



## YEMEKLİK YAĞLARDA ÇİNKO TAYİNİ İÇİN YENİ BİR ANALİTİK YÖNTEM

Feyzullah TOKAY, Sema BAĞDAT YAŞAR\*

Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 10145- Çağış, Balıkesir,  
\*sbyasar@balikesir.edu.tr

Geliş Tarihi: 14.07.2011 Kabul Tarihi: 13.10.2011

### ÖZET

Eser metaller, yağlarda oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olduklarından yağın kalitesinin bozulmasına neden olurlar. Bu nedenle, yağlarda çeşitli metallerin tayinleri önemlidir. Çalışmamızda, yenilebilir sıvı yağlarda, örnek bozundurulmaksızın Zn(II) tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla, grubumuzca [N,N'-bis(4 metoksisalisiliden)-1,2-diaminoetan] (MSE) Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Yağ fazında bulunan Zn(II)'nin sulu faza ekstraksiyonu, MSE-Zn(II) kompleksleşmesi yoluyla sağlanmıştır. Kompleks oluşumu için en uygun pH 4 ve kompleksleşme reaksiyonun dengeye gelme süresi de 20 dakika olarak belirlenmiştir. Maksimum ekstraksiyon veriminin elde edilebilmesi için, deneysel koşulların optimum değerleri merkezi kompozit dizayn (MKD) yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Geliştirilen bu yeni yöntemde, Schiff baz/ zeytin yağ oranı (v/w) karıştırma oranı, karıştırma süresi ve sıcaklık parametrelerinin optimum değerleri sırasıyla 1,1 mL/g; 23 dakika ve 26 °C olarak belirlenmiştir. Çalışmamız, yağların çözünürleştirilmesini gerektirmeyen, hızlı, ucuz, kesinliği ve doğruluğu yüksek yeni bir yöntem olarak, yenilebilir sıvı yağlarda Zn(II) tayini için önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, yemeklik sıvı yağlar, çinko, FAAS

## A NOVEL ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF ZINC IN EDIBLE OILS

### ABSTRACT

Trace metals can cause deterioration of the quality of the oil because of their catalyzing effect on oxidation reactions. So, the determinations of various elements in oils are important. In our study, a novel method for the determination of Zn(II) in liquid edible oils without digestion was developed. For this purpose, N,N'-bis(4 methoxysalicylidene)-1,2 diamino ethane (MSE) Schiff base was synthesized and the structure was clarified by our group. The extraction of Zn(II) from oil to aqueous phase was performed by the complexation reaction between Zn(II) and MSE. It was observed that the convenient pH for complexation is pH 4 and the equilibrium time is 20 minutes. Optimum experimental conditions were determined using by central composite desing method to achieve maximum extraction efficiency. The optimum conditions for this new method were found as the ratios of the volume of Schiff base solution to the mass of oil 1,1 mL/g; the stirring time 23 minutes and temperature 26 °C. Our study was suggested as a new method which is no need to digestion, fast, cheap, accurate and precise method to the determination of Zn(II) in edible oils.

**Key Words:** Schiff base, edible oils, zinc, FAAS

## 1.GİRİŞ

Schiff bazları, basit olarak bir primer amin ve aldehidin kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenirler. Sentezlenmeleri ve yapılarının tasarlanabilirliğinin kolay olmasının yanında, yüksek kompleksleşebilme özellikleri Schiff bazları ile çalışmanın çekiciliğini arttırmaktadır[1-2]. Söz konusu bileşikler, içerdikleri donör azot atomu sayesinde geçiş metalleri ile endüstri ve biyokimya alanında oldukça büyük öneme sahip, stabil kompleksler oluştururlar[3-4]. Antifungal, antiviral[5-6], antibakteriyel ve antitümör [7-9] gibi önemli biyolojik özelliklere sahip oldukları raporlanan Schiff bazları ve oluşturduğu metal kompleksleri, ayrıca, boya pigmenti olarak da endüstriyel kullanımda yer almaktadır [10-12]. Bu ligandların, Mn(II) [13], Mn(III) [14], Ni(II) [15], Ru(III) [16] ve dioksomolibden (VI) [17] kompleksleri organik kimyada katalizör olarak kullanılmaktadır. Schiff bazlarının, analitik kimya alanında uygulamaları son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu uygulamalar arasında, sulu veya organik fazda bulunan geçiş metallere spektrofotometrik tayini için önderiştirme ve ekstraksiyon yer almaktadır [18-21].

Çinko, insan sağlığı ve diyeti açısından oldukça önemli bir eser elementtir. Hücre içerisinde, DNA, büyüme hormonları ve enzimlerin sentezinde görev alan çinkonun biyoalınabilirliği azaldığında, kişilerde iştah kaybı, tat ve koku alma duyularında azalma ve yaralarda geç iyileşmeler görülür [22-25]. Hücre membranında yer alan Zn, hücrenin oksidatif reaksiyonlardan zarar görmesini engeller. Yapılan çalışmalarda çinko emiliminin vücutta en fazla olduğu bölgenin yağların sindirimini başladığı bağırsaklar olduğu belirlenmiştir [26]. Bu nedenle yemeklik yağlardaki çinko derişimi, çinko biyoalınabilirliği açısından dikkate değerdir. Ancak, çinkonun yağ oksidasyonunu katalizlediği de bilinmektedir.

