığı dönem, olgunluğun başlangıcı olarak kabul edilebilir. Kimyasal olarak zeytin meyvesinin olgunlaşması; meyvelerin şeker içeriğinin azalması ve yüksek alkol ve terpen gruplarından çeşitli aroma bileşiklerinin artması ile ilişkilidir [4].

Olgunlukta veya hasatta meyvede oluşan yağın potansiyel miktarı büyük ölçüde zeytinin türüne bağlıdır fakat gelişme şartları, yaş, iklim ve az da olsa meyve yüküne göre de değişir. Yağ teşekkülü bütün çeşitler için tipik olan 4. evrede başlar. Bu evre meyve eti hücrelerinin esas büyümeye başladığı ve hızlı meyve gelişmesinin olduğu evredir. Bu hızlı meyve gelişimi esnasında yağ biyosentezi ve miktar artışı başlar. Oluşan küçük yağ damlacıkları endoplazmik retikulumun uçlarında biriktirilir. Bu evre meyvenin renk değiştirmeye başladığı sonbaharda sona erer [5].

1.2 Zeytinyağı

Zeytinyağı, açık rengi ve eşsiz lezzeti ile ayrı bir özelliğe sahiptir. Yağın, kendine has lezzeti ve aroması yapısında küçük derişimlerdeki çok çeşitli bileşenlerin olmasından kaynaklanır. Yağın büyük bir kısmı (>95%) gliserole bağlı yağ asitlerinden (trigliserit) oluşur, diğer taraftan çok sayıda olmalarına rağmen sadece küçük miktarlarda bulunan bileşenler de vardır. Bununla birlikte, miktarı daha az olan (minör) bileşenler olarak adlandırılan bu bileşenler oldukça önemlidir. Öyle ki bunlardan bazılarının insan sağlığı için yararlı olduğu bildirilmiş, diğer bir kısmının yağın kararlılığına olumlu yönde etki ettiği gözlenmiş ve azımsanmayacak bir kısmının da yağın kendine has lezzetini oluşturduğu saptanmıştır [6].

Çizelge1.1 Zeytinyağının Bileşenleri [9]

Zeytinyağı Bileşenleri	
Ana (Major) Bileşenler (Sabunlaşan Maddeler) (% 99)	Yan (Minör) Bileşenler (Sabunlaşmayan Maddeler) (% 1)
Linoleik Asit (% 3.5 – 20) Palmitik Asit (% 7.5 – 20) Stearik Asit (% 0.5 – 5.0) Linolenik Asit (% < 1.5)	Alfa Tokoferol (Vit E) (12 – 150 mg / kg)
Gliseritler	Steroller (180 – 260 mg / 100 g yağ) Beta-sitosterol (% 96) Campasterol (% 3) Stigmasterol (% 1)
	Fenolik Bileşenler (30 – 500 mg /kg) Tyrisol ve Hidroksityrisol
	Hidrokarbonlar (mg/100g yağ) Squalen (136 – 708) Beta-karoten (3 – 36)
	Triterpenik Alkoller (255 mg /100 g yağ) Siklo – artenol
	Alifatik Alkoller (290 mg/ 100 g yağ)
	Fosfolipitler (40 – 135 mg / kg)
	Renk Vericiler Klorofiller (1 – 10 mg / kg) Feofitinler (0.2 – 24 mg / kg))
	Aroma Bileşenleri (250 – 500 mg / kg)

Zeytinyağının kimyasal bileşimini incelediğinde diğer yağlar gibi sabunlaşabilen trigliseritler (%99) ve sabunlaşamayan maddeler (%1) gibi iki ana yapıdan meydana geldiği görülmektedir. Zeytinyağındaki trigliseritlerin oluşumuna katılan yağ asitleri, zeytin ağacının bulunduğu bölgenin klimatolojik ve agronomik koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterirler [7].

Doymuş yağ asitlerinin zincirlerinde çift bağlar veya başka fonksiyonel gruplar bulunmaz. "Doymuş" terimi hidrojenle ilişkili olarak kullanılır, karboksilik asit [-COOH] grubundaki karbon dışındaki diğer karbonların olabildiğince çok hidrojenle bağ kurmuş olduğu anlamını taşır. Diğer deyişle, omega (ω) ucundaki karbonun 3 hidrojen vardır (CH_3 -), zincirdeki karbonların her birinin ise iki hidrojeni vardır($-\text{CH}_2$ -). Doymuş yağ asitleri düz zincirler oluşturdukları daha sıkı bir şekilde düzenlenebilirler ve canlıların kimyasal enerjiyi daha yoğun bir halde depolamalarını sağlarlar. Hayvanların yağ dokuları büyük miktarda uzun zincirli doymuş yağ asitleri içerir. Doymamış yağ asitleri benzer şekillidir, ancak zincir üzerinde bir veya daha fazla grubu vardır. Bir alken grubunda, tekli bağlarla bağlanmış karbonlar yerine birbirine çift bağla bağlanmış karbon atomları vardır. Bir alken grubunun iki yanında ona bağlı olan karbon atomları ya *cis* ya da *trans* konumda olabilir [47].

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

Beyinde de linoleik ve alfa-linoleik asit türevlerinden bulunur. Batı tipi diyet sonucu vücutta bu yağ asitlerinin düzey ve oranlarının değişmesi ile depresyon ve davranış bozuklukları arasında ilişki bulunmuştur. Beslenme dengesizlikleri düzeltmek için beslenme ekleri almak veya daha doğal bir diyete geçmenin şiddetli davranışı azalttığı ve dikkati arttırdığı hem okullarda hem hapisanelerde yapılan çalışmalarda gösterilmiştir.

Zeytinyağında tekli doymamış oleik asit belirgin olarak fazla miktarda bulunmaktadır. Vücut tarafından sentezlenemediği için mutlaka diyetle alınması gereken esansiyel yağ asitleri-çoklu doymamış-miktarı tam sağlıklı beslenme için vücudun ihtiyacı kadardır. Yağ asitlerinin bünyesinde çift bağların bulunması yağlara özel bir kalite verdiği halde aynı zamanda onları oksijene karşı korumasız duruma sokmakta ve böylece oto-oksidasyona neden olmaktadır. Bu oluşumun hızı, mevcut çift bağların sayısı ile orantılıdır ve antioksidan maddeler tarafından engellenir. Zeytinyağının yağ asitleri bileşimi dengeli bir yapıdadır ve ayrıca bu yapıyı stabil tutmak üzere birçok antioksidan bileşik içermektedir [7].

Çizelge 1.2. Zeytinyağının Yağ Asidi Bileşimi

Bileşimler	Oranı
Trigliseritler	% 99
Doymuş yağ asitleri	% 14
Palmitik asit (C 16:0)	% 7.5-20
Stearik asit (C 18:0)	% 0.5-5.0
Tekli doymamış yağ asitleri	% 72
Oleik asit (C 18:1, n-9)	% 55-83
Palmitoleik asit (C 16:1)	% 0.3-3.5
Çoklu doymamış yağ asitleri	% 12
Linoleik asit (C 18:2, n-6)	% 3.5-21
Linolenik asit(C 18:3, n-3)	% 0.0-1.0

Vücudumuzun gereksinim duyduğu 20 farklı yağ asidi vardır. Bu yağ asitlerinden Linoleik (*grubu yağ asitlerinin öncüsü*) ve Linolenik (*grubu yağ asitlerinin öncüsü*) asitleri vücudumuzda sentezlenemezler. Linoleik ve linolenik yağ asitleri vücutta üretilemediği için besinlerden alınır ve bu sebeple temel (esansiyel) yağ asitleri 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 düzenlerler. Ayrıca alerjik reaksiyonlar, kan pıhtılaşması ve diğer hormonların yapılması için de önemlidirler. Yağ asitleri aynı zamanda kalp krizine yol açabilen kan pıhtılaşmasını önleyebilirler [10].

Zeytinyağında yüksek miktarda bulunan oleik asidin (tekli doymamış yağ asidi, MUFA); kandaki kolesterol miktarını azaltarak kalp krizi ve damar sertliği riskini düşürdüğü bilinmektedir. Kolesterol, tüm canlıların bünyesinde bulunur ve vücutta özel görevleri vardır, ancak belli bir düzeyde olması gerekir. Kolesterol oranı belli sınırları aşınca zararlıdır. Kolesterol fazlalığında damar tıkanıklığı ve kalp krizi ile sonuçlanan rahatsızlıklar oluşur [10].

Kolesterolün kandaki taşıyıcısı lipoproteindir ve sağlık açısından lipoprotein yüksek ya da düşük yoğunlukta olması önemlidir. Yapılan araştırmalar sonunda, kalp-damar rahatsızlıkları olanlarda çoğunlukla kandaki düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) ile taşınan kolesterolün yüksek olduğu gözlenmiştir. Yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL) kanda yükselmesi durumunda, kolesterol karaciğere taşınarak safra ve benzer ürünlere indirgenmekte ve böylece damar sertliği olasılığı azalmaktadır. Sonuç olarak sağlık açısından LDL düşük, HDL ise mümkün olduğunca yüksek olmalıdır.

LDL, kan plazmasında önemli bir kolesterol taşıyıcısıdır. LDL seviyelerinin artmasının, damar tıkanıklığı ve koroner kalp rahatsızlıklarına neden olduğu hakkında genel bir düşünce vardır. LDL, doğal halinde zararlı olmamasına rağmen, oksidasyonla değişmesi sonucunda atardamar duvarları (arter) için büyük bir tehdittir. LDL 'nin oksidasyona duyarlılığı iç ve dış faktörler tarafından belirlenir. Dış tehditler arasında besinsel faktörler en önemli yeri tutar, özellikle yağ asidi türü ve antioksidan vitaminler çok önemlidir [6].

MUFA ve çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) 'nın LDL oksidasyonu üzerindeki etkisi hakkında birçok araştırma yapılmaktadır. Tavşanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucu oleik asit (zeytinyağı içerisinde en çok bulunan yağ asiti) içeriği zengin LDL 'nin, oksidasyona karşı dirençli olduğu görülmüştür. İnsanlarla yapılan çalışmalar da bu sonuçları desteklemiş ve ayrıca LDL içerisindeki linoleik asit (bitkisel yağlarda en çok bulunan PUFA) miktarının, oksidasyon oranını ve hızını etkilediğini göstermiştir. MUFA tüketimine kıyasla, PUFA tüketiminin LDL oksidasyon hızını arttırdığı gözlenmiştir. Birçok çalışma; bu gibi etkilerin, PUFA'nın LDL oksidasyonunu arttırmasına mı yoksa MUFA'nın LDL oksidasyonunu azaltmasına mı bağlı olduğu üzerinde yoğunlaşmıştır. Zeytinyağının tüketildiği

beslenmelerde, LDL'nin linoleik asit içeriğinin azaldığı ve makrofajların daha az hücre tuttuğu; sonuç olarak LDL'nin oksidasyona daha az yatkın olduğu gözlemlenmiştir [10].

Zeytinyağının azınlık bileşenlerini; tokoferoller, fenoller, lezzet bileşikleri, hidrokarbonlar ve steroller olarak alt sınıflara ayırabiliriz. Zeytinyağında en yüksek E vitamini aktivitesi gösteren α -tokoferol miktarı 1-43 mg/100g arasında değişmektedir. Yapılan bir çalışmada; yağda, ortalama 12-25 mg/100g arasında α -tokoferol bulunduğunu açıklanırken, başka bir çalışmada 24-43 mg/100g arası gibi daha yüksek değerlere rastlanılmıştır [8]. Yağda α -tokoferol miktarı çeşitli faktörlere bağlıdır. Bilimsel veriler çok az olmasına rağmen; kültür çeşidi, meyvenin olgunluğu, saklama koşulları ve depolama süresi de bu anlamda oldukça önemlidir. Diğer tokoferoller (β ve γ) ise yağda az miktarda bulunurlar.

Vitamin E'nin, çeşitli hastalıklarla ilgili metabolik olaylarda yararlı etkiler gösterdiği birçok veri vardır. Boscoboinik ve arkadaşları fizyolojik olarak anlamlı konsantrasyonlarda α -tokoferol'ün damarlı kas hücrelerinin daralmasını engellediğini gösterdiler. Aynı zamanda, 268 ile 804 mg a-tokoferol/gün aralığında vitamin E alımıyla pıhtılaşmanın engellendiği bulunuldu [6].

Zeytinin etli kısmı, suda çözünebilen fenolik bileşikleri içerir, ancak buna rağmen yağ içerisinde çok az bir miktarda fenolik bileşikler bulunur. Fenoller değişik maddelerden oluşur. Vanilik asit, gallik asit, kumarik asit, kafeik asit, tirosol veya hidroksitirosol gibi basit fenolik bileşikler içerir. Bu basit fenoller, sızma zeytinyağında ortalama olarak 4.2 mg/100g iken, rafine edilmiş zeytinyağında 0.5 mg/100g'dır. Ayrıca; zeytinyağı, oleuropein ve ligstrosit gibi secoiridoidleri (sızma zeytinyağında 2.8 mg/100g ve rafine edilmiş zeytinyağında 0.93 mg/100g), veya lignan gibi çok kompleks molekülleri (sızma zeytinyağında 4.15 mg/100g ve rafine edilmiş zeytinyağında 0.73 mg/100g) ve apigenin veya luteolin gibi flavonoidleri içerir [12].

Fenolik bileşiklerin güçlü bir antioksidan olduğu birçok çalışmada ispatlanmıştır. Owen ve arkadaşları zeytinyağındaki farklı fenolik bileşiklerin

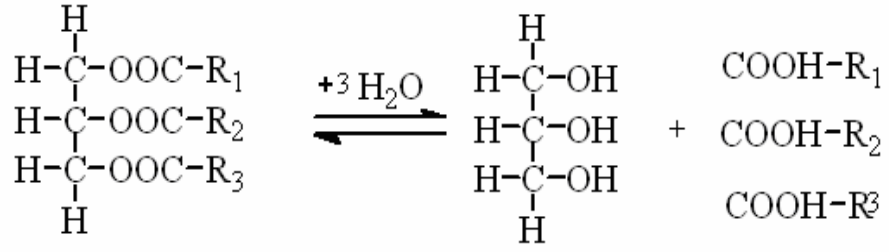
antioksidan potansiyellerini değerlendirmiştir ve geniş ölçüde bu bileşenlerin antioksidatif özellik gösterdiklerini bulmuştur [12]. Hidroksitirosol, tirosol, kafeik asit, vanilik asit, (+)-1-asetoksinoresinol ve oleuropein bu bileşiklere örnektir. İlginç olan, sızma zeytinyağının (rafine olmamış zeytinyağı) ekstraktındaki bilinen ve bilinmeyen fenolik bileşiklerin, karışım halinde olduklarında, düşük konsantrasyonlarda olsalar bile, tek olarak bulduklarından daha etkili olmalarıdır. Bu da bileşikler arasında sinerjik etkilerin olduğunu ve karışım halinde olduklarında antioksidatif potansiyellerinin arttığını göstermektedir [6].

1.3 Yağlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar

Gıda işleme esnasında yağların ester grupları hidrolize olabilmektedir. Yağların ester ve karboksil bağlarında meydana gelen değişiklikler; hidrolitik ve esterifikasyon reaksiyonları olarak sınıflandırılabilir.

1.3.1 Hidrolitik reaksiyonlar

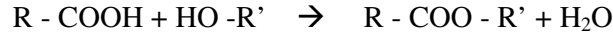
Hidroliz reaksiyonları; gıda depolanması ve üretilmesi sırasında özellikle enzimatik olarak gerçekteşmektedir. Katı ve sıvı yağ içerikleri çok olan gıda örneklerinin depolanmaları süresince, gıdalarda bulunan yağlar yavaşça hidrolize olmaktadır. Gıdanın hidrolitik acılaşmasına neden olan hidroliz; yüksek sıcaklıkta su, lipolitik enzimler ya da kontamine olmuş küf ve bakterilerin ürettiği lipazlar tarafından gerçekteştirilmektedir. Lipazlardan başka esterazlar, lipo-protein lipazlar, fosfolipazlar da yağ hidrolizine katılmaktadırlar. Demir, magnezyum ve mangan gibi iyonlar lipazları aktive edebilirler. Zeytinyağında bulunan eser elementler yağın hidroliz olmasında katalitik etkiye neden olduklarında, yağdaki miktarlarının tespit edilmesi önemlidir [11]. Uluslararası Zeytinyağı Konseyi'nin (IOOC) vermiş olduğu zeytinyağı kalite parametrelerine göre; demir ve bakır derişimleri sırasıyla ≤ 3 mg/kg ve $\leq 0,1$ mg/kg değerlerini aşmamalıdır [13].



Şekil 1.1 Hidrolitik Reaksiyon ile Ester Bağının Parçalanması

1.3.2 Esterleşme

Yağ asitleri alkoller ile enzimatik kataliz veya kuvvetli asitlerin varlığında esterlenebilirler. Transesterifikasyon olarak adlandırılan ester değiş-tokuşu gıdaların işlenmeleri ve depolanmaları süresince meydana gelebilmektedir. Gıdaların depolanması sürecinde yağlardaki değişmeler, gıdaların su içeriğine bağlıdır ve su içeriği % 14,5-15'i geçince lipoliziz çok hızlı bir şekilde başlamaktadır. Zeytinyağının su içeriği % 0,095'dir.



Şekil 1.2 Yağ Asitlerinin Alkollerle Esterifikasyonu

1.3.3 Sabunlaşma

Yağların sodyum hidroksit ile ısıtılmaları ile sabunlaşma (saponifikasyon) gerçekleştirilmektedir. Triaçilgliserol yapısındaki yağ asitlerinin molekül içindeki pozisyonlarındaki yer değiştirmeleri olayı interesterifikasyon olarak tanımlanmıştır. Yağların interesterifikasyonu ile yağların tekstründe değişmeler gerçekleştirilmekte ve uygun izomerler elde edilmektedir.

1.3.4 Oksidasyon

Oda sıcaklığında yağ asitleri $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}$ yol açtığı oto-yükseltgenme (oto-oksidasyon) reaksiyonuna uğrarlar. Yağ asidi, $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}$, $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}$ ve daha az miktarlarda $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}$ ve $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}$ parçalanır. Yağlarda az miktarda bulunan otooksidasyonu katalizler.

Çizelge 1.3 Yağ Asitlerinin Otoksidasyonu

Başlangıç	$\text{R}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow[\text{özellikle UV}]{\text{ısı, ışık, metal}} \text{R}-\overset{\cdot}{\text{C}}$
Çoğalma	$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$ $\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$
Sonlanma	$\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$ $\text{ROO}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{ROOR}$ $\text{ROO}\cdot + \text{ROO}\cdot \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$
Metallerin Oksidasyona Etkisi	$2 \text{R-OOH} \xrightarrow{\text{metal iyonları}} \text{R-OO}\cdot + \text{R-O} + \text{H}^+$

Oksidasyon olayında bazı parametreler etkilidir. Bu parametreler çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4 Oksidasyona Etki Eden Parametreler [10].

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 hızlandırmaktadır.
Oksijen	Yağda çözülmüş haldeki oksijen oksidasyonu arttırmakta ve hidroperoksit oluşumunu başlatmaktadır.
Işık	Başlangıçta radikal oluşumuna sebep olmakta ve oksidasyonu hızlandırmaktadır.

1.4 Bazı Eser Elementler

Doymamış yağ asitlerinin çift bağları ısı, ışık, bazı metaller gibi faktörlerin etkisiyle oksijen alır ve serbest radikaller oluşmaya başlar. Cu, Fe, Ni, Zn gibi elementler yağlarda oksidasyon olayını katalizlerler.

1.4.1. Demir (Fe)

Metaller arasında en çok kullanılan demir, günlük yaşamın her alanında karşımıza çıkmaktadır. Demir cevherleri doğada Manyetit (Fe_3O_4), Hematit (Fe_2O_3), Limonit ($2Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$), Götit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), Siderit ($FeCO_3$) ve Pirit (FeS_2) mineralleri şeklinde bulunmaktadır [14].

