

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİR İÇECEK NUMUNESİNDEKİ RENKLENDİRİCİLERİN UV  
SPEKTROFOTOMETRİSİ İLE SİMÜLTANE TAYİNİ**

**Olkan AKARKAN**

**Danışman  
Yrd. Doç. Dr. Güzide ERTOKUŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2017**



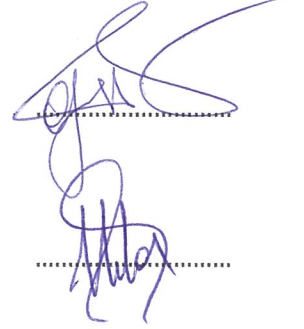
© 2017 [OLKAN AKARKAN]

## TEZ ONAYI

**Olkan AKARKAN** tarafından hazırlanan "**Bir İçecek Numunesindeki Renklendiricilerin UV Spektrofotometrisi İle Simultane Tayini**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Yrd. Doç. Dr. Güzide ERTOKUŞ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



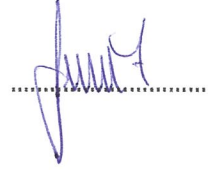
**Jüri Üyesi**

**Prof.Dr.A.Hakan AKTAŞ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. ığdem KARABACAK**  
**ATAY**  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



**Enstitü Müdürü** Prof. Dr. Yasin Tuncer .....

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Olkan AKARKAN**



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi.....	1
1.1.1. UV ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulamaları.....	2
1.2. Kemometri .....	2
1.3. Sunset Yellow.....	4
1.4. $\beta$ -karoten .....	5
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	7
2.1. UV/VIS Spektrofotometri Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar.....	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal .....	20
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	20
3.2.1. UV-görünür spektrofotometre cihazı.....	20
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
3.3.1. Kullanılan çözeltiler .....	21
3.3.1.1. Stok Sunset Yellow Çözeltisi .....	21
3.3.1.2. Stok $\beta$ -karoten Çözeltisi.....	21
3.3.1.4. Ticari numune.....	21
3.4. Yöntem.....	22
3.4.1. UV/VIS spektroskopisi yöntemi.....	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	22
4.1.2. Temel bileşen analizi (PCA) .....	24
4.1.2.1. Kalibrasyon yönteminin validasyonu .....	27
4.1.2.2. Sentetik Karışımlar .....	28
4.1.3. Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS).....	28
4.1.4. Temel Bileşen Regresyonu Yöntemi (PCR).....	29

4.1.5. Kalibrasyon yönteminin validasyonu .....	31
4.1.6. PLS yöntemi için ANOVA testi .....	34
4.1.7. PCR yöntemi için ANOVA testi .....	35
4.1.8. PLS ve PCR yönteminde istatistiksel analiz .....	36
4.1.8.1. Kalibrasyonun Standart hatası .....	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	39
KAYNAKLAR .....	41
ÖZGEÇMİŞ .....	49



## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **BİR İÇECEK NUMUNESİNDEKİ RENKLENDİRİCİLERİN UV SPEKTROFOTOMETRİSİ İLE SİMÜLTANE TAYİNİ**

**Olkan AKARKAN**

**Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Güzide ERTOKUŞ**

Gıda katkı maddeleri genel anlamda “gıdaların özelliklerini istenilen biçimde etkilemek amacıyla kullanılan maddeler” olarak tanımlanmaktadır. Bu özellikler arasında görünüm, lezzet, koku, besleyici değer ve depolama ömrü sayılabilmektedir. Uluslararası terminolojide ise gıda katkı maddeleri şöyle tanımlanmaktadır: “Tek başına gıda olarak tüketilmeyen ve gıdanın tipik bir bileşeni olmayan, besleyici değeri olsun veya olmasın imalat, işleme, hazırlama, uygulama, paketlenme, ambalajlama, taşıma ve depolama aşamalarında gıdalara teknolojik amaçla katılan veya bu gıdaların içinde ya da yan ürünlerinde doğrudan veya dolaylı olarak bir bileşeni haline gelen veya bunların karakteristiklerini değiştiren maddelerdir. Gıda katkı maddesinin görevi ürünün üretimi, taşınması ve depolanması gibi işlemler sırasında gıda maddesinin tat, koku, görünüş ve yapı özelliklerini korumak, düzeltmek bunun yanı sıra ürünün kalite ve raf ömrünü arttırmaktır. Bu maddeler üretim süreci içerisinde gıdaların yapısına katılabileceği gibi bazen gıdalarda doğal olarak da bulunabilirler. Gıda katkı maddelerinin gıda endüstrisinde kullanımı teknolojik gereksinimlerden kaynaklanmaktadır. Ancak; bunun yanında; dünya nüfusundaki artışlar, gıda sektörünü besleyen hammadde kaynaklarındaki azalmalar, insanların yaşam standartlarını yükseltme eğilimleri gibi etmenler teknolojik buluşları yönlendirmiştir. Bu tez çalışmasında amacımız hayatımızda önemli yer tutan renk maddelerinin eş zamanlı spektrofotometrik olarak tayini için bir istatistik yöntem geliştirmektir. Bu istatistik yöntem verilerin kemometrik olarak değerlendirilmesiyle oluşturulacaktır. Sunset yellow,  $\beta$ -karoten in bir içecek örneğinde miktar tayinini kemometrik yöntemin de üstünlüklerinden yararlanarak yapmak bize kolaylık sağlayacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Sunset Yellow,  $\beta$ -karoten, Simultane tayin.

**2017, 48 sayfa**

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **SIMULTANEOUS DETERMINATION OF COLORANTS IN A BEVERAGE SAMPLE BY UV SPECTROPHOTOMETER**

**Olkan AKARKAN**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Asst. Prof. Dr. Güzide ERTOKUŞ**

Usage materials used to affect the properties of food in the way that you want "is the definition of taste, flavor, smell, nutritional value and storage life." It is a typical composition of food not consumed by food alone, Are substances that participate in the preparation, application, packaging, packaging, transport and storage stages of food for technological purposes or which change or come from one or two components of these foods. Processes such as the production, transport and storage of the food additive, as well as the process of preserving and improving the taste, odor, appearance and structure properties of the food, as well as improving the quality and shelf life of the product. These materials can be found naturally in foods as well as in the structure of foods in the production process. The use of food additives in the food industry is technologically best practice. But; Besides; Factors such as increases in the world population, reductions in the raw material resources that feed the food industry, and the tendency of people to raise their living standards have led to technological inventions. In this thesis, our aim is to develop a statistical method for simultaneous spectrophotometric determination of color materials which are important in our lives. These counting methods will be created by evaluating the data chemometrically. It will be convenient for us to make the determination of the amount of yellow,  $\beta$ -carotene beverage at sunset by using the advantages of the chemometric method.

**Keywords:** Sunset Yellow,  $\beta$ -carotene, Simultaneous Determination.

**2017, 48 pages**

## **TEŞEKKÜR**

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Güzide ERTOKUŞ'a teŐekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen değerli anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Olkan AKARKAN  
ISPARTA, 2017



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. Sunset Yellow maddesinin kimyasal formülü .....	5
Şekil 1.2. $\beta$ -karoten maddesinin kimyasal formülü.....	5
Şekil 4.1. Sunset Yellow Maddesinin absorpsiyon spektrumu.....	24
Şekil 4.2. Beta-Karoten Maddesinin absorpsiyon spektrumu.....	24
Şekil 4.3. Değişkenlerin doğrusal bileşenleri.....	25
Şekil 4.4. Kemometrik verilerden elde edilen özdeğerlerin grafiği.....	26
Şekil 4.5. Sentetik karışımın absorpsiyon spektrumu. ....	28
Şekil 4.6. PLS kalibrasyon basamağında Sunset Yellow için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği ve istatistiksel sonuçları. ....	32
Şekil 4.7. PLS kalibrasyon basamağında $\beta$ -Karoten için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği ve istatistiksel sonuçları.....	33
Şekil 4.8. PLS kalibrasyon basamağında Sunset Yellow için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği ve istatistiksel sonuçları. ....	34
Şekil 4.9. PLS kalibrasyon basamağında $\beta$ -Karoten için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği ve istatistiksel sonuçları.....	34
Şekil 4.10. PLS ve PCR kalibrasyonlarını Sunset Yellow için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği.....	37
Şekil 4.11. PLS ve PCR kalibrasyonlarını Sunset Yellow için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği.....	38

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve formülleri .....	20
Çizelge 4.1. Renk maddelerinin spektroskopik özellikleri.....	23
Çizelge 4.2. Korelasyon matrisi değerleri.....	26
Çizelge 4.3. Sunset Yellow- $\beta$ -karoten karışımlarını içeren konsantrasyon seti.....	27
Çizelge 4.4. Sentetik olarak hazırlanan karışımındaki renk maddelerinin PLS kalibrasyonu ile hesaplanan sonuçları .....	31
Çizelge 4.5. Sentetik olarak hazırlanan karışımındaki renk maddelerinin PCR kalibrasyonu ile hesaplanan sonuçları .....	33
Çizelge 4.6. Sunset Yellow Maddesinin PLS yönteminde elde edilen sonuçlarla hesaplanan ANOVA sonuçları.....	34
Çizelge 4.7. $\beta$ -Karoten Maddesinin PLS yönteminde elde edilen sonuçlarla hesaplanan ANOVA sonuçları.....	35
Çizelge 4.8. Sunset Yellow Maddesinin PLS yönteminde elde edilen sonuçlarla hesaplanan ANOVA sonuçları.....	35
Çizelge 4.9. $\beta$ -Karoten Maddesinin PLS yönteminde elde edilen sonuçlarla hesaplanan ANOVA sonuçları.....	36
Çizelge 4.10. PLS ve PCR yöntemleri ile hesaplanan istatistiksel parametreler.....	37
Çizelge 4.10. Ticari numunedeki sonuçlar.....	38

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ANOVA	Varyans Analizi (Analysis of Variance)
BSS	% Bağlı Standart Sapma
GS	Güven Sınırı
MLR	Çoklu Lineer Regresyon (Multiple Linear Regression)
PCA	Temel Bileşen Analizi Yöntemi (Principal Component Analysis)
PCR	Temel Bileşen Regresyonu Yöntemi (Principal Component Regression)
PLS	Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (Partial Least Squares)
R	Regresyon Katsayısı
SS	Standart Sapma
UV-Vis	Ultra Viyole Görünür Alan Spektroskopisi
X	Ortalama Değer



## 1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında amacımız hayatımızda önemli yer tutan renk maddelerinin eş zamanlı spektrofotometrik olarak tayini için bir istatistik yöntem geliştirmektir. Bu istatistik yöntem verilerin kemometrik olarak değerlendirilmesiyle oluşturulacaktır. Bunun için öncelikle spektroskopiden bahsetmek gerekirse, bir atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorpladıkları enerjiyi elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanması olarak söyleyebiliriz. Bunun yanı sıra spektrofotometri olarak spektrofotometreler, maddelerin renginin, yoğunluğunun ölçülmesiyle madde miktarının ve konsantrasyonunun bulunmasını sağlayan cihazlardır. Spektrofotometrik olarak tayin yapabilmek için bir istatistik yöntem geliştirerek Sunset yellow,  $\beta$ -karoten' in bir içecek örneğinde miktar tayinini kemometrik yöntem ile yapmak bize üstünlük sağlayacaktır.

### 1.1. UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Her madde üzerine düşürülen ışılardan bazılarını absorplayabilir. Maddenin hangi dalga boylarındaki ışınları absorplayacağı kendine özgüdür. Bundan yararlanılarak nitel analiz yapılabilir. Bir maddenin absorplayacağı ışın şiddeti ise madde miktarı ile orantılıdır. Bundan yararlanılarak da nicel analiz yapılabilir. Bu amaçla madde üzerine çok çeşitli enerjilere sahip ışınlar gönderilebilir. Madde ile etkileşen ışının enerjisi değiştiğinde madde ile etkileşim mekanizması da değişir. Buna bağlı olarak ölçüm tekniğinin de değişmesi gerekir. Bu nedenle elektromanyetik spektrumun tümü için ölçüm yapılabilecek tek bir cihazın bulunması mümkün değildir. Elektromanyetik spektrumun farklı bölgeleri için farklı cihazlar kullanılır. Dalga boyu 110 nm – 1000 nm arasındaki UV ve görünür bölge ışınları ile çalışılabilen cihazlara UV ve Görünür Bölge Spektrofotometreleri denir. Bu bölgedeki ışınların absorplanmalarının ölçümlerini temel alan analitik yönteme de UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi denir. UV ve görünür bölge ışınları molekülün en üst enerji seviyesindeki bir elektronun daha yüksek bir enerji düzeyine geçiş yapmasına sebep olur. UV ve görünür bölge ışınları, moleküllerde benzer etki yaptığı için birleştirilmişlerdir. Hem organik, hem de anorganik moleküller UV ve görünür

bölge ışınlarını absorplarlar. Her iki grup molekülde de ışın absorpsiyonu elektron geçişi ile gerçekleşmesine rağmen etkileşim mekanizmaları farklıdır. Organik moleküllerdeki absorpsiyon molekül orbital teorisine göre, anorganik moleküllerdeki absorpsiyon ise kristal alan teorisine göre açıklanır.

### **1.1.1. UV ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulamaları**

**Nitel Analiz:** Analizi yapılacak olan bilinmeyen madde saflaştırıldıktan sonra uygun bir çözücüde çözülerek spektrumu alınır. Bu spektrum bilinen bileşiklerin aynı koşullarda çekilmiş spektrumları ile karşılaştırılır. Bilinmeyen madde spektrumu kendisinininkine tam olarak uygun maddedir. Bu yöntem nitel analiz için çok uygun bir yöntem değildir. Çünkü moleküllerin absorpsiyon bantları oldukça geniştir ve bazı kromoforların absorpsiyon bantları birbiri ile örtüşebilir. Ayrıca moleküllerin UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında çok az sayıda bant bulunur. Bu az sayıda bandın birbiri ile karşılaştırılarak karar verilmesi bazen hatalı sonuçlara yol açabilir.

