

T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK NANOPARTİKÜL KULLANILARAK
BRILLIANT BLUE BOYAR MADDESİNİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE UV-VIS
SPEKTROFOTOMETRE İLE TAYİNİ

Tezi Hazırlayan
Muhammet Enes BAYRAM

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Aslıhan UZUN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2023
NEVŞEHİR

T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK NANOPARTİKÜL KULLANILARAK
BRILLIANT BLUE BOYAR MADDESİNİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE UV-VIS
SPEKTROFOTOMETRE İLE TAYİNİ

Tezi Hazırlayan
Muhammet Enes BAYRAM

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Aslıhan UZUN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2023

Prof. Dr. Aslıhan UZUN danışmanlığında **Muhammet Enes BAYRAM** tarafından hazırlanan " **Manyetik Nanopartikül Kullanılarak Brilliant Blue Boyar Maddesinin Zenginleştirilmesi ve UV-VIS Spektrofotometre ile Tayini** " başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

.../.../20..

JÜRİ

Danışman : Prof. Dr. Aslıhan UZUN

Üye : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Üye : Prof. Dr. Dilek NARTOP

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun.....tarih ve..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.../.../20..

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Muhammet Enes BAYRAM



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince üstün bilgisini paylaşmaktan kaçınmayan, gerekli malzeme ihtiyaçlarımı tedarik eden, her türlü konuda yardımcı olan ve çok emeği geçen danışman hocam Prof. Dr. Aslıhan UZUN' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında laboratuvar imkânlarını sunan Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden hocalarım Prof. Dr. Fatma KARİPCİN, Dr. Öğr. Üyesi Bahar Tuba FINDIK ve Öğr. Gör. Dr. Mürüvvet Begüm ÖZEN' e ve magnetik nanopartikül sentezini yapan Tarsus Üniversitesi' nden Dr. Öğr. Üyesi Fatma ULUSAL' a teşekkürlerimi sunarım.

Bu süre boyunca maddi ve manevi destek veren aileme ve arkadaşlarıma verdiği emeklerinden dolayı teşekkür ederim.

MANYETİK NANOPARTİKÜL KULLANILARAK BRILLIANT BLUE BOYAR MADDESİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE UV-VIS SPEKTROFOTOMETRE İLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Muhammet Enes BAYRAM

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

Eylül 2023

ÖZET

Bu çalışmada, çeşitli gıda ürünlerinde kullanılan brilliant blue boyar maddesinin manyetik nanopartikül kullanılarak zenginleştirilmesi ve UV-Vis spektrofotometre ile tayini gerçekleştirilmiştir. Model çözeltilere 20 µg brilliant blue ve 200 mg manyetik nanopartikül eklenerek vorteks ile karıştırılmış ve mıknatıs yardımıyla çözelti ve katı faz ayrıldıktan sonra adsorbe olan brilliant blue 7000 µL etil alkol ve 3000 µL 1 M HCl karışımı ile elüe edildikten sonra UV-Vis Spektrofotometre ile 630 nanometrede absorbans ölçümü yapılmıştır. Yöntemin optimizasyonu için manyetik nanopartikül miktarı, HCl derişimi, elüent hacmi, örnek hacmi, farklı boyaların girişim etkisi, farklı iyon etkisi, vorteks karıştırma süresi gibi parametreler araştırılmıştır. Brilliant blue için geri kazanma değeri %95' ten yüksek çıkmış, kör çözeltiler kullanılarak yapılan çalışmada gözlenebilme sınırı 0,09 µg/L olarak bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için brilliant blue boyar maddesi içeren örneklere analit eklemesi yapılarak yöntem uygulanmış ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir.

Yöntem brilliant blue içeren çeşitli içecek ve şekerleme örneklerine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Brilliant Blue, Manyetik Nanopartikül, Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu*

Tez Danışman: Prof. Dr. Aslıhan UZUN
Sayfa Adedi: 49

**PRECONCENTRATION OF BRILLIANT BLUE DYE USING MAGNETIC
NANOPARTICLES AND DETERMINATION BY UV-VIS
SPECTROPHOTOMETER**

(Master Thesis)

Muhammet Enes BAYRAM

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL
SCIENCES**

September 2023

ABSTRACT

In this study, the preconcentration of the brilliant blue dye used in various food products using magnetic nanoparticles and its determination by UV-Vis spectrophotometer were carried out. 20 µg brilliant blue and 200 mg magnetic nanoparticles were added to the model solution and mixed by vortex. After separating the solution and the solid phase with the help of a magnet, the adsorbed brilliant blue was eluted with a mixture of 7000 µL ethyl alcohol and 3000 µL 1 M HCl acid, and then absorbance was measured at 630 nanometers with a UV-Vis Spectrophotometer. For the optimization of the method, parameters such as magnetic nanoparticle amount, HCl concentration, eluent volume, sample volume, interference effect of different dyes, different ion effect, vortex mixing time were investigated. The recovery % for brilliant blue was found to be higher than 95%, and the detection limit was found to be 0.09 µg/L in the study using blank solutions.

In order to test the accuracy of the method, the method was applied by adding the analyte to the samples containing brilliant blue dyes and quantitative results were obtained. The method was applied to various beverage and confectionery samples containing brilliant blue.

Keywords: Brilliant Blue, Magnetic Nanoparticle, Magnetic Solid Phase Extraction

Thesis Advisor: Prof. Dr. Ashhan UZUN

Number of Pages: 49

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------------|
| TEZ BİLDİRİM SAYFASI | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | v |
| TABLolar LİSTESİ | ix |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xi |
| 1. BÖLÜM | |
| GİRİŞ | 1 |
| 2. BÖLÜM | |
| GENEL BİLGİLER | 3 |
| 2.1. Gıda Boyaları Hakkında Genel Bilgiler..... | 3 |
| 2.1.1. Gıda boyalarının sınıflandırılması | 3 |
| 2.1.2. Doğal gıda boyaları..... | 3 |
| 2.1.3. Yarı sentetik gıda boyaları | 5 |
| 2.1.4. Sentetik gıda boyaları..... | 5 |
| 2.2. Gıda, İlaç ve Kozmetik Boyalar (FD&C Boyalar)..... | 5 |
| 2.3. Brilliant Blue FCF Boyası ve Özellikleri..... | 7 |
| 2.4. Zenginleştirme Yöntemleri | 9 |
| 2.4.1. İyon değiştirme..... | 9 |
| 2.4.2. Çöktürme–birlikte çöktürme | 10 |
| 2.4.3. Buharlaştırma | 10 |
| 2.4.4. Elektrokimyasal zenginleştirme | 10 |

| | |
|---|----|
| 2.4.5. Kromatografik ayırma ile zenginleştirme | 10 |
| 2.4.6. Sıvı-sıvı ekstraksiyon | 11 |
| 2.4.7. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu | 11 |
| 2.4.8. Katı faz ekstraksiyonu..... | 11 |
| 2.5. Eser Elementlerin Adsorban Üzerinde Tutunması..... | 14 |
| 2.6. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Gıda Boyası Analizi İçin Yapılan Bazı Çalışmalar .. | 15 |
| 2.7. UV/Görünür Bölge Spektrofotometrisi..... | 17 |
| 2.8. Analitik Yöntem Tayinlerinde Kullanılan Bazı Terimler | 18 |

3. BÖLÜM

| | |
|---|-----------|
| GEREÇ VE YÖNTEM | 19 |
| 3.1. Fe ₃ O ₄ Sentezi | 19 |
| 3.2. Manyetik Fe ₃ O ₄ 'ün (3-aminopropil)trietoksisilan ile Kaplanması | 20 |
| 3.3. Yapı Analizi | 20 |
| 3.4. Gereç | 23 |
| 3.4.1. Kullanılan cihazlar | 23 |
| 3.4.2. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları..... | 25 |
| 3.5. Yöntem..... | 27 |
| 3.5.1. Brilliant blue FCF' nin dalga boyu taraması..... | 27 |
| 3.5.2. Katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak brilliant blue FCF'nin zenginleştirilmesi ve tayini | 28 |

4. BÖLÜM

| | |
|--|-----------|
| BULGULAR..... | 30 |
| 4.1 Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent Türü ve Hacminin Etkisi .. | 30 |
| 4.2. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek için HCl Miktarının Etkisi | 31 |
| 4.3. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent için HCl Miktarının Etkisi | 31 |
| 4.4. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Farklı Boyaların Etkisi..... | 32 |
| 4.5. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Farklı İyon Etkisi | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 4.6. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek Çözeltisi için Karıştırma Süresinin Etkisi | 33 |
| 4.7. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent Çözeltisi için Karıştırma Süresinin Etkisi | 34 |
| 4.8. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Nanopartikül Madde Miktarının Etkisi | 34 |
| 4.9. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek Hacminin Etkisi | 35 |
| 4.11. Gözlenebilme Sınırı (GS)..... | 36 |
| 4.12. Gerçek Örneklerin Analizi | 36 |
| 4.12.1. Brilliant blue FCF için gerçek örneklerin analizi..... | 36 |
| 5. BÖLÜM | |
| TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 39 |
| KAYNAKLAR | 42 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 48 |

TABLolar LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Tablo 2.1. | AB ve ABD Yetkili Kuruluşları Tarafından Onaylı Doğal Gıda boyaları.. | 3 |
| Tablo 3.1. | Manyetik Nanopartikülün XRD Ölçüm Sonuçları | 22 |
| Tablo 4.1. | Brilliant Blue FCF'nin Geri Kazanılmasında Elüent Türünün Etkisi..... | 30 |
| Tablo 4.2. | Brilliant Blue FCF'nin Geri Kazanılmasında Elüent Hacminin Etkisi | 30 |
| Tablo 4.3. | Brilliant Blue FCF'nin Geri Kazanılmasında Farklı Boya Eklemesinin Etkisi..... | 32 |
| Tablo 4.4. | Brilliant Blue FCF'nin Geri Kazanılmasında Farklı İyon Etkisi..... | 33 |
| Tablo 4.5. | Brilliant Blue FCF Boyası İçin Gerçek Örneklerin Analizi..... | 38 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 2.1. | FD&C Boya Maddelerinin Sınıflandırılması ve Genel Yapıları..... | 7 |
| Şekil 2.2. | Brilliant Blue Moleküler Yapısı..... | 8 |
| Şekil 2.3. | Analiti Ayırma ve Deriştirme Gösterimi..... | 9 |
| Şekil 2.4. | Eser Elementlerin Adsorban Üzerinde Tutunma Basamakları..... | 15 |
| Şekil 3.1. | Manyetik Nanopartikülün SEM Fotoğrafları..... | 21 |
| Şekil 3.2. | Manyetik Nanopartikülün XRD Ölçüm Sonuçları..... | 21 |
| Şekil 3.3. | Manyetik Nanopartikülün BET Analiz Sonuçları..... | 23 |
| Şekil 3.4. | Çalışmada Kullanılan Analitik Terazı ve Saf Su Cihazı Fotoğrafi..... | 24 |
| Şekil 3.5. | Çalışmada Kullanılan UV-Vis Spektrofotometre ve Vorteks Cihazı..... | 24 |
| Şekil 3.6. | Brilliant Blue FCF'nin Dalga Boyu Taraması Sonuçları..... | 28 |
| Şekil4.1. | Brilliant Blue FCF' nin Geri kazanılmasında Örnek Çözelti HCl Miktarının Etkisi..... | 31 |
| Şekil 4.2. | Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent HCl Miktarının Etkisi..... | 32 |
| Şekil 4.3. | Brilliant Blue FCF'nin Geri Kazanılmasında Örnek Çözeltisi için Karıştırma Süresinin Etkisi..... | 33 |
| Şekil 4.4. | Brilliant Blue FCF'nin Geri Kazanılmasında Elüent Çözeltisi için Karıştırma Süresinin Etkisi..... | 34 |
| Şekil 4.5. | Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Nanopartikül Madde Miktarının Etkisi..... | 35 |
| Şekil 4.6. | Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek Hacminin Etkisi..... | 35 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

BB: Brilliant Blue FCF,

A : Absorbans

UV-Vis : Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi

LOD : Gözlenebilme Sınırı

LOQ : Tayin Sınırı

mL : Mililitre

M : Molarite

g : Gram

μ L : Mikrolitre

ppm : milyonda bir

nm : Nanometre

FD&C : Federal Gıda, İlaç ve Kozmetik

INS : Uluslararası Numaralama Sistemi

WHO : Dünya Sağlık Örgütü

FAO : Gıda Tarım Örgütü

JECFA : Birleşik FAO/WHO Gıda Katkıları Uzmanlar Komitesi

c : Işık Hızı

λ : Dalga Boyu

h: Planck Sabiti

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Dünya üzerinde yaşamakta olan insanoğlunun her zaman için gıda ihtiyacı var olmuştur ve var olacaktır. Zamanla gıda çeşitleri artmış, çeşitlenmiş ve değişmeye uğramıştır. Gıda ihtiyacı günümüz yüzyılına gelene kadar daha da etkisini arttırmıştır. Gıda ticaretinde tüketiciye sunulan ürünlerin beğenilmesi ve ürünün zamanla renk değişimini engellemek için renkli boyar madde kullanmaya başlamışlardır. Gıda ürünlerini farklı renkler kullanılarak satışa sunmak, tüketici için daha cazip gelmesine yol açmıştır. Son yıllarda tüketicilerin daha da bilinçlenmesinin bir sonucu olarak, beslenme yoluyla sağlığın korunmasına olan eğilim artmıştır. Bu durum, fonksiyonel gıda terimini ve sektörünü ortaya çıkarmıştır [1]. Zamanla dünya nüfusunun artmasına paralel olarak gıda ihtiyacı artmış, bu durum gıda sektörünün endüstriyellemesine ve işlenmiş ürünlerin üretiminde çeşitli gıda boyalarının kullanımına sebep olmuştur. Bu sayede boyar maddelerin kullanımını oldukça artmıştır.

