

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**POTANSİYOMETRİK SUNSET YELLOW SEÇİCİ ELEKTROT
GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet AYDIN
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**POTANSİYOMETRİK SUNSET YELLOW SEÇİCİ ELEKTROT
GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet AYDIN

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FYL-2018-7572**
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN- 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU danışmanlığında, Mehmet AYDIN tarafından sunulan "Potansiyometrik Sunset Yellow-Seçici Elektrot Geliştirilmesi ve Uygulamaları" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 23/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Gülşah S. KANBEROĞLU

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Raciye MERAL

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/07/2019 tarih ve 2019/40 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet AYDIN

ÖZET

POTANSİYOMETRİK SUNSET YELLOW SEÇİCİ ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

AYDIN, Mehmet

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU

Temmuz 2019, 65 sayfa

Bu tez çalışmasında, gıda boyar maddesi olan sunset yellow'u tayin etmek için kullanılan potansiyometrik bir iyon seçici elektrot (İSE) geliştirildi. Sunset yellow-Metiltrioktilamonyumklorür iyon çifti sentezlendi. Sentezlenen iyon çifti elektrot membranının yapısında iyonofor madde olarak kullanıldı. Membran optimizasyonu için, sentezlenen iyon çifti kullanılarak değişik kompozisyonlarda PVC membran iyon seçici elektrotlar üretildi ve bu elektrotların potansiyometrik performans özellikleri araştırıldı. En iyi potansiyometrik performans özelliklerini % 3.0 sunset yellow-Metiltrioktilamonyum (Sunset-MTOA) iyon çifti % 64.8 Nitrofeniloktiletler (NPOE), % 32.0 Polivinilklorür (PVC) ve % 0.2 Potasyum tetrakis (4-klorofenilborat) (KTpClPB), bileşimine sahip elektrodun sergilediği belirlendi. Bu elektrodun doğrusal çalışma aralığı 1.0×10^{-5} - 5.0×10^{-2} M, 10 katlık konsantrasyon değişimindeki eğimi, 23.6 mV, tayin limiti, 1.0×10^{-5} M, pH çalışma aralığı: 6.4-9.1, cevap zamanı ≈ 5 sn olarak belirlendi. Elektrot oldukça tekrarlanabilir bir potansiyometrik cevap sergiledi.

Anahtar kelimeler: İyon çifti, İyon-seçici elektrot, Potansiyometri, Sunset yellow.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF POTENTIOMETRIC SUNSET YELLOW SELECTIVE ELECTRODE AND ITS APPLICATIONS

AYDIN, Mehmet

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU

July 2019, 65 pages

In this thesis, a potentiometric ion selective electrode (ISE) was used to determine the food colorant sunset yellow. Sunset yellow-Methyltrioctylammonium chloride ion pair were synthesized. The synthesized ion pair was used as ionophore material in the structure of the electrode membrane. For membrane optimization, PVC membrane ion selective electrodes in different compositions were produced using synthesized ion pair and potentiometric performance characteristics of these electrodes were investigated. It was determined the best potentiometric performance characteristics exhibited the electrode which has the composition having 3.0 % sunset yellow-Methyltrioctylammonium (Sunset-MTOA) ion pair, 64.8 % nitrophenyloctyl ether (NPOE), 32.0 % polyvinylchloride (PVC) and 0.2 % potassium tetrakis (4-chlorophenylborate) (KTPCIPB). It was revealed that the linear operating range of this electrode was 1.0×10^{-5} - 5.0×10^{-2} M, the slope of the 10-fold concentration change was 23.6 mV, limit of detection was 1.0×10^{-5} M, pH operating range was 6.4-9.1, and the response time was ≈ 5 s. The electrode exhibited a highly reproducible potentiometric response.

Keywords: Ion pair, Ion selective electrode, Potentiometry, Sunset yellow.

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Öncelikle bilgi ve tecrübesiyle her daim yanımda olan ve ihtiyaç duyduğum anda yardımlarıyla destek veren, danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU'na ve her an yanımda olduklarını hissettiren aileme çok teşekkür ederim.

Bu çalışmaya maddi desteğinden dolayı Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na (Proje No: FYL-2018-7572) teşekkür ederim.