**Nicel Analiz:** Işının absorplamasına dayanan analiz yöntemleri nicel analiz için oldukça yararlı ve güçlü yöntemlerdir. Bu yöntemlerin klasik yöntemlere göre önemli avantajları vardır;

- a) Analiz süresi kısadır. Sonuç çabuk alınır.
- b) Doğruluk derecesi yüksektir. Çoğunlukla analizlerdeki hata binde bir veya iki civarındadır.
- c) Oldukça duyarlı bir yöntemdir.  $10^{-8}$  M a kadar seyreltik çözeltilerin bile analizleri yapılabilir.
- d) Her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu olduğu için seçiciliği yüksektir. Çoğunlukla bir karışımdaki maddeler bir ön ayırma işlemine gerek kalmaksızın analizleri yapılabilir.
- e) Hem organik hem de anorganik pek çok molekül UV ve görünür bölge ışınları absorpladığından uygulama alanı geniştir.

### **1.2. Kemometri**

Kemometri kelime olarak, 1970'li yıllarda istatistik ve matematiksel yöntemler ile birlikte bilgisayar ve yazılımların kullanıldığı kimyadaki uygulamaları için sözü edilmeye başlanmıştır. Kemometri kavramı, 1972 yılında İsveçli Svante Wold ve Amerikalı Bruce R. Kowalski tarafından ileri sürülmüştür ve 1974 yılında uluslararası kemometri derneği tarafından bu disiplinin ilk resmi açıklaması yapılmıştır. İzleyen yıllarda, dünyada, ulusal ve uluslar arası kemometri konferanslarının da organize edildiği gözlenmektedir.

Kemometri içerik olarak, tanımlayıcı ve açıklayıcı istatistik (descriptive and inference statics), sinyal işleme (signal processing), deneysel tasarım (experimental design), modelleme (modeling), kalibrasyon (calibration), optimizasyon (optimization), yapı tanıma (pattern recognition), sınıflandırma (classification), yapay akıl yöntemleri (artificial intelligence methods), resim işleme (image processing), bilgi ve sistem kuramı (information and system theory) gibi kavram ve uygulamaları kemometrinin konularını oluşturmaktadır. Kemometri disiplininde temel olarak üzerinde vurgu yapılan istatistik-matematik yöntemler üzerindedir. Rastgele (düzensiz) veriler, sırasıyla istatistiğin tanımlayıcı ve açıklayıcı yöntemleriyle karakterize ve test edilirler. Analitik verilerin işlenmesinde, istatistik ve uygulamalı matematik kemometrinin temel araçlarıdır.

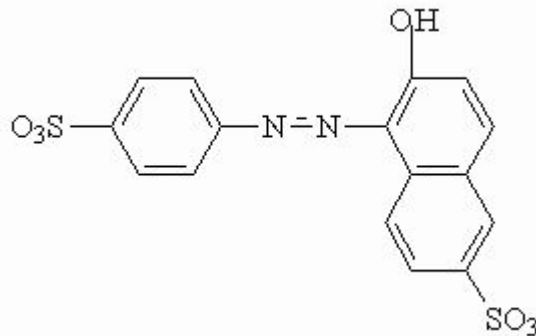
Sinyallerin işlenmesi, düzleştirme (smoothing), filtreleme (filtering), türev ve integrasyon için kullanılan algoritmalar vasıtasıyla gerçekleştirilir. Fourier ve dalgacık dönüşümü gibi yöntemler sinyal işlemek için kullanılan yöntemlerdir. Kemometrik yöntemlerin en büyük kullanıcısı analitik kimyacılar olmakla birlikte, laboratuvar ve analiz çalışması yapan komşu branşlarda da kullanıldığı yayınlanan eğitici notlardan ve yayınlanan bilimsel makalelerden gözlenmektedir.

Kemometrik uygulamaların çoğu kompleks hesaplamalar içermektedir. Bu hesaplamaları elle veya basit hesap makineleriyle gerçekleştirmek mümkün olmadığı için bilgisayar programlarına ihtiyaç vardır. Kemometrik hesaplamalarda genellikle EXCEL, MATLAB, PANORAMA, MİNİTAB, XLSTAT, SOLO ve diğer paket programlar kullanılmaktadır.

Kemometri; analitik kimya, adli tıp, biyoloji, gıda kimyası, çevre kimyası, arkeoloji gibi alanlarda kullanılmaktadır. Fizikokimyacılar ve madde bilimciler, sinyal işleme ve çok değişkenli verilerin analizinde kemometrik yöntemleri uyguladıkları görülmektedir. Organik kimyacılar ve farmasotik kimyacılar, reaksiyon koşullarının optimizasyonunda deneysel tasarım ve ilaç tasarımında yapı etki ilişkisi çalışmalarında kemometrinin araçlarını kullanmaktadırlar.

İki veya daha fazla aktif bileşiği içeren karışımlarda bu aktif bileşiklerin hiçbir ayırma işlemi kullanmaksızın analizi analitik kimyanın ve diğer komşu branşların temel problemlerinden birisidir. Karışım halindeki numunelerin analizi için çeşitli kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlerin yaygın olarak kullanıldığı çalışmalarda da görülmektedir. Bazı durumlarda bahsedilen bu yöntemlerin de iyi sonuçlar vermediği de bir gerçektir. Sayılan bu nedenlerden dolayı daha düşük miktarlarda numunelerin analizi için gelişmiş analitik cihazlar geliştirilmesine rağmen klasik analitik cihazlardan elde edilen verilerin çeşitli matematiksel algoritmalara tabi tutularak yöntemlerin hassasiyeti ve sonuçların doğruluğu artırılmaya çalışılmaktadır. Örneğin yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi, cihazın pahalı olması ve kromatografik şartların optimizasyonun uzun zaman alması gibi dezavantajlara sahiptir. Diğer taraftan türev spektrofotometrisi gibi klasik grafik işlemlere dayanan yöntemler ikili karışımların analizi için kullanılabilmelerine rağmen ikiden daha fazla aktif bileşiği içeren numunelerin analizinde yetersiz kalmaktadır

### 1.3. Sunset Yellow





Karoten,  $C_{40}H_{56}$  formüllü birbiriyle ilişkili birkaç bileşik için kullanılan bir terimdir. Karoten, fotosentez için önemli bir fotosentetik pigmenttir. Soğurduğu ışığı klorofile aktararak fotosenteze katkıda bulunur. Havuç ve çoğu başka sebze ve meyvelerin turuncu renginden sorumludur.

Kimyasal olarak karoten bir terpendir, sekiz izopren birimden biyokimyasal olarak sentezlenir. Başlıca iki türü vardır, bunlar Yunan harfleri ile belirtilir: alfa-karoten ( $\alpha$ -karoten) ve beta-karoten ( $\beta$ -karoten). Gama, delta ve epsilon- ( $\gamma$ ,  $\delta$  ve  $\epsilon$ -) karotenler de vardır. beta-karoten iki retinil gruptan oluşur ve ince bağırsak mukozasında beta-karoten dioksijenaz tarafından yıkıma uğrayıp bir tür A vitamini olan retinole dönüşür.

Karoten karaciğerde depolanıp gerekli olduğu zaman A vitaminine dönüşebildiğinden bir provitamin sayılır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. UV/VIS Spektrofotometri Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar

Bouhsain and Garrigues (1997) bu çalışmada basit ve hızlı bir analitik metot önermişlerdir. Bu metotta, 216-300 nm arasında 5 nm aralıklarla spektrofotometrik absorbanslarla PLS ile ilaçlarda olan parasetamol, asetilsalisilik asit ve kafeinin eş zamanlı tayini yapılmıştır. Üç bileşiğin sekiz standart karışımının kullanılmasını içeren metot, iki derişim seviyesinde ölçülmüştür ve %20 etanol-su karışımında örneklerin absorbanslarının ölçümü önceden incelenmiştir. Gerçek ve sentetik değerlerin analizinde, gerçek ve tahmini değerler örneklerin dayanma seviyesi olarak % 5 den daha düşük varyasyon katsayısı ve doğruluk hatası durumlarında önceki yöntemle bulunmuştur.

Yongnian and Gong (1997), bu çalışmada tartrazin, sunset yellow, ponso 4R, amarant ve brilliant blue içeren karışımların kimyasal ön ayırması olmaksızın spektrofotometrik olarak eş zamanlı analizleri bu metotla yapılmışlardır. Deneylelerden elde edilen veriler , CLS, PCR, PLS ve ITTFA gibi kemometrik yaklaşımlarla incelenmiştir. Bu işlem sırasında normal absorbans spektrumu ve 1. ve 2. türev spektrumları kullanılmıştır. Renklendiricilerin tamamından oluşan farklı derişimler içeren 16 sentetik karışımı incelenmiştir. Sonuçların farklı kemometrik yaklaşımlarla karşılaştırılarak uygulaması sağlanmıştır. ITTFA yönteminin PCR, PLS ve CLS den daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Kalibrasyonlar ilk türevlere dayandırılmıştır. Önerilen metotla, bazı ticari gıda ürünlerindeki renk maddelerinin belirlenmesi sağlanmıştır.

Berzas Nevado et al. (1998), yaptıkları çalışmada çok basit olan bir spektrofotometrik metot denemişlerdir. Bu metotta, sıfır kesişme dalgaboyunda yapılan ölçümlerle oran spektrumunun ilk türevi kullanılarak tartrazin, sunset yellow ve ponso 4R , renk maddelerinin çoklu karışımları incelenmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafikleri 20 mg/L tartrazin (E-102), 40 mg/L sunset yellow (E-110), 32 mg/L ponso 4R (E-124) e kadar doğrusaldır. 8 mg/L tartrazin , 8

mg/L sunset yellow ve 8 mg/L ponso 4R nin dokuz standardı için sırasıyla % 0,9 ; % 0,8 ve % 2,4 standart sapmaları elde edilmiştir. Bu metotta % 94-105 oranında geri kazanım hesaplanmıştır ve bu oran bu renklendiricileri farklı oranlarda içeren sentetik karışımlara uygulanabilirliği gösterir. Ayrıca metot ayrılma basamağı gerektirmeyen üç renk maddesini içeren üç ayrı ticari örneğe de uygulanmıştır. Sonuçlar, HPLC ile karşılaştırılmıştır ve elde edilen sonuçlar benzerdir.

Capitán-Valley et al. (1998), yaptıkları çalışmada gıdalarda renk maddesi olarak kullanılan tartrazin(TT), sunset yellow (SY) ve ponso 4R (PR) nin eş zamanlı tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Renklendiriciler, pH:2,0 da Sephadex DEAE A-25 jelinde kararlı hale getirilmiştir ve daha sonra 1 mm silika hücrelerinde paketlenmişlerdir. Katı destekle kararlaştırılan analitlerin spektrumları 400-800 nm arasında köre karşı okunarak kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçların hesaplanmasında kısmi en küçük kareler metodu (PLS) kullanılmıştır. Üç renk maddesi için kalibrasyon grafiklerinin, lineer oranı 50-650 mg/mL dir. Bu oranlar PLS-1 algoritması kullanılarak kalibrasyon matriksinin optimizasyonuna karşı alınmıştır. Kalibrasyon matriksi için faktörlerin optimum miktarını gösteren deneysel sonuçlar, bütün örneklerde dördüttür ve bağıl standart sapmalar, SY için 5,5267; TT için 6,3878 ve PR için 6,9816 dır. Korelasyon katsayısının karesi, sırasıyla SY, TT, PR için 0,9977; 0,9978; 0,9954 dür. Metot, gıdalarda bulunan renk maddelerine uygulanmıştır ve sonuçlar referans metot olarak HPLC ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Hesaplanan sonuçlar, dokuz ticari örnekten sekizinde kabul edilebilirdir. Bağıl standart sapmalar ise 0,5-10,8 arasındadır.

Berzas et al. (1999), bu çalışmada dört spektrofotometrik metot geliştirmişlerdir ve bu metotlar tartrazin, patent blue V ve indigo karmin gibi gıda boyalarının çoklu karışımlarını çözmek için uygulanmıştır. Bu üç renk maddesinin eş zamanlı tayini, üç ticari üründe farklı oranlarda olan bu renklendiricilerin sentetik karışımlarının en iyi şekilde belirlenmesi için kullanılan ilk türev ve oran spektrum-sıfır kesişme türevi kullanılarak iki türev metodu ile başarılmıştır. Bileşiklerin direk absorpsiyon spektrumu, PLS-1 ve PCR la kalibrasyon uygulamak için spektrum verilerini optimize etmek için

kullanılmıştır. Kalibrasyon metotlarının her ikisi de iç validasyonla, çapraz-validasyonla ve dış validasyonla değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme, hem sentetik hem de ticari numunelere uygulanmıştır. Tanımlanan dört metotta da, herhangi bir ön ayırma işlemi yapılmamıştır. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik dört spektrofotometrik metotta %95 güven sınırında çok farklılıkların olmadığını gözlenmiştir. İki türev ve çok bileşenli kalibrasyon sonuçları arasındaki kıyaslamada, değerlerin uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Chaloosi et al. (2001), bu çalışmada siklo-1,3,5-trimetilen-2,4,6- trinitroamin (RDX) ve siklo-1,3,5,7- tetrametilen-2,4,6,8- tetranitroamin (HMX) in UV-absorpsiyon spektrumlarını incelemişlerdir. Bu spektrumlar, kuvvetli bir şekilde üst üste örtüşür ve alışılmış metotlarla ön ayırma olmaksızın direk olarak belirlenmesi zordur. Deneysel kalibrasyon matrisi, 15 örnekle düzenlenmiştir. Derişim, HMX için, 0,584 µg/mL ve 10,220 µg/mL arasında, RDX için 0,400 µg/mL ve 8,00 µg/mL arasında değişmektedir. Çapraz-validasyon metodunda faktörlerin miktarı kullanılmıştır. Önerilen metodun doğruluğunu kontrol etmek için uygun model olan PLS-2 endüstriyel örneklerde RDX ve HMX bileşenlerinin tayini için uygulanmıştır.

Altınöz and Toptan (2002), yaptıkları çalışmada ikili karışımlardaki tartrazin ve ponso 4R nin belirlenmesi için bir metot önermişlerdir. Bu metot, sakkaroz ve sitrik asit içeren çeşitli ticari gıda örneklerindeki iki renk maddesinin eş zamanlı belirlenmesini sağlamıştır. İlk türev UV spektrofotometrik metodu, 300-700 nm dalgaboyu aralığında ve pH: 7,0 de fosfat tamponu ile çalışılmıştır. Doğrusallık oranı, 1,00-60,00 µg/mL tartrazin, 1,00-52,00 µg/mL ponso 4R olarak Vierordt's metodu ile ve ilk türev UV spektrofotometrik metoduyla bulunmuştur. Değerler; farklı metotlarla ve HPLC için verilen literatür verileriyle kıyaslanmıştır. Bu metotlarda istatistik olarak çok büyük farklılıklar yoktur. Geliştirilen Vierordt's metodu ile ve ilk türev UV spektrofotometrik metodu doğru, kesin, tekrarlanabilir ve gıda örneklerine kolayca bulunmuştur.