Demir yeryüzünde en çok bulunan metallere biridir ve çoğu yaşam formu ve normal insan fizyolojisi için gereklidir. Demir sağlıklı bir yaşamın sürdürülebilmesinde görev alan protein ve enzimlerin tamamlayıcı bir parçasıdır. İnsanlarda demir, oksijen taşınmasında görev alan hemoglobinin zorunlu bir bileşenidir. Aynı zamanda, hücre gelişiminin ve çeşitlenmesinin düzenlenmesinde zorunludur. Demirin yetersiz alımı oksijenin hücrelere ulaştırılmasını kısıtlar; böylece yorgunluk, düşük iş performansı ve bağışıklığın azalmasına sebep olur. Diğer bir yandan demirin fazla alımı zehirlenme hatta ölüme sebep olabilir.

Demirin vücutta yaklaşık üçte ikisi hemoglobinde bulunur ve kırmızı kan hücrelerindeki protein dokulara oksijen taşır. Küçük miktarlarda demir miyoglobinde bulunur, ve kaslara oksijen taşınmasını sağlar ve az miktarda da enzimlerde bulunur, bunlarda biyokimyasal reaksiyonlara yardım ederler. Aynı zamanda demir gelecek ihtiyaçlar için depo görevi gören proteinlerde bulunur ve bunlar demiri kana taşırlar.

Demir minerali, oksijen taşınması ve depolanması, elektron taşınması ve enerji metabolizması, antioksidan ve DNA sentezi gibi pek çok önemli vücut fonksiyonunda görevlidir.

Demirin günlük vücuda alınması gereken miktar ortalama 15 mg dır. Eksikliği halinde demir eksikliği anemisi görülür. 6 Yaş ve altı çocuklarda, yanlışlıkla aşırı dozda alınmış demir içeren ürünler ölüme neden olmaktadır. Buna

rağmen ağız yolu ile alınan elementel demirin öldürücü dozu, vücut ağırlığına bağlı olarak 200-250 mg/kg kadardır. Akut zehirlenme vücut ağırlığının 20-60 mg/kg değerinde gözlenmektedir. Demirin aşırı dozda alınması tehlikeli bir durumdur, çünkü demir zehirlenmesinin düzeyi absorblanan elementel demirin miktarına bağlıdır [6].

1.4.2 Bakır (Cu)

Bakır, insanlar ve hayvanlar için gerekli bir eser elementtir. Vücutta bakır Cu^{1+} (cuprous) ve Cu^{2+} (cupric) formlarında değişkenlik gösterirken, vücuttaki bakırın büyük çoğunluğu Cu^{2+} formundadır. Bakırın yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde kolaylıkla elektron alıp vermesi nedeniyle son derece önemli bir element olmasının yanı sıra serbest radikallerin uzaklaştırılmasında da rol oynamaktadır [13].

Bakır, bazı enzimlerin yapısında bulunan çok kritik ve fonksiyonel bir bileşendir. Bu enzimler kuproenzimler olarak bilinirler. Vücutta enerji üretimi, bağ doku oluşumu, demir metabolizması, merkezi sinir sistemi mekanizması, miyelin oluşumu ve bakımı, bazı enzimlerin hidrojen peroksite dönüşümünde antioksidan olarak gibi pek çok önemli görevi vardır [6].

Bakır zehirlenmesi genelde çok nadirdir. Akut bakır zehirlenmesinin başlıca belirtileri karın ağrısı, bulantı, kusma ve ishal gibi daha fazla bakır sindirimini ve emilimini engelleyen belirtilerdir. Daha ciddi akut bakır zehirlenmeleri ciddi karaciğer hastalıklarına, böbrek rahatsızlıklarına, kusmaya ve ölüme dahi neden olabilmektedir. Bakıra uzun süreli maruz kalınması karaciğer rahatsızlıkları ile sonuçlanmaktadır. Avrupa Birliğinin önerdiği günlük alım değeri yetişkinler için ortalama 1-2 mg dır [13].

1.4.3 Çinko (Zn)

Çinko hemen hemen bütün hücrelerde bulunması zorunlu bir mineraldir. İnsan vücudunda gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan yaklaşık 100 çeşit enzimi aktif hale gelmesi için uyarır. Çinko iyi bir bağışıklık sisteminin oluşmasında etkilidir, yaraların iyileşmesi için gereklidir, vücudun tat ve kokuları algılamasına yardımcı olur ve DNA sentezi için gereklidir. Ayrıca inko hamilelik, çocukluk ve büyüme döneminde normal büyüme ve gelişmeyi sağlar [15]. Hücresel mekanizmaların birçoğu çinkoya bağlıdır. Çinko büyüme ve gelişmede, bağışıklık düzeninde, nörolojik fonksiyonlarda ve hücrelerin çoğalmasında önemli role sahiptir.

Günlük alınması gereken miktar ortalama 15 mg dır. Çinko eksikliği çeşitli ve ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Büyümenin gecikmesine, sinirlerin duyarlılığında (karanlığa adaptasyonda ve tat algılamada) anormalliklere, yaraların iyileşmesinde gecikmelere, bağışıklık sisteminde anormalliklere neden olabilir. Bu rahatsızlıklar çinkonun tekrar eski seviyesine gelmesiyle düzelir. Hamile bayanlarda çinko eksikliği hamilelik döneminin uzaması, anormal tatlar algılanması, sağlıksız doğum yapılması, zayıf kanamalar ve cenin üzerindeki risklerin artması gibi sorunlara neden olabilir [16].

1.4.4 Nikel (Ni)

İnsan sağlığı açısından nikelin en toksik bileşii nikel karbonildir. Aşırı nikel karbonil alımı; zatürre belirtilerine, akciğerlerle ilgili semptomlara, bağ ağrısına, bağ dönmesine, mide bulantısına, kusmaya, uykusuzluğa ve sinirsel rahatsızlıklara yol açar. Bunların yanı sıra karaciğer, böbrekler, adrenal bezleri, dalak ve beyin de olumsuz etkilenir. Nikel zehirlenme vakaları, nikel sülfat ve nikel klorür bulaşmış suyu yanlışlıkla tüketen hastalarda görülmüştür. Nikel rafinerilerinde çalışanlarda rinit, sinüzit, genizsel mikrobik yaralar ve astım gibi kronik rahatsızlıkların görüldüğü rapor edilmiştir [17].

1.5 Ekstraksiyon

Çözücü ekstraksiyonu, bir çözeltilin (genellikle sulu) bu çözeltili ile karışmayan bir çözücü (genellikle organik) ile temas ettirilerek bir ya da daha çok çözünen maddenin ikinci çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır [18].

Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde organik faz metal ya da metaller için seçimli olan bir şelatlaştırıcı içermektedir. Gerçekleştirilen ayırmalar basit, temiz ve hızlı olmaktadır. Bu teknik çok az miktardaki maddelere uygulanabileceği gibi, büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir [19]. Çözücü ekstraksiyonu basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir.

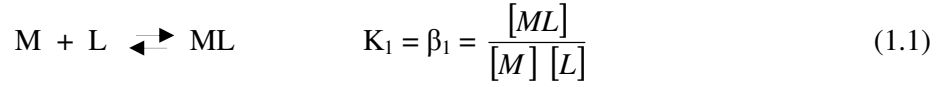
Ekstraksiyon işlemi, inorganik türlerin ayrılması için klasik çöktürmeye oranla daha çok tercih edilir. Çünkü bir ayırma hunisinde fazların ayrılması ve dengeye gelmesi, çöktürme, süzme ve yıkama işlemlerine göre daha az yorucu ve daha az zaman alıcıdır. Ayrıca, ekstraksiyonda çöktürmede görülen, birlikte çökme gibi problemler görülmez. Ekstraksiyon işlemleri, eser miktarda bir türün bir ortamdan ayrılması için idealdir.

Birçok organik şelatlaştırıcı, metal iyonları ile kompleks bileşikler vererek eterler, hidrokarbonlar, ketonlar ve klorlanmış türler (kloroform ve karbon tetraklorür dahil) gibi organik çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Diğer taraftan, metal şelatları genellikle suda hemen hemen hiç çözünmezler. Benzer şekilde şelatlaştırıcı maddelerin kendileri de organik çözücülerde genellikle çok çözünürler ve ancak sudaki çözünürlükleri sınırlıdır [20]. Metallerin ekstraksiyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Mercimek ve arkadaşları Schiff baz kullanarak, sulu çözeltilerde demir tayini için seçimli bir yöntem geliştirmişlerdir.[21].

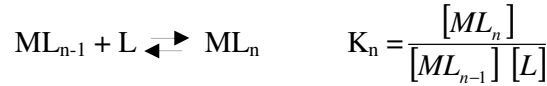
Dey ve arkadaşları yeni sentezledikleri Schiff bazlar ile sulu çözeltilerde metal ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir [22]. Bai ve Yang sentezledikleri yeni bipiridin türevli Schiff bazları kullanarak süperkritik karbondioksit ile metalleri ekstrakte edebilmişlerdir [23].

1.6 Kompleksleşme Tepkimeleri

Ligandlar pek çok metal ile kompleksler oluşturmak üzere elektron çifti sunabilen maddelerdir. Ligandlar üzerlerinde bulunan elektron çiftlerini, bir katyon ile veya nötral bir metal atomu ile ortaklaşa kullanırlar [24]. Metal ile ligandın oluşturduğu komplekse ait kompleks oluşum sabiti, kompleksin kararlılığının bir ölçüsüdür. Kompleks oluşum sabitinin büyük olması oluşan kompleksin kararlı olduğunu göstermektedir. Metal (M) ile ligand (L) ile gösterilirse basit bir kompleks oluşum tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.



$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad (1.2)$$



$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (1.3)$$

1.7 Literatür Çalışmaları

Ligand olarak kullanılabilen Schiff bazları, içinde >C=N (imin) grubu bulunan bileşiklerdir. Özellikle salisilaldehitten türeyen Schiff bazları çok eskiden beri bilinmektedir. Yapılarından da anlaşılacağı gibi bu bileşikler ligand olarak kullanılabilirler. Bu bileşikler ligand olarak ilk Pfeiffer ve arkadaşları tarafından

kullanılmışlardır. Pfeiffer ve arkadaşları çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bakır komplekslerini elde etmişlerdir [25].

Literatürde Schiff bazları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların önemli bir kısmı elde edilen Schiff bazlarının ve metaller ile ilgili komplekslerinin yapısal incelenmesidir. Bunun yanı sıra çok farklı uygulama alanlarındaki çalışmalarda göze çarpmaktadır. İyon seçici elektrot yapımı, antibakteriyel özellikler ile ilgili çalışmalar, katyonların bazı çözelti ortamlarında tayin edilebilmesi, ekstraksiyon işlemlerinde kullanım, absorpsiyon gibi pek çok farklı çalışma alanında kullanılabilir. Schiff bazlarının bazı uygulamaları aşağıda verilmiştir.

Boghaei ve Gharagozlu suda çözünebilir farklı kobalt-Schiff baz komplekslerini sentezleyerek, nükleotitlerle (DNA, RNA vs.) olan tepkimelerini spektrofotometrik olarak incelemişlerdir [27]. Mathur ve arkadaşları Kobalt ve Schiff baz komplekslerini sentezleyerek havadan oksijen absorplama özelliklerini ölçmüşlerdir [28]. Freine ve arkadaşları nikel ve bakır Schiff baz komplekslerini kullanarak organik ortamda lanthanit iyonlarının tayinini yapabilen bir prob geliştirmişlerdir. Yöntemde kompleksin kinetik özellikleri UV-Görünür Bölge spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir [29]. Baran, bazı metallerin [N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] (LDM) ligandı ile oluşturduğu komplekslerden yararlanarak, metalleri yağ fazından su fazına ekstrakte etmiş ve FAAS ile belirlemiştir. Baran, çalışmasında LDM ligandı ile bazı metallerin (Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) komplekslerinin spektroskopik davranışlarını incelemiştir. Kinetik çalışma sonucunda metal-LDM komplekslerinin oluşumları için gerekli bekleme süreleri belirlenmiştir. Oluşan kompleksler için optimum pH belirlenmiş ve çalışmalar belirlenen pH değerlerinde yapılmıştır. Job yöntemi ya da mol oranları yöntemi ile metal-LDM oranları belirlenmiştir. Ayrıca; optimizasyon yaparak çalışma koşullarını belirlemiştir. Kompleks oluşumunda çeşitli metallerin (Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Na, Zn) girişim etkilerini de incelemiştir [10].

Atakol ve çalışma grubu da, salisilaldehitten türeyen, suda çözünebilir Schiff bazları sentezlemişler, ayrıca, IR spektroskopisi ve kristal X-ışını diffraksiyon ile sentezlemiş oldukları Schiff bazlarının yapılarını aydınlatmışlardır [44]. Kurtaran

ve grubu, N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin Schiff bazları sentezleyerek bunların bazı komplekslerini elde etmişler ve yapılarını aydınlatmışlardır [26]. Mandik ve grubu krom, oksovanadyum, demir, dioksovanadyum, mangan metallerinin karakterizasyonunu yaptıktan sonra bu bileşiklerin antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir [30]. Liu ve arkadaşları suda çözünebilen Schiff baz metal komplekslerini elde ederek DNA ile ilgili floresans çalışmalarında kullanmışlardır [31]. Mahajan ve arkadaşları kaliksaren Schiff baz kompleksini kullanarak 10^{-6} M derişimindeki gümüş iyonlarını seçici elektrot geliştirmişlerdir [32]. Scafford ruthenium-Schiff baz kompleksini karakterize etmiş ve katalitik davranışlarını incelemiştir [33]. Seleem ve grubu pirimidin içerikli Schiff baz hidrazonlarının kompleksleşme davranışlarını spektrofotometrik ve potansiyometrik olarak incelemiş ve yapısal analizlerini gerçekleştirmişlerdir [34]. Byeong-Goo ve arkadaşları nikel-Schiff baz komplekslerini sentezlemişler, yapısal analizlerini karakterize etmişler ve elektrokimyasal çalışmalarda kullanmışlardır [35]. Bal ve grubu Schiff baz-demir komplekslerini sentezleyip yapısal analizlerini yapmışlar ve insan hücrelerindeki sitotoksik özelliklerini incelemişlerdir [36]. Sarkar ve Dey yeni hexadentate Schiff baz ligandlarını sentezleyerek, bazı geçiş metalleri ile komplekslerinin yapılarını aydınlatmışlar ve spektroskopik olarak özelliklerini incelemişlerdir [37]. Fakhari ve grubu sentezlemiş oldukları Schiff bazlarını oktadesil silika jel membran disklerine modifiye ederek doğal sularda nikel tayinini gerçekleştirmişlerdir [38]. Omar ve arkadaşları 2-tiophene karboksaldehit ve aminobenzoik asitten türeyen Schiff bazlarını sentezleyerek bazı geçiş metalleri ile komplekslerini karakterize etmişler ve bakterilere karşı biyolojik aktivitelerini ölçmüşlerdir [39]. Chandra ve Gupta bazı geçiş metalleri Schiff baz komplekslerini patojenik bakterilere ve mantarlara karşı büyüme engelleyici ajan olarak kullanmışlardır [40]. Chantarashi ve arkadaşları Schiff baz metal kompleksleri ile metal içerikli poliüretan-üre polimerlerini sentezleyerek termal özelliklerini incelemişler ve metal içerikli polimerlerin, normal polimerlere göre termal özelliklerinin daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır [41]. Anacona ve grubu mangan ve paladyum Schiff baz komplekslerini karakterize ederek, antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir [42].

Literatürde yağlar ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Genellikle toplam metal tayinlerinin yapıldığı bu çalışmalarda AAS, ICP-AES, ETAAS, HPLC, UV-VIS gibi spektroskopik ve kromatografik yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca elementlerin biyoalınabilirliği ile ilgili yapılmış çalışmalarda göze çarpmaktadır. Yağlar üzerine yapılmış bazı literatür çalışmaları aşağıda verilmiştir.

ET-AAS ile yağda Ni ve V tayini için çalışılmıştır. Kowalewska ve arkadaşları bir diğer çalışmalarında ETAAS ile ortam düzenleyiciler (organik paladyum, paladyum ve magnezyum) kullanarak işlenmemiş yağ örneklerinde kurşunu direkt tayin etmişlerdir.

Calapaj, örneğini alkolik KOH ile, GF-AAS'ye enjekte ederek, yenilebilir yağlarda ağır metal analizini yapmıştır [43]. Dalen, ETAAS ile palladyumu ortam düzenleyici (matrix modifier) olarak kullanmış ve yağlardaki kadmiyum miktarının belirlenmesi için bir yöntem geliştirmiştir [51]. Guillaumin de yağlarda Ca ve Mg tayini için yağı izoamilasetat ve metil alkol karışımında çözerek direkt analizini AAS ile yapmıştır [52]. Moffett ve Brodie, yağ örneklerinde elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi ile Pb, Fe, Cu, Ni elementlerinin tayininde, girişim etkilerini en aza indirmek için standart katma kalibrasyonunu kullanmıştır [53]. Elementlerin biyoalınabilirliğine ve toksitesine açıklık getirebilmek için fraksiyonlama ve türlendirme çalışmaları yapılmaktadır. Yaşar enzimlerin kofaktörü olarak önemli bir göreve sahip olan magnezyumun biyoalınabilirliği üzerine çalışmış, zeytin ve zeytinyağından magnezyum fraksiyonlaması için analitik bir yöntem geliştirmiştir. Ayrıca zeytin örneklerinde farklı çözgenler kullanarak yapmış olduğu ekstraksiyonlarda; yağa bağlı Mg, klorofile bağlı Mg, suda çözünebilen Mg, mideden alınabilen Mg ve bağırsaklardan alınan Mg olmak üzere değişik fraksiyonlarda magnezyum derişimlerini GF-AAS ve FAAS ile belirlemiştir [54].

1.8 Analitik Kimyada Verilerin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Deneysel ölçümlerin kalitesiyle ilgili yargıları kesinleştirmek için bazı hesaplamalar kullanırız. Bu hesaplamalar yapılan deneysel ölçümlerde ne kadar hata yapıldığını, ölçümlerin ne kadar güvenilir olduğu hakkında fikir verir.

1.8.1 Doğruluk

Deneysel sonuçların gerçek değere ne kadar yakın olduğunu belirtmede kullanılan bir kavramdır. Tayinlerin kesinliğini her zaman için tayin etmemiz olası iken, doğruluğunu tespit etmek her zaman olası değildir. Bu durum için en uygun yöntem yapılan çok iyi bilinen karşılaştırma örneğini analiz etmek ve sonuçları kontrol etmektir. Doğruluğu ifade etmek için bağıl hata mutlak hata kavramları kullanılır.

$$E = X_{\text{ö}} - X_{\text{g}} \quad (1.4)$$

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

$X_{\text{ö}}$: ölçülen değer,

X_{g} : gerçek kabul edilen değer,

E : mutlak hata,

E_r : yüzde bağıl hata.

1.8.2 Duyarlık

Okunan sinyaldeki değişime karşı tayin edilen bileşenin derişiminde küçük bir değişme olarak tanımlanır.

$$m = \frac{dx}{dc} \quad (1.6)$$

Y eksenini kesen ve orjinden geçmeyen doğrusal analitik eğriler için duyarlık analitik eğrinin eğimine eşit olup derişime karşı bağımlılık göstermez. Doğrusal olmayan analitik eğrinin duyarlığı ise derişime bağılıdır [19].