2019

Mehmet AYDIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Katkı Maddelerinin Tarihçesi	3
1.2. Gıda Katkı Maddeleri	4
1.2.1. Gıda katkı maddelerinin sınıflandırılması	4
1.2.2. Gıda katkı maddeleri kullanımında dikkat edilecek noktalar	5
1.2.3. Gıda katkı maddelerinin kullanılma nedenleri	5
1.3. E Kodu	8
1.3.1. E numara sistemine göre gıda katkı maddelerinin sınıflandırılması:	8
1.4. Sunset Yellow FCF (E110).....	9
1.5. Elektroanalitik Yöntemler.....	11
1.6. Potansiyometri	12
1.6.1. Potansiyometri tekniğinin tayin ilkesi	13
1.7. İyon Seçici Elektrotlar	15
1.7.1. Polimer-membran iyon-seçici elektrotlar	15
1.7.2. İyon seçici elektrotların performans özellikleri	18
1.7.2.1. Seçicilik	18
1.7.2.2. Tayin limiti	19
1.7.2.3. Cevap zamanı	20
1.7.2.4. Tekrarlanabilirlik	20
1.7.2.5. Doğrusal çalışma aralığı	21
1.7.2.6. Kullanım ömrü.....	21
1.7.2.7. pH çalışma aralığı.....	22
1.7.3. İyon seçici elektrotların avantaj ve dezavantajları.....	23

	Sayfa
1.7.4. İyon seçici elektrotların uygulamaları	24
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Kullanılan Kimyasallar	29
3.2. Kullanılan Cihazlar	29
3.3. Standart Çözeltiler	30
3.4. Tampon Çözeltinin Hazırlanması	30
3.5. Elektrotlarda İyonofor Madde Olarak Kullanılan İyon Çiftinin Sentezi	31
3.6. Elektrotların Hazırlanması	31
4. BULGULAR	33
4.1. Optimum Membran Bileşiminin Araştırılması	33
4.2. SY-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri.....	34
4.2.1. Sunset yellow-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin çizilmesi, eğimi, tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi	34
4.2.2. Sunset yellow-seçici elektrodun pH çalışma aralığının belirlenmesi	35
4.2.3. Tamponda sunset yellow seçici elektrodun potansiyometrik performansı	36
4.2.4. Tamponda sunset yellow seçici elektrodun cevap süresinin belirlenmesi.	38
4.2.5. Sunset yellow-seçici elektrodun tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi	38
4.2.6. SY-seçici elektrodun seçiciliğinin belirlenmesi	39
4.2.7. Sunset yellow seçici elektrodun kullanım ömrünün belirlenmesi	41
4.3. Sunset Yellow Seçici Elektrodun Elektroanalitik Uygulaması	41
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	43
KAYNAKLAR.....	45
ÖZ GEÇMİŞ.....	49

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. E koduna göre gıda katkı maddelerinin sınıflandırılması.....	9
Çizelge 4.1. İyonofor olarak SY-MTOA iyon çifti kullanılarak hazırlanan elektrot membranlarının bileşimleri.....	34
Çizelge 4.2. İyonofor olarak SY-MTOA iyon çifti kullanılarak hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri.....	35
Çizelge 4.3. A20, A21 ve A22 sunset yellow seçici elektrotun pH=7.4 tris / tris HCl tamponunda elde edilen potansiyometrik performans özellikleri.....	36
Çizelge 4.4. A-20 elektrodunun 10^{-2} M, 10^{-3} M ve 10^{-4} M sunset yellow çözeltilerindeki tekrarlanabilirlik sonuçları.....	39
Çizelge 4.5. Sunset yellow seçici elektrodun bazı anyonlara karşı seçicilik katsayıları.....	40
Çizelge 4.6. Sunset yellow seçici elektrodun UV ve Potansiyometrik yöntem ile numune analiz sonucu.....	42