Dinç ve Baleanu (2002), bu çalışmada tabletlerdeki silazapril ve hidroklorotiazid in eşzamanlı tayininde farklı kemometrik metotlar uygulamışlardır. CLS, ILS, PCR ve PLS metotları ile karışımdaki iki ilacın üst üste

çakışan spektrumlarının ön ayrılmasına gerek kalmamıştır. 0,1 M HCl ve 1:1 metanolle iki ilacın rastgele karışımını içeren kalibrasyon setleri hazırlanmıştır. UV spektrumundaki absorpsiyon verileri,  $\Delta\lambda$ : 4 nm aralıklarla 210-290 nm spektrumda 222 nm den 276 nm ye kadar 15 dalgaboyu noktasında ölçülmüştür. Geliştirilen metotların kalibrasyonu yalnızca absorbans ve derişim verilerinin matrikslerini içermektedir. Geliştirilen kalibrasyonlar iki ilacın sentetik karışımları ile test edilmiştir ve Maple V programı ile kemometrik kalibrasyonlar oluşturulmuştur. Metotların sonuçları HPLC metodu ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Dinç et al. (2002), yaptıkları bu çalışmada çift ayrımlı-oran spektral türevi (grafiksel metot), CLS ve PCR metotları, kimyasal ayırma gerektirmeksizin üç renk maddesinin sentetik karışımlarında ve toz içeceklerin spektrofotometrik çok bileşenli analizi için geliştirilmiştir. Grafiksel metot, çift ayırım kullanılarak oran spektrumlarının türev sinyallerinin kullanılmasına dayandırılmıştır. Bu metotta, doğrusal belirleme oranları, 2-8  $\mu\text{g}/\text{mL}$  sunset yellow, 4-18  $\mu\text{g}/\text{mL}$  tartrazin, 2-8  $\mu\text{g}/\text{mL}$  allura reddir. Numerik metotlarda, training seti, 0-8  $\mu\text{g}/\text{mL}$  sunset yellow, 0-18  $\mu\text{g}/\text{mL}$  tartrazin, 0-8  $\mu\text{g}/\text{mL}$  allura red arasında 18 tane örneğin kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Kemometrik kalibrasyonlar, 325-584 nm arasında 375 den 50 ye kadar 7 noktada absorbanslar ve kullanılan tahmini training seti hesaplanmıştır. Önerilen metot, toz içeceklerde bulunan 3 renk maddesinin eş zamanlı tayini için uygulanmıştır. Bulunan sonuçlar, istatistiksel olarak birbiri ile kıyaslanmıştır.

González et al. (2002) bu çalışmada diot sıralı dedektörlerle sıvı kromatografisi gibi pahalı enstrümental yöntemlerinin azaltılması için gıdalarda sentetik ve doğal olarak bulunan renk maddelerinin tayini için basit bir yöntem geliştirmişlerdir. Hızlı akım sistemi yalnızca sentetik karışımların alıkondduğu ve sulu amonyakla daha sonra ayrıldığı yün/pamuk kolondan geçirilen asetik asit ortamında sentetik ve doğal renklendiricileri içeren örnekleri incelemeyi amaçlamışlardır. Spektrofotometrede sırasıyla sarı, kırmızı ve yeşil-mavi-kahverengi eklemelerle 400, 530, 610 nm de gözlemler yapılmıştır. Doğal ve sentetik renklendiricilerin arasında tamamen ayrılma, sentetik renklendiricilerin dedeksiyon limitinin 2000 (sarı), 2000 (kırmızı), 10.000

(kahverengi) nin üstünde doğal renklendiricilerin molar derişimleri bulunmuştur. Metotta, sentetik renklendiriciler olan tartrazin, eritrosin B, brilliant black BN nin 5 derişiminde tahminler yapılmıştır. İki dedeksiyon limitinin derişimi için hatalı negatif yüzde oranları, %8 den %12 ye kadardır. Sonuç olarak, metot bazı meyveli içeceklerle uygulanmıştır ve 10 /saat sürekli örneklendirmeye sentetik renklendiriciler belirlenmiştir.

Dinç and Üstündağ (2003), bu çalışmada ilaç tabletlerinin bulunan hidroklorothazin ve spironolaktonun spektrofotometrik eşzamanlı tayinini yaparak sonuçları, CLS, ILS, PCR ve PLS ile değerlendirmişlerdir. Kemometrik analiz metotları, ön ayırma gerektirmez. İlaçların ikisini de içeren 25 standart karışımın çalışma seti, karışım dizaynına göre 2-20 µg/mL derişim aralığında hazırlanmıştır. Çoklu kalibrasyonlar, çalışma seti kullanılarak 220 den 290 nm ye kadar 15 noktada ilk türev absorbansları ölçülmüştür. Çok bileşenli analiz metotlarının validasyonu, hidroklorothazin ve spironolaktonun sentetik karışımları analiz edilerek incelenmiştir. Sentetik karışımlar ve tabletlerden elde edile sonuçlar, tekyollu ANOVA testi ile istatistiksel olarak kıyaslanmıştır. Kemometrik analiz metotları, farmakolojik tablet bileşimindeki hidroklorothazin ve spironolaktonun eş zamanlı tayini için uygun görülmüştür.

López-Martínez et al. (2003), bu çalışmada PLS-1 kullanarak kahve ve çay örneklerinde kafein (CF) ve theobromine (TB) nin eş zamanlı tayinini yapmışlardır. Kafein ve theobromidin HPLC ile dört derişimi kahve ve çay için universal kalibrasyon matrislerini düzenlemede kullanılmıştır. Theobromidin düşük seviyesinden dolayı (1000:1) kafeinle karıştırılmıştır. Metot, HPLC standardıyla istatistiksel olarak farklılıklar göstermemiştir.

Yongnian et al. (2003), yaptıkları bu çalışmada gıda maddelerindeki glukoz , fruktoz ve laktozun eş zamanlı nicel tayini için farklı bir spektrofotometrik metot geliştirmişlerdir. Bu metot, oksidant olarak potasyumferrisiyanürün ve oksidatif reaksiyonda analitlerin farklı kinetik oranlarına dayanmaktadır. Reaksiyon verileri, potasyumferrisiyanürün spektrumunun 420 nm analitik dalga boyunda kaydedilmiştir. Glukoz, fruktoz ve laktozun kinetik hızlarının üst üste çakışmasıyla, deneysel şartların optimizasyonu ile veri matrisi için

hesaplanmıştır. 80°C ve 1,5 mol/L değerinde NaOH in sıcaklık ve derişimi seçilmiştir. Doğrusal kalibrasyon grafikleri, glukoz, fruktoz ve laktoz için sırasıyla 2,96-66,7; 3,21-67,1; 4,66-101 mg/L derişim oranında elde edilmiştir. Şekerlerin sentetik karışımları hazırlanmıştır. Elde edilen veriler, normal ve ilk türev kinetik verileri kullanılarak, PLS, PCR, BP-ANN, RBF-ANN gibi kemometrik metotlarla değerlendirilmiştir. Sonuçlar, RBF-ANN nin 5 kemometrik metodunun en düşük tahmini hatalarını verdiğini göstermektedir. Önerilen metodun validasyonu incelenerek, bazı ticari gıda örneklerinde bu üç şekerin tayini uygulanmaktadır ve bütün örneklerde standart ekleme metodu uygun sonuçlar vermiştir.

Abdollahi and Bagheri (2004), yaptıkları bu çalışmada cloud point ekstraksiyonunu kullanarak verileri PLS ile değerlendirmişlerdir. Cloud point ekstraksiyonu, surfaktan olarak oktilfenoksipolietoksietanolun (Triton-X-114) kullanıldığı genetik algoritma-PLS ile anilin reaksiyonundan eş zamanlı spektrofotometrik analizden sonra vitamin K3 ve 1,4-naftokinonun ön derişimi için kullanılmıştır. Metodolojinin analitik performansını etkileyen kimyasal değişkenlerle çalışır ve optimizasyon sağlar. Optimum koşullar altında örnek çözeltinin 15 mL sinin ön derişimleri, sırasıyla vitamin K3 ve 1,4-naftokinon için 0,05 ve 0,08 µg/mL olarak dedeksiyonla sağlar. PLS, GA-PLS, ITTFA ve PC-ANN nin tahmini yeteneği, iki kinolinin eş zamanlı tayini için kontrol edilmektedir. GA-PLS; kimyasal sistem hakkında kullanılabilen bileşiğin olduğu, tahmini kapasitenin eksikliği olmaksızın genetik algoritma kullanılan PLS kalibrasyonunda dalgaboyu seçinine bağlı olarak uygulanan diğer çok bileşenli analiz yöntemlerine göre üstünlük göstermektedir.

Abbaspour and Mirzajani (2004), bu çalışmada β-düzeltme spektrumları kullanılarak kalibrasyon matrisi uygulandığında V(V) ve Al (III) un eş zamanlı tayinini, yapay sinir ağlarının uygulanmasıyla sağlamışlardır. V(V) ve Al (III) un arasında alizarin kırmızısı (ARS) nin ligandlığıyla incelenmektedir. Bu metal iyonlarının simultane spektrofotometrik tayini uygulanmıştır. Sistemin davranışının kontrolündeki parametreler seçilmiştir. Yapay sinir ağları metodu, optimum koşullar altında karışımlarda nicel olarak bulunan metal iyonlarını bulur. Sigmoidal fonksiyon gizli kullanılmıştır. Tayinler, V(V) in 0,90-7,80

$\mu\text{g/mL}$ , Al (III) un 0,11-4,20  $\mu\text{g/mL}$  derişim oranlarında yapılmıştır. Toplam bağıl standart sapma hatası, %4,02 den daha az olan bazı sentetik çözeltilerde olan bu metal iyonlarının eş zamanlı tayini için iyi sonuçlar veren bir yöntemdir.

Palabıyık et al. (2004) bu çalışmada, spektrofotometrik metotlar, psedöfedrin hidroklorik ve ibuprofenin eş zamanlı tayini yapılmıştır. Elde edilen veriler, 5 farklı metot kullanılarak değerlendirilmiştir. İlk metot, oran spektral türev spektrofotometrisidir. Ve bu yöntemde analitik sinyaller, 0,1 M HCl çözeltisinde her bir spektrum kullanılarak elde edilen oran spektrumunun ilk türev spektrumunda, iki ilaç için hem maksimum hem minimuma bağılı olarak dalga boyunda ölçüm yapılmıştır. Diğer dört spektrofotometrik metot, kemometrik metotlardır. Bu metotlar, klasik kalibrasyon metodu, ters faz kalibrasyonu, bileşen regresyonu (PCR) ve kısmi en küçük kareler metodu (PLS) dir. Bu yöntemlerde, derişim veri matrisi, metanol:0,1 M HCl de (3:1) bu ilaçların sentetik karışımları kullanılarak hazırlanmıştır. Derişim veri matrisiyle ilgili olarak absorpsiyon veri matrisleri, zero-order spektrumunda 18 dalgaboyunda 2,5 nm aralıklarla 240-285 nm aralığında absorpsiyon ölçümleriyle elde edilmiştir. Kalibrasyon veya regresyon, karışımda psedöfedrin hidroklorik ve ibuprofenin bilinmeyen derişimlerinin tahmini için absorpsiyon veri matrisi ve derişim veri matrisi kullanılarak elde edilmiştir. Yöntemler, herhangi bir ayırma basamağı gerektirmez. Doğrusal oran, bütün beş metotta da ibuprofen için 300-1300  $\mu\text{g/mL}$ , psedöfedrin HCl için 100-1300  $\mu\text{g/mL}$  olarak bulunmuştur. Metodun kesinliği ve tahmini belirlenir ve analiz edilen sentetik karışımlarla kontrol yapılır. Beş metotta başarılı olarak tabletlere uygulamıştır.

Dinç et al. (2005), bu çalışmada üst üste çakışan spektrumların olduğu efervesan tabletlerde askorbik asit (AA) ve asetilsalisilik asit (ASA) eş zamanlı spektrofotometrik tayini ; sürekli dalgaboyu transferi (CWT) , türev spektrofotometresi (DS), PLS ile herhangi bir ön ayırma işlemi olmaksızın başarıyla yapılmıştır. CWT ve DS, AA ve ASA nın kalibrasyon eşitlikleridir. AA ve ASA için CWT ve DS kalibrasyon eşitlikleri, sırasıyla çizilen sürekli dalgaboyu katsayıları ve ilk türev absorbans değerlerine karşı dalgaboylarıyla sağlanan spektrumun sıfır-kesişme noktalarıyla ölçülen CWT ve DS boşluklarıyla bulunmuştur. PLS kalibrasyonu 210-310 nm oranında 220 den 305 nm ye kadar

850 noktanın bütün absorbans verileri ve derişim seti kullanılarak şekillendirilmiştir. Bu üç metot, yukarıdaki ilaçların sentetik karışımları analiz edilerek test edilmiştir ve konu olan ilaçların iki ticari karışımını içeren gerçek örneklere uygulanmıştır. Karşılaştırma çalışması, üç analitik metodun metodolojisi ve doğru sonuçların bulunmasından elde edilen deneysel sonuçlarla desteklenmiştir.