Tarihçe olarak gıda boyaları ilk olarak Mısırlılar tarafından gıdaları renklendirmek için kullanmıştır [2]. Günümüzde tüketicilerin bilinçlenmesiyle sentetik gıda bileşenlerinden de uzaklaşmaya yönelik bir akım başlamıştır [3]. Fakat gıda katkı maddelerinin bir parçası olan gıda boyaları günümüzde büyük ve önemli bir yere sahiptir. Gıda boyalarının kullanılması müşterilerin albenisini kazanmak için oldukça önemlidir. Gıda rengini etkileyerek tüketicinin isteğine uygun biçime getirmesi nedeniyle gıda satışını etkilemektedir. Ürünün doğal rengini daha canlı göstermek, renksiz ürünleri renklendirmek, zamanla rengini kaybeden ürünlerin rengini stabilize etmek için kullanılmaktadır [4,5]. Gıda boyaları kalitesiz ürünleri kaliteli gösterebileceğinden dolayı tüketiciyi yanıltma yöneliminde olunmaması için yasal düzenlemeler getirilmiştir [6].

Günümüzde gıda boyalarının ürün içindeki kullanım miktarlarını bulabilmek için birçok farklı yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerin başında UV-Vis spektrofotometresi

gelmektedir. Bu yöntem ışık ile ışığı absorbe eden madde arasındaki etkileşimi esas alan bir tayin yöntemidir. Tayin sonucuna etki edecek birden fazla faktör bulunmaktadır. Bunların başında matriks etkisi gelir. Doğru ve sağlıklı bir tayin sonucu alabilmek için matriks etkisinin olmaması gerekmektedir. Yani analit ile matriks bileşenlerinin ayrılması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı ayırma yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada analiti ve matriksi birbirinden ayırmak ve analit derişimini arttırmak için katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Katı faz ekstraksiyonu, boya ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde kesinlik ve doğruluk olarak oldukça yüksek ve çevre dostu olan uygulanması kolay bir yöntemdir [7]. Bu ayırma yöntemi katı faz üzerinde analit adsorpsiyonu sonrasında uygun bir çözücü kullanılarak analitin elüe edilmesi esasına dayanmaktadır [8]. Katı faz ekstraksiyonu, biri sıvı bir diğeri katı faz kullanılarak yapılan ayırma yöntemidir.

Absorban olarak manyetik nanopartikül olan demir oksit, analit olarak ise brilliant blue FCF boyar maddesi kullanılmıştır. Yöntemin optimizasyonu için, dalga boyu taraması, HCl miktarının etkisi, elüent hacminin etkisi, elüent ve örnek akış hızları, vorteks süresinin etkisi, adsorban miktarının etkisi, örnek hacminin etkisi, farklı iyonların ve farklı boyaaların etkisi araştırılmıştır. Optimum deney şartları belirlendikten sonra gözlenebilme sınırı hesaplanmıştır. Geliştirilen bu yöntemin doğruluğunun ispatı için önce gerçek örneğe analit ilavesi yapılmıştır. Sonrasında yöntemin uygulaması piyasadan satın alınan çeşitli şekerleme ve içecekler gibi hazır ürünlerde uygulanmıştır.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Gıda Boyaları Hakkında Genel Bilgiler

Günümüzde gıda boyaları geniş kullanım alanına sahiptir. Renk verme özelliği olan gıda boyaları fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal açıdan farklılık göstermelerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanımı mevcuttur. Gıdaların zamanla renginin solması, bazı gıda çeşitlerinde standart bir renk oluşumu gözlenememesi, gıdanın istenen renk veya renk çeşidine elverişli olmaması, gıdalarda tüketici için istenen renk elde edilememesi sebeplerinden dolayı gıda boya kullanımına istek ve ihtiyaç duyulmuştur [9].

2.1.1. Gıda boya kullanımının sınıflandırılması

Her gıda katkı maddesinin uluslararası numarası mevcuttur. ‘‘E’’ numarası ile isimlendirilir. ‘‘E’’ numarası ‘‘European’’ kelimesinden gelmektedir [3].

2.1.2. Doğal gıda boya

Doğal gıda boya bitki ve hayvansal organizmalar tarafından sentezlenmektedirler. Gıda endüstrisi de doğal gıda bileşenleri alternatifini arayışındadır [9]. Doğal gıda boya kullanımının bir kısmı da minerallerin yapısında bulunmaktadır. Tablo 2.1.’ de AB ve ABD yetkili kuruluşlarınca onaylı doğal gıda boya verilmiştir.

Tablo 2.1. AB ve ABD Yetkili Kuruluşları Tarafından Onaylı Doğal Gıda Boyaları [10]

| Doğal Gıda Boyaları | AB Kodu | Sertifika | Elde Edildiği Kaynak/Renk/Spesifik Özellikleri |
|--|---------|-----------|---|
| Curcimin, zerdaçal, turmeric oleoresin | E 100 | Evet | Curcuma longa; turuncu-sarı; güçlü bir koku, keskin tat |
| Riboflavin | E 101 | Evet | Yarısentetik, bakteriyel |

| | | | |
|-------------------------------------|--------|------|---|
| | | | fermantasyondan elde; sarı-yeşil; ışığa hassas, acı tat |
| Karminik asit ve karmin | E 120 | Evet | Dişi coccus böceği; turuncu-kırmızı, pembe-kırmızı |
| Klorofil | E 140 | - | Yonca ve ısırğan otu; zeytin yeşili; fotooksidasyona duyarlı |
| Karamel | E 150 | Evet | Karbonhidratlar; kahverengi |
| Karoten β -karoten | E 160a | Evet | Hurma yağı; turuncu, sarı; iyi pH stabilitesi, yağda çözünbilme, kolay okside |
| Anatto (Bixin) | E 160b | Evet | <i>Bixa orellana</i> çekirdeği, turuncu-kırmızı |
| Kapsantin, Kapsorubin, Paprika | E 160c | - | Kırmızı biber; kırmızımsı turuncu |
| Likopen | E 160d | - | Domates(<i>Lycopersicum esculentum</i>) |
| β -Apo-8-karotenol | E 160e | Evet | Portakal, yeşil sebzeler, β -karoten sentezi; turuncu, kırmızı |
| β -Apo-8-karotenol etil ester | E 160f | Evet | Portakal, yeşil sebzeler, β -karoten sentezi; turuncu, kırmızı |
| Kantaksantin | E 161a | - | Somon, karides; β -karoten sentezi; turuncu ve pembe |
| Lutein | E 161b | - | Kadife çiçeği yaprakları (<i>Togetes sp</i>); turuncu ve sarı |
| Betanin | E 162 | Evet | Kırmızı pancar kökü; kırmızı, pembe; ısı, ışık ve oksijene duyarlı |
| Antosiyanin | E 163 | Evet | Üzüm kabuğu, siyah havuç kırmızı lahana; Kırmızı, menekşe |
| Kalsiyum karbonat | E 170 | Evet | Mineral kayaçlar; beyaz; yüzey boyası |
| Titanyum dioksit | E 171 | - | Mineral kayaçlar; beyaz; yüzey boyası |
| Demir oksit ve hidroksitler | E 172 | Evet | Mineral kayaçlar; yeşil, kırmızı, siyah; yüzey boyası |
| Aliminyum | E 173 | - | Mineral kayaçlar; beyaz; yüzey boyası |
| Gümüş | E 174 | - | Beyaz; yüzey boyası |
| Altın | E 175 | - | Sarı; yüzey boyası |
| Havuç yağı | Hayır | - | Turuncu-kırmızı |
| Mısır endosperm yağı | Hayır | - | Sarı |
| Pamuk tohumu unu | Hayır | - | Yeşil |

| | | | |
|----------------|-------|---|---------------|
| Demir glukonat | Hayır | - | Kırmızı |
| Meyve suyu | Hayır | - | Kırmızı |
| Paprika | Hayır | - | Kırmızı |
| Safran | Hayır | - | Yeşil-turuncu |

2.1.3. Yarı sentetik gıda boyaları

Yarı sentetik gıda boyaları, kaynağı doğal merkezli maddelerin farklı farklı işlemlerden geçirilmesiyle üretilmektedirler. Örneğin; sodyum–potasyum tuzlarının şekerle 150°C' de NaOH, NH₄OH gibi katalizörlerle yakılması sonucunda karamel elde edilmektedir [9].

2.1.4. Sentetik gıda boyaları

Sentetik gıda boyalarının hemen hemen hepsinde başlangıç maddesi olarak kömür katranı kullanıldığı için “kömür katranı” boyalar da denilmektedir. Yapay boyaların insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır. Örneğin sentetik boya grubunda olan azo boyalar, vücuda alınması durumunda aromatik aminlere parçalanmakta; bu da yetişkinlerde baş ağrısına neden olmaktadır [11].

2.2. Gıda, İlaç ve Kozmetik Boyalar (FD&C Boyalar)

Bu boyalar; azo boyalar, trifenilmetan boyalar, indigoid boyalar ve flouressein boyalar olarak dört ayrı grupta incelenmektedir.

Azo Boyalar: Azo boyalar amin veya aromatik fenol gruplarının aromatik diazo bileşikleriyle tepkimesi sonucu oluşmaktadırlar. Gruplar içerisindeki en büyük gruba sahiptirler [12]. Doğal kaynaklardan elde edilen boyalar yıllarca kullanılmıştır. Sentetik boya endüstrisi gelişmesi üzerine sentetik boyalar doğal kaynaklı boyaların yerine kullanılmıştır [13].

Trifenilmetan Boyalar: Trifenilmetan boyalar yapısının içeriğinde sülfonik asit bulundurulur. Bu sayede suda çözünürlüğü yüksektir. Bir p-kinoit ve iki benzen halkası grupları trifenil metan karbonuna bağlanması sonucu oluşmaktadır.

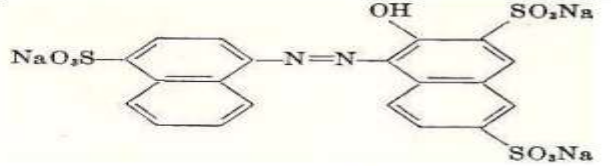
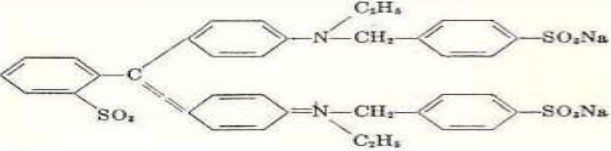
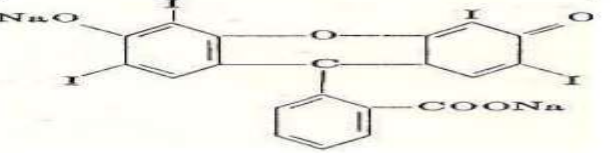
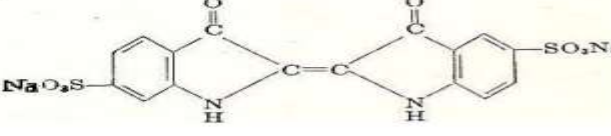
İndigoid Boyalar: İndigoid boyalar bazı bitkilerin içeriğinde glikozit olarak bulunmaktadır. Baz, asit, ışık ve yıkama gibi faktörlere karşı dayanıklıdır. İndigoid boyalar mavi boyar maddelerin en önemli grubunu oluşturur.

Fluoressein Boyalar: Fluoressein boyalar resorsin ile fitalik asitin ısıtılması sonucu meydana gelmektedir. Bu boyar maddeler kahverengi-kırmızı renkleri arasında değişen renkleri oluşturmaktadır [14].

FD&C boyalar suda kolay çözünürler. Fakat organik çözücülerde zor çözünürler.

Suda çözünürlüğü iyi olması sebebiyle gıda sektöründe çok ve yaygın kullanılmaktadır. Sentetik boyalar, doğal boyalara göre teknolojik işlemlerde daha stabil ve daha kuvvetli renk vermesi sebebiyle sıkça kullanılmaktadır [15].

Şekil 2.1.' de FD&C boya maddelerinin sınıflandırılması ve genel yapıları gösterilmiştir.

| | |
|--|---|
| <p>AZO BOYALAR</p> <p>FD ve C Kırmızı No.2 FD ve C Sarı No. 5 FD ve C Sarı No. 6 FD ve C Kırmızı No. 4 FD ve C Kırmızı No.40 Orange B</p> | <p>GENEL YAPISI</p>  |
| <p>TRİFENİLMETAN BOYALAR</p> <p>FD ve C Mavi No. 1 FD ve C Mavi No. 3 FD ve C Violet No. 1</p> | <p>GENEL YAPISI</p>  |
| <p>FLORESSEİN TİPİ BOYALAR</p> <p>FD ve C Kırmızı No. 3 FD ve C Kırmızı No. 3</p> | <p>GENEL YAPISI</p>  |
| <p>SÜLFOLANMIŞ İNDİGO BOYALAR</p> | <p>GENEL YAPISI</p> |
| <p>FD ve C Mavi No.2</p> |  |

Şekil 2.1. FD&C Boya Maddelerinin Sınıflandırılması ve Genel Yapıları [3]

2.3. Brilliant Blue FCF Boyası ve Özellikleri

Yapay bir renklendirici grubuna dahil olan brilliant blue FCF saf olarak doğada çok az bulunur. İçeriğinde bulunan siyanobakteri grubu üyeleri parlak mavi kromatofor bulundururlar [16]. Brilliant blue toz veya granül şeklinde bulunur ve suda oldukça kolay çözünür [17]. Kozmetik, ilaç ve gıda sektörlerinde kullanılan bu boyar madde 1929 yılından beri kullanıldığı bilinmektedir [18].

Bu boya, parlak mavi olarak da isimlendirilir ve sıklıkla tatlılarda, şekerlemelerde, içeceklerde, oyun hamurlarında, dondurmalarda ve renkli taş yapımında renklendirici olarak kullanılır.

Birçok gıda boyasının zararlarını sitoksite, genotoksite ve diğer çeşitlerini araştırmak için çok sayıda analiz yapılmasına rağmen brilliant blue için yapılan araştırmalar oldukça kısıtlı kalmıştır. Bunun sonucunda tüketiminde herhangi bir sınır konulması hususunda yetersiz kalmıştır [19]. Bu konuyla ilgili ilk çalışmayı yürüten Hansen vd.