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Sunset Yellow FCF (E110)'un moleküler yapısı	10
Şekil 1.2. Basit bir potansiyometrik sistem.	12
Şekil 1.3. Sıvı membran iyon seçici bir elektrodun şematik gösterimi	16
Şekil 1.4. Tayin limitinin belirlenmesi	19
Şekil 1.5. IUPAC'a göre cevap zamanı	20
Şekil 1.6. A türüne seçici bir elektrodun 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-4} M A çözeltilerinde ölçülen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği	21
Şekil 1.7. Doğrusal çalışma aralığı.....	21
Şekil 1.8. Ag^+ seçici bir elektrodun kullanım ömrü.....	22
Şekil 1.9. Ag^+ seçici bir elektrodun pH çalışma aralığı.....	23
Şekil 3.1. Potansiyometrik ölçüm sistemi	30
Şekil 3.2. Sunset Yellow ile iyon çifti oluşturmada kullanılan metiltrioktilamonyumklorürün kimyasal yapıları.....	31
Şekil 4.1. SY-seçici elektrodun pH çalışma aralığı.....	36
Şekil 4.2. 5.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-2} M, 5.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-3} M, 5.0×10^{-4} M, 1.0×10^{-4} M, 5.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-5} M sunset yellow çözeltilerinde pH 7.4 tris tamponunda sunset yellow seçici elektrodun potansiyometrik davranışı.....	37
Şekil 4.3. 5.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-4} M, 1.0×10^{-5} M sunset yellow çözeltilerinde pH 7.4 tris tamponunda sunset yellow seçici elektrodun kalibrasyon eğrisi.....	37
Şekil 4.4. A-20 sunset yellow seçici elektrodunun 10^{-4} M, 10^{-3} M sunset yellow çözeltileri için, cevap zamanı grafiği	38
Şekil 4.5. A-20 SY seçici elektrodunun 10^{-4} M, 10^{-3} M ve 10^{-2} M çözeltilerinde tekrarlanabilirliği.....	39

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Sunset yellow-seçici elektrodun sunset yellow ve bozucu türlere karşı potansiyometrik davranışı.....	40
Şekil 4.7. Sunset yellow-seçici elektrodun kullanım ömrünü gösteren grafik.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a_A	Ana iyon aktivitesi
a_B	Bozucu türün aktivitesi
C_s	Eklenen standart çözeltinin derişimi
C_x	Analiz edilen çözeltinin bilinmeyen derişimi
E	İndikatör elektrot potansiyeli
E^0	Standart elektrot potansiyeli
E_A	Ana iyon çözeltisinin potansiyeli
E_B	Bozucu türün çözeltisinin potansiyeli
F	Faraday sabiti
$k_{A,B}^{pot}$	B türüne karşı a türünün seçicilik katsayısı
n	Alınım verilen elektron sayısı
P	İstatistiksel uyumluluk değeri
R	İdeal gaz sabiti, $8.314 \text{ j.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$
R^2	Belirleme katsayısı
S	Elektrodun doğrusal potansiyometrik cevabının eğimi
t	İstatistiksel uyumluluk değeri
t^*	İstatistiksel olarak metod sonuçları uyumluluk değeri
t_9	Denge potansiyelinin % 95'ine ulaşılması için geçen süre
T	Mutlak sıcaklık, kelvin (0°C , 273.15 K)
V_s	Eklenen standart çözeltinin hacmi
V_x	Analiz edilen çözeltinin hacmi
z_A	Ana iyon yükü
z_B	Bozucu türün yükü

Simgeler**Açıklama** **$\Delta E/\Delta t$**

Birim zamanda elektrot potansiyelinde meydana gelen değişim

Kısaltmalar**Açıklama****DOS**

Dioktilsebekat

DBP

Dibütilftalat

EMK

Elektrostatik Motor Kuvveti

IUPAC

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

İSE

İyon Seçici Elektrot

KTpCIPB

Potasyum tetrakis(4-klorofenilborat)

MTOAK

Metiltrioktil Amonyum Klorür

NPOE

O-Nitrofeniloktileter

PVC

Poli(vinilklorür)

SY

Sunset Yellow

SY-MTOA

Sunset Yellow-Metiltrioktil Amonyum

THF

Tetrahidrofuran

TPB

Tetrafenilborat

1. GİRİŞ

Bugün ilaç, gıda katkı maddesi, kozmetik, tarım ilacı, endüstri kimyasalı olarak kullanılan her kimyasalın insan sağlığı ve çevreye olan etkisi ayrıntılı olarak incelenmekte, insan sağlığı ve çevre üzerinde kabul edilemez ölçüde risk taşıyanların kullanımına izin verilmemektedir (Anonim, 2011a).