Yemeklik yağların kalitesi, tazeliği ve saklanabilirliği, özellikle yağın depolanması ve saklanması sürecinde, içermiş olduğu eser metal miktarlarından etkilenir. Yağlardaki metal içeriklerinin birincil kaynağı doğa olarak bilinmesine rağmen, fabrikasyon süreci de metal kirliliklerine sebep olabilmektedir. Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Cd ve Zn gibi bazı eser elementlerin yağlardaki oksidasyon reaksiyonlarını katalizledikleri bilinmektedir. Oksidasyon reaksiyonları sonucunda, yağlarda acılaşıma ve kötü koku oluşumunun yanında patolojik etkilere sebep olabilen peroksit, aldehit, keton ve epoksit türü radikaller meydana gelir [19, 27-28]. Bahsedilen bozucu etkileri meydana getirdiklerinden dolayı, küçük derişimlerde olmalarına rağmen, yemeklik yağlardaki metal miktarlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, yemeklik yağlarda metal tayininde, iyon kromatografisi (IC) [29], indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) [27,28,30,31], atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) [32,33] grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) [34,35], voltammetri ve potansiyometri [36-38] tekniklerinin kullanıldığı görülmektedir. Ancak kullanılan bu tekniklerde, yağın analizden önce mikrodalga ile çözünürleştirme, asit ile yağ yakma, asit ekstraksiyonu veya organik çözücüler kullanılarak seyreltilmesi gibi ön işlemler gerekmektedir. Numunenin çözünürleştirilmesi için asit ile yağ yakma işlemi uygulandığında numunenin kirlenme riski oldukça yüksektir. Bunun yanında, yağ yakma işleminin uzun zaman alması ve bu işlem sonucunda, örnek hacminin büyük oranda seyrelerek tayin için oldukça yüksek hassaslıkta cihazlar kullanılmasını gerektirmesi yöntemin en önemli dezavantajlarıdır. Mikrodalga ile çözünürleştirme işleminde, ani basınç yükselmesi patlama riskini doğurur. Asit ile yağ yakma işleminde olduğu gibi numunede meydana gelen seyrelme sonucunda tayin için yüksek hassasiyette cihaz kullanımı gerektirir. Deterjan bazlı Triton X-100 gibi organik reaktifler ile yağ emülsiyon haline getirilerek metal tayini ICP-OES veya GFAAS ile direk olarak yapılabilmektedir. Burada kullanılan organik reaktif ve ölçüm için gerekli ekipmanların pahalı olması, bu tekniğin kullanılmasını zorlaştırır. Tüm bu tekniklerdeki örnek hazırlama basamakları metal kirlenmelerine açık olmalarının yanında zahmetli, zaman alıcı ve pahalıdır[19,28]. Yemeklik yağlardaki eser metal miktarlarının belirlenmesinde örnek

hazırlama basamağı gerektirmeyen ve direk tayin imkanı veren nötron aktivasyon analizi de kullanılmaktadır [39]. Ancak, cihazın oldukça pahalı olması, tekniğin yaygın olarak kullanılmasında en önemli engeldir.

Çalışmamızda, yemeklik yağlarda çinko tayininde kullanılacak, basit, ucuz, hızlı, kesinliği, doğruluğu yüksek ve riskleri az yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde, yağ fazının bozundurulmasına gerek duyulmadan, içerdiği çinkonun sulu bir çözgen karışımına ekstraksiyonu ve ardından da alevli AAS (FAAS) ile tayinine imkan veren, tarafımızdan sentezlenmiş olan [N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-etilendiamin] (MSE) Schiff bazı kullanılmıştır.

Merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılarak ekstraksiyonun çalışma koşulları (Schiff baz/ zeytin yağ oranı (v/w), karıştırma süresi ve sıcaklık) için optimum değerler elde edilmiştir. Geliştirilen bu yeni yöntem sayesinde, yağ bozundurulması esnasında karşılaşılması muhtemel patlama riskinden uzak, hızlı, basit, ucuz bir şekilde çinko tayini yapılabilmektedir. Bu yöntem ile başka metaller için de tayin koşullarının belirlenmesi çalışmaları devam etmektedir.

## 2.MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Moleküler absorpsiyon spektrumları ve kinetik çalışmalarda PG Instruments Ltd T80 UV-görünür bölge spektrofotometre (UV-GB) ve kuartz küvetler kullanılmıştır. Metal tayinleri için Perkin Elmer AAnalyst 200 marka, döteryum düzeltmeli FAAS kullanılmıştır. IR spektrumları için Perkin-Elmer BX+1600 model FT-IR cihazı kullanılmıştır. Elemental analiz, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR analizleri sırasıyla Leco CHNS 932 elementel analiz cihazı ve Avence DPX-400 spektrometresi kullanılarak Tübitak ATAL laboratuvarında yaptırılmıştır.

FAAS için kalibrasyon standartlarının hazırlanmasında, 1000 mgL<sup>-1</sup> Zn(II) içeren stok Merck Titrisol 1009953 kullanılmıştır.

Geliştirilen yöntemin çalışma koşullarının optimizasyonu ve kontrolü için sertifikalı referans materyal (CRM) olarak Conostan marka Zn(II) içeriği bilinen yağ standardı (5000 mg kg<sup>-1</sup>, katalog no:507718) kullanılmıştır. Ligand stok çözeltisi, %50 (v/v) etanol-su karışımı içinde 1x10<sup>-3</sup> M MSE olacak şekilde hazırlanmıştır. Kullanılan çözgenler ve tampon çözeltiler analitik saflıktaki kimyasallardan hazırlanmış ve saf su ters osmoz sistemi ile elde edilmiştir.

### 2.2 Yöntem

#### 2.2.1 MSE sentezi ve yapı aydınlatması

MSE Schiff bazı, 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit ve etilendiaminin 40 °C'de kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen ligand, kristallendirilip saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutulmuş ve yapısının aydınlatılması amacı ile IR, elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleri kullanılmıştır.

