



**SUDAN BLUE II, RODAMİN B VE KURKUMİN BOYAR
MADDELERİNİN AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ
VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

Yunus Emre ÜNSAL
Doktora Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Mustafa TÜZEN
Haziran - 2016

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**SUDAN BLUE II, RODAMİN B VE KURKUMİN BOYAR MADDELERİNİN
AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

YUNUS EMRE ÜNSAL

TOKAT

Haziran - 2016

Her hakkı saklıdır

Bu alışma Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2012/45).



Yunus Emre ÜNSAL tarafından hazırlanan “ **Sudan Blue II, Rodamin B ve Kurkumin Boyar Maddelerinin Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini** ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı Tarih Giriniz tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği İle Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’ nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Prof. Dr. Mustafa TÜZEN

Üye : Prof. Dr. Durali MENDİL

Üye : Doç. Dr. İbrahim TÜRKEKUL

Üye : Doç. Dr. Demirhan ÇITAK

Üye : Doç. Dr. Halil İbrahim ULUSOY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali DURAN

İmza

Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY
Prof. Dr. Mehmet Ali SAKİN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
29.07/2016

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

YUNUS EMRE ÜNSAL

23/06/2016

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SUDAN BLUE II, RODAMİN B VE KURKUMİN BOYAR MADDELERİNİN AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ

YUNUSEMRE ÜNSAL

**GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MUSTAFA TÜZEN)
(İKİNCİ DANIŞMAN: PROF. DR. MUSTAFA SOYLAK)**

Bu tez çalışmasında, sudan blue II, rodamin B ve kurkumin boyar maddelerinin çeşitli gıda, su, kozmetik ve atık suyu gibi örneklerden UV-visible spektrofotometresiyle tayinleri öncesi matriks ortamından ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri için membran filtrasyon, katı faz ekstraksiyonu ve iyonik sıvı dağılımlı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon metodlarını içeren üç farklı yöntem geliştirilmiştir. Tezin ilk çalışmasında, sudan blue II' nin spektrofotometrik tayini öncesi selüloz asetat membran filtre üzerinde adsorpsiyonuna dayanan bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Sudan blue II geri kazanımını etkileyen pH, membran filtre tipi, örnek ve elüent akış hızları, örnek hacmi ve yabancı iyonların etkisi gibi parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında sudan blue II için gözlenebilirlik sınırı, zenginleştirme faktörü ve bağıl standart sapma değerleri sırası ile $0.96 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 ve % 5.1 olarak bulunmuştur. Optimize edilen yöntem petrol ve boya ürünlerinde bulunan sudan blue II' nin zenginleştirilmesi sonrası spektrofotometrik tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Tez çalışmasının ikinci kısmında, çok duvarlı karbon nanotüp dolgu kolonda rodamin B' nin adsorpsiyonuna dayanan katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Rodamin B' nin geri kazanım verimi üzerinde etkili olan pH, örnek ve elüent akış hızı, örnek

hacmi, elüent tipi ve hacmi, nanotüp miktarı ve matriks etkisi gibi parametreler araştırılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir. Rodamin B için gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü değerleri sırası ile $0.80 \mu\text{g L}^{-1}$ ve 125 olarak bulunmuştur. Geliştirdiğimiz yöntem, kozmetik ürünlerinde, alkolsüz içeceklerde ve atık sularda rodamin B' nin spektrofotometrik tayinine uygulanmıştır. Tezin son çalışmasında, gıda örneklerindeki kurkumin boyar maddesinin, UV visible spektrofotometresiyle tayini öncesi zenginleştirilmesi için ultrasonik destekli-iyonik sıvı dağılımlı-sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. 1-bütıl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat [bmim][PF₆]) iyonik sıvısı ultrasonik banyo da titreşim yardımıyla örnek çözelti ortamından kurkumin' in ekstraksiyonunda ekstraksiyon çözeltisi olarak kullanılmıştır. Kurkumin için optimum ekstraksiyon şartları, iyonik sıvı ve dağıtıcı çözücü tipi ve miktarı, pH, santrifüj hızı ve zamanı, ultrasonik titreşim süresi, örnek hacmi ve matriks iyonlarının etkisi gibi parametreler optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntem için sırası ile gözlenebilme sınırı $0.51 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 167 ve bağıl standart sapma değerleri % 4.1 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem gıda örneklerinde bulunan kurkuminin tayinine başarı ile uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: İyonik sıvı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, membran filtrasyon, ayırma, zenginleştirme, sudan blue II, kurkumin, rodamin B, UV-VIS spektrofotometre.

ABSTRACT

DOCTORATE THESIS

SEPARATION, PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SUDAN BLUE II, RHODAMINE B AND CURCUMINE DYES

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TUZEN
Co-supervisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

GAZIOSMANPASA UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURALAND APPLIED SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

(SUPERVISOR:) PROF. DR. MUSTAFA TÜZEN
(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. MUSTAFA SOYLAK)

In this study, membrane filtration, solid phase extraction and ultrasound-assisted ionic liquid-based microextraction methods are developed for separation and preconcentration of curcumine, rhodamine B and sudan blue II dyes matter in food, water, cosmetic product and waste water samples prior to UV visible spectrophotometric determination. In the first group study, a preconcentration method prior to spectrophotometric determination of sudan blue II based on adsorption on a cellulose acetate membrane filter have been developed. Various analytical parameters such as pH, type of membrane filter, flow rate of sample and eluent, sample volume, etc., were investigated. Matrix effects of contaminants were also investigated. Under optimum conditions, limit of detection, preconcentration factor and relative standard deviation were found $0.96 \mu\text{g L}^{-1}$, 200 and 5.1%, respectively. The optimized procedure was successfully applied to the spectrophotometric detection of Sudan blue II in oil and dye products after preconcentration procedure. In the second group study, a solid phase extraction method have been developed based on adsorption of rhodamin B on multiwalled carbon nanotube packed column. The effects of parameters for the

quantitative recoveries of rhodamin B, including pH, flow rate of sample and eluent, sample volume, type and volume of eluent, amount of nanotube and matrix were investigated and optimized. Preconcentration factor and detection limit were calculated as 125 and $0.80 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The developed procedure was applied to the spectrophotometric detection of rhodamin B in cosmetics samples, soft drink waste water samples. In the last group study, ultrasound-assisted ionic liquid-based microextraction procedure (UA-IL-DLLME) method was developed prior to determination of curcumine in food samples by UV visible spectrophotometry. The ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) was used as an extraction solution to extract the curcumine from sample solution media with sonication in an ultrasonic bath. The optimized extraction conditions for curcumine were found after exploring parameters such as type of ionic liquid and dispersive solvents, pH, centrifugation speed and time, ultrasonic bath time. The effect of diverse ions on the recovery of curcumine were also examined. A preconcentration factor of 167 was found. The limit of detection (LOD) and the relative standard deviation (RSD) were found $0.51 \mu\text{g L}^{-1}$ and 4.3%, respectively. The developed method was performed to the determination of curcumine in food samples. The developed method have been successfully applied to the determination of curcumine in food samples.

KEYWORDS: ionic liquid liquid-liquid microextraction, solid phase extraction, membrane filtration, separation, preconcentration, Sudan blue II, curcumine, rhodamine B, UV-VIS Spectrophotometer

ÖNSÖZ

Doktora tezinde, “Sudan Blue II, Rodamin B ve Kurkumin Boyar Maddelerinin Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini” başlıklı çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmamızda amaçlanan hedef, canlıların sağlığını ve doğanın dengesini etkileyen olumsuz etkenlerden olan kimyasal kirlilik, kimyasal ürünlerin bilinçsiz ve görevi dışında kullanılması sonucu ortaya çıkan olumsuz etkilerini araştırmak ve kamuoyuna duyurmaktır. Oldukça geniş bir alana hitap eden bu konuda gıdalarda, kozmetik ve tekstil ürünlerinde ve sanayinin çeşitli kollarında yaygın bir şekilde kullanılan boyar maddeler üzerine tezimizi konumlandık. Boyar maddelerin ayrılması ve zenginleştirilmesi konulu bu tezde üç farklı ayırma ve zenginleştirme yöntemi kullanarak üç farklı boyar maddenin spektrofotometrik tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir. Doktora tezimin ilk çalışması, petrol ve madeni yağlarında, sanayi atık sularında, boya örneklerinde ve boya fabrikası atık sularında eser düzeydeki sudan blue II boyar maddesinin ayrılması ve zenginleştirilmesinden sonra UV-Visible spektrofotometresiyle tayini esas alınan bir metot geliştirilmiştir. Geliştirdiğimiz bu metot gerçek örneklerle başarılı bir şekilde uygulanmış ve güvenilir sonuçlar elde edilmiştir. İkinci çalışmada ise rodamin B boyar maddesinin karbon nanotüp dolgulu kolonda katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinden sonra UV-Visible spektrofotometresiyle tayini için uygulanmıştır. Bu yöntem rodamin B boyar maddesi içeren toz içeceklerde, tekstil atık sularında ve kozmetik ürünlerinde başarılı şekilde uygulanmıştır.

Doktora tezinin son çalışmasında ise iyonik sıvıların ekstraksiyon fazı olarak kullanıldığı ultrasonik destekli-dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilerek kurkumin gıda boyar maddesinin ayrılması ve zenginleştirilmesi sonrasında UV- Visible spektrofotometresiyle tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bu metot, gıda örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Bu tezin hazırlanmasında ve geliştirilmesinde, yılların verdiği bilgi birikiminden, deneysel çalışmalara ve ince ayrıntılara kadar her aşamasında, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa TÜZEN' e ve Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a akademik kariyerimin önemli basamaklarında gösterdikleri değerli katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Tez izleme komitesi üyeleri, Prof. Dr. Durali MENDİL' e ve Doç. Dr. İbrahim TÜRKEKUL'a öneri ve yorumları ile sağladıkları katkılar için teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana destek olan, Araştırma Görevlisi Erkan YILMAZ ve Abdullah Gül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Öğretim Üyesi Y. Doç. Dr. Ali DURAN ile, Gaziosmanpaşa Üniversitesi ve Erciyes Üniversitesi Araştırma Laboratuvarlarında çalışan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora tez yazılımı ve deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen uygun bir çalışma ortamı sağlayan sevgili aileme, doktora çalışmalarımın gerçekleşmesi süresinde her zaman yanımda olan ve her türlü desteği eşim Bilim Uzmanı Şule ÜNSAL' a ve ayrıca çalışma arkadaşlarıma gösterdikleri anlayış ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

YUNUS EMRE ÜNSAL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
ÖNSÖZ.....	X
İÇİNDEKİLER	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVII
ÇİZELGE LİSTESİ	XVIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	10
2.1. Gıda Sektöründe Kullanılan Sentetik Boyalar	10
2.2. Boyar Maddeler ve Sağlık.....	13
2.3. Kurkumin	15
2.4. Rodamin B	16
2.5. Sudan blue II	17
2.6. Sentetik Boyar Maddeler İçin Analiz Metotları.....	18
2.7. Boyar Maddeler İçin Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	19
2.8. Sıvı faz mikroekstraksiyonu.....	20
2.9. Katı faz ekstraksiyonu.....	24
2.10. Membran filtrasyonu.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Materyaller	27
3.1.1. Analitik terazi.....	27
3.1.2. pH metre.....	27
3.1.3. Saf su cihazı	27
3.1.4. Mikro pipet.....	27
3.1.5. Etüv	27
3.1.6. Buzdolabı	28
3.1.7. Membran filtrasyon düzeneği	28
3.1.8. Katı faz ekstraksiyon kolonu.....	28
3.1.9. Cam ve plastik malzemeler	28

3.1.10. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları	29
3.1.11. UV-VIS spektrofotometre	31
3.2. Yöntemler.....	33
3.2.1. Membran filtrasyon yöntemi ile sudan blue II boyar maddesinin zenginleştirilmesi.....	33
3.2.2. Katı faz ekstraksiyonu ile rodamin B boyar maddesinin zenginleştirilmesi.....	34
3.2.3. İyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu ile kurkumin boyar maddesinin ayrılması-zenginleştirilmesi.....	34
4. BULGULAR.....	36
4.1. Membran filtrasyon yöntemi ile sudan blue II boyar maddesinin zenginleştirilmesi	36
4.1.1. pH etkisi	36
4.1.2. Elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi	37
4.1.3. Membran filtre tiplerinin etkisi	38
4.1.4. Örnek akış hızının etkisi	38
4.1.5. Elüent akış hızının etkisi	39
4.1.6. Örnek hacmi etkisi	40
4.1.7. Matriks iyonlarının etkisi	41
4.1.8. Gözlenebilme sınırı.....	43
4.1.9. Gerçek örneklerin analizleri.....	43
4.1.10. Ekleme-geri kazanma çalışması.....	44
4.2. Katı faz ekstraksiyonu ile rodamin B boyar maddesinin zenginleştirilmesi.....	45
4.2.1. pH etkisi	45
4.2.2. Elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi	46
4.2.3. Örnek akış hızının etkisi	48
4.2.4. Elüent akış hızının etkisi	49
4.2.5. Örnek hacmi etkisi	50
4.2.6. Matriks etkisi.....	51
4.2.7. Çok duvarlı karbon nanotüp miktarının etkisi	52
4.2.8. Diğer boyar maddelerin etkisi.....	53
4.2.9. Gözlenebilme Sınırı	53
4.2.10. Gerçek örneklerin analizi	54

4.2.11. Ekleme-Geri kazanım çalışması.....	55
4.2.12. Literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması	56
4.3. İyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu ile kurkumin boyar maddesinin zenginleştirilmesi	57
4.3.1. pH etkisi	57
4.3.2. Diklorometanın etkisi.....	58
4.3.3. İyonik sıvı ve hacminin etkisi	60
4.3.4. NaCl miktarının etkisi.....	61
4.3.5. Ultrasonik titreşim süresinin etkisi	62
4.3.6. Matris etkisi.....	62
4.3.7. Santrifüj hızı ve süresinin etkisi.....	63
4.3.8. Diğer boyaların etkisi.....	64
4.3.9. Örnek hacmi etkisi	65
4.3.10. Yöntemin analitiksel performansı.....	65
4.3.11. Gerçek örnek analizleri	66
4.3.12. Ekleme-Geri kazanım çalışması.....	67
4.3.13. Literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması	68
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	69
6. KAYNAKLAR	76
7. ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
BSS	Bağıl Standard Sapma
UV-Vis	Ultra viyole-visible
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
dak	Dakika
EPA	Amerika Çevre Koruma Teşkilatı
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FDA	Amerika Besin ve İlaç Kontrol Teşkilatı
GS	Gözlenebilme Sınırı
GSA	Gözlenebilme Sınırının Altında
g	Gram
HPLC	High-performance liquid chromatography
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
L	Litre
LOQ	Tayin Sınırı
mA	Mili Amper

E_0	Temel hal enerjisi
E_1	Uyarılmış hal enerjisi
h	Planck sabiti
ν	Elektromanyetik radyasyon frekansıdır
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu
E_g	Bant boşluğu enerjisi
X	Adsorplanan Safsızlığın Miktarı
M	Adsorbentin Kütlesi
C	Çözeltideki Safsızlığın Denge Konsantrasyonu
ppm	Parts per million
T	Sıcaklık
WHO	World Health Organization

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Kurkumin boyar maddesinin molekül formülü.....	15
Şekil 2.2. Rodamin B boyar maddesinin molekül formülü.....	17
Şekil 2.3. Sudan blue II boyar maddesinin molekül formülü	18
Şekil 4.1. Sudan blue II' nin geri kazanma değeri üzerine pH'nın etkisi	36
Şekil 4.2. Sudan blue II' nin geri kazanma değeri üzerine örnek akış hızının etkisi.....	39
Şekil 4.3. Sudan blue II' nin geri kazanma değeri üzerine elüent akış hızının etkisi.....	40
Şekil 4.4. Sudan blue II' nin geri kazanma değeri üzerine örnek hacmi etkisi	41
Şekil 4.5. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine pH' ın etkisi	46
Şekil 4.6. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine örnek akış hızının etkisi	48
Şekil 4.7. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine elüent akış hızının etkisi	49
Şekil 4.8. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine örnek hacmi etkisi.....	50
Şekil 4.9. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine nanotüp miktarı etkisi	52
Şekil 4.10. Kurkumin' in geri kazanma değeri üzerine pH'nın etkisi	58
Şekil 4.11. Kurkumin' in geri kazanma değeri üzerine diklorometan etkisi	59
Şekil 4.12. Kurkumin' in geri kazanma değeri üzerine iyonik sıvı miktarının etkisi.....	60
Şekil 4.13. Kurkumin' in geri kazanma değeri üzerine NaCl miktarının etkisi	61

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge

Sayfa

Çizelge 4.1. Sudan blue II' geri kazanma değeri üzerine elüent türü ve derişimi etkisi.....	37
Çizelge 4.2. Sudan blue II' nin geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi...	42
Çizelge 4.3. Sudan blue II içeren örneklerin analizi.....	44
Çizelge 4.4. Sudan blue II boyar maddesi için ekleme-geri kazanma çalışmaları.....	45
Çizelge 4.5. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine elüent türü ve derişiminin etkisi.....	47
Çizelge 4.6. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi...	51
Çizelge 4.7. Rodamin B'nin geri kazanma değeri üzerine boyar maddelerin etkisi.....	53
Çizelge 4.8. Rodamin içeren örneklerin analizi.....	55
Çizelge 4.9. Rodamin B boyar maddesi için ekleme-geri kazanma çalışmaları	56
Çizelge 4.10. Geliştirilen yöntemin literatürdeki diğer çalışmalar ile Karşılaştırılması...	56
Çizelge 4.11. Kurkumin' in geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi....	63
Çizelge 4.12. Kurkumin' in geri kazanma değeri üzerine boyar maddelerin etkisi	64
Çizelge 4.13. Kurkumin' in boyar maddesi içeren örneklerin analizi	67
Çizelge 4.14. Kurkumin boyar maddesi için ekleme-geri kazanma çalışmaları içeren örneğe ekleme-geri kazanım analizi.....	68
Çizelge 4.15. Geliştirilen yöntemin literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması ...	68

1. GİRİŞ

Boyar maddeler yaygın olarak kâğıt, petrol, boya, tekstil, gıda, ilaç ve kimya sektörlerinde kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarında genellikle sentetik boyalar kullanılmaktadır. Günümüzde sanayi ve teknoloji alanlarında meydana gelen hızlı gelişmeler doğanın dengesini ve insanların yaşamını olumlu ve olumsuz yönden etkilemektedir. İnsanların yaşam düzeyini yükseltirken ve zorlukları kolaylaştırırken ya da ortadan kaldırırken, doğanın dengesini bozmakta, toprak, su ve havanın kirlenmesi, doğal zenginliklerin yok olmasına ve canlıların sağlığını tehdit edecek düzeye gelmesidir. Sanayi, bilim ve teknolojinin getirdiği bu gelişmeler, saflık derecesi oldukça yüksek olan maddelere ihtiyacın ciddi düzeyde artmasına ve buna bağlı olarak da hava, su ve toprak kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Dünyada 100000 çeşitten fazla sentetik ve doğal boyar maddelerin var olduğu ve üretildiği, bununla beraber yılda toplam üretim miktarlarının 7×10^5 ton üstünde olduğu öngörülmektedir (Heinrich, 1991). Bu boyar maddelerin gerek üretim sırasında gerekse kullanım esnasında arta kalan, suya, havaya ve toprağa karışan atıkların doğanın dengesi açısından ne kadar ciddi bir problem olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Boyar madde ihtiva eden katı ve sıvı atıkların direkt olarak doğaya deşarj edilmesinin anaerobik koşullarda toksin kanserojen aromatik bileşiklerin oluşması gibi çevresel etkinin yanı sıra çevreye görsel açıdan da zarar vermesi gibi ciddi bir etkisi vardır.

Sanayi ve tarıma dayalı üretimler ve işlemlerinde çıkan atıkların sonucunda sentetik ve organik bileşikler, metaller ve nükleer atıklar gibi sorunların bir araya gelmesiyle çevre kirliliği giderek artmakta ve ekosistemin bozulmasına sebep olmaktadır. Günümüzde sentetik olarak üretilen boyar maddelerin yaklaşık üçte birlik oranı tekstil sektöründe kullanılmaktadır (Kapdan ve Kargı, 2000). Bu endüstride boyama prosesleri esnasında kullanılan sentetik boyar maddelerin % 15' i işlem sonucunda atık suya geçmektedir (Sarioğlu ve Dean, 1998). Bu boyar maddeleri ihtiva eden atık suların herhangi bir saflaştırma ya da başka bir işleme tabii tutulmadan alıcı su ortamlara deşarj edilmesi çok ciddi sağlık ve kirlilik sorunu oluşturmaktadır.

Sularda yaşayan canlıların hayati aktivitelerini sentetik boyar maddeler ciddi şekilde olumsuz etkiler (Kapdan ve Kargı, 2000; Papıć ve ark., 2004). Sentetik boyaların suda yaşayan canlıların oksijen salınımını bozarlar, görüntülerinde estetik olmayan değişikliklere sebep olurlar daha ileriki düzeyde mikrobiyolojik canlılar ve balık türleri için (Gemeay, 2002) zehirli ve kanserojendirler. İnsanların gıda ve içme suyu gibi yollarla bünyelerine boyar maddeleri alması sonucu mide bulantısı ve kanaması, ülser gibi ciddi rahatsızlıklara yol açtığı gibi üreme sisteminde, böbreklerde sinir sisteminde, karaciğer ve beyinde kalıcı rahatsızlıklara yol açabilir (Gemeay, 2002; Ibrahim ve ark., 1996). Sentetik boyar maddelerin çok düşük derişimler de bile suda yaşayan canlılarda zehirlenme gibi sonuçlar doğurur (Gemeay, 2002; Tim ve ark., 2001).

Suyun kimyasal özelliğini, su içerisinde çözünmüş organik maddeler, sentetik boyar maddeler, toksin maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler değişmesine sebep olmaktadır (Ibrahim ve ark., 1996). Bunun yanı sıra tek hücreli veya çok hücreli mikroorganizmalar ise atık suların biyolojik özelliklerini etkileyen etmenlerdir (Tim ve ark., 2001). Tekstil, petrol, madeni yağlar, kozmetik, boya, kâğıt, deri, gıda, plastik vs. gibi birçok endüstriyel atık suların neden olduğu organik, inorganik ve çeşitli boyar madde kirlilikleri canlıların hayati işlevlerinde sorunlara yol açmakta ve ekolojik dengeyi bozmaktadır.

Boyar madde ihtiva eden atık sular, temiz su kaynaklarına, denizlere, yer üstü ve altı sulara ulaşarak kirlenmesine ve tehlikeli sonuçlar doğurmasına sebep olmaktadır. Bu kirlenmiş sularla temas edilmesi halinde ise deride tahriş, kanser, mutasyon ve bazı alerjik sağlık bozulmalarına sebep olmaktadır (Tim ve ark., 2001; Ming-Ren, ve Kan-Jung, 2002). Bu sebeplerden dolayı kimyasal endüstriyel atıklardan sentetik boyar madde kirliliklerinin arındırılması ve kalıcı önlemlerin alınması oldukça önemlidir.

Çeşitli su örneklerinden boyar maddelerin doğal yollarla ayrılması, kimyasal yapılarının çok farklı olmasından ve oluşturdıkları komplekslerden dolayı oldukça zordur. Boyar maddelerin kimyasal yapılarının oldukça farklı olması nedeniyle endüstriyel ve evsel atıkların asidik, bazik, dispers, azo boyarmaddelerin bulunduğu ortamlardan aerobik şartlarda ayrılması mümkün olmamaktadır (Kadirvelu ve ark., 2003; Pinheiroa ve ark.,

2004). Günümüzde aktif karbon, membran filtrasyon, katalitik oksidasyon, ekstraksiyon gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel ayırma yöntemleri geliştirerek endüstriyel atık sulardaki boyar maddelerin giderilmesi için geliştirilmekte ve araştırılmaktadır (Kadirvelu ve ark., 2003). Bu çalışmalarda yer aldığı gibi çok duvarlı karbon nanotüp ve aktif karbon yüksek adsorbsiyon kapasitesinden dolayı, sulu ortamlardaki boyar maddelerin ayrıştırılmasında oldukça verimli ve başarılı oldukları geliştirilen çalışmalarla ispatlanmıştır (Nagarethinam ve Mariappan, 2001; Pearce ve ark., 2003; Şahin ve Türkoğlu, 2014; Senel ve ark., 2012; Namasivayam ve Kavitha, 2015). Ayrıca, sulu ortamlardaki boyar maddelerin ayrıştırılması amacı ile kullanılmak üzere, tarım ve orman atıklarından, uçucu küller kil minerallerinden aktif karbon üretme çalışmaları yaygınlaşmıştır (Malik, 2004; Kocaer ve Alkan, 2002; Song ve ark., 2008; Ji-Lai ve ark., 2008). Ancak aktivasyon yöntemi adsorpsiyon maliyetini artırmaktadır. Bu sebeple, çeşitli doğal kaynaklar; zeolit, kil mineralleri, kömür bazlı sorbentler vb. adsorban olarak denenmekte ve geliştirilmektedir (Andreadakis, 1997; Indra ve ark., 2005; Meshko ve ark., 2001; Shaobin ve Zhub, 2006; Shaobin ve ark., 2006). Bu adsorbanların yüksek kapasitesinin yanında doğada yüksek miktarlarda bulunması, bizlere sağlayacağı ekonomik avantajlar nedeni ile su kirliliği arıtım yöntemlerinde oldukça önem taşımaktadır.

Dünyamızdaki hızlı nüfus artışının yanı sıra gıda üretimi ve tüketimi artmıştır. Bu artışla birlikte birçok sorunlar ortaya çıkmıştır. Örnek olarak gıda tüketiminin artması sonucunda gıda maddelerinin taşıma, depolama gibi işlemler sırasında korunması ve bozulmalarının önüne geçilmesi için gıda katkı maddelerinin kullanılması zorunluluğu ortaya çıkmıştır (Gülderen ve ark., 2007; Bayhan ve ark., 1998; Güler ve Enecür, 2005; Yixiao ve ark., 2014; Saldamlı, 1985). Bu gıda katkı maddelerinin günümüzde gıda sektörüyle uğraşan üreticiler tarafından amacına uygun ve bilinçli olarak yasalarda belirtilen düzeylerde ve üretimin belirli kısımlarında kullanılmaktadır. Günümüzde ayrı ve özel bir öneme sahip olan boyar maddeler, gıda katkı maddelerinin bir grubunu oluşturmaktadır (Saldamlı, 1985).