(1966) genotoksik konusunda kendisini ispatlamasına rağmen bu alandaki çalışmaların sınırlı olmasından dolayı gölgede kalmıştır [20].

Molekül formülü: $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$

Molekül ağırlığı: 792,85 g/mol

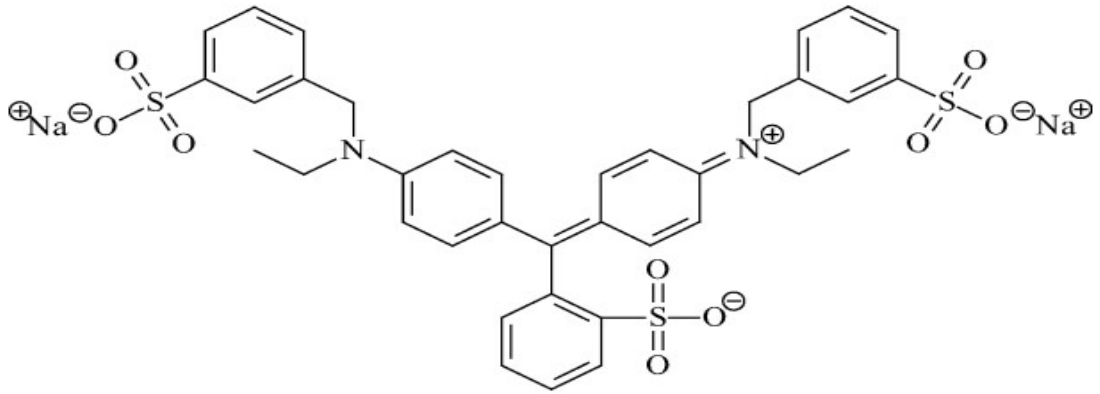
Boya Sınıfı: Trifenilmetan

Adlandırılması: Benzenemetanaminyum, N-etil-N-[4-[[4-[etil[(3-sülfofenil)metil]amino]fenil](2-sülfofenil)metilen]-2,5-sikloheksadien-1-iliden]-3-sülfo-, iç tuz, sodyum tuzu (1:2)

Cas No: 3844-45-9

Erime Noktası: 283 °C

INS: 133

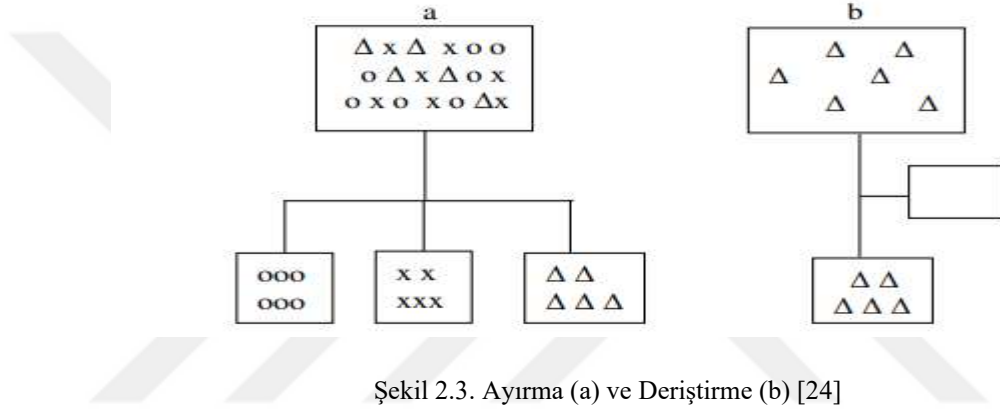


Şekil 2.2.- Brilliant Blue FCF nin moleküler yapısı [21]

Brilliant blue FCF'nin yapısı Şekil 2.2.' de verilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda Katkı Maddeleri Komitesi (JECFA) ve Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) brilliant blue gıda boyasının kabul edilebilir günlük alım miktarını 6,0 mg/kg ı aşmayacak şekilde bildirmiştir [22].

2.4. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemlerinde amaç analitin girişim etkisinden tamamen arındırılarak analiz için uygun derişime getirilmesidir. Bu yöntem, büyük miktardaki numune örneğinde çok düşük miktarlarda bulunan analit başka bir faza alınması esasına dayanmaktadır. Bu sayede analit daha düşük bir hacme alındığı için derişimi artmaktadır. Ayrıca derişimi artan analitin tayin etme olanağı da yükselmiş olur [23]. Analiti ayırma ve deriştirme Şekil 2.3.' te verilmiştir.



2.4.1. İyon değiştirme

Bu yöntemin temel çalışma prensibi kolon kullanılarak istenen analitin kolonda adsorbe edilmesidir. Bu sayede daha az çözücü kullanımı sonrasında farklı bir faza aktarılıp zenginleştirmeye dayanmaktadır. İyon değiştiricilerin seçiminde değişim hızı, değiştiricinin tekrarlanabilirliği ve analite uygun olması yöntemin güvenilirliğini ve verimi arttırmak için çok önemli rol oynamaktadır [23].

İyon değiştiriciler katyon ve anyon değiştiriciler olarak ikiye ayrılmaktadır. Katyon değiştiricilere örnek olarak sülfonat, fosfonat, fenolat ve karboksilat verilebilir. Anyon değiştiricilere örnek olarak primer amin, sekonder amin, tersiyer amin ve kuarterner amin verilebilir [25].

2.4.2. Çöktürme–birlikte çöktürme

Bu yöntem, ayrılması istenen analitin ona özgü bir reaktifle az çözünen yapıya çevrilerek çöktürülmesi esasına dayanır. Oluşan çökelek matris ortamından ayrılarak tekrar çözdürülüp ölçüm yapılır [26].

2.4.3. Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi uçuculuğu fazla olmayan metallerin kaynatılarak çözücüsünün ortamdan uzaklaştırılmasıyla derişiminin artırılmasına dayanmaktadır [26].

2.4.4. Elektrokimyasal zenginleştirme

Elektrokimyasal zenginleştirme yöntemi eser düzeydeki ağır metalleri çözümlerden elektroliz aracılığı ile elektrotun üstünde birikmesiyle ayırma yöntemidir. Sonrasında toplanan ağır metallerin bir kaba alınmasıyla zenginleştirme yapılması sağlanmaktadır [27].

2.4.5. Kromatografik ayırma ile zenginleştirme

Kromatografik ayırma yöntemi farklı farklı bilim dallarında geniş kullanım alanları sayesinde oldukça çok ve yaygın bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemin temel amacı kompleks yapı içeren birbirlerine benzer özellik gösteren maddeleri ayırmaktır. Kromatografik ayırmaların hepsinde istenen analit gaz, sıvı veya süper kritik akışkanı olan hareketli faz ile numuneden ayrılır. Durgun faz daha yavaş hareket ettiğinden birbirlerinden kantitatif veya kalitatif olarak ayrılmış olur [28].

2.4.6. Sıvı-sıvı ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi genellikle birisi sulu çözelti diğeri ise organik çözücünden oluşan iki farklı birbiriyle karışmayan sıvının istenilen analitin bir fazdan diğere faza geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Ekstraksiyon, sulu fazdan organik çözücü fazına istenilen fazın geçmesine, geri ekstraksiyon ise istenilen analitin sulu fazdan organik çözücü fazına geçmesi işlemidir [26].

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde istenilen analiti çözüp diğere faza aktarabilen fakat analiti içeren faz ile karışmayan bir başka sıvı eklenmesi temeline dayanmaktadır.

Analitin fazlar arası transferi sonrasında ayırma hunisine alınarak iki fazın birbiriyle ayrılması sonucu işlem tamamlanmış olur [29].

2.4.7. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu

Bu yöntemde çözeltinin içerisinde ayrılması istenen analit ile yüzey aktif maddenin ısıtıldıktan sonra yoğunlaşmasının sonrasında misel yapı oluşturmaktadır. Bu misel yapı öncelikle tek faz, ısıtıldıktan sonrasında iki faz şeklinde ayırma sağlamasına dayanmaktadır.

Yüzey aktif madde oranı yüksek olan faz yoğun faz, yüzey aktif madde oranı düşük olan faz ise sulu faz olarak isimlendirilir. Soğuduktan sonra ise tek faz görünümüne geçerler ve faz tekrardan homojenleşir [30].

2.4.8. Katı faz ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyon yöntemi tanım olarak adsorpsiyon bir yüzey alanına biriken madde miktarının artması ve dolayısıyla konsantrasyonunun artması olayıdır. Başka bir anlamda ise yüzeye molekül taneciklerinin yapışması durumudur [27]. Katı faz ekstraksiyonu örneğin ön uygulamadan geçmesi, kolonun içerisindeki ortamın şartlandırılması, kolondan örneğin geçirilmesi, kolonun spesifik çözücünden geçirilmesi ve örnek içinde istenen analitin örnekten uzaklaştırılması işlemlerinden oluşmaktadır. Kolonu şartlandırmak kolonda işlem öncesi oluşan kirlilikleri temizlemekte, yapılan

işlemlerin hata paylarını engellemek ve girişim yapan iyonlar mevcut ise temizlenmesi için oldukça önemli bir rol oynamaktadır [31].

Katı faz ekstraksiyonu katı-sıvı fazlar arasında gerçekleşmektedir. Yöntem olarak örnek sıvı fazda bulunan örneği adsorbe edebilecek kolon, manyetik parçacık veya diskten geçirilerek yüzeye tutunması sağlanır. Sonrasında ona uygun bir çözücü ile elüe edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu sayede örneğin içerisinde istenen analit örnekten ayrılmış olur [32].

Adsorpsiyon kimyasal olarak, fiziksel olarak alt gruplarda incelenir. Fiziksel adsorpsiyonda enerji diğer sınıflara göre düşük derecededir. Bu nedenle de oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan analit ile adsorplanma yüzeyi arasında iyonik ve kovalent bağ oluşumu gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon gibi hızlı olmadığı için çok fazla kullanımı gözlenmemektedir [33].

2.4.8.1. Katı faz ekstraksiyon uygulama yöntemleri

Çalkalama yöntemi

Bu yöntemde örnek, katı faza eklenip belirli bir süre çalkalanarak optimum adsorpsiyon sağlanır. Sonrasında çeşitli ayırma yöntemleri kullanılarak öncesinde ayırma sonrasında ise elüe işlemi yapılır [34].

Süzme yöntemi

Yüksek dağılma hızı ve tutunma hızı özelliğine uygun çözeltilerin bir disk aracılığı ile süzme işlemi yapıldıktan sonra diske adsorbe olan analitin uygun bir çözücü ile ayrılması metodudur [35].

Kolon yöntemi

Kolonlar uygun adsorban madde ile doldurularak hazırlanır. Bu yöntemde, önce ortam şartlandırılır sonra kolonun içerisinde adsorplanması hedeflenen analiti içeren numune belirli bir akış hızında geçirilir ve analit kolonda tutunurken matriks bileşenlerinin tutunmaması sağlanarak ayırma sağlanır. Kolondan matriks bileşenlerinin tamamen ayrılması için kolon tekrardan yıkanabilir.

Matriks bileşenlerinden ayrılan analit ise ona uygun bir çözücü sayesinde desorbe edilerek analitin kolondan ayrılması sağlanır [23].

2.4.8.2. Manyetik katı faz ekstraksiyonu

Manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi manyetik parçacık ile sıvı fazda bulunan örneğin etkileşimi esasına dayanmaktadır. Manyetik özelliği aracılığı ile filtre ve santrifüje ihtiyaç olmadan analiti adsorbe edilebilir [36, 37].

Bu ekstraksiyon yönteminde manyetik parçacıklara analitin adsorbe edilmesi çalkalama, kendiliğinden veya karıştırma gibi basit işlemlerle gerçekleştirilebilir. Manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi adsorbe etme, ayırma işlemi ve elüe edilmek üzere sırasıyla üç işlemden oluşmaktadır. İlk adımda, örnek manyetik nanopartiküller ile analitin adsorbe edebilmesi için eklenir. Yüzey alanı oldukça geniş olan nanopartiküllerin numune içerisinde dağılımı, uygun bir karıştırma yöntemi, karıştırma hızı ve süresi uygulanması sonucu optimum dereceye ulaşılır ikinci adım olan ayırma işlemi uygulanır. Ayırma işlemi ise istenen analiti adsorbe etmiş nanoparçacıklarından numune örneğinin geriye kalan çözeltisinin ayrılması işlemidir. Son olarak üçüncü adım olan elüe işlemi, analitin uygun bir çözücü varlığında nanopartikülden ayrılması işlemidir. Bu işlemde geri kazanımın yüksek olması için çözücü seçimi oldukça önemlidir [38]. Adsorbanın elüent çözeltisinden ayrılabilmesi için bulunmuş olduğu kabın çeperine tutulmuş mıknatıs aracılığıyla yapılması mümkündür. Sonrasında uygun metotla analiz yapılarak işlem tamamlanmış olur [39].