Dinç et al. (2005), yaptıkları bu çalışmada parasetamol (PAR), asetilsalisilik asit (ASP) ve kafeinin (CAF) inin çoklu karışımları ve nicel olarak çözülebilen tabletlerinde, oran-spektrum ilk türev-sıfır kesişmesi ve oran-spektrum sürekli dalgaboyu transferi metotları (CWT) gibi iki grafiksel transform metoduyla, üst üste çakışan spektrumlar verdiklerinden dolayı başarıyla incelenmişlerdir. Bu çalışmada, oran-spektrum ilk türev-sıfır kesişmesi ve oran-spektrum sürekli dalgaboyu transferi metotları, ölçülen  $dA / d\lambda$  ve sıfır kesişme noktalarına karşı oran spektrumunun transform sinyallerine dayandırılmıştır. Bulunan kalibrasyonlar, sentetik karışımlar ve standart ekleme tekniği kullanılarak test edilmiştir ve ticari ilaç numunelerinde PAR, ASP ve CAF in eşzamanlı tayinine uygulanmıştır. Sonuçlar, HPLC metodundan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Espinosa-Mansilla et al. (2005), bu çalışmada çok bileşenli kalibrasyon metotlarını, çok kararlı dedeksiyonla spektroskopik verilerin analizine uygulamışlardır. Spektrofotometrik ve fluorimetrik sinyallerin dayandırıldığı iki yöntem, iki florokinolonun (siproflaksin ve oflaksin) ve iki steroid içermeyen ateş düşürücü ilacın (diklorofenac ve metenamic) eş zamanlı tayini için kullanılmıştır. Spektrofotometrikmetotta, ters iyon olarak trioktilmetilamonyumklorit-adojenin kullanıldığı klororoformla ekstrakte etme yöntemi, idrar örneklerinden ve matris girişimlerinden elimine edilen analit ile optimize edilir. Ayırmadan sonra, organik fazın absorpsiyon spektrumu PLS metodunda analitik sinyal olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon emisyon floresans matrislerinin kullanıldığı spektrofluorimetrik metot (PIF), ön ekstraktif temizleme basamağı olmaksızın idrar örneklerinde oflaksin, siproflaksin, diklorofenac analizinin amacıyla üç yollu kemometrik kalibrasyon uygulanması amaçlanmıştır. Her iki yöntem için, geri kazanım değerleri bütün analitler için %

100 dür. PIF üç yollu kemometrik metodu, en duyarlı ve seçici metoddur. Bu metot, üç yollu kemometrik metot kullanılarak, idrar numunesi analiz edilmiştir.

Güler (2005), yaptığı bu çalışmada Türkiyede Türk tatlılarının 140 örneğinde ve 96 toz örnekte, hem nicel hem de nitel olarak UV-VIS spektrofotometrik tayinlerinde renklendiriciler analiz etmiştir. 5 ve 6 sentetik renk maddesi, sırasıyla şekerlemelerde ve toz örneklerde tayin edilmiştir. Eritrosin hariç şekerlemelerde bulunan bütün renk maddeleri analiz edilmiştir. Bu renk maddeleri, Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Komitesinin kullanım için izin verdiği ölçüdedir. İzin verilen renk maddeleri % 43,7 dir. Toz örnekler için % 36,45 dir.

Longares-Patrón and Cañizares-Macías (2005), bu çalışmada vanilya tohumundan vanilya ve p-hidroksibenzaldehit (PHB) nin hızlı ekstraksiyonu için hızlı bir metot önerilmiştir. Hızlandırılan ekstraksiyon prosesi ve fotometrik denetleme için mikrodalga enerjisiyle aydınlatılan örnekler sırasıyla vanilya ve p-hidroksibenzaldehit (PHB) için 348nm ve 329 nm dir. Ekstraktlardan vanilya ve p-hidroksibenzaldehit (PHB) eş zamanlı tayini için % 2,5 dan daha az olarak açıklanan bağıl standart sapmaları olan Vierordt's Metodu uygulanmıştır. Mikrodalga aydınlatma tozu, aydınlatmanın miktarı ve aydınlatmayan devirler, aydınlatma zamanı ve etanol derişimi, aydınlatma tozu ve aydınlatma devir miktarının vanilya ekstraksiyon prosesinde en önemli şartlar olduğunu gösteren çoklu ortalama optimize edilmiştir. Odaklanmış mikrodalga destek ekstraksiyonu; ticari, iyofilize ve kuru vanilya örneklerine uygulanmıştır. Ticari vanilya örneklerinde vanilya ve PHB nin ekstraksiyonu, kuru ve iyofilize örneklerden daha yüksek sonuçlar vermiştir. Ekstraksiyon zamanında artışla/azalışla amaçlanan FMAE ile vanilya ve PHB derişimleri arasında %40-%50 oranında nokta vardır.

Sorouraddin et al. (2005), yaptıkları bu çalışmada PLS ve PCR metotlarını, pridoksin (PY) ve melatonin (MT) in eş zamanlı spektrofotometrik ve spektrofotometrik tayini için kullanmışlardır. Bu ilaçların üst üste çakışan emisyon ve absorpsiyon spektrumlarından dolayı, PY ve MT ne florimetrik ne de spektrofotometrik metotlarla direk olarak tayin edilemez. Tüm-spektrum çok bileşenli kalibrasyon PLS ve PCR metotları, hem florimetrik hem de

spektrofotometrik olarak geliştirilmiştir. Şartlar, florimetrik olduğu kadar spektrofotometrik tayin içinde optimize edilmiştir. PY ve MT nin simultane tayini, florimetri için 324-500 nm arasında emisyon floresans spektrumu kaydedilmiş, spektrofotometre için 250-350 nm arasında absorpsiyon spektrumu kaydedilen örneklerle çalışılmıştır. Deneysel kalibrasyon matrisleri, dikey olarak dizayn edilmiştir. Uygun şartlarda, dinamik oran, florimetri için 0,04 - 1,4 ve 0,1 - 4,0 µg/mL dir, spektrofotometri için 1 - 22 µg/mL ve 1 - 24 µg/mL dir. Bu değerler sırasıyla MT ve PY içindir. Kalibrasyon derişimleri, dinamik oranda hazırlanmıştır. MT ve PY nin simultane tayini için kemometrik yöntemlerin parametreleri optimize edilir ve önerilen metot, tahmini setle validasyon yapılmıştır. Sonuç olarak yöntemler, sentetik karışımlar ve farmakolojik formulasyonda PY ve MT nin tayini için oldukça başarılıdır.

Yongnian et al. (2005), bu çalışmada gıda katkı maddeleri olan maltol (MAL), etilmaltol (EMA), Vanilin(VAN) ve etilvanilin (EVA)nın UV spektrumu ile tayinin yapmışlardır. Bu maddeler üst üste çakışan spektrum veren türlerdir ve ön ayırma olmaksızın karışımlarından tek tek belirlenmeleri zordur. Bu çalışmada kemometrik yaklaşımlar, bu bileşiklerin eşzamanlı olarak tayini için üst üste çakışan spektrumların çözümlenmesi ile uygulanmıştır. 200-350 nm arasında, absorpsiyon spektrumlarını içeren, ortogonal verilerin kullanılmasıyla bu dört bileşiğin analizi, bu bileşiklerin karışımını içeren kalibrasyon setinden sağlanmıştır. CLS, PCR, PLS, ANN gibi farklı metotlarla incelenmişlerdir. Kemometrik modeller, dört bileşiğin sentetik çözeltilerinden yapılandırılan validasyonun kullanılmasıyla test edilmiştir. Kemometrik metotların analitik performansı, bağıl tahmin hataları (RPE) ve geri kazanımlar ile karakterize edilmiştir. Önerilen metodun ticari gıda ürünlerinin analizine uygulanması başarılıdır. RBF-ANN, kemometrik metotlardan en iyi sonuç verendir. CLS ve DCLS zayıf sonuçlar verirken, PLS, PCR, DPLS ve DPCR daha iyi sonuçlar vermektedir. Dört bileşiğin 1,0-20,0 mg/L derişim oranında doğrusallığı vardır. Dedeksiyon limiti (LOD) ise MAL, EMA, VAN, EVA için 0,39; 0,56; 0,49; 0,38 mg/L dir.

Aktaş and Pekcan (2006), bu çalışmada ANN yöntemini sunset yellow, tartrazin ve allura red karışımlarının spektrofotometrik verilerini değerlendirmek için

kullanmışlardır. Network yapısının optimize edilmesiyle, doğruluk elde edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, katı faz spektrofotometresi kullanarak ticari ürünlerde renklendiricilerin karışımlarını çözmek için ANN metodunun uygulanmasıdır. Önerilen metot hızlı ve kolay uygulanabilir. Ayrıca duyarlılığı ve seçiciliği yüksektir.

Aktaş et al (2006), Yapay Sinir Ağı (YSA) yöntemi başarıyla çok doğal sularda iki bileşen içeren farklı maddelerin bileşen analizine uygulanmıştır. Bu uygulamada YSA yöntemi bu maddelerin karışımlarının kantitatif çözünürlük ve bu yaklaşım herhangi bir ayırma ve ekstraksiyon adımları gerektirmez uygundur. Yöntem sentetik karışıma ve numuneye uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Dinç and Baleanu (2006), bu çalışmada fonksiyonel dalgaboyu transferinin (FWT) yeni bir uygulaması, enjeksiyon için farmakolojik kombinasyonda ampicillin (AP) ve sulbactam (SB) in eşzamanlı tayini önerilmiştir. FWT nin yaklaşımı, absorpsiyon spektrumundan konuyla ilgisiz bilgiyi ve gürültüyü kaldırmaktadır. Spektrum oranının, yüksek pik genişliği, elimine edilen gürültü ve genişletilen keskin piklere ait en önemli bilgi, orijinal absorpsiyon spektrumları için FWT yönteminin uygulaması ile sağlanmıştır. Bu çalışmada, FWT; 211,5-313-8 nm dalgaboyu aralığında SB ve AP den sağlanan UV-sinyallerinin veri vektörlerine bağlıdır. Türev transform, FWT nin geliştirilmesi ile orijinal absorpsiyon sinyaline uygulanmıştır. AP ve SB nin kalibrasyon grafikleri, sıfır-kesişme noktasında FWT ölçümünden ve genel türev genişliğinden bulunmuştur. Metot validasyonu, sentetik karışımlar kullanılarak yapılmıştır. Amaç, FWT metodunun kemometrik metotlarla ve genel türev spektrofotometrisiyle kıyaslanmasıdır. Oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Afkhami et al. (2007), bu çalışmada PLS-1 kalibrasyon modelini CN<sup>-</sup> ve SCN<sup>-</sup> nin eşzamanlı tayini için spektrofotometrik yöntemden elde edilen sonuçlara uygulamışlardır. Bu metot, 30 °C de pH: 4,0 tamponunda kloramin-T ile CN<sup>-</sup> ve SCN<sup>-</sup> iyonları arasındaki reaksiyonun oranında farklılıklar içermektedir. Retilen siyonojen klorit (CNCl); piridinle reaksiyona sokulmuş ve ürün, barbitürik asitle yoğunlaştırılmış ve son renk maddesi ile biçimlendirilmiştir. Çözeltilerin absorpsiyon kinetik profilleri, iki saniye aralıklarla reaksiyonun başlangıcından

sonra 20-180 saniye zaman aralığında 578 nm de ölçülen absorbanslarla görüntülenmiştir. PLS-1 kalibrasyonu için deneysel kalibrasyon matriksi 31 örnekle düzenlenmiştir. Cross-validasyon metodu, faktörlerin seçilen sayısı için kullanılmıştır. Sonuçlar, sırasıyla CN- ve SCN- iyonları için 10,0-900 ng/mL ve 50-1200 ng/mL oranında uygulandığını göstermiştir. Önerilen metot, su örneklerinde CN- ve SCN- in eşzamanlı tayinine uygulanmıştır.

Hemmateenejad et al. (2007), bu çalışmada PLS ve PCR üstünlüğü sorgulanan çok bileşenli analiz için kemometride önemi dikkat vurgulanmıştır. Dalgaboyu seçiminin etkisi hesaba katılarak, anilin, fenol, difenilamin (DPA) nın eşzamanlı spektrofotometrik tayiniyle PCR ve PLS metotları arasında bir kıyaslama yapılmıştır. Analitlerin UV absorbans spektrumları, 1,0-10,0 µg/mL derişim oranlarında ölçülmüş ve sonuçlar PLS ve PCR ye tabi tutulmuştur. Modeller, cross-validasyonla validasyon işlemi yapılmıştır. Modifiye edilen değişen hareket pencereleri ile, her bir analit için daha iyi spektral bölge seçimi amaçlanmıştır. Daha güvenilir sonuçların olduğu regresyon metotları için tahminlerin dalga sayısı seçimi ile gelişen niteliği doğrusal komşu dalgaboyunun taşınması ile bulunmuştur. Sonuçlandırılan veriler, bütün spektrumlar kullanıldığında çok veya az sonuçlar üreten PLS ile açıklanmıştır. Fakat seçilen dalgaboyu aralıkları durumunda benzer sonuçlar üretilmiştir. Ana fark PCR için faktörlerin yüksek miktarlarıyla sağlanmıştır. Bu büyük bir sorun oluşturmamıştır.

Liao et al. (2007), bu çalışmada zayıf asit karışımlarının eş zamanlı tayini için kemometri ile birleştirilen yeni spektrofotometrik titrasyon metodu geliştirilmiştir. Bu metotta, titrant olarak sodyum hidroksit-asit/baz indikatörü karışımı kullanılmıştır. İndikatör, titrasyon yöntemini denetlemek için kullanılmıştır. Titrasyon yönteminde, her bir titrasyon noktasında titrant ve çözünen sitin eklenen hacimleri, least square algoritmasıyla absorbans spektrumundan simultane olarak hesaplanmıştır. Sonra karışımdaki her bileşenin derişimleri, PCR ile titrasyon eğrisinden bulunmuştur. Metot, analitik sonuçların elde edilmesi için bilgi gerektirir ve hacim ölçümlerinden bağımsızdır. Analizler , titrasyonun son noktasından bağımsızdır. İndikatör ve asitlerin kararlılık sabitlerinin doğru değerlerini gerektirmektedir. Metot,

mükemmel sonuçlarla benzoik asit, salisilik asit karışımlarının ve fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol karışımlarının eş zamanlı analizi için uygulanmıştır.



### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

Bu çalışmada, UV/VIS spektrofotometrisi ve kemometri yöntemleriyle bir gıda maddesindeki renk maddelerinin nicel olarak tayini yapılmıştır. Bu renk maddeleri sunset yellow,  $\beta$ -karoten'dir. Elde edilen veriler, PCA, PCR, PLS gibi kemometrik yöntemlerle değerlendirilmiştir. Önce tek tek sonra farklı oranlarda hazırlanan sentetik karışımların spektrumları alınmıştır. Son işlem olarak da ticari olarak alınan gıda örneğinde ölçümler yapılmıştır.

Elde edilen veriler, Minitab 17, Panorama ve XLSTAT 2017 programları ile değerlendirilmiştir.

#### **3.2. Kullanılan Cihazlar**

##### **3.2.1. UV-görünür spektrofotometre cihazı**

UV – Vis spektrumları, bilgisayar tarafından kontrol edilen 1 cm uzunluğundaki hücre ile donatılan UV 1700 PHARMASPEC SHIMADZU spektrofotometresi kullanılarak belirlenen spektrum değerleri gıda maddelerindeki renk maddelerinin miktarını belirlemek için kemometrik metoda uygulanmıştır.

#### **3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneylerde analitik saflıkta olan kimyasallar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasallar.