1.8.3 Kesinlik

Tek evreli bir örneğin analizinde elde edilen değerler, her zaman aynı olmaz. Ölçülen değerlerin aritmetik ortalaması değeri etrafında salınan değişik değerler elde edilir. Bu sapmalar, + ya da, - olduğundan, çok sayıdaki ölçümlerde, toplamları sıfırdır. Bu nedenle bu sapmaların kareleri alınarak bu sapmanın giderildiği standart sapma denilen bir büyüklükle sapmalar belirlenir. Bir analizde standart sapma ne kadar büyükse, tekrarlanabilirlik (kesinlik) o kadar kötü, ne kadar küçükse tekrarlanabilirlik (kesinlik) o kadar iyi demektir. Bir analizde yöntem yanılığı (sistemik) yoksa o zaman standart sapma doğruluğun da bir ölçüsü olarak alınabilir. Karşıt halde standart sapma ne kadar küçük olursa olsun doğruluğun bir ölçüsü olamaz [50].

Standart sapma (s), verilerin ortalama değeri etrafında hangi yakınlıkta kümelenildiğini belirtir. Standart sapma ne kadar küçük ise veriler ortalama etrafında o kadar merkezlenmiştir. Bu ise s' nin önemini göstermektedir. Standart sapma şöyle ifade edilir,

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

Sonsuz sayıda veriye sahipsek standart sapma şöyle verilir,

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

Standart sapmayı ortalamaya bölerek bağıl standart sapmayı elde edebiliriz. Genel olarak bağıl standart sapma yüzde olarak verilir,

$$\% \text{ Bağıl standart sapma} = \left(\frac{s}{x} \right) \cdot 100 \quad (1.9)$$

1.8.4 Seçimlilik

Ölçülen sinyal yalnızca analite aitse, seçilen yöntem bu analit için seçimlidir denilmektedir. Yani seçilen yöntemin analit için seçimli olması, ölçülen sinyalin sadece analit tarafından sağlanmasıyla mümkündür. Analite ait sinyali arttıran ya da azaltan bileşenlere girişim (interferans) denir. Girişim seçimliliği bozmakta ve doğruluğu azaltmaktadır.

1.9 Kemometrik Metotlar ve Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi

Kemometri, bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulandığı bir kimya bilgi dalıdır. Kemometride, en uygun ölçüm yöntemlerinin ve deneylerinin seçimi veya dizaynı için matematiksel ve istatistiksel yöntemler kullanılır. Kemometri kimyasal verilerin analizinde maksimum kimyasal bilgiyi sağlamaktadır. Kimyasal problemlerin çözümü için uygun kemometrik metotların kullanılması, bu metotların sınırlarını ve varsayımlarının tam olarak anlaşılması ile mümkündür. Kemometrik yöntemler, kimyasal verilere etki eden parametreleri, bu parametrelerin etkisinin ne ölçüde olduğunu ve parametreler arasındaki etkileşim miktarlarını belirlemek amaçlı geliştirilmiştir. Verilerin kemometrik yöntemlerle analizinde MATLAB, VİSUAL BASIC ve C++ gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır. Analizde optimum koşulların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur.

Deneysel dizayn da sık sık karşılaşılabilecek terimlerden bazıları faktör, yanıt ve seviyedir. Deneyin sonucunu etkileyen deneysel değişkenler faktör, deneyden elde edilen sonuç yanıt, faktörlerin aldığı değerler seviye olarak ifade edilir. Sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi değişkenler kontrol edilebilen faktörlerdir. Deneyi yapan kişilerden kaynaklı farklılıklar gibi kontrol edilemeyen 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 kullanılabilir ve böylece konu dışı değişkenlere karşı önlem alınmış olur [45].

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

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

(k: faktör sayısı)

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

1.9.1 Merkezi Kompozit Dizayn

Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle:

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

Merkezi kompozit dizaynda, deneysel hataların saptanabilmesi için, orta seviyede 5 tekrar deneyi yapılır ve 3 faktör için deney sayısı 15'den 20'ye; 4 faktör için 25'den 30'a çıkmaktadır. Deneysel dizayn tablosu oluşturulurken kodlanmış değerler kullanılır; 2^k 'daki seviyeler (-1) ve (+1), $2k$ 'dakiler $\pm\alpha$ ve 1 'deki seviye (0) olarak alınır. Merkezi kompozit dizaynda, dairesel (α) star noktaları şekilde hesaplanabilir [55].

3 faktör için star değerleri aşağıdaki gibidir:

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

Star değerleri çalışma aralığındaki alt ve üst sınırları belirtmektedir. Star seviyelerinde faktörlerin aldığı değerler aşağıdaki formülle hesaplanır:

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

Örneğin üç faktörlü (k=3)dairese dizayn için $\alpha = \pm 1.682$, ortogonal dizayn için ise $\alpha = \pm 1.732$ olarak hesaplanır.

Star seviyelerinin aldığı değerler aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

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

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

Çizelge 1.5 Merkezi Kompozit Dizayn tablosu

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

Merkezi kompozit dizayn yönteminde her bir deney için değiştirilecek parametrelerin tespitinde matematiksel bir matris oluşturulur. Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanması ve bu kodlara karşılık gelen deneysel yanıt değerlerinden yararlanılarak bir matris (Çizelge 1.6) oluşturulur.

Matrisin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımı ile;

- Çizelge 1.6'daki matrisin türevi alınır, (X')
- Matrisin türevi ile kendisi çarpılır, $(X * X')$
- $(X * X')$ matrisinin tersi alınır, $(X * X')^{-1}$
- Denemeler sonunda elde edilen yanıt değerleri ile $(X * X')^{-1} * X'$ çarpılması sonucu bulunan değerler b değerleri olarak kodlanır, $[b = (X * X')^{-1} * X' * y]$
- b değerlerinin belirlenmesinden sonra aşağıdaki denklem oluşturulur,
 $y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$
- Düzenlenen denklemin X_1 , X_2 , X_3 'e göre türevleri alınır ve yeni denklemler elde edilir, bu denklemler sıfıra eşitlenerek çözüldüğünde X_1 , X_2 , X_3 'ün kod değerleri bulunur,
- Elde edilen kodların gerçek değerlere dönüştürülmesiyle seçilen faktörlerin optimum koşulları belirlenmiş olur [46].

Çizelge 1.6 Değişkenler ve Çalışma Aralığındaki Değerlerin Kodlanmasıyla Oluşturulan Matris

Deney	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	Yanıt
1	-1	-1	-1	1/2	30	20	
2	+1	-1	-1	1,5	30	20	
3	-1	+1	-1	1/2	90	20	
4	+1	+1	-1	1,5	90	20	
5	-1	-1	+1	1/2	30	40	
6	+1	-1	+1	1,5	30	40	
7	-1	+1	+1	1/2	90	40	
8	+1	+1	+1	1,5	90	40	
9	0	0	0	1	60	30	
10	-1,682	0	0	0,159	60	30	
11	+1,682	0	0	1,841	60	30	
12	0	-1,682	0	1	9,56	30	
13	0	+1,682	0	1	110,46	30	
14	0	0	-1,682	1	60	13,18	
15	0	0	+1,682	1	60	46,82	
16	0	0	0	1	60	30	
17	0	0	0	1	60	30	
18	0	0	0	1	60	30	
19	0	0	0	1	60	30	
20	0	0	0	1	60	30	

1.9.2 Çoklu Bileşen Analiz Yöntemi

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

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

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

Çizelge 1.7 Çoklu Bileşen Analizi için Oluşturulan Matris

	ϵ_{11}	ϵ_{12}	ϵ_{13}
E =	ϵ_{21}	ϵ_{22}	ϵ_{23}
	ϵ_{31}	ϵ_{32}	ϵ_{33}

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

2. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

2.1 Deneylerde Kullanılan Aletler

Deneylerde kullanılan saf su analitik saflıkta olup Sartorius Arium 611 saf su cihazından elde edilmiştir.

Kütle ölçümleri Sartorius TE 214 S model 0,1 mg hassasiyetli analitik terazide yapılmıştır.

Tampon çözeltilerin pH ayarlamaları Orion Five Star pH metre de yapılmıştır.

Çözelti aktarımları Eppendorf Research serisi 10-100, 100-1000, 1000-5000 µL hacimli otomatik pipetler ile yapılmıştır.

Metal tayinlerinde Unicam 929 A marka, döteryum düzeltmeli alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (FAAS), ışın kaynağı olarak Cu, Zn, Fe, Ni oyuk katot lambaları kullanılmıştır.

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

Sentezlenen ligandın yapısal analizi için, BRUKER AVENCE DPX-400 cihazı ile ^1H ve ^{13}C NMR analizleri, LECO CHNS 932 cihazı ile element analizi, AGİLENT 1100 MSD cihazı ile LC-MS analizleri TÜBİTAK ATAL Laboratuvarında yaptırılmıştır.

2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Çözeltiler hazırlanırken Sartorius Arium 611 cihazından elde edilen saf su kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 2.1' de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligand Sentezinde Kullanılan Maddeler			
Kimyasal madde		Katalog numarası	Markası
2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehid		8.41611	Merck
1,3 diamino-2- propanol		33260	Fluka
Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Maddeler			
Kimyasal madde		Katalog numarası	Markası
Oksalikasit		380954	Fluka
Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat (NaH ₂ PO ₄ H ₂ O)		1,06346	Merck
Disodyum hidrojen fosfat (Na ₂ HPO ₄)		1,06586	Merck
Trisodyum fosfat dodekahirat (Na ₂ HPO ₄ 12H ₂ O)		1,06578	Merck
Trisodyumsitrat dihidrat (C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ 2 H ₂ O)		1,06448	Merck
Amonyumklorür (NH ₄ Cl)		1,01145	Merck
Metal Standartları			
Katyon	Konsantrasyon	Katalog numarası	Markası
Cu ²⁺	1000 mg L ⁻¹	1,009987 Titrisol	Merck
Fe ³⁺	1000 mg L ⁻¹	1,009972 Titrisol	Merck
Ni ²⁺	1000 mg L ⁻¹	1,009989 Titrisol	Merck
Zn ²⁺	1000 mg L ⁻¹	1,009953 Titrisol	Merck
K ⁺	1000 mg L ⁻¹	1,009924 Titrisol	Merck
Ca ²⁺	1000 mg L ⁻¹	1,009943 Titrisol	Merck
Mg ²⁺	1000 mg L ⁻¹	1,009949 Titrisol	Merck
Mn ²⁺	1000 mg L ⁻¹	1,009988 Titrisol	Merck

Çizelge 2.1' in devamı		
Çözücüler		
Metilalkol	8045	J.T.Baker
Etilalkol	1,00983	Merck
İzopropilalkol	1,09634	Merck
Aseton	1,00013	Merck
n-Hekzan	446903	Carlo Erba
Dimetilformamid (DMF)	444923	Carlo Erba
İnorganik asit ve bazlar		
NaOH	302626	Carlo Erba
HCl	480507	Carlo Erba
Yağ Standart Referans Maddeleri (SRM)		
20 elementlik standart yağ kör çöz.	35	Conostan
5000 mg/ kg lık Cu SRM	507717	Conostan
5000 mg/ kg lık Fe SRM	508619	Conostan
5000 mg/ kg lık Ni SRM	506516	Conostan
5000 mg/ kg lık Zn SRM	507718	Conostan

2.3 DeneYlerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

DeneYlerde, stok metal standart çözeltilerinden Çizelge 2.2'de belirtilen miktarlarda kullanılarak istenilen derişimde ara stok çözeltiler hazırlanmıştır. Kompleksleşme çalışmalarında kullanılan $1 \times 10^{-3}M$ 'lık metal çözeltileri, 1000 ppm (mg/L) standart stok çözeltilerden (Merck Titrisol), tabloda verilen oranlarda gerekli seyreltmeler yapılarak %12'lik (v/v) etil alkol-su karışımında hazırlanmıştır. 0,1791 g L ($M_A=358,39$) %12' lik etil alkol-su karışımında çözümlenerek $5 \times 10^{-3}M$ lık stok çözelti hazırlanmıştır.

Çizelge 2.2 1×10^{-3} M Metal Ara Stok Çözeltilerin Hazırlanması

	1000 ppm Stok çözelti (mL)	Etanol (mL)	Son hacim (mL)	Derişim (mol/L)
Cu^{2+}	6,36	12	100	1×10^{-3}
Fe^{+2}	5,58	12	100	1×10^{-3}
Ni^{+2}	5,87	12	100	1×10^{-3}
Zn^{+2}	6,54	12	100	1×10^{-3}

Elde ettiğimiz komplekslerle ilgili yaptığımız girişim çalışmalarında kullandığımız girişimci katyonlar, 1000 ppm'lik stok çözeltilerden çizelge 2.3 teki oranlarda kullanılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 2.3 Girişim Çalışmalarında Kullanılan Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Katyon	1000 ppm Stok çözelti (mL)	Etanol (mL)	Son hacim (mL)	Derişim (mol/L)
Ca^{+2}	4,01	12	100	1×10^{-3}
K^{+1}	3,91	12	100	1×10^{-3}
Mg^{+2}	2,43	12	100	1×10^{-3}
Mn^{2+}	5,49	12	100	1×10^{-3}

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında, aşağıda verilen asit-baz çiftlerinin %12 (v/v) etilalkol-su karışımındaki çözeltilerinden faydalanılmıştır ve pH ayarlamalarında NaOH ya da HCl çözeltileri kullanılmıştır.

Çizelge 2.4 Tampon Çözeltiler

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

2.4 Deneylerin Yapılışı

2.4.1 [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-2-hidroksi-1,3propandiamin]

Ligandın Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

0.25 M 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehitin etanoldeki çözeltisi (T = 40 °C) ile 0.125 M 1,3 diamino-2-propanolün etanoldeki çözeltisi (T = 40 °C) karıştırılarak, 5 dakika ısıtıldı ve kristallenmesi için dinlendirilmeye bırakıldı. Kristaller olgunlaştıktan sonra (yaklaşık 2 gün), mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp 60 mL etilalkolde ısıtılarak çözüldü ve tekrar kristallenmesi için dinlendirilmeye bırakıldı. Kristaller olgunlaşınca mavi bant süzgeç kağıdan süzülüp ve etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldı. [N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3propandiamin] yapısının aydınlatılması işleminde kullanılan ¹H ve ¹³C NMR, FT-IR ve LC-MS analizleri Tübitak Atal Laboratuvarında yaptırılmıştır.

Bütün denemelerde ligand çözeltisi hazırlamak için, değişik çözümler ve karışımlar denenerek uygun çözümler tespit edilmiştir. Bu amaçla, 0,01 g L için etil alkol, metil alkol, isopropil alkol, aseton çözümlerinin çeşitli sulu karışımları çözümler olarak denenmiştir. Denemeler sonucunda %12' lik (v/v) etil alkol-su karışımı uygun çözümler olarak belirlenmiştir.

2.4.2 Uygun pH'nin Belirlenmesi

Kompleks oluşumu için uygun pH'ın belirlenebilmesi amacıyla; $1 \times 10^{-5} \text{M}$ metal çözeltisi, $5 \times 10^{-5} \text{M}$ L çözeltisi ve $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ligand + $1 \times 10^{-5} \text{M}$ metal çözeltisi karışımının (metal ligand oranı 1:5) spektrumları alınmıştır. Bu işlem pH = 1-10 aralığında her pH'de tekrarlanmıştır. Her bir kompleks çözeltisi için uygun pH belirlendikten sonra, yapılan bütün denemeler bu pH'de gerçekleştirilmiştir.

2.4.3 Kinetik Çalışma

Her bir metal için pH = 4'de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ M^{+n} ve $5 \times 10^{-5} \text{M}$ L çözelti karışımı hazırlanarak, 60 dakika boyunca her 5 sn'de bir kompleksin maksimum absorbansının olduğu dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Bu sayede kompleksleşme dengesi için dengeye gelme süresi tespit edilerek, bundan sonraki çalışmalarda gerekli olacak bekleme süresi tespit edilmiş olmaktadır. Her bir kompleks için kinetik çalışma ile belirlenen bekleme süreleri bundan sonraki çalışmalarda temel alınmıştır.

2.4.4 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

2.4.4.1 Job Metodu

Job metodu ile metallerin ligandla birleşme oranlarının tespiti için, eş derişimlerdeki metal ve ligand çözeltilerinden, değişen oranlarda V_m / V_T karışımlar hazırlanmıştır. Çizelge 2.8'de belirtilen karışımların absorbansları ölçülerek, katyonun hacim kesrine karşı absorbans garfıği çizilmiş ve bu grafikten faydalanılarak metal:ligand oranı belirlenebilmiştir. Karışımlarda artan ligandın ölçülen absorbans değerine katkı yapıldığı düşünülerek, artan ligand derişimi ve bu derişime karşılık gelen teorik absorbans değeri hesaplanmış ve toplam absorbanstan çıkarılarak, düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplanmıştır. Bütün çalışmalarda her bir kompleks oluşumu için belirlenen pH değerindeki tampon çözeltiler kullanılmıştır.

Çizelge 2.5 Metal İyonlarının Ligand ile Birleşme Oranları

V _{metal} (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V _{ligand} (mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Katyonun hacim kesri	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
V _m / V _T											

2.4.5 Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Komplekslerin oluşum sabitlerinin belirlenebilmesi için kompleksler saf halde elde edilmiştir. Kompleksleri elde etmek için 1:1 mol oranında metal-ligand karışımı hazırlanarak etil alkol içinde kaynatılmıştır. Oluşan karışımın üzerine dimetilformamid (DMF) eklenerek kristallenmesi için dinlendirilmiştir. Kristaller oluştuktan sonra süzülerek etilalkol ile yıkanmıştır. Kristaller 110 °C’de etüvde kurutulmuştur.

Elde edilen kompleks bileşiğin %12’lik(v/v) etilalkol-su karışımındaki 1×10^{-3} M çözeltilisinin, 1×10^{-3} M metal çözeltilerinin ve 1×10^{-3} M L çözeltilisinin 3 farklı dalga boyunda kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Bu dalga boyları sırasıyla kompleksin, metalin ve ligandın maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarıdır. Kalibrasyon garfiklerinin eğiminden; kompleks, metal ve ligand için her bir dalga boyunda molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiş olmaktadır. Belli bir dalga boyunda ölçülen absorbans aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$A = \varepsilon_1 b C_1 + \varepsilon_2 b C_2 + \varepsilon_3 b C_3$$

ε değerleri belirlendiğinden çoklu bileşen analizleri yapılarak kompleks derişimi, artan metal derişimi ve artan ligand derişimi değerleri hesaplanmıştır. İlgili değerlerin

$$K_1 = \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

eşitiliğinde yerine konulmasıyla, kompleks oluşum sabitleri hesaplanmıştır.

2.4.6 Zeytinyağından Metal Ekstraksiyonları

Zeytinyağından Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin ekstraksiyonunda, metallerin yağ fazından sulu çözelti fazına geçişini sağlamak için bir Schiff bazı (L) ile kompleksleşmesi sağlanmıştır. Çalışma koşullarının optimize edilmesi için merkezi kompozit dizayn optimizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla sıcaklık, karıştırma süresi ve Schiff baz: zeytinyağı oranı değişkenlerinin etkili oldukları tespit edilmiş ve bu değişkenler için giriş bölümünde detaylarından bahsedilen yöntem uygulanmıştır. Her bir metal için Standart Referans Materyal'den yararlanılarak, 20 mg/kg'lık temsili yağ örnekleri hazırlanmış, yöntem kullanılarak yağdan metaller ekstrakte edilmiş ve sulu çözeltinin metal derişimleri FAAS ile belirlenerek, % geri kazanımlar hesaplanmıştır. Çizelge 2.6'da değişkenler ve denemelerin yapıldığı değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.6 Faktörler ve Belirlenen Aralıklar

Faktör	Açıklama	- 1,682	- 1	0	+ 1	+ 1,682
X ₁	Ligand(1×10^{-3} M) çöz./ zeytinyağı oranı (v/w) (mL / g)	0,16	0,5	1	1,5	1,84
X ₂	Karıştırma süresi (dakika)	9,54	30	60	90	110,46
X ₃	Sıcaklık (°C)	13,18	20	30	40	46,82

Çizelge 1.6'da verilen matriste yer alan 20 deneme yapılmış, her bir denemede metaller için % geri kazanımlar ve yanıt değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarımızda kullanılan yanıt değerinin açılımı aşağıda verilmektedir:

$$\text{Yanıt} = 1 / (100 - \% \text{ geri kazanım})$$

Matriste deneysel olarak bulunan yanıt değerleri yerine yazılarak giriş bölümünde anlatılmış olan hesaplamalardan sonra, izelge 3.14’de verilen denklemler elde edilmiştir. Bu denklemler Derive 6 paket programı kullanılarak çözülmüş, her bir faktör için optimum değerler hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

3.1 [N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3propandiamin] (L) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

[N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3propandiamin] (L) yapısının aydınlatılması için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, elemental analizi, FT-IR spektrumu ve LC-MS spektrumu incelenerek L'nin yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır (Ek 1-6).