Gıda ürünlerinin görselliğini değiştiren özellik boyalardır. Cisimlerde renk, ışığın spektral dağılımına bağlı olarak ortaya çıkan bir görünüş olgusudur. Bütün gıda maddeleri

için istenilen bilinen renkler vardır. Gıda maddelerinin üretim prosesinden sonra renk kaybı olmaktadır. Bundan dolayı gıda endüstrisi yönünden gıda maddelerinin albenisini ve çekiciliğini artırmak için boyar maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Calışır ve Çalışkan, 2003; Elhkim ve ark., 2007; Young, ve ark., 1994).

Gıda boyar maddeleri gıda endüstrisinde çok amaçlı kullanılmaktadır. Bunlar; istenilen rengi elde etmek, gıdaya has rengi muhafaza etmek ve arttırmak veya farklılaştırmak, lezzet değerini arttırmak, renk değişiminin bozulmasını kontrol ederek görünüşü standart hale getirmek, özellik kazandırmak, yeni ve farklı renklerde ürünler oluşturmaktır. Boyar maddeleri düşük kaliteyi yukarı çıkarmak ve tüketiciyi kandırmak amacı ile uygulanmamalıdır ve insanların sağlığına zarar vermemelidir. Boyar maddelerinin bu amaçla kullanımı yasal düzenlemeler ile yoluyla kontrol altına alınmıştır (Ozkaya, 2004).

1956 yılında Dünya Sağlık Örgütü, 40 ülkeyi içeren 114 sentetik ve 50 doğal boyar maddeyi kapsayan raporları sunarak boyar maddelerin kullanımına izin vermiş ve gıda endüstrisinde uygulamasının önünü açmıştır (Saldamlı, 1985). 1964-1984 yılları arasında doğal ürünlerden üretilmiş boyar maddeleri için alınan patent sayısı 700'e yaklaşmıştı. Bu zaman diliminde sentetik boyar maddeler için alınan patentleri, doğal boyar maddelerin alınan patent sayısına oranı ancak 1/5'i kadardır. Japonya, ABD ve Almanya doğal boyar maddeleri patentlerini alan ülkeler arasında ilk üç sırada yer almaktadır (Topsoy, 1991; Tebliğ No: 2002/55; Kaykıoğlu, ve Debik, 2006; Tan ve ark., 2000; Tan ve Sudan, 1992; Al-Degs ve ark., 2000; Nicolet ve Rott, 1999; Hu, 2001; Van der ve ark., 2001). Bu dezavantajları sıralandığında; ışık, ısı ve pH'ya daha hassastırlar, oksidasyona duyarlıdırlar, daha zor çözünürler, daha az renk verme gücüne sahiptirler, üretim masrafları ve dolayısıyla maliyetleri oldukça yüksektir. Bu sıkıntılara rağmen sentetik boyar maddeler istenilen verimin alınamadığı zamanlarda doğal boyar maddeleri kullanılmaktadır. Doğal boyar maddelerin bu sorunlarına rağmen en önemli yararı sentetik boyar maddelerine göre sağlık açısından daha zararsız olması ve insanlar tarafından güvenli görülmesidir (Saldamlı, 1985). Doğal kaynak olarak bitkisel örneklerdeki oluşan ve bu kaynaklardan üretilen boyar maddelerin kimyasal yapısının farklı olması sebebiyle bazıları suda çözünür özellikte olup pek çoğu da

kolaylıkları ve fiyat uygunlukları gibi faktörler açısından üstünlük sağladıkları görülmektedir. Sentetik gıda boyar maddelerin gıda üretim proseslerine karşı kararlılıkları yüksek olmasına rağmen, bu boyar maddelerin kararlılıkları, boyar maddelerin kullanıldığı ortama, boyar maddenin derişimin, kullanılan çeşitli gıda katkı maddelerinin oranına, sıcaklık, süre gibi farklı parametrelere bağlıdır. Bu parametreler her bir boyar madde için farklılık göstermektedir ve bu sebeple kullanılacak boyar maddelerin seçimi oldukça önemlidir (Saldamlı, 1997).

Sentetik boyar maddeler çok yüksek konsantrasyonlarda suda çözünme özelliğine sahiptirler. Bu boyar maddelerin çoğu ısıya, ışığa, asitlere, alkalilere ve koruyucu maddelere karşı kararlıdır ve bundan dolayı raf ömürleri de oldukça uzundur. Sertifikalı renk katkıları kullanıldıkları gıdalarda kararlı özellik göstermektedirler. Boyar maddelerin ürünlere ilave edildiklerinde zamana bağlı olarak miktarlarında herhangi bir azalma gözlenmemektedir. Bu konu üzerine yapılan incelemelere dayanarak 15 yıl süre ile depolanan gıda ürünlerde konulan sertifikalı boyar maddelerin miktarlarında azalma ve bir değişme tespit edilememiştir. Birçok farklı yapıda sentetik boyar maddeler üretilebilmesinden dolayı bu maddelerin renk tonu aralıkları oldukça geniştir ve renklendirme güçleri çok yüksektir. Gıda sektöründe kullanılan boyarmaddeleri, öncelikle uygun çözücüsünde çözündürölüp daha sonra üretime alınmaktadır. Bu boyar maddeler genellikle değişik yapıarda bulunurlar. Örneğin toz, granöl, sıvı, sulandırılmış, macunsun gibi yapıarda olabilir. Bu nedenle kullanılacak boyar maddelerin bulunduğu ortam ve yapısı kullanılma hacim ve miktarını etkileyeceğinden kullanılmalarında boyanın yapısı ve hali, dikkat edilmesi gereken önemli bir etkidir (Bağcı, 1997). Yağda veya organik çözücülerde çözünen sentetik boyar maddeler, suda çözünen renklendiricilerde olduğu gibi tuz formu oluşturabilen gruplar içermedikleri için suda çözünmezler. Bu grup renklendiricilerin toksin özellikleri nedeniyle gıdaların renklendirilmesi amacı ile kullanımlarına izin verilmemektedir (Bağcı, 1997).

Gıdalarda sıklıkla kullanılan suda çözünen sentetik boyar maddelerin; allura red, amaranth, azorubin, brilliant black, brilliant blue, brown HT, eritrosin, green S, indigotin,

kinolin sarısı, litolrubin BK, patent blue V, ponceau 4R, red 2G, sunset yellow ve tartrazin'dir (Elhkim, 2007).

Gıda endüstrisine bakıldığında alkolsüz içecekler üretiminde boyar maddelerin kullanımı oldukça geniştir (Keskin, 1999). Alkolsüz içeceklerde kullanılan boyar maddelerin ışığa karşı kararlılıkları iyi olması ve asidik ortama, koruyucu maddelere ve lezzet verici maddelere karşı iyi bir kararlılık göstermeleri gerekmektedir. Askorbik asit, içeceklere vitamin aktivitesi ve antioksidan özelliğinden dolayı katılmakla birlikte, kimyasal tepkimeler sonucu özellikle sentetik boyar maddeler, renkte açılmaya neden olabilmektedir. Bu nedenle askorbik asidin bulunduğu ortamlarda doğal boyar maddelerin kullanılması önerilmektedir. Alkollü ve alkolsüz içeceklerde, askorbik asidin renklendiriciler üzerindeki etkisini kaldırmak ya da minimuma indirmek için etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) kullanımı belirli bir düzeye kadar etkili olmakla birlikte bu etkinin ortadan kaldırılması yeterli olmamaktadır. Karmoisin, amaranth, allura red, sunset yellow ve tartrazin alkolsüz içeceklerde oldukça sık kullanılan sentetik boyar maddelerdir. Ponceau 4R, brown HT, brilliant blue, green S, kinolin sarısı ve indigo karmin gibi diğer sentetik boyar maddeler de kullanılmaktadır. Meyve aromalı pek çok içekte de boyar maddeler kullanılırken kola ve bira gibi alkollü içeceklerde karamel boyar maddesi kullanılmaktadır (Lancaster ve Lawrence, 1992; Larsen, 1991; Al-Ghouti ve ark., 2003). Boyar maddeler ayrıca unlu mamul ürünleri üretiminde, bisküvilerde, kek kremalarında ve kaplamalarda ve süslemelerde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Unlu mamullerinin yüksek nem içeriğine sahip olduklarından boyar maddelerin katılmasında çok fazla sorunlar ortaya çıkmamaktadır. Ancak arzu edilen renk tonunun elde edilmesi çoğu kez problem olabilmektedir. Bundan dolayı koyu renkli çikolata elde etmek için sentetik boyar maddelerin tek başına katılmaları fazla miktarda renklendirici kullanımına yol açmakta, bu nedenle de bu gibi ürünlerde sentetik boyar maddelerin, doğal boyar maddelerin karışımı önerilmekte ve kullanılmaktadır. Kekler, bisküviler, gofretler ve hububat ürünlerinde olduğu gibi, renklendiricilerin pişirme sırasındaki yüksek sıcaklıklara (250 °C), karbondioksit ve bazı durumlarda alkali kabartma tozlarına karşı renk kararlılıklarının yüksek olması gerekmektedir. Bu özelliklere uygun olarak ponceau 4R, allura red, sunset yellow, tartrazin ve brown HT fırınlanmış ürünlerde en sık kullanılan sentetik boyar maddelerin başında gelmektedir (Al-Ghouti ve ark., 2003;

Lockey, 1977; Mekkiawy ve ark., 1998). Süt bazlı ürünlerde kullanılan boyar maddelerin pastörizasyon işlemlerinde sıcaklıklarına ve ışığa karşı kararlılıkları oldukça yüksek olmalıdır. Karmoisin, ponceau 4R, amaranth, allura red, sunset yellow, tartrazin, eritrosin ve indigo karmin süt ürünlerinde sıklıkla kullanılan sentetik boyar maddelerdir. Dondurmalarda kullanılan boyar maddeler sıvı formda pastörizasyondan hemen sonra ilave edilmektedir. Genellikle büyük orandan dondurma çeşitlerinde sentetik renklendiriciler kullanılmaktadır (Baser ve İnancı, 1990; Forgacs ve ark., 2004; Kornbrust ve Barfknecht, 1985). Peynirlerde ise sentetik boyar maddeler oldukça yüksek stabiliteye sahip olmadıklarından karoten gibi doğal boyar maddeler kullanılmaktadır. Bununla beraber margarin ve tereyağı endüstrisinde de karoten ve yağda çözünen anotta kullanılır (Kornbrust ve Barfknecht, 1985).

Şekerleme üretimine dayalı endüstride oldukça geniş bir renk aralığına sahip olan şekerleme ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılan boyar maddelerin şekerin kaynama sıcaklıklarına (150 °C), lezzet verici katkı maddeleri, şeker ve glikoz gruplarındaki SO₂ konsantrasyonuna karşı oturmuş olmaları gerekmektedir. Karmoisin, ponceau 4R, amaranth, allura red, sunset yellow ve tartrazin şekerleme endüstrisinde yaygın olarak kullanılan sentetik renklendiricilerdir. Üretim süresince ulaşılan yüksek sıcaklıklar renkte solma ve donuklaşmaya neden olduğundan, boyar maddeleri işlemin son basamaklarında ilave edilmeleri gerekir. Bundan dolayı katılacak boyar maddelerin şeker şuruplarındaki çözünürlüğü yüksek olmalıdır. Katılan boyar maddelerin derişimi istenilen renk tonuna bağlı olup yüksek düzeyde boyar madde katkısı çekici olmayan donuk renklere neden olmaktadır. Sakızlarda, bonbon tipi şekerli tablet ve drajelerde sentetik boyar maddelerin ağızda renk bırakmaları nedeni ile bu tip ürünlerde lake boyar maddeler kullanılmalıdır (Kornbrust ve Barfknecht, 1985).

Kuru toz içecekler, tatlılar, krema tozu, çorbalar ve soslarda yüksek çözünürlüğe sahip, ısıya dayanıklı boyar maddeler kullanılmalıdır. Bu tip gıdalarda kullanılan renklendirici madde orta dereceli ısıl işlem süreçlerinde oturmuş olmalıdır. Karmoisin, ponceau 4R, amaranth, allura red, sunset yellow ve tartrazin en sık kullanılan sentetik boyar maddelerdir. Bu özellikteki ürünlerde en yüksek rengi kazanmak için boyar maddelerin

iyi bir düzeyde çözüldürülmesi gerekir (Kornbrust ve Barfknecht, 1985). Et ve balık ürünlerinde kullanılacak boyar maddeler üretilecek ürünün işlem proseslerinde sıkıntı yapmayacak özellikte olmalıdır. Karmoisin, ponceau 4R, red 2G, allura red, tartrazin ve eritrosin bu amaçla kullanılabilecek en stabil boyar maddelerdir. Et ve balık hamurları ise sterilizasyon sıcaklıklarına karşı yeterli stabiliteye sahip boyar maddelere ve parlak renklere ihtiyaç vardır. Red 2G, sunset yellow, brown HT, green S ve eritrosin bu amaç için en uygun boyar maddelerdir (Onal ve ark., 2006).

Gıdalara renk vermek amacıyla yaygın olarak kullanılan sentetik boyar maddelerin kullanım miktarları tüketici sağlığı için oldukça önemlidir. Bu nedenle getirilen kanunlar ve yönetmelikler gıdalarda boyar maddelerin kullanımını kontrol altına almaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmayla gıdalardaki bazı suda çözünen sentetik boyaların analizi yapılarak yasal sınırlamalara uygun olduğu ve tüketici sağlığı dikkate alındığında üreticilerin, tüketicilerin ve yetkililerin bilinçlendirilmesi konusunda yardımcı olması hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Gıda Sektöründe Kullanılan Sentetik Boyalar

Gıda ürünlerinde boyarmaddeleri gıdanın istenilen rengini elde etmek amacıyla oldukça geniş alanda uygulanmaktadır. Bu şekilde yaygın kullanılmasının nedeni gıda ürününün taze, kalite, albenisi ve lezzet gibi kısımların hepsi gıdanın rengiyle alakalıdır (Ferit ve Meliha, 1978). Boyar maddeler insan toplumunda belli bir kesim tüketicinin bilhassa çocukların dikkatini çekmek ve tüketimi artırmak için uygulanır (FDA, 2012). Gıda boyar maddelerin kullanılmasında ki sebeplerden biride tüketicilerin ürünleri daha kolay alması ve tüketmesidir. Bunların yanı sıra başka nedenlerde vardır bunlar, teknolojik proseslerden sonra gıda ürünlerinin renklerinin azalması yâda farklı renkli ham maddelerin işlenmesidir (Jeannine, 2003; Food Ingredients & Colors. 2010). Gıda ürünlerinin görsellik ve psikolojik yönlerinden çekici hale getirmek için boyar maddelerin kullanımı yüzyıllar öncesine dayanmaktadır (Barrows ve ark., 2000).

Boyar maddeler ile gıda ürünlerinin renklendirilmesi belli başlı gıdaların arzu edilen görsellik ve albeni kalitesini sağladığından dolayı gıda sektöründe kullanımı oldukça önem arz etmektedir (Food Standards Agency, 2010). Geriye yönelik yirmi yılda gıda sektörünü teknolojik, ekonomik ve sosyolojik sebeplerden etkilenmiştir. İnsanların gıda ihtiyaçlarını karşılamak için gıdaların büyük kısmındaki işleme prosesleri ve pazarlama çok hızlı biçimde gelişmiştir. Bu hızlı gelişmeden ötürü tüketicinin kalite ve fiyat ilişkisini karşılayan ve lezzeti mükemmel ve estetiği olan gıdaların sunulması için gıda sektörü çalışmakta ve araştırmaktadır (Hancock, 1997).

Renk ilavesi deyimi gıda, tekstil, ilaç veya kozmetikte renk verme özelliğinde olan bitkisel, hayvansal, mineral veya diğer doğal cevherlerden üretilen boya, pigment veya sentetik renklendiriciler için kullanılmaktadır (FDA, 2003). Gıda boyarmaddeleri birçok kez başlı başına kozmetik ürünlerin içeriğinde göz önüne alınmıştır, fakat gıda sektöründeki kullanım amaçları oldukça önemlidir. Tüketiciler tarafından gıdaların alınmasında ilk duyuşsal inceleme kalite renktir, gıdanın kalite ve aroması renkle bağlantılı olduğu bilinir.

Tüketiciler gıda seçimlerinde daha önceden belirledikleri renkteki ürünlere odaklanmışlardır ve bu ürünler dışına sapmazlar. Gıda boyar maddelerine ihtiyaç psikolojik olarak tüketicilerde yer edinmiştir (News of Food, 1954). Son zamanlarda gıda boyar maddeleri ve katkılarının kullanımına yönelik tedbirler alınmıştır. Gıda ürünlerinin kalite standartları içim mikrobiyolojik görünüşten farklı olarak tat, aroma, renk ve besleyici değerleri göz önüne alınmaktadır. Şekerleme ürünlerinde, öğün arasında tüketilen gıdalarda, meyve suyu gibi alkolsüz meşrubatlarda, pasta, tatlı gibi unlu mamullerde ilave edilen katkı maddeleri boyar maddelerdir (Cannon, 1988).

Organik ve sentetik gıda boyar maddeleri, gıda endüstrisinde solüsyon ve dispersiyon olarak ilave edilir. Gıda renklendiricileri içerisinde sentetik olan renklendiriciler, doğal ürünlerden üretilen boyar maddelere göre birçok faydaları ve avantajları vardır. Sentetik gıda boyar maddeler renk verme yeteneği daha iyidir, renk tonu oldukça geniştir ve parlaklığı da oldukça iyidir, stabilizesi ve kullanım kolaylığı doğal boyalara göre daha üstündür (Cannon, 1988; News of Food, U.S. May Outlaw Dyes Used to Tint Oranges and Other Foods 1954; FDA, 2003).

Genel olarak, çözünürlük yönünden bakıldığında sentetik boyar maddeler suda çözünen ve yağda çözünen boyar maddeler olarak ayrılır (Cannon, 1988). Sentetik boyar maddeler olarak en önemlileri, azo boyaları, uzun yıllardır oldukça geniş alanda gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Boyar maddelerin duysal olarak gözlenmesi kalite açısından oldukça önemli özelliğidir.

Bunun yanı sıra boyar maddelere maruz kalındığında oldukça geniş açıdan toksikoloji gözlemlere rağmen sentetik gıda boyalarının sayısı devamlı olarak indirgenmektedir ve gıda üreticileri ürünlerine arzu edilen rengi işlemek için doğal boyar maddelerin uygulanmasına güvenmektedir. Buna rağmen, doğal boyar maddelerin pek çoğu (antosiyeninler, karotenoidler ve betalainler) sentetik boyar maddeler gibi üretim ve işlenme şartlarına aynı kararlılığa sahip değildirler. Gıda boyar maddeleri bilindiği üzere genellikle doğal (veya doğala özdeş) veya sentetik olarak gruplandırılır. Doğal boyalar,

sentetik boyar maddelere göre daha düşük renk verme kabiliyetine sahiptirler ve genellikle ışık, sıcaklık, pH ve redoks ajanlarına daha fazla duyarlıdırlar (Cannon, 1988).

Son zamanlarda tüketici sağlığı sorunları için izin verilen sentetik boyar maddelerin kullanım miktarları azaltılmasına giden çalışmalara karşın pek çok farklı sentetik boyar maddeler maliyetlerinin düşük olmasından, yüksek renk verme özelliği ve stabilizeye sahip olmasından dünyanın pek çok bölgesinde oldukça geniş alanda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (News of Food, 1954). Sülfonlanmış azo boyar maddeleri gıda ürünlerinde, gazete, tekstil ve birçok maddelerde renklendirici katkı olarak kullanılmaktadır (FDA, 2003).

Sertifikalı boyar madde listesi on yılı geçkin süredir yaygınlaştırılmış ve kimyasal olarak dokuz sertifikalı boyar madde dört kimyasal grup içinde sıralandırılmıştır: Azo, xanthene / fluorescein, triphenylmethane ve sülfonlanmış indigoid (Cannon, 1988). İnsanların sağlığını toksik safsızlıklardan korumak için her bir grup dikkatli bir şekilde araştırılmalı ve etiketlenmelidir. Sertifikasyon bitirilene kadar boyar maddeler gıdalarda ilave edilmez ve sertifikalı gruplardan ayrı olarak saklanır.

Doğal boyar maddeler beslenmenin olmazsa olmaz bir kısmıdır. Bunlar ayırt edilirler ve sertifikalı boyar maddeler gibi benzer sebeplerden gıdaya geri ilave edilir. Klorofiller, karotenoidler ve antosiyaninler her gün tükettiğimiz gıdalarla alınır. Doğal boyar maddeler anotta, safran, kırmızıbiber, üzüm kabuğu, çinko oksit, karamel, kırmızı pancar, kosineal ve turmerik fazla kullanılır. FDA (Food and Drug Administration) “doğal boyar maddeler” ifadesi kullanmaktadır, bunlar sertifikasyon işlemine tabii tutulmaz (Griffiths, 2005).

Doğal boyar maddeler sentetiklere göre daha yüksek düzeyde tüketilmeye ihtiyaç duyulur. Sonuç olarak, gıdaların yapısını, kokusunu veya aromasını değiştirirler. Daha az kararlı ve daha az tutarlıdırlar, tüketicilerin gıdayı kabul etmemesine neden olurlar. Doğal boyar maddelerin genellikle canlı ve parlak olmayan, soluk renklidirler. Ayrıca gıda matrislerinden, pH’dan, tuzlardan, vitaminlerden ve diğer etmenlerden hemen

etkilenirler. Bunun yanı sıra yüksek ihtimalle istenmeyen iz metaller, insektisitler, herbisitler ve bakterilerle reaksiyona girerler. Buna rağmen doğal boyar maddeler tüketiciler tarafından sağlık tehlikelerinin petrol türevi sentetiklerden (Tartrazin, Allura red, kurkumin gibi) daha az olduğu bilinmektedir (Griffiths, 2003).

Gelecekte daha çok bitkisel boyar maddeler ayırt edilecek ve hem antioksidan hem de renk veren maddelerin işlevlerini yerine getirmesi için ilave edilecektir. Buna karşın, sertifikalı sentetik boyar maddeler bütün gıdalarda uygulanmasında ve katılmasında herhangi bir sorun teşkil etmemektedir (Griffiths, 2003).

2.2. Boyar Maddeler ve Sağlık

Çoğu ülke, gıda maddelerinde bazı azo boyalarının kullanımını bilinçli hale getirmiştir. Bununla birlikte gıda ürünlerindeki ilave edilen kimyasalların tayini için hızlı, basit, duyarlı ve doğru test yöntemlerinin geliştirilmesi önemli bir husustur (Ming-Ren ve Kan-Jung, 2002).

İnsanlar tarafından gıdaların tüketilmesiyle sentetik boyar maddelerin sağlığa zararlı yönleri çevrede düşündürücü bir konudur. Sonuç olarak, yapılan bildirilerde kullanılabilecek üst değerlerle beraber özel gıda ürünleri için insan sağlığını tehdit etmeyen gıda boyar maddelerin kullanımı için hükümetler tarafından yasal zorunluluklar getirilmektedir (Collier ve ark., 1993; Rafii ve ark., 1993). Yirmi yıldan beri sentetik boyar maddeler, tüketiciler tarafından istenmeyen veya sağlığı tehdit edici olarak bilinmektedir (Downham ve Collins, 2000). Avrupa Birliği ve Birleşmiş Milletler gıdalarda ilave olarak sentetik boyar maddelerin uygulanması belli düzeyde tutmuşlardır, zararlı olanlar yasaklanmıştır, gıda endüstrisi için doğal boyaların kullanımı oldukça önemli hal almıştır (Cornet ve ark., 2006). Birçok ülkede, izin verilen gıda boyar maddeleri için kendilerine özgü raporları yayınlamıştır. Bu raporları uyum sağlanması Avrupa Birliği'nde uygulanmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir, fakat AB ülkelerinin haricindeki ülkeler bu konuda gerektiği kadar hassasiyet göstermemiştir (Gisbert, 1999). ABD'de gıda boyar maddelerinin kullanımı Federal Kanun yönetmelikleri ile idare

edilmektedir. Onaylanan renk boyar maddeleri arasında yedi tanesi sentetik boyadır (Stevens ve ark., 2013). Çin’de gıdalarda en çok kullanımına izin verilen suda çözünen sentetik boyalar; kurkumin, ponceau 4R, sunset yellow ve tartrazin’dir (Hashem ve ark., 2010; Altınöz ve Toptan, 2002).

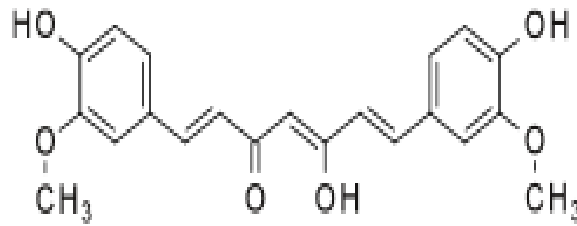
FDA güvenli boyar maddeleri yararlılar tablosunda yayınlamıştır. Bu, pek çok ülkede uygulananın tam zıttıdır ve bunlar zararlılar listesinde yer almaktadır. Bu durum kullanılmasına izin verilmeyen özel liste dışındaki bütün boyar maddelerin kullanılmasına izin vermektedir. Her ülkenin yurt içi ve yurt dışı gıda üreticileri ve satıcıları için gıda boyar maddelerin kullanımı çok fazla düzenlenmiştir, çoğu ülkenin boyar madde sınırlamaları ve uygulamaları üç büyük dünya pazarını izlemektedir; ABD, Avrupa Birliği ve Japonya. Bütün pazarlar kullanımına izin verilen boyar maddeler için pozitif listeye sahiptir ve izin verilen boyar maddeler her pazar için büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Avrupa Birliği ve Japonya’daki olumlu listelerin her biri FDA’nın olumlu listesinden daha fazla boyar maddeleri kapsamaktadır. Geniş kapsamlı olarak işlenen bütün FDA doğal boyar maddeler hem AB hem de Japonya faydalı listesinde bulunmaktadır (Daniel, M., ve Marmion, 1991; Arnold ve ark., 2012).

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği gıdalarda bulundurulmuş boyar maddelerin tebliğine göre renk veren maddeler, tek başına gıda olarak tüketilmeyen veya gıdalarda ana ürün olarak kullanılmayan, işlevi ve amacı gıdaya renk artırıcı veya renk düzenleyici olarak ilave edilen maddeleri tanımlamaktadır. Yönetmelik, gıdalara ilave edilecek boyar maddelerin kullanımına yönelik birtakım yasal değişiklikler getirmekte, hangi boyar maddelerin, hangi ürünlere ve ne miktarda ilave edileceği ifade edilmektedir. Bu uygulamada üreticilerin teknolojik yönden bilgilendirilerek doğru uygulamalara göstermek amaçlanmaktadır (Katerina ve ark., 2007; Al-Degs, 2009).