(Çizelge 3.1)

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve formülleri

BİLEŞİĞİN ADI	BİLEŞİĞİN FORMULÜ
Sunset Yellow	
$\beta$ -karoten	

Su , 0,05 S. cm<sup>-1</sup> den düşük kondüktiviteye sahip, Milli - Q su arıtma (Millipore Corp.) sisteminden sağlanmıştır.

### 3.3.1. Kullanılan çözeltiler

Çalışmada spektrofotometrik ölçümler için :

Bütün renk maddelerinin 100 ppm olacak şekilde stok çözeltileri hazırlanmıştır.

#### 3.3.1.1. Stok Sunset Yellow Çözeltisi

Brilliant blue maddesinden 0,0108 g tartılarak bir miktar 0,1 M HCl çözüldükten sonra son hacim 0,1 M HCl ile 100 mL ye tamamlanmıştır.

#### 3.3.1.2. Stok $\beta$ -karoten Çözeltisi

$\beta$ -karoten maddesinden 0,0105 g tartılarak bir miktar 0,1 M HCl çözüldükten sonra son hacim 0,1 M HCl ile 100 mL ye tamamlanmıştır.

#### 3.3.1.4. Ticari numune

Şeker: Ticari olarak satın alınan toz içecek numunesi bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır ve 20 dakika kadar 90°C de ısıtılmıştır. Sonra süzülerek 0,1-1,0 mL alınarak son hacim 0,1 M HCl ile 25 mL ye tamamlanmıştır (Kontat toz içecek).

### **3.4. Yöntem**

#### **3.4.1. UV/VIS spektroskopisi yöntemi**

Bu çalışmada, spektrofotometrik ölçümlerle renk maddelerinin stok çözeltilerinin spektrumları okunmuştur. Bu işlem için önce tek tek sonra farklı oranlarda hazırlanan sentetik karışımların spektrumları alınmıştır. Son işlem olarak da ticari olarak alınan farklı gıda örneklerinde ölçümler yapılmıştır. Elde edilen veriler, farklı kemometrik yöntemlerle değerlendirilmiştir. İlk basamakta, UV spektrofotometre cihazının kalibrasyonu (sıfırlama işlemi) yapılmıştır. Kalibrasyon işlemi önce her iki hücre boş bırakılarak havaya karşı yapılmıştır. Sonra aynı işlem bu kez her iki ışık yoluna 0,1 M HCl ile hazırlanan kör numunesi konularak yapılmıştır. Bütün okumalarda hep kör bu şekilde hazırlanmıştır. Kör olarak 0,1 M HCl kullanılmasının nedeni bu çalışmada çözücümüz 0,1 M HCl olduğu içindir. Kör seçimi yapılırken girişim etkilerini yok etmek için, kör olarak çözücü tercih edilmiştir. İkinci basamakta, saf renk maddelerinin tek tek spektrumları alınmıştır. Bu işlem esnasında stok renk maddelerinin UV spektroskopisinde absorpsiyon okumaları yapılmıştır. Üçüncü basamakta, her bir madde ayrı bir dalga boyunda maksimum verdiğinden saf renk maddelerinden oluşturulan sentetik karışımların UV spektroskopisinde absorpsiyon okumaları yapılmıştır ve birbiri yanında herhangi bir ön ayırma işlemine gerek olmaksızın renk maddeleri incelenmiştir. En son basamakta ise, ticari numunelerden hazırlanan çözeltiler incelenmiştir.

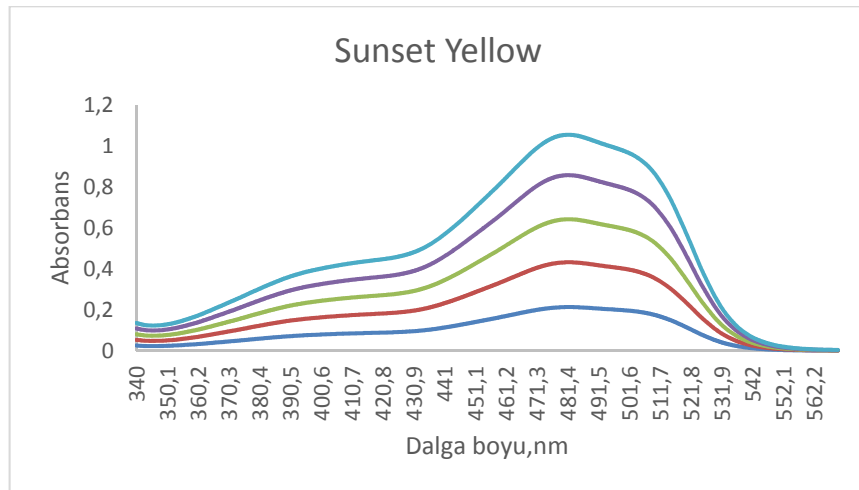
## **4. ARAŞTIRMA BULGULARI**

Kemometrik kalibrasyonların renk maddelerinin analizi için önce her bir renk maddesinin saf halde 100 ppm 0,1 M HCl de standart çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 0,4-20 ppm aralığında iki maddeden de ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. Bu işlem sonrası absorbanslar ölçülerek kaydedilmiştir. Her bir renk maddesinin derişimleri ppm olarak hesaplanmış ve absorbanslardan yararlanılarak molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiştir.

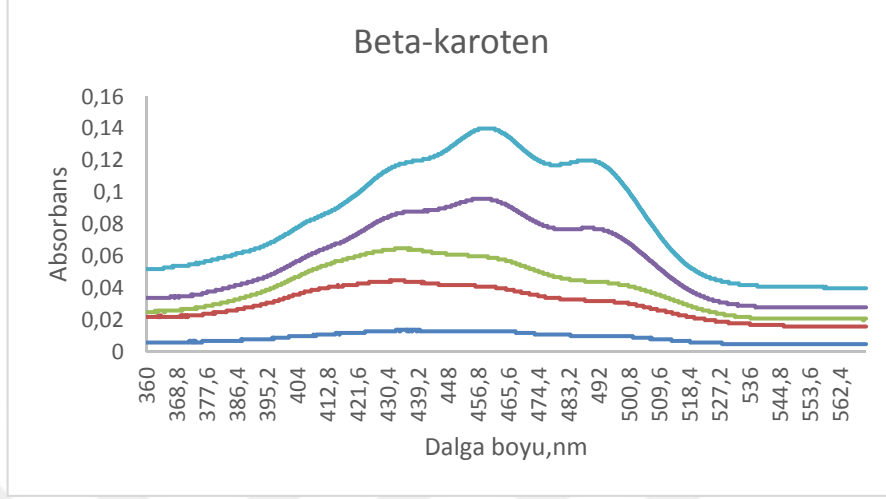
Çizelge 4.1. Renk maddelerinin spektroskopik özellikleri

RENK MADDESİ	MAK. ABS. YAPTIĞI DALGABOYU	KALİBRASYON DENKLEMİ	KORELASYON KATSAYISI
Sunset Yellow	483,60 nm	$y = 0,1054x + 0,0075$	0,9997
$\beta$ -karoten	461 nm	$y = 0,0128x - 0,0108$	0,9942

Her bir renk maddesinin saf halde yani tekli durumda spektrumları alınır. Bu spektrumlar alınırken sunset yellow ve  $\beta$ -karoten için derişim aralığı sırasıyla 0,4-20 ppm dir. Bu derişim aralıkları, tayin edilecek renk maddeleri için doğrusalığın olduğu bölgedir.



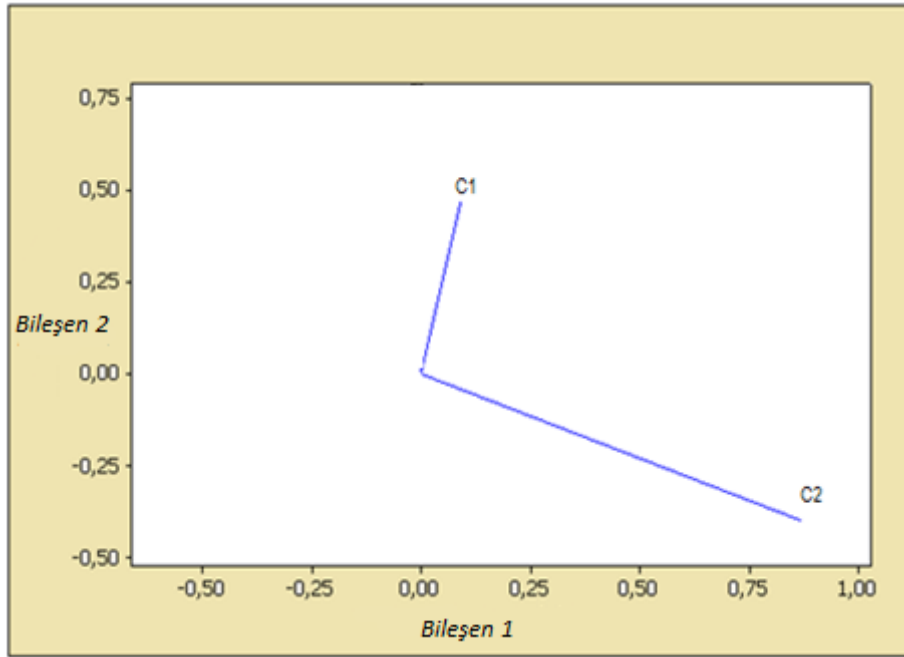
Şekil 4.1. Sunset Yellow Maddesinin absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.2. Beta-Karoten Maddesinin absorpsiyon spektrumu

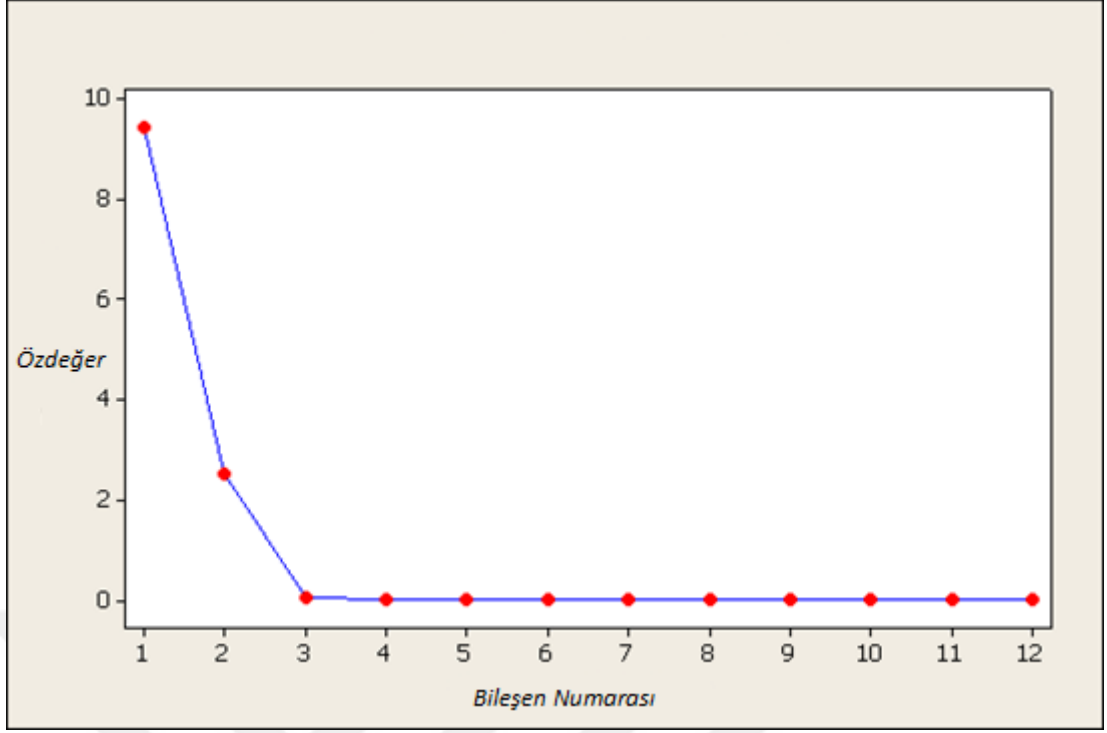
#### 4.1.2. Temel bileşen analizi (PCA)

Sentetik çözeltilerde hesap yaparken programın kendi içinde ilk yaptığı işlem temel bileşen analizi yapmaktır. Temel bileşen analizi uygulanmasının amaçları, bir orijinal değişkeni temsil eden n sayıda orijinal aksı (doğruyu) yeni akslar haline dönüştürmektir. Bu dönüşüm işleminde yeni akslar, verilerin maksimum varyans yönelimleri boyunca uzanır ve yeni aksların özelliği, ortogonal olmalarıdır ve bu yeni değişkenler arasında korelasyon yoktur. Numune verilerinin varyansının çoğunu açıklamak için ihtiyaç olan yeni değişkenlerin sayısı (p), n sayıdaki orijinal akslardan daha azdır. Temel bileşen analizi, çok değişkenli verilerin boyutunu indirgemek veya verileri azaltmak için bir yöntem olarak kabul edilir. Aynı zamanda değişkenlerin doğrusal bileşenlerini ortaya çıkarır.



Şekil 4.3. Değişkenlerin doğrusal bileşenleri

Şekil 4.3. e bakıldığında programa yüklediğimiz verilerden birinci temel aks ve ikinci temel aks üzerinden doğrusal bileşenler bulunmuştur. İşlemlerin doğruluğu ölçüsünde doğrusal bileşenler elde edilmiştir. Bu grafik varyans-kovaryans matrisinin elemanlarının orijinin merkezine olan büyük aks birinci temel bileşeni (C1) ve bu ikinci temel bileşen (C2) kesişmektedir. Bir kare matris için , varyans-kovaryans matrisinin elemanları koordinat sisteminin orijini boyunca uzanır. Büyük aksın eğimi, birinci temel bileşen ile birleştirilmiş özvektör (eigenvector)dür. Bu “özvektöre” karşılık gelen “özdeğer” (eigenvalue) Şekil 4.3. deki büyük aksın uzunluğudur. Şekil 4.4. da özdeğerlerin grafiği görülmektedir. Özdeğerlerin simetrik bir veri matrisinden çıkarılması kısmi en küçük kareler yöntemi ve temel bileşen analizi için önemlidir. Özdeğerler ve özvektörler elde edildikten sonra yapılacak işlem diğer kemometrik hesaplamalara geçiştir. Temel bileşen analizi ile elde edilen temel bileşenler yardımıyla oluşturulan korelasyon matrisi diğer kemometrik regresyonlara (PLS, PCR... ) ışık tutmaktadır.