#### 2.2 .2 Ekstraksiyon, optimizasyon ve çinko tayini

Sıvı yağlarda metal tayinleri örnek bozundurma işleminin uzun ve riskli olması nedeniyle zorluklar içermektedir. Zn<sup>2+</sup>'nin tayininde, yağ bozundurulmaksızın sadece Zn<sup>2+</sup> metalinin yağ fazından akollü sulu faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Metali, alkollü sulu faza ekstrakte edebilmek için N,N'-bis(4 metoksilisalisiliden)-1,2-diaminoetan Schiff bazı ile uygun pH koşullarında kompleksleşmesi sağlanmıştır.

Ekstraksiyon veriminin olabildiğince yüksek ve kesinliğin iyi olmasını sağlayabilmek için ligand çözeltisi-yağ karıştırma oranı, karıştırma süresi ve sıcaklık gibi çalışma koşullarının etkisi dikkate alınmıştır. Optimum ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi için 20,0 mg/kg Zn(II) içerecek şekilde hazırlanan yağ bazlı standartlar,  $1 \times 10^{-3}$  molL<sup>-1</sup> MSE Schiff bazı çözeltisi ile MKD standart prosedüründe [40] yer alan, farklı ekstraksiyon koşullarının uygulandığı 20 deneme yapılarak analiz edilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda sulu faz ve yağ fazı birbirinden ayrılarak, sulu fazın içerdiği Zn(II) miktarı FAAS ile belirlenmiştir. Çizelge 1'de ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda hangi aralıklarda çalışıldığı ve bunlara karşılık gelen kod değerleri görülmektedir. Deneysel sonuçlara bağlı olarak, her bir deney koşulu için oluşturulan denklemlerin çözümünden, optimum deneysel koşullar hesaplanmıştır.

**Çizelge 1.** MKD için faktörler ve aralıkları

Seviye Değerleri		-1,682	-1	0	+1	+1,682
<b>X<sub>1</sub> (1. faktör)</b>	Schiff bazı / yağ (v/w) (mL / g)	0,2	0,5	1	1,5	1,8
<b>X<sub>2</sub> (2. faktör)</b>	Karıştırma süresi (dak.)	3,2	20	40	30	36,8
<b>X<sub>3</sub> (3. faktör)</b>	Sıcaklık (°C)	13,2	20	30	40	48,8

Yöntemin doğruluğu ve kesinliğinin belirlenmesi amacıyla, hesaplanan optimum ekstraksiyon koşullarında, Zn(II) içeriği bilinen yağ bazlı metal standartları (Conostan) ile hazırlanmış yağ örneklerinden ekstraksiyonlar yapılmıştır. Yağ fazından, sulu faza çekilen Zn(II) metali FAAS ile tayin edilmiş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Daha sonra yöntemin uygulanması amacıyla zeytin yağı, çiçekyağı, mısırözü yağı ve kanola yağında Zn(II) tayinleri FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Bu örneklerde Zn(II) tayininin yanı sıra, aynı örneklere 2 µg g<sup>-1</sup> Zn(II) içerecek şekilde standart eklenerek (spiked sample) % geri kazanım testleri tekrarlanmıştır.

### 3. BULGULAR

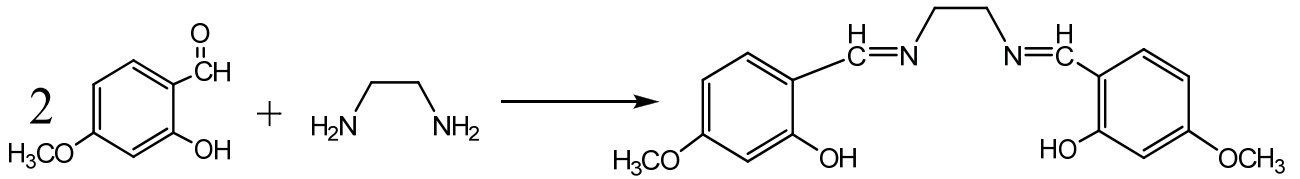
Sentezlenen ligandın yapısının aydınlatılması amacıyla C,H,N elementel analizleri ve <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR (decoupled) spektrumları alınmıştır. Sentezlenen MSE ligandına ait <sup>13</sup>C NMR (CHCl<sub>3</sub>) spektrumları incelendiğinde δ 56, 59, 102, 107, 113, 134, 164, 166 (imin C) aromatik ve alifatik C pikleri gözlenmiştir. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumları incelendiğinde, δ 3,8 (s 3H), δ 3,9 (s 2H) alifatik H δ 6,45 (m 2H), δ 7,1 (d 1H) aromatik H, δ 8,2 (s 1H) imin H pikleri de sentezlenen molekül yapısını doğrulamaktadır.

Sentezde kullanılan, 2-hidroksi-4-metoksi -bezaldehit (4-metoksisalisilaldehit) reaktifine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 1659 cm<sup>-1</sup> de aldehit grubuna ait pikin, sentez sonrasında elde edilen Schiff Bazının FT-IR spektrumunda 1619 cm<sup>-1</sup> de imin bandı olarak yer aldığı görülmüştür. Bu durum giriş maddeleri olan 4-metoksi-2-hidroksibezaldehit ile etilen diaminin tepkimesi sonucunda imin yapısının oluştuğunu göstermektedir. Yapılan elementel analiz (C, H, N) sonuçları Çizelge 2'de değerlendirilmiştir. Sentezlenmesi hedeflenen Schiff bazının içerdiği teorik C, H, N yüzdeleri ile bulunan deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR ve elementel analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde hedeflenen ligandın sentezinin gerçekleştiği düşünülmektedir.