2.3. Kurkumin

Kurkumin ham maddesi zencefil ailesi olan zerdeçal (*Curcuma longa*) bitkisidir. Kurkumin, Vogel tarafından iki yüzyıl önce bulunmuştur. Zerdeçalın sarı rengini veren kurkumindir. Kurkumin farklı keto ve enol formlarda bulunmaktadır. Enol formundaki kurkumin katı fazda ve organik çözücüler içinde daha stabil iken keton formu su içerisinde stabildir (Manolova ve ark., 2014; Vogel ve Pelletier, 1815; Devassy ve ark., 2015; Anand ve ark., 2007). Kurkumin parlak sarı bir renge sahiptir ve gıda boyar maddesi olarak yaygınca kullanılır. Diğer gıda boyar maddeleri gibi E numarası verilir ve E 100 olarak adlandırılır (Vogel ve Pelletier, 1815; Anand ve ark., 2007).

Kurkumin' in son zamanlarda Alzheimer hastalığına iyi geldiği görülmüştür. Bunun yanı sıra yemeklerde kullanılan zerdeçal ve köri baharatının yemek borularında oluşan kanser hücrelerini yok ettiği bilinmektedir. Kurkumin gıdalardan ve farklı yollarla insan vücuduna alındığında 12 g yüksek dozda bile olsa yapılan klinik araştırmalarında yan etkilerinin çok az olduğu görülmüştür. Bu yan etkilerde hafif bulantı ve ishal gibi belirtilerdir. Yakın zamanlarda kurkuminin demir metabolizmasında demir ile şelat yaptığı ve duyarlı hastalarda demir eksikliğine neden olduğu bulunmuştur (Anand ve ark., 2007; Preetha ve ark., 2007; Teddy ve ark., 2016; Jiahn-Haur ve ark., 2016; Sílvia ve ark., 2001).



Şekil 2.1. Kurkumin boyar maddesinin molekül formülü.

2.4. Rodamin B

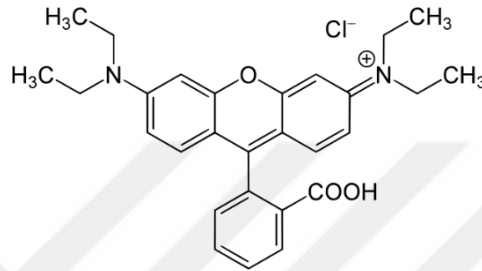
Rodamin B yaygın bir şekilde yün, pamuk, lif, keçe, mobilya ve kozmetik gibi ürünleri içeren birçok materyalde kullanılır. Bunların yanı sıra biyolojik testlerde, analitik ve fotokimyasal uygulamalarda ve mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte floransan etkisi nedeni ile su yollarının takibi amacı ile hidrojeolojik uygulamalarda kullanılır. Bu nedenle birçok sanayi, kimyasal, biyomedikal ve fotokimyasal laboratuvarların atık sularında bulunmaktadır (Hanne ve Tønnesen, 1983; Das ve ark., 2006; Guo ve ark. 2005; Iqbal ve Ashiq, 2007).

Rodamin B uluslararası renk indeks kataloğunda rodamin, basic violet 10, rodamin 610 olarak tanımlanmaktadır. Suda yüksek oranda çözülebilen boyar maddelerdir. Genel olarak bazik özellikler taşıyan boyar madde grubunda yer almakla birlikte rodamin B amfoterik özelliği bulunmaktadır. Böylelikle boyar maddelerin rengini veren kromofor grupları molekülün kation grubunu oluşturmaktadır (Iqbal ve Ashiq, 2007; Jain ve ark. 2006; Karstens ve Kobs, 1980; Soylak ve ark., 2011; Xiaomeng ve ark., 2015).

Boyar maddelerin bağlanma isteklerini destekleyen oksokromlar ise moleküllerde yer alan dimetilamino gruplarıdır. Boyar maddelerin kromofor grupları kuinoid halkalarla bağlanmaktadır. Rodamin B boyar maddesi xanthene kimyasal grubu ve fluorene alt grubunda yer alır ve uç aril halkanın ikisinde dimetiamino grubu bir tanesinde ise karboksil grubu mevcuttur (Jain ve ark. 2006; Ünsal ve ark., 2014; Xiaomeng ve ark., 2015).

Yaygın olarak endüstriyel alanlarda, bilimsel çalışmalarda boyar maddelerin bilinçsiz şekilde atılması sonucu suda çeşitli çevresel sorunlar meydana getirmektedir. Literatür çalışmalarında bildirildiği üzere atık sularda düşük düzeylerde bile ciddi problemler oluşturabildikleri gibi foto sentetik fonksiyonları yok edebilmektedirler. Bunun yanı sıra kimyasal özelliklerine esas alınarak bakıldığında canlılar üzerinde zararlı etkiler ortaya çıkarmaktadır (Ünsal ve ark., 2014; Xiaomeng ve ark., 2015; McKay ve ark., 1999). Geliştirilen ve yapılan incelemeler rodamin B'nin, ağızdan alındığında veya deri ile

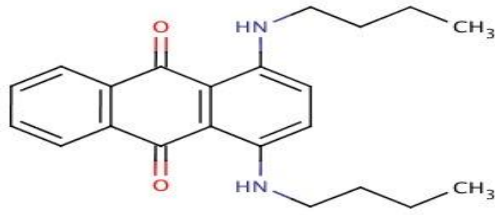
teması halinde insan ve hayvan sağığına zararları olduğı ispatlanmıştır. Deri ile temas olduğunda ciltte, gözde ve solumada birçok hastalıklara yol a maktadış. Rodamine B boyar maddesi üzerinde yapılan bilimsel araştırma ve çalışmalar da kanser riski olduğı, üreme ve sinir sistemini zarar görmesine neden olduğı kanıtlanmıştır (Jain ve ark. 2006; McKay ve ark., 1999;  nsal ve ark., 2015; Nedelcev ve ark., 2008; Wang ve ark., 2013).



şekil 2.2. Rodamin B boyar maddesinin molekül formülü.

2.5. Sudan blue II

Sudan blue II, solvent blue 35 ve oil blue 35 olarak da bilinir. Sudan boyası ailesinin bir üyesidir. Sudan blue II boyar maddesi azo grubunda yer alır. Sudan blue II, yağlar, mumlar, alkollü ve hidrokarbon bazlı solventlerin renklendirilmesi için kullanılan mavi antrakinon boyasıdır ( nsal ve ark., 2014;  nsal ve ark., 2015;  nsal ve ark., 2014). Sudan blue II, lak ve mürekkeplerde renklendirmek için kullanılır. Bazı ülkelerde, yakıtlarda da kullanılır. Ayrıca bazı gösteri yapımında kullanılan dumanların bileşiminde mavi renk vermek içinde kullanılır. Mikroskopik alanında yaygın bir şekilde kullanılır (Souka ve Ayad, 1990;  nsal ve ark., 2015; Ostlie ve ark., 1984; Edward, 1971).



Şekil 2.3. Sudan blue II boyar maddesinin molekül formülü.

2.6. Sentetik Boyar Maddeler İçin Analiz Metotları

Yukarıda izah edilen nedenlerden dolayı doğal örneklerde bulunan sentetik boyaların analizi için kesin ve doğru yöntemlere ihtiyaç vardır. Endüstriyel ürünlerdeki sentetik boyar maddelerin ve bu ürünlerindeki kullanılması yasak olan boyaların tespiti önemlidir (Kucharska, 2010; Damant ve ark., 1989). Bundan dolayı farklı matris ortamlarında boyar maddelerin tayini için birçok yöntem geliştirilmiştir.

Boyar maddelerin uygulandığı ürün üzerinde adsorpsiyonu ve metanolik alkalın çözeltisinde desorpsiyonundan sonra kantitatif ve kalitatif tayini ince tabaka kromatografisi ve kâğıt kromatografisi kullanılarak yapılabilmektedir (Rizova ve Stafilov, 1995; García-Falcón ve Simal-Gandara, 1987; Oka ve ark., 2001). Literatürde mevcut birçok çalışma boyar maddelerin tayini için sıvı kromatografisi temelli yöntemlerin ve spektrofotometrik metotların uygulanmasını esas almıştır. (Slussarenko ve ark., 1998; Angelino ve ark., 1998; Gennaro ve ark., 1998). Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi boyar madde tayininde oldukça sık kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu yöntemde çok düşük konsantrasyondaki boyar maddelerin analizini yapmak mümkündür.

Kütle spektrometresi (Dario ve ark., 1991), diferansiyel pulse polarografi (Dominguez ve ark., 1990), voltametre (Zanoni ve ark., 1995), iyon değiştirici HPLC (Chen ve ark.,

1998), iyon çifti ters fazlı kromatografi (Berzas-Nevado ve Guiberteau-Cabanillas, 1997) veya ters fazlı kromatografi (Berzas-Nevado ve Guiberteau-Cabanillas, 1999) gibi teknikler nadir de olsa uygulanmaktadır. Boyar maddelerin tayini için diğer teknikler kapiler elektroforez (Nevado ve ark. 1999) ve misel elektro kinetik kapiler kromatografidir (Desiderio ve ark., 1998). Spektrofotometrik ölçüm teknikleri boyar madde karışımların ayrı ayrı kantitatif tayinine izin vermektedir. Bu yöntem oldukça sık uygulanmaktadır, sebebi ise bu yöntemin hızlı, ucuz ve basit olmasıdır (Hofer, 1997).

2.7. Boyar Maddeler İçin Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser düzeyde çeşitli ortamlarda bulunan boyar maddelerin UV-VIS spektrofotometresi ile tayinlerinde bazı sorunlarla karşılaşılır. Örnekteki boyar madde derişiminin UV-VIS spektrofotometresi ile ölçülemeyecek kadar düşük olması ve örnek matriksinin tayinlere olumsuz etki yapıp alette okunan derişim değerinin, bulunması gereken derişim değerinden farklı olması bu problemleri oluşturur. Bu problemlerin önlenmesi için genellikle bir ayırma-zenginleştirme işlemine gereksinim vardır. Ayırma işlemi ile bozucu etkileri gözlenen ortam bileşenleri analit iyonlarından ayrılır. Zenginleştirme ile de analitler büyük hacimli çözeltilerden daha küçük hacimlere alınır. Böylece derişirme sağlanarak, derişimler tayin edilebilir düzeye getirilir.

Boyar maddelerin analizinden önce matriksten ayrılması için kullanılan yöntemlere ön derişirme veya zenginleştirme denir. Örnek analiz edilmeden önce ilgilenilen türün matriksten ayrılması ve ön deriştirilmesi amacıyla pek çok yöntem geliştirilmiştir. Ön derişirme ve ayırma için; sıvı sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve iyon derişirme (He ve ark., 2009; Parham ve ark., 2009; Parham ve Rahbar; 2009; Parham ve ark., 2011; Narin ve ark., 2000) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

En yaygın olarak kullanılan, boyar madde zenginleştirme yöntemleri arasında elektro analitik zenginleştirme, iyon derişirme ve aktif karbon üzerinde biriktirme sayılabilir (Sari ve ark., 2008; Saito ve ark., 2002). Yukarıda bahsedilen yöntemlerin, önemli miktarda kimyasal

madde kullanımını gerektirmesi, çözücü kayıplarının olması, fazla miktarda ikincil atıkların ortama verilmesi, ön deriştirme faktörlerinin düşük olması ve zaman alıcı işlemler gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle son yıllarda, çok az miktarda örnek ve kimyasal madde kullanımı gerektiren mikro ekstraksiyon yöntemleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Mikro ekstraksiyon metotları, çevresel ve su örneklerinden boyar maddelerin ayrılması ve ön deriştirilmesi amacına oldukça uygundur.

Bu tez çalışması ile çeşitli ortamlarda bulunan eser düzeydeki boyar maddelerin UV-VIS spektrofotometresi ile tayinlerinden önce katı faz ekstraksiyonu, membran filtrasyon yöntemi ve iyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu yöntemlerini içeren teknikler kullanılarak zenginleştirilmeleri gerçekleştirilmiştir.

2.8. Sıvı faz mikroekstraksiyonu

Son zamanlarda hızlı, kesin, doğru ve hassas veriler sağlayan metotların geliştirilmesi oldukça önemli ve etkili duruma gelmiştir. Zenginleştirme metotlarında örnek hazırlama basamağı, farklı matriks içeren örneklerin matriks etkisini azaltmak ve analitlerin ölçülebilir düzeye getirilmesi için gerekli bir basamaktır. Bu basamak analitleri uygun konsantrasyon düzeyine getirmelidir. Eser türlerin ayrılmasında ve deriştirilmesinde yaygın olarak sıvı- sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi metotlar uygulanmaktadır. Bazı örnek hazırlama yöntemlerinin zor, zaman alıcı olması, kullanılan örnek ve çözücü miktarlarının yüksek olması gibi dezavantajları vardır. Arzu edilen örnek hazırlama yöntemlerinin hızlı, basit, ucuz, çevre dostu ve birçok analitik cihazlara uyumlu olması istenmektedir. Bundan dolayı uygulanan örnek hazırlama işleminde yapılacak metotlar minyatürleştirilerek, kullanılan örnek, reaktif ve organik çözücü miktarlarının minimuma indirgenmesi hedeflenir. Bu sebeplerden dolayı son zamanlarda katı faz mikroekstraksiyonu ve sıvı faz mikroekstraksiyonu metotları geliştirilmiştir (Pena-Pereira ve ark., 2009).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sulu ortamdaki analitlerin su ile karışmayan bir çözücü içine aktarılmasını temel alan bir yöntemdir. Ancak sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi; büyük

örnek miktarlarına ihtiyaç duyulması, buna bağlı olarak organik çözücü kullanımının aşırı olması, ekstraksiyon zamanının oldukça uzun sürmesi sebepleriyle pahalı ve çevre dostu olmayan bir metottur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemlerinde açığa çıkan bu sorunları yok etmekten çok minimuma indirmek için sıvı faz mikroekstraksiyon metotları geliştirilmiştir. Sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğinde ekstraksiyon, analitleri içeren sulu örnek çözeltisinden (donör faz) su ile karışmayan çözücünün (akseptör: alıcı faz) çok küçük hacmine analitlerin geçişi ile tamamlanır (Pena-Pereira ve ark., 2009; Anthemidis ve Ioannou, 2009). Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemleri dört ana kategoriye ayrılır:

1-) Tek damla mikroekstraksiyonu;

- i) Direkt tek damla mikroekstraksiyonu
- ii) Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyonu
- iii) Sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu
- iv) Sürekli akış mikroekstraksiyonu

2-) Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyonu

3-) Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu

4-) Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu

Bu metotların tamamının geliştirilme amacı klasik sıvı-sıvı mikroekstraksiyon'ye göre daha az örnek hacmi (2-10 mL) ve çok küçük organik faz (3-5 µL) kullanımudur. Geliştirilen yöntemlerinin zenginleştirme faktörleri yüksek olmaktadır. Bu metotlar daha çevreci, daha ucuz, daha az karmaşık ve daha hızlı gibi avantajlara sahiptir (Anthemidis ve Ioannou, 2009). Bu geliştirilen mikro ekstraksiyonların klasik sıvı-sıvı mikroekstraksiyondan farklılıkları sulu faz ile çözücünün etkileşim reaksiyonlarıyla ilişkilidir (Liu ve ark., 2009).

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği, en çok tercih edilen önderiştirme yöntemlerinden biridir. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi, düşük maliyetli, yüksek geri kazanma ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilen, basit ve hızlı bir yöntemdir (Agnieszka ve Tomasz, 2011). Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon işlem basamakları sırası ile şu şekilde olmaktadır; Sulu ortamdaki analit içeren örnek çözeltisi santrifüj tüpüne alınır, mikro hacimde ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüler içeren çözelti,

şırınga veya mikro pipet ile örnek çözelti üzerine hızla eklenir. Karışım (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü/ analit) çalkalanır ve bu esnada bulutumsu bir çözelti elde edilir. Bu sırada analit sulu fazdan ekstraksiyon çözücü fazına geçer. Ardından tüp içerisindeki numune santrifüjlenerek, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü sediment fazı şeklinde birbirinden ayrılır. Üst kısımda kalan sulu faz dekante edilerek, tüpün dibindeki toplanan sediment faz mikro şırıngayla alınarak analiz için ölçüm sistemine enjekte edilir. Bazı uygulamalarda da sediment faz buharlaştırılarak, belirli hacme uygun çözücü sistemi ile seyreltilerek analit tayin edilir (Liu ve ark., 2009).

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğinde ekstraksiyona etki eden parametreler şunlardır; Ekstraksiyon çözücü seçimi, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin optimizasyonunda incelenen en önemli değişkendir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak sudan daha yüksek yoğunluğa, yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip ve tayin basamağındaki yöntem için uygun olan sıvılar seçilir. Bu özelliklere sahip kloroform, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi halojenle hidrokarbonlar dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon’ da ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılırlar (Anthemidis ve Ioannou, 2009).

Dispersif çözücü seçimi: Dispersif çözücüler hem sulu faz içinde, hem de ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilen çözücülerdir. Her iki faz içinde dağılan dispersif çözücü (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü) bulutumsu bir görüntü oluşturur. Dispersif çözücü, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasındaki yüzey alanına bağlı olarak ekstraksiyon veriminin artmasına yardımcı olur. En çok kullanılan dispersif çözücüler metanol, etanol, asetonitril, aseton ve tetrahidrofurandır.

Boyar maddelerin sıvı faz mikroekstraksiyon temelli zenginleştirilmelerine yönelik yapılan bazı literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir;

Yan ve arkadaşları, 2005, dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon yöntemini kullanarak yumurta sarısındaki dört farklı sudan boyar maddelerini tayin etmişlerdir. Sudan boyar maddeleri için gözlenebilme sınırları $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ ile $2,0 \mu\text{g g}^{-1}$ değerleri arasında bulunmuştur. Yumurta örneklerinin yanı sıra sudan boyar maddeleri içeren farklı gıda ürünlerinde de bu geliştirilen yöntem uygulanmıştır (Yan ve ark., 2011).

Zhang ve arkadaşları, 2015, alkolsüz içeceklerde, şekerlemelerde, jelibonlarda bulunan 6 farklı boyar maddenin (tartrazine, amaranth, sunset yellow, allura red, ponceau 4R, ve erythrosine) tayinini esas alan iyonik sıvı dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonu-HPLC metodunu geliştirmişlerdir. Tartrazine, amaranth, sunset yellow, allura red, ponceau 4R, erythrosine boyar maddeleri için gözlenebilme sınırları 0,015–0,32 ng/mL aralığında bulunmuştur (Zhang, ve ark., 2015).

Fan ve arkadaşları, 2009, iyonik sıvı temelli dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu-HPLC kombinasyonunu çeşitli gıda örnekleri ve toz biber örneklerinde sudan boyalarının (I, II, III and IV) and para red boyalarının tayinine uygulamışlardır. İyonik sıvı olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ([C₄mim][PF₆]) ve 1-octyl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ([C₈mim][PF₆]) kullanmışlardır. Geliştirilen metotta sudan (I, II, III ve IV) ve para red boyaları için gözlenebilme sınırı değerleri 11.2–13.2 µg L⁻¹ aralığında bulunmuştur (Fan, ve ark., 2009).

Wang ve arkadaşları, 2013, iyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu-HPLC kombinasyonu yöntemlerini, çeşitli baharat örneklerinde bulunan chrysoidin, safranine O, auramine O ve rodamin B boyar maddelerinin tayini için kullanmışlardır. Chrysoidin, safranine O, auramine O ve rodamin B boyaları için gözlenebilme sınırı değerleri 6.7-26.8 µg kg⁻¹ aralığında bulunmuştur (Wang ve ark., 2013).

Ünsal ve arkadaşları, 2015, çeşitli gıda örneklerinde patent blue V boyar maddesinin UV-Visible spektrometresi ile tayini öncesi zenginleştirilmesi için iyonik sıvı temelli bir dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. İyonik sıvı olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ([bmim][PF₆]) kullanmışlardır. Geliştirilen metotta patent blue V için gözlenebilme sınırı 0.68 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur (Ünsal ve ark., 2015).

2.9. Katı faz ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, analitin bir sıvı (örnek ortamı) ve bir katı (adsorban) faz arasındaki dağılmasını esas alır. Bu metot, analitlerin örnek çözeltiden adsorpsiyon ile katı adsorban da zenginleştirilmesini ve ayrılmasını bununla beraber saflaştırılmasını gerçekleştirir. Katı faz ekstraksiyonunun temelinde, eser düzeydeki analitleri içeren sıvı örneğin, reçine ya da bir disk gibi analitleri adsorbe eden bir kolondan geçirilmesi ve daha sonra tutunan analitlerin uygun bir elüent ile geri kazanılmasını kapsamaktadır.

Boyar maddelerin katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmelerine yönelik yapılan bazı literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir: Soylak ve arkadaşları, 2006, Sepabeads 70 reçinesi dolgulu kolonda katı faz ekstraksiyon yöntemi ile çeşitli gıda ve kozmetik örneklerinde bulunan rodamin B boyar maddesinin zenginleştirilmesi sonrası UV-VIS spektrometresi ile tayinlerini içeren bir yöntem geliştirmişlerdir. Sepabeads 70 reçinesi üzerinde tutunan rodamin B boyar maddesinin elüasyonu için 5 mL asetonitril kullanmışlardır. Geliştirilen metotta rodamin B için gözlenebilme sınırı $3,14 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Soylak, ve ark., 2006).

Tüzen ve arkadaşları, 2011, çeşitli gıda ve atık su örneklerinde bulunan allura red boyar maddesinin MCI GEL CHP20P reçinesi dolgulu kolonda katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesinde başarılı olmuşlardır. MCI GEL CHP20P reçinesi üzerinde tutunan allura red boyar maddesinin elüasyonu için 5 mL asetonitril kullanmışlardır. Geliştirilen metotta allura red için gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü değerleri sırası ile $2,35 \mu\text{g L}^{-1}$ ve 250 olarak bulunmuştur (Tüzen ve ark., 2011).

Bişgin ve arkadaşları, 2014, UV-Visible spektrometresi-katı faz ekstraksiyon yöntemi kombinasyonlarını kullanarak çeşitli gıda ve atık su örneklerinde bulunan allura red boyar maddesinin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Amberlite XAD-1180 ve XAD-16 reçinesi üzerinde tutunan allura red boyar maddesinin geri kazanımını etkileyen parametreleri optimize etmiştir (Bişgin ve ark., 2014).

Zhao ve arkadaşları, 2009, 2-vinylpyridine polimerik reçinesi dolgulu kolonda katı faz ekstraksiyon yöntemi ile çeşitli gıda örneklerinde kullanılan sudan I, sudan II, sudan III ve sudan IV boyaalarının zenginleştirilmesi sonrası HPLC ile tayini için yeni bir yöntem geliştirmişler ve başarılı olmuşlardır. Yöntem için 1,9-2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında gözlenebilme sınırı değerleri elde edilmiştir (Zhao, ve ark., 2009).

2.10. Membran filtrasyonu

Eser düzeydeki element ve organik türlerin membran filtrasyon tekniği ile zenginleştirme çalışmalarında gözenek çapı 0,1-5 μm olan mikro gözenekli filtreler tercih edilir. Bu teknikte kullanılan membran filtreler çok ince olup yaklaşık 150 μm kalınlıkta ve % 80 gözenekliğe sahiptirler. Bu filtreler sahip oldukları gözenekler sayesinde birim alanda yüksek sıvı ve gaz akışı sağlar. Ayrıca adsorpsiyon için geniş bir yüzey alanına sahiptir. Gerilemeye karşı dayanıklı olan membran filtrelerden selülozik esaslı olanlar 130 °C' ye, naylon olanlar 180 °C' ye kadar dayanıklıdır. Birçok analitik çalışmada zenginleştirme yöntemi olarak membran filtreler kullanılmaktadır. Membran filtreler farklı yapısal özelliklere sahiptir. Farklı kalınlıklarda, nötr ya da yüklü, sentetik ya da doğal malzemelerden üretilirler.

Bu yöntem çözücü ekstraksiyonuna benzemekle birlikte bazı avantajlara sahiptir. Bu yöntem basit, hızlı ve suda bulunabilecek birçok eser türlerin zenginleştirilmesine uygulanabilir. Bu tekniğin başarılı bir uygulaması için filtre üzerinde biriktirmeyi etkileyen faktörlerin anlaşılması gerekir.

Boyar maddelerin membran filtrasyon yöntemi ile zenginleştirilmelerine yönelik yapılan bazı literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir: Akbari ve arkadaşları, 2002, tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyar maddelerinin tayininde poliamid nanofiltrasyon membran kullanmışlardır (Akbari,ve ark., 2002).

Zavastin ve arkadaşları, 2010, çeşitli ortamlarda bulunan boyar maddelerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için poliüretan selüloz asetat membran filtrasyon yöntemini uygulamışlardır (Zavastin ve ark., 2010).



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Analitik terazi

Kullanılan kimyasalların tartımları 0,1 mg duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro (tipi analitik terazide yapılmıştır.

3.1.2. pH metre

Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için Sartorius marka PT–10 (Sartorius AG, Göttingen, Germany) model pH metre kullanılmıştır.

3.1.3. Saf su cihazı

Deneyler boyunca ihtiyaç duyulan deiyonize suyun elde edilmesinde Human model RO 180 (HUMAN Corp., Seoul, Korea) model ve Milli-Q-Direct 18 marka saf su cihazları kullanılmıştır.

3.1.4. Mikro pipet

Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Nichiryo ve İsolab marka 20–200 µL 100–1000 µL arasında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

3.1.5. Etüv

Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 (NUVE A.Ş., Ankara, Türkiye) model etüv kullanılmıştır.

3.1.6. Buzdolabı

Deneylerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde Arçelik marka buzdolabı kullanılmıştır.

3.1.7. Membran filtrasyon düzeneği

Membran filtrasyon çalışmalarında kullanılan vakumlu süzme düzeneği ısı ve hemen hemen tüm kimyasallara dayanıklı borosilikat camdan üretilmiştir. Bu düzenek özellikle mikroskobik boyuttaki kalıntılar, alkali ve kuvvetli çözeltiler ve tampon çözeltiler için ideal araçtır. Kullanılan vakumlu süzme düzeneği, 300 mL kapasiteli süzme hunisi, sinterlenmiş vakum süzme diski içeren destek modülü 1000 mL hacimde erkek şifli erlenden oluşmaktadır. Vakumlu süzme düzeneğine selüloz asetat membran filtre yerleştirilmiştir. İçerisine selüloz membran filtre yerleştirilen vakumlu süzme düzeneğinden, model çözelti geçirilmeden önce sırasıyla 10 mL tampon ve 20 mL saf su geçirilmiştir. Ardından vakumlu süzme düzeneğinden tampon çözelti geçirilerek vakumlu süzme düzeneğinin şartlandırılması sağlanmıştır.