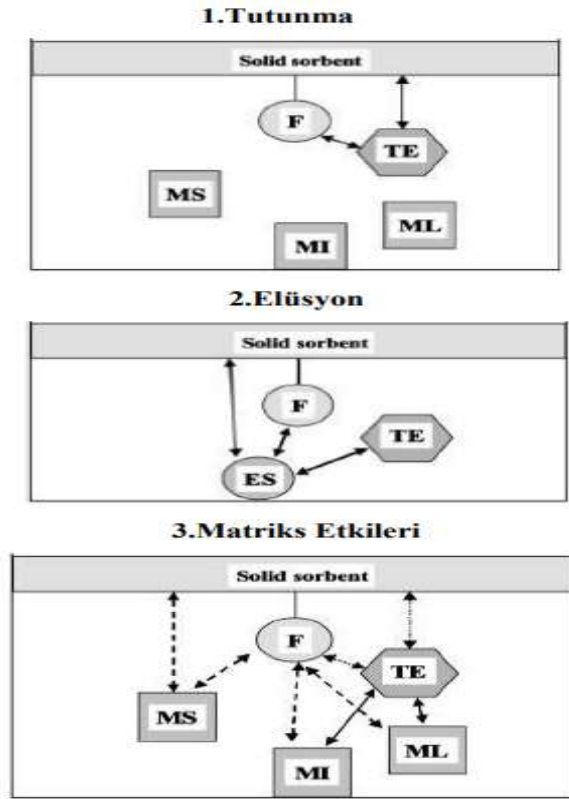
- Manyetik katı faz ekstraksiyonun manyetik olmayan maddelere göre oldukça avantajları vardır. Bu avantajlar;
- Sadece mıknatıs aracılığı ile kolon, disk, kartuş gibi malzemeler olmadan işlemleri yapabilmesine olanak sağlar.
- Kolonda sorbent kullanımı sonucu herhangi bir tıkanma görülmesini engelleyebilir [40].
- Oldukça kolay bir şekilde ayrılması sonucunda işlem süresini kısaltır.
- Yüzey alanı oldukça geniş olan manyetik nanoparçacıklar daha az çözücü kullanmasını sağlar.
- Parçacığın geri dönüşümlülüğü ve tekrarlanabilirliği sayesinde daha uygun bir maliyetle işlemlerin yapılmasına olanak sağlamaktadır [41].

Manyetik Nanopartikül (MNP)

Manyetik nanopartiküller (MNP) katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME), katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) yöntemleri için zenginleştirmede ve ayırma metodlarında önemli rol oynamaktadır. Manyetik nanopartiküller (MNP) mıknatıslanma kuvveti ile hızlı ve kolay bir şekilde istenmeyen ortamdan ayrılabilir [42]. Ayrıca nanopartiküllerin tekrarlanabilirlik özelliği sayesinde maliyet bakımından avantaj sağlamaktadır.

2.5. Eser Elementlerin Adsorban Üzerinde Tutunması

Zenginleştirme için örnek numune içerisindeki eser elementlerin adsorban üzerinde tutunması gereklidir. Adsorbanın eser elementi tutmasına uygun olarak seçilmesi oldukça önemlidir [43]. Eser elementlerin adsorban üzerinde tutunmasının uygulama basamakları Şekil 2.4.' te verilmiştir.



Şekil 2.4. Katı Adsorban Yüzeyinde Meydana Gelen Etkileşimler. F, Fonksiyonel Grup; TE, Eser Element; MS, Matriks Çözücüsü; MI, Matriks İyonları; ES, Elüsyon Çözücüsü [43]

2.6. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Gıda Boyası Analizi İçin Yapılan Bazı Çalışmalar

Flury ve Flühler (1994), yaptığı çalışmalar sonucunda brilliant blue FCF'nin toprakta suyun akış yolunu belirlenmesi için renklendirilmesinde faydalı boya izleyici olduklarını tespit ettiler [44].

Mittal (2006), biyosorbent olan tavuk tüyünü kullanarak brilliant blue FCF'nin atık sudan uzaklaştırmasını sağlamıştır. Yapılan incelemeler sonucunda adsorpsiyonun, tüm derişim aralığında difüzyon yoluyla başarıyla uygulanabilir olduğu kanıtlanmıştır [45].

Dinç (2007), yaptığı çalışmalarda gıda sektöründe suda çözünen sentetik boyalardan bazıları olan karmoisin, amarant, ponceau 4R, tartazin, sunset yellow, allura red ve brilliant blue'nun analizini yapmıştır. Bu boyaların kullanıldığı şekerlemeler, yenilebilir

buzlar ve alkolsüz aromalı içeceklerde varlığını sırası ile 520 nm, 520 nm, 512 nm, 430 nm, 484 nm, 509 nm, 630 nm dalga boylarında ölçümlerini yapmıştır [46].

Tekeli (2008), yaptığı çalışmalarda toz içeceklere renk vermesi için içerisinde bulunan azoburine, brilliant blue ve ponceau 4R spektrofotometrik analiz yöntemiyle bir arada tayin etmiştir [47].

Carolina ve arkadaşları (2009), baharat karışımlarındaki Sudan I-II-III-IV boyar maddelerinin tayinini UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirmiştir [48].

Soylak ve arkadaşları (2011), Sepabeads SP 70 reçinesini adsorbent olan kolonda Rodamin B boyar maddesini analiz etmiştir. Bu yöntemle ruj, atık su ve çeşitli içeceklerde tayini yapmıştır [49].

Bueno ve arkadaşları (2010), balıklardaki malahit yeşili kalıntılarının analizi için katı faz ekstraksiyon yöntemini geliştirmiştir [50].

Gaunt ve arkadaşları (1967), fareler üzerinde yapmış oldukları çalışmalar sonucunda LD50 değerini 8000 ppm' den fazla bulmuştur. [51].

Turabik (2008), bentoniteyi adsorbent işlevi gördürerek bazik sarı 28 ve kırmızı 46 boyalarının tayin öncesi katı faz ekstraksiyon yöntemini geliştirmiştir [52].

Mahmudi (2015), yaptığı çalışmalarda manyetik nanopartikül çinko ferritin yüzeyini, sodyum dodesil sülfat kullanarak modifiye etmeyi başarmıştır. Bu bileşimin özellikleri TEM, XRD, SEM VE FTIR kullanılarak incelenmiştir. Basic Violet 16 (BV16), Basic Red 18 (BR18) ve Basic Blue 41 (BB41) olmak üzere üç farklı boya üzerinde boya giderimi performanslarını yürütmüştür. Adsorpsiyon kapasitelerinin en yüksek seviyeleri sırasıyla 42, 61 ve 14 mg/g olmuştur [53].

Beşeri ve arkadaşları (2012), yaptıkları çalışmalarda manyetik nanopartikül nikel- çinko ferriti sentezlemeyi başarmıştır. Boya bozunma özelliğini fotokatalitik ozonlama yoluyla araştırmıştır. Sentezledikleri manyetik nanopartikülü FTIR, SEM, XRD ve AGFM ile karakterize etmiştir. Direct Green 6 (DG6) ve Reactive Red 198 (RR198) boyaalarını model olarak seçmiştir. UV-Vis ve iyon kromatografisi kullanarak boya bozunmalarını incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre fotokatalitik ozonlama yöntemi boya bozunumu için oldukça etkili bir yöntem olduğunu tespit etmişler [54].

2.7. UV/Görünür Bölge Spektrofotometrisi

Spektrofotometre terim olarak, bir çözeltinin absorbe ettiği ışık miktarını ölçüm yapan cihaz anlamına gelmektedir [55, 56].

Çözeltide absorbe edilmiş olan ışığın absorbe etme seviyesini veya geçirgenlik ve optik yoğunluğunu spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçüm yapılmaktadır [57].

Bu çalışmalar bütününde uygulanan yöntem de spektrofotometrik yöntem olarak adlandırılmaktadır. Radyasyon çeşidi olan ışık enerji biçiminden Max Planck denklemi ile gösterimi sağlanmaktadır [58].

Max Planck denklemi;

$$E = h \cdot \nu = hc/\lambda \quad (2.1.)$$

ν : Frekans λ :Dalga boyu h : Plank sabiti = 6.62×10^{-34} Js c : Işık hızı = 3×10^{10} cm/s

2.1.' de gösterilen Max Planck denkleminde de çıkartıldığı gibi ışık enerjisi ile dalga boyu ters orantılıdır. Işık enerjisi arttıkça dalga boyu azalır, dalga boyu arttıkça ışık enerjisi azalmaktadır [58,59]. Moleküllerin içerisindeki elektronlar ışığı absorbe ettiği enerji ile bazı seviyeler arasında geçişlere neden olmaktadır. Işık absorpsiyonu sonrasında elektronlar uyarılır ve temel halden uyarılmış hale geçiş olur [60]. Gözle görülebilir bölge elektromanyetik spektrum çizelgesinde 400 ile 800 nanometre(nm) arasında oldukça küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Görünür bölge altında olan bölgeye 100-400 nm arasına Ultraviyole, 400 nm ile 800 nm arasına ise infrared bölgesi adı verilmektedir [59]. Enerji bakımından UV ışını, görünür ışına göre daha yüksektir [60].

Max Planck moleküllerinin, atomların ışık yayabilmesi ve ışığı soğurabilmesi ancak kesikli ve belirli birimlerin olması gerektiğini savunmuş, kesikli birimlerin enerjisine ise kuant (en küçük ışık) olarak nitelendirmiştir. Bu en minimal enerjinin birimi kuantumdur [58, 61].

Tek bir kuantumun enerjisi 2.2' te gösterilmektedir.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2.)$$

Planck sabiti, $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js

Max Planck denklemi, dalga boyu arttıkça ters oranla radyasyon enerjisi azalır böylece daha tehlikesiz olduğunu, dalga boyu azaldıkça radyasyon enerjisinin de arttığını ve daha tehlikeli olduğunu göstermektedir.

2.8. Analitik Yöntem Tayinlerinde Kullanılan Bazı Terimler

Doğruluk: Elde edilmiş sonuçların gerçek değere yakın olma derecesiyle ilişkilendirilen doğruluk kavramı, gerçek değerinin tam belirlenmemesiyle birlikte tahmin niteliğinde ilerlemektedir. Güvenirliliğinin ispatı için uluslararası standart örneklerle karşılaştırılması en sağlıklı veriyi sağlayabilmektedir [62].

Kesinlik: Doğruluk ve kesinlik terimleri birbirlerinden farklı anlamlara gelmektedir. Örneğin bir sonucun doğruluğunun yüksek olması kesinliğin yüksek olması anlamına gelmemektedir. Tersine doğruluğunun düşük olması kesinliğin düşük olması anlamına gelmemektedir. Kesinlik birden fazla çıkan sonuçların birbirlerine yakınlık derecesiyle ölçülmektedir.

Gözlenebilme (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ): Gözlenebilme sınırı (LOD), tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimidir. Tayin sınırı (LOQ), analitik olarak kabul edilebilecek doğrulukta ve kesinlikteki en düşük miktardır [63].

3. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada, kozmetik, deterjan ve gıda gibi sektörlerde çeşitli ürünlerin renklendirmesi için kullanılan brilliant blue FCF boyar maddesinin manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde ayrılması ve zenginleştirilmesi sağlanmıştır.

Katı faz olarak demir oksit kullanılmıştır. Brilliant blue FCF boyar maddesi UV-Vis spektrofotometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir.

Manyetik özellik gösteren demir oksit sayesinde işlemler diğer yöntemlere göre oldukça düşük maliyetli, hızlı ve kolay gerçekleşmiştir.

3.1. Fe₃O₄ Sentezi

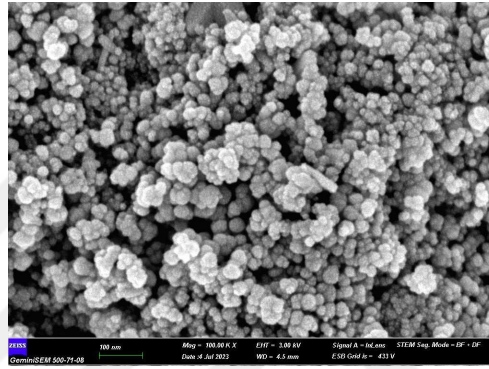
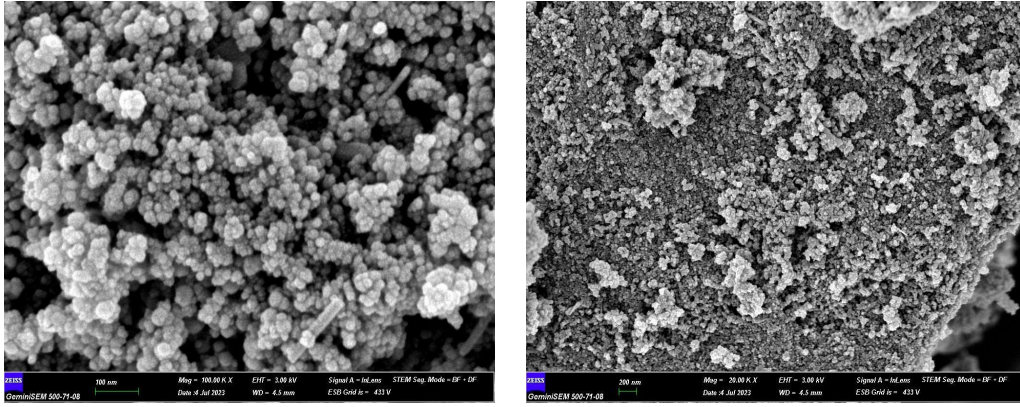
Asuha ve arkadaşlarının önerdiği yöntem uyarınca hazırlanan [Fe(NH₂CONH₂)₆](NO₃)₃ bileşiğinden 9,5 g tartılarak trietilen glikol içerisinde tamamen homojen olana kadar mekanik karıştırıcı ve ultrasonik banyo yardımıyla karıştırılmıştır. Ardından geri soğutucu altında 350 °C'ye kademeli olarak ısıtılarak manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu şartlar altında 12 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen ürün, tepkimeye girmeden kalan tepkenler ve trietilen glikol atığı kalmayana kadar etil asetat, etil alkol ve aseton ile manyetik olarak yıkanarak 35 °C'de etüvde kurutulmuştur. Son üründe 2,7 g manyetik özellikte Fe₃O₄ elde edilmiştir.

3.2. Manyetik Fe₃O₄'ün (3-aminopropil)trietoksisilan ile Kaplanması

Hazırlanan manyetik Fe₃O₄ bileşiğinden 1,58 g alınarak 100 mL saf aseton içerisinde ultrasonik banyoda yaklaşık 30 dk tamamen homojen olana kadar karıştırılmıştır. Bu karışıma 4 mL (3-aminopropil)trietoksisilan (hacimce % 4 olacak şekilde) eklenerek bu karışım 45 °C'de 24 saat manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu süre sonunda saf su ile yıkanarak 115 °C'de bir gece kurutulmuştur. Deney sonunda 1,8 g ürün elde edilmiştir [66].