**Çizelge 2.** Elementel Analiz Sonuçları

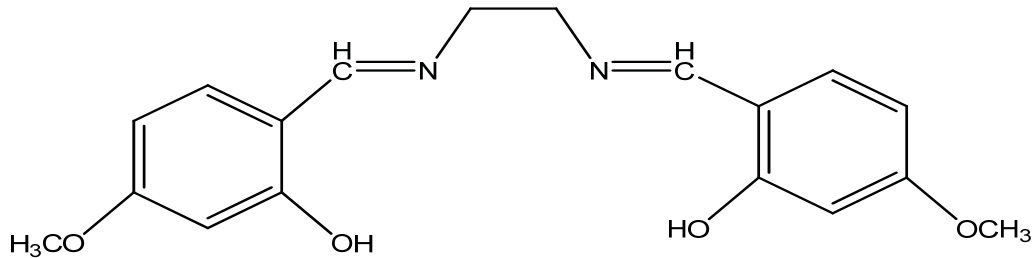
Shiff Bazı	Teorik element yüzdeleri			Deneyisel element yüzdeleri			% Bağlı Hata		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
$C_{18}H_{20}N_2O_4$	65,8	6,1	8,5	54,1	2,8	6,2	17,8	53,8	37,6

Şekil 1’de 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit ve etilendiamin reaktiflerinin kondenzasyon reaksiyonu verilmiştir.



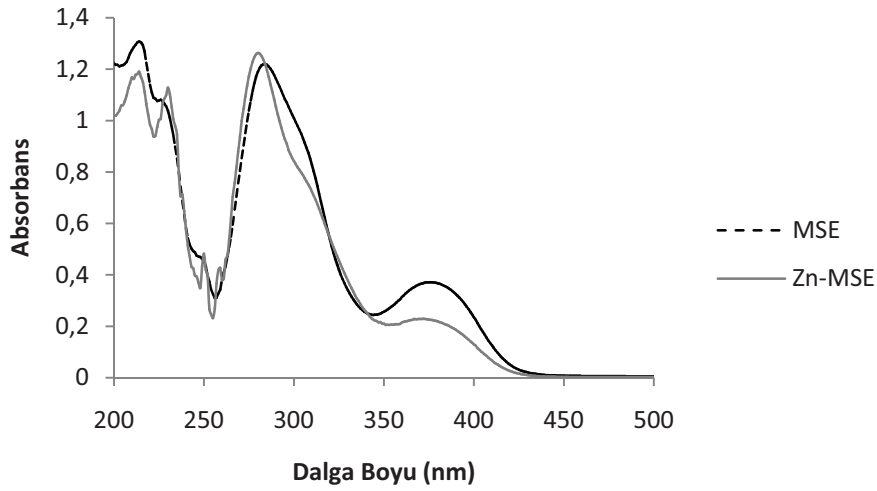
**Şekil 1.** 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit ve etilendiamine ait kondenzasyon reaksiyonu

Yapılan analizler sonucunda, MSE Schiff bazının molekül yapısı Şekil 2’de verilmiştir.



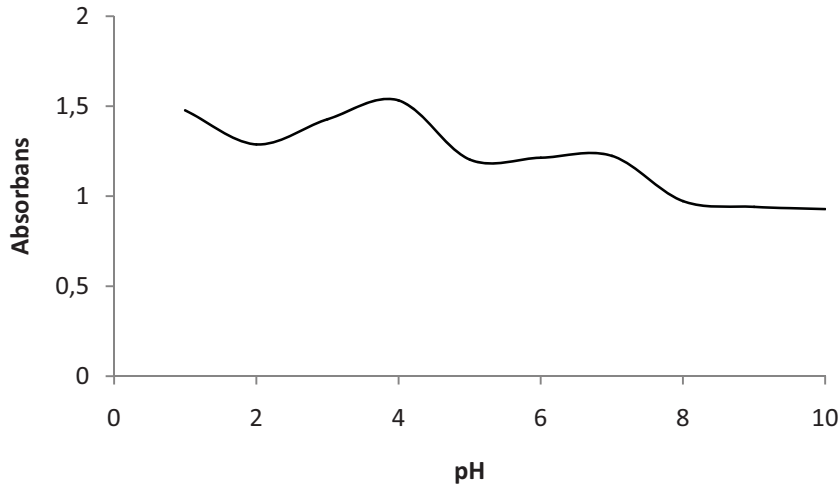
**Şekil 2.** [N,N’-bis(4 metoksisalisiliden)-1,2-diaminoetan] (MSE) Schiff Bazı Molekül Formülü

Yukarıda yapısı verilmiş olan MSE Schiff bazı ve Zn-MSE kompleksinin analitik özelliklerinin tespiti UV-GB spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşağıda serbest ligand ( $5 \times 10^{-5} M$ ) ve komplekse ( $1 \times 10^{-5} M$  metal +  $5 \times 10^{-5} M$  ligand karışımı) ait 200-900 nm dalga boyu aralığındaki UV-GB spektrumları Şekil 2’de verilmektedir. Komplekse ait absorpsiyon ölçümleri için 278 nm dalga boyu seçilmiş, ancak spektrumundan da görüldüğü gibi serbest ligand ve kompleksin spektrumlarında büyük ölçüde çakışmalar olduğundan, bu dalga boyunda ölçülen absorpsiyon değerinden teorik olarak artan ligandın absorpsiyonu çıkarılarak düzeltilmiş absorpsiyon ( $A_{corr}$ ) değerleri hesaplanmıştır. Komplekse ait absorpsiyon değerleri olarak  $A_{corr}$  değerleri kullanılmıştır.