3.1.8. Katı faz ekstraksiyon kolonu

Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, iç çapı 1 cm ve uzunluğu 15 cm cam kolon kullanılmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüp temizlenmiş kolona yerleştirilmiştir. Kolondan her kullanımdan önce 15 mL saf su ve 10 mL çalışılan pH tampon çözeltisi geçirilerek kolonun şartlandırılması sağlanmıştır.

3.1.9. Cam ve plastik malzemeler

Erlen, beher, balon joje, kolon ve süzme düzenekleri, polietilen saklama kapları, santrifüj tüpleri, cam tüpler, baget gibi deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerden gelebilecek kimyasal kirlenmeleri ve analit kayıplarını önlemek amacıyla

uygulamalardan önce temizlik işlemi yapılmıştır. Temizlik işleminde malzemeler deterjanlı su ile iyice yıkayıp bol su ile durulandıktan sonra % 10' luk HNO_3 çözeltisinde bekletilmesinin akabinde saf su ile iyice durulanıp kurutularak kullanılmıştır.

3.1.10. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve saf su kullanılmıştır.

1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37' lik derişik HCl' den 8,3 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37' lik derişik HCl' den 16,6 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

1 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65' lik derişik HNO_3 ' ten 6,9 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

2 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65' lik derişik HNO_3 ' ten 13,8 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

Asetonda 0,25 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37' lik derişik HCl' den 2,1 mL alınıp aseton ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

1 M NH_3 çözeltisi: Yoğunluğu 0,91 g/mL olan % 25' lik derişik NH_3 ' den 7,47 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

2 M NH_3 çözeltisi: Yoğunluğu 0,91 g/mL olan % 25' lik derişik NH_3 ' den 14,94 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

1 M NaCl çözeltisi: 1M NaCl çözeltisi hazırlamak NaCl katı örneğinden 4 g alıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

1 M NaOH çözeltisi: 1M NaOH çözeltisi hazırlamak NaOH katı örneğinden 4,08 g alıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

1 M Asetik Asit çözeltisi: Yoğunluğu 1,05 g/mL olan % 100' lük asetik asitten 5,72 mL alıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

0,01 M NaCl çözeltisi: 0,5 M NaCl çözeltisinden 200 μ L alınıp saf su ile 10 mL' ye tamamlanmıştır.

% 75 asetonitril + % 25 asetat tamponu: 75 mL asetonitril ile 25 mL asetat tamponu 100 mL balon jojede karıştırılmıştır.

% 65 asetonitril + % 35 asetat tamponu: 75 mL asetonitril ile 25 mL asetat tamponu 100 mL balon jojede karıştırılmıştır.

% 75 asetonitril + % 25 fosfat tamponu: 75 mL asetonitril ile 25 mL fosfat tamponu 100 mL balon jojede karıştırılmıştır.

% 65 asetonitril + % 35 fosfat tamponu: 75 mL asetonitril ile 25 mL fosfat tamponu 100 mL balon jojede karıştırılmıştır.

0,2 M H₂SO₄ çözeltisi: 2 M H₂SO₄ çözeltisinden 1 mL çekilip saf su ile 10 mL' ye tamamlanmıştır.

0,5 M NaCl çözeltisi: Katı NaCl 'den 2 g alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 2 tamponu: pH' sı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1,71 g/mL) % 85' lik o-H₃PO₄' den 245 μ L; NaH₂PO₄.2H₂O' dan 3,118 g alınarak karıştırılmış ve 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 3 tamponu: pH' sı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için % 85' lik o-H₃PO₄' den 135 μ L; 3,118 g NaH₂PO₄.2H₂O' dan alınarak karıştırılmış saf su ile 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 4 tamponu: pH' sı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözülmüş, üzerine 57,6 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 5 tamponu: pH' sı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 8 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 6 tamponu: pH' sı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 11,7 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 500 μ L 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 7 fosfat tamponu: pH'sı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1,067 g $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözülmüş, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 8 tamponu: pH' sı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g NH_4Cl suda çözülmüş, üzerine 78 μL 14,7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

Kurkumin boyar maddesi: Yapılan çalışmalarda, 1000 mg L^{-1} lik kurkumin boyar maddesi stok çözelti olarak kullanılmıştır. Çözeltiyi hazırlamak için katı kurkumin boyar maddesinden 0,1 g alınıp, 100 mL' lik balon jojede etil alkol içerisinde çözülmüş ve 100 mL' ye saf su ile tamamlanmıştır.

Sudan blue II boyar maddesi: Yapılan çalışmalarda, $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ lik sudan blue II boyar maddesi stok çözelti olarak kullanılmıştır. Çözeltiyi hazırlamak için katı sudan blue II boyar maddesinden 0,350 g alınıp, 100 mL' lik balon jojede etil alkol içinde çözülmüş ve 100 mL' ye saf su ile tamamlanmıştır.

Rodamin B boyar maddesi: Yapılan çalışmalarda, $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ lik rodamin boyar maddesi stok çözelti olarak kullanılmıştır. Çözeltiyi hazırlamak için katı rodamin B boyar maddesinden 0,479 g alınıp, 100 mL' lik balon joje içerisinde etil alkol içinde çözülmüş ve 100 mL' ye saf su ile tamamlanmıştır.

1-bütil-3-metilimidazoliyum hekzaflorofosfat: Aldrich no: 70956) Aldrich, Milwaukee, WI, USA firmasından temin edilmiştir.

3.1.11. UV-VIS spektrofotometre

Sudan blue II, rodamin B ve kurkumin boyar maddelerinin tayini Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Hitachi marka 150-20 spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

UV-VIS Spektrometresinde sudan blue II boyar maddesinin farklı konsantrasyonları için spektrum taraması yapılmıştır. Sudan blue II boyar maddesinin en yüksek absorbans yaptığı dalga boyunun 642 nm olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda bu dalga boyu dikkate alınarak ölçüm yapılmıştır.

UV-VIS Spektrometresinde sudan rodamin boyar maddesinin farklı konsantrasyonları için spektrum taraması yapılmıştır. Rodamin B boyasının en yüksek absorbans verdiği dalga boyu 556 nm olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda bu dalga boyu dikkate alınarak ölçüm yapılmıştır.

UV-VIS Spektrometresinde kurkumin boyar maddesinin farklı konsantrasyonları için spektrum taraması yapılmış ve kurkumin en yüksek absorbans piki verdiği dalga boyunun 425 nm olduğu görülmüştür. İlerleyen çalışmalarda bu dalga boyunda analizler yapılmıştır.

Sudan blue II boyar maddesi için geliştirilen yöntemde, spektrofotometrik analizler kalibrasyon doğrusu oluşturma yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde artan analit miktarlarına göre hazırlanan 6 adet standart çözelti (1×10^{-5} - 1×10^{-6} mol L⁻¹) kullanılmıştır. Öncelikle etil alkol içerisinde derişimi 1×10^{-2} mol L⁻¹ olan sudan blue II stok çözeltisi hazırlanmıştır. Artan konsantrasyonlarda standart çözeltiler ise bu stok çözelti kullanılarak hazırlanmıştır.

Rodamin B boyar maddesi için geliştirilen yöntemde, spektrofotometrik analizler kalibrasyon doğrusu oluşturma yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde artan analit miktarlarına göre hazırlanan 6 adet standart çözelti (1×10^{-5} - 1×10^{-6} mol L⁻¹) kullanılmıştır. Öncelikle etil alkol içerisinde derişimi 1×10^{-2} mol L⁻¹ olan rodamin B stok çözeltisi hazırlanmıştır. Artan konsantrasyonlarda standart çözeltiler ise bu stok çözelti kullanılarak hazırlanmıştır.

Kurkumin boyar maddesi için geliştirilen yöntemde spektrofotometrik analizler kalibrasyon doğrusu oluşturma yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde artan analit miktarlarına göre hazırlanan 6 adet standart çözelti (0,2-3,0 mg L⁻¹) kullanılmıştır. Öncelikle etil alkol içerisinde derişimi 1000 mg L⁻¹ olan kurkumin stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltden gerekli seyreltmeyi yaparak 25 mg L⁻¹ konsantrasyona sahip başka bir stok çözelti hazırlanmıştır. Artan konsantrasyondaki standart çözeltiler ise bu stok çözelti kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Membran filtrasyon yöntemi ile sudan blue II boyar maddesinin zenginleştirilmesi

Bu çalışmada, petrol, madeni yağ ve boya sanayi atık sularında bulunan sudan blue II boyar maddesinin ayrılması ve zenginleştirilmesinden sonra UV-VIS spektrofotometresiyle tayini esas alınmıştır. Bu çalışmada vakumlu süzme düzeneği ve selüloz asetat membran filtre kullanılmıştır. Beher içerisinde 1×10^{-5} mol L⁻¹ sudan blue II ihtiva eden pH' sı 4 olan 25 mL model çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan model çözelti 10 dakika bekletilmiş ve bu çözelti vakumlu süzme düzeneğinde bulunan 0.45 µm gözenek hacmi, 47 mm çapında selüloz asetat membran filtreden uygun akış hızıyla geçirilmiştir. Selüloz asetat membran filtre üzerinde adsorbe olan sudan blue II, 5 mL etanol ile uygun akış hızında elüe edilmiştir. Elüasyon çözeltisi içerisindeki sudan blue II derişimi, UV Visible spektrofotmetresiyle 642 nm dalga boyunda standart çözeltilere karşı tayin edilmiştir. Sonuç olarak geliştirilen bu metot petrol, madeni yağ ve boya sanayi atık sularına başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle sudan blue II geri kazanma veriminin pH, örnek ve elüent çözeltisi akış hızı, elüent türü, hacmi ve derişimi, örnek hacmi, matriks etkisi ve membran filtre tipinin etkisi gibi analitik değişkenlerle nasıl bir değişim gösterdiği incelenmiştir. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılmıştır. % Geri kazanım verimi;

$$\% \text{ Geri Kazanma (R)} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim} \times 100}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim}}$$

şeklinde ifade edilir.

Deneysel olarak geri kazanılan boyar madde miktarının teorik olarak hesaplanan boyar madde değerine bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla hesaplanır.

3.2.2. Katı faz ekstraksiyonu ile rodamin B boyar maddesinin zenginleştirilmesi

Bu çalışmada, çözelti ortamında bulunan rodamin B boyar maddesinin çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda ayrılması-zenginleştirilmesi sonrası UV-VIS spektrofotometresiyle tayini gerçekleştirilmiştir. Rodamin B boyar maddesi için geliştirilen zenginleştirme yönteminde, 1 ml 1×10^{-5} M rodamin B içeren örnek çözeltilerin pH' sı 3' e ayarlanarak, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan uygun akış hızıyla geçirilmiştir. Safsızlıkların giderilmesi amacıyla 10 mL saf su kolondan geçirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorbe olan rodamin B boyar maddesi 8 mL dimetil sülfoksit ile elüe edilmiştir. Elüent içerisindeki rodamin B derişimi UV-Vis spektrofotometresiyle 556 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem, toz içeceklerde, tekstil atık sularında ve kozmetik ürünlerinde bulunan rodamin B' nin analizine başarılı şekilde uygulanmıştır.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle rodamin B boyar maddesinin geri kazanım verimine, pH değişimi, model ve elüent çözelti akış hızları, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi, matriks iyonları, çok duvarlı nanotüp miktarı ve diğer boyar maddelerin etkisi gibi analitik değişkenlerle nasıl bir değişim gösterdiği incelenmiş ve yöntem optimize edilmiştir.

3.2.3. İyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu ile kurkumin boyar maddesinin ayrılması-zenginleştirilmesi

Bu çalışmada, çeşitli gıda örneklerinde bulunan kurkumin boyar maddesinin ultrasonik destekli iyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon metoduyla ayırma ve zenginleştirilmesinden sonra UV-VIS spektrofotometresiyle tayini gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, kullanılan iyonik sıvının özelliği anyon seçimi ve katyon üzerindeki yan zincir uzunluklarının ayarlanabilmesi ile uyumlu olmasıdır. Ayrıca ligand, asit veya bazla

fonksiyon kazanmaktadır. Kararlı karbenlerin hazırlanmasında indikatör tuzları olarak kullanılmaktadırlar. Bu özellikleri nedeniyle iyonik sıvılar, analitik kimya, organik kimya, elektrokimya gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Kurkumin boyar maddesinin ayrılması, zenginleştirilmesi için geliştirilen ultrasonik destekli-iyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı kullanılmıştır. Bu çalışmada, $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ kurkumin boyar maddesi içeren pH' ı 3 olan model çözelti içersine $75 \mu\text{L}$ 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı ve 3 ml diklorometan ilave edilmiştir. Karışım bulutumsu bir hal almış ve bu karışım iyonik sıvının su fazında dağıtılması için manyetik karıştırıcıda 2 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım iyonik sıvının su fazı içersinde tamamen dağılması için termostatlı ultrasonik su banyosunda 50°C 'de 4 dakika bekletilmiştir. Homojen hale gelen karışım buz banyosunda 10 dakika bekletilmiş ve iyonik sıvı fazının su fazından ayrılması için 3500 rpm ' de 8 dakika santrifüjlenmiştir. Faz ayrımı gerçekleşerek üsteki sulu faz alttaki iyonik fazdan enjektör yardımıyla manuel olarak ayrılmıştır. Yaklaşık $50 \mu\text{L}$ olan iyonik sıvı fazı etil alkol ile 3 mL' ye tamamlanmıştır. Son hacimdeki kurkumin derişimi, UV-Vis spektrofotometresiyle 425 nm maksimum dalga boyunda standart çözeltilere karşı tayin edilmiştir.

Geliştirilen zenginleştirme ekstraksiyon metodun kurkumin' in geri kazanılması veriminin, pH değışimi, iyonik sıvı miktarı ve türü, ekstraksiyon solvent türü ve hacmi, tuz etkisi, ultrasonik titreşim süresi, santrifüj süresi ve hızı, örnek hacmi, gerçek örnek analizi gibi analitik parametreler optimize edilmiştir.

.

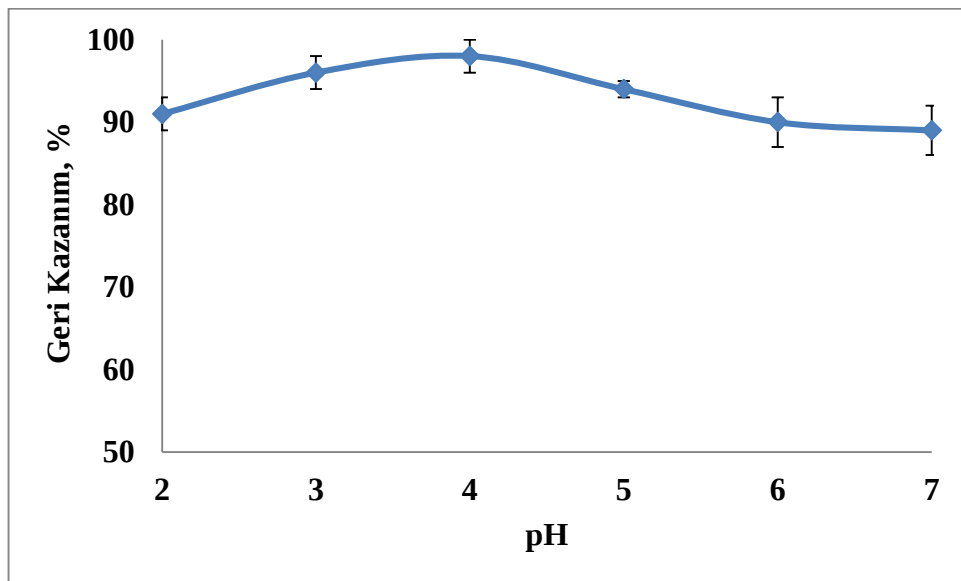
4. BULGULAR

4.1. Membran filtrasyon yöntemi ile sudan blue II boyar maddesinin zenginleştirilmesi

4.1.1. pH etkisi

Sudan blue II boyar maddesinin selüloz asetat membran filtre üzerinde zenginleştirilmesi, ortamın pH değerine bağlı olduğundan, optimum pH aralığını saptamak amacıyla farklı pH değerlerinde (2-7) çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çalışmada beher içerisinde bulunan model çözelti istenilen pH değerine tampon çözeltiler ile ayarlanmıştır. Bu model çözelti belirli akış hızında selüloz asetat membran filtreden geçirilmiştir. Membran filtre üzerinde tutulan sudan blue II boyar maddesinin elüasyonunda elüent olarak 5 mL etil alkol kullanılmıştır. Her pH değeri için 3 paralel çalışma yapılmıştır. Son hacimdeki analit derişimi UV-VIS spektrometresi ile tayin edilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Şekil 4.1 incelendiğinde pH 3-5 aralığında kantitatif ($\% R \geq 95$) geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Optimum çalışma pH’ı 4 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.1. Sudan blue II’ nin geri kazanımına pH’nın etkisi (N= 3)

4.1.2. Elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi

Selüloz asetat membran filtrede tutunan sudan blue II' nin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüentin kullanılması gerekir. Bu amaçla pH' sı 4 olan 25 mL hacmindeki model çözeltiler selüloz asetat membran filtreden geçirilmiş ve adsorbe olan boyar maddenin elüsyonunu gerçekleştirmek amacıyla farklı elüent çözeltileri kullanılmış ve bu çözeltilerin geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de gösterilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde uygun elüentin 5 mL etanol olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sudan Blue II'nin geri kazanılmasına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi (N=3).

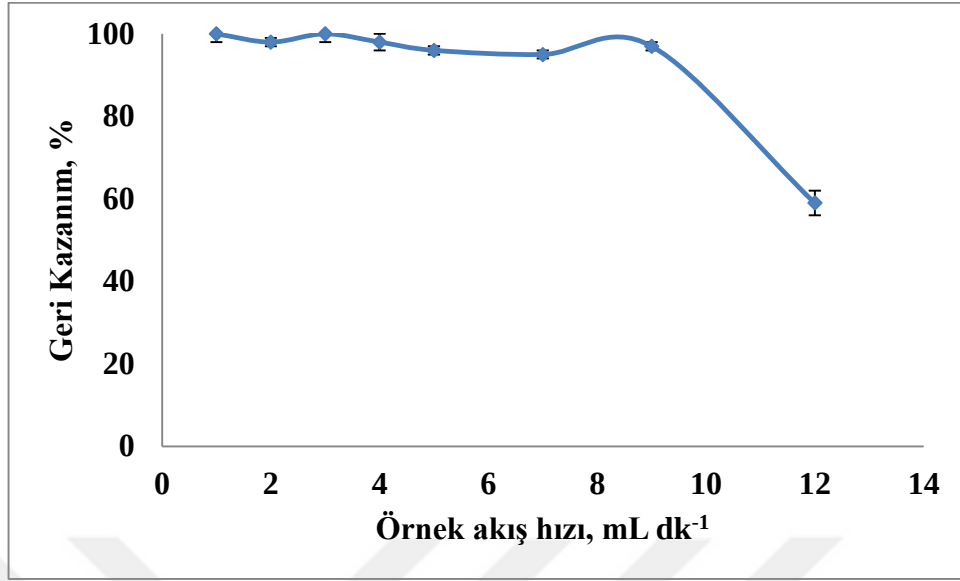
Elüent tipi	Hacmi, mL	Geri Kazanma, %
% 75 asetonitril + % 25 asetat tamponu	10	51 ± 2
% 65 asetonitril + % 35 asetat tamponu	10	48 ± 1
% 75 asetonitril + % 25 fosfat tamponu	10	59 ± 1
% 65 asetonitril + % 35 fosfat tamponu	10	55 ± 1
1 M HNO ₃	10	12 ± 3
2 M HNO ₃	10	13 ± 1
1 M HCl	10	23 ± 2
2 M HCl	10	21 ± 2
Aseton	10	100 ± 1
Aseton	5	85 ± 2
Metanol	10	88 ± 1
Etanol	10	98 ± 2
Etanol	5	95 ± 2
Asetonitril	10	90 ± 1

4.1.3. Membran filtre tiplerinin etkisi

Sudan blue II' nin geri kazanma verimi üzerin membran filtre tiplerinin etkisi araştırılmıştır. Bu parametrenin taranmasında pH' sı 4 olan, 25 mL model çözeltiler kullanılmıştır. Bu model çözeltiler farklı asetat membran, selüloz nitrat ve polisülfon membran filtreler içeren vakumlu süzme düzeneğinden geçirilmiştir. Asetat membran filtre, selüloz nitrat membran filtre ve polisülfon membran filtre üzerinde adsorbe olan sudan blue II boyar maddesi 5 mL etanol ile elüe edilmiştir. Elüent fazındaki Sudan blue II derişimi UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Selüloz nitrat ve polisülfon membran filtrelerinin kullanılmasıyla sırasıyla % 71 ve % 91 geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Selüloz asetat membran filtrenin kullanıldığı çalışmada ise kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Bundan dolayı ilerleyen çalışmalarda selüloz asetat membran filtre kullanılmıştır. Bu membran filtre en az 10 deneyde kullanılmıştır.

4.1.4. Örnek akış hızının etkisi

Örnek akış hızının geri kazanma üzerine olan etkisini incelemek amacıyla $1,10^{-5}$ mol L⁻¹ sudan blue II içerecek şekilde 25 mL model çözeltiler hazırlanmıştır. Bu model çözeltiler vakumlu süzme düzeneğinden 1-10 mL dak⁻¹ akış hızı aralığında geçirilmiştir. Asetat membran filtre üzerinde tutunana sudan blue II boyar maddesi 5 mL etil alkol ile elüe edilmiştir. Elüent fazındaki Sudan blue II derişimi standart çözeltilere karşı UV-Vis spektrofotometresiyle tayin edilmiş ve geri kazanma değerleri hesaplanmıştır.

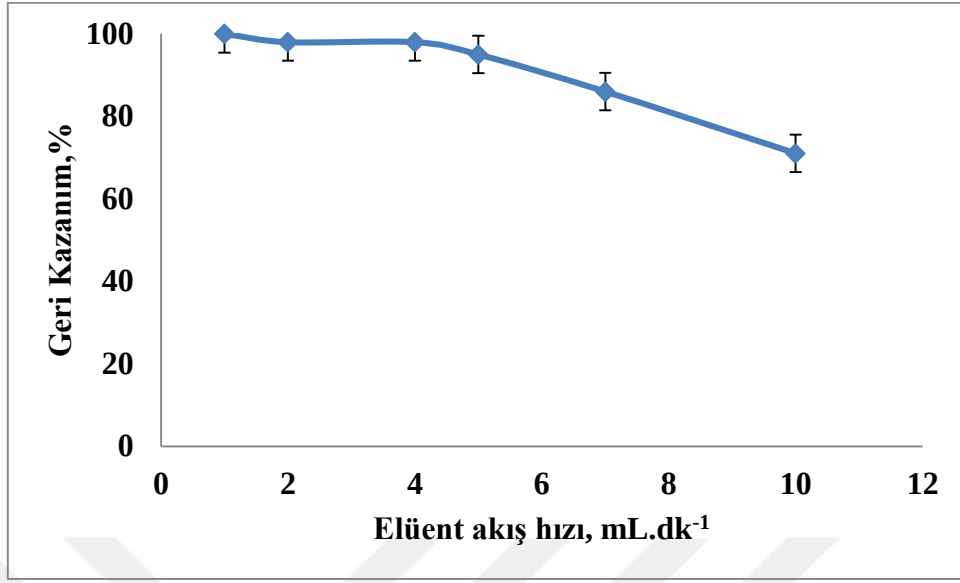


Şekil 4.2. Sudan blue II' nin geri kazanılmasına örnek akış hızının etkisi (N=3)

Sonuçlar Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Örnek çözeltilerin membran filtre üzerinden 1–9 mL dak⁻¹ akış hızları aralığında geçirildiğinde sudan blue II boyar maddesinin tamamına yakınının adsorbe olduğu ve kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir.

4.1.5. Elüent akış hızının etkisi

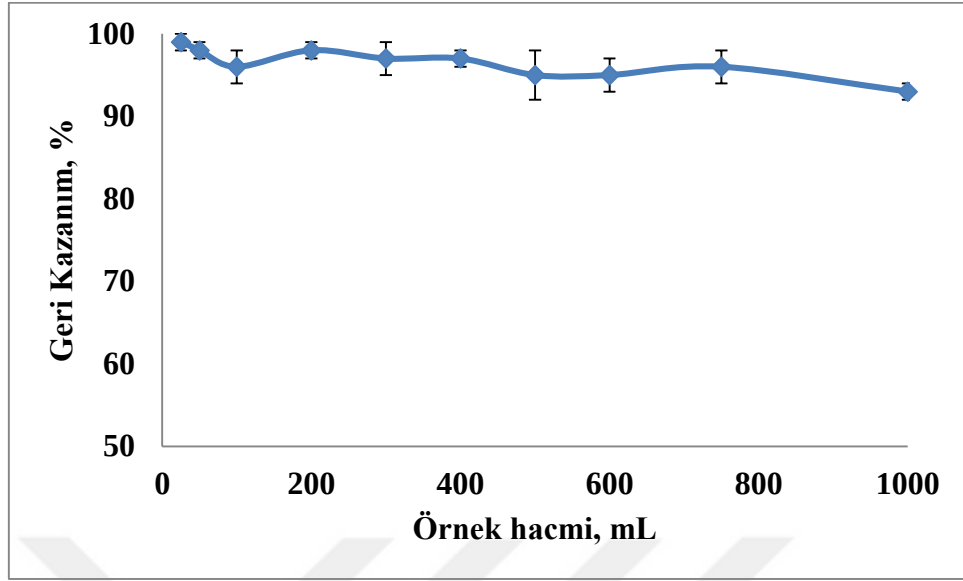
Elüent akış hızının sudan blue II' nin geri kazanma değerleri üzerine etkisini incelemek amacıyla 25 mL hacmindeki model 9,0 mL dak⁻¹ akış hızında süzme düzeneğimizden geçirilmiştir. Asetat membran filtre üzerinde Sudan blue II boyar maddesi 5 mL etil alkol ile 1,0–10,0 mL dak⁻¹ akış hızı aralığında elüe edilmiştir. Bu sayede elüent akış hızının geri kazanma verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, 1,0–5,0 mL dak⁻¹ elüent akış hızı aralığında sudan blue II boyar maddesinin kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Bundan sonraki deneysel çalışmalarda elüent akış hızı 5 mL dak⁻¹ olarak uygulanmıştır.