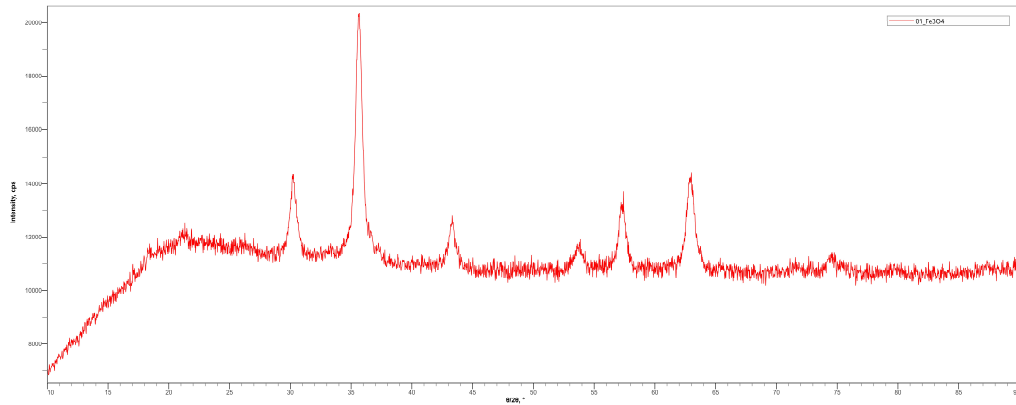
3.3. Yapı Analizi

Termal bozunma tekniği ile Fe(NH₂CONH₂)₆ kullanılarak elde edilen manyetik nanopartiküllerin 100 K ve 20 K büyütmede SEM görüntüleri incelendiğinde nanopartiküllerin küresel yapıları açıkça görülmektedir. Bununla birlikte tanecik boyutları 2-10 nm olduğu ve oldukça homojen bir dağılım ile topaklanma olmaksızın dağıldığı görülmektedir. Manyetik nanopartiküllerde en büyük problemlerin başında malzemenin kalıcı paramanyetik özelliğinden dolayı topaklanmaların meydana gelmesi ve kristal boyutu ile tanecik boyutlarının birbirinden çok farklı olması gelmektedir. Ancak çalışmada elde edilen taneciklerin gerçek boyutunun da oldukça küçük olması oldukça avantaj sağlayacaktır. Ayrıca görüntülerden manyetik nanopartiküllerin içerisinde tepkimeye girmeden kalan Fe(NH₂CONH₂)₆ olmadığı anlaşılmaktadır. Yapılan SEM analizi Erciyes Üniversitesi TAUM' da bulunan Zeiss marka Gemini 500 model analiz cihazı ile yapılmıştır. SEM görüntüleri Şekil 3.1.' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Manyetik Nanopartiküllerin SEM Görüntüleri

Termal bozunma tekniği ile $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6$ kullanılarak elde edilen manyetik nanopartiküllerin 40 kV, 15 mA enerjide, 5 derece/dk tarama hızı ile 10-90 ° tarama aralığında XRD ölçümü yapılmıştır. XRD ölçümü ODTÜ' de bulunan Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 3.2.' de verilmiştir.



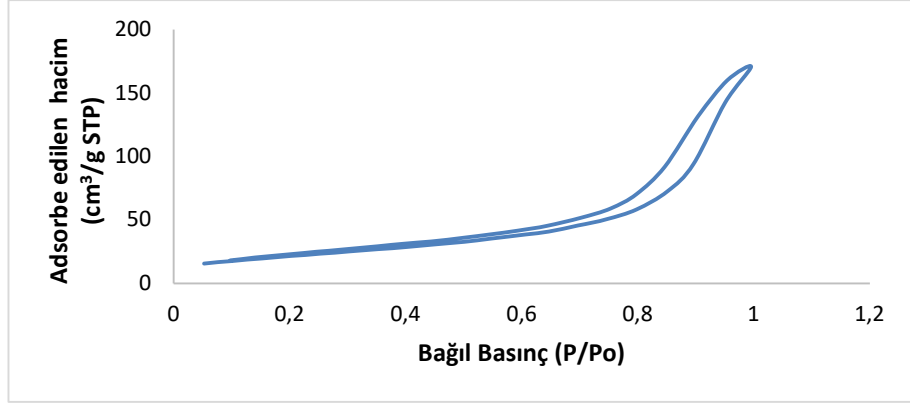
Şekil 3.2. Manyetik Nanopartikülün XRD Ölçüm Sonuçları

Elde edilen verilere göre hazırlanan manyetik nanopartiküllerin $2\theta=18,34; 21,07; 30,21; 35,609; 43,198; 53,76; 57,24, 62,84$ ve $74,49$ pikleri gözlenmiştir. Bu piklerin ait olduğu kırınım deseni miller indisleri sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) şeklindedir. Elde edilen veriler kübik fazda Fe_3O_4 meydana geldiğini göstermektedir. Temel pik olarak seçilen $35,609$ 'da çıkan (311) pikinin verileri kullanılarak Scherrer denkleminde kristal boyutu hesaplandığında ortalama $14,1$ nm olarak bulunmuştur. SEM görüntülerden elde edilen veriler ile karşılaştırıldığında tanecik boyutu ile kristal boyutunun çok yakın olduğu ve bundan yola çıkarak homojen dağılıma sahip dispers bir ürün olduğu söylenebilir. Pik listesi Tablo 3.1.' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Manyetik Nanopartikülün XRD Sonuçları

| No. | $2\theta, ^\circ$ | Height, cps | FWHM, $^\circ$ | Int. I., cps $^\circ$ | Int. W., $^\circ$ | Size, Å |
|-----|-------------------|-------------|----------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| 1 | 18.34(4) | 601(12) | 1.19(15) | 1519(208) | 2.5(4) | 71(9) |
| 2 | 21.07(6) | 642(12) | 1.95(15) | 2668(229) | 4.2(4) | 43(3) |
| 3 | 30.21(2) | 1822(31) | 0.652(19) | 1499(46) | 0.82(4) | 132(4) |
| 4 | 35.609(8) | 6327(91) | 0.618(8) | 5888(45) | 0.93(2) | 141.1(19) |
| 5 | 43.198(11) | 1127(21) | 0.63(3) | 971(42) | 0.86(5) | 141(7) |
| 6 | 53.76(2) | 610(12) | 0.90(8) | 811(52) | 1.33(11) | 104(9) |
| 7 | 57.24(3) | 1752(31) | 0.67(3) | 1748(46) | 1.00(4) | 142(7) |
| 8 | 62.84(2) | 2425(42) | 0.74(2) | 2620(48) | 1.08(4) | 131(4) |
| 9 | 74.49(3) | 408(8) | 0.84(10) | 594(48) | 1.45(14) | 124(15) |

Manyetik Fe_3O_4 'e ait BET izotermi şeklinde alttaki eğri adsorpsiyon, üstteki eğri ise desorpsiyon eğrisidir. Tip IV izotermi mezo gözenekli malzemelerin sergilediği bir davranıştır. Tip IV izotermiler, kılcal yoğunlaşma meydana geldiğinde oluşmaktadır. Gazlar, gazın doyma basıncının altındaki basınçlarda katının küçük kılcal gözeneklerinde yoğunlaşır. Daha düşük basınç bölgelerinde, bir tek tabaka oluşumunu ve ardından çok tabakalı bir oluşumu gösterir. Gözenek çapları $2 - 50$ nm arasında olan malzemeler olan mezo gözenekli malzemelerin BET yüzey alanı karakterizasyonu bu tip izotermi verir. Hem izotermin şekli hem de gözenek çapından yola çıkılarak Tip IV izotermi elde edildiği söylenebilir. BET gözenek çapı $3,43$ nm olarak bulunmuştur. BET yüzey alanının ise $78,80$ m^2/g , gözenek hacminin de $0,267$ cm^3/g olduğu belirlenmiştir. BET analizi ODTÜ' de bulunan Yüzey Karakterizasyon Cihazı I (AUTOSORB-1C/MS) Quantachrome Corporation, Autosorb-6 ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.3.' te verilmiştir.



Şekil 3.3. Manyetik Nanopartikülün BET Analiz Sonucu

3.4. Gereç

3.4.1. Kullanılan cihazlar

Analitik Terazisi: Yapılan çalışma esnasında gerekli kimyasalları Shimadzu marka AUX220 model hassas analitik terazi kullanılarak tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4.' te gösterilmiştir.

Saf Su Cihazı: Çalışma sırasında gerekli saf su ihtiyacı için GFL marka 2008 model saf su cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.4.' te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Çalışma Sırasında Kullanılan Analitik Terazi ve Saf Su Cihazı

UV-Vis Spektrofotometre: Yapılan deney sonuçları Perkin Elmer marka Lambda 25 model spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Şekil 3.5.' te verilmiştir.

Vorteks Cihazı: Yürütülen çalışmalarda plastik tüp içerisinde bulunan çözeltinin karışımını sağlamak için Combo-spin marka FVL-2400N model vorteks cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.5.' te verilmiştir.



Şekil 3.5. Çalışma Sırasında Kullanılan UV-Vis Spektrofotometre ve Vorkets Cihazı

Mikropipet: Uygulanan hassas çalışmalarda çözelti ve kimyasal aktarımını 100-1000 µL arası ayarlanabilen Isolab marka mikropipet kullanılmıştır.

Cam, Metal ve Plastik Malzemeler: Beher, balon joje, cam baget, spatül, plastik deney tüpleri, pipet, puar, piset ve mıknatıs yapılan çalışmalarda kullanılmıştır. Kullanım sonrası ve öncesi ilk olarak asetonla ve sonrasında saf su ile yıkanmıştır. Bu sayede kullanılan eşyalarda kontaminasyon oluşmasını engellemiş olup, oluşan veride girişim etkisi gözlenmemesi sağlanmış oldu. Bu sayede verilerin daha sağlıklı ve daha doğru olmasını sağlanmıştır.

Fe₃O₄ (Demir Oksit): Yapılan deneysel çalışmalarda absorban olarak demir oksit kullanılmıştır. Ferro-ferrik oksit olarak da bilinen manyetit ayrıca demir 2-3 oksit olarak da adlandırılır. Kimyasal formülü FeO.Fe₂O₃ şeklinde de yazılmaktadır.

3.4.2. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları

Çalışma esnasında kullanılan kimyasalların hazırlanışlarında saf su ve analitik saflık düzeyinde kimyasal maddeler kullanıldı.

100 mL 1000 ppm brilliant blue FCF: 0,1 g katı brilliant blue FCF analitik terazide tartılır. Öncelikle biraz saf su ile çözündürülür. Sonrasında 100 mL' ye saf su ile tamamlanır.

100 mL 100 ppm brilliant blue FCF: 0,01 g katı brilliant blue FCF analitik terazide tartılır. Öncelikle biraz saf su ile çözündürülür. Sonrasında 100 mL' ye saf su ile tamamlanır.

250 mL 0,1 M HCl çözeltisi: %37' lik yoğunluğu 1,19 g/mL olan HCl çözeltisi 3.1.' de verilen;

$$M = \frac{\% \times d \times 10}{Ma} \text{ bağlantısından}$$

$$M = \frac{37 \times 1,19 \times 10}{36,46} = 12,08 \text{ elde edilir.} \quad (3.1.)$$

$$M1 \times V1 = M2 \times V2$$

$$12,08 \times V1 = 0,1 \times 250$$

$$V1 = 2,07 \text{ mL}$$

Öncelikle 250 mL' lik balon jøjeye bir miktar saf su alınır. Sonrasında derişik HCl çözeltilisinden 2,07 mL üzerine eklenir ve 250 mL' ye saf su ile tamamlanır.

250 mL 1 M HCl çözeltilisi: %37' lik yoğunluğu 1,19 g/mL olan HCl çözeltilisi 3.2.' de verilen;

$$M = \frac{\% \times d \times 10}{M_a} \text{ bağlantısından}$$

$$M = \frac{37 \times 1,19 \times 10}{36,46} = 12,08 \text{ elde edilir.} \quad (3.2.)$$

$$M1 \times V1 = M2 \times V2$$

$$12,08 \times V1 = 1 \times 250$$

$$V1 = 20,7 \text{ mL}$$

Öncelikle 250 mL' lik balon jøjeye bir miktar saf su alınır. Sonrasında derişik HCl çözeltilisinden 20,7 mL üzerine eklenir ve 250 mL' ye saf su ile tamamlanır.

100 mL 100 ppm kalsiyum klorür (CaCl₂) çözeltilisi: 0,01 g katı CaCl₂ analitik terazide tartılır. Öncelikle biraz saf suda çözdürülür. Sonrasında 100 mL' ye saf su ile seyreltilir.

100 mL 1000 ppm sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltilisi: 0,1 g katı Na₂CO₃ analitik terazide tartılır. Öncelikle biraz saf suda çözdürülür. Sonrasında 100 mL' ye saf su ile seyreltilir.

100 mL 100 ppm potasyum klorür (KCl) çözeltisi: 0,01 g katı KCl analitik terazide tartılır.

Öncelikle biraz saf suda çözdürülür. Sonrasında 100 mL' ye saf su ile seyreltilir.

100 mL 5000 ppm sodyum nitrat (NaNO₃) çözeltisi: 0,5 g katı NaNO₃ analitik terazide tartılır.

Öncelikle biraz saf suda çözdürülür. Sonrasında 100 mL' ye saf su ile seyreltilir.

100 mL 1000 ppm potasyum nitrat (KNO₃) çözeltisi: 0,1 g katı KNO₃ analitik terazide tartılır.

Öncelikle biraz saf suda çözdürülür. Sonrasında 100 mL' ye saf su ile seyreltilir.