Günümüzde 2000' den fazla katkı maddesinin gıda sanayinde kullanımına değişik amaçlarla izin verilmiş ve kullanım birçok ülkede yasal düzenlemelerle belirlenmiştir. Koruyucuların kullanımı kısıtlı olup her amaç için kullanılamamaktadır. Koruyucu kullanımı ile bozulan bir maddeden zararsız ve tüketilebilir bir madde yapmak mümkün değildir. Ayrıca koruyucu madde düşük kaliteli maddelerin iyileştirilmesinde de kullanılamaz.

Boya maddeleri gıdalara, işlem ve depolama sırasında gıda maddesinin kaybolan doğal rengini yeniden vermek, zayıf olan doğal rengi kuvvetlendirmek, gerçekte renksiz olan gıdalara renk vermek, düşük kalitelerini gizlememek koşuluyla cazip ve kabul edilebilen ürünler elde etmek amacıyla katılmaktadır (Karaali ve Özçelik, 1993; Yaman, 1996; Yentür, 1998). Uygulanan gıda işleme tekniklerine bağlı olarak ortaya çıkan renk bozukluklarını gidermek amacıyla da bazı gıdalarda renk maddeleri kullanılmaktadır. Ayrıca, üründe homojen renk dağılımını, görünümü çekici hale getirmek ve yeni formülasyonlarda gıdaya renk kazandırmak amacıyla da renk maddeleri kullanılmaktadır (Saldamlı ve Uygun, 2002). Bir azo boya olan sunset yellow FCF (E110), pek çok hazır gıda ve gıda katkı maddesinde renklendirici olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Unlu gıdalar, pasta, tatlı, çerez, dondurma, içecek ve konserve balık, hazır çorba, bazı şurup ve tablet cinsi ilaçların üretiminde kullanılır. Kabul edilebilir günlük alım miktarı vücut ağırlığı üzerinden 2.5 mg/kg'dır. Sunset yellow FCF (E110), muhtemel bir karsinojen olan Sudan I'in sülfonatlı versiyonu olduğundan, üretim sonunda elde edilen üründe belirli bir miktarda Sudan I bulunabilmektedir. Gıda boyaları, gıda katkı maddeleri içerisinde önemli bir grubu oluşturmakta ve gıdaların cazibesinin artışında önemli bir rol oynamaktadır (Brownsell ve ark., 1992; Yaman, 1996). Tüketicinin gıdanın kalitesi hakkındaki ilk izlenimi rengi ile ilgilidir (Saldamlı ve Uygun, 2004). Bu nedenle renk gıdada olgunluğun, bozulmanın, kalitenin göstergesi olarak tüketicinin gıdayı kabul ya da reddetme kararını etkilemektedir. Yani gıdanın

toplam kalitesini belirlemede uygulanan duyuşal değerlendirmesinde toplam kalite puanının önemli bir oranını renk oluşturmaktadır (Ural, 1983).

Sunset yellow azo boyası olarak kullanıldığından beri, insanlarda salisilatlar intolerans oluşturmaktadır. Buna ek olarak, histamini serbest bırakır ve astım belirtilerini yoğunlaştırır. Benzoatlarla kombinasyonlar halinde, çocuklarda hiperaktiviteye dahi yol açabilir. Bunun yanı sıra sunset yellow aşırı kullanımında; kurdeşen, rinit (burun akması), burun tıkanıklığı, allerji, hiper aktivite, bėbrek tımėrė, astım, kromozom hasarı, karın ağrısı, bulantı ve kusma, hazımsızlık ve iştahsızlığa neden olmaktadır. Hayvanlarda tımėre neden olduğu gėrėlmėřtėr (Berktay, 2014). Bu nedenle sunset yellowun gėnlėk alım dozunun çok iyi bir Şekilde ayarlanması ve kontrol edilmesi oldukça önem arz etmektedir. Sunset yellow tayini için literatėrde katı faz ekstraksiyon yėntemi (Bişgin ve ark., 2015), yėksek performanslı sıvı kromatografisi (Sha ve ark., 2015), voltametri (Dominguez ve ark., 1990; Nevado ve ark. 1997; Ni ve Bai, 1997) gibi gelişmiş araç-gereçler ve pahalı sarf malzemeleri gerektiren teknikler mevcuttur. Oysa potansiyometrik teknikler: uygun seçicilik, geniş konsantrasyon aralığı, dėřėk tayin limiti, yėksek doğruluk, kısa analiz sėresi, dėřėk maliyet, n ayırım gerektirmeme gibi avantajlar sağlamaktadır. Bu yėnėyle sunset yellow gıda katkı maddesinin tayini için sunset yellow-seçici potansiyometrik bir elektrodun ėretimi, avantaj ve katkılar sağlayacaktır.