Şekil 4.3. Sudan blue II' nin geri kazanılmasına elüent akış hızının etkisi (N=3)

4.1.6. Örnek hacmi etkisi

Geliştirilen membran filtrasyon metodunda örnek hacminin sudan blue II' nin geri kazanılması üzerine etkisi incelenmiştir. Ayırma, zenginleştirme yöntemlerinde zenginleştirme faktörünün yüksek elde edilmesi için örnek hacmi parametresi çok önemlidir. Bundan dolayı optimize edilen şartlarda geliştirilen yöntem 25 ile 1000 mL aralığında değişen hacimlerde model çözeltilere uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin 1000 mL örnek hacmine kadar etkilenmediği ve elde edilen geri kazanma değerlerinin tamamının kantitatif olduğu görülmektedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Sudan blue II' nin geri kazanılmasına örnek hacmi etkisi (N=3)

4.1.7. Matriks iyonlarının etkisi

Bu yöntemde sudan blue II boyar maddesi ile aynı ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali, anyon iyonlarının ve sudan orange G, rodamin B, allura red, pec green, tatrazine, ponceau 4R boyar maddelerinin, sudan blue II boyar maddesinin geri kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir.

İncelenen matriks iyonları ve boyar maddeler için belirtilen konsantrasyonlarda sudan blue II için kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar geliştirilen yöntemin bu matriks ortamından sudan blue II' nin zenginleştirilmesinde etkili olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.2. Sudan blue II' nin geri kazanılmasına matriks iyonlarının etkisi (N=3)

İyon	Eklenen	Derişim, mg L ⁻¹	Geri Kazanım, %
Na ⁺	NaCl	9000	96 ± 1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2500	97 ± 1
K ⁺	KCl	4000	95 ± 1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	4000	99 ± 1
Cl ⁻	NH ₄ Cl	12000	98 ± 2
Ca ²⁺	CaCl ₂	3000	95 ± 1
NO ₃ ⁻	NaNO ₃)	8000	97 ± 1
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	50	96 ± 1
Mn ²⁺	MnSO ₄	40	96 ± 1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	99 ± 1
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	50	96 ± 2
Rodamin B		10	98 ± 1
Sudan Orange G		15	96 ± 1
Allura Red		17	98 ± 1
Pea Green		12	98 ± 1
Tartrazin		10	96 ± 2
Ponceau 4R		15	95 ± 1

4.1.8. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 1000 mL kör çözelti hazırlanmış ve bu kör çözeltilere optimum şartlar altında geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Son hacim 5 mL' ye tamamlanmış ve derişimler UV-VIS spektrofotometresiyle standartlara karşı tayin edilmiştir. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı formülü aşağıda verilmiştir.

$$GS = X_{ort} + 3s_{kör} / ZF$$

Burada X_{ort} 10 adet kör örneğin ortalamasını, $3s_{kör}$ kör örneklerin standart sapmasının üç katını, ZF ise zenginleştirme faktörünü göstermektedir. Geliştirilen yöntemde, sudan blue II boyar maddesi için gözlenebilme sınırı değeri $0,96 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

4.1.9. Gerçek örneklerin analizleri

Geliştirilen bu yöntem ırmak suyu, petrol ve boya sanayi atık suyu örneklerine uygulanmıştır. Su örnekleri yöntemde kullanılmadan önce mavi bant süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Süzölen bu örneklerden 3 paralel olacak şekilde 25' er mL kullanılmıştır. Bu çözeltilerin pH' sı 4' e, ayarlanmış ve vakumlu süzme düzeneğinden $9,0 \text{ mL dak}^{-1}$ akış hızıyla geçirilmiştir. Asetat membran filtre üzerinde tutunan analit 5 mL etil alkol ile $5,0 \text{ mL dak}^{-1}$ akış hızıyla elüe edilmiştir. Elüent fazındaki Sudan blue II derişimi standart çözeltilere karşı UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. İncelenen doğal örneklerin sudan blue II derişimleri Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sudan blue II içeren örneklerin analizi (N=3).

Örnekler	$\mu\text{g L}^{-1}$
İrmak suyu	TSA
Petrol sanayi atık suyu 1	TSA
Petrol sanayi atık suyu 2	122 ± 10
Boya sanayi atık suyu 1	85 ± 6
Boya sanayi atık suyu 2	TSA

TSA: Tayin Sınırının Altında

4.1.10. Ekleme-geri kazanma çalışması

Ekleme-geri kazanma çalışmalarında ırmak suyu, petrol sanayi ve boya sanayi atık suyu örnekleri kullanılmıştır. İlk önce örneğimize sudan blue II boyar madde ilavesi yapılmadan örneklerden 5 mL alınarak behere aktarılmıştır. Örneklerle sırasıyla 5 μg , 10 μg ve 20 μg sudan blue II boyar maddesi ilavesi yapılmış ve elde edilen çözeltilerin pH'sı 4'e ayarlanmıştır. Örnek çözeltisi 9,0 mL dak^{-1} akış hızında vakumlu süzme düzeneğinden geçirilmiştir. Sudan blue II boyar maddesi asetat membran filtre üzerinde tutunduktan sonra 5 mL etil alkol 5.0 mL dak^{-1} akış hızıyla elüe edilmiştir. Elüasyon çözeltisi içerisindeki sudan blue II derişimi, UV Visible spektrofotmetresiyle 642 nm dalga boyunda standart çözeltilere karşı tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4' de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde % 90-98 aralığında geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu geri kazanma değerleri geliştirilen yöntemin atık ve ırmak suyu örneklerinin sudan blue II içeriklerinin analizi için kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.4. Ekleme-geri kazanma çalışması (N=3)

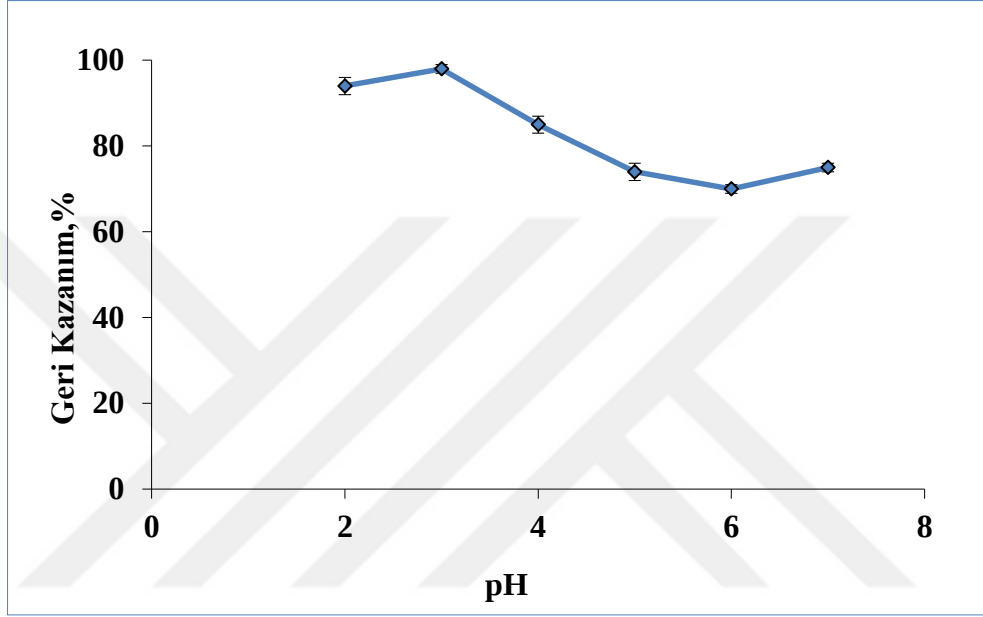
	Irmak suyu		Petrol sanayi atık suyu 1		Boya sanayi atık suyu 1	
Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
0	TSA	-	TSA	-	17.2 ± 1.1	-
5.0	4.9 ± 0.1	98	4.5 ± 0.3	90	21.7 ± 1.6	90
10.0	9.6 ± 0.2	96	9.4 ± 0.3	94	26.5 ± 1.8	93
20.0	19.8 ± 0.4	99	18.2 ± 0.5	91	35.6 ± 2.1	92

4.2. Katı faz ekstraksiyonu ile rodamin B boyar maddesinin zenginleştirilmesi

4.2.1. pH etkisi

Rodamin B ‘nin geri kazanma değeri üzerine model çözelti pH’ının etkisini araştırmak için 1×10^{-5} M rodamin B boyar maddesi içeren pH’ı 2-7 aralığında değişen model çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan belirli akış hızıyla geçirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorbe olan rodamin B boyar maddesi 10 mL dimetil sülfoksit ile elüe edilmiştir. Elüent içindeki Rodamin B derişimi standart çözeltilere karşı UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Şekil

4.5.' de görüldüğü üzere Rodamin B boyar maddesi asidik bölgede pH 2-4 aralığında kantitatif (%R $\geq$ 95) olarak geri kazanılmaktadır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda optimum pH 3 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.5. Rodamin B' nin geri kazanılması üzerine pH' nın etkisi (N= 3).

4.2.2. Elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi

Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunan rodamin B boyar maddesinin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüentin kullanılması gerekir. Çok duvarlı karbon nanotüpte tutunan rodamin B' nin desorpsiyonu ve geri kazanma verimi üzerine elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi araştırılmıştır. 1×10^{-5} M rodamin B boyar maddesi içeren model çözeltinin pH' sı 3' e fosfat tamponu ile ayarlanmıştır. Hazırlanan bu model çözeltiler çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirilmiştir. Daha sonra çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 10 mL saf su geçirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorbe olan rodamin B boyasını elüe etmek için elüent olarak farklı derişim ve hacimlerde aseton, etanol, metanol, propanol, asetonitril, dimetil formaldehit (DMF), dimetilsülfoksit (DMS), pH 6 asetat tamponu ile asetonitril karışımı,

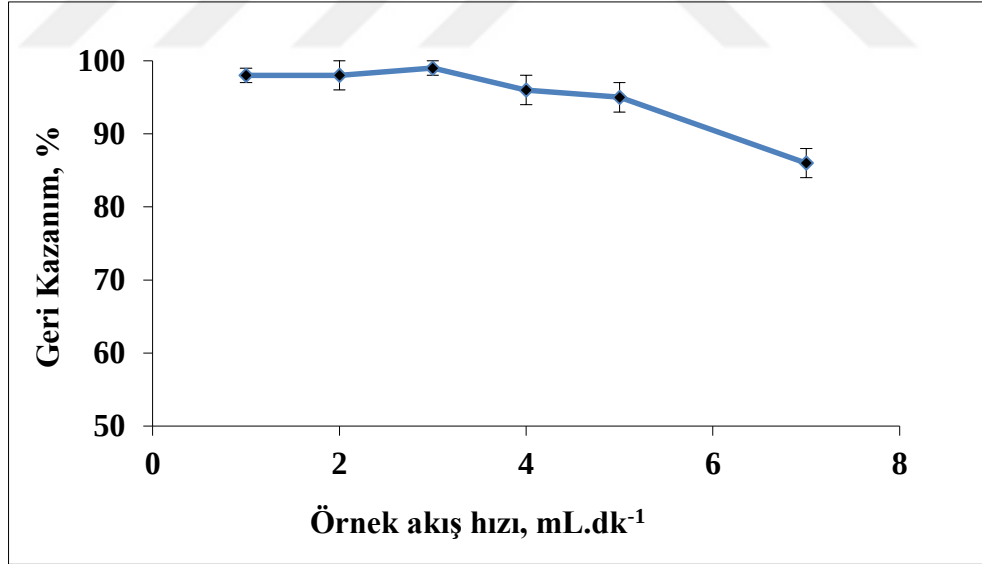
pH 6 fosfat tamponu ile asetonitril karışımı, HNO₃ ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’ de verilmiştir. Çizelge 4.5’ de verilen sonuçlara göre dimetilsülfoksit kullanıldığında rodamin B’ nin kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir. Dimetil sülfoksit elüentinin hacminin rodamin B’ nin geri kazanma değeri üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için 5-10 mL hacim aralığı incelenmiştir. Adsorban üzerinde tutunan rodamin B boyar maddesinin kantitatif elüasyonu için 8 mL dimetil sülfoksit’ in yeterli olduğu görülmektedir. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin gelecek deneysel çalışmalarında elüent olarak 8 mL dimetil sülfoksit kullanılmıştır.

Çizelge 4.5. Rodamin B’ nin geri kazanılması üzerine elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi (N=3).

Elüent tipi ve derişimi	Hacim, mL	Geri kazanım, %
Asetonitril	10	62 ± 2
Propanol	10	58 ± 2
Aseton	10	49 ± 3
Metanol	10	69 ± 2
Etanol	10	54 ± 3
DMF	10	75 ± 2
DMS	10	96 ± 2
DMS	8	95 ± 1
DMS	5	85 ± 2
1 M NaOH	10	24 ± 3
1 M HNO ₃	10	19 ± 2
% 70 asetonitril / % 30 asetat tamponu	10	39±2
% 60 asetonitril / % 40 asetat tamponu	10	32±2
% 40 asetonitril / % 60 asetat tamponu	10	31±3
% 60 asetonitril / % 40 fosfat tamponu	10	37±2
% 70 asetonitril / % 30 fosfat tamponu	10	39±2

4.2.3. Örnek akış hızının etkisi

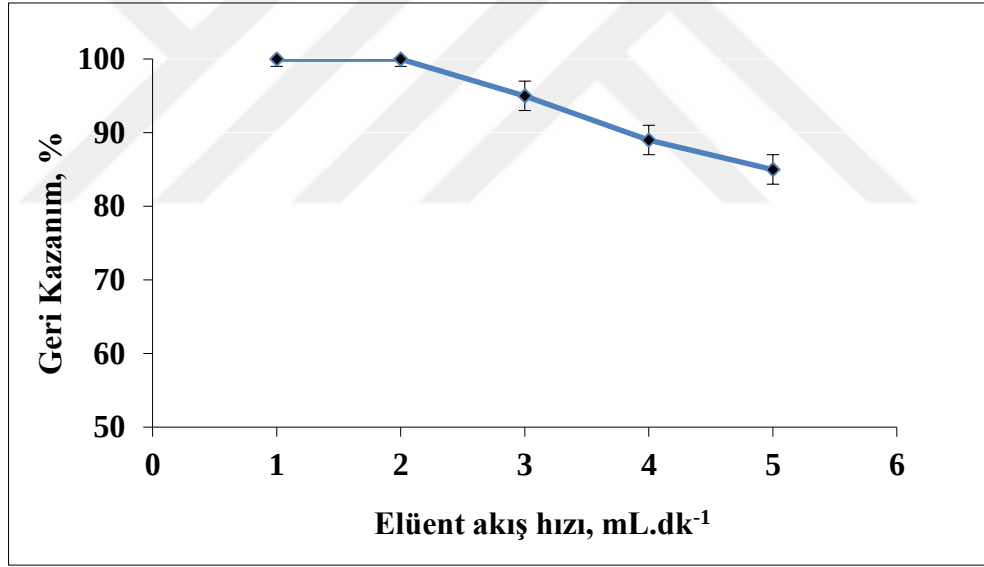
Örnek akış hızının rodamin B boyar maddesinin geri kazanma değeri üzerine olan etkisi incelenmiştir. 1×10^{-5} M rodamin B boyar maddesi içeren çözeltinin pH' ı fosfat tamponu 3' e ayarlandıktan sonra bu çözeltinin hacmi saf su ile 25 mL' ye tamamlanmıştır. Model çözeltiler çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 1-7 mL dak⁻¹ aralığındaki akış hızları ile geçirilmiştir. Daha sonra çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 10 mL saf su geçirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorbe olan rodamin B boyar maddesi 8 mL DMS ile elüe edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6.' da gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, rodamin B boyar maddesinin 1,0–5,0 mL dak⁻¹ örnek akış hızı aralıklarında kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir. Geliştirilen yöntemin devam eden deneysel çalışmalarında optimum örnek akış hızı 5 mL dak⁻¹ olarak seçilmiştir.



Şekil 4.6. Rodamin B' nin geri kazanılması üzerine örnek akış hızının etkisi (N=3)

4.2.4. Elüent akış hızının etkisi

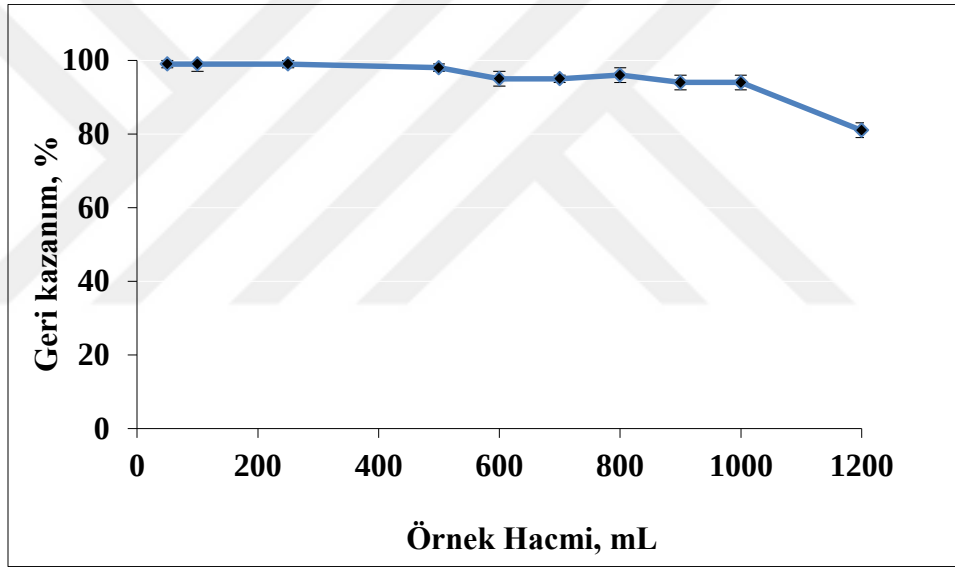
Elüent akış hızının rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine etkisi incelenmiştir. 1×10^{-5} M rodamin B boyar maddesi içeren 25 mL model çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan model çözeltiler çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 5 mL dak^{-1} akış hızıyla geçirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorbe olan rodamin B boyar maddesi $1,0\text{-}5,0 \text{ mL dak}^{-1}$ akış hızı aralığında 8 mL DMS ile elüe edilmiş ve geri kazanma değerleri Sonuçlar Şekil 4.7.' de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, akış hızı $1,0\text{-}3,0 \text{ mL dak}^{-1}$ aralığında rodamin B boyar maddesi kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir. Optimum elüent akış hızı 3 mL dak^{-1} olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7. Rodamin B' nin geri kazanılması üzerine elüent akış hızının etkisi (N=3)

4.2.5. Örnek hacmi etkisi

Rodamin B' nin geri kazanılması üzerine örnek hacminin etkisi incelenmiştir. Örnek hacminin diğer bir önemi, yüksek zenginleştirme faktörü elde etmektir. 1×10^{-5} M rodamin B boyar maddesi ihtiva eden çözeltinin pH'sı 3'e fosfat tamponu ile ayarlanmış ve saf su ile 25-1200 mL' ye tamamlanmıştır. Model çözeltiler çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 5 mL dak^{-1} akış hızıyla geçirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorbe olan rodamin B boyar maddesi 8 mL DMS ile $3,0 \text{ mL dak}^{-1}$ akış hızıyla elüe yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.8.' de verilmiştir.



Şekil 4.8. Rodamin B' nin geri kazanılması üzerine örnek hacmi etkisi (N=3)

Sonuçlar incelendiğinde rodamin B boyar maddesinin geri kazanılması 25-1000 mL hacim aralığında kantitatif olarak elde edilmiştir. En yüksek örnek hacmi 1000 mL olarak bulunmuş ve elüent hacmi olarak 8 mL alındığında zenginleştirme faktörü 125 olarak hesaplanmıştır.

4.2.6. Matriks etkisi

Ekstraksiyon çalışmalarının en önemli parametrelerinden biride matriks iyonlarının etkisidir. Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminde, rodamin B boyar maddesiyle aynı ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali iyonlarının ve çeşitli anyonların geri kazanılma üzerine etkileri araştırılmış ve sonuçlar Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

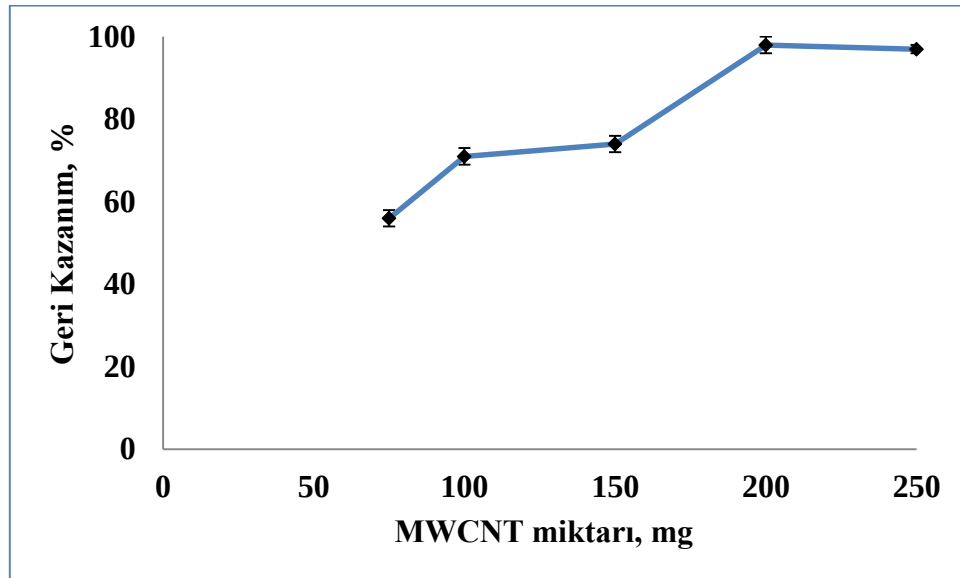
Çizelge 4.6. Rodamin B'nin geri kazanılması üzerine matriks iyonlarının etkisi (N=3)

İyon	Eklenen madde	Derişim (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım, %
Mg ⁺²	MgCl ₂	2000	98±2
Na ⁺	NaCl	5000	97±3
K ⁺	KCl	1500	99±2
Cl ⁻	NaCl	7000	97±2
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄	1500	96±3
Ni ⁺²	Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	94±2
Fe ⁺³	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	30	97±1
Cu ⁺²	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	100	95±3
Zn ⁺²	Zn(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	50	93±2
Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂	40	98±1

1×10^{-5} M rodamin B boyası ihtiva eden çözelti içerisinde alkali, toprak alkali, geçiş metali iyonlarının ve çeşitli anyonların belirlenen derişimlerde ilave edildi ve karışımın pH'sı 3'e fosfat tamponu ile ayarlandıktan sonra saf su ile 25 mL' ye tamamlanmıştır. Model çözeltiler çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 5 mL dak^{-1} akış hızıyla geçirilmiştir. 8 mL DMS ile 3,0 mL dak^{-1} akış hızı ile elüe edilmiştir. İncelenen bazı matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda rodamin B boyar maddesinin geri kazanılması üzerine etkisi gözlenmemiş ve sonuçlar kantitatif olarak elde edilmiştir.

4.2.7. Çok duvarlı karbon nanotüp miktarının etkisi

Rodamin B'nin katı faz ekstraksiyon yönteminde çok duvarlı karbon nanotüp miktarının geri kazanılma etkisi incelenmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp miktarı 75-250 mg tartılarak kolon içerisinde yerleştirilmiş ve yıkama işlemi uygulanmıştır. 1×10^{-5} M rodamin B boyar maddesi içeren çözeltinin pH'sı 3'e fosfat tamponu ile ayarlandıktan sonra saf su ile 25 mL' ye tamamlanmıştır. Model çözeltiler 75-250 mg miktarlarında, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 5 mL dak^{-1} akış hızıyla geçirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorbe olan rodamin B boyar maddesini 8 ml DMS ile 3,0 mL dak^{-1} akış hızıyla elüe edilmiştir. UV-Vis Spektrometresinde tayin edilmiştir.



Şekil 4.9. Rodamin B' nin geri kazanılması üzerine çok duvarlı karbon nanotüp miktarının etkisi (N=3)

Sonuçlar incelendiğinde çok duvarlı karbon nanotüp miktarı 200-250 mg aralığında rodamin B boyar maddesi için kantitatif ($\%R \geq 95$) olarak geri kazanılmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüp miktarının artışı ile rodamin B boyar maddesinin geri kazanımında azalma gözlenmiştir. Optimum çok duvarlı karbon nanotüp miktarı 200 mg olarak belirlenmiştir ve sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

4.2.8. Diğer boyar maddelerin etkisi

Geliştirilen yöntemde, rodamin B boyar maddesinin geri kazanılması üzerine sudan orange G, allura red, tatratin ve sunset yellow boyalarının etkisi araştırılmıştır ve UV-VIS spektrofotometresinde tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.7.' de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde rodamin B boyar maddesigeri kazanılması üzerine diğer boyar maddelerin belirtilen derişimlerde etkilemediği bulunmuştur.

Çizelge 4.7. Rodamin B' nin geri kazanılması üzerine diğer boyar maddelerin etkisi (N=3)

Boyalar	Derişim, (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanma
Sudan orange G	10	99 ± 2
Allura red	10	101 ± 1
Tatraine	5	100 ± 2
Sunset yellow	5	99 ± 2

4.2.9. Gözlenebilme Sınırı

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda rodamin B boyar maddesinin geri

kazanım değerleri araştırılmış. Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 1000 mL kr çözelti hazırlanmıştır. Bu kr çözeltilerle optimum şartlar uygulanarak çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan geirilmıştır. Standartlara karşı UV-VIS spektrofotometresiyle standartlara karşı tayin edilmiştir. Kr değerlerin standart sapmasının  katını esas alan gözlenebilme sınırı formülü şöyle hesaplanmıştır.

$$GS = X_{ort} + 3s_{kr} / ZF$$

Burada X_{ort} 10 adet krrneğin ortalamasını, $3s_{kr}$ krrneklerin standart sapmasının  katını, ZF ise zenginleştirme faktörünü göstermektedir. Geliştirilen yöntemde, rodamin B boyar maddesinin gözlenebilme sınırı $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntem uygulandığında analiz işleminin doğruluğu $y=0.2182x+0.0006$ denkleminin $R^2=0.9995$ değeri ile doğrusala yakın bulunmuştur.

4.2.10. Gerekrneklerin analizi

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemiyle rodamin B boyar maddesi içeren çeşitli kozmetik ürünleri, tekstil sanayisi atık suyu ve çeşitli surneklerin analizi gerekleştirilmıştır.rnekler Kayseri'deki çeşitli market ve fabrikalardan alınmıştır.