Çizelge 3.1 Ligand için Elementel Analiz Sonuçları

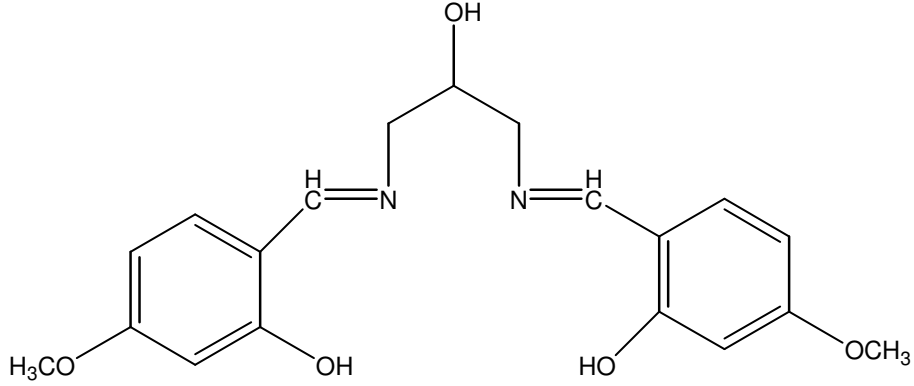
L	Teorik element			Deneysel element			% BSS		
	Yüzdeleri			yüzdeleri					
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
	63,67	6,19	7,82	63,79	6,59	7,94	0,19	6,46	1,51

FT-IR spektrumları incelendiğinde 2-hidroksi-4-metoksi -benzaldehit (4-metoksisalisilalaldehit) spektrumunda 1659 cm^{-1} deki pik, aldehit grubuna aittir. L'nin spektrumu incelendiğinde 1644-1622 cm^{-1} deki imin pikine dönüşmüştür. Bu ise giriş maddeleri olan 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehit ile 1,3 diamino-2- propanolün tepkimesi sonucunda L'nin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, 8.19 ppm de gözlenen pik imin protuna ait olduğundan imin yapısının oluştuğu göstermektedir.

Çizelge 3.1'de verilen elementel analiz sonuçlarında, C, H ve N için teorik ve deneysel yüzdeler oldukça yakındır. Ayrıca teorik ve deneysel yüzdelerin bağlı standart sapmalarının da oldukça düşük olması, bize istenilen ligandın sentezlendiğini göstermektedir.

Elde edilen ligandın teorik olarak moleküler kütlesi 358,4 g hesaplanmıştır. Çekilen LC-MS spektrumları incelendiğinde 359,1 g gelen pikin bizim maddemize ait olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlendirmeler sonucunda 2-Hidroksi-4-metoksi-benzaldehit ve 1,3 diamino-2-propanol maddelerinin tepkimesi sonucunda L'nin

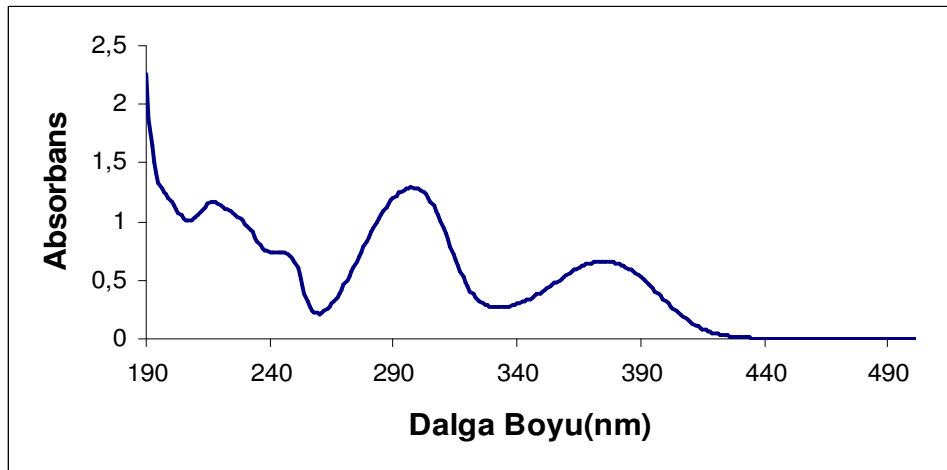
oluşturduğunu anlıyoruz. Elde edilen spektrumların incelenmesi sonucunda yapısını öngördüğümüz ligandın yapısı aşağıda verilmiştir.



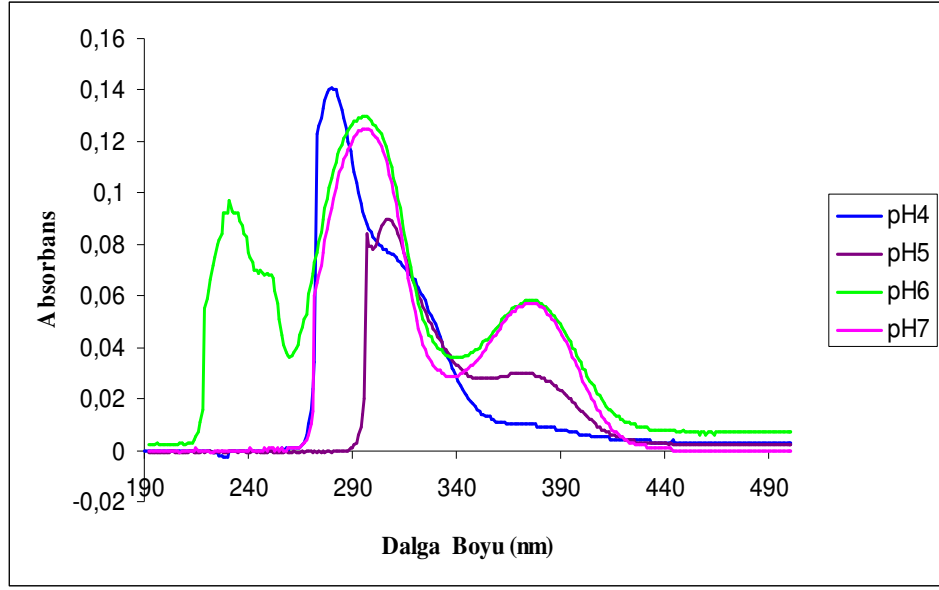
Şekil 3.1 [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-2-hidroksi-1,3propandiamin] (L)'nin yapısı

3.2 pH Etkisi

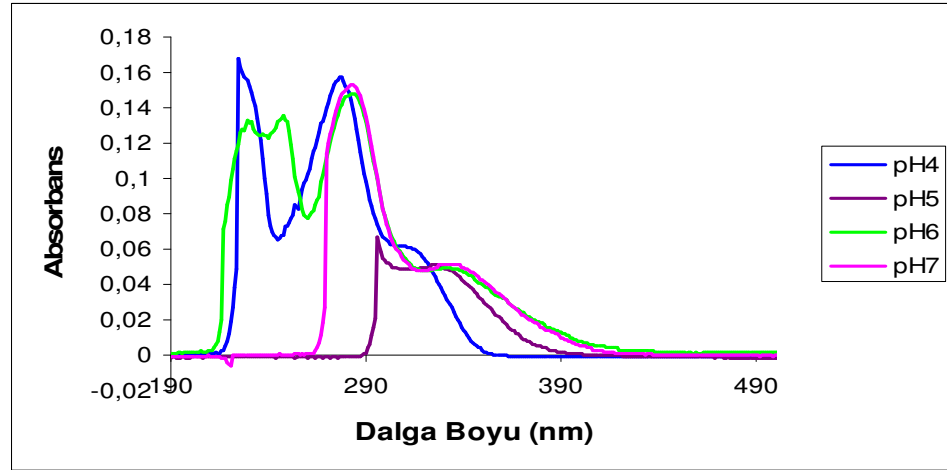
Komplekleşme için uygun pH'nın belirlenebilmesi amacıyla, $1 \times 10^{-5} \text{M}$ metal ve $5 \times 10^{-5} \text{M}$ L içeren çözeltilerin, pH = 1-10 aralığındaki spektrumları UV-görünür bölge spektrometresi ile alınmıştır.



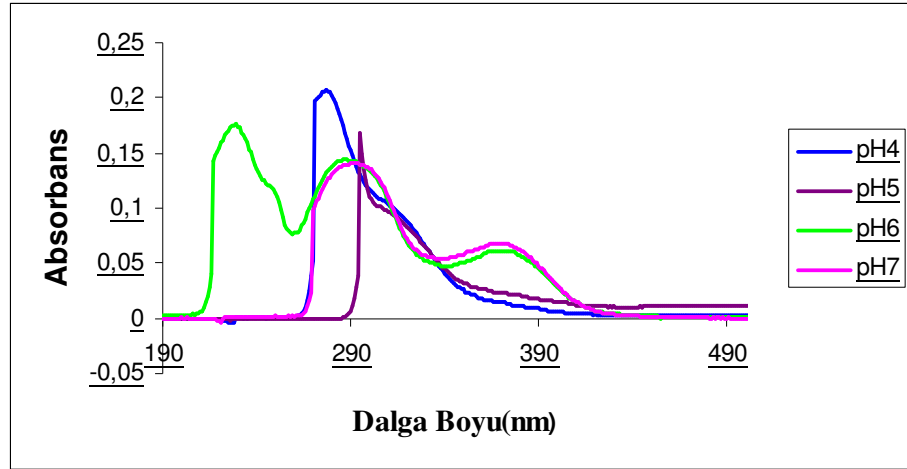
Şekil 3.2 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ Ligandın Absorbans Spektrumu



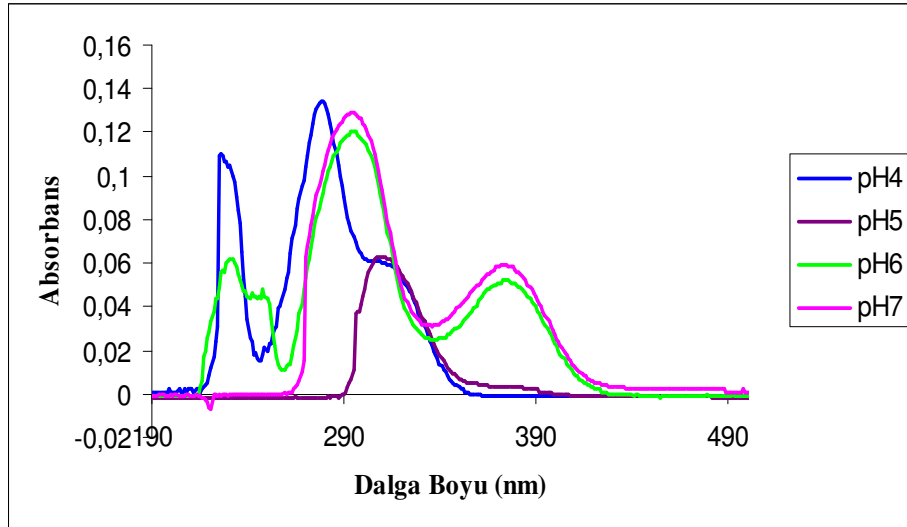
Şekil 3.3 $1 \times 10^{-5} M$ Ligandın Absorbans Spektrumunun pH ile Değişimi



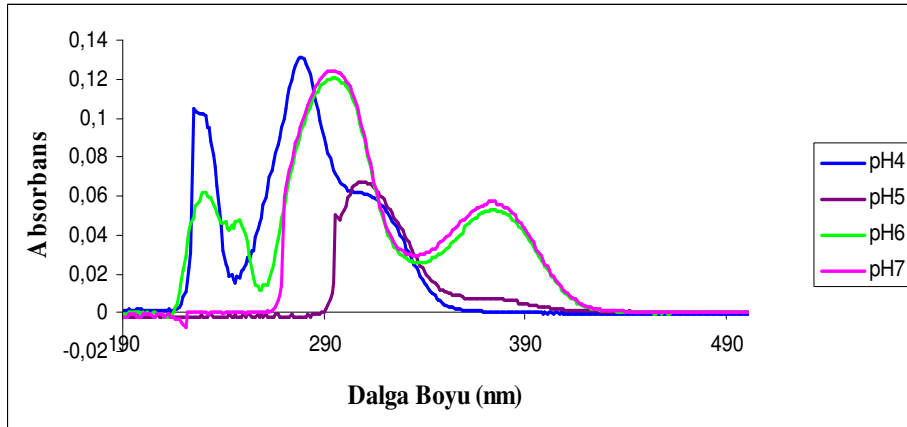
Şekil 3.4 CuL Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi



Şekil 3.5 FeL Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi



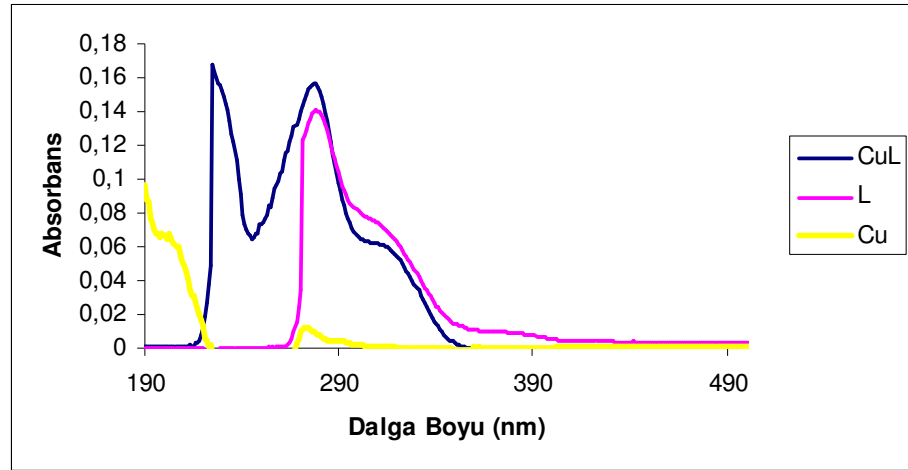
Şekil 3.6 NiL Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi



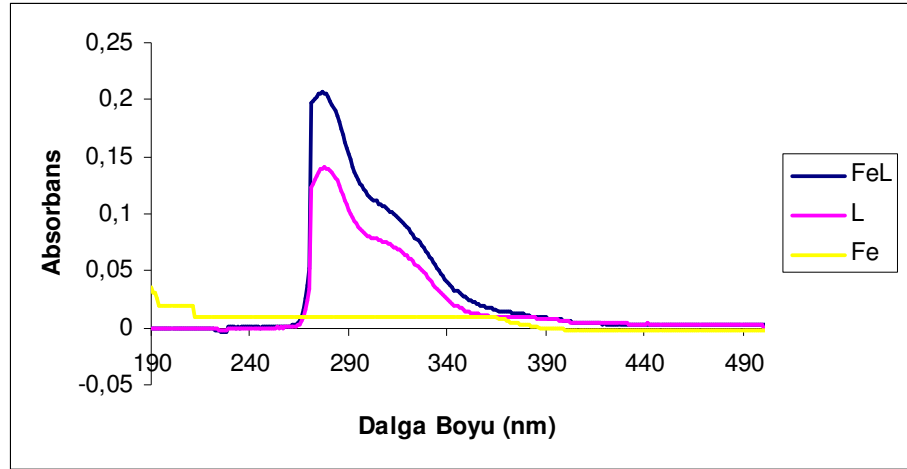
Şekil 3.7 ZnL Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi

Yukarıdaki grafikler dikkate alındığında bütün metallerin L ligandı ile pH=4'de kompleksleşme veriminin daha yüksek olduğu, ligandın spektrumu ile de karşılaştırılarak tespit edilmiştir. pH=3 ve daha asidik çözelti ortamlarında imin bağının parçalandığı bilindiğinden bu pH'lar tercih edilmemiştir. pH=8 ve üzeri ise zeytinyağının sabunlaşmaya başlaması ve metallerin hidroksitleri halinde çökmesi nedeniyle tercih edilmemiştir.

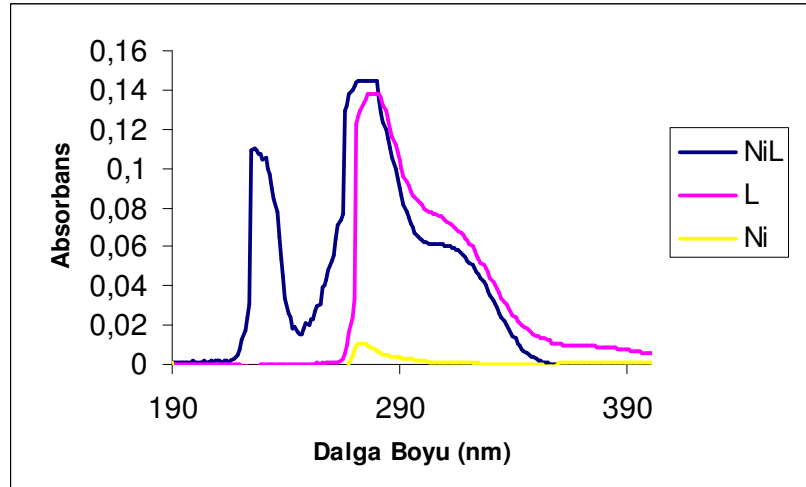
Uygun dalga boyunu seçmek için, pH = 4 tamponunda metal, ligand ve kompleksin çözeltileri hazırlanmış ve spektrumları karşılaştırılmıştır. Spektrumlarda kompleksin absorbansının büyük, metal ve ligand absorbanslarının ise nispeten küçük olduğu dalga boylarının seçimine dikkat edilmiştir. Aşağıda ilgili grafikler verilmektedir.