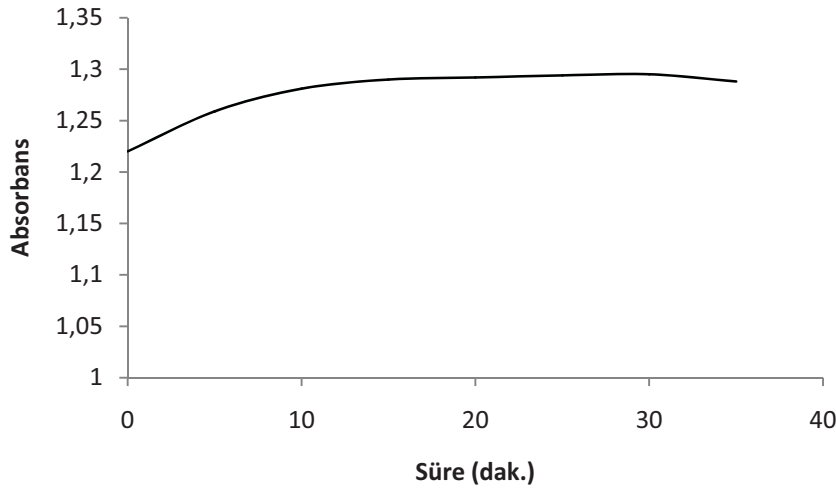
Şekil 3. MSE ve Zn-MSE Spektrumları

Kompleksleşme veriminin en yüksek olduğu pH'nin tespit edilebilmesi amacıyla, çözelti pH'ları 1-10 aralığında değiştirilerek kompleksin absorbans değişimleri incelenmiştir. Şekil 3'de verilen pH etkisinin incelendiği grafikten de görülebileceği gibi, kompleksleşme veriminin pH=4'de en yüksek olduğu görülmektedir.  $\text{pH} \leq 3$  imin bağları parçalandığından, ligandın yapısının bozulması söz konusu olmaktadır ve yüksek pH değerlerinde de yapın sabunlaşması söz konusu olacağından, seçilen pH = 4 değeri yağ uygulamaları açısından oldukça uygun görülmektedir.



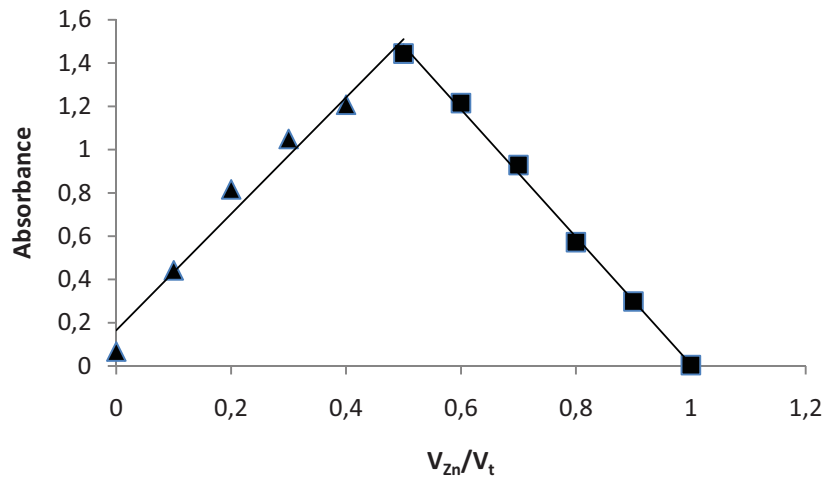
Şekil 4. Zn-MSE Kompleksinin pH ile Absorbans Değişimi

Kompleks oluşum reaksiyonunun denge konumuna ulaşması ve oluşan kompleksin kararlılık süresinin belirlenmesi amacıyla, kompleks absorbansının zamanla değişiminin incelendiği kinetik çalışma yapılmıştır. Şekil 5'den de görüldüğü gibi Zn-MSE kompleksinin oluşumunun tamamlanması için 20 dakikalık sürenin yeterli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5. Zn-MSE kompleksine ait kinetik çalışma (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

Yöntemin asıl amacı Zn(II) iyonunun yağ fazından ekstraksiyonunun sağlanması olmakla birlikte, bu ekstraksiyonun gerçekleşmesini sağlayan olay kompleksleşme reaksiyonu olması sebebiyle, Zn-MSE kompleks bileşiği ile ilgili metal-ligand (M:L) birleşme oranı ve kompleks oluşum sabitinin değerinin de tespiti analitik açıdan önemlidir. Sürekli değişim oranı (Job's metodu) uygulandığında, Şekil 6'dan da görüldüğü gibi, M:L birleşme oranı 1:1 olarak ve çoklu bileşen analizi yöntemi[41] kullanılarak da kompleks oluşum sabitinin büyüklüğü  $K_{ol} = 1,4(\pm 0,2) \times 10^4$  olarak hesaplanmıştır. Bu bilgiler sayesinde Zn-MSE kompleks bileşiği ve bu kompleksleşme reaksiyonuna dayalı olarak gerçekleştirilen ekstraksiyon ile ilgili analitik parametreler aydınlatılmış olmaktadır.



Şekil 6. Zn-MSE kompleksi için Job Metodu (pH=4,  $\lambda=278$  nm)

### 3.1 Optimum Ekstraksiyon Koşulları

Ekstraksiyon işlemlerinden sonra FAAS ile Zn(II) tayini yapılması esnasında, elde edilen ekstraktların yüksek organik içeriğinden kaynaklanabilecek olası spektral girişimlerin önlenmesi amacıyla, kompleks bileşiği içeren sulu faza derişik HCl eklenerek 24 saat bekletilmiştir. MKD yöntemi uygulanması esnasında, deneysel sonuçlara etki eden değişkenlerin her birine bağlı olarak 3 farklı denklem elde edilmektedir. Bu denklemlerin nümerik analizde iterasyon yöntemi ile çözümünden Çizelge 2'de verilen optimum koşullar hesaplanmıştır.