Şekil 4.4. Kemometrik verilerden elde edilen özdeğerlerin grafiği

Şekil 4.4. de belirgin bir şekilde görüldüğü gibi özdeğerler 2. değerden 3. değere doğru düşmüştür. İlk iki faktör, toplam varyansın % 99'undan daha fazla güvenilirdir.

Çizelge 4.2. Korelasyon matrisi değerleri

Korelasyon Matrisi (n):													
Değerler	X1	X2	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8	Y9	Y10	Y11
X1	1	0,500	0,022	0,065	0,122	0,163	0,116	0,041	0,034	0,228	0,399	0,392	0,447
X2	0,500	1	0,847	0,892	0,918	0,933	0,915	0,879	0,838	0,714	0,571	0,571	0,525
Y1	0,022	0,847	1	0,995	0,988	0,981	0,989	0,995	0,994	0,970	0,909	0,907	0,888
Y2	0,065	0,892	0,995	1	0,998	0,994	0,997	0,995	0,986	0,944	0,866	0,864	0,841
Y3	-	0,918	0,988	0,998	1	0,999	0,999	0,992	0,978	0,925	0,838	0,835	0,809

	0,122												
Y4	- 0,163	0,933	0,981	0,994	0,999	1	0,999	0,990	0,974	0,913	0,820	0,818	0,789
Y5	- 0,116	0,915	0,989	0,997	0,999	0,999	1	0,996	0,984	0,933	0,848	0,847	0,819
Y6	- 0,041	0,879	0,995	0,995	0,992	0,990	0,996	1	0,996	0,961	0,891	0,890	0,865
Y7	0,034	0,838	0,994	0,986	0,978	0,974	0,984	0,996	1	0,980	0,925	0,926	0,904
Y8	0,228	0,714	0,970	0,944	0,925	0,913	0,933	0,961	0,980	1	0,982	0,981	0,970
Y9	0,399	0,571	0,909	0,866	0,838	0,820	0,848	0,891	0,925	0,982	1	0,999	0,998
Y10	0,392	0,571	0,907	0,864	0,835	0,818	0,847	0,890	0,926	0,981	0,999	1	0,998
Y11	0,447	0,525	0,888	0,841	0,809	0,789	0,819	0,865	0,904	0,970	0,998	0,998	1

#### 4.1.2.1. Kalibrasyon yönteminin validasyonu

Temel Bileşen Analizi için 0,4-20 ppm doğrusal çalışma aralığında allura red, brilliant blue ve  $\beta$ -karoten içeren çözeltilerin standart serisi stok çözeltilerinden yararlanılarak hazırlanmıştır. Renk maddelerini içeren 10 adet yapay karışım çözeltilerinden ibaret olan bir konsantrasyon seti (Çizelge 4.3) hazırlanmıştır. Önce saf maddelerle çalışılarak her bir bileşenin hangi aralıkta spektrum verdiği belirlenmiştir. Ölçümler 200-800 nm arasında yapılmıştır. Daha sonra aralık konsantrasyon seti için ve kullanılacak olan istatistik programı doğrultusunda dalga boyu aralığı 340 nm- 570 nm olarak daraltılmıştır. Konsantrasyon seti hazırlanırken saf halde alınan spektrumların absorbanslarıyla ilişkili değerlendirme yapılmıştır.

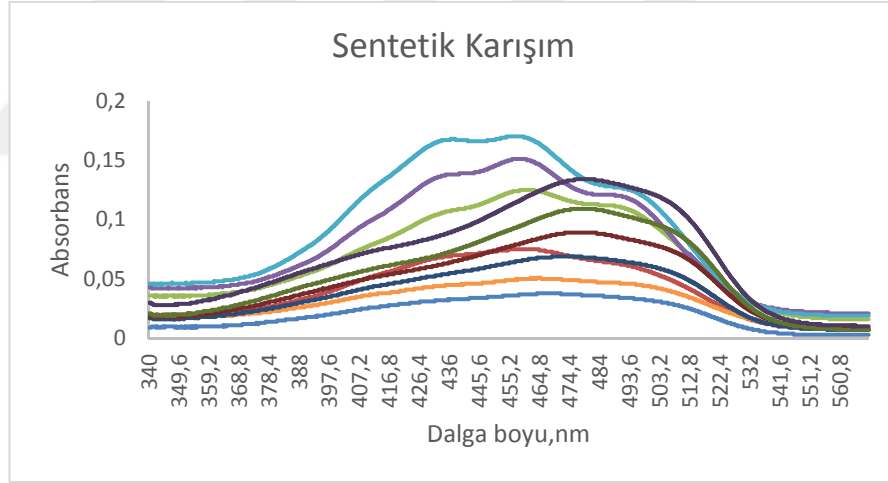
Çizelge 4.3. Sunset Yellow-  $\beta$ -karoten karışımlarını içeren konsantrasyon seti

Konsantrasyon (ppm)		
NO	Sunset Yellow	$\beta$ -Karoten
1	0,4	4

2	0,4	8
3	0,4	12
4	0,4	16
5	0,4	20
6	0,4	4
7	0,8	4
8	1,2	4
9	1,6	4
10	2	4

#### 4.1.2.2. Sentetik Karışımlar

Sentetik karışımlar, Sunset yellow ve  $\beta$ -karotenden oluşur.



Şekil 4.5. Sentetik karışımın absorpsiyon spektrumu

#### 4.1.3. Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS)

Kısmi en küçük kareler yönteminde Çizelge 4.2. göre hazırlanan kalibrasyon seti kullanılmıştır. Ölçümler 200-800 nm arasında yapılmıştır. Daha sonra aralık kalibrasyon seti için ve kullanılacak olan istatistik programı doğrultusunda dalga boyu aralığı 340 nm- 570 nm olarak daraltılmıştır. Kullanılan istatistik

program ile kalibrasyon setinin absorbands ve derişim değerlerinin varyans-kovaryans matrisleri hesaplanmıştır. Derişimler arasındaki matematiksel ilişkiye dayalı PLS kalibrasyonu kurulmuştur.  $\beta$ -karoten ve sunset yellow içeren karışımların yukarıda belirtilen dalga boylarındaki absorbands değerleri okunarak PLS kalibrasyonunda bu renk maddelerinin miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.4. Temel Bileşen Regresyonu Yöntemi (PCR)

PCR yöntemi kalibrasyon seti için ölçülen absorbands matrisinin parçalanmasıyla elde edilen temel bileşen regresyonuna dayalı bir yöntemdir.

PCR kalibrasyon için hazırlanan kalibrasyon setinin 340 nm- 570 nm dalga boyu aralığında  $\Delta\lambda = 0,1$  nm aralıklarla absorbands değerleri okundu. Bölüm 1.10.1.2. de açıklanan PCR algoritmasına göre kalibrasyon setinin absorbands ve konsantrasyon değerlerinin varyans-kovaryans matrisleri hesaplandı. Kalibrasyon seti için absorbandsların varyans-kovaryans matrisinin dekompozisyon işlemine tabi tutulmasından sonra konsantrasyonlar arasındaki matematiksel ilişkiye dayalı PCR kalibrasyonu kuruldu. Renk maddelerini içeren karışımların yukarıda belirtilen dalga boylarındaki absorbands değerleri okunarak PCR kalibrasyonunda bu etken maddelerin miktar tayinleri gerçekleştirildi. PCR kalibrasyonu için Minitab 17 programında ilk olarak PCA değerleri hesaplanarak aşağıdaki değerler hesaplandı.

#### Korelasyon Matrisinin Özdeğerleri

Özdeğer	10,365	0,622	0,011	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Oran	0,942	0,057	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Toplam	0,942	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Özdeğer	-0,000	-0,000							
Oran	-0,000	-0,000							

Toplam 1,000 1,000

Değişken	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9
C4	0,309	-0,108	-0,493	0,456	0,132	-0,298	0,457	-0,153	-0,098
C5	0,305	-0,228	-0,428	0,050	0,396	0,406	-0,480	0,005	0,169
C6	0,302	-0,298	-0,216	-0,391	-0,325	-0,496	-0,212	0,336	0,277
C7	0,299	-0,338	0,109	-0,044	0,006	0,324	0,070	-0,128	-0,310
C8	0,303	-0,274	0,172	-0,102	-0,184	0,048	0,209	0,272	-0,552
C9	0,308	-0,163	0,364	-0,016	0,068	-0,181	0,222	-0,505	0,468
C10	0,310	-0,057	0,478	0,380	-0,069	0,246	-0,036	0,359	0,327
C11	0,307	0,190	0,126	-0,258	-0,089	-0,075	-0,370	-0,541	-0,282
C12	0,293	0,422	-0,019	-0,535	0,445	0,127	0,402	0,231	0,093
C13	0,292	0,426	0,174	0,340	0,246	-0,415	-0,336	0,202	-0,231
C14	0,287	0,483	-0,281	0,104	-0,641	0,325	0,075	-0,056	0,129

Değişken PC10 PC11

C4	0,307	0,013
C5	-0,143	-0,261
C6	0,047	0,178
C7	-0,165	0,730
C8	-0,179	-0,550
C9	-0,393	-0,178
C10	0,476	0,003
C11	0,504	-0,104
C12	0,096	0,049
C13	-0,356	0,143
C14	-0,232	0,000

Bu çizelge ilk üç esas bileşenin absorbandaki değişiminin %99,99 kadarının sorumlu olduğunu göstermektedir. Bu nedenle regresyon işlemi bu üç bileşen esas alınarak yapılabilir. Ancak yapılan çalışmamızda diğer bileşenleride işin içine katarak bir regresyon eşitliği türetilmiş ve türetilen regresyon eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$C_{\text{Sunset}} = 0,178 - 213 C_4 + 359 C_5 - 250 C_6 - 372 C_7 + 606 C_8 - 185 C_9 - 116 C_{10} + 232 C_{11} - 98,5 C_{12}$$

$$C_{\text{Karoten}} = 1,65 - 493 C_4 + 1098 C_5 + 304 C_6 - 3133 C_7 + 1821 C_8 + 1386 C_9 + 38,3 C_{10} - 872 C_{11} - 91,1 C_{12}$$

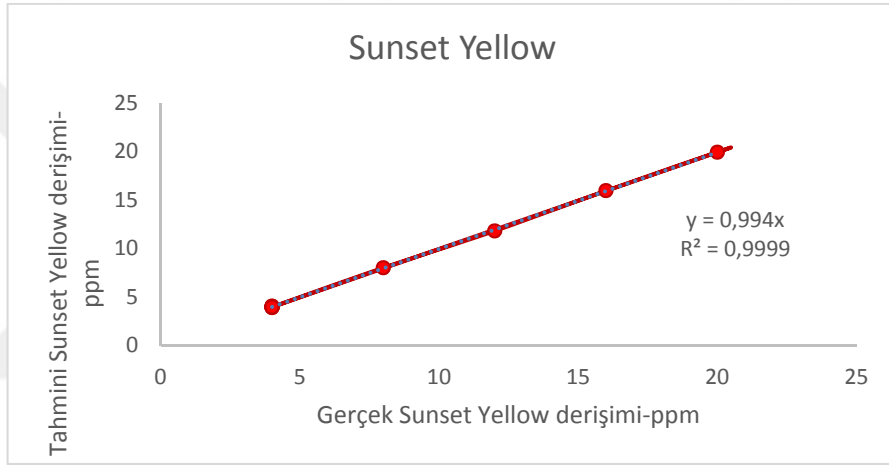
#### 4.1.5. Kalibrasyon yönteminin validasyonu

PLS ve PCR yöntemini valide etmek amacıyla iki ayrı renk maddesinden farklı derişimlerde 10 adet yapay karışım çözeltisinden ibaret olan bir set hazırlanmıştır. Hazırlanan bu validasyon seti kullanılarak kurulan PLS VE PCR kalibrasyonlarının kesinlik ve doğruluğu test edilmiştir. Geri kazanım (GK) değerleri ve bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır. PLS ve PCR kalibrasyonları için yönteminin sentetik karışımlara uygulanması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5. de gösterilmiştir.

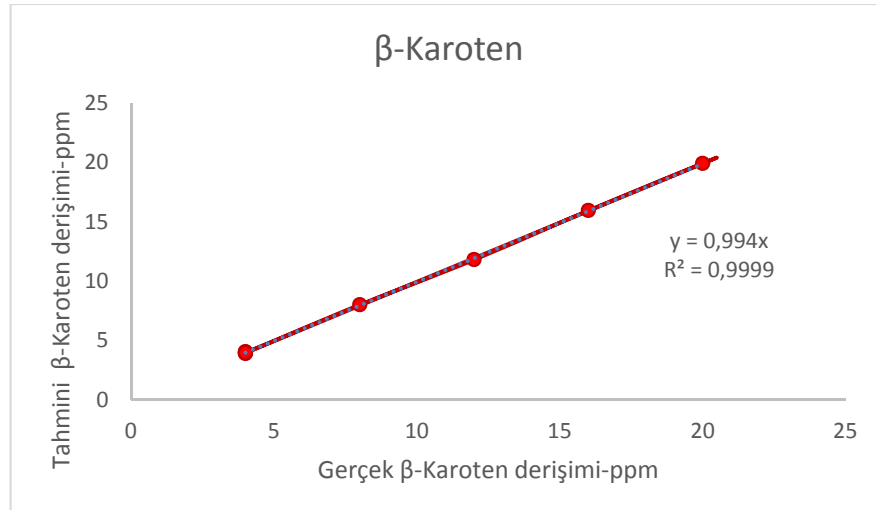
Çizelge 4.4. Sentetik olarak hazırlanan karışımındaki renk maddelerinin PLS kalibrasyonu ile hesaplanan sonuçları

No	Sunset Yellow			β-Karoten		
	Konulan (ppm )	Bulunan (ppm)	% Geri Kazanım	Konulan (ppm )	Bulunan (ppm)	% Geri Kazanım
1	0,4	0,4026	100,65	4	3,9591	98,98
2	0,4	0,4007	100,18	8	7,9011	98,77
3	0,4	0,4017	100,43	12	12,104	100,87
4	0,4	0,3995	99,88	16	16,003	100,02
5	0,4	0,3907	97,68	20	19,855	99,27

6	0,4	0,4072	101,80	4	3,8957	97,39
7	0,8	0,8076	100,95	4	4,0601	101,50
8	1,2	1,155	96,25	4	4,1048	102,62
9	1,6	1,5851	99,07	4	4,0090	100,23
10	2	1,9899	99,50	4	3,8390	95,98
			<b>Ortalama=99,64</b> <b>SS=1,64</b>			<b>Ortalama=99,56</b> <b>SS=1,95</b>