Kozmetik ürünlerinden 0,1 gr alıp 50 mL' lik beherde sıcak su içerisinde çözüldü. Daha sonra santrifüj yapılmış üstteki berrak kısım bir behere aktarılıp pH 3'e fosfat tamponuyla ayarlanmıştır. Bu zelti çok duvarlı nanaotp dolgulu kolondan optimum şartlar uygulanarak geirilmıştır. Elüasyon basamağında 8 mL DMS ile elüe edilmiştir. Bu işlem 5 paralel olarak uygulanmış vernekler UV-VIS spektrofotometresinde standartlara karşı tayin edilmiştir.

Tekstil sanayisi atık suyu, diyaliz suyu ve meyveli doğal mineral suyurneklerinden 10' ar mL hacimlerde 50 mL' lik beher içerisine alınmıştır. Karışımın pH' sı fosfat tamponu ile 3' e ayarlanmıştır. Hazırlananrnekler optimum şartlar uygulanarak çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan geirilmıştır. Elüasyon basamağında 8 mL DMS ile

elüe edilmiştir. Bu işlem 5 paralel olarak uygulanmış ve örnekler UV-VIS spektrofotometresinde standartlara karşı tayin edilmiştir.

Çizelge 4.8. Gerçek örneklerin analizi (N=3)

Örnekler	Derişim
Diyaliz suyu 1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TSA
Diyaliz 2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TSA
Oje 1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	32.7 ± 1.4
Oje 2 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	53.5 ± 1.7
Tekstil boyama atık suyu 1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13.1 ± 0.4
Tekstil boyama atık suyu 2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TSA
Meyveli doğal mineral suyu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TSA

TSA: Tayin Sınırı Altında

4.2.11. Ekleme-Geri kazanım çalışması

Ekleme -geri kazanım çalışmasında, örnek olarak diyaliz suyu, tekstil sanayi atık suyu ve oje seçilmiştir. İlk önce örneğimizi rodamin B boyar maddesi ilavesi yapmadan hazırlanan su örneklerden 300 mL, 0,1 g oje örneğinde çözülmüş kısmı beherlere aktarılmış ve rodamin B boyasından 5,0 10,0 ve 15,0 μg eklenmiştir. Optimum şartlar altında karışımların pH'sı 3'e fosfat tamponu ile ayarlanmıştır ve çözeltiler çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 5 mL dak^{-1} akış hızıyla geçirilmiştir. Daha sonra çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan 10 mL saf su geçirilerek temizlenmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorbe olan rodamin B boyar maddesi 8 mL DMS 3,0 mL dak^{-1} akış hızıyla elüe edilmiştir. UV-VIS spektrofotometresinde standartlara karşı tayin edilmiştir.

Çizelge 4.9. Rodamin B içeren örneğe analit ilavesi (N=3)

	Diyaliz suyu 1		Oje 1		Tekstil sanayi atık suyu 1	
Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
0	TSA	-	32.7 ± 1.1	-	13.1 ± 0.4	-
5.0	4.5±0.2	90	37.3±1.1	92	17.8±0.5	95
10.0	8.8±0.5	88	42.1±1.4	94	22.8±0.6	97
15.0	12.8±0.4	85	46.4±1.7	91	27.5±0.8	96

TSA: Tayin Sınırı Altında

4.2.12. Literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması

Çizelge 4.10. Literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması

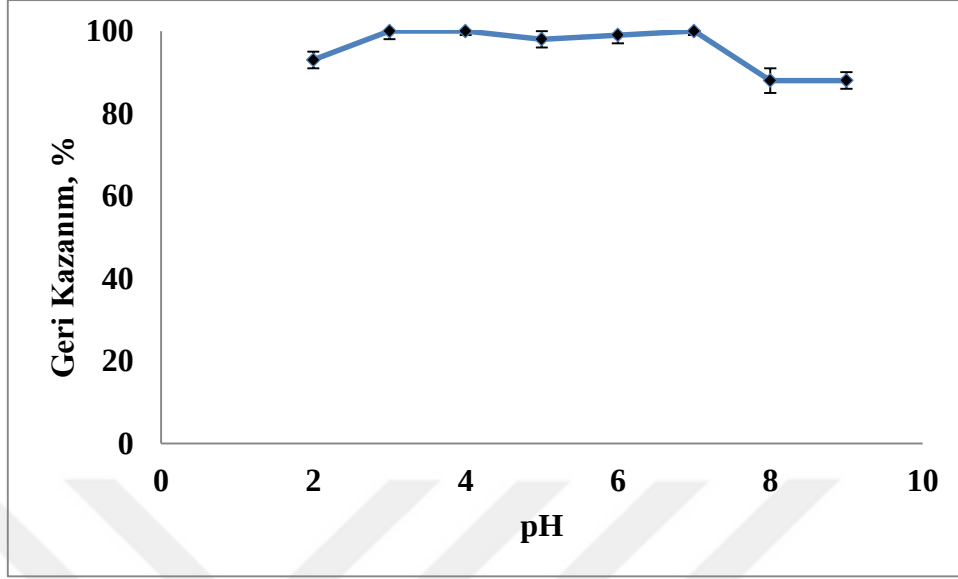
Cihaz	Boyar madde	Metod	ZF	GS, µg L ⁻¹	RSD, %	Referans
UV-Visible spektrofotometre	rodamin B	Bulutlanma noktası ekstraksiyon	8.5	1.3	2.40	Pourreza, ve ark., 2008
UV-Visible spektrofotometre	rodamin 6G	Dağılımlı sıvı sıvı mikro ekstraksiyon	10	2.39	2.88	Biparva et al., 2010
Spektroflorometri	rodamin B	Bulutlanma noktası ekstraksiyon	-	5.10	-	Wang et al., 2008
UV-Visible spektrofotometre	rodamin B	Katı faz ekstraksiyon	25	3.2	3.4	Farhadi et al., 2010
UV-Visible spektrofotometre	rodamin B	Katı faz ekstraksiyon	125	3.14	5.0	Mevcut çalışma

Rodamin B boyar maddesinin çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda ayrılması, zenginleştirilmesi ve UV-VIS spektrofotometresiyle tayin esas alan çalışmamız literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.10.' da görüldüğü gibi diğer çalışmalara kıyaslandığında zenginleştirme faktörü daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.3. İyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu ile kurkumin boyar maddesinin zenginleştirilmesi

4.3.1. pH etkisi

İyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniklerinde organik bileşikler için ortamın pH'sı oldukça önemlidir. Kurkumin'in geri kazanımında model çözeltinin pH'sının etkisini incelemek ve optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla pH 2-9 aralığında çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çalışmada, 50 ml'lik tüplere 75 µL 1-bütül 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı 3 mL diklorometan, pH 2-9 tamponları ve 0.5 µg mL⁻¹ (25 mL model çözelti içerisinde) kurkumin boyasından ilave edilmiş ve saf su ile 25 mL' ye tamamlanmıştır. Karışım bulutumsu hal almış daha sonra sulu ortam içerisindeki iyonik sıvının tamamen dağılımı için manyetik karıştırıcıda 2 dak tutulmuştur. Karışım termostatlı ultrasonik su banyosunda 4 dak 50 °C' de bekletilmiş ve iyonik sıvı faz tamamen çözülmüştür. Homojen hale gelen karışım buz banyosunda 10 dak bekletilmiş. Bulutumsu hal alan çözeltiden iyonik sıvı fazındaki kurkumin 3500 rpm' de 8 dak santrifüj işlemi uygulanmıştır. Faz ayrımı gerçekleşerek üsteki sulu faz alttaki iyonik fazdan enjektör yardımıyla manuel olarak ayırt edilmiştir. Yaklaşık 50 µL olan iyonik faz üzerine etil alkol ilave edilerek 3 mL' ye tamamlanmıştır. Kurkumin boyar maddesi UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Referanslar hazırlanırken 0.5 µg mL⁻¹ (3 mL içerisinde) kurkumin boyar maddesi alınarak etil alkol ile 3 mL' ye tamamlanmıştır. Daha sonra zenginleştirme işlemi basamaklarına tabi tutulan örneklerin absorbansları referanslara karşı ile UV-VIS spektrofotometresinde tayin edilmiştir. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplanmıştır. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.10.'da gösterilmiştir.



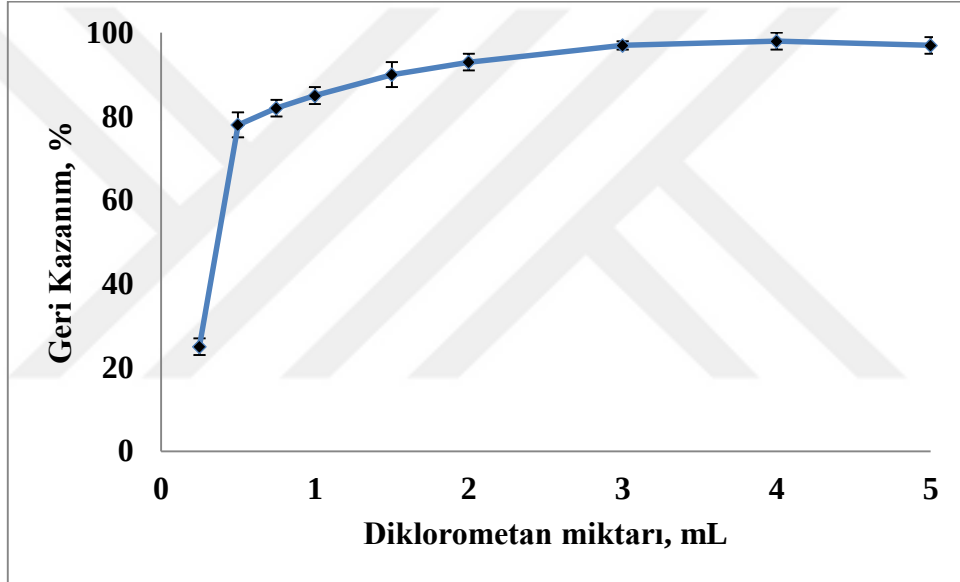
Şekil 4.10. Kurkumin' nin geri kazanılması üzerine pH' nın etkisi (N= 3).

Şekil 4.10.' da görüldüğü gibi yapılan deneysel çalışmalarda kurkumin boyar maddesinin geri kazanılmasının pH ile değişimi sonuçları incelenmiştir. Kurkumin boyar maddesinin geri kazanılması pH 2-7 aralığında kantitatif (%R $\geq$ 95) olduğu bulunmuştur. Kurkumin boyar maddesinin zenginleştirilmesi için geliştirilen bu yöntemde bundan sonraki aşamalarında optimum pH 3 olarak seçilmiştir.

4.3.2. Diklorometanın etkisi

Ekstraksiyon çözücüsü olarak sadece iyonik sıvı 1-bütül 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat kullanıldığında yada sadece diklorometan kullanıldığında kantitatif geri kazanım elde edilememiştir. Kurkuminin geri kazanımları için iyonik sıvı 1-bütül 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat ve diklorometanın karışımı kullanılmıştır. Diklorometanın 0,25-5,0 mL aralığında miktarlarda kurkuminin geri kazanımına etkisi incelenmiştir. 50 ml'lik tüplere 75 μ L 1-bütül 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı, 0,25-5,0 mL aralığında farklı miktarlarda diklorometan, pH 3 tamponu ve 0,5 μ g mL⁻¹ (25 mL model çözelti içerisinde) kurkumin boyar maddesi ilave edilmiş ve saf su ile 25 mL' ye tamamlanmıştır. Karışım bulutumsu hal almış daha sonra sulu ortam içerisindeki iyonik

sıvının tamamen dağılımı için manyetik karıştırıcıda 2 dak tutulmuş. Karışım termostatlı ultrasonik su banyosunda 4 dak 50 ° C’de bekletilmiş ve iyonik sıvı faz tamamen çözülmüştür. Homojen hale gelen karışım buz banyosunda 10 dak bekletilmiş. Bulutumsu hal alan çözeltiden iyonik sıvı fazındaki kurkumin 3500 rpm de 8 dak santrifüj işlemi uygulanmış. Faz ayrımı gerçekleşerek üsteki sulu faz alttaki iyonik fazdan enjektör yardımıyla manuel olarak ayırt edilmiştir. Yaklaşık 50 µL olan iyonik faz üzerine etil alkol ilave edilerek 3 mL’ ye tamamlanmıştır. Kurkumin boyar maddesi UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.11.’de verilmiştir.

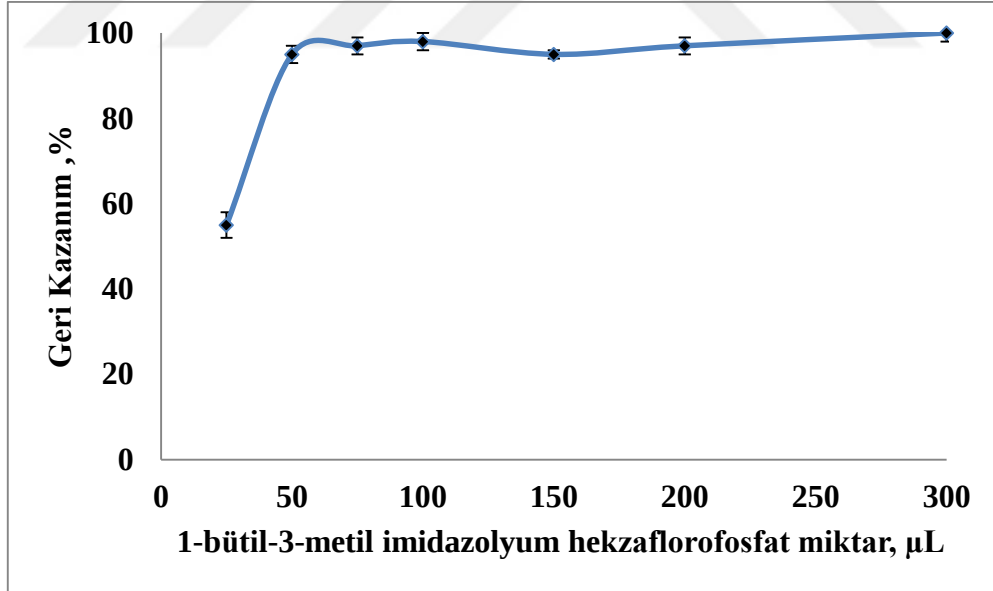


Şekil 4.11. Kurkumin’ nin geri kazanılması üzerine diklorometan hacminin etkisi(N=3)

Şekil 4.11.’ de verilen sonuçlara göre ekstraksiyon çözücüsü diklorometan miktarının 1,5 mL ve üzerindeki miktarlarda ekstraksiyon verimliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Kurkumin’in geri kazanım değerleri kantitatif olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon verimliliği 3,0 mL hacmi aşıldığında azalmaktadır. Bunun nedeni sulu faz içerisinde iyonik fazın çözünürlülüğü yüksek olmasıdır. Bununla birlikte 1,5 mL diklorometan daha karalı bulutumsu çözelti oluşumu için optimum hacim olarak belirlenmiştir.

4.3.3. İyonik sıvı ve hacminin etkisi

Geliştirilen iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikroekstraksiyon metodunda ekstraksiyon çözücüsü olarak iyonik sıvı 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat kullanımının kurkumin' in geri kazanım performansına etkisi araştırılmıştır. Yüksek zenginleştirme faktörü bulmak için ekstraksiyonda iyonik sıvı faz miktarı minimum olması gerekmektedir. Bundan dolayı 25-300 µL aralığında iyonik sıvı 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat miktarı incelenmiştir. 50 mL' lik tüplere 25-300 µL aralığında 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı, 1,5 mL diklorometan miktarı, pH 3 tamponu ve 0,5 µg mL⁻¹ (25 mL model çözelti içerisinde) kurkumin boyar maddesini ilave edilmiştir ve saf su ile 25 mL' ye tamamlanmıştır. Yaklaşık 50 µL olan iyonik faz üzerine etil alkol ilave edilerek 3 mL' ye tamamlanmıştır. Kurkumin boyar maddesi UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12.' de gösterilmiştir.



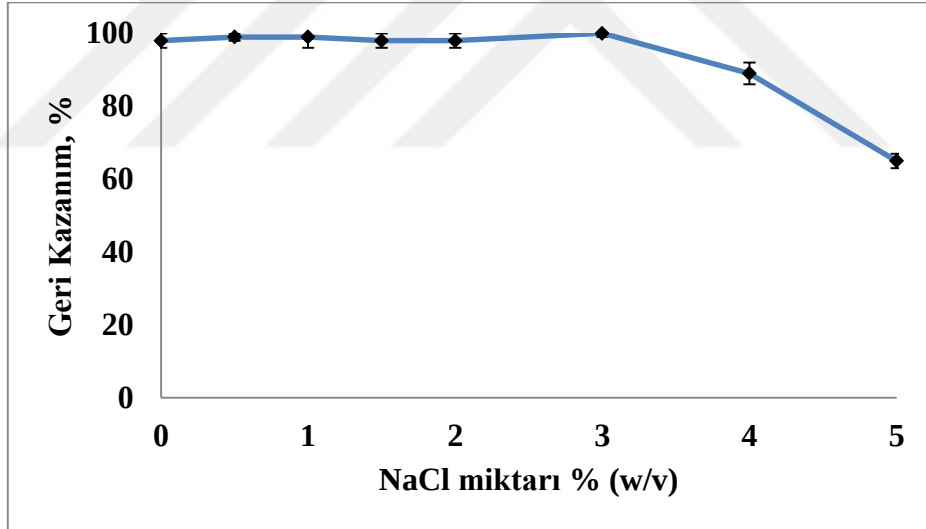
Şekil 4.12. Kurkumin' nin geri kazanılması üzerine iyonik sıvı hacminin etkisi (N=3)

Geliştirilen ultrasonik destekli-iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikroekstraksiyon tekniğinin ekstraksiyon verimliliğine bakıldığında iyonik sıvı miktarını önemli bir şekilde etkilediği

görülmektedir. İyonik sıvı miktarının ile ekstraksiyon verimliliği hızlıca artmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, optimum iyonik sıvı miktarı 75 μ L olarak seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu şekilde uygulanmıştır.

4.3.4. NaCl miktarının etkisi

Kurkumin' in iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminde NaCl miktarının etkisini incelemek için kurkumin boyar maddesi içeren model çözeltilere 0,0-5,0 mg L⁻¹ aralığında miktarlarda ilave edilmiştir. Bulunan sonuçlar Şekil 4.13.' te gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 3,0 mg L⁻¹ derişimine kadar kurkumin' in geri kazanımını etkilemediği görülmektedir. Bununla birlikte NaCl ilavesiyle iyonik kuvvet korunmuş olup kurkumin boyar maddesi NaCl varlığında tamamen ekstrakte edilebilmiştir.



Şekil 4.13. Kurkumin' nin geri kazanılması üzerine NaCl miktarının etkisi (N=3)

4.3.5. Ultrasonik titreşim süresinin etkisi

Ultrasonik dalgalar, geri kazanımı artırmak için dağılımlı sıvı sıvı mikro ekstraksiyon metoduyla birebir bağlıdır. Ultrasonik dalga uygulama süresi 0-10 dak aralığında araştırılmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde geri kazanımın en yüksek olduğu ultrasonik dalga süresinin 4 dak olduğu gözlenmiştir. Ultrasonik dalga uygulama süresinin artmasıyla kurkumin' in geri kazanımlarının düşmesi gözlenebilmektedir. Bunun nedeninin ultrasonik dalga uygulamasına uzun süre maruz kalan analit iyonunu içeren çözeltideki komplekste parçalanmalara ve çözölmelere sebep olacağından analit sulu faza geçmektedir. Dolayısıyla kurkumin boyar maddesinin geri kazanım değerleri düşüş göstermektedir.

4.3.6. Matriks etkisi

Ekstraksiyon çalışmalarının en önemli parametrelerinden biride matriks iyonlarının etkisidir. Yöntemde ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali iyonlarının ve çeşitli anyonların kurkumin boyar maddesinin geri kazanılma üzerine etkileri araştırılmış ve sonuçlar Çizelge 4.11' de verilmiştir. Bir beher içerisine alkali, toprak alkali, geçiş metali iyonlarının ve çeşitli anyonların belli derişimleri ve 75 µL aralığında 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı, 1,5 mL diklorometan, pH 3 tamponu ve 0,5 µg mL⁻¹ (25 mL model çözelti içerisinde) kurkumin boyar maddesi ilave edilmiş ve saf su ile 25 mL' ye tamamlanmıştır. Karışım bulutumsu hal almış daha sonra sulu ortam içerisindeki iyonik sıvının tamamen dağılımı için manyetik karıştırıcıda 2 dak tutulmuştur. Karışım termostatlı ultrasonik su banyosunda 4 dak 50 °C' de bekletilmiş ve iyonik sıvı faz tamamen çözölmüştür. Homojen hale gelen karışım buz banyosunda 10 dak bekletilmiş. Bulutumsu hal alan çözeltiden iyonik sıvı fazındaki kurkumin 3500 rpm de 8 dak santrifüj işlemi uygulanmıştır. Faz ayrımı gerçekleşerek üsteki sulu faz alttaki iyonik fazdan enjektör yardımıyla manuel olarak ayırt edilmiştir. Yaklaşık 50 µL olan iyonik faz üzerine etil alkol ilave edilerek 3 mL' ye tamamlanmıştır. Kurkumin boyar maddesi UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Çizelgeden de göröldüğü gibi bazı matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda kurkumin' in kantitatif geri kazanımları elde edilmiştir.

Çizelge 4.11. Kurkumin' nin geri kazanılması üzerine matriks iyonlarının etkisi (N=3)

İyon	Eklenen	Derişim, mg. L ⁻¹	Geri kazanım, %
Na ⁺	NaCl	7500	98 ± 2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2000	98 ± 2
K ⁺	KCl	2000	96 ± 2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	2000	100 ± 2
Cl ⁻	NH ₄ Cl	10000	99 ± 1
Ca ²⁺	CaCl ₂	1250	98 ± 1
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	6000	94 ± 1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	30	98 ± 2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	30	97 ± 2
Mn ²⁺	MnSO ₄	30	94 ± 2
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	30	98 ± 2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	20	95 ± 1
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	25	99 ± 1

4.3.7. Santrifüj hızı ve süresinin etkisi

Geliştirilen UA-IL-DLLME metodunda kurkumin' in geri kazanımının üzerinde santrifüj hızının etkisi incelemek için 2500-4000 rpm hız aralığı incelenmiştir. Elde edilen verilere bakıldığında 3000-4000 rpm santrifüj hızlarında kurkumin' in geri kazanım değerleri kantitatif olduğu gözlenmiştir. Kurkumin' in geri kazanımını etkileyecek diğer önemli parametrede santrifüj süresidir. Kurkumin' in zenginleştirilmesi için geliştirilen iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminde santrifüj süresinin etkisinin araştırmak için 2-10 dak süre aralığı taranmıştır. Sonuçlar incelendiğinde 6-10 dak süre aralığında kurkumin' in geri kazanım değerleri % 95' den yüksek elde edilmiştir. Sonuç

olarak geliştirilen bu metodun gelecek basamaklarında santrifüj hızı olarak 3500 rpm, santrifüj süresi olarak 8 dak olarak seçilmiş ve uygulanmıştır.

4.3.8. Diğer boyaların etkisi

Geliştirilen yöntemde rodamin B, sudan orange G, brilliant black BN, allura red, patent blue V, tatrazin, pea green, ponceau 4R ve sunset yellow boyalarının kurkumin boyar maddesinin geri kazanılması üzerine etkisi araştırılmıştır. Daha sonra Kurkumin UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.12’ de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kurkumin boyar maddesi diğer boyar maddelerden belirtilen konsantrasyonlarından etkilenmemiş ve kantitatif (%R $\geq$ 95) olarak geri kazanılmıştır.

Çizelge 4.12. Kurkumin’ nin geri kazanılması üzerine boyar maddelerin etkisi (N=3)

Boyalar	Derişim, mg.L ⁻¹	Geri kazanım, %
Rodamin B	10	100 $\pm$ 2
Patent blue 5	5	98 $\pm$ 2
Brilliant black BN	5	97 $\pm$ 1
Sudan Orange G	10	100 $\pm$ 1
Allura Red	10	97 $\pm$ 2
Pea Green	8	94 $\pm$ 2
Tartrazin	8	98 $\pm$ 2
Ponceau 4R	10	96 $\pm$ 1

4.3.9. Örnek hacmi etkisi

İyonik sıvı-dağılımlı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu işleminde örnek hacminin kurkumin' in geri kazanıma olan etkisini incelenmiştir. Optimize edilen şartlarda 10 ile 50 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanarak zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Kurkumin boyar maddesi UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde 10-50 mL örnek hacmi aralığında kurkumin boyar maddesi için kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü, en yüksek örnek hacmi 50 mL alındığında ve organik faz hacmi 300 µL bulunduğu 167 olarak hesaplanmıştır.

4.3.10. Yöntemin analitiksel performansı

Geliştirilen iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikroekstraksiyon ayırma-zenginleştirme yönteminin analitiksel performansı, elde edilen optimum deneysel şartlar altında bulunmuştur. Kalibrasyon grafiğinde lineer aralık 0,0–5,0 µg mL⁻¹ ile korelasyon katsayısı (r^2) of 0.9995 bulunmuştur. Regrasyon eşitliği $A = 0.0493 C + 0.0044$ olarak elde edilmiştir. Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak, kurkumin boyar maddesinin geri kazanım değerleri araştırılmıştır. Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel optimum şartlar sağlanarak 50 mL kör çözelti hazırlanmıştır. Standartlara karşı UV-Vis spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı formülü aşağıda verilmiştir.

$$GS = X_{ort} + 3s_{kör} / ZF$$

Burada X_{ort} 10 adet kör örneğin ortalamasını, $3s_{kör}$ örneklerin standart sapmasının üç katını, ZF ise zenginleştirme faktörünü göstermektedir. Geliştirilen yöntemde, kurkumin boyar maddesinin gözlenebilme sınırı 0,51 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bağıl standart sapma, optimum şartlar altında 0,5 µg mL⁻¹ kurkumin içeren 10 kez ölçüm yapılarak, % 4,1 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma kurkumin için 10 kez tekrarlanmıştır. Kurkumin için geri kazanım % 95 güven aralığında 99 ± 1 olarak bulunmuştur.