**Çizelge 2.** Sıvı Yağlardan Zn(II) ekstraksiyonu için gerekli optimum koşullar

	<b>Schiff Baz*/Zeytin yağ (mL/g)</b>	<b>Süre (dakika)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>
Zn	1.1	23	26

\*Ekstraksiyonlarda  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> MSE çözeltisi kullanılmıştır.

### 3.2 Yöntemin CRM Uygulamaları

Optimum koşullarda, yöntemin yağ bazlı standartlarla yapılan uygulamasında Çizelge 3’de görülen % geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

**Çizelge 3.** Conostan CRM ile optimum koşullarda, Zn(II) için geri kazanım testi sonuçları

	<b>Teorik Değer (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>DeneySEL Değer (µg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Geri Kazanım</b>
1	20,00	18,42	92,1
2	20,00	18,53	92,7
3	20,00	17,63	88,2
4	20,00	19,47	97,4
5	20,00	19,51	97,6
6	20,00	19,03	95,2
7	20,00	17,14	85,7
8	20,00	19,21	96,1
9	20,00	18,48	92,4
10	20,00	19,18	95,9

Çizelgeden de görüldüğü gibi sonuçlar oldukça tatmin edicidir. Ortalama % geri kazanım değeri %93,3(±3,9) olarak hesaplanmıştır. Yöntemin CRM’ye uygulanmasında, Zn(II) derişimi için doğru ve kesinliği yüksek bir analiz sonucu verdiğini söylemek mümkündür.

### 3.2 Yöntemin Bitkisel Yağlar ve Zeytinyağına Uygulanması

Yağ örneklerinden Zn(II) ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini için geliştirilen yeni metodun yenilebilir sıvı yağ örneklerine uygulanması için zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısır özü yağı ve kanola yağı temin edilmiştir. Herhangi bir işlem görmemiş ve 2 ppm Zn(II) içerecek şekilde CRM eklenmiş yağ örnekleri, belirlenen optimum şartlarda, MSE kullanılarak alkollü-sulu faza ekstrakte edilmiş ve FAAS ile Zn(II) tayinleri yapılmıştır. Çizelge 4’de bu uygulamanın sonuçları verilmektedir.



**Çizelge 4.** Çeşitli sıvı yağlardan MSE ile Zn(II) ekstraksiyonu ve tayini

Örnek	Zn		
	Eklenen ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Ölçülen ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Geri Kazanım
Zeytinyağı	—	0,17±0,03	—
	2,00	1,86±0,17	92,9
Ayçiçek yağı	—	0,08±0,02	—
	2,00	1,91 ± 0,11	95,3
Mısırözü yağı	—	0,06±0,01	—
	2,00	1,81 ± 0,15	90,9
Kanola yağı	—	< LOD*	—
	2,00	1,68 ± 0,05	84,3

\*Geliştirilen yöntem ile Zn(II) tayini için dedeksiyon limiti(LOD)  $2,88 \times 10^{-3} \mu\text{g g}^{-1}$

Çizelgeden de görüldüğü gibi, bu yöntem ile oldukça küçük derişimlerde Zn(II)'nin tayini yapılabilmektedir ve standart eklenmiş gerçek yağ örnekleri için bulunan % geri kazanım değerleri ekstraksiyon ve tayin basamaklarında sistematik hata belirtisi göstermemektedir.

#### 4. TARTIŞMA

Sunulan bu çalışmada, yemeklik yağlarda Zn(II)'nin ekstraksiyonu ve ardından tayini için yeni geliştirilmiş bir yöntem önerilmektedir. Bu amaçla sulu karışımlarda çözünebilen ve metallerle şelat oluşturabilecek yeni bir Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Bu Schiff bazının Zn(II) ile kompleksleşmesi sayesinde yağ fazından Zn(II) ekstraksiyonu başarılmıştır. Geleneksel metal tayini yöntemleri, genellikle organik matriksin bozundurulması basamağını içerdiğinden [27,34], riskli bozundurma işlemleri gerektirir ve final çözültide örnek oldukça seyrelmiş hale gelir. Bu nedenle de seyrelmiş bu örnek çözeltisinin duyarlılığı ve analiz maliyeti yüksek, ICP-AES, ICP-MS veya GF-AAS gibi ölçüm teknikleriyle analiz edilmesi zorunluluğu doğabilir. Yağlarda eser element tayini için, farklı örnek hazırlama yöntemlerinin de kullanıldığı bilinmektedir. Triton X-100 gibi deterjan bazlı organik bir reaktif kullanılarak hazırlanan yağ emülsiyonunun direk olarak analiz edilmesi de yöntemlerden birisidir [28,42,43]. Ancak cihaza özel ekipmanlar gerektirmekte ve sonuçların kesinliğini üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Asit ile ekstraksiyondan sonra tayin [37] ise, çok zaman alıcı, kesinliği kötü ve sistematik hatalara oldukça açık görülmektedir. Önerilen bu yöntemde örnek bozundurma gerekliliği ortadan kaldırıldığından, analiz oldukça kısa sürede ve çok duyarlı tayin yöntemlerine gerek duyulmaksızın gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek verimle gerçekleşen MSE ile ekstraksiyon işlemi sayesinde; i) Yağın çözünürleştirilmesi sırasında meydana gelebilecek patlama ve örnek kaybı gibi olumsuzluklar önlenmiş, ii) Tayin için yüksek duyarlılıkta ve pahalı cihaz ihtiyacı ortadan kaldırılmış, iii) % geri kazanım değerleri yüksek, kesinliği ve duyarlılığı iyi, iv) toplam analiz süresi 1 saatten az olan hızlı ve yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışılan yemeklik yağlarda Zn derişimleri  $0,06-0,17 \mu\text{g g}^{-1}$  aralığında bulunmuştur ve bu derişimler literatür verileri ile uyum içerisindedir [32, 44]. Bu yöntemin, aynı matriks ortamında Cu(II), Fe(III), Ni(II) gibi metal iyonlarının tayininde de kullanılması planlanmaktadır. Bu çalışmanın önderiştirme amaçlı uygulamaları da daha sonraki çalışmalar kapsamında planlanmaktadır. Bu sayede yemeklik yağlarda metal tayinleri için tayin sınırının daha düşürülmesi de olası gözükmemektedir. Literatürde, Batı ve grubunun, Pb-piperazinditiyokarbomat ve Zn-piperazinditiyokarbomat komplekslerinden faydalanarak katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle yemeklik yağlarda sırasıyla Cu ve Cd tayini yaptığı rapor edilmektedir [45, 46]. Önerilen yöntemde kullanılan MSE Schiff bazının da benzer şekilde uygulamalarda, akışa enjeksiyon sistemi içinde yemeklik yağlarda metal tayini için kullanılması da hedeflerimiz arasındadır. Böylelikle analiz süresi, maliyeti ve sistematik hata kaynaklarının azaltılması planlanmaktadır.