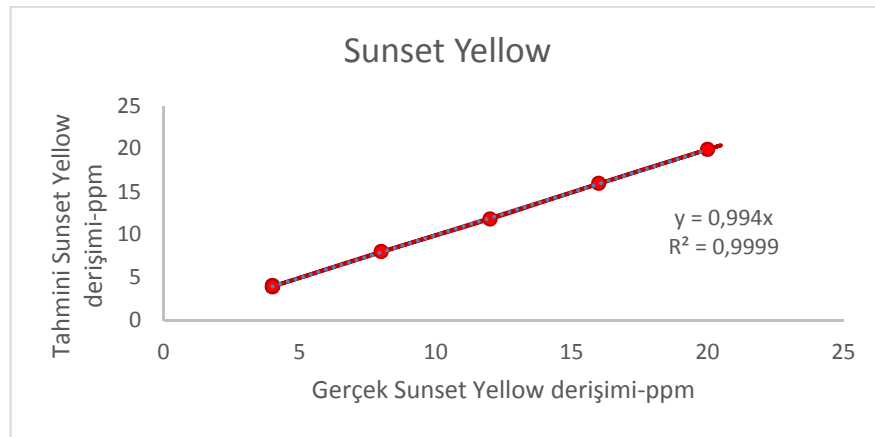
Şekil 4.6. PLS kalibrasyon basamağında Sunset Yellow için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiğı ve istatistiksel sonuçları



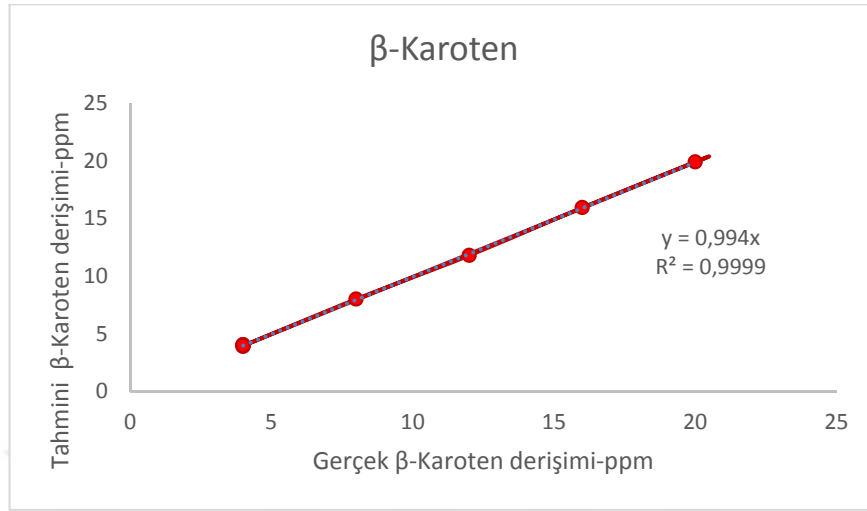
Şekil 4.7. PLS kalibrasyon basamağında  $\beta$ -Karoten için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiğı ve istatistiksel sonuçları.

Çizelge 4.5. Sentetik olarak hazırlanan karışımındaki renk maddelerinin PCR kalibrasyonu ile hesaplanan sonuçları

No	Sunset Yellow			$\beta$ -Karoten		
	Konulan (ppm )	Bulunan (ppm)	% Geri Kazanım	Konulan (ppm )	Bulunan (ppm)	% Geri Kazanım
1	0,4	0,4037	100,93	4	3,9611	99,0275
2	0,4	0,402	100,50	8	8,007	100,0875
3	0,4	0,4021	100,53	12	11,8014	98,345
4	0,4	0,4042	101,05	16	15,9459	99,66188
5	0,4	0,4044	101,10	20	19,9041	99,5205
6	0,4	0,4077	101,93	4	3,9573	98,9325
7	0,8	0,8044	100,55	4	3,8926	97,315
8	1,2	1,1628	96,90	4	4,0438	101,095
9	1,6	1,5927	99,54	4	4,0285	100,7125
10	2	1,9862	99,31	4	3,9646	99,115
			<b>Ortalama=100,24</b> <b>SS=1,39</b>			<b>Ortalama=99,38</b> <b>SS=1,11</b>



Şekil 4.8. PCR kalibrasyon basamağında Sunset Yellow için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği ve istatistiksel sonuçları



Şekil 4.9. PCR kalibrasyon basamağında β-Karoten için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği ve istatistiksel sonuçları

#### 4.1.6. PLS yöntemi için ANOVA testi

PLS kalibrasyon yönteminin doğruluk ve kesinliğini valide etmek amacıyla elde edilen sonuçlara ANOVA testi uygulanmıştır. Gruplar arası serbestlik derecesi=1, grup içi serbestlik derecesi=16 ile 18 % 95 güven aralığında F-tablo değeri 4,49 olmasına karşılık sunset yellow için hesaplanan F-test değeri 0,000584 ve p-değeri 0,98, β-Karoten için hesaplanan F-test değeri 0,000102 ve p-değeri 0,99 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.6. Sunset Yellow Maddesinin PLS yönteminde elde edilen sonuçlarla hesaplanan ANOVA sonuçları

ANOVA						
Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0,000218	1	0,000218	0,000584	0,981025	4,493998
Gruplar İçinde	5,968202	18	0,373013			
Toplam	5,96842	19				

Çizelge 4.7.  $\beta$ -Karoten Maddesinin PLS yönteminde elde edilen sonuçlarla hesaplanan ANOVA sonuçları

ANOVA						
<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	0,003623	1	0,003623	0,000102	0,992047	4,413873
Gruplar İçinde	638,5459	18	35,47477			
Toplam	638,5496	19				

ANOVA testinde  $F_{\text{hesaplanan}} < F_{\text{tablo}}$  ve  $p\text{-değeri} > p=0,05$  olduğu için % 95 güven aralığında elde edilen sonuçlar arasında anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur. Varyans analizinde iki serbestlik derecesi kullanılır.  $F_{\text{hesaplanan}} < F_{\text{tablo}}$  ve  $p\text{-değeri} > p=0,05$  olduğu için bu kalibrasyon modeli ticari numunenin incelenmesinde kullanılabilir olduğuna karar verilmiştir.

#### 4.1.7. PCR yöntemi için ANOVA testi

PLS kalibrasyon yönteminin doğruluk ve kesinliğini valide etmek amacıyla elde edilen sonuçlara ANOVA testi uygulanmıştır. Gruplar arası serbestlik derecesi=1, grup içi serbestlik derecesi=18 % 95 güven aralığında F-tablo değeri 4,41 olmasına karşılık sunset yellow için hesaplanan F-test değeri 0,000127 ve p-değeri 0,99,  $\beta$ -Karoten için hesaplanan F-test değeri 0,000345 ve p-değeri 0,99 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.8. Sunset Yellow Maddesinin PCR yönteminde elde edilen sonuçlarla hesaplanan ANOVA sonuçları

ANOVA						
<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	4,44E-05	1	4,44E-05	0,000127	0,991143	4,413873
Gruplar İçinde	6,307837	18	0,350435			

Toplam	6,307881	19				
--------	----------	----	--	--	--	--

Çizelge 4.9.  $\beta$ -Karoten Maddesinin PCR yönteminde elde edilen sonuçlarla hesaplanan ANOVA sonuçları

ANOVA						
<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	0,012187	1	0,012187	0,000345	0,985393	4,413873
Gruplar İçinde	636,5069	18	35,36149			
Toplam	636,5191	19				

ANOVA testinde F-hesaplanan < F-tablo ve p-değeri >  $p=0,05$  olduğu için % 95 güven aralığında elde edilen sonuçlar arasında anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur. Varyans analizinde iki serbestlik derecesi kullanılır. Gruplar arası serbestlik derecesi=1 Grup içi serbestlik derecesi=18. . F-hesaplanan < F-tablo ve p-değeri >  $p=0,05$  olduğu için bu kalibrasyon modeli ticari numunenin incelenmesinde kullanılabilir olduğuna karar verilmiştir.

#### 4.1.8. PLS ve PCR yönteminde istatistiksel analiz

##### 4.1.8.1. Kalibrasyonun Standart hatası

İki renk maddesini içeren karışımlarda bu maddelerin miktar tayini için PLS ve PCR kalibrasyonlarının kurulmasında çapraz validasyon işleminde tahmin edilen hataların karelerinin toplamının (Predicted Residual Error Some of Squares → PRESS) minimal değerleri elde edilmiştir. PRESS değerinin sıfıra yakın olması doğruluk derecesini arttırmaktadır. Elde edilen PRESS değerleri yeterince küçüktür. Kalibrasyonun standart hatası (Standard error of calibration → SEP gerçek ve tahmin edilen derişim arasındaki ilişkiye dayalı olarak hesaplanmıştır.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (C_i^{eklenen} - C_i^{bulunan})^2$$

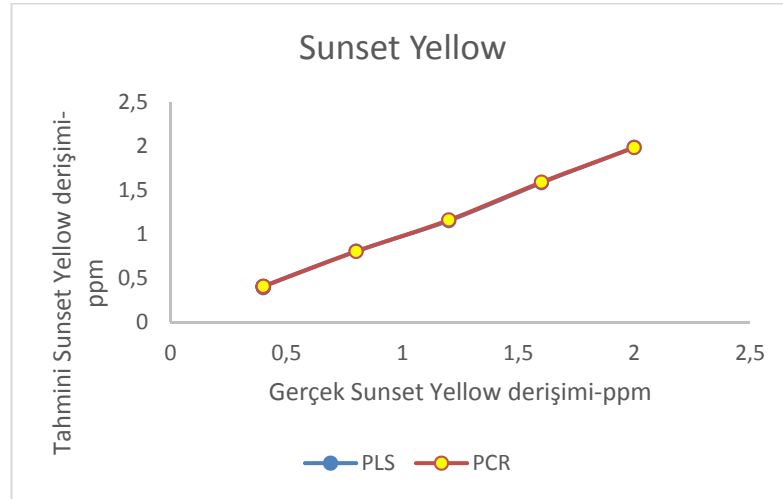
$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i^{eklenen} - C_i^{bulunan})^2}{n-1}}$$

$C_i^{eklenen}$  : Gerçek Kontrasyon

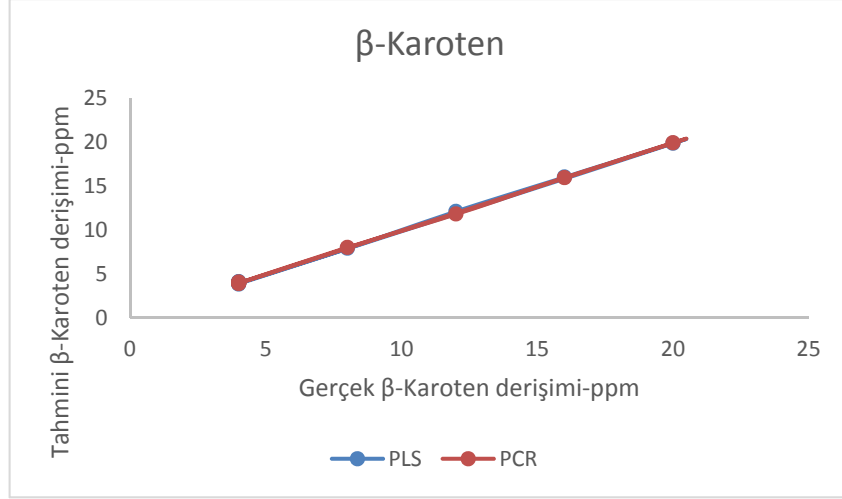
$C_i^{bulunan}$  : Tahmini Kontrasyon

Çizelge 4.10. PLS ve PCR yöntemleri ile hesaplanan istatistiksel parametreler

Parametre	Metot	Sunset Yellow	Beta-carotene
SEP	PLS	0,0033	0,0277
	PCR	0,0029	0,0217
PRESS	PLS	0,0003	0,0095
	PCR	0,0002	0,0070



Şekil 4.10. PLS ve PCR kalibrasyonlarını Sunset Yellow için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiğı



Şekil 4.11. PLS ve PCR kalibrasyonlarını Sunset Yellow için gerçek ve tahmin edilen derişimlerin lineer regresyon grafiği

Çizelge 4.10. Ticari numunedeki sonuçlar

No	PLS		PCR	
	Sunset Yellow	$\beta$ - Karoten	Sunset Yellow	$\beta$ - Karoten
1	0,4490	0,1897	0,4435	0,1567
2	0,4234	0,1789	0,4456	0,1657
3	0,4356	0,1678	0,4765	0,1678
<b>Ortalama</b>	0,436	0,1788	0,4552	0,1634
<b>Standart Sapma</b>	0,012804687	0,01095	0,018476	0,005897

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Piyasada satılan bir toz içecek numunesindeki gıda boyalarını analiz etmeye yönelik çalışmada Ultra-Viyole Görünür Alan Spektroskopisi, kemometri yöntemi ile birlikte kullanılmıştır.

$\beta$ -Karoten ve sunset yellow boya standart maddelerinin UV spektrumları alınarak, çalışma yapılabilecek saflıkta olduğu belirlenmiş ve analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. $\beta$ -Karoten ve sunset yellow için, UV geliştirilerek, yöntem istatistiksel olarak desteklenmiştir. Yönteminin standart eğrilerinin regresyon analizi yapılarak sonuçlar istatistik hesaplanmıştır. Oluşturulan eğrilerin bir doğru olup olmadığını anlamak, bulunan doğrusallık sınırının uygun olup olmadığını belirlemek için doğrusallıktan ayrılışın önem testi yapılmıştır.  $F_H < F_T$  olduğundan, doğrusallıktan sapmanın önemsiz olduğu bulunmuştur.

Kemometrik program kullanılırken de yine F testi göz önüne alınmıştır. Ticari numuneye geçmeden önce yapılan deneysel tasarımı esnasında hazırlanan sentetik modelde de sonuçlar kıyaslanmıştır. Sentetik modele ilave ettiğimiz madde miktarları ile kemometrik programdan elde ettiğimiz deneysel sonuçlar kıyaslanmıştır. Grup içi ve gruplar arası serbestlik dereceleri yardımıyla F testi yapılmıştır. F testi sonucuna göre kullandığımız modeli ticari numuneye uygulayıp uygulayamayacağımıza karar verilmiştir.  $F_H < F_T$  olduğunda model uygulanmıştır.