Bu tezde, gıda katkı maddesi olarak kullanılan Sunset yellow'u tayin etmede kullanılacak potansiyometrik bėtėnėyle-katı-hal PVC membran iyon seçici bir elektrot ėretilmiřtir. İlk olarak PVC membran iyon seçici elektrotun yapısında aktif bileşen olarak kullanılacak olan ve en iyi potansiyometrik özellikleri sağlayan iyon çifti araştırılması amacı ile, sunset yellow/Metiltrioktilamonyoklorėr iyon çifti sentezlendi ve sentezlenen iyon çifti kullanılarak bėtėnėyle katı hal PVC membran sunset yellow seçici elektrotlar ėretildi. Ayrıca en iyi potansiyometrik performans özelliklerini elde etmek için membran kompozisyonları (PVC: plastikleştirici: iyonik bileşen: iyon çifti) optimize edildi. En ėstėn özellikleri taşıyan elektrot için potansiyometrik performans zellikleri (Doğrusal alışma aralığı, tayin limiti, seçicilik, cevap zamanı, pH çalışma aralığı, kullanım mrė, tekrarlanabilirlik, duyarlılık) ortaya konuldu. Nihai olarak, ėretilen elektrot kullanılarak sunset yellow'un tayini için uygulama yapılıp elde edilen sonuç başka bir yėntem kullanılarak elde edilen sonuçla karşılaştırılmıştır.

1.1. Katkı Maddelerinin Tarihçesi

Gıda katkı maddelerinin yiyeceklerde kullanılması insanlık tarihi kadar eskidir. Tuz, odun tütsüsü ve baharatlar insanoğlunun kullandığı ilk doğal katkı maddeleridir. M.Ö. 3000 yıllarında et ürünlerini kürelemede tuzdan yararlanıldığı, M.Ö. 900 yıllarında ise tuz ve odun tütsüsünün gıda saklama yöntemleri olarak kullanıldıkları görülmektedir. Ortaçağlarda etlere koruyucu amaçla tuz ve odun tütsünün yanı sıra katılan nitratin etin rengini olumlu yönde değiştirmek ve bozulmayı önlemek amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. M.Ö. 50'li yıllarda baharatlardan lezzet verici olarak yararlanılmış, gıda boyaaları ise günümüzden yaklaşık 3500 yıl kadar önce Mısırlılar tarafından renklendirici amaçla kullanmışlardır (Altuğ, 1999).

On dokuzuncu yüzyıla gelindiğinde ise insan nüfusunun artması, tüketimde artışla beraber yeni gıdalar üretilmiş bunun paralelinde de gıda katkı maddelerinin kullanımı hızla yaygınlaşmıştır. Günümüzdeki birçok gıda katkı maddesi gelişen teknolojiyle beraber 19 yy. başlarında bulunmuştur. Katkı maddelerin ticari anlamda işlem görmesine dair ilk kayıt ise 1800'lerde kalsiyum fosfatlarla olmuştur.

İnsanların toplu halde yaşamaya başlamaları ile birlikte gıdaların korunması amacıyla güvenilir yöntemlerin kullanılması gereksinimi ortaya çıkmıştır. Tarımsal uygulamalardaki değişiklikler, dayanıksız gıdaların diyetle fazlaca yer alması, gelişmiş dağıtım sistemlerindeki kontaminasyon olasılığının artması, kolay ve pratik gıdalara yönelme gibi nedenler gıdaları koruma tekniklerinin gelişmesini zorunlu kılmıştır. Endüstride kullanılan koruma yöntemlerinin başlıcaları ısıtma, dondurma, kurutma ve ışınlamadır. Ancak bunların uygulanmadığı ya da yetersiz kaldığı durumlarda gıdalara koruyucu madde katılımı söz konusu olmaktadır. Tuz, şeker ve sirke yüzyıllar boyunca gıdalardaki mikrobiyal bozulmaları önlemek amacıyla kullanılan maddeler olmakla birlikte, günümüzde katkı maddesi olarak nitelendirilmemektedirler.