## KAYNAKÇA

- [1] G. L. Eichhorn, J. C. Bailor Jr., “Metal Ion Catalysis in the Hydrolysis of Schiff Bases”, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2905-2907 (1953).
- [2] M. Bala, A.I.P. Sinha, “Coordination Behaviour of Some New Schiff Bases Towards Co(II), Ni(II) and Cu(II)”, *Asian Journal of Chemistry*, 1, 392-400 (1989).
- [3] M. Dolaz, V. McKee, A. Gölcü and M. Tümer, “Synthesis, structural characterization, thermal and electrochemical studies of the N,N'-bis[(3,4-dichlorophenyl)methylidene]cyclohexane-1,4-diamine and its Cu(II), Co(II) and Ni(II) metal complexes”, *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 1648–1654 (2009).
- [4] E. İspir, “The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff Bases and their metal complexes”, *Dyes and Pigments*, 82, 13-19 (2009).
- [5] Z. Guo, R. Xing, S. Liu, Z. Zhong, X. Ji, L. Wanga and P. Li, “Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan”, *Carbohydrate Research*, 342, 1329–1332 (2007).
- [6] R. Zhang, Q. Wang, Q. Li and C. Ma, “Syntheses and characterization of triorganotin(IV) complexes of Schiff base derive from 4-amino-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol and 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol with p-phthalaldehyde”, *Inorganica Chimica Acta* 362, 2762–2769 (2009).
- [7] S.K. Bharti, G. Nath, R. Tilak and S.K. Singh, “Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring”, *European Journal of Medicinal Chemistry* 45, 651–660 (2010).
- [8] A. A. El-Sherif and T. M.A. Eldebss, “Synthesis, spectral characterization, solution equilibria, in vitro antibacterial and cytotoxic activities of Cu(II), Ni(II), Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes with Schiff base derived from 5-bromosalicylaldehyde and 2-aminomethylthiophene”, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 79, 1803-1814 (2011).
- [9] S. E.H. Etaiwa, D. M. Abd El-Aziza, E. H. Abd El-Zaherb and E. A. Ali, “Synthesis, spectral, antimicrobial and antitumor assessment of Schiff base derived from 2-aminobenzothiazole and its transition metal complexes”, *Spectrochimica Acta Part A* (2011).
- [10] K. Nejati, Z. Rezvani and B. Massoumi, “Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes”, *Dyes and Pigments*, 75, 653-657 (2007).
- [11] H. Joshi, F. S. Kamounah, C. Gooijer, G. Zwan and L. Antonov, “Excited state intramolecular proton transfer in some tautomeric azo dyes and schiff bases containing an intramolecular hydrogen bond”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152, 183–191 (2002).
- [12] M. Bagherzadeh and M. Amini, “Synthesis, characterization and catalytic study of a novel iron(III)-tridentate Schiff base complex in sulfide oxidation by UHP”, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 21–25 (2009).
- [13] A. Stamatisa, P. Doutsis, C. Vartzoumaa, K.C. Christoforidisb, Y. Deligiannakisb and M. Loulodi, “Epoxidation of olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by new symmetrical acetylacetonone-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297, 44–53 (2009).
- [14] X. Du, X. Yu, “Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric Mn(III)-Schiff base complexes”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 126, 109- 113 (1997).
- [15] D. Chatterjee, S. Mukherjee and A. Mitra, “Epoxidation of olefins with sodium hypochloride catalysed by new Nickel II –Schiff base complexes”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 154, 5–8 (2000).
- [16] R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, P. Iyer and A.K. Bhatt, “Enantioselective catalytic epoxidation of nonfunctionalized prochiral olefins by dissymmetric chiral Schiff base complexes of Mn(III) and Ru(III) metal ions II”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120, 101-108 (1997).