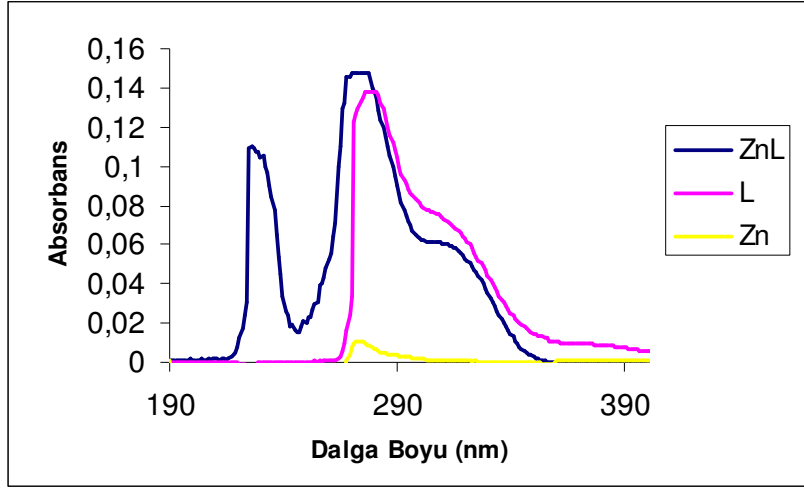
Şekil 3.8 CuL, L ve Cu spektrumları (pH=4)



Şekil 3.9 FeL, Lve Fe spektrumları (pH=4)



Şekil 3.10 NiL, L ve Ni spektrumları (pH=4)

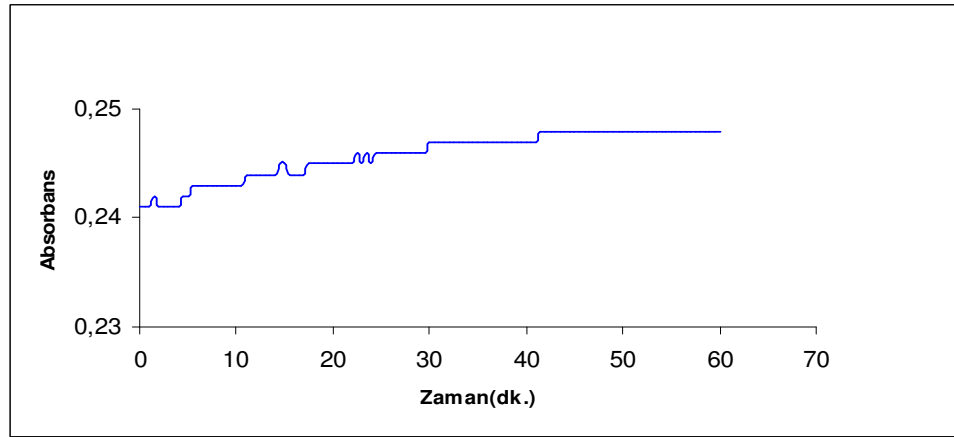


Şekil 3.11 ZnL, L ve Zn spektrumları (pH=4)

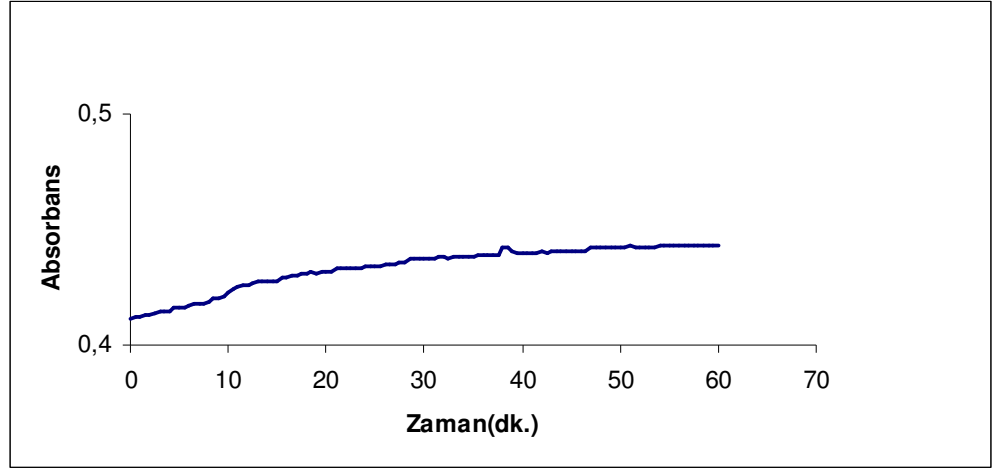
Elde edilen spektrumların incelenmesi üzerine Fe^{3+} kompleksi için 278 nm dalga boyunda çalışılmasına, Cu^{2+} kompleksi için 278 nm dalga boyunda çalışılmasına, Ni^{2+} kompleksi için 266 nm dalga boyunda çalışılmasına ve Zn^{2+} kompleksi için de 268 nm dalga boyunda çalışılmasına karar verilmiştir.

3.3 Kinetik Çalışmalar

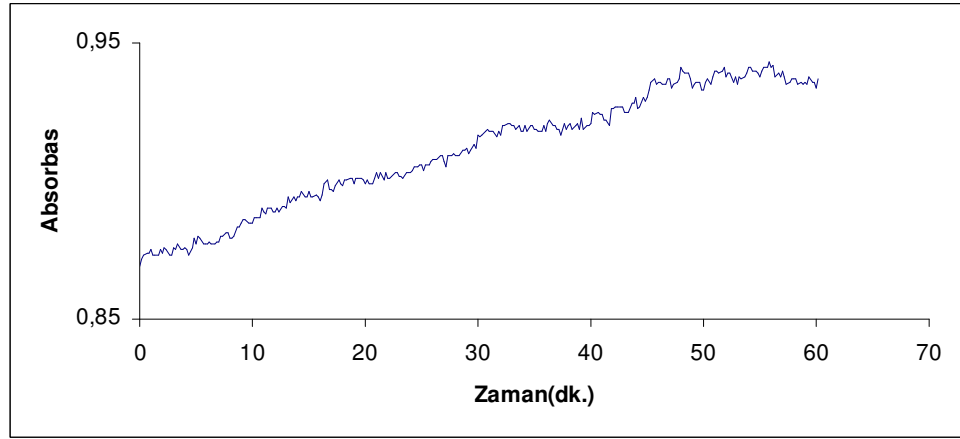
Kompleksin oluşumu reaksiyonunun dengeye gelme ve dayanıklılık sürelerinin tesbiti amacıyla kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda daha önce tespit edilmiş olan uygun pH'da çalışılmış ve ölçümler tespit edilen dalga boylarında yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar aşağıda gösterilmiştir.



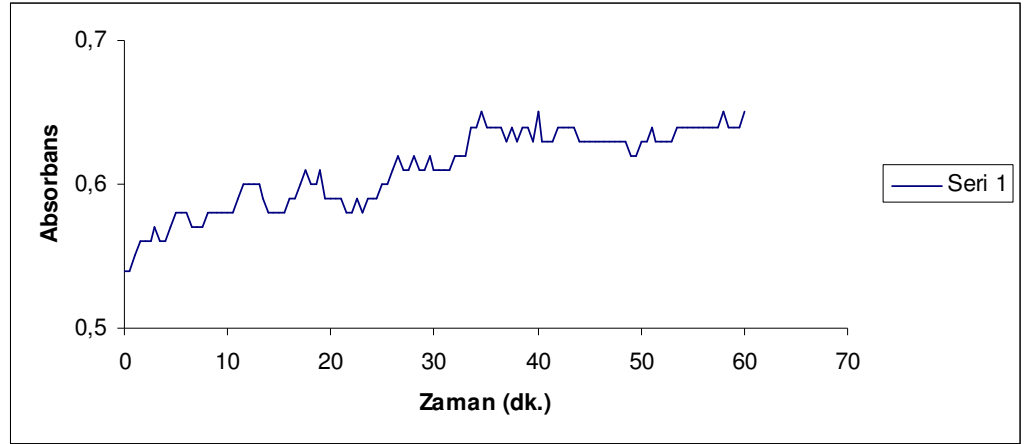
Şekil 3.12 CuL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda = 278$ nm)



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



Şekil 3.14 NiL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4,
 $\lambda =266$ nm)



Şekil 3.15 ZnL Kompleksinin Absorbansının Zamana Bağlı Değişimi (pH=4, $\lambda = 268\text{nm}$)

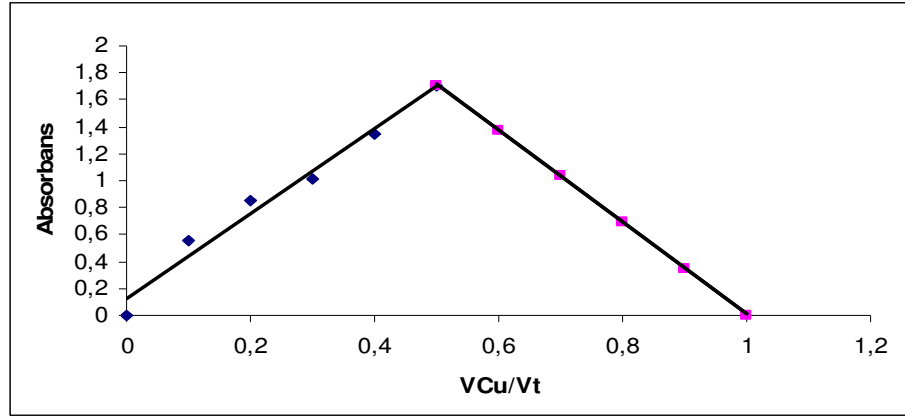
Kinetik çalışmalar sonucunda CuL kompleksinin oluşma süresi yaklaşık 40 dakika, FeL kompleksinin oluşma süresi yaklaşık 50 dakika, NiL kompleksinin oluşma süresi 60 dakika ve ZnL kompleksinin oluşma süresi 60 dakika olarak belirlenmiş ve daha sonraki ölçümlerde bu ölçüm süreleri göz önüne alınmıştır.

3.4 Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

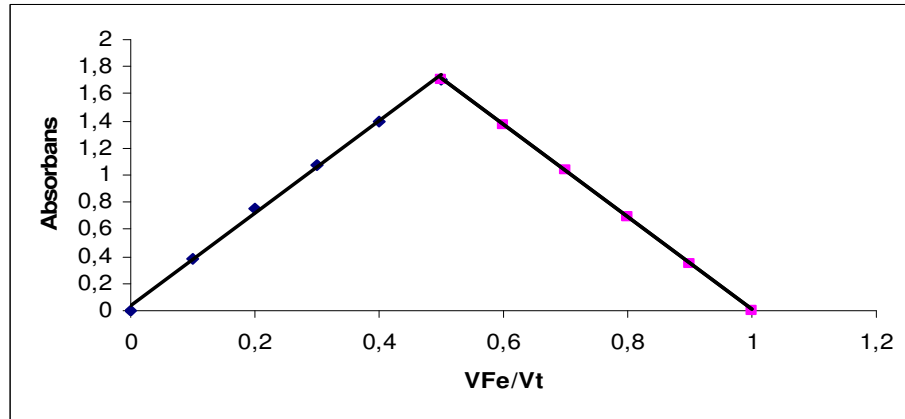
Job metodu ile metallerin ligandla birleşme oranlarının tespiti için V_m / V_T oranlarındaki hazırlanmış ve absorbansları ölçülmüştür. V_m / V_T oranlarındaki çözeltiler için, kompleksten kaynaklı absorbans değerlerinin yani düzeltilmiş absorbans değerlerinin hesaplanabilmesi için ligandın kalibrasyon denklemi kullanıldı. Kalibrasyon denkleminde teorik konsantrasyon değerleri yerine konularak teorik absorbans değerleri hesaplandı. Aşağıda verilen eşitlikten düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplandıktan sonra da katyonun hacim kesrine (V_m / V_T) karşı $A_{\text{düzeltilmiş}}$ grafiği çizildi.

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

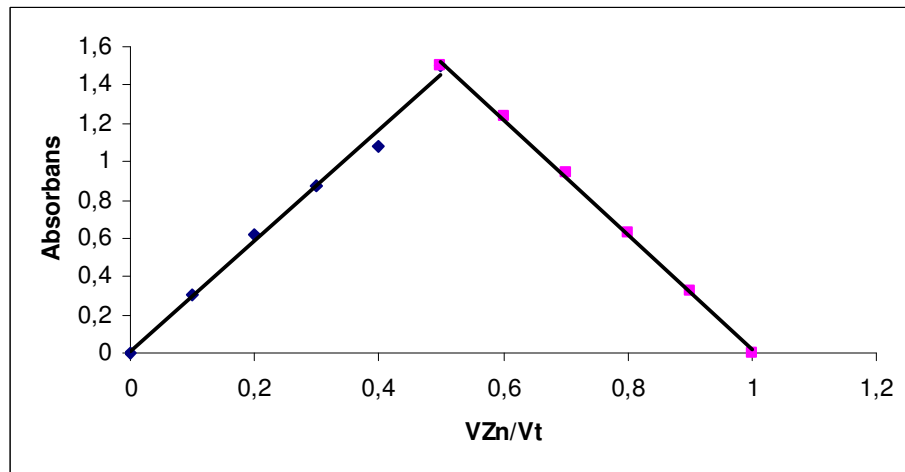
Aşağıda her bir kompleks için Job metoduna göre elde edilen grafikler ve destekleyici olması açısından da mol oranı yöntemi ile elde edilen grafikler verilmektedir.



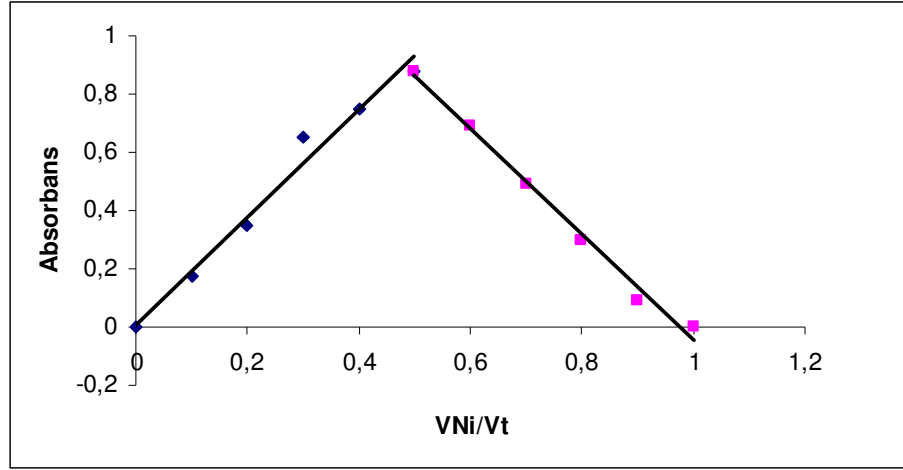
Şekil 3.16 CuL Kompleksinin Katyonun Hacim Kesrine Bağlı Olarak $A_{düzeltmiş}$ Değerlerin Değişimi (pH=4, $\lambda = 278$ nm)



Şekil 3.17 FeL Kompleksinin Katyonun Hacim Kesrine Bağlı Olarak $A_{düzeltmiş}$ Değerlerin Değişimi (pH=4, $\lambda = 278$ nm)



Şekil 3.18 ZnL Kompleksinin Katyonun Hacim Kesrine Bağlı Olarak $A_{düzeltmiş}$ Değerlerin Değişimi (pH=4, $\lambda = 268$ nm)



Şekil 3.19 NiL Kompleksinin Katyonun Hacim Kesrine Bağlı Olarak $A_{düzeltmiş}$ Değerlerin Değişimi (pH=4, $\lambda = 266$ nm)

Elde ettiğimiz deneysel değerlerden, M:L oranları Fe-L kompleksi için 0.98, Cu-L kompleksi için 0.99, Zn-L kompleksi için 1.02 ve Ni-L kompleksi için de 0.96 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak bütün komplekslerde metal:ligand oranı 1:1 'dir.

3.5 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Elde edilen kompleks bileşiğin %12'lik(v/v) etilalkol-su karışımındaki 1×10^{-3} M çözeltisinin, 1×10^{-3} M metal çözeltilerinin ve 1×10^{-3} M L çözeltisinin 3 farklı dalga boyunda kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin eğiminden; kompleks, metal ve ligand için her bir dalga boyunda molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiştir.

Çizelge 3.2 L için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri, T=25 °C, pH=4

Λ (nm)	ϵ_L	R^2
225	15604	0,9999
231	17345	0,9999
238	23288	0,9994
278	26516	0,9926
284	26699	0,9994
288	23335	0,9998
295	15784	0,9999
326	11604	0,9903
362	1021,7	0,9841
373	819,8	0,9833

Çizelge 3.3 FeL için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri T=25 °C, pH=4

λ (nm)	ϵ_{FeL}	R^2
208	9066	0,7481
228	24293	0,985
238	16859	0,9977
278	29096	0,9836
284	27566	0,9919
362	1097,8	0,9693

Çizelge 3.4 CuL için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri T=25 °C, pH=4

λ (nm)	ϵ_{CuL}	R^2
278	22931	0,9714
284	19982	0,8677
326	12178	0,9968

Çizelge 3.5 ZnL için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri T=25 °C, pH=4

λ (nm)	ϵ_{ZnL}	R^2
225	15365	0,9996
231	16962	0,9995
284	29988	0,9994
295	17298	0,9996
308	16962	0,9995

Çizelge 3.6 NiL için Hesaplanan Molar Absorptivite Değerleri T=25 °C, pH=4

λ (nm)	ϵ_{NiL}	R^2
226	15957	0,999
278	24454	0,999
283	30834	0,9985
295	17884	0,9997
374	312,46	0,9538

Çoklu bileşen analiz yöntemiyle metal, ligand ve kompleks olmak üzere aynı ortamda var olan üç bileşenin derişimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, metal komplekslerinin oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Çizelge 3.7 Komplekslerin Oluşum Sabitleri

Kompleks	Kol	s
Fe-L	$2,4 \times 10^6$	1×10^5
Cu-L	$8,5 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$
Zn-L	$2,1 \times 10^5$	$0,9 \times 10^5$
Ni-L	$2,8 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$

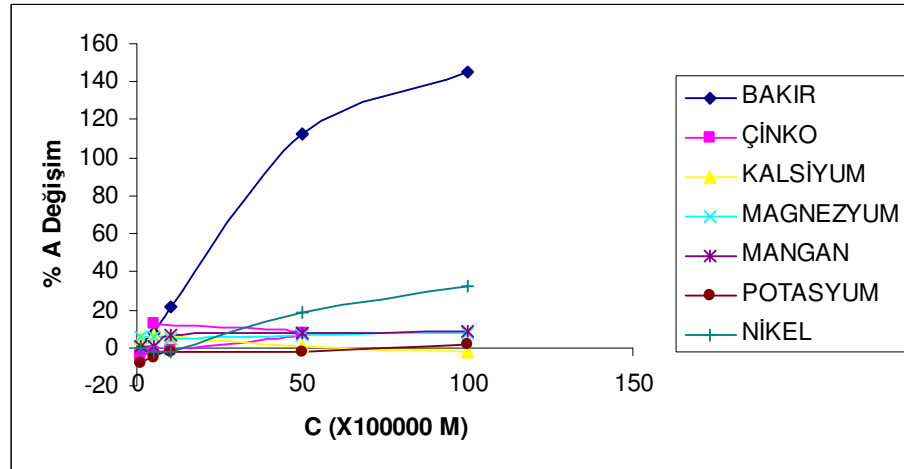
3.6 Komplekslerin Oluşumunda Girişim Etkileri

Metal komplekslerinin oluşumunda diğer metallerin girişim etkileri UV-VIS spektroskopisi ile incelenmiştir. Her bir kompleks için 7 metalin (Potasyum, mangan, kalsiyum, magnezyum, çinko, demir, nikel ve bakır) girişim etkisi incelenmiştir. 1×10^{-5} M metal kompleks çözeltisine 1×10^{-5} M ile 1×10^{-3} M arasında değişen derişimlerde girişim yapıcı metallerin absorbans sinyalleri ölçülmüş ve % A değişimleri hesaplanmıştır.

$$\% A \text{ değişimi} = \frac{(A_i - A_{\text{kompleks}})}{A_{\text{kompleks}}} \times 100 \quad (3.2)$$

A_{kompleks} : 1×10^{-5} M metal kompleksinin absorbans sinyali

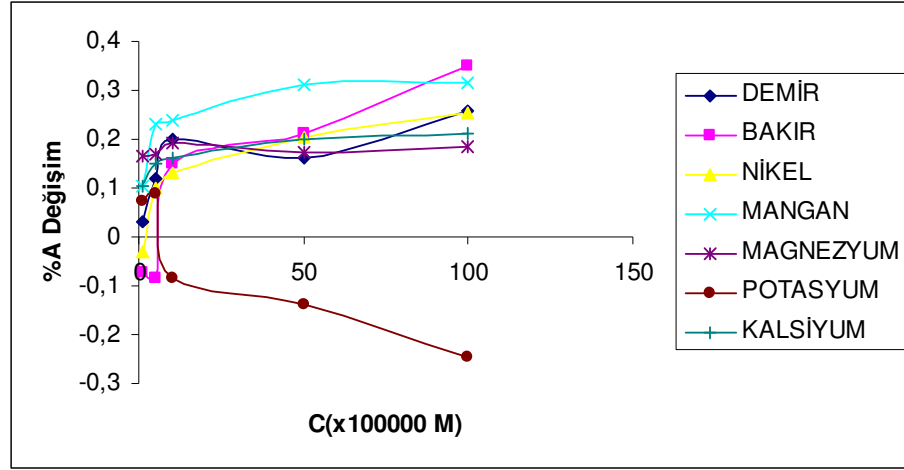
A_i : (1×10^{-5} M metal kompleksi + girişim yapıcı) çözeltinin absorbans sinyali



Şekil 3.20 FeL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda = 278\text{m}$)

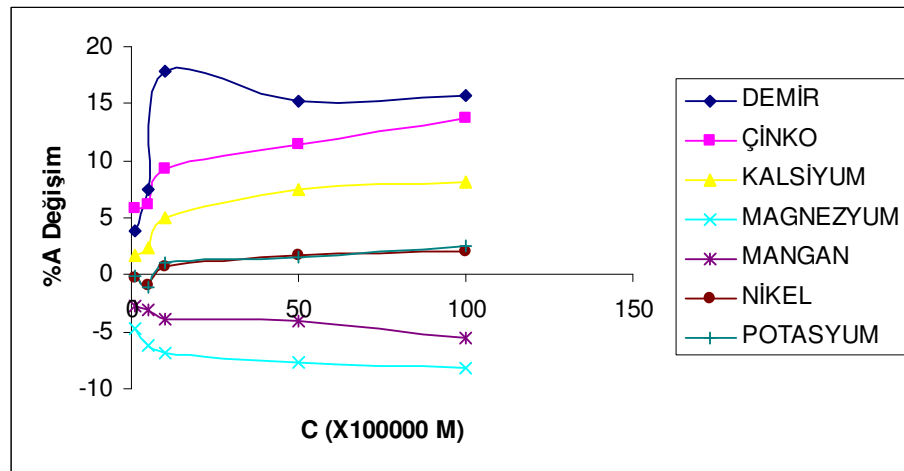
Elde ettiğimiz verilere göre FeL kompleksine özellikle Cu^{+2} önemli derecede girişim yapmaktadır. Cu^{+2} 'in haricinde Mn^{+2} , Mg^{+2} pozitif girişim etkisi verirken Ca^{+2} 100 kat derişimden sonra negatif, Ni^{+2} ve Zn^{+2} 50 kat ve üzeri derişimde pozitif

girişim etkisi sergilemektedir. K^+ 100 kat derişimde pozitif girişim etkisi yapmaktadır.