4.3.11. Gerçek örnek analizleri

Bu yöntemde kurkumin boyar maddesi içeren çeşitli meyve suyu, kek, makarna, margarin, patates cipsi, mısır gevreği, gofret, şeker, jelibon, köri ve gıda atık suyu örneklerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Örnekler, Kayseri’ deki çeşitli marketlerden alınmıştır. Bu örneklerinden kaysı meyve suyu ve gıda atık suyu örneklerinden direkt herbiri için 5 paralel olacak şekilde 1’er ml alınarak 50 mL’ lik tüplere aktarıldı ve 75 µL aralığında 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı, 1,5 mL diklorometan, pH 3 tamponu ilave edilmiş ve saf su ile 25 mL’ ye tamamlanmıştır. Karışım bulutumsu hal almış daha sonra sulu ortam içerisindeki iyonik sıvının tamamen dağılımı için manyetik karıştırıcıda 2 dak tutulmuştur. Karışım termostatl ultrasonik su banyosunda 4 dak 50 °C’ de bekletilmiş ve iyonik sıvı faz tamamen çözölmüştür. Homojen hale gelen karışım buz banyosunda 10 dak bekletilmiş bulutumsu hal alan çözeltiden iyonik sıvı fazındaki kurkumin 3500 rpm de 8 dak santrifüj işlemi uygulanmıştır. Faz ayrımı gerçekteşerek üsteki sulu faz alttaki iyonik fazdan enjektör yardımıyla manuel olarak ayırt edilmiştir. Yaklaşık 50 µL olan iyonik faz üzerine etil alkol ilave edilerek 3 mL’ ye tamamlanmıştır. Kurkumin boyar maddeleri UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Kek, makarna, margarin, patates cipsi, mısır gevreği, gofret, şeker, jelibon, köri ayrı ayrı 1 g tartılmış ve 50 mL sıcak su içerisinde manyetik karıştırıcıda 1 saat bekletilmiştir. Soğutulup santrifüj yapıldı ve üstteki berrak kısımdan 10 mL alınarak, 75 µL aralığında 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı, 1,5 mL diklorometan, pH 3 tamponu ile karıştırılarak saf su ile 25 mL’ ye tamamlanmıştır. Karışım bulutumsu hal aldı daha sonra sulu ortam içerisindeki iyonik sıvının tamamen dağılımı için manyetik karıştırıcıda 2 dak tutulmuştur. Karışım termostatl ultrasonik su banyosunda 4 dak 50 °C’ de bekletildi ve iyonik sıvı faz tamamen çözölmüştür. Homojen hale gelen karışım buz banyosunda 10 dak bekletilmiş bulutumsu hal alan çözeltiden iyonik sıvı fazındaki kurkumin 3500 rpm de 8 dak santrifüj işlemi uygulanmıştır. Faz ayrımı gerçekteşerek üsteki sulu faz alttaki iyonik fazdan enjektör yardımıyla manuel olarak ayırt edilmiştir. Yaklaşık 50 µL olan iyonik faz üzerine etil alkol ilave edilerek 3 mL’ ye tamamlanmıştır. Kurkumin boyar maddesi UV-VIS spektrofotometresiyle standartlara karşı tayin edilmiştir.

Çizelge 4.13. Kurkumin boyar maddesi içeren örneklerin analizi (N=5)

Örnekler	Derişim, ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Gofret 1	3.2 ± 0.1
Gofret 2	2.4 ± 0.1
Şeker 2	TSA
Şeker 3	4.1 ± 0.2
Jelibon 1	TSA
Jelibon 2	TSA
Margarin 1	3.4 ± 0.2
Margarin 2	4.1 ± 0.3
Makarna 1	7.1 ± 0.2
Makarna 2	2.6 ± 0.1
Kek 1	TSA
Kek 2	0.9 ± 0.1
Patates cips 1	0.6 ± 0.1
Patates cips 2	1.9 ± 0.1
Mısır gevreği 1	1.4 ± 0.2
Mısır gevreği 2	0.4 ± 0.1
Köri 1	12.7 ± 0.3
Köri 2	10.8 ± 0.4

TSA: Tayin Sınırı Altında

4.3.12. Ekleme-Geri kazanım çalışması

Ekleme-geri kazanım çalışmasında örnek olarak meyve suyu, gofret ve gıda atık suyu seçilmiştir. Örnekler hazırlandıktan sonra beherlere aktarımış ve 10, 20 ve 40 μg olacak şekilde kurkumin boyar maddesi eklenmiştir. 75 μL aralığında 1-bütıl 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı, 1,5 mL diklorometan ve pH 3 tamponu ilave edilmiş ve saf su ile 25 mL' ye tamamlanmıştır. Deneysel optimum şartlar hazırlanan karışıma uygulanmıştır. Kurkumin boyar maddesi UV-Vis spektrofotometresiyle standartlara karşı tayin edilmiştir.

Çizelge 4.14. Kurkumin boyar maddesi içeren örneklere analit ilavesi (N=3)

	Kaysı suyu		Gıda sanayi atık suyu		Gofret 1	
Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım, (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım, (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım, (%)
0	TSA	-	TSA	-	3.2 ± 0.1	
10.0	9.4 ± 0.2	94 ± 1	10.0 ± 0.1	100 ± 1	13.1 ± 0.4	97 ± 2
20.0	19.6 ± 0.4	98 ± 1	19.9 ± 0.5	99 ± 1	23.3 ± 0.7	103 ± 2
40.0	38.7 ± 0.9	97 ± 2	40.1 ± 1.2	100 ± 1	43.1 ± 1.1	97 ± 2

TSA: Tayin sınırı altında

4.3.13. Literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması

Kurkumin boyar maddesinin ultrasonik destekli-iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikro ekstraksiyonu yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi ve UV-VIS spektrofotometresiyle tayin esas alan çalışmamız literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.15. Literatürdeki Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Teknik	Sistem	Tayin cihazı	ZF	GS (µg L ⁻¹)	Referans
Katı faz ekstraksiyon	Tributil fosfat reçine	Kapiler elektroforez	--	3 · 10 ⁻⁸	Xiuhua, ve ark, 2002
Kromatografi	İnce tabaka kromatografi	HPTLC	--	8.0	Ansoria, ve ark., 2005
spektrofotometre	Supramoleküler	HPLC	--	0.076	Tong, ve ark., 2002
Voltametrik	C18 kolon	HPLC	--	1.06	Guddadarang ve ark, 2002
UA-IL-DLLME	([bmim][PF6]) ve diklorometan	UV-Vis	167	0.51	Mevcut çalışma

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

UV Visible spektrofotometresi (UV-VIS), sıvı ve sıvı çözeltiler haline getirilebilen örneklerde eser düzeyde bulunan boyar maddelerin analizlerinde ve tayinlerinde oldukça popüler ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok teknikte olduğu gibi bu teknikte de olumsuzluk yaratan etkilerden biri analitin derişimin eser düzeyde olması diğeri ise bulunduğu ortamdaki diğeri bozucu bileşenlerin olmasıdır. Bu sorunları çözmek içinde yaygın olarak ayırma ve zenginleştirme metotlarına ihtiyaç duyulur. Bu ayırma ve zenginleştirme metotlarının arasında en yaygın kullanılanlardan bazıları, katı faz ekstraksiyonu, membran filtrasyon ve sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonudur.

Tezin birinci çalışmasında, petrol ve madeni yağlar sanayi atık sularında ve boya sanayin ve atık sularındaki eser düzeydeki sudan blue II' in ayrılması ve zenginleştirilmesinden sonra UV-VIS spektrofotometresiyle tayini esas alınan bir metot geliştirilmiştir. Geliştirdiğimiz bu metot gerçek örneklerde başarılı bir şekilde uygulanmış ve güvenilir sonuçlar elde edilmiştir.

İkinci çalışmada, eser düzeydeki rodamin B' nin ayrılması ve zenginleştirilmesinden sonra UV-VIS spektrofotometresiyle tayin edilmesi hedeflenen bir yöntem gerçekleştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyon yöntemiyle çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda, toz içeceklerde, tekstil atık sularında ve kozmetik ürünlerinde eser düzeyde bulunan rodamin B boyar maddesinin ayrılması ve zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Geliştirdiğimiz yöntem, toz içeceklerde, tekstil atık sularında ve kozmetik ürünlerine başarılı şekilde uygulanmıştır.

Üçüncü çalışmada, iyonik sıvı 1-N-butil-3-metilimidazolium hekzaflorofosfat iyonik sıvı kullanarak dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemiyle kurkuminin gıda boyar maddesinin ayrılması ve zenginleştirilmesi sonrasında UV-VIS spektrofotometresiyle tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bu metot, gıda örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Tez birinci çalışmasında, zenginleştirme yöntemi olarak, membran filtrasyon yöntemi seçilerek eser miktardaki sudan blue II boyar maddesinin sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yöntemin tayin basamağında UV-VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda incelenmiştir.

İlk olarak, sudan blue II'nin geri kazanımında en önemli etken pH olduğundan, tampon çözeltiler kullanılarak pH'ın ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Model çözeltinin pH'sı 2-7 aralığında ayarlanarak, sudan blue II' nin geri kazanma verimleri araştırılmıştır. Sudan blue II' nin kantitatif geri kazanımı pH 3-5 aralığında sağlanmış ve optimum pH 4 olarak belirlenmiştir.

Optimum elüent hacmi ve türünü belirlemek amacıyla model çözeltileri pH 4'e ayarlanmış. Farklı tip, derişim ve hacimlerde elüentler kullanılarak kantitatif geri kazanma verimi araştırılmıştır. Elüent tipi etanol ve elüent hacmi 5 mL olarak alınmıştır. Membran filtrasyon yönteminde, sudan blue II' nin geri kazanımına membran filtre tiplerinde etkisi incelenmiştir. Bu parametrede selüloz asetat, fosfat ve polisülfon membran filtreler kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda selüloz asetat membran filtre ile en verimli sonuçların alındığı görülmüştür.

Sudan blue II' nin membran filtrasyon ile önderiştirilmesinde, örnek akış hızı etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla, belirlenen optimum şartlar altında hazırlanan örnek çözeltiler 1-10 mL dak⁻¹ akış hızlarında membran filtrasyon düzeneğinden geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sudan blue II' nin geri kazanımına çalışılan aralıkta etkilemediği ve bundan sonraki deneysel parametrelerde örnek akış hızı 9 mL dak⁻¹ olarak çalışılmıştır.

Sudan blue II' nin geri kazanımına, elüent akış hızı etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla, belirlenen optimum şartlar altında hazırlanan örnek çözeltiler 9 mL dak⁻¹ akış hızında membran filtrasyon düzeneğinden geçirilmiştir. Elüent olarak 5 mL etil alkol 1-10 mL dak⁻¹ akış hızı aralığında düzeneğinden geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sudan blue II' nin geri kazanımına elüent akış hızının 1-5 mL dak⁻¹ bu aralıkta etkilemediği bulunmuştur. Bundan sonraki deneysel parametrelerde örnek akış hızı 5 mL dak⁻¹ olarak çalışılmıştır.

Sudan blue II' nin geri kazanımına örnek hacminin etkisini incelemek için optimum parametreler sağlanarak örnek hacmi 25-1000 mL arası çalışılmıştır. Elde edilen verilere göre sudan blue II' nin geri kazanımına örnek hacminin çalışılan hacim aralığında etkilenmediği görülmüştür.

Geliştirilen yöntemin ırmak suyu, petrol sanayi atık suyu ve boya sanayi atık suyuna uygulanması planlandığından, atık su örneklerinde bulunabilecek bazı matriks iyonların etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çalışılan matriks iyonlarının derişimleri dikkate alındığında, yöntemin doğal ve atık su örneklerinde eser düzeydeki sudan blue II' nin tayininde geliştirilen yöntemin kullanılabileceğini göstermiştir.

Geliştirilen membran filtrasyon metodu, analitik açıdan değerlendirilmiş ve elde edilen verilere göre sudan blue II için gözlenebilme sınırı $0,96 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen membran filtrasyon metodu ırmak suyu ve farklı sanayi atık sularında sudan blue II tayini için uygulanmıştır. Sonuç olarak, geliştirilen membran filtrasyon metodu çeşitli su örneklerindeki sudan blue II' nin zenginleştirilmesine ve UV-VIS spektrofotometresiyle tayinine uygulanmıştır.

Tezin ikinci aşamasında yapılan çalışmada, zenginleştirme yöntemi olarak, katı faz ekstraksiyon yöntemi seçilerek rodamin B boyar maddesinin sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yöntemin tayin basamağında UV-VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. Geliştirilen metodun optimum parametreleri incelemek amacıyla yapılan deneyler ve elde edilen veriler aşağıda bildirilmiştir.

İlk olarak, rodamin B' nin örnek çözelti içerisindeki oluşumunda en önemli parametre pH olduğundan, tampon çözeltiler kullanılarak pH' ın ekstraksiyona etkisi araştırılmıştır. Model çözelti pH' sı 2-7 aralığında çalışılmış, eser düzeydeki rodamin B' nin geri kazanma değerlerine bakılmıştır. Rodamin B' nin kantitatif geri kazanımı pH 2-4 aralığında elde edilmiş; optimum pH 3 olarak belirlenmiştir.

Optimum çok duvarlı karbon nanotüp miktarını incelemek için model çözeltilerin pH' sı 3' e ayarlanıp model çözeltiler, 75–250 mg aralığında çokduvarlı karbon nanotüp doldurulan kolonlardan geçirilmiştir. Rodamin B' nin kantitatif geri kazanıma etkisi araştırılmıştır. Optimum çok duvarlı karbon nanotüp miktarı 200 mg olarak belirlenmiştir.

Katı faz ekstraksiyon yönteminde, elüent türünün rodamin B'nin geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Çalışılan farklı elüent türlerinden dimetilsülfoksit için elde edilen geri kazanım değerlerin kantitatif olduğu belirlenmiştir. Elüent olarak dimetilsülfoksiti seçtikten sonra elünt hacminin etkiside araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre dimetil sülfoksitin hacmi 8 mL olarak optimize edilmiştir.

Rodamin B' nin katıfaz ekstraksiyonu ile önderiştirilmesinde, örnek ve elüent akış hızlarının geri kazanıma etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda örnek akış hızı için optimum akış hızı 5 mL dak⁻¹, elüent akış hızı için 3 mL dak⁻¹ seçilmiştir.

Rodamin B'nin geri kazanımına örnek hacminin etkisi incelenmiştir. Örnek hacmi 25–1200 mL aralığında incelenmiş ve rodamin B boyar maddesinin geri kazanılması üzerine örnek hacminin 25-1000 mL aralığında etkilemediği görülmüştür.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi, analitik açıdan değerlendirilmiş ve elde edilen verilere göre gözlenebilme sınırı 0,8 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Rodamin B için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları da çizilmiştir.

Buraya kadar yapılan optimizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara bakıldığında yöntem istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Yukarıda elde edilen veriler ışığında geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi kozmetik, tekstil atık suyu ve çeşitli doğal örneklerinde rodamin B' nin tayini için uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu göstermek için standart ekleme yöntemi uygulanmıştır. Geri kazanım değerleri ≥ %95 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, rodamin B' nin katı faz ekstraksiyon yöntemiyle kozmetik ürünlerinde, tekstil atık suyu ve çeşitli su örneklerinden ayrılması-zenginleştirilmesine ve UV-VIS spektrofotometresi ile tayinine uygulanabilir.

Tezin son çalışmasında, zenginleştirme yöntemi olarak, sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinden ultrasonik destekli-iyonik sıvı - dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanarak eser düzeydeki kurkumin boyar maddesinin sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yöntemin tayin basamağında UV-VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. Geliştirilen metot için optimum şartların bulunması amacıyla yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

İlk olarak, kurkumin' in geri kazanımın etkileyen pH en önemli parametrelerdendir. Model çözeltilerin pH' sı tampon çözeltiler kullanılarak ayarlanmıştır. Model çözeltilerin pH' sı 2-9 aralığında çalışılmıştır. Kurkumin boyar maddesinin kantitatif geri kazanımı pH 2-7 aralığında elde edilmiştir; optimum pH 3 olarak seçilmiştir.

Ekstraksiyon yönteminde, yoğunluğu sudan yüksek olan ve santrifüjleme işlemi ile sulu fazdan kolaylıkla ayrılabilen, kloroform, karbontetraklorür, diklorometan, klorobenzen gibi organik çözücüler, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır. Kurkumin' in kantitatif olarak geri kazanma değerlerinin en yüksek diklorometanda elde edilmiştir.

İyonik sıvı- dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde, ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen diklorometanın hacminin kurkumin boyar maddesinin geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Belirlenen deneysel şartlar altında, 0,25–5,0 mL aralığında ekstraksiyon çözücü hacmi etkisi incelenmiştir. Kurkumin' in geri kazanımı için en iyi sonuç 1,5 mL diklorometan uygulandığında elde edilmiştir.

Kurkumin' in iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikroekstraksiyon ile zenginleştirilmesinde, iyonik sıvı türleri etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı iyonik sıvılar kullanılmıştır. Kurkumin için kantitatif olarak geri kazanma değerleri, en iyi sonuç 1-bütül-3 metil imidazolyum hekzaflorofosfat kullanıldığında elde edilmiştir.

Kurkumin' in geri kazanımına iyonik sıvı 1-bütıl-3 metil imidazolyum hekzaflorofosfat hacminin etkisi incelenmiştir. Böylelikle iyonik sıvı olarak kullanılan 1-bütıl-3 metil imidazolyum hekzaflorofosfat hacmi 25–300 μL aralığında kullanılmıştır. Kurkumin boyar maddesinin geri kazanılması değerleri 50-300 μL aralığında kantitatif elde edilmiştir, optimum hacim olarak 75 μL iyonik sıvı kullanıldı.

Ultrasonik destekli-iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikroekstraksiyon ile kurkumin' in zenginleştirilmesinde ultrasonik dalga süresinin etkisi incelenmiştir. Belirlenen optimum deneysel şartları altında, 0–10 dak aralığında ultrasonik dalga süresinin taraması yapılmıştır. Optimum ultrasonik dalga süresi 4 dakika olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon işlemi sırasında vorteks kullanılmaz ise, geri kazanma verimlerinin düştüğü görülmüştür. Bu nedenle, tüm ekstraksiyon işlemlerinde vorteks kullanılmıştır.

Kurkumin zenginleştirmede, ekstraksiyon işlemi sonrasında sulu faz ile organik fazı ayırmak için santrifüjleme işlemi gerekmektedir. Optimum deneysel şartlarını sabit tutarak 2500–4000 rpm aralığında santrifüj hızı taraması yapılmıştır. Optimum santrifüj devri 3500 rpm olarak belirlenmiştir.

UA-IL-DLLME ile zenginleştirmede, santrifüj süresinin kurkuminin geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Optimum deneysel şartları altında, 2–10 dak aralığında santrifüjlendi, elde edilen sonuçlara göre optimum santrifüj süresi olarak 8 dak seçilmiştir.

Kurkumin' in geri kazanımına örnek hacminin etkisini incelemek için optimum şartlarda yapılan deneyler ile örnek hacmi 5-50 mL arası yapılmıştır. Optimum örnek hacmi olarak 10 mL seçilmiştir.

Geliştirilen yöntemin çeşitli gıda ve su örneklerine uygulanması amaçlandığından örneklerde bulunabilecek bazı matriks iyonların etkileri araştırılmıştır.

Geliştirilen UA-IL-DLLME yöntemi, analitik açıdan değerlendirilmiş ve elde edilen verilere göre gözlenebilme sınırı 0,51 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü kurkumin boyar maddesi için 80 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, geliştirilen ultrasonik destekli-iyonik sıvı-dağılımlı sıvı sıvı mikroektraksiyon yöntemi çeşitli su ve gıda örneklerdeki kurkumin ayrılması-zenginleştirilme sonrası UV-VIS spektrofotometresi ile tayinine uygulanmıştır.



6. KAYNAKLAR

- Agnieszka, Z.G., ve Tomasz, G., 2011. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 30, 1382–1399.
- Akbari, A., Remigy, J.C., ve Aptel, P., 2002. Treatment of Textile Dye Effluent Using a Polyamide-Based Nanofiltration Membrane. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41, 601–609.
- Al-Degs, Y., Kharaisheh, M.A.M. ve Allen, S.J., 2000. Effect of Carbon Surface Chemistry on The Removal of Reactive Dyes From Textile Effluent. *Water Research*, 34, 927–935.
- Al-Degs, Y.S., 2009. Determination of Three Dyes in Commercial Soft Drinks Using HPLC/GO and Liquid Chromatography. *Food Chemistry*, 117, 3, 485–490.
- Al-Ghouti, M.A., Khraishes, M.A.M., Allen, S.J., ve Ahmad, M.N., 2003. The Removal of Dyes From Textile Wastewater: A Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth. *Journal of Environmental Management*, 69, 229-238.
- Altınöz, S., ve Toptan, S., 2002. Determination of Tartrazine and Ponceau-4R in Various Food Samples by Vierordt's Method and Ratio Spectra First-Order Derivative UV Spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15, 6, 667–683.
- Anand, P., Kunnumakkara, A.B., Newman, R.A., ve Aggarwal, B.B., 2007. Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises. *Molecular Pharmaceutics*, 4, 807–818.
- Andreadakis, A., 1997. Pretreatment of Industrial Wastewaters II, Selected Proceedings of the Second IAWQ International Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters. Edited By Water Science and Technology, 36, 189–196.
- Angelino, S., Fell, A.F., ve Gennaro, M.C., 1998. Development of System Suitability Tests for Ion-Interaction Chromatography of Colorants on Reversed-Phase Packing Materials. *Journal of Chromatography A*, 797, 65–74.
- Ansoria, M.J., Ahmadb, S., Kohlia, K., Alia, J., ve Khara, R.K., 2005. Stability-indicating HPTLC Determination of Curcumin in Bulk Drug and Pharmaceutical Formulations. *Journal of Pharmacology Biomedical Analytical*, 39, 132–138.

- Anthemidis, A.N., ve Ioannou, K.I.G., 2009. On-line Sequential Injection Dispersive Liquid-liquid Microextraction System for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper and Lead in Water Samples. *Talanta*, 79, 86–91.
- Anthemidis, A.N. ve Ioannou, K.G., 2009. On-line Sequential Injection Dispersive Liquid–Liquid Microextraction System for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper and Lead in Water Samples. *Talanta*, 79, 86–91.
- Arnold, L.E., Lofthouse, N., ve Hurt, E., 2012. Neurotherapeutics, Artificial Food Colors and Attention-Deficit/Hyperactivity Symptoms: Conclusions to Dye For. *Neurotherapeutics*, 9, 599-609.
- Bağcı, T., 1997. Gıda Katkı Maddeleri ve Sağlığımız Üzerine Etkileri. *Hacettepe Tıp Dergisi*, 28, 18-23.
- Barrows, N., Lipman, A.L., ve Bailey, C.J., 2009. Color Additives: FDA's Regulatory Process and Historical Perspectives. FDA (Reprinted from Food Safety Magazine October/November).
- Baser, İ., ve İnanıcı, Y. 1990. Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi. Yayın No:482.
- Bayhan, A., Küçükkömürler, S. ve Yentür, G., 1998. Bazı Gıda Maddelerine Katılan Yatay Tatlandırıcılar Üzerinde Araştırmalar. *Gıda dergisi*, 22 (3), 123-130.
- Berzas-Nevadoa, J.J., ve Guiberteau-Cabanillasa, C., 1997. Separation and Determination of Dyes by Ion-Pair Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 20, 18.
- Berzas-Nevadoa, J.J., ve Guiberteau-Cabanillasa, C., 1999. A Reverse Phase HPLC Method to Determine Six Food Dyes Using Buffered Mobile Phase. *Analytical Letters*, 31, 14.
- Biparva, P., Ranjbari, E., ve Hadjmohammadi, M.R., 2010. Application of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Spectrophotometric Detection to The Rapid Determination of Rhodamine 6G in Industrial Effluents. *Analtical Chimica Acta*, 674, 206-210.
- Bişgin, A., Uçan, M., ve Narin, İ. 2015. Comparison of Column Solid-Phase Extraction Procedures for Spectrophotometric Determination of E129 (Allura Red) in

- Foodstuff, Pharmaceutical, and Energy Drink Samples. *Journal of AOAC International*, 98, 946-952.
- Calışır, Z.E. ve Çalışkan, D., 2003. Gıda Katkı Maddeleri ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 32, 193-206.
- Cannon, G. 1988. *The Politics of Food*. London: Century. 161. ISBN 0-7126-1717-5.
- Chen, D., Crimmins, D.L., Hsu, F.F. ve Lindberg, H.F., 1998. Hemoglobin Raleigh As the Cause of A Falsely Increased Hemoglobin A1c in an Automated Ion-Exchange HPLC Method. *Clinical Chemistry*, 44, 1296-1301.
- Collier, S.W., Storm, C.E., ve Bronaugh, V.E., 1993. Toxicology and Applied, Reduction of Azo Dyes During in Vitro Percutaneous Absorption. *Toxicol Apply Pharmacology*, 118, 73-79.
- Cornet, V., Govaert, Y., Moens, G., ve Van Loco, J., 2006. Development of a Fast Analytical Method for the Determination of Sudan Dyes in Chili-and Curry-Containing Foodstuffs by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Agricultural.- ACS Publications*.
- Das, S., Bhowal, J., Das, A.R., ve Guha, A.K., 2006, Adsorption Behavior of Rhodamine B on *Rhizopus Oryzae* Biomass. *Langmuir*, 22, 7265-7272.
- Daniel, M., ve Marmion. 1991. *Handbook of US Colorants: Foods, Drugs, Cosmetics, and Medical Devices*. John Wiley & Sons.
- Damant, A., Reynolds, S., ve Macrae, L., 1989. The Structural Identification of a Secondary Dye Produced from the Reaction Between Sunset Yellow and Sodium Metabisulphite. *Food Additives*, 6, 3, 1989.
- Dario, G., Fadila, D., Nikolina, B., Koji, N., ve Nobuyuki, H., 1991. Unique Ultraviolet-Visible and Circular Dichroism Behavior Due to Exciton Coupling in a Biscyanine dye. *Journal of America Chemical Society*, 113, 7046–7047.
- Desiderio, C., Marra, C., ve Fanali, S., 1998. Quantitative Analysis of Synthetic Dyes in Lipstick By Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography. *Electrophoresis*, 19, 1478–1483.
- Devassy, J.G., Nwachukwu, I.D., ve Jones, P.J., 2015. Curcumin and Cancer: Barriers to Obtaining A Health Claim. *Nutrition Reviews* 73, 155-65
- Downham, A., ve Collins. P., 2000. Colouring Our Foods in The Last and Next Millennium. *International Journal of Food Science*, Wiley Online Library.