Koruyucuların antimikrobiyal özellikleri; maddenin antimikrobiyal spektrumu, kimyasal ve fiziksel özellikleri, konsantrasyonu, etki şekli, gıdanın bileşimi, ilsem şartları, pH'sı ve depolama sıcaklığı gibi faktörlere bağlıdır. Kimyasal koruyucular mikroorganizmaları birçok mekanizma ile etkilemektedir. Bunlar; proteinlerin denatürasyonu, enzimlerin inhibisyonu, DNA'nın, hücre çeperinin ya da sitoplazmik membranın tahrip edilmesi veya değiştirilmesi, hücre duvarı sentezinin baskılanması ya

da esansiyel metabolitlerle rekabet şeklinde olabilmektedir. Koruyucular meyve-sebze ürünlerinde, et ve et ürünlerinde, su ürünlerinde, süt ürünlerinde, margarinlerde, hububat ürünlerinde ve alkollü içecekler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu alanlardan meyve sebze teknolojisi, reçel ve marmelat üretiminden kurutulmuş meyve sebze üretimine uzanan geniş bir uygulama alanını kapsamakta olup, kullanılan koruyucular da geniş spektrum göstermektedirler. Taze meyvelerin korunmasında kullanılan fungusitler, meyvelerin çürümesini engellemek amacıyla, genellikle ambalaj materyallerine uygulanarak kullanılmaktadır.

1.2. Gıda Katkı Maddeleri

Gıda maddesi, insanoğlunun varlığını sürdürebilmesi için gerekli olan besin öğelerinin (protein, yağ, karbonhidrat, vitamin, madensel madde v.s) kaynağını oluşturan, tütün ve ilaç hariç yenilen ve içilen ham, yarı veya tam işlenmiş her türlü maddedir.

Gıda katkı maddeleri, Türk Gıda Kodeksi Mevzuatı'nda şöyle tarif edilmektedir; tek başına gıda olarak tüketilmeyen, ham gıda veya yardımcı gıda maddesi olarak kullanılmayan, tek başına besleyici değeri olan veya olmayan, seçilen teknoloji gereği kullanılan, işlem veya imalat sırasında kalıntı veya türevleri mamul maddede bulunabilen, gıdanın üretilmesi, işlenmesi, hazırlanması, ambalajlanması, taşınması, depolanması sırasında gıda maddesinin tat, koku, görünüş, yapı ve diğer hususiyetlerini korumak, düzeltmek veya istenmeyen değişikliklere engel olmak amacıyla kullanılan maddelerdir. Diğer bir deyişle gıda katkı maddesi, bir ürünün ana bileşeni olmayan fakat o ürünün işlenmesi, ambalajlanması veya depolanması ile ilgili farklı amaçlar için ürüne ilave edilen kimyasal madde veya maddeler karışımıdır.

1.2.1. Gıda katkı maddelerinin sınıflandırılması

Yapılmış olan sınıflandırmalarda gıda katkı maddeleri, bazen kullanılma amacına göre, bazen de üretiminde kullanıldığı gıdaya göre gruplandırılmaktadır. Kullanım amaçlarına göre 4 temel sınıf altında toplayabiliriz; (Anonim, 2011b).

Raf ömrünü uzatan katkı maddeleri:

- Asitlik düzenleyiciler

- Antimikrobiyal maddeler
- Antioksidanlar

Duyusal özellikleri modifiye eden katkıları:

- Dokusal yapıyı düzenleyiciler: emülgatörler, kıvam vericiler, jelleştiriciler, kaplama maddeleri
- Görsel modifikasyon yapanlar boyalar, renklendiriciler
- Tat ve koku maddeleri, lezzet arttırıcılar

Beslenme değerini düzenleyiciler:

- Fonksiyonel ve/veya diyet gıda katkıları
- Doğal ve yapay tatlandırıcılar, zenginleştirme katkıları

İşlem yardımcı maddeleri starterler:

- Enzimler

1.2.2. Gıda katkı maddeleri kullanımında dikkat edilecek noktalar

- a- İnsan sağlığına zararlı olmamalı ve bu yasalarla belirlenmiş olmalıdır
- b- Kullanımında teknolojik zorunluluk bulunmalıdır
- c- İzin verilen besinlerde ve izin verilen miktarlarda kullanılmalıdır
- d- Besinin besin değerini azaltmamalıdır

Gıda katkı maddeleri kalitenin korunması amacıyla kullanılmalı, kötü kaliteyi gölgelemek amacıyla kullanılmamalıdır.