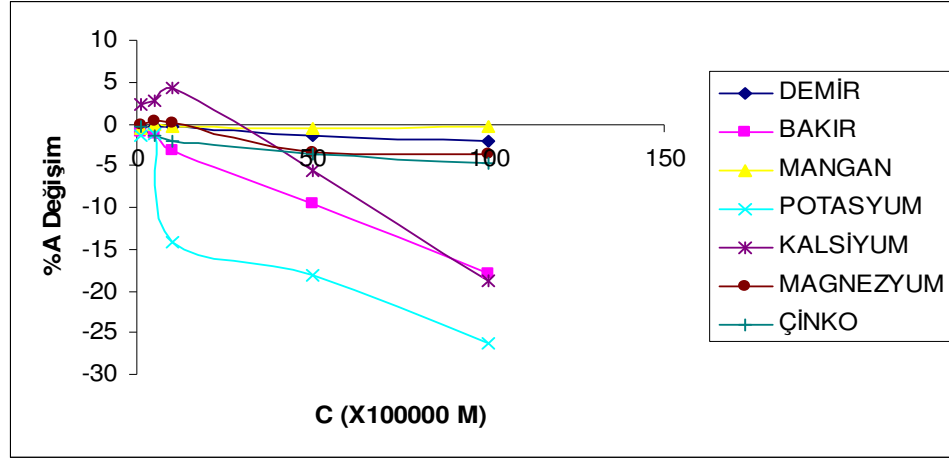
Şekil 3.21 ZnL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, λ=268 nm)

ZnL kompleksine Cu^{+2} , 5 kat derişime kadar negatif, K^+ , 10 kat ve sonrasında negatif girişim etkisi yapmaktadır. Diğer metaller pozitif girişim etkisi göstermektedir.



Şekil 3.22 CuL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, λ=278 nm)

CuL kompleksine Fe^{+3} , Zn^{+2} ve Ca^{+2} tüm derişimlerde pozitif girişim etkisi göstermektedir. Mg^{+2} ve Mn^{+2} tüm derişimlerde negatif girişim etkisi göstermektedir. Ni^{+2} ve K^{+} 5 kat derişime kadar negatif diğer derişimlerde pozitif girişim etkisi göstermektedir.



Şekil 3.23 NiL Kompleksine Bazı Metallerin Girişimi (pH=4, $\lambda = 266$ nm)

NiL kompleksine Fe^{+3} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , K^{+} tüm derişimlerde negatif girişim etkisi göstermektedir. Ca^{+2} , 10 kat derişime kadar pozitif diğer derişimlerde negatif girişim etkisi göstermektedir. Mg^{+2} , 5 ve 10 kat derişimde pozitif 1,50, ve 100 kat derişimde negatif girişim etkisi göstermektedir.

3.7 Metallerin Ekstraksiyonu

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile örneklerdeki element analizi için her bir element için lamba akımı, alev yüksekliği ve yakıt akış hızını için uygun koşullar belirlenmiş ve analizler bu koşullar altında yapılmıştır. Her bir element için belirlenen çalışma koşulları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.8 FAAS Çalışma Şartları

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

Merkezi kompozit dizayn yöntemi ile belirlenen ekstraksiyon denemeleri sonucunda bulunan yanıt değerler Derive 6 programı ile çözümlenerek zeytinyağından optimum metal ekstraksiyon değerleri bulunmuştur.

3.8 Geri Kazanım Testleri

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

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

Merkezi kompozit dizayn optimizasyonunda, yanıt değerlerinin oluşturulmasında geri kazanım testlerinin sonuçlarından yararlanılmıştır. $1 / (100 - \% \text{Geri kazanım})$ değerleri hesaplanmış ve yanıt değerleri (y) olarak alınmıştır. % Geri kazanım, yanıt ve b değerleri çizelgelerde verilmektedir.

Çizelge 3.9 Cu ve Zn için Yapılan Geri Kazanım Testlerinin Sonuçları

Deney	Cu			Zn		
	Eklenen Cu (mg/L)	Bulunan Cu (mg/L)	% Geri Kazanım	Eklenen Zn (mg/L)	Bulunan Zn (mg/L)	% Geri Kazanım
1	25	24,62	98,48	25	24,30	97,20
2	25	24,9	99,60	25	25,60	102,40
3	25	24,42	97,68	25	27,30	109,20
4	25	25,44	101,76	25	23,90	95,60
5	25	23,9	95,60	25	22,40	89,60
6	25	25,14	100,56	25	23,36	93,44
7	25	26,3	105,20	25	21,92	87,68
8	25	25,78	103,12	25	24,88	99,52
9	25	24,22	96,88	25	24,40	97,60
10	25	14,64	58,56	25	15,90	63,60
11	25	26,64	106,56	25	26,96	107,84
12	25	17,12	68,48	25	23,40	93,60
13	25	25,56	102,24	25	26,36	105,44
14	25	23,32	93,28	25	17,80	71,20
15	25	26,34	105,36	25	22,88	91,52
16	25	25,22	100,88	25	25,06	100,24
17	25	25,06	100,24	25	25,18	100,72
18	25	24,94	99,76	25	25,20	100,80
19	25	25,08	100,32	25	24,86	99,44
20	25	24,88	99,52	25	24,96	99,84

Çizelge 3.10 Fe ve Ni için Yapılan Geri Kazanım Testlerinin Sonuçları

Deney	Fe			Ni		
	Eklenen Fe (mg/L)	Bulunan Fe (mg/L)	% Geri Kazanım	Eklenen Zn (mg/L)	Bulunan Zn (mg/L)	% Geri Kazanım
1	20	19,64	98,20	25	26,94	107,77
2	20	19,32	96,60	25	27,39	109,56
3	20	20,6	103,00	25	25,80	103,23
4	20	19,72	98,60	25	26,19	104,76
5	20	19,76	98,80	25	28,52	114,11
6	20	15,56	77,80	25	19,52	78,08
7	20	18,44	92,20	25	23,68	94,72
8	20	19,16	95,80	25	25,44	101,76
9	20	20,72	103,60	25	24,16	96,64
10	20	11,48	57,40	25	14,4	57,60
11	20	20,52	102,60	25	27,10	108,41
12	20	16,44	82,20	25	18,28	73,15
13	20	21,28	106,40	25	26,73	106,94
14	20	17,04	85,20	25	22,27	89,08
15	20	20,84	104,20	25	24,20	96,83
16	20	19,6	98,00	25	24,67	98,68
17	20	20,28	101,40	25	24,89	99,58
18	20	19,68	98,40	25	24,64	98,56
19	20	20,68	103,40	25	24,48	97,92
20	20	20,16	100,80	25	24,35	97,40

Çizelge 3.11 Denemeler Sonunda Bulunan Yanıt Değerleri

DENEY	Cu	Zn	Fe	Ni
1	0,657895	0,357143	0,555556	0,128601
2	2,5	0,416667	0,294118	0,104515
3	0,431034	0,108696	0,333333	0,309406
4	0,568182	0,227273	0,714286	0,209732
5	0,227273	0,096154	0,833333	0,070862
6	1,785714	0,152439	0,04545	0,04562
7	0,192308	0,081169	0,12805	0,189394
8	0,320513	2,083333	0,238095	0,568182
9	0,320513	0,416667	0,277778	0,297619
10	0,024131	0,027473	0,023474	0,023585
11	0,152439	0,127551	0,384615	0,118821
12	0,031726	0,15625	0,05618	0,037247
13	0,446429	0,183824	0,15625	0,144009
14	0,14881	0,034722	0,067568	0,091642
15	0,186567	0,117925	0,238095	0,315657
16	1,136364	4,166667	0,5	0,762195
17	4,166667	1,388889	0,714286	2,403846
18	4,166667	1,25	0,625	0,694444
19	3,125	1,785714	0,294118	0,480769
20	2,083333	6,25	1,25	0,385802

Elde edilen yanıt değerlerin matris hesabı ile çözülmesiyle b değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 3.12 Hesaplamalar Sonunda Bulunan b Değerleri

	Cu	Zn	Fe	Ni
b1	0,162901	0,134293	-0,02803	0,011671
b2	0,066561	-0,12211	0,003888	-0,03384
b3	0,215418	-0,19389	-0,06579	0,234614
b11	-0,03493	-0,07383	0,041154	-0,0578
b22	-0,06016	-0,10695	0,057631	-0,01785
b33	0,817787	0,847921	0,218215	0,46971
b12	0,124588	-0,30671	-0,19165	-0,0723
b13	-0,23297	0,179764	0,032834	0,028709
b23	-0,14774	-0,20412	0,012993	-0,00421
b123	-0,23074	-0,29113	0,100561	-0,09091

Çizelge 3.13 Oluşturulan y Denklemleri ve Derive 6 Programından Yararlanılarak Çözülen Denklemler

Cu	$y = 0,162901 X_1 + 0,066561 X_2 + 0,215418 X_3 - 0,003493 X_1^2 - 0,06016 X_2^2 + 0,817787 X_3^2 + 0,124588 X_1 X_2 - 0,23297 X_1 X_3 - 0,14774 X_2 X_3 - 0,23074 X_1 X_2 X_3$
	$dy/dX_1 = 0,162901 - 0,06986 X_1 + 0,124588 X_2 - 0,23297 X_3 - 0,23074 X_2 X_3 = 0$
	$dy/dX_2 = 0,066561 - 0,12032 X_2 + 0,124588 X_1 - 0,14774 X_3 - 0,23074 X_1 X_3 = 0$
	$dy/dX_3 = 0,215418 + 1,74355 X_3 - 0,23297 X_1 - 0,14774 X_2 - 0,23074 X_1 X_2 = 0$
Zn	$y = 0,134293 X_1 - 0,122108 X_2 - 0,193886 X_3 - 0,073827 X_1^2 - 0,106951 X_2^2 + 0,847921 X_3^2 - 0,306706 X_1 X_2 + 0,179763 X_1 X_3 - 0,204123 X_2 X_3 - 0,291133 X_1 X_2 X_3$
	$dy/dX_1 = 0,134293 - 0,147654 X_1 - 0,306706 X_2 + 0,179763 X_3 - 0,291133 X_2 X_3 = 0$
	$dy/dX_2 = -0,122108 - 0,21390 X_2 - 0,306706 X_1 - 0,204123 X_3 - 0,291133 X_1 X_3 = 0$
	$dy/dX_3 = -0,193886 + 1,6958 X_3 + 0,179763 X_1 - 0,204123 X_2 - 0,291133 X_1 X_2 = 0$
Fe	$y = -0,02803 X_1 + 0,003888 X_2 - 0,06579 X_3 + 0,041154 X_1^2 + 0,057631 X_2^2 + 0,218215 X_3^2 - 0,19165 X_1 X_2 + 0,032834 X_1 X_3 + 0,012993 X_2 X_3 + 0,100561 X_1 X_2 X_3$
	$dy/dX_1 = -0,02803 + 0,082308 X_1 - 0,19165 X_2 + 0,032834 X_3 + 0,100561 X_2 X_3 = 0$
	$dy/dX_2 = 0,003888 + 0,115262 X_2 - 0,19165 X_1 + 0,012993 X_3 + 0,100561 X_1 X_3 = 0$
	$dy/dX_3 = -0,06579 + 0,43643 X_3 + 0,032834 X_1 + 0,012993 X_2 + 0,100561 X_1 X_2 = 0$
Ni	$y = 0,011671 X_1 - 0,03384 X_2 + 0,234614 X_3 - 0,0578 X_1^2 - 0,01785 X_2^2 + 0,46971 X_3^2 - 0,0723 X_1 X_2 + 0,028709 X_1 X_3 - 0,00421 X_2 X_3 - 0,09091 X_1 X_2 X_3$
	$dy/dX_1 = 0,011671 - 0,1156 X_1 - 0,0723 X_2 + 0,028709 X_3 - 0,09091 X_2 X_3 = 0$
	$dy/dX_2 = -0,03384 - 0,0357 X_2 - 0,0723 X_1 - 0,00421 X_3 - 0,09091 X_1 X_3 = 0$
	$dy/dX_3 = 0,234614 + 0,93942 X_3 + 0,028709 X_1 - 0,00421 X_2 - 0,09091 X_1 X_2 = 0$

Çizelge 3.14 Derive 6 Programıyla Bulunan X_1 , X_2 , X_3 Kod Değerleri

	X_1	X_2	X_3
Cu	0,51	0,41	0,13
Zn	0,62	-0,31	0,11
Fe	0,43	0,26	0,24
Ni	-0,32	0,07	-0,27

Yukarıdaki çizelgede verilen X_1 , X_2 , X_3 değerleri kodlanmış değerlerdir ve her bir faktör için aşağıdaki eşitlikle gerçek değerlere dönüştürülmüştür. Gerçek değerler optimum değerleri ifade etmektedir.

$X(\text{kodlanmış}) = [x(\text{gerçek}) - \text{orta değer}] / \text{orta değerle yakın değer arasındaki fark}$

Çizelge 3.15 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu için Bulunan Gerçek Değerler

	Cu	Zn	Fe	Ni
Schiff baz/Z.Yağ (V/W) oranı	1,25	1,31	1,21	0,83
süre (dakika)	72,48	50,59	68,08	62,34
sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	31,25	31,14	32,46	27,30

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yukarıda detayları anlatılmış olan yüksek lisans çalışması sonucunda, aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

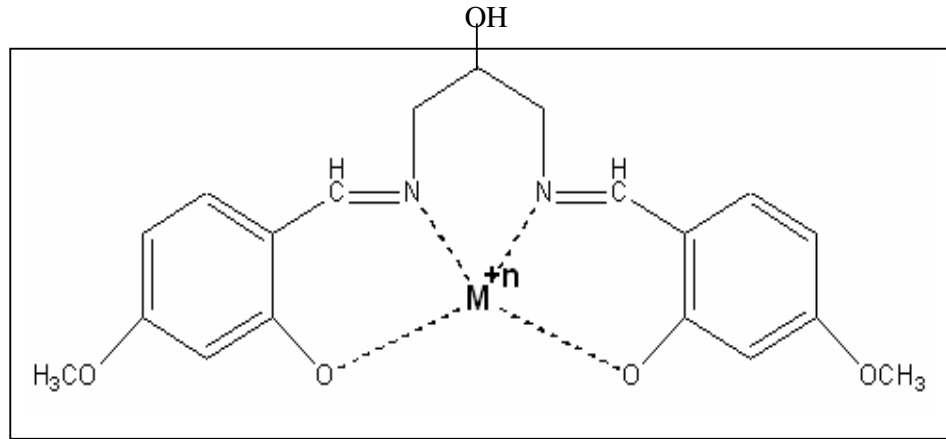
1. Hedeflenen [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin] ligandının sentezinin başarı ile gerçekleştirilmiş olduğu yaptırılmış olan analizler sonucunda görülmüştür. FT-IR spektrumları incelendiğinde 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit (4-metoksisalisilaldehit) spektrumunda 1659 cm⁻¹ deki pik, aldehit grubuna aittir. L' ün spektrumu incelendiğinde 1644-1622 cm⁻¹ deki imin pikine dönüşmüştür. Bu ise giriş maddeleri olan 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehit ile 1,3 diamino-2- propanolün tepkimesi sonucunda hedeflenen ligandın oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, 8.19 ppm de gözlenen pik imin protonuna ait olduğundan imin yapısının oluştuğu göstermektedir. Elde edilen ligandın teorik olarak moleküler kütlesi 358,4 g hesaplanmıştır. Çekilen LC-MS spektrumları incelendiğinde 359,1 g gelen pikin bizim maddemize ait olduğu tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçları da yapının kapalı formülüne uymaktadır. Bu değerlendirmeler sonucunda 2-Hidroksi-4-metoksi-benzaldehit ve 1,3 diamino-2-propanol maddelerinin tepkimesi sonucunda ligandın oluştuğunu anlıyoruz.

2. Sentezlemiş olduğumuz ligand için %12 (v/v) alkol-su karışımı çözgen olarak belirlenmiştir. Ligand tamamen suda çözünmese de alkol miktarının düşük oranda olması bizim için avantajdır.

3. Ligandın metaller ile birleşme oranlarını belirleyebilmek için ilk olarak aşırı ligand ortamında pH etkileri çalışılmıştır. pH çalışmalarında spektrumlar incelenirken kompleksin absorbansının diğer türlerden yüksek olmasına dikkat edilmiştir. Elde ettiğimiz veriler sonucunda dört metalinde pH=4'de çalışılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir. FeL için 278 nm, CuL için 278 nm, ZnL için 268 nm ve NiL için 266 nm uygun dalga boyu olarak belirlenmiştir.

4. Kompleksin oluşumu reaksiyonunun dengeye gelme süresi ve kompleksin bozunmaya başlama süresinin anlaşılabilmesi için yapılan kinetik çalışmalar her metal kompleks için kendine uygun pH ve dalga boylarında yapılmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda CuL kompleksinin oluşma süresi yaklaşık 40 dakika, FeL kompleksinin oluşma süresi yaklaşık 50 dakika, NiL kompleksinin oluşma süresi 60 dakika ve ZnL kompleksinin oluşma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

5. Metallerin L ile birleşme oranlarını belirleyebilmek için Job Metodu çalışılmıştır. Bu metod çalışılırken katyonun ve ligandın uygun oranlarda karışımları alınmış, uygun pH 'a tamponlanmış ve uygun dalga boyunda absorbansları alınmıştır. Elde edilen spektrumlardan $A_{düzeltilmiş}$ değerler hesaplanarak metal-ligand birleşme oranları belirlenmiştir. Elde ettiğimiz deneysel değerlerin teorik değerlerden çıkarılmasıyla elde ettiğimiz $A_{düzeltilmiş}$ değerleri grafiğe geçirdiğimizde oluşan doğruların ortak çözümüyle FeL kompleksinin Fe:L oranı 0.98, CuL kompleksinin Cu: L oranı 0.99, ZnL kompleksinin Zn:L oranı 1.02, NiL kompleksinin Ni:L oranı 0.96 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1 Komplekslerin Öngörülen Yapısı

6. Komplekslerin oluşumları esnasında ortamda bulunan başka iyonlarının girişim etkilerinde bulunup bulunmadıkları da incelenmiştir. Girişim çalışmaları kapsamında, 7 tane iyonun (K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+}) girişim etkileri incelenmiştir. Elde ettiğimiz verilere göre Fe-L kompleksine özellikle Cu^{2+} önemli derecede girişim yapmaktadır. Cu^{2+} 'nin derişimini Fe^{3+} derişiminden 10 kat fazla olduğunda A değerleri % 20 civarında değişmektedir ve derişiminin artması ile bu değişim belirgin şekilde artmaktadır. Bu kompleksin oluşumunda Ni^{2+} iyonu da 50 kat ve daha büyük derişimlerde olduğunda önemli bir girişime neden olmaktadır. Diğer iyonların ciddi bir girişim etkilerinin olduğu söylenemez.