- Dominguez, F.B., Diego, F.G., ve Mendez, J.H., 1990. Determination of Sunset Yellow and Tartrazine by Differential Pulse Polarography. *Talanta*, 37, 655-658.
- Edward, G. 1971. *Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry*, Acedmic Press New York.
- Elhkim, M.O., Heraud, F, ve Bemrah, N., 2007. New Considerations Regarding The Risk Assessment on Tartrazine . An Update Toxicological Assessment, İntolerance Reactions and Maximum Theoretical Daily İntake in France. *Regul Toxicol and Pharmacol*, 47, 308-316.
- Fan, Y., Meilan, C., Chao S. 2009. Ionic Liquids Extraction of Para Red and Sudan Dyes From Chilli Powder, Chilli Oil and Food Additive Combined With High Performance Liquid Chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 650, 65–69.
- Farhadi, K., Maleki, R., Nezhad, N.M., ve Samadi, N., 2010. Spectrophotometric Determination of Malachite Green Residue in Water Samples After Preconcentration on Surfactant-Coated Alumina. *Spectroscopy Letters* 43, 101-107.
- Ferit, Ö., ve Meliha, V., 1978. Sümerbank yayın. Boya kimyası.
- FDA. 2007. How Safe Are Color Additives. Consumer Update. Food and Drug Administration, Washington, D.C., 10.
- Forgacs, E., ve Cserhati, T., ve Oros, G., 2004. Removal of Synthetic Dyes From Food Ingredients & Colors. 2010. International Food Information Council. June 29. Retrieved Feb 15 2012.
- García-Falcón, M.S., ve Simal-Gandara, J., 2005. Determination of Food Dyes in Soft Drinks Containing Natural Pigments by Liquid Chromatography With Minimal Clean-Up. *Food Control*, 16, 293-297.
- Gennaro, M.C., Gioannini, E., Angelino, E., ve Aigotti, R., 1998. Identification and Determination of Red Dyes in Confectionery by İon-İnteraction High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 797, 265–74.
- Gemeay, A.H., 2002. Kinetics and Mechanism of The Reduction of Some Azo-Dyes By İnorganic Oxysulfur Compounds. *Dyes and Pigments*, 54 (3), 201–212.
- Gisbert, O. 1999. *Coloring of Food, Drugs, and Cosmetics*, Marcel Dekker New York.

- Griffiths, M.D., (2005). A ‘components’ Model of Addiction Within A Biopsychosocial Framework. *Journal of Substance Use*, 10, 191-197.
- Gülderen, Y., Melek, Y. ve Bayhan, A., 1998. Bazı Gıda Maddelerine Katılan Sentetik Boyaların Miktarlarının Araştırılması. *The Journal of Good*, 23, 195-198.
- Güler, Z. ve Enecür, H., 2005. Draje Yüzeyinde Kullanılan Renklendiricilerin UV/VIS Spektrofotometre ile Kalitatif ve Kantitatif Olarak Belirlenmesi. *Gıda Dergisi*, 287-292.
- Guo, Y., Zhao, J., Zhang, H., Yang, S., Qi, J., Wang, Z., ve Xu, H., 2005. Use of Rice Husk- Based Porous Carbon for Adsorption of Rhodamine B from Aqueous, Solutions. *Dyes And Pigments*, 66, 123-128.
- Guddadarangavvanahally, K. J., Lingamullu, J.M.R., Kunnumpurath, K.S., 2002. Improved HPLC Method for the Determination of Curcumin, Demethoxycurcumin, and Bisdemethoxycurcumin. *Journal of Agricultural Food Chem* 50, 3668–3672.
- Hancock, M., 1997. Potential for Colourants from Plant Sources in England & Wales. UK Central Science Laboratory. Retrieved 20 January 2013. "The Use of Natural Dyes in The UK and The Rest of The Western Economies Has Been Replaced Commercially By Synthetic Dyes, Based Mainly on Aniline and Using Petroleum Or Coal Tar As The Raw Stock."
- Hanne, H., Tønnesen, J., 1983. High-performance Liquid Chromatography of Curcumin And Related Compounds. *Journal of Chromatography A*, 259, 367–371.
- Hashem, M.M., Atta, A.H., Arbid, M.S. ve Nada, N.D., 2010. Immunological Studies On Amaranth, Sunset Yellow and Curcumin As Food Colouring Agents in Albino Rats. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 6, 1581–1586.
- He, Y., Pohl, J., Engel, R., Rothman, L., ve Thomas, M., 2009. RepARATION of Ionic Liquid Based Solid-Phase Microextraction Fiber And Its Application To Forensic Determination Of Methamphetamine And Amphetamine In Human Urine. *Journal of Chromatography*, 1216, 24, 4824–4830.
- He, Y., ve Lee, H.K., 1997. Liquid-Phase Microextraction in a Single Drop of Organic Solvent by Using a Conventional Microsyringe. *Analytical Chemistry*, 69, 4634–4640.

- Hofer, K., ve Jenewein, D., 1997. Quick Spectrophotometric Identification of Synthetic Food Colorants By Linear Regression Analysis, *Zeitschrift Für Lebensmitteluntersuchung* 204, 32-38.
- Hu, T.L., 2001. Kinetic of Azo Reductase and Assessment of Toxicity of Metabolic Products From Azo Dyes by *Pseudomonas Luteol*. *Water Science Technology*, 43 (2), 261-269.
- Ibrahim, M., Poonam, N., Datel, S., Roger, M., 1996. Microbial Decolorization of Textile-Dyecontaining Effluents: A Review, *Bioresource Technology*, 58, 217–227
- Indra, D.M., Vimal, C.S., Nitin, K.A., Indra, M.M., 2005. Adsorptive Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon-Kinetic Study And Equilibrium Isotherm Analyses. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 264, (1–3), 17–28.
- Iqbal, M.J. ve Ashiq, M.N., 2007. Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions on Activated Charcoal. *Journal of Hazardous Materials B139*, 57-66.
- Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., ve Mittal A., 2006, Removal of the Hazardous Dye Rhodamine B Trough Photocatalytic and adsorption Treatments. *Journal of Environmental Management*, 1-9.
- Jeannine, D., 2003. The Impact of Perceptual Interactions on Perceived Flavor. *Food Quality And Preference*, 14, 137–146. doi:10.1016/S0950-3293(03)00041-7.
- Ji-Lai, G., Bin, W., Guang-Ming, Z., Chun-Ping Y., Cheng-Gang, N., Qiu-Ya, N., Wen-Jin, Z., Yi, L., 2008. Removal of Cationic Dyes From Aqueous Solution Using Magnetic Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposite as Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2–3), 1517–1522.
- Jiahn-Haur, L., Yi-Shiang, H., Yu-Ching, L., Fu-Yung H., Shih-Hsiung, W., ve Tzu-Hua, W., 2016. Anticataractogenesis Mechanisms of Curcumin and a Comparison of Its Degradation Products: An in Vitro Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64 (10), 2080-2086
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S., 2003. Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application For The Removal of Dyes and Metal Ions From Aqueous Solutions. *Bioresource Technology*, 87, (1), 129–132.

- Kapdan, I.K. ve Kargı, F., 2000. Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. Turk Journal Engineering Environmental Science, 24, 161-169.
- Kaykioğlu, G. ve Debik, E., 2006. Color Removal from Textile Wastewater with Anaerobic Treatment Processes. Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4, 58-68.
- Katerina, S., Christina, F., Sakellarioub, N., ve Thomaidis, S., 2007. Determination of 13 Synthetic Food Colorants in Water-Soluble Foods By Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography Coupled With Diode-Array Detector. 583, 1, 30 103–110.
- Keskin, H., 1999. Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Kimya Fakültesi. No: 3, Osman Yalçın Matbaası, (II. Baskı), 1525.
- Kocaer, O.U., ve Alkan, U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7 (1), 47.
- Kornbrust, D., ve Barfknecht, T., 1985. Testing of 24 Food, Drug, Cosmetic and Fabric Dyes in The in Vitro and The in Vivo/In Vitro Rat Hepatocyte Primary Culture/DNA Repair Assays. Environmental Mutagenesis, 7, 101–120.
- Kucharska, M., ve Grabka, K., 2010. A Review of Chromatographic Methods for Determination of Synthetic Food Dyes. Talanta, 80, 1045–1051.
- Lancaster, F.E., ve Lawrence, J.F., 1992. Determination of Total Nonsulphonated Aromaticaminesin Soft Drinks and Hard Candies Be Reduction and Derivatization Followed By High Performance Liquid Chromatography. Food Additive Contaminant, 9, 171-182.
- Larsen, J.C., 1991. Erytrosine: Toxicological Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. 37th Meeting of JECFA WHO Food Additives Series, 28, 171-180.
- Liu, Y., Zhao, E., Zhu, W., Gao, H., ve Zhou, Z., 2009. Determination of Four Heterocyclic Insecticides by Ionic Liquid Dispersive Liquid–Liquid Microextraction In Water Samples. Journal of Chromatography. A, 1216, 885–891.

- Lockey, S.D., 1977. Hypersensitivity to Tartrazine (FD&C Yellow 5) and Other Dyes And Additives Present in Food and Pharmaceutical Products. *Annals of Allergy*, 38, 206-210.
- Malik, P.K., 2004. Dye Removal from Wastewater Using Activated Carbon Developed From Sawdust: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 113, 81–88.
- Macrae., R, Robinson, R.K, Stadler, M.J., 1995. *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, Academic Press, London, San Diego, New York, 3, 1870.
- Manolova, Y., Deneva, ve V., Antonov, L., 2014. The Effect of The Water on The Curcumin Tautomerism: A Quantitative Approach. *Spectrochimica Acta* 132A (1), 815-819.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E., 2001. Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite. *Water Research*, 35, 3357–3366,
- Mekkawy, H.A., Ali, M.O., ve El-Zawahry, A.M., 1998. Toxic Effect of Synthetic and Natural Food Dyes on Renal and Hepatic Functions in Rats. *Toxicology Letters*, 95, 155-160.
- McKay, G., Porter, J.F., ve Prasad, G.R., 1999. The Removal of Dye Colours From Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials. *Water Air Soil Pollut*, 114, 423-38.
- Ming-Ren, F., ve Kan-Jung, C., 2002. Determination of Sulphonated Azo Dyes in Food By Ion-Pair Liquid Chromatography with Photodiode Array and Electrospray Mass Spectrometry Detection. *Talanta*, 56, 663–671.
- Nagarethinam, K., ve Mariappan M.S., 2001. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue By Adsorption on Various Carbons—A Comparative Study. *Dyes and Pigments*, 51, 125–40.
- Namasivayam, C., ve Kavitha, D., 2002. Removal of Congo Red from Water by Adsorption Onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, An Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments*, 54, 47–58.
- Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., ve Doğan, M., 2000. Determination of Trace Metal Ions By AAS in Natural Water Samples After Preconcentration of

- Pyrocatechol Violet Complexes on an Activated Carbon Column. *Talanta*, 52, 6, 1041–1046.
- News of Food; U.S. May Outlaw Dyes Used to Tint Oranges and Other Foods. *New York Times*. January 19, 1954, Tuesday. "The Use of Artificial Colors to Make Foods More Attractive to The Eye May Be Sharply Curtailed by Action of The United States Food and Drug Administration. Three of The Most Extensively Used Coal Tar Dyes Are Being Considered for Removal from The Government's List of Colors Certified as Safe For Internal and External Use and Consumption.
- Nedelcev, T., Racko, D., ve Krupa, I., 2008. Preparation and Characterization of a New Derivative of Rhodamine B With an Alkoxysilane Moiety. In: *Dyes and Pigments*. 76, 550-556
- Nevado, J.J.B. Cabanillas, C.G., ve Salcedo, A.M.C., 1999. Method Development and Validation for The Simultaneous Determination of Dyes in Foodstuffs by Capillary Zone Electrophoresis. *Analytica chimica acta*, 378, 63–71.
- Nicolet, L. Ve Rott, V., 1999. Recirculation of Powdered Activated Carbon for The Adsorption of Dyes İn Municipal Wastewater Treatment Plant. *Water Science Technology*, 40, 191–198.
- Oka, H., Ikai, Y., Kawamura, N., Yamada, M., ve Inoue, H., 1987. Simple Method for The Analysis of Food Dyes on Reversed-Phase Thin-Layer Plates. *Journal of Chromatography A*, 411, 437-444.
- Oka, H., Ikai, K., Kawamura, N., ve Hayakawa, M., 2001. Purification of Food Color Red No. 106 (Acid Red) Using High-Speed Counter-Current Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 538, 149-156
- Onal, Y., Akmil-Basar, C., Eren, D., Sarıcı-Ozdemir, C., ve Depci, T., 2006. Adsorption Kinetics of Malachite Green onto Activated Carbon Prepared from Tuncbilek Lignite. *Journal of Hazardous Materials*, B128, 150-157
- Ostlie, K.R., Hein, G.L., Higley, L.G., Kaster, L.V., ve Shower, H.V., 1984. European Corn Borer (Lepidoptera: Pyralidae) Development, Larval Survival, and Adult Vigor on Meridic Diets Containing Marker Dyes. 77, 118-120.
- Ozkaya, I., Oflar, Z. ve Erkan, T., 2004. Gıda Katkı Maddeleri ve Toksinler. Sağlıkta ve Hastalıkta Beslenme. İstanbul:Deomed Medikal Yayıncılık 2004: 39-44.

- Papić, S., Koprivanac, N., Božić, A.L. ve Meteš, A., 2004. Removal of Some Reactive Dyes From Synthetic Wastewaters by Combined Al (III) coagulation/carbon Adsorption Process. *Dyes and Pigments*, 62, 291-298.
- Parham, H., Pourreza, N., ve Rahbar, N., 2009. Solid Phase Extraction of Lead And Cadmium Using Solid Sulfur as A New Metal Extractor Prior to Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 588–592.
- Parham, H., ve Rahbar, N., 2009. Solid Phase Extraction–Spectrophotometric Determination of Fluoride in Water Samples Using Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Talanta*, 80, 664–669.
- Parham, H., Zargar, B., Heidari, Z., ve Hatamie, A., 2011. Magnetic Solid-Phase Extraction of Rose Bengal Using Iron Oxide Nanoparticles Modified with Cetyltrimethylammonium Bromide. *Journal of the Iranian*, 8, 9-16.
- Pena-Pereira, F., Lavilla, I., ve Bendicho, V., 2009. Miniaturized Preconcentration Methods Based on Liquid–Liquid Extraction and Their Application in Inorganic Ultratrace Analysis and Speciation: A Review. *Spectrochim. Acta B*, 64, 1–15.
- Pearcea, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T., 2003. The Removal of Colour From Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells: A Review. *Dyes and Pigments*, 58 (3), 179–196.
- Pinheiro, H.M., Touraud, E., Thomas, O., 2004. Aromatic Amines From Azo Dye Reduction: Status Review With Emphasis on Direct UV Spectrophotometric Detection in Textile Industry Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 61, (2), 121–139.
- Pourreza, N., Rastegarzadeh, S. and Larki, A., 2008. Micelle-Mediated Cloud Point Extraction and Spectrophotometric Determination of Rhodamine B Using Triton X-100. *Talanta*, 77, 733-736.
- Preetha, A., Ajaikumar, B., Kunnumakkara, R., Newman, A. ve Bharat, B., 2007. Aggarwal Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises, Cytokine Research Laboratory and Pharmaceutical Development Center, Department of Experimental Therapeutics, The University of Texas M. D. Anderson Cancer Center, Houston, Texas 77030. *Molecule Pharmaceutics*, 4, 807–818

- Rafii, F., Hall, J.D. ve Cerniglia, C.E., 1997. Mutagenicity of Azo Dyes Used in Foods, Drugs and Cosmetics Before and After Reduction by Clostridium Species from The Human İntestinal Tract Food and Chemical Toxicology, 35, 897-901.
- Rizova, V., ve Stafilov. T., 1995. XAD-2 HPTLC Method of İdentification and Determination of Some Synthetic Food Colourings. Analytical Letters, 7, 1305-1316.
- Saldamlı, İ., 1985. Gıda Katkı Maddeleri ve İngrediyenler. H.Ü. Gıda Müh. Bölümü, Önder Matbaası, Ankara, 131.
- Saldamlı, İ., 1991. Food Additives and Our Health. Katkı Pediatri Dergisi, 12, March-April, 171-174, Ankara. 21.
- Saldamlı, İ., 1991. Food Additives, Nutrition and The Health of Consumer. Gıda Sanayi Dergisi, 5, 16-17, Ankara
- Saldamlı, İ., ve. Uygun, Üç, 1997. The İmportance of Food Additives Under The Scope of The New Food Law. Gıda Yayıncılık, September Special Edition.
- Sarioğlu, M. ve Dean, C., 1998. Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi İçin UAS B (Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği. İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 37-42.
- Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., ve Soylak, M., 2008. Biosorption Of Cd (II) and Cr (III) From Aqueous Solution by Moss (Hylocomium Splendens) Biomass: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. Chemical Engineering Journal, 144, 1–9.
- Saito, Y., Imaizumi, M., Takeichi, T., ve Jinno, K., 2002. Miniaturized Fiber-In-Tube Solid-Phase Extraction As The Sample Preconcentration Method For Microcolumn Liquid-Phase Separations. Analytical and bioanalytica, 372, 164-168.
- Senel, U., Sur, H.I., Demirtas, M., 2012. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Bazı Sentetik Reaktif Boyarmaddelerin Mutajenik Etkisinin Umu-Test ile Araştırılması. Ekoloji, 21, 49-56.
- Shaobin., W. ve Zhub, Z.H., 2006. Characterisation And Environmental Application of an Australian Natural Zeolite For Basic Dye Removal From Aqueous Solution. Journal of Hazardous Materials, 136, 946–952.

- Shaobin, W., Huiting, L. ve Longya, X., 2006. Application of zeolite MCM-22 for Basic Dye Removal from Wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 71–78.
- Sílvia, B., Neus, C., Vanessa, A., María, T., Francisco, J., López, S., Josep, M.A., 2001. Curcumin, a Natural Product Present in Turmeric, Decreases Tumor Growth But Does Not Behave as an Anticachectic Compound in A Rat Model. *Cancer Letters*, 167, 33–38.
- Slussarenko, S., Guenther, B.D., Shih, M.Y. ve Chen, P., 1998. Optically Induced Space-Charge Fields, Dc Voltage, and Extraordinarily Large Nonlinearity in Dye-Doped Nematic Liquid Crystals. *Optics Letters*, 23 253-255.
- Stevens, L., Kuczek, T., Burgess, J., Stochelski, M., Arnold, L., ve Galland, L., 2013. Mechanisms of Behavioral, Atopic and Other Reactions to Artificial Food Colors in Children. *Nutrition Reviews*, 71(5), 268-281. doi:10.1111/nure.12023.
- Song, Q., Fei, H., Shaoning, Y., Gang, C., 2008. Magnetic Removal of Dyes From Aqueous Solution Using Multi-Walled Carbon Nanotubes Filled with Fe₂O₃ particles. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2–3), 643–647.
- Soylak, M., Unsal, Y.E., Yılmaz, E., ve Tüzen, M., 2011. Determination of Rhodamine B in Soft Drink, Waste Water and Lipstick Samples after Solid Phase Extraction. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 8, 1796–1799
- Souka, N., ve Ayad, N., 1990. Dosimetric Studies Based on The Radiation-Induced Bleaching of Sudan Red And Sudan Blue Dyes in Organic Solutions, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, 41, 8, 739–744.
- Şahin, N. Ve Türkoğlu, Ş., 2014. Bazı Tekstil Boyalarının Drosophila Melanogaster'de Ömür Uzunluğu, Yaşama Yüzdesi ve Yavru Birey Sayısına Etkileri. *Cumhuriyet Science Journal*, 35, 1300-1949.
- Tan, B.T., Teng, T.T. ve Omar, A.K., 2000. Removal of Dyes and İndustrial Dye Wastes by Magnesium Chloride. *Water Research*, 34, 597–601.
- Tan, L, ve Sudan, R.G., 1992. Removing Color from A Groundwater Source. *Journal of Water Works Associate*, 84, 79–87.
- Tang, B., Ma, L., Wang. H., ve Guo-ying, Z., 2002. Study on the Supramolecular Interaction of Curcumin and β-cyclodextrin by Spectrophotometry and Its

- Analytical Application. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 50, 1355–1361.
- Tahereh, A., Shayessteh, D., Ali, M., ve Haji, S., 2010. Separation/preconcentration and Determination Of Vanadium With Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop (DLLME-SFO) and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*, 82, 208–212.
- Temiz, A., Özbaş, Ş.Y. ve Saldamlı., İ., 1987. The Parameters in Food Toxicology. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 44, Ankara.
- Teddy, C., David, T., Joshua, P., Martina, H., ve Megan, S., 2016. Lord.Curcumin-Loading-Dependent Stability of PEGMEMA-Based Micelles Affects Endocytosis and Exocytosis in Colon Carcinoma Cells *Molecular Pharmaceutics* 13, (3), 924-932.
- Tim. R., Geoff, M., Roger, M., Poonam, N., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77 (3), 247–255.
- Topsoy, H., Demirer, A. ve Bozkurt, M., 1991. Bazı Şekerli Gıdalara Katılan Sentetik Organik Gıda Boyalarının Miktar Tayini. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 48, 21.
- Tüzen, M., Ünsal, Y.E., Soylak, M. 2011. Spectrophotometric Determination of Trace Levels of Allura Red in Water Samples After Separation and Preconcentration. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 1183–1187.
- Ünsal, Y.E., Soylak, M., ve Tuzen, M., 2014. Spectrophotometric Detection of Rhodamine B after Separation-Enrichment by Using Multi-walled Carbon Nanotubes. *J AOAC Int.*, 97, 1459-62. doi: 10.5740/jaoacint.12-458.
- Ünsal, Y.E., Soylak, M., ve Tuzen, M., 2015. Dispersive Liquid–Liquid Microextraction–Spectrophotometry Combination for Determination of Rhodamine B in Food, Water, and Environmental Samples. *Desalination and Water Treatment*, 55, 8.
- Ünsal, Y.E., Tuzen, M., ve Soylak, M., 2014. Spectrophotometric Determination of Sudan Blue II in Environmental Samples after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *Química Nova*, 37.

- Ünsal, Y.E., Tuzen, M., ve Soylak, M., 2015. Separation and Preconcentration of Sudan Blue II Using Membrane Filtration and UV-Visible Spectrophotometric Determination in River Water and Industrial Wastewater Samples. *Journal of AOAC International* 98, 213-7. doi: 10.5740/jaoacint.13-037.
- Ünsal, Y.E., Tüzen, M., Ve Soylak, M., 2014. Speciation of Chromium By The Combination of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Microsample Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 173-181.
- Ünsal, Y.E., Soylak, M., ve Tuzen, M. 2015. Ultrasound-assisted Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Preconcentration of Patent Blue V and Its Determination in Food Samples by UV-Visible Spectrophotometry. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 203.
- Van der, FP., Lettinga, G. ve Field, J.A., 2001. Azo Dye Decolorization by Anaerobic Granular Sludge. *Chemosphere*, 44, 1169-1176.
- Vogel, H. ve Pelletier, J., 1815. Curcumin-biological and Medicinal Properties, *Journal de Pharmacie I*, 289.
- Wilens. T.E., Biederman, J., Spencer, T.J., 2002. Attention deficit/hyperactivity disorder across the lifespan. *Annual Review of Medicine*, 53, 113-131.
- Wang, Q., Li, J., Bai, Y., Lu, X., Ding, Y., Yin, S., Huang, H., Ma, H., Wang, E., ve Su, L., 2013. Photodegradation of textile dye Rhodamine B Over a Novel Biopolymer-Metal Complex Wool-Pd/Cds Photocatalysts Under Visible Light Irradiation. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology. B, Biology*. Band 126, 47-54.
- Wang, H., Chengwu, Li., Liqun, Z., ve Jia, L, 2010. Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B By Heat-Treated Nanometer Anatase TiO₂ powder. *Inorganic Materials*, 46, 9, 965-970.
- Wang J., Zhong, H., Liang, C., 2010. Determination of Chrysoidin and Auramine O in Food by Solid Phase Extraction-Ultra Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Analysis and Testing Technology and Instrument*, 89, 237-245.
- Xiaomeng, S., Xiaoyan, L., Junjie, L., Min, L., Fuhou, L., Xuecai, T., Pengfei, L., ve Weiqiang, L., 2015. Synthesis and Characterization of Core-Shell Magnetic

- Molecularly Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction and Determination of Rhodamine B in food. *Food Chemistry*, 171, 292–297.
- Xiuhua, S., Changlu, G., Weidong, C., Xiurong, Y, Erkang, W., 2002. Capillary Electrophoresis With Amperometric Detection of Curcumin in Chinese Herbal Medicine Pretreated By Solid-Phase Extraction. *Journal of. Chromatogr A* , 117–125.
- Yan, H., Wang, H., Qiao, J., ve Gengliang Y. 2011. Molecularly Imprinted Matrix Solid-Phase Dispersion Combined with Dispersive Liquid–Liquid Microextraction for The Determination of Four Sudan Dyes in Egg Yolk. *Journal of Chromatography A*, 1218, 2182–2188.
- Yixiao, S., Xiumei, Z., Witoon, P. ve Zhimin, X., 2014. Simultaneous Determination of Red and Yellow Artificial Food Colourants and Carotenoid Pigments In Food Products. *Food Chemistry*, 157 (15), 553–558.
- Young, E., Patel. S. ve Stoneham. M., 1194. The Prevalence of Reaction to Food Additives In Children With Atopic Symptoms. *Allergy*, 49, 31-37.
- Zanoni, M.V.B., Fogg, A.G., Barek, J., ve Zima, J., 1995. Electrochemical Investigations of Reactive Dyes; Polarographic Determination of Anthraquinone-Based Chlorotriazine Dyes. *Analytica chimica acta*, 315, 41-54.
- Zavastin, D., Igor C., ve Mariana, B. 2010. Preparation, Characterization and Applicability of Cellulose Acetate–Polyurethane Blend Membrane In Separation Techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 370, 120–128.
- Zhao, J., Wu, Y., ve Yang, T. 2009. Solid-phase Extraction and HPLC Determination of Six Sudan Reds and Para Red in Pepper Oil. *Journal of AOAC International*, 2009-16.
- Zhang, Y., Lintong, H., Xin, L, ve Bifeng, L. 2015. Highly-sensitive and Rapid Detection of Ponceau 4R and Tartrazine in Drinks Using Alumina Microfibers-Based Electrochemical Sensor. *Food Chemistry*, 166, 352–357.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yunus Emre ÜNSAL

Baba Adı : Hüseyin

Ana Adı : Kiraz

Doğum Yeri : İncesu

Doğum Tarihi : 03.06.1985

İlk ve orta öğrenimini 2003 yılında İncesu'da tamamladı. 2003 yılında kazanmış olduğu Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2007-2008 yılında bitirdi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'dan 2009-2010 döneminde mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora programına başladı.

İletişim Bilgileri:

Adres: Şehit Fatih Duman Sok. Mevlana Mah. Besna Konağı Kat:14-53 Talas / Kayseri

GSM: 0546 475 07 39

y.emreunsal@hotmail.com

yunusemreunsal@gmail.com