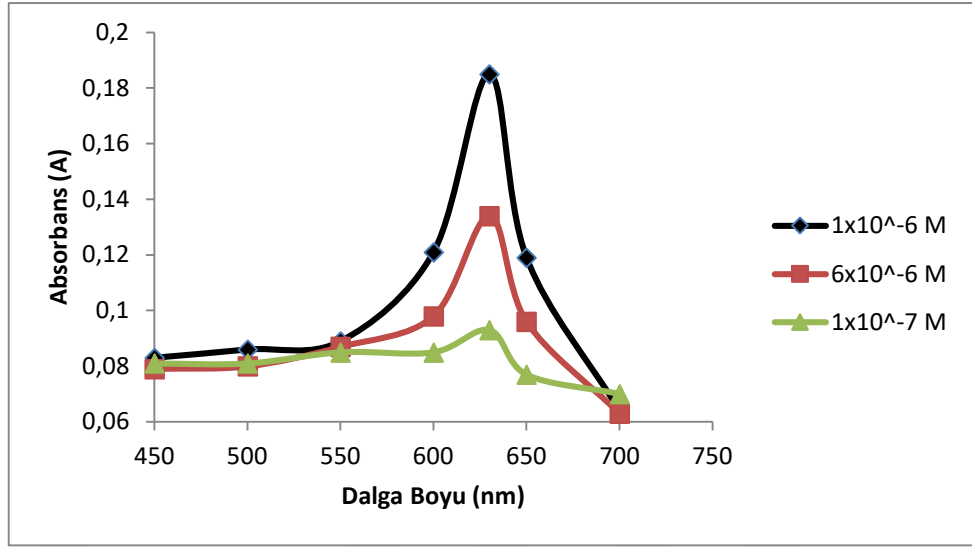
100 mL 1000 ppm sodyum sülfat (Na₂SO₄) çözeltisi: 0,1 g katı Na₂SO₄ analitik terazide tartılır.

Öncelikle biraz saf suda çözdürülür. Sonrasında 100 mL' ye saf su ile seyreltilir.

3.5. Yöntem

3.5.1. Brilliant blue FCF' nin dalga boyu taraması

Brilliant blue FCF boyar maddesinin farklı derişimlerde 450-700 nm dalga boyu aralığında spektrofotometrik tayini gerçekleştirilmiştir. Çıkan sonuçlar değerlendirildiğinde optimum dalga boyunun 630 nanometre olduğu tespit edilmiştir. Dalga boyu tarama grafiği Şekil 3.6.' da verilmiştir.



Şekil 3.6. Brilliant Blue FCF' nin Dalga Boyu Taraması

3.5.2. Katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak brilliant blue FCF'nin zenginleştirilmesi ve tayini

100 ppm 200 µL BB alınarak içerisinde manyetik nanopartikül bulunan plastik deney tüpüne aktarılmıştır. Üzerine 1000 µL 1 M HCl ilave edilerek 10 mL' ye saf su ile tamamlanmıştır. Vorteks cihazında belirli bir süre karıştırıldıktan sonra nanopartiküle adsorbe olan analit, bir mıknatıs aracılığı ile tutularak nanopartikül ve matriks birbirinden ayrılmıştır. Nanopartikül tarafından absorplanan BB boyasının elüe edilmesi için tüpün içerisine 3000 µL 1 M HCl eklenerek etil alkol ile 10 mL' ye tamamlanmıştır. Tekrar vorteks cihazında belirli bir süre karıştırıldıktan sonra nanopartikülden ayrılan BB boyalı çözelti başka bir plastik tüpe aktarılmıştır. Spektrofotometrik yöntemle referans çözeltisine karşı absorbans ölçümü yapılmıştır. Çıkan sonuçlar 3.3.' te verilen;

$$Geri\ Kazanma\ (\%R) = \frac{Tayin\ edilen\ derişim}{Referans\ madde\ derişim} \times 100 \quad (3.3.)$$

bağlantısı ile geri kazanım (%R) hesaplanmıştır.

Geliştirilen yöntemin optimum şartlarının bulunması için çeşitli parametreler taranmıştır. Bunlar; elüent türü, örnek ve elüent için HCl miktarı, yabancı iyon etkisi, başka boyaların girişim etkisi, örnek ve elüent için vorteks süresi, nanopartikül madde miktarı ve örnek için hacim taramasıdır.



4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1 Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent Türü ve Hacminin Etkisi

Nanopartiküller tarafından model çözüldüden adsorbe edilen analiti desorbe etmek için uygun çözücü seçimi oldukça önemlidir. Çeşitli elüentler kullanılarak geri kazanma verimi hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre etil alkol kullanılarak en yüksek verime ulaşılmıştır. Çalışmalara etil alkol kullanılarak devam edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1.' de verilmiştir. Elüent hacminin etkisi bu tayinde 2, 5 ve 10 mL arasında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre % 97 geri kazanım ile 10 mL' de en yüksek verim elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.2.' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent Türünün Etkisi

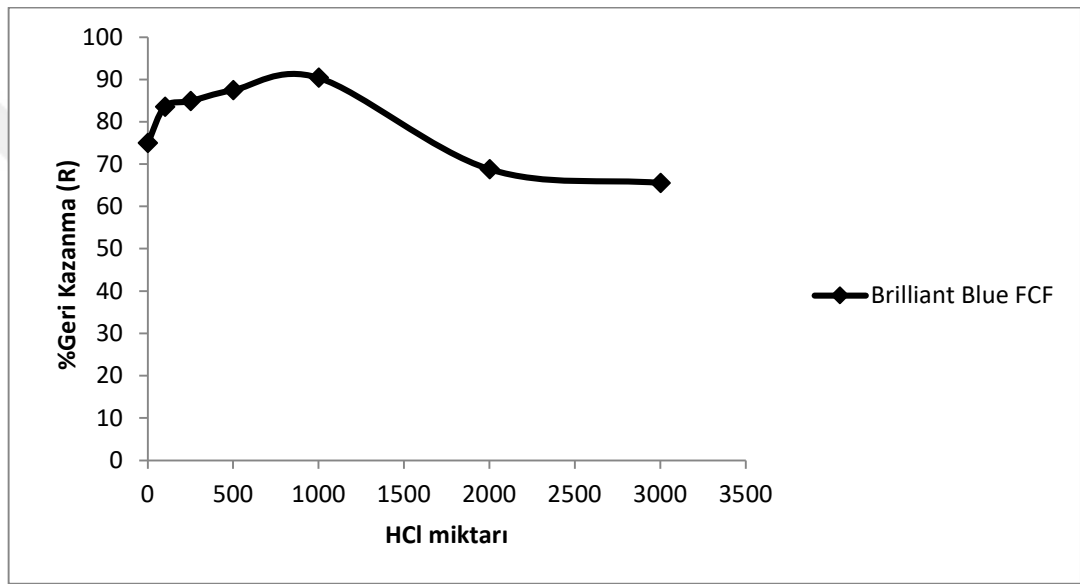
| Elüent Adı | Geri Kazanma Verimi (%R) |
|-----------------|--------------------------|
| Aseton | 32 |
| Etil Alkol | 97 |
| Etil Asetat | 54 |
| İzopropil Alkol | 64 |

Tablo 4.2. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent Hacminin Etkisi

| Elüent Hacmi | Geri Kazanma Verimi (%R) |
|--------------|--------------------------|
| 2 mL | 65 |
| 5 mL | 84 |
| 10 mL | 97 |

4.2. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek için HCl Miktarının Etkisi

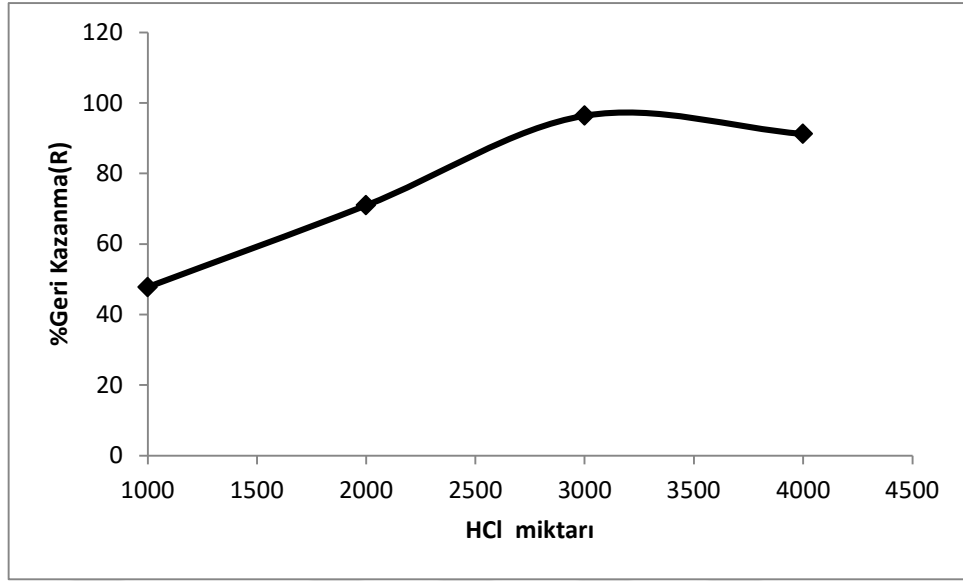
Model çözeltilere HCl etkisini incelemek üzere 0-3000 μL aralığında 1 M HCl eklenerek yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek geri kazanma verimi % 90,41 ile 1000 μL HCl ilavesinde elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.1.' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek için HCl Miktarının Etkisi

4.3. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent için HCl Miktarının Etkisi

Yapılan çalışmada adsorbe olan boyanın asidik ortamda elüe olduğu görülmüştür. Bu nedenle elüent olarak belirlenen etil alkole ilave edilecek HCl miktarı 1000-4000 μL aralığında 1 M HCl kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum sonuç % 96,4 geri kazanma verimi 3000 μL HCl ilave edildiğinde elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.2.' de verilmiştir.



Şekil 4.2. Brilliant Blue FCF'nin Geri Kazanılmasında Elüent İçin HCl Miktarının Etkisi

4.4. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Farklı Boyaların Etkisi

Brilliant blue FCF içeren örneğe farklı boya etkisini incelemek üzere model çözeltiler farklı boya ilave edilerek yöntem uygulanmıştır. Çıkan sonuçlara göre tartrazin ve procio boya bulunan ortamda brilliant blue boyası kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3.' te verilmiştir.

Tablo 4.3. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Farklı Boyaların Etkisi

| Boya | Derişim | BB Geri kazanma (%R) |
|-----------|-------------------------|----------------------|
| Tartrazin | $1,87 \times 10^{-5}$ M | %100 \pm 2 |
| Procio | $1,63 \times 10^{-5}$ M | %99 \pm 2 |

4.5. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Farklı İyon Etkisi

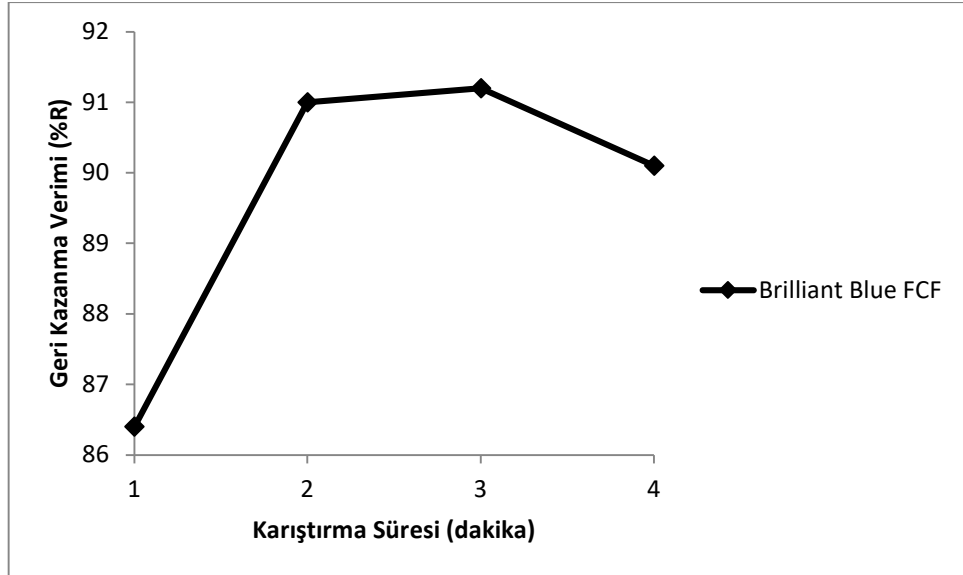
Brilliant blue FCF içeren model çözeltilere farklı iyonlar ilave edilerek geri kazanmaya etkisi araştırılmıştır. İncelenen iyonların geri kazanma üzerine olumsuz etkisi olmamıştır. Bu veriler sonucunda başarılı bir şekilde ayırma yapıldığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4.' te verilmiştir.

Tablo 4.4. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Farklı İyon Etkisi

| İyon | Derişim mg/L (ppm) | Eklenen Madde Bileşigi | BB Geri Kazanma (%R) |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Ca ²⁺ | 100 | CaCl ₂ | 95±2 |
| CO ₃ ²⁻ | 1000 | Na ₂ CO ₃ | 95±2 |
| Cl ⁻ | 100 | KCl | 99±1 |
| Na ⁺ | 5000 | NaNO ₃ | 93±2 |
| K ⁺ | 1000 | KNO ₃ | 93±2 |
| SO ₄ ²⁻ | 1000 | Na ₂ SO ₄ | 99±1 |

4.6. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek Çözeltisi için Karıştırma Süresinin Etkisi

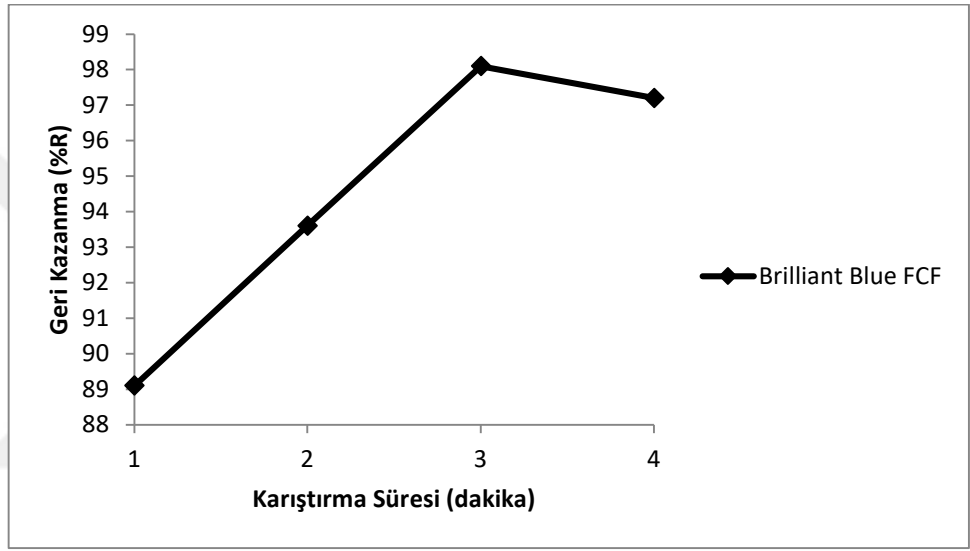
Brilliant Blue FCF' nin geri kazanılmasındaki optimum şartları oluşturmak için örneğin vorteks cihazı ile karıştırma süresinin geri kazanma verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre örnek için % 91,2 geri kazanma ile 3 dakika karıştırılması ile en yüksek verim elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.3.' te verilmiştir.