Yntemimizde  $\beta$ -Karoten ve sunset yellow için % geri kazanım değerleri ortalama olarak gerek sentetik karışım için, gerekse ticari numune için bulunmuştur. Her bir yöntem içinde geri kazanımlar yüksek değerlerde bulunmuştur.

Kullanılan yöntemlerin tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, yüksek duyarlılık ve doğruluğun yanı sıra hızlı oluşu ve ikili boya karışımlarının analizi için önerilecek yöntem olmalarını sağlamaktadır.

Geliştirilen yöntemler, tekrarlanabilir, duyarlı ve doğru sonuç veren yöntemler olup  $\beta$ -Karoten ve sunset yellow içeren gıda numunelerinin analizinde önerilebilir.



## KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Mirzajani, R., 2004. Application of the spectral correction method and “neural networks” for simultaneous determination of V(V) and Al (III). *Talanta*, 64, 435-441.
- Abdollahi, H., Bagheri, L., 2004. Simultaneous spectrophotometric determination of vitamin K<sub>3</sub> and 1,4-naphthoquinone after cloud point extraction by using genetic algorithm based wavelength selection- partial least squares regression. *Analytica Chimica Acta*, 514, 211-218.
- Afkhami, A., Sarlak, N., Zarei, A.R., 2007. Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate using the partial least squares (PLS) Regression. *Talanta*, 71, 893-899.
- Akhound, M., Tashkhourian, J., Hemmateenejad, B., 2006. Simultaneous determination of ascorbic, citric and tartaric acids by potentiometric titration with PLS calibration. *Journal Of Analytical Chemistry*, 61(8), 804-808.
- Aktaş, A.H., Ertokuş, G.P., 2008, Potentiometric determination of ibuprofen, indomethacin and naproxen by artificial neural network calibration, *Journal of Serbian Chemical Society*, 73(1), 87-95.
- Aktaş, A.H., Pekcan, G., 2006. Simultaneous spectrophotometric determination of tartrazin, sunset yellow and allura red in commercial products by artificial neural network calibration. *Asian Journal Of Chemistry*, 18(3), 2025-2031.
- Aktaş, A.H., Şener, M., Ertokuş Pekcan, G., 2006. Artificial neural network calibration for the simultaneous determination of calcium and magnesium in natural waters, *Revista De Chimie*, 57(12), 1287-1290
- Aktaş, A.H., Yaşar, S., 2004. Potentiometric titration of some hydroxylated benzoic acids and cinnamic acids by artificial neural network calibration. *Acta Chim. Slovenica.*, 51, 273-282.

Altınöz, S., Toptan, S., 2002. Determination of tartrazin, ponso 4R in various food samples by vierordt's method and ratio spectra first-order derivative UV spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15, 667-683.

Aydoğdu, S., 2007. Gıdalar içindeki maltol, etil maltol, vanilin ve etil vanilinin yapay sinir ağları yöntemi ile kalibrasyonu ve simultane spektrofotometrik tayinleri. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 43s, Isparta.

Berzas Nevado, J.J., Rodríguez Flores, J., Guiberteau Cabanillas, C., Villaseñor Llerena, M.J., Contento Salcedo, A., 1998. Resolution of ternary mixtures of tartrazin, sunset yellow and ponso 4R by derivative spectrophotometric ratio spectrum-zero crossing method in commercial foods. *Talanta*, 46, 933-942.

Berzas, J.J., Rodríguez Flores, J., Villaseñor Llerena, M.J., Rodríguez Fariñas, N., 1999. Spectrophotometric resolution of ternary mixtures of tartrazin, patent blue V and indigo carmine in commercial products. *Analytica Chimica Acta*, 391, 353-364.

Bouhsain, Z., Garrigues, S., 1997. PLS - UV spectrophotometric method for simultaneous determination of paracetamol, acetylsalicylic acid and caffeine in pharmaceutical formulations. *Journal of Analytical Chemistry*, 357, 973-976.

Capitán-Valley, L.F., Fernández, M.D., De Orbe, I., Avidad, R., 1998. Simultaneous determination of colorants tartrazin, ponso 4R and sunset yellow FCF in foodstuffs by solid phase spectrophotometry using partial least squares multivariate calibration. *Talanta*, 47, 861-868.

Chaloosi, M., Gholamian, F., Zarei, A., 2001. Determination of binary mixtures of nitramines by a spectrophotometric method using partial least squares multivariate calibration. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 26, 21-25.

Chen, Q., Mou, S., Hou, X., Riviello, J.M., Ni, Z., 1998. Determination of eight synthetic food colorants in drinks by high performance ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 827, 73-81.

Dinç, E., 2007. Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri, 27(1), 61-92.

Dinç,E., 2009. Kemometrik işlem ve yöntemlerin analitik kimyadaki tipik uygulamaları, Uygulamalı Kemometri Yaz Okulu Notları, 13-17.

Dinç, E., Aktaş, A.H., Baleanu, D., 2006. Simultaneous determination of tartrazin and allura red in commercial preparation by chemometric HPLC method. *Journal Of Food And Drug Analysis*, 14(3), 284-291.

Dinç, E., Aktaş, A.H., Üstündağ, Ö., 2005. New Liquid chromatography-chemometric approach for the determination of sunset yellow and tartrazin in commercial preparation. *Journal of Aoac International*, 88(6), 1748-1755.

Dinç, E., Baleanu, D., 2002. Spectrophotometric quantitative determination of cilazapril and hydrochlorothiazide in tablets by chemometric methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30, 715-723.

Dinç, E., Baleanu, D., 2006. A new fractional wavelent approach for the simultaneous determination of ampicillin sodium and sulbactam sodium in a binary mixture. *Spectrochimica Acta Part A* ,63, 631-638.

Dinç, E., Baleanu, D., Taş, K., 2007. Frantional wavelent analysis of the composite signals of two-component mixture by multivariate spectral calibration. *Journal of Vibration and Control*, 13(9-10), 1283-1290.

Dinç, E., Bilgili, A., Hanedan, B., 2007. Simultaneous determination of trimethoprim and sulphamethoxazole in veterinary formulation by chromatographic multivariate methods. *Pharmazie*, 62(3), 179-184.

Dinç, E., Kökdil, G., Onur, F.,2001. Derivative ratio spectra-zero crossing spectrophotometry and LC method applied to the quantitative

determination of paracetamol, propyhenazone and caffeine in ternary mixtures. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 26, 769-778.

Dinç, E., Özdemir, A., Aksoy, H., Baleanu, D., 2006. Chemometric approach to simultaneous chromatographic determination of paracetamol and chlorozoxazone in tablets and spiked human plasma. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 29, 1803-1822.

Dinç, E., Özdemir, A., Aksoy, H., Üstündağ, Ö., Baleanu, D., 2006. Chemometric determination of naproxen sodium and pseudoephedrine hydrochloride in tablets by HPLC. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 54(4), 415-421.

Dinç, E., Üstündağ, Ö., 2003. Spectrophotometric quantitative resolution of hydrochlorothiazide and spiro lactone in tablets by chemometric analysis methods. *II Farmaco*, 58, 1151-1161.

Dinç, E., Üstündağ, Ö., 2005. Application of multivariate calibration techniques to HPLC data for quantitative analysis of a binary mixture of hydrochlorothiazide and losartan in tablets. *Chromatographia*, 61, 237-244.

Dinç, E., Üstündağ, Ö., Özdemir, A., Baleanu, D., 2005. A New application of chemometric techniques to HPLC data for the simultaneous of a two-component mixture. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 28, 2179-2194.

Dinç, E., Baydan, E., Kanbur, M., Onur, F., 2002. Spectrophotometric multicomponent determination of sunset yellow, tartrazin and allura red in soft drink powder by double divisor-ratio spectra derivative, Inverse Least-Squares And Principal Component Regression Methods. *Talanta*, 58, 579-594.

Dinç, E., Özdemir, A., Baleanu, D., 2005. An application of derivative and continuous wavelent transforms to the overlapping ratio spectra for the quantitative multiresolution of a ternary mixtures of paracetamol, acetylsalicylic acid and caffeine in tablets. *Talanta*, 65, 36-47.

- Dinç, E., Özdemir, A., Baleanu, D., 2005. Comparative study of the continuous wavelent transform, derivative and partial least squares methods applied to the overlapping spectra for the simultaneous quantitative resolution of ascorbic acid and acetylsalicylic acid in effervescent tablets. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37, 569-575.
- Eren, S., 1993. Kadife Çiçeğinden (*Tagetes L.*) Ekstraksiyon yöntemi ile lutein üretimi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, İstanbul.
- Espinosa-Mansilla, A., Muñoz De La Peña, A., Cañada- Cañada, F., González Gómez, D., 2005. Determinations of fluroquinolnes and nonsteroidal anti-inflammatory drugs in urine by extractive spectrophotometry and photoinduced spectrofluorimetry using multivariate calibration. *Analytical Biochemistry*, 347, 275-286.
- García-Falcón, M.S., Simal-Gándara, J., 2005. Determination of food dyes in soft drinks containing natural pigments by liquid chromatography with minimal clean-up. *Food Control*, 16, 293-297.
- González, M., Gallego, M., Valcárcel, M., 2002. Automatic screening method for the rapid and simple discrimination between synthetic and natural colorants in foods. *Analytica Chimica Acta*, 464, 237-247.
- Güler, Z., 2005. Determination of synthetic colorants in confectionery and instant drink powders consumed in turkey using UV/VIS spectrophotometry. *Journal of Food Quality*, 28, 98-108.
- Hemmateenejad, B., Akhond, M., Samari, F., 2007. A comparative study between PCR and PLS in simultaneous spectrophotometric determination of diphenylamine, aniline and phenol: effect of wavelength selection. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 67, 958-965.
- Liao, L., Yang, J., Yuan, J., 2007. Process monitored spectrophotometric titration coupled with chemometrics for simultaneous determination of mixtures of weak acids. *Analytica Chimica Acta*, 591, 123-131.

- Longares-Patrón, A., Cañizares-Macías, M.P., 2005. Focused microwaves-assisted extraction and simultaneous spectrophotometric determination of vanillin and p-Hidroxybenzaldehyde from vanilla fragans. *Talanta*, 69(4), 882-887.
- López - Cervantes, J., Sánchez - Machado, D.I., Ríos - Vázquez, N.J., 2006. High performance liquid chromatography method for the simultaneous quantification of retinol,  $\alpha$ -tocopherol and cholesterol in shrimp waste hydrolysate. *Journal of Chromatography A*, 1105, 135-139.
- López - Martínez, L., López - de - Alba, P.L., García -Campos, R., León-Rodríguez, L.M.D., 2003. Simultaneous determination of methylxanthines in coffees and teas by UV-Vis spectrophotometry and partial least squares. *Analytica Chimica Acta*, 493, 83-94.
- Ma, M., Luo, X., Chen, B., Su, S., Yao, S., 2006. Simultaneous determination of water-soluble and fat-soluble synthetic colorants in foodstuff by high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1103, 170-176.
- Minioti, K.S., Sakellariou, C.F., Thomaidis, N.S., 2007. Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reverse-phase high performance liquid chromatography coupled with diode array detector. *Analytica Chimica Acta*, 583, 103-110.
- Özdemir, A., Aksoy, H., Dinç, E., Baleanu, D., Dermis, S., 2006. Determination of guaifenesin and dextromethorphan in a cough syrup by HPLC with fluorometric detection. *Revue Roumaine De Chimie*, 51(2), 117-122.
- Palabıyık, I.M., Dinç, E., Onur, F., 2004. Simultaneous spectrophotometric determination of pseudoephedrine hydrochloride and ibuprofen in a pharmaceutical preparation using ratio spectra derivative spectrophotometry and multivariate calibration techniques. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 34, 473-483.
- Saldamlı, İ., 1998. Gıda kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 520s, Ankara.
- Sardohan, T., 2006. Bazı kinolonların iyonlaşma sabitlerinin su-metanol ve su asetonitril ikili karışımlarında potansiyometrik yöntem ile tayini.

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 180s, Isparta.

Sorouraddin, M.H., Rashidi, M.R., Ghorbani - Kalhor, E., Asadpour - Zeynali, K.,

2005. Simultaneous spectrofluorimetric and spectrophotometric determination of melatonin and pyridoxine in pharmaceutical preparations by multivariate calibration methods. *II Farmaco*, 60, 451-458.

Şener, M., 2006. İçme sularında kalsiyum ve magnezyumun spektrofotometrik metotla simultane tayini ve yapay sınır ağları ile kemometrik analizi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 40s, Isparta.

Toptan, S., 1999. Sitrik asit ve sakaroz içeren gıdalarda kullanılan ikili boyakarışımlarının analizi. Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, Ankara.

Tosun, A., Bahadır, Ö., Dinç, E., 2007. Determination of anomalin and deltoin in seseli resinom by LC combined with chemometric methods. *Chromatographia*, 66, 677-683.

Uyanık, A., 2008. Analitik kimyacılar için istatistik ve kemometri, 254-259.

Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümenal analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 1993, ISBN : 975-491-028-6, sayfa 421-438.

Yongnian, N., Gong, X., 1997. Simultaneous spectrophotometric determination of mixtures of food colorants. *Analytica Chimica Acta*, 354, 163-171.

Yongnian, N., Huang, C., Kokot, S., 2004. Application of multivariate calibration and artificial neural networks to simultaneous kinetic-spectrophotometric determination of carbamate pesticides. *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, 71, 177-193.

Yongnian, N., Huang, C., Kokot, S., 2003. A kinetic spectrophotometric methods for the determination of ternary mixtures of reducing sugars with the aid

of artificial neural networks and multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta*, 480, 53-65.

Yongnian, N., Zhang, G., Kokot, S., 2005. Simultaneous spectrophotometric determination of maltol, ethyl maltol, vanillin, ethyl vanillin in foods by multivariate calibration and artificial neural networks. *Food Chemistry*, 89, 465-473.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Olkan AKARKAN

Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1991

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : olkanakarkan@gmail.com

Taranmış  
Fotoğraf  
(3.5cm x 3cm)

## Eğitim Durumu

Lise : Karataş Lisesi, 2009

Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

## Mesleki Deneyim

SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi 2009-2014

SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü 2014-.... (halen)

## Bildiriler

Güzide Pekcan Ertokuş , Olkan AKARKAN, Simultaneous Determination of Colorants in a Beverage Sample by UV Spectrophotometer, ICANAS-2017, 18-21 NİSAN. ANTALYA