Gıda katkı maddeleri doğal, doğala özdeş veya yapay olabilir.

1.2.3. Gıda katkı maddelerinin kullanılma nedenleri

- Gıdanın besleyici değerini korumak, dayanıklılığını artırmak
- Raf ömrünü uzatmak
- Gıdanın dokusal özelliklerini geliştirmek
- Gıdanın lezzetini ve rengini çekici hâle getirmek ve korumak
- Gıdanın işlenmesi sırasındaki teknolojik nedenler
- Gıdada hastalık yapıcı mikroorganizmaların gelişmesini ve bozulmalarını önlemek
- Gıdada lezzet kayıplarını önlemek ve besin değerlerini korumak

- Gıda çeşitliliği sağlamak

Katkı maddeleri yiyeceklerin içine şu beş ana nedenden dolayı ilave edilir (Anonim, 2011c).

Kalınlaştırıcılar: Nişasta ve diğer kalınlaştırıcılar gıdanın hacmini artırmak ve daha düzgün ve göze daha hoş görünen bir kıvam elde etmek için kullanılır. Örneğin hazır pudingleri istenilen kıvamda katılaştırmak, meyveli yoğurtlara daha akıcı bir yumuşaklık vermek için katılaştırıcı kullanılır. Algin salata sosunu koyulaştırmak için cilt kremlerininin kıvamını düzenlemekte sıklıkla kullanılan bir katılaştırıcıdır. Daha ucuz meyveli yoğurt elde etmek için üreticilerin uyguladığı yöntemlerden biri, yoğurdun içindeki meyvenin yanında, renk ve aroma maddesiyle meyve görünümü verilmiş mısır nişastası da kullanılmaktadır.

Besin değerini korumak veya arttırmak: Vitaminler ve mineraller süt, un, tahıl ve margarin gibi birçok gıdaya eklenmektedir. Çünkü gıdaların bir kısmı bazı işlemlerden geçirilirken bu vitaminler ve mineraller kaybolabilmektedir veya bir şahsın diyetinde bu maddeler eksik olabilir, böylelikle eksik yerine koyulmuş olur.

Lezzetini ve sağlığa yararlı halini muhafaza etme: Koruyucular küf, hava, bakteri, maya ve mantarların neden olduğu bozulmayı yavaşlatır. Bakteriyel bulaşma hayatı tehdit eden botilizm gibi gıdalardan kaynaklanan hastalıklara neden olabilir. Antioksidanlar değişik yiyeceklerin içindeki sıvı ve katı yağların bayatlamasını veya tadının bozulmasını engelleyen koruyuculardır. Bunlar aynı zamanda elma gibi taze meyvelerin kesildikten sonra havayla temasları sonucunda renklerinin kahverengiye dönüşmesini engeller.

Asitlik veya alkaliliğin sağlanmasını veya kontrol edilmesini temin etmek:

Isıtıldıklarında asitleri serbest bırakan asitlik sağlayıcılar pastalar, bisküviler ve diğer fırıncılık ürünlerinin fırında pişerken kabarmalarına yardımcı olmak için soda ile reaksiyona girer. Diğer katkı maddeleri yiyeceklerin lezzet, tat ve renklerine uygun asitlik ve alkaliliği değiştirmeye yardım ederler.

Lezzeti arttırmak veya arzu edilen rengi vermek: Birçok baharat ve tabii ve sentetik çeşniler gıdaların tadını artırır. Benzer şekilde renklerde tüketicilerin beklentilerine cevap verecek şekilde bazı gıdaların görünüşünü güzelleştirirler.

Emülsyonlaştırıcı ve stabilizatörler: Emülsyonlaştırıcılar, yağ ve su gibi normal halde birbirini kesen ürünleri birbirine karıştırmakta kullanılır. Stabilizatörler de bu

normalde kimyasal olarak ayrışmaya meyilli ürünlerin üretim zinciri boyunca ayrışmadan aynı kıvam içinde mevcut olmalarını sağlar.