Şekil 4.3. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek Çözeltisi için Karıştırma Süresinin Etkisi

4.7. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent Çözeltisi için Karıştırma Süresinin Etkisi

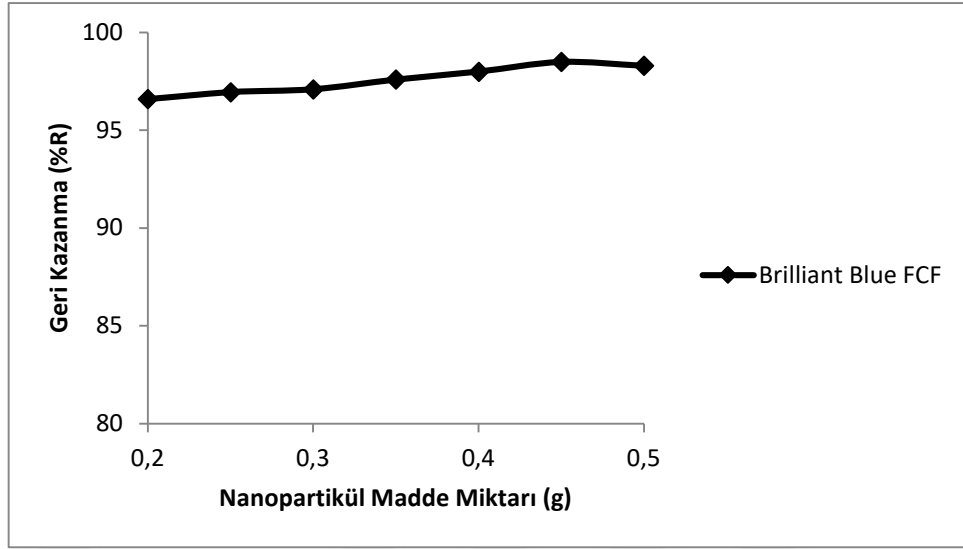
Brilliant Blue FCF' nin geri kazanılmasındaki optimum şartları oluşturmak için elüentin vorteks cihazı makinası ile karıştırma süresinin geri kazanma verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre elüent için 3 dakika karıştırma süresi ile en yüksek geri kazanma % 98,1 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.4.' te verilmiştir.



Şekil 4.4. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Elüent İçin Çözelti Karıştırma Süresinin Etkisi

4.8. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Nanopartikül Madde Miktarının Etkisi

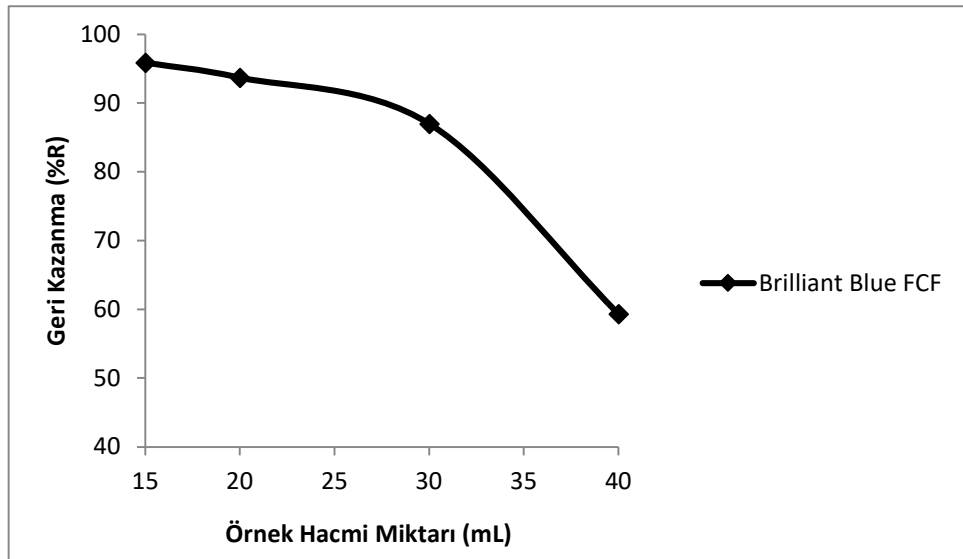
Manyetik nanopartikül madde miktarı 0,2-0,5 g arasında model çözeltilere eklenerek yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında çalışılan aralığın tamamında kantitatif geri kazanma elde edilmiştir. Sonuçlar şekil 4.5.' te verilmiştir.



Şekil 4.5. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Nanopartikül Madde Miktarının Etkisi

4.9. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek Hacminin Etkisi

Yapılan çalışmalarda yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için önemli faktörlerden biri olan örnek hacmidir. Örnek 15-40 mL aralığında olacak şekilde model çözeltiler hazırlanarak yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.6.' da verilmiştir. Yöntemde 15 mL örnek hacminde kantitatif geri kazanma elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Brilliant Blue FCF' nin Geri Kazanılmasında Örnek Hacminin Etkisi

4.11. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Gözlenebilme sınırını hesaplamak için 10 mL 10 adet kör çözelti hazırlanmıştır ve geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör çözeltilerin absorbansları kalibrasyon standartlarına karşı UV-Vis spektrofotometrede ölçülmüştür.

$$y = a + bx \quad (4.1.)$$

(4.1.) denklemine göre kör çözeltilerinin derişimleri hesaplandı. Elde edilen derişimlerin X_{ort} ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

$$GS = X_{ort} + 3S_{kör} \quad (4.2.)$$

(4.2.) Denkleminde gözlenebilme sınırı 0,09 µg/L olarak hesaplanmıştır.

4.12. Gerçek Örneklerin Analizi

4.12.1. Brilliant blue FCF için gerçek örneklerin analizi

Geliştirilmiş olan bu yöntemin uygulanması için, piyasadan brilliant blue FCF içeren ürünler satın alınarak analizleri gerçekleştirildi. İki katı diğerk ikisi sıvı olmak üzere toplam dört adet örnek üzerinde analizi yapılmıştır.

Piyasadan satın alınmış emzik şeklindeki şeker örneğinden 1 gram tartılmıştır. Biraz saf su eklendikten sonra karıştırılarak çözdürülmüştür. Sonrasında 10 mL' ye saf su ile seyreltilmiştir. Geliştirilmiş yöntem beş paralel olarak uygulanmıştır.

Bir plastik deney tüpüne hazırlanan şeker çözeltisinden 2 mL ve 1000 µL 1 M HCl eklendikten sonra 10 mL' ye saf su ile seyreltilmiştir. 3 dakika vorteks cihazında karıştırıldıktan sonra analitin matriksten ayrılması sağlanmıştır. Sonrasında üzerine 3000 µL 1 M HCl eklenmiştir ve 10 mL' ye etil alkol ile seyreltilmiştir. 3 dakika vorteks cihazında tekrar karıştırılmıştır. Örnek UV-Vis spektrofotometre ile önceden hazırlanan standart çözeltilere karşı okunmuştur.

Piyasadan satın alınmış enerji içecek örneğine de geliştirilmiş yöntem beş paralel olacak şekilde uygulanmıştır.

Bir plastik deney tüpüne 1 mL enerji içecek  rneği ve 1000  L 1 M HCl eklendikten sonra 10 mL' ye saf su ile seyreltilmiştir. 3 dakika vorteks cihazında karıştırıldıktan sonra analit matriksten ayrılması sağlanmıştır. Sonrasında  zerine 3000  L 1 M HCl eklenmiştir ve 10 mL' ye etil alkol ile seyreltilmiştir. 3 dakika vorteks cihazında tekrar karıştırılmıştır.  rnek UV-Vis spektrofotometre ile önceden hazırlanan standart çözeltilere karşı okunmuştur.

Piyasadan satın alınmış asitli içecek  rneği geliştirilmiş yöntem aracılığıyla beş paralel olarak uygulanmıştır.

Bir plastik deney tüpüne 1 mL asitli içecek  rneği ve 1000  L 1 M HCl eklendikten sonra 10 mL' ye saf su ile seyreltilmiştir. 3 dakika vorteks cihazında karıştırıldıktan sonra analit matriksten ayrılması sağlanmıştır. Sonrasında  zerine 3000  L 1 M HCl eklendi ve 10 mL' ye etil alkol ile seyreltilmiştir. 3 dakika vorteks cihazında tekrar karıştırılmıştır.  rnek UV-Vis spektrofotometre ile önceden hazırlanan standart çözeltilere karşı okunmuştur.

Piyasadan satın alınmış çubuk şeker örneğinden 1,06 gram tartıldı. Biraz saf su eklendikten sonra karıştırılarak  zd r lm ştir. Sonrasında 10 mL' ye saf su ile seyreltilmiştir. Geliştirilmiş yöntem beş paralel olarak uygulanmıştır.

Bir plastik deney tüpüne çubuk şeker çözeltisinden 1 mL ve 1000  L 1 M HCl eklendikten sonra 10 mL' ye saf su ile seyreltilmiştir. 3 dakika vorteks cihazında karıştırıldıktan sonra analit matriksten ayrılması sağlanmıştır. Sonrasında  zerine 3000  L 1 M HCl eklenmiştir ve 10 mL' ye etil alkol ile seyreltilmiştir. 3 dakika vorteks cihazında tekrar karıştırılmıştır.  rnek UV-Vis spektrofotometre ile önceden hazırlanan standart çözeltilere karşı okunmuştur.

Brilliant blue FCF içeren örneklerin % 95 güven aralığındaki derişimleri Tablo 4.5.' te verilmiştir.

Tablo 4.5. Brilliant Blue FCF Boyası İçin Gerçek rneklerin Analizi (N=5)

| Brilliant Blue FCF İçeren Katı rnekler | Derişim (mg/kg) |
|--|------------------------|
| Emzik şeker | 9,68±1,39 |
| ubuk şeker | 191,64±10,1 |
| Brilliant Blue FCF İçeren Sıvı rnekler | Derişim (mg/L) |
| Enerji İçecek | 5,61±1,31 |
| Asitli İçecek | 12,48±0,49 |

5. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

Zenginleştirme çalışmalarında amaç tayin edilemeyecek eser miktardaki maddelerin tayin edilebilmesi için analiti matriksten ayırarak derişimini arttırmak ve bu sayede tayin edilebilme sınırlarına ulaştırmaktır. Bu zenginleştirme yöntemleri; Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değiştirme vb. yöntemlerdir.

Yapılan bu çalışmada manyetik özellikte nanopartiküller kullanılarak brilliant blue FCF tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Manyetik nanopartikül kullanımı sayesinde yöntem, normal katı faz ekstraksiyon yönteminden daha kolay ve daha hızlı olmaktadır. Sebebi ise çalışma esnasında çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılan nanopartiküllerin yüzey alanı yüksek olduğu için analiti daha hızlı ve daha fazla absorbe etmesi, disk, kolon gibi herhangi bir malzemeye ihtiyaç duyulmadan sadece mıknatis aracılığı ile çözeltiyle mıknatis çekimini bozmayacak bir plastik malzemenin kullanılmasının yeterli olmasıdır.

Yapılan çalışmada kullanılan manyetik nanopartikül, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$ bileşğinden trietilen glikol içerisinde sentezlenmiştir. Yapı tayini için; XRD, SEM ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonuçunda sentezlenen ürünün istenilen özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Geliştirilen bu yöntemde, ayırmanın optimum seviyede olabilmesi için elüent türü ve hacminin etkisi, hem örnek hem de elüent için HCl miktarının etkisi, hem örnek hem de elüent için karıştırma süresinin etkisi, örnek hacminin etkisi, farklı boyaların etkisi, farklı iyonların etkisi ve nanopartikül madde miktarının etkisi araştırılmıştır.

Geliştirilen yöntem, model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Model çözeltileri hazırlamak için küçük bir plastik tüpün içerisine manyetik nanopartiküller konulmuş,

üzerine 100 ppm 200 µL brilliant blue FCF boyar maddesi ve 1000 µL 1 M HCl eklendikten sonra 10 mL' ye saf su ile seyreltilmiştir. Hazırlanan örnek vorteks cihazında en yüksek verim olan 3 dakika boyunca sabit bir hızla karıştırılmıştır. Karıştırılan örneğin içerisindeki manyetik nanopartiküller bir mıknatıs aracılığı ile tutulmuştur ve geriye kalan kısım başka bir behere aktarılarak ayrılmıştır. Ayrılan nanopartiküllerin üzerine 3000 µL 1 M HCl eklendikten sonra etil alkol ile 10 mL' ye seyreltilmiştir. Vorteksle karıştırma işleminden sonra nanopartiküller mıknatısla ayrılmış, çözeltinin absorbansı UV-Vis Spektrofotometre cihazında 630 nanometrede ölçülmüştür. Referans çözeltiler kullanılarak geri kazanma verimleri hesaplanmıştır.

Elüent olarak aseton, etil alkol, etil asetat ve izopropil alkol gibi farklı elüent türleri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre etil alkol kullanıldığında en yüksek geri kazanım değeri elde edilmiştir (Tablo 4.1.).