Zn-L kompleksi üzerine K^+ iyonunun negatif ve onun dışındaki diğer iyonların ise pozitif girişim etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Ancak bu girişim etkileri 100 kat daha büyük derişimlerde bile % A değeri olarak -0,3 ve 0,4 aralığında değişmektedir. Bu değerlerin çok küçük olması nedeniyle Zn kompleksinin girişim etkilerinden çok etkilenmediğini söyleyebiliriz.

Cu-L kompleksine Fe^{3+} ve Zn^{2+} iyonlarının ciddi girişim etkileri vardır. Bu girişim etkileri girişim yapıcı iyonun, analittden 10 kat ve daha fazla büyük derişimlerde olduğunda başlamaktadır. Mg^{2+} iyonunun negatif girişim etkisi ve Ca^{2+} iyonunun ise pozitif girişim etkisi gösterdiği görülmüştür. Bu girişim etkileri zıt yönlü ancak % 8 A değişimi civarında, birbirlerine oldukça yakın değerlerdedir. Derişimlerinin artması % A değişimindeki etkiyi büyük ölçüde değiştirmemektedir. Mn^{2+} iyonu % 5'den az etkide bulunurken, Ni^{2+} ve K^+ iyonlarının ciddi bir girişimleri yoktur.

NiL kompleksine Cu^{2+} , Ca^{2+} ve K^+ iyonlarının 10 kat derişimden sonra ciddi bir negatif girişim etkileri gözlenmektedir. Diğer bütün iyonlar için de gözlenen girişim etkileri negatiftir ancak büyük değerlerde olmadıklarından ihmal edilebilir düzeydedirler.

7. Çalışmada oluşturulan komplekslerin oluşum sabitleri hesaplanmış ve aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kompleks Oluşum Sabitleri

Kompleks	Kol	S
Fe-L	$2,4 \times 10^6$	1×10^5
Cu-L	$8,5 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$
Zn-L	$2,1 \times 10^5$	$0,9 \times 10^5$
Ni-L	$2,8 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$

8. Ekstraksiyon deneyleri sonucunda elde edilen yanıt değerlerinin Derive 6 programıyla çözümlenmesinin ardından, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} metallerinin yağdan ekstraksiyonu için elde edilen optimum değerler çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Metallerin Yağdan Ekstraksiyonu için Bulunan Optimum Değerler

	Cu	Zn	Fe	Ni
Schiff baz/Z.Yağ (V/W) oranı	1,25	1,31	1,21	0,83
süre (dakika)	72,48	50,59	68,08	62,34
sıcaklık (°C)	31,25	31,14	32,46	27,30

9. Bu çalışma TBAG 105T153 nolu proje kapsamında yapılan çalışmalardan bir kısmıdır. Projenin amacına paralel olarak, sentezlenmiş olan [N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin] Schiff bazının, uygun koşullarda Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} metalleri ile kompleksleşmesinden yararlanılarak, zeytinyağından bu metallerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yenilebilir yağlar için kullanılan standart referans maddeler yardımıyla yapılan denemeler sonucunda, optimum koşullar altında sentezlenen ligand yardımıyla zeytinyağından Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} metallerinin ekstraksiyonu için uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Sanchez,J. “Lipid Photosynthesis in Olive Fruit” Prog.Lipid.Res., 33:97-104 (1994)
- [2] Vergara, P.d., “Dünya Zeytin Ansiklopedisi”, Madrid (İspanya). Uluslararası Zeytinyağı Konseyi (1997).
- [3] Hatzopoulos, P., Banilas, G., Giannoulia, K., Gazis, F., Nikoloudakis, N. , Milloni, D., and Haralampidis, K., “Breeding, Molecular Markers and Molecular Biology of the Olive Tree”. European Journal of Lipid Science and Technology, 104 (9-10):574-586(2002).
- [4] Flahault,R.,”L’Olivier”,Ann.Ecole Nat.Agric.Montpellier: (1886).
- [5] Suakar,Ö., “Bazı Zeytin Çeşitlerinde SAD Geninin Ekspresyon Seviyelerinin Belirlenmesi ve Polimorfizm Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Biyoloji Anabilim Dalı,Balıkesir,2006.
- [6] www.foodinfo.net (10.12.2007)
- [7] www.zeytindostu.org (20.12.2007)
- [8] Kiritsakis and Min.”Flavor Chemistry of Olive Oil”, 11:196-221 (1989).
- [9] Anonymus,”Characterics of the Composition of Olive Oil”, 100C T.15/Doc.28.
- [10] Baran,E.K.,[N,N'-Bis(Salisiliden)-2,2'-Dimetil-1,3-Propandiamin] Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyağında Metal Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006)
- [11] Özdemir, Y., “Yağların İşlenmesi Sırasında Meydana Gelen Değişmeler”, Bitkisel Yağlar ve Sorunları Semineri, TÜBİTAK BUTAL, (2002)
- [12] Owen,R.W., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W.E., Spiegelhalder, B., Barch, H., “Phenolic Compounds and Squalene in Olive Oils“, Food Chem.Toxical 2000,38,647-659.
- [13] http://dietary-supplements.info.nih.gov/Health_Information/Vitamin_and_Mineral_Supplement_Fact_Sheets.aspx (11.09.2007)
- [14] www.mta.gov.tr (08.08.2007)
- [15] <http://lpi.oregonstate.edu/infocenter/minerals/zinc/index.html> (11.09.2007)
- [16] http://www.springboard4health.com/notebook/min_zinc.html (23.11.2007)

- [17] Barak,C.,[N,N'-Bis(4-MetoksiSalisiliden)-1,3-Propandiamin Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyağında Cu,Fe,Zn,Ni Metallerinin Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2007)
- [18] Y. A. Zolotov, N. M. Kuz, "Preconcentration of trace elements", *Elsevier*, XXV (1996) 45.
- [19] Pehlivan,E., N,N'- bis- (2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi 1,3 Diiminopropan Kullanarak Ekstraksiyon Kromatografisi ile Demir Spesiasyonu Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2005)
- [20] www.kimyamuhendisi.com (10.12.2007)
- [21] Mercimek, B., Teke, M., Özler, M.A., Ayar, A., "Selective Extraction Of Iron(III) from Aqueous Nitrate Solution in the Presence of Cobalt (II), Copper (II) and Nickel (II) Ions Using Bis(2-imidazoliny)-5,5'-dioxime" *Analytical Sciences* May 2004, Vol. 20
- [22] Dey, R.K., Usha, J., Singh, A.C., Samal. S., Alok, R.R., "Extraction of Metal Ions Using Chemically Modified Silica Gel Covalently Bonded with 4,4'-Diaminodiphenylsulfone-salicylaldehyde Schiff Bases" *Analytical Sciences* August 2006, Vol. 22
- [23] Bai, Y., Yang, H.J., "Metal Ion Extraction Using Newly-Synthesised Bipyridine Derivative as a Chelating Reagent in Supercritical CO₂" *Analytical Sciences* November 2006, Vol. 22
- [24] Skoog, G.A., West, D.M.,Holler, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Sounders College Publishing, USA, (1992).
- [25] Gündüz, T., Kızılkılıç, N., IV Bilim Kongresi, 5-6 Kasım 1973
- [26] Kurtaran, R., Azit 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).
- [27] Boghaei, Davar M., Gharagholou, M., "Spectrophotometric Studies at Molecular Complex Formation Between Water-Soluble Cobalt(2) Schiff Base Complex and Nucleotides in Mixed Solvent Systems", *Spectrochimica Acta*,(2005), A61, 3061-3065
- [28] Mathur, V.K., Park, S., Planalp, P.R., "Syntheses, solubilities and oxygen absorption properties of new cobalt(II) Schiff-base complexes" *Polyhedron* Vol.17 No 2-3, 325-330 (1998)

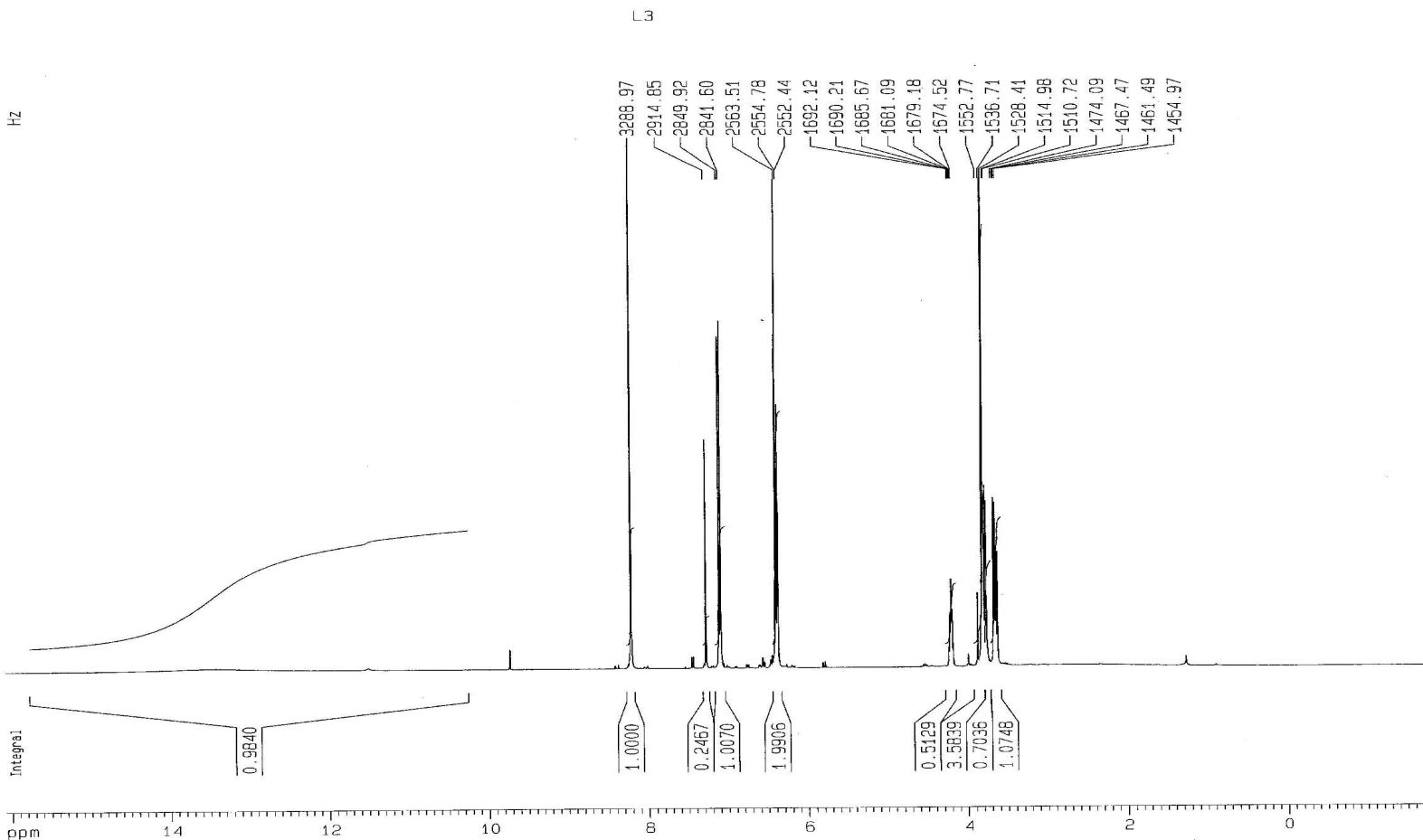
- [29] Freire, C., Souza, C., Gameiro, P., Castreo, B, “Nickel (2) and Copper(2) Schiff Base Complexes Bearing Benzo-15-Crown-5 Functionalities as Probes for Spectroscopic Recognition of Lanthanide Ions”, *Polyhedron* 23 (2004),1401- 1408.
- [30] Mandik P.R. “Schiff Base Metal Complexes of Chromium(III), Manganese(III), Iron(III), Oxovanadium(IV), Zirconium(IV) and Dioxouranium(VI)” *A.S. Aswar Polish J. Chem.*, 77, 129–135
- [31] Liu, G.D., Liao J.P., Huang S., Shen G.L., Yu G., “ Fluorescence Spectral Study of Interaction of Water Soluble Metal Complexes of Schiff Base and DNA”, *Analytical Sciences* September 2001 Vol.17
- [32] Mahajan, R.K., Kaur, I.V, Sharma, V., Kumar, M., “Sensor for Silver (I) Ion Based on Schiff-base-p-tert-butylcalix[4]arene” *Sensor*, (2002), 2, 417-423.
- [33] Scaffold A. Serron, Christopher M. Haar, and Steven P. Nolan “Synthesis, Characterization, and Catalytic Behavior of Ruthenium(II) Schiff Complexes” *Organometallics* 1997, 16, 5120-5123
- [34] Seleem, H.S., Shetary B.A., Khalil S.M.E.,“ Potentiometric and spectrophotometric studies of the complexation of Schiff-base hydrazones containing the pyrimidine moiety” *J.Serb.Chem.Soc.* 68(10)729–748(2003)
- [35] Byeong-Goo Jeong, Chae-Pyeong Rim, Seong-Keun Kook, Ki-Hyung Chjo, and Yong Kook Choi.,” Synthesis and Electrochemical Studies of Ni(II) Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands” *Bull. Korean Chem. Soc.*, 17, 173 – 179, (1996)
- [36] Bal. T., Atasever, B., Solakoğlu Z, Kuruca S., Ülküseven, B., “Synthesis, characterisation and cytotoxic properties of the N1,N4-diarylidene-S-methylthiosemicarbazone chelates with Fe(III) and Ni(II)” *European Journal of Medicinal Chemistry*, (2006),1-7
- [37] Sarkar, S., Dey, K., “Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate N₂S₂O₂ Schiff base ligand” *Spectrochimica Acta Part A* 62, (2005), 383-393
- [38] Fakhari, A.R., Naemi, H., Khorrami, A.R., “Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica gel membrane disks modified with a recently synthesized Schiff’ s base” *Talanta* 64, (2004), 13-17
- [39] Omar, M.M., Hindy, A.M.M., Gehar, G. “Synthesis, characterization and biological activity some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid” *Spectrochimica Acta Part A* 62, (2005), 1140-1150.

- [40] Chandra, S., Gupta, L. K., “Modern Spektroskopik Techniques in the Characterization of Schiff Base Macrocyclic Ligand and Its Complexes with Transition Metals”, *Spectrochimica Acta*, (2005), A-62, 307-312.
- [41] Chantarasiri, N., Damrongkosit, T., Jangwong, D.S., Suebphan, S., “Synthesis, characterization and thermal properties of metal-containing polyurethane-ureas from hexadentate Schiff base metal complexes” *European Polymer Journal*, 40, (2004), 1867-1874.
- [42] Anacona, J.R., Bastardo, E., Camus, J., “Manganese (II) and palladium (II) complexes containing a new macrocyclic Schiff base ligand: antibacterial properties” *Transition Metal Chemistry*, 24, 478-480, (1999).
- [43] Calapaj, R., Chiricosta, S., Saija, G., Bruno, E., “Method for the Determination of Heavy Metals in Vegetable Oils by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy”, *Atomic Spectroscopy*, (1988), 9, 4, 107-109.
- [44] Tatar, L., Nazır, H., Gümüşer, M., Kale, C., Atakol, O., “Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Behaviour of Water Soluable Schiff Bases”, *Z.Kristallorg*, (2005), 220, 639-642
- [45] Morgan, E., *Chemometrics: Experimental Design*, John Wiley & Sons Ltd, chichester, (1991).
- [46] Perkampus, H.H., *UV-VIS Spectroscopy And Its Applications*, Springer Verlag, (1992)
- [47] www.wikipedi.org (19.11.2007)
- [48] Mahajan, R.K., Kaur, I.V, Sharma, V., Kumar, M., “Sensor for Silver (I) Ion Based on Schiff-base-p-tert-butylcalix[4]arene” *Sensor*, (2002), 2, 417-423.
- [49] Shampur, T., Mashhadizadeh, M.H., 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*, (2003), 18, 1407-1410. *Transition Metal Chemistry*, (2000), 25, 192-195.
- [50] Gündüz, T., Kızılkılıç, N., IV Bilim Kongresi, 5-6 Kasım 1973
- [51] Dalen, V.G., “Determination of Cadmium in Edible Oils and Fats by Direct Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (1996), 11, 1087-1092.