- [17] Y. Li, X. Fu, B. Gong, X. Zou, X. Tu and J. Chen, "Synthesis of novel immobilized tridentate Schiff base dioxomolybdenum(VI) complexes as efficient and reusable catalysts for epoxidation of unfunctionalized olefins", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 322, 55–62 (2010).
- [18] B. Ziyadanoğulları, D. Ceviziçi, H. Temel and R. Ziyadanoğulları, "Synthesis, characterization and structure effects on preconcentration and extraction of N,N'-bis-(salicylaldehyde)-1,4-bis-(p-aminophenoxy) butane towards some divalent cations", *Journal of Hazardous Materials*, 150, 285–289 (2008).
- [19] E. Köse Baran and S. Bağdat Yaşar, "Copper and Iron Determination with [N,N'-Bis(salicylidene)-2,2'-dimethyl-1,3-propanediaminato] in Edible Oils Without Digestion", *Journal of the American Oil Chemists*, 87, 1389-1395 (2011).
- [20] D. Kara, A. Fisher and S. J. Hill, "Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4", *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1165–1169 (2009).
- [21] Z. Cimerman, N. Galic and B. Bosner, "The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents", *Analytica Chimica Acta*, 343, 145-153(1997).
- [22] A. Afkhami, M. Abbasi-Tarighata and H. Khanmohammadi, "Simultaneous determination of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions in foodstuffs and vegetables with a new Schiff base using artificial neural Networks", *Talanta*, 77, 995–1001(2009).
- [23] L. R. Cárdenas, A. J. Leonel, N. M. B. Costa and F. P. Reis, "Zinc bioavailability in different beans as affected by cultivar type and cooking conditions", *Food Research International*, 43, 573–581(2010).
- [24] J. Cao, P.R. Henry, S.R. Davis, R.J. Cousins, R.D. Miles, R.C. Littell and C.B. Ammerman, "Relative bioavailability of organic zinc sources based on tissue zinc and metallothionein in chicks fed conventional dietary zinc concentrations", *Animal Feed Science and Technology*, 101, 161–170 (2002).
- [25] L. Yanga, X. Yanga, J. Piao, Y. Tiana, P. Li, Y. Wanga and J. Wang, "Studies on zinc bioavailability from a representative diet in Chinese urban women of childbearing age using a double label stable isotope technique", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19, 159–164(2005).
- [26] W. A. House, "Trace element bioavailability as exemplified by iron and zinc", *Field Crops Research*, 60, 115-141(1999).
- [27] E. J. Llorent-Martinez, P. Ortega-Barrales, M.L. Fernandez-de Cordova, A. Dominguez-Vidal and A. Ruiz-Medina, "Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain", *Food Chemistry*, 127, 1257-1262 (2011).
- [28] R. M. de Souza, B. M. Mathias, C. L. P. da Silveira and R. Q. Aucelio, "Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for trace multi-element determination in vegetable oils, margarine and butter after stabilization with propan-1-ol and water", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60, 711-715 (2005).
- [29] P. L. Buldini, D. Ferri and J. L. Sharma, "Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography", *Journal of Chromatography*, 789, 549-555 (1997).
- [30] N. Zand, B. Z. Chowdry, F. B. Zotor, D. S. Wray, P. Amuna and F. S. Pullen, "Essential and trace element content of commercial infant foods in the UK", *Food Chemistry*, 128, 123-128 (2011).
- [31] M. Zeiner, I. Steffana and I.J.Cindric, "Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization", *Microchemical Journal* 81, 171– 176 (2005).
- [32] D. Mendil, Ö. D. Uluöztlü, M. Tüzen and M. Soylak, "Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry", *Journal of Hazardous Materials*, 165, 724-728 (2009).

- [33] L. S. Nunes, J. T.P. Barbosa, A. P. Fernandes, V. A. Lemos, W. N.L. dos Santos, M. G. A. Korn and L. S.G. Teixeira, "Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation", *Food Chemistry* 127, 780–783 (2011).
- [34] I. J. Cindric, M. Zeiner and I. Steffan, "Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS" *Microchemical Journal*, 85, 136-139 (2007).
- [35] M. N. Matos Reyes and R. C. Campos, "Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Talanta* 70, 929–932 (2006).
- [36] T. G. Diaz, A. Guiberteau, M.D. Lopez Soto and J.M. Ortiz, "Determination of copper with 5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbazone in olive oils by adsorptive stripping square wave voltammetry", *Food Chemistry* 96, 156–162 (2006).
- [37] G. Dugo, L. La Pera, G. L. La Torre and D. Giuffrida, "Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis", *Food Chemistry* 87, 639–645 (2004).
- [38] F. Lo Coco, L. Ceccon, L. Ciralo and V. Novelli, "Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis", *Food Control*, 14, 55–59 (2003).
- [39] K. Soliman and L. Zikovsky, "Determination of Br, Ca, Cl, Co, Cu, I, K, Mg, Mn, Na, Rb, S, Ti and V in Cereals, Oils, Sweeteners and Vegetables Sold in Canada by Neutron Activation Analysis", *Journal Of Food Composition and Analysis* 12, 85-89 (1999).
- [40] Morgan, E., *Chemometrics: Experimental Design*, Jhon Wiley & Sons Ltd, CHICHESTER, (1991).
- [41] H. H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy And Its Applications*, Springer Verlag, (1992)
- [42] A.N. Anthemidis, V. Arvanitidis and J. A. Stratis, "On-line emulsion formation and multi-element analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 537, 271-278 (2005).
- [43] M. Murillo, Z. Benzo, E. Marcano, C. Gomez, A. Garaboto and C. Marin, "Determination of copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 815-820 (1999).
- [44] A. Angioni, M. Cabitza, M. T. Russo and P. Caboni, "Influence of olive cultivars and period of harvest on the content of Cu, Cd, Pb, and Zn in virgin olive oils", *Food Chemistry*, 99, 525-529 (2006).
- [45] M. Yağan Aşçı, A. Efendioğlu and B. Batı, "Solid phase extraction of cadmium in edible oils using zinc piperazindithiocarbamate and its determination by flame atomic absorption spectrometry", *Turkish Journal of Chemistry*, 32, 431-440 (2008).
- [46] B. Batı and H. Cesur, "Determination of copper in edible oils by atomic absorption spectrometry after lead piperazinedithiocarbamate solid-phase extraction and potassium cyanide back-extraction", *Analytical Sciences*, 18, 1273-1274 (2002).