Örnek çözeltisinde kullanılacak HCl miktarını belirlemek için; 0- 3000 µL aralığında 1 M HCl kullanılarak çalışma yapılmıştır (Şekil 4.1.), 1000 µL 1 M HCl ilavesi optimum değer olarak belirlenmiştir. Elüent için ise 0- 3000 aralığında çalışılmıştır (Şekil 4.2.), Çalışmanın devamında 3000 µL 1 M HCl kullanılmıştır. .

Karıştırma süresinin etkisini incelemek için, sabit hızda karıştırma gerçekleştiren vorteks cihazı kullanılarak, örnek ve elüent için 1-4 dakikada aralığında tarama yapılmıştır (Şekil 4.3.). Her ikisi için de optimum değer 3 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4.).

Geliştirilen yöntemde farklı gıda boyalarının etkisini görmek amacıyla tartrazin ve procio boyaları model çözeltilere ayrı ayrı eklenerek referans maddelere karşı spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Tablo 4.3.). Sonuç olarak tartrazin ve procio boyaları geri kazanma verimini etkilemediği gözlemlenmiştir.

Farklı iyonların etkisini incelemek için, 1000 ppm kalsiyum klorür (CaCl_2), 1000 ppm sodyum karbonat (Na_2CO_3), 100 ppm potasyum klorür (KCl), 5000 ppm sodyum nitrat (NaNO_3) ve 1000 ppm sodyum sülfat (Na_2SO_4) iyonlarının örneğe her biri ayrı ayrı

eklenerek referans maddelerine karşı spektrofotometrik olarak tayin yapılmıştır (Tablo 4.4.) Elde edilen sonuçlara göre girişim etkisi görülmemiştir.

Yöntemde kullanılan manyetik nanopartikül miktarının etkisi 0,2-0,5 g aralığında kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.5.).

Yapılan çalışmada, örnek hacminin etkisi 20-40 mL aralığında çalışılmıştır (Şekil 4.6.). Elde edilen sonuçlara göre 20 mL ve 30 mL örnek hacmi için kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Elüent hacmi ise 2-10 mL aralığında çalışılmış (Tablo 4.2.) ve 10 mL elüent hacmi optimum değer olarak belirlenmiştir.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için brilliant blue FCF boyası içeren bir örneğe analit ilavesi yapılmıştır ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Daha sonra, marketlerde satılan ve brilliant blue FCF içeren ikisi içecek diğer ikisi şekerleme olmak üzere toplamda dört adet ürün alınarak yöntem uygulanmıştır. Katı örnekler öncelikle biraz saf su ile seyreltikten sonra sulu çözeltisi kullanılmıştır. Sonuçlara (Tablo 4.5.)göre ürünlerdeki brilliant blue FCF boyar maddesinin kullanım oranları Türk Gıda Kodeksine uygundur.

Bu çalışma ile, çeşitli ilaç, gıda ve çevresel örneklerin içeriğinde bulunan brilliant blue FCF boyasının analizi için hızlı, kolay uygulanabilir, düşük maliyetli ve çevre dostu olması gibi birçok avantaja sahip bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Çakmakçı, S., Çelik, İ., Gıda Katkı Maddeleri Ders Kitabı, *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi*, Erzurum, s.11-12, 2004.
2. Altuğ, T., Gıdalarda Katkı Maddeleri Ders Kitabı, *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü*, İzmir, s.179-181, 2006.
3. Saldamlı, İ., Gıda Katkı Maddeler ve İngrediyenler, *Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Yüksek lisans tezi*, s.14-26, Ankara, 1985.
4. Çakmakçı, S., Çelik, İ., Gıdalarda Katkı Maddeleri Ders Notu, *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi*, Erzurum, s.42-68, 1995.
5. Saldamlı, İ., Gıda Kimyası Ders Kitabı, *Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği*, Ankara, s. 489-495, 1998.
6. Gül, İ., Gıda Katkı Maddeleri, *Uludağ Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu, Ön Lisans Tezi*, Bursa, 2004.
7. Soylak, M., Elci, L., Dogan, M., Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 19 (3), 329-344, 2001.
8. Narin, İ., Soylak, M., Kayakirilmaz, K., Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in tannery wastewater and sediment samples on amborsorb 563 resin. *Analytical Letters*, 35, 1437-1452, 2002.
9. Karaali, A., Özçelik, B., Gıda Katkısı Olarak Doğal ve Sentetik Boyalar, *Gıda*, 18: 389-396, 1993.
10. Socacıu, C., Food Colorants Chemical and Functional Properties. Chapter: 7 Synthetic Colorants 604pp, ISBN: 978-0-8493-9357-0, *CRC Press*, 2008.
11. Erdoğan, Ş., Ankara Piyasasında Satışa Sunulan Bazı Gıdalarda Sentetik Boya Miktarlarının Araştırılması. *Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Analizleri ve Beslenme Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2007.
12. Çakmakçı, İ., Çelik, S., Gıda Katkı Maddeleri. *Atatürk Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü*, Erzurum, 1994.

13. Yentür, G., Karakaya, A., Kullanımı Yasaklanan Aromatik Azo Yapısındaki Gıda Boyalarının Bazı Gıda Maddelerinde Araştırılması, *Gıda*, 10(6), 371-376, 1985.
14. Ekşi, A., Ankara Piyasasından Sağlanan Pasta Süsleri ve Bazı Şekerlemelerde Sentetik Boya Miktarlarının Araştırılması, *Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin Analizleri ve Beslenme Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 1996.
15. Yaman, M., Bazı Gıda Maddelerine Katılan Sentetik Boyaların Miktarlarının Araştırılması, *Gazi Üniv. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin Analizleri ve Beslenme Bilim Dalı, Doktora Tezi*, Ankara, 1996.
16. Coultate, T., & Blackburn, R.S., Food Colorants: Their Past, Present and Future. Coloration. *Technology*, 134: 165–186, 2018.
17. Silva, M.M., Reboredo, F.H., & Lidon, F.C. Food Colour Additives: A Synoptical Overview on their Chemical Properties, Applications in Food Products, and Health Side Effects. . *Foods* 11(3), s. 379, 2022.
18. Meghwal, M., Banerjee, S., & Kadeppagari, R.K., Additives – Types, Sources, Functions and Regulations. *Food & Beverage News*, 12: 1-15, 2016.
19. Borzelleca, J.F., Depukat, K. & Hallagan, J.B. Lifetime Toxicity/Carcinogenicity Studies of FD & C Blue No. 1 (Brilliant Blue FCF) in Rats And Mice. *Food and Chemical Toxicology*, 28: 221-234, 1990.
20. Ermiş, M., Mavi Gıda Katkı Boyası (E133) nın *Drosophila melanogaster*'in Yavru Verimine Etkisi ve Bu Boyanın Mutajenitesinin SMART (Somatik Mutasyon ve Recombinasyon Testi) ile Araştırılması. *Trakya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi)*. Edirne, 2019.
21. Gosetti, F., Gianotti, V., Angioi, S., Polati, S., Marengo, E., & Gennaro, M. C. Oxidative degradation of food dye E133 Brilliant Blue FCF. *Journal of Chromatography A*, 1054(1-2), 379–387, 2004.
22. Lipskikh, O. I., Korotkova, E. I., Berek, J., Vyskocil, V., Saqib, M., & Khristunova, E. P., Simultaneous voltammetric determination of brilliant blue FCF and tartrazine for food quality control. *Talanta*, 121136, 2020.

23. Kars, A., Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Kayseri, 2007.
24. Ender, E., Temel Üniversite Kimyası 2.cilt, *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, 612-621, 1993.
25. Mincezwesk, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, *Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester*, 1982.
26. Cesur, H., Enstrumental Analiz Ders Notları, *Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü*, Samsun, s. 61-62, 2008.
27. Saraçoğlu, S., Katı Faz Özütleme (Ekstraksiyon) Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, *Erciyes Üniversitesi, Doktora Tezi*, Kayseri, 2002.
28. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis. Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
29. Sarıkaya, Y., Fizikokimya Ders Kitabı, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü*, Ankara, s.299-300, 2004.
30. Beler, E.M., Eser Elementin Ayrılmasında Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon Yönteminin Uygulanması, *Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2007.
31. Heub, S., Tscherner, N., Kehl, F., Dittrich, P. S., Follonier, S., Barbe, L., A Simple Method for Automated Solid Phase Extraction of Water Samples for Immunological Analysis of Small Pollutants. *J. Vis. Exp.*, 107: 53438, 2016.
32. Karatepe, A., Chromosorb - 105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Doktora Tezi*, 2006.
33. Aydın, A., Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi, *Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, Kayseri, 2010
34. Duran, A., AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlendirmesi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Doktora Tezi, Tokat*, 2010.
35. Soylak, M., Unsal, Y. E., Kizil, N., Aydın, A., Utilization of membrane filtration for preconcentration and determination of Cu(II) and Pb(II) in food, water and geological samples by atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*, 48(2), s. 517-521, 2010.

36. Huang, Y., Keller, A. A., EDTA functionalized magnetic nanoparticle sorbents for cadmium and lead contaminated water treatment. *Water Research*, 80: 159-168, 2015.
37. Somayeh, M., Gholamreza, K., Bahareh, A., Amin, R., Synthesis and Application of Magnetic Nanoparticle Supported Ephedrine as a New Sorbent for Preconcentration of Trace Amounts of Pb and Cu in Water Samples, *J. Braz. Chem. Soc.*, 25(11): 2039-2047, 2014.
38. Li, X., S., Zhu, G. T., Luo, Y. B., Yuan, B. F., Feng, Y. Q., Synthesis and Applications of Functionalized Magnetic Materials in Sample Preparation, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 45: 233-247, 2013.
39. Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Crecente, R.M., and Otárola-Jiménez, J., “Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: a review”, *Analytica Chimica Acta*, 892, 10-26, 2015.
40. Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M., Hassani, R., A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 659(1-2), 172-177, 2010.
41. Suleiman, J. S., Hu, B., Peng, H., Huang, C., Separation/preconcentration of trace amounts of Cr,Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. *Talanta*, 77(5): 1579-1583, 2009
42. Gebre, S.H., “Recent developments in the fabrication of magnetic nanoparticles for the synthesis of trisubstituted pyridines and imidazoles: A green approach”, *Synthetic Communications*, 51:11, s. 1669-1699, 2021.
43. Kumsuz, S., Çeşitli Örneklerde Kromun Türlemesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini. *Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Kayseri, 2011.
44. Flury, M., ve Flühler, H., Çözünen Taşıma Çalışmaları için Boya İzleyici Olarak Brilliant Blue FCF Toksikolojik Bir Bakış. *Journal of Environment Quality*, 23(5), 1108, 1994.

45. Mittal, A., Tehlikeli bir boya olan Brilliant Blue FCF' nin atık sudan uzaklaştırılması için potansiyel adsorban olarak tavuk tüylerinin kullanılması. *Tehlikeli Maddeler Dergisi*, 128(2-3), s. 233–239, 2006.
46. Dinç, M., Gıdalara Katılan Bazı Suda Çözünen Sentetik Boyaların Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ*, 2007.
47. Tekeli, H.T., Bazı Gıdalarda Azorubine, Ponceau 4R ve Brilliant Blue'nun Spektrofotometrik Yöntemle Yanyana Tayini, *Marmara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul*, 2008.
48. Anibal, C., Odena, M., Ruisánchez, I., et al., Determining the adulteration of spices with Sudan I-II-II-IV dyes by UV–Visible pectroscopy and multivariate classification tecniques. *Talanta*; 79, s. 887-892, 2009.
49. Soylak, M., Unsal, Y.E., Yilmaz E., et al. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. *Food and Chemical Toxicology*, 49 (8), s. 1796-1799, 2011.
50. Bueno, M.J.M., et al., Determination of malachite green residuesin fish using molecularity imprinted solid phase extraction followed by liquid chromatographylinear ion trap mass spectrometry, *Analitica Chimica Acta*, 665, s. 47-54, 2010.
51. Gaunt, IF., Farner, M., Grasso, P., Gangolli SD Acute (Mouse and rat) and short tetm (rat) toxicity studies on Ponceau 4R. *Food Cosmet. Toxicol*, 5, s. 187-194, 1967.
52. Turabik, M., Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: simultaneous analysis of basic red 46 and basic yellow 28 by first order derivate spectrophotometric analysis method. *Journal of hazardous materials*, 158, s. 52-64, 2008.
53. Niyaz Mohammad Mahmoodi, Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 27, s. 251-259, 2015.
54. Niyaz Mohammad Mahmoodi, Marziyeh Bashiri, Shirin Jebeli Moeen, synthesis of nickel–zinc ferrite magnetic nanoparticle and dye degradation using photocatalytic ozonation, *Materials Research Bulletin*, Volume 47, Issue 12, s. 4403-4408, 2012.

55. Albert, A., E.P. Serjeant, The Determination of Ionization Constants, A Laboratory Manual, *third ed.* Chapman and Hall, London, 1984.
56. Bakan, N., Deneysel Biyokimya, *Hiperlink Yayınevi*, Erzurum, 2009
57. Orbey, M.T., Göğer, N., Ertaş, N., Yılmaz, Ş., Berkkan, A., Basan, H., Şatana, E., Alp, O. Analitik Kimya Pratikleri kitabı, *Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları*, No:3, Ankara, 2012.
58. Berkem, A.R., Fizikokimya kitabı, *İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınevi*, İstanbul, 1975.
59. Onur, F., Analitik Kimya Laboratuvar Föyü 2. Kantitatif Analiz, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları*, No: 80, Ankara, 1999.
60. Biryol, İ., Analitik Kimya Ders Kitabı, *Hiperlink yayınevi*, İzmir, 1995.
61. Altunata, A., Fizikokimya: Biyoloji, Kimya ve Biyokimya Öğrencileri için, *Hiperlink Yayınevi*, İzmir, 2006.
62. Kızıl, N., Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Bazı Metal Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 21,43. (06.13.2011), Kayseri, 2010.
63. *I. Eser Analiz Çalıştayı Bildiri Özetleri*, Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, s. 30, Denizli, 2010.