- [52] Guillaumin, R., "Determination of Calcium and Magnesium in Vegetable Oils and Fats by Atomic Absorption Spectrophotometry" , *Atomic Absorption Newsletter*, (1966), 5, 2, 19-21.
- [53] Moffet, J. H., Brodie, K.G., "The Determination of Trace Metals in Palm Oil Using the GTA-96 Graphite Tube Atomizer", *Varian Atomic Absorption*, AA-55, (1985), 1-3.
- [54] Yaşar, S.B., Zeytin ve Zeytinyağında Magnezyumun Fraksiyonlama Çalışmaları, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2001).
- [55] Demir, C., *Kemometri Semineri Ders Notları*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, BALIKESİR, (2004)

EKLER

EK-1 L'nin ¹H NMR spektrumu (0-16 ppm)



```

Current Data Parameters
NAME          30ek06
EXPNO         2
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20061030
Time          17.11
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm QNP 1H/1
PULPROG       zg30
TD            65536
SOLVENT       CDC13
NS            100
DS            0
SWH           8278.146 Hz
FIDRES        0.126314 Hz
AQ            3.9584243 sec
RG            574.7
DW            60.400 usec
DE            8.00 usec
TE            0.0 K
D1            1.00000000 sec
MCREST        0.00000000 sec
MCWRK         0.01500000 sec

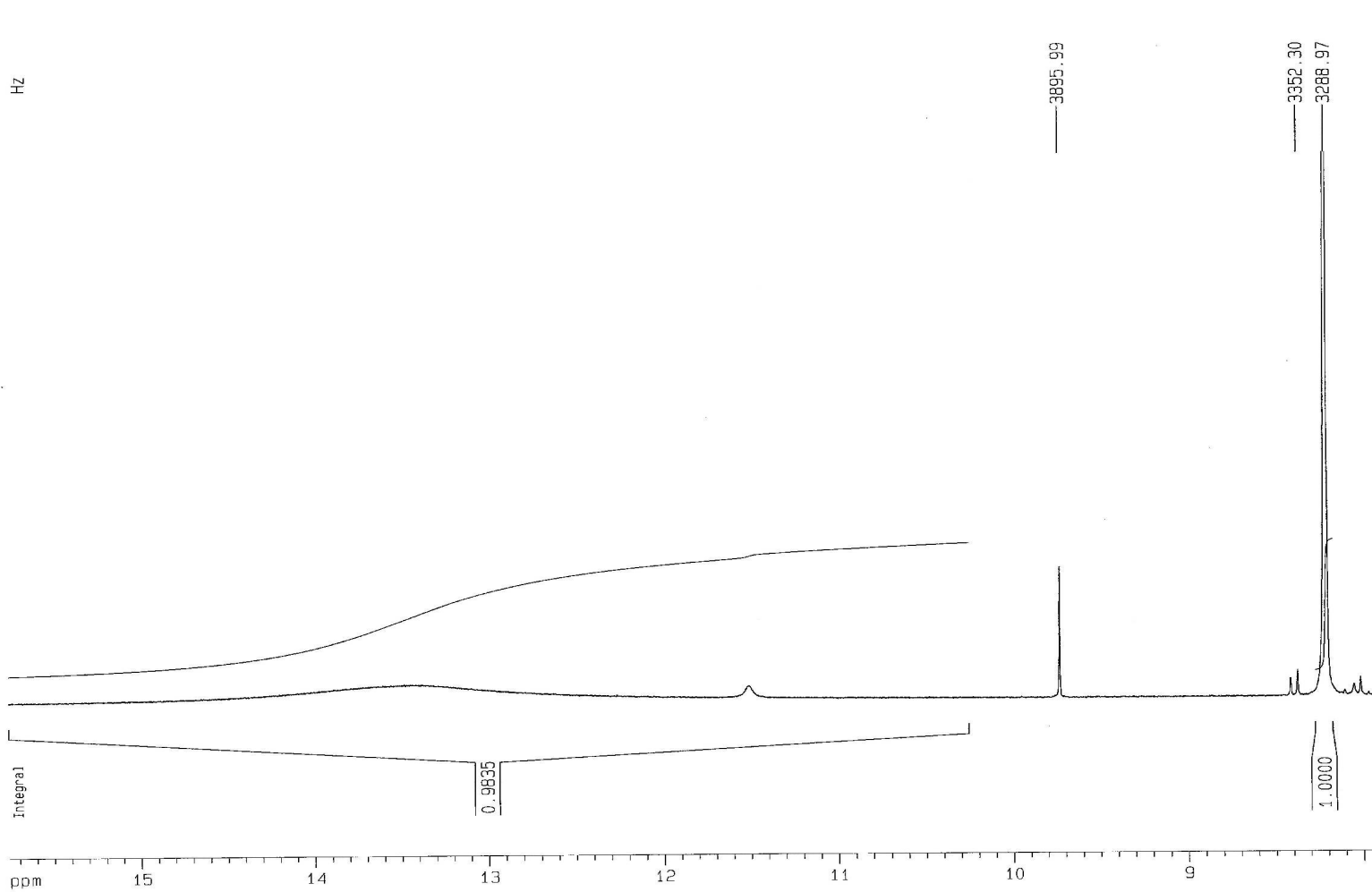
===== CHANNEL f1 =====
NUC1           1H
P1             10.88 usec
PL1            -6.00 dB
SF01          400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            400.1300000 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00

1D NMR plot parameters
CX            22.00 cm
CY            0.00 cm
F1P           16.085 ppm
F1            5435.97 Hz
F2P           -1.704 ppm
F2            -681.69 Hz
PPMCM         0.80856 ppm/cm
HZCM          323.52994 Hz/cm
    
```

EK-2 L'nin ¹H NMR spektrumu (8-16 ppm)

L3



```

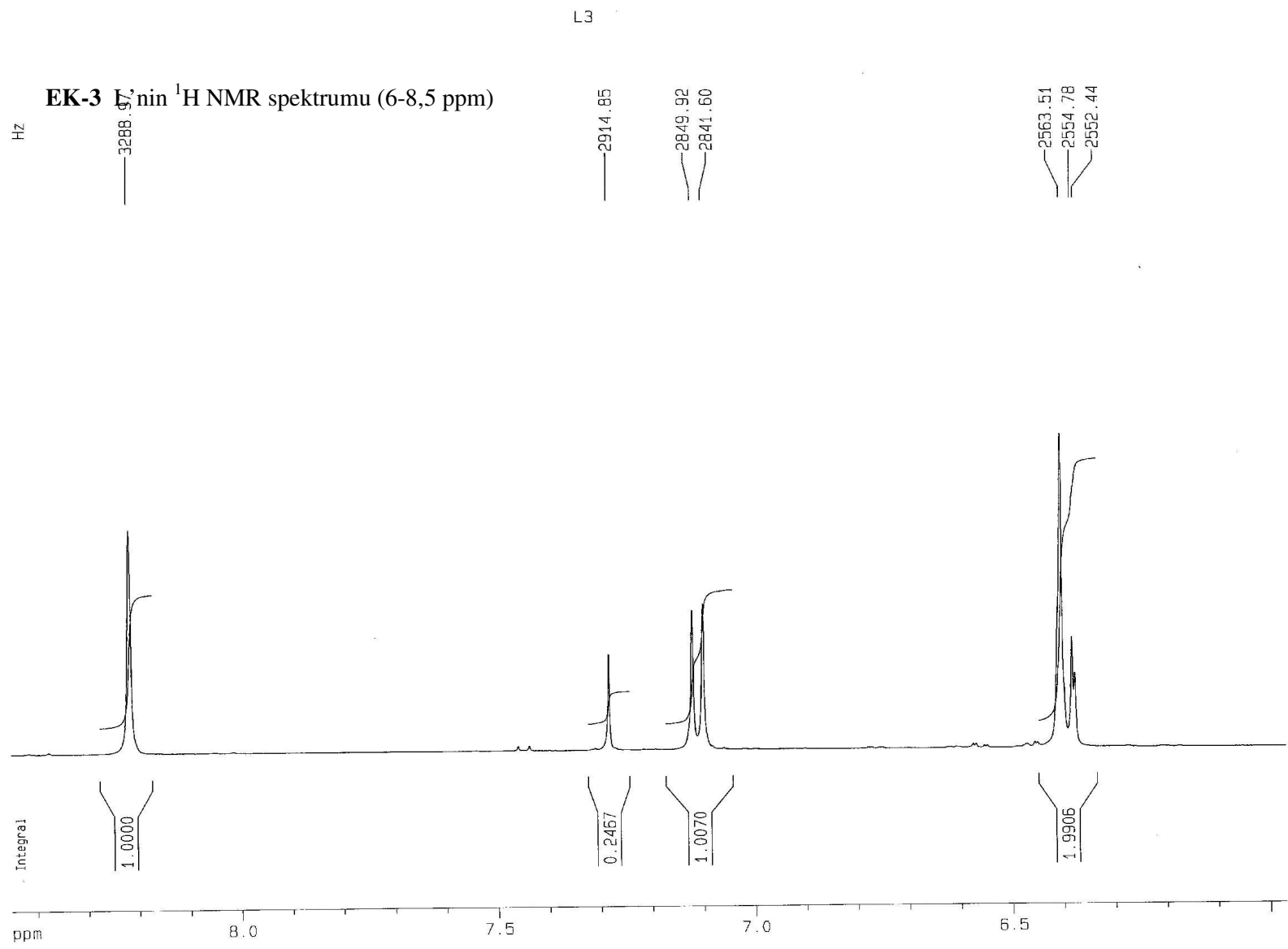
Current Data Parameters
NAME          30ek06
EXPNO         2
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20061030
Time          17.11
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm GNP 1H/1
PULPROG       zg30
TD            65536
SOLVENT       CDC13
NS            100
DS            0
SWH           8278.146 Hz
FIDRES        0.126314 Hz
AQ            3.9584243 sec
RG            574.7
DW            60.400 usec
DE            8.00 usec
TE            0.0 K
O1            1.00000000 sec
MCREST        0.00000000 sec
MCWRK         0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            10.86 usec
PL1           -6.00 dB
SF01          400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            400.1300000 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00

1D NMR plot parameters
CX            22.00 cm
CY            0.00 cm
F1P           15.764 ppm
F1            6307.64 Hz
F2P           7.896 ppm
F2            3159.45 Hz
PPMCM         0.35763 ppm/cm
HZCM          143.09976 Hz/cm
    
```



Current Data Parameters
 NAME 30ek06
 EXPNO 2
 PROCNO 1

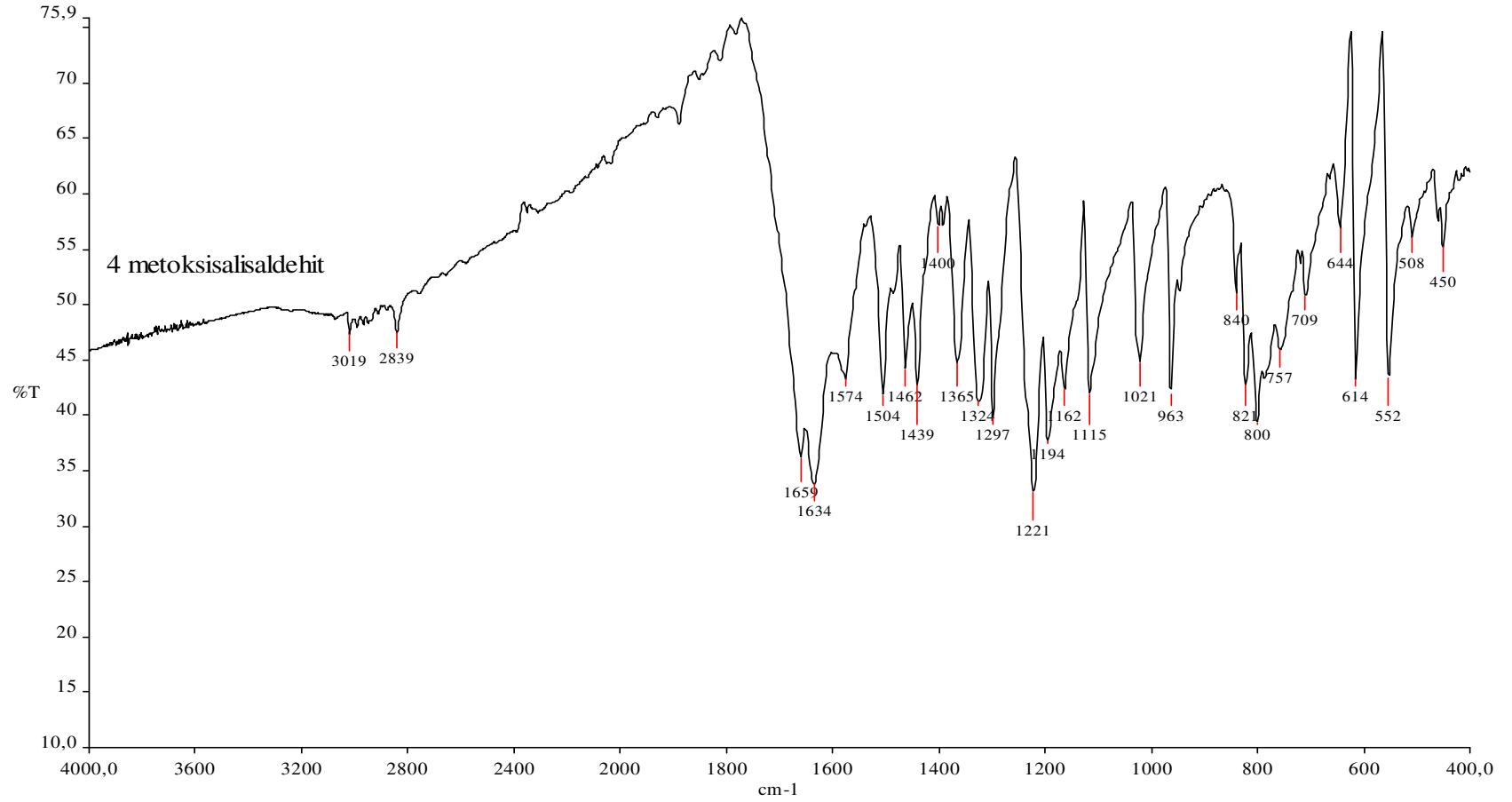
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20061030
 Time 17.11
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CCl3
 NS 100
 DS 0
 SWH 8278.146 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 574.7
 DW 60.400 usec
 DE 8.00 usec
 TE 0.0 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRK 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.88 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 400.1324710 MHz

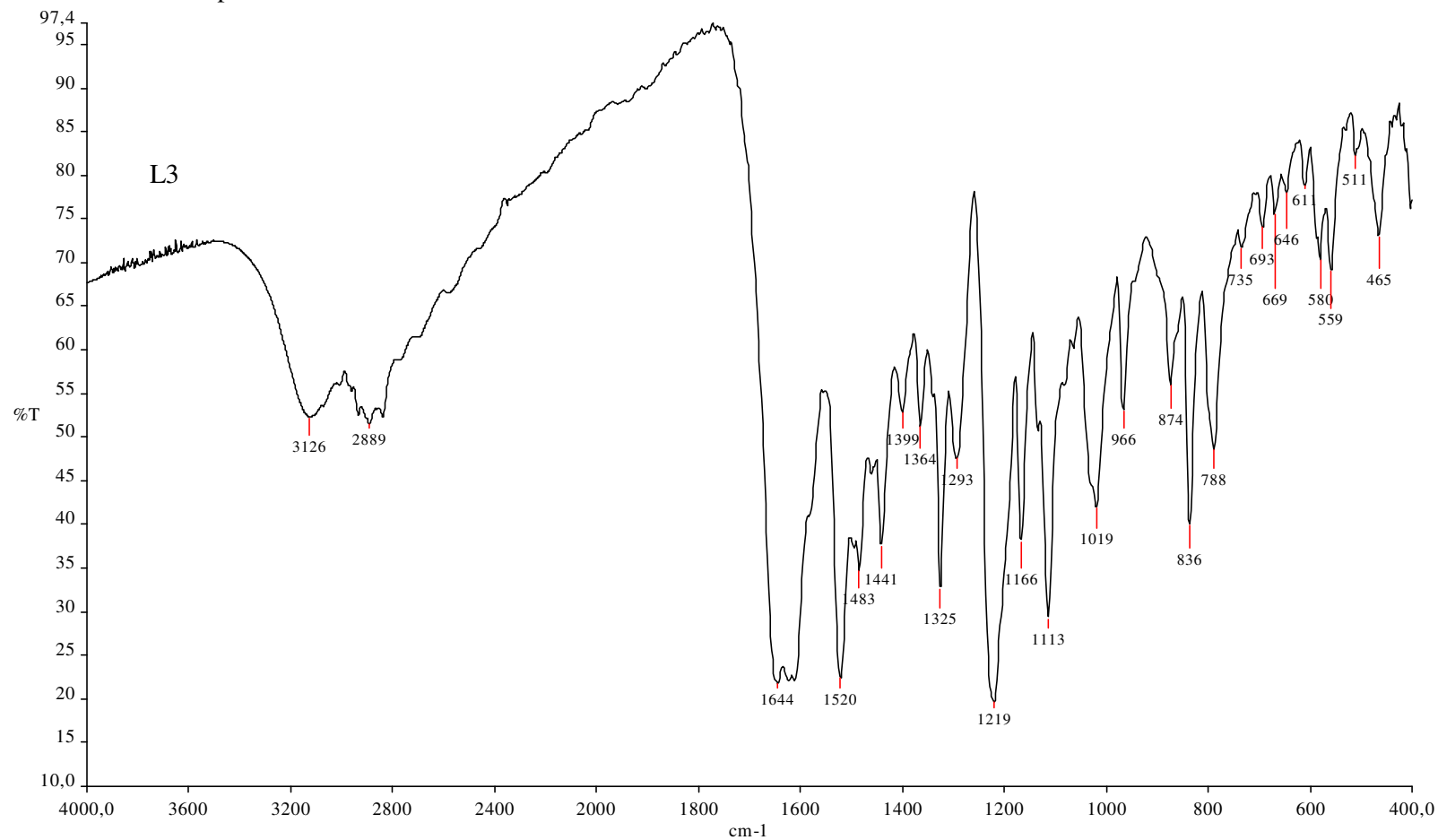
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 CY 0.00 cm
 F1P 8.452 ppm
 F1 3381.99 Hz
 F2P 5.970 ppm
 F2 2388.67 Hz
 PPMCM 0.11284 ppm/cm
 HZCM 45.15087 Hz/cm

EK-4 L'nin giriş maddelerinden 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (4-metoksisalisilaldehit)'nin FT-IR spektrumu



EK-5 L'nin FT-IR spektrumu

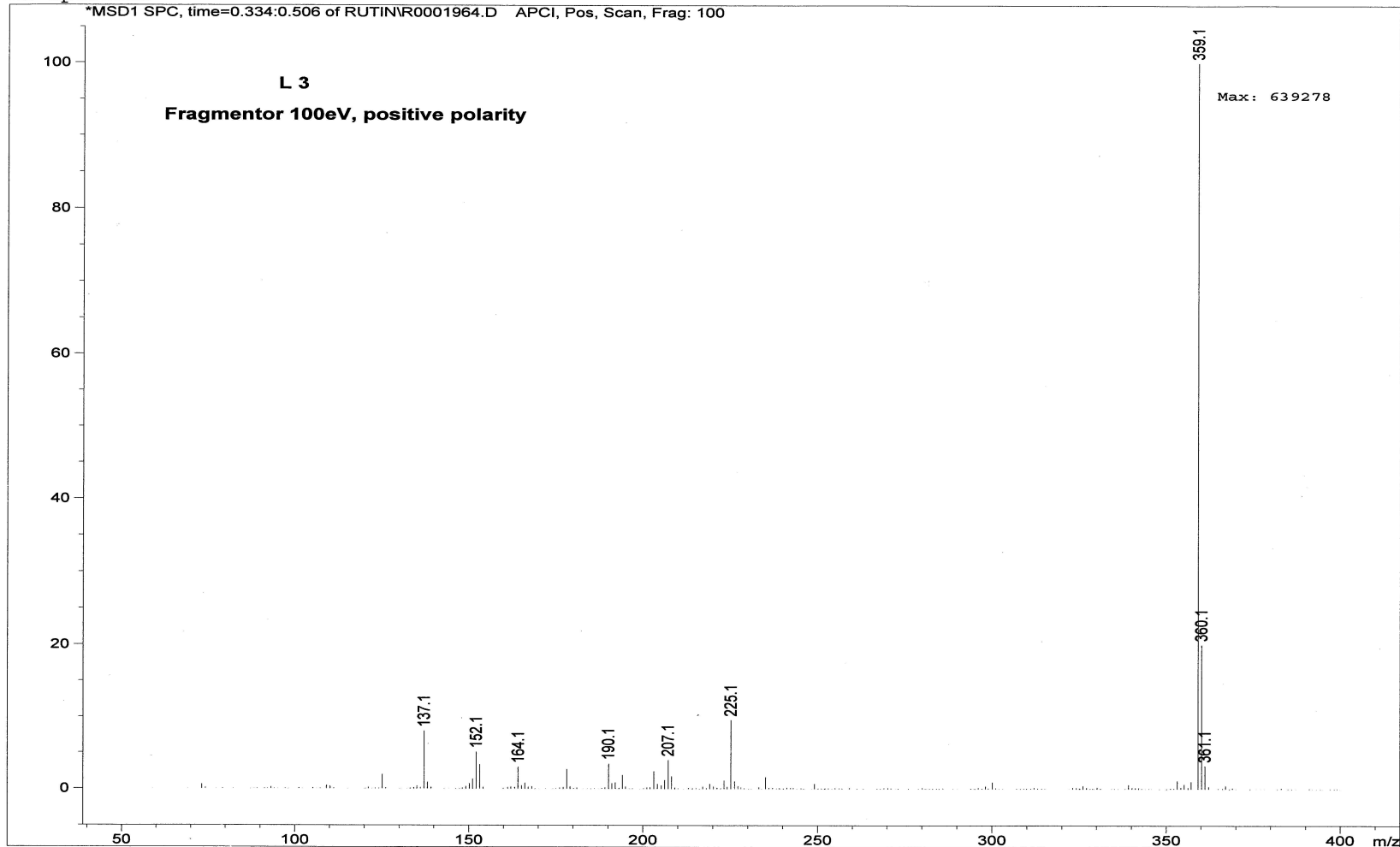


EK-6 L'nin LC-MS spektrumu

Print of window 80: MS Spectrum

MS Spectrum

*MSD1 SPC, time=0.334:0.506 of RUTINR0001964.D APCI, Pos, Scan, Frag: 100



Instrument 1 18.10.2006 14:26:15

Page 1 of 1