Yüzey düzenleyiciler: Sıvıların yüzeylerinde köpürmeyi sağlayan ya da gerekirse köpürmeyi engelleyen, yüzeye parlak ya da mat bir görünüm veren ya da yüzeyi koruyan katkı maddeleridir. Salata soslarında ve hazır içeceklerde sıklıkla kullanılır.

Renk maddeleri: Gıda teknolojisiyle yakından uzaktan ilgisi olmayan bir kişi bile turkuaz renkli gazozlu içeceklerin içindeki maddelerin doğal olmadığını anlayabilir. Ama daha doğal renklerdeki birçok gıdada da renklendirici madde kullanılmaktadır. Antep fıstıklı dondurmanın yeşil yani yapay rengi E141 ve E100 renk maddelerinin ıspanakla karıştırılmasıyla elde edilmiş bir renkten gelmektedir.

Tatlandırıcılar: Şeker dışında 13 farklı yapay madde tatlandırıcı olarak kullanılır. Yılda dünyada 15 bin ton tatlandırıcı yapay madde tüketilmektedir. Bu maddelerden en tanınmış aspartamdır. Gıda endüstrisi her yıl 1 milyar dolarlık aspartam satın almaktadır. Diğer tatlandırıcılara örnek olarak sakarin ve HFCS verilebilir. Tatlandırıcılar günümüzde jambon, ekmeğe sürülebilen peynirler gibi tatlı olarak algılamadığımız gıdaların içinde de yer almaktadır.

Tat artırıcılar: Hazır gıdaların tadı işlem ve bekletme sırasında azalabilir. Böyle azalmalar pigmentler, tat ve koku bileşikleri ile düzeltilebilir veya yeniden ayarlanabilir. Yağların oksidasyonundan kaynaklanan tat bozulmaları antioksidanlarla giderilebilir (bastırılabilir). Gıda yapısı mineraller veya polisakkaritler katmakla ve birçok başka şekillerde istenen özelliklere kavuşturulabilir. Özellikler et, balık ve tavuk gibi et ürünleri hazırlandıktan sonra tat artırıcı maddelerle iyileştirilir. En bilinen tat artırıcı madde mono-sodyum-glutamattır.

Aroma maddeleri: Bu grup 4500 değişik aroma maddesiyle çeşit bakımından en yüksek varyasyona sahip katkı maddesi grubudur. Doğal bir tadı yapay şekilde elde etmekte kullanılır. Aroma maddeleri en kontrolsüz kullanılan katkı maddeleridir. Avrupa Birliği gıda yönetmeliğince katkı maddesi olarak bile ele alınmayan bu maddelerin herhangi bir Enumarası da yoktur.

Gıdaların raf ömrünü artırıcı konserve maddeleri: Şimdiki gıda üretim ve dağıtım şekli gıdaların raf ömrünü arttırmak yönündedir. Üstelik dünya üretim durumu mümkün olduğu kadar bozulmaların önüne geçmeyi yani korumayı gerektirmektedir. Raf ömrünü uzatma, mikrofloranın büyümesine etki eden katkıları kullanmak ve istenmeyen

kimyasal ve fiziksel değişmeleri geciktirici ve bastırıcı aktif ajanlar kullanmakla oluşturulur.

1.3. E Kodu

Ülkemizde de kullanılan E-kodları Avrupa Birliği'nin ilgili sağlık/gıda otoritelerinin gerekli güvenlik testlerinden geçmiş ve tüm spesifikasyonu belirlenmiş gıda katkılarına verilen kodları gösterir. Bir güvenliğin ifadesidir. Bu kodlarda her yüzölçüm grup bir kullanım grubunu temsil eder (100-199 arası renklendiriciler, 200-299 koruyucular gibi).

Kullanılmasına izin verilen katkı maddeleri için bazı ülkeler tarafından sınırlamalar getirilmiştir. Nitekim listelerde izin verildiği halde bazı katkı maddelerini Amerika, Avusturya, Avrupa kendi ülke sınırları içerisinde yasaklamışlardır (Anonim, 2011d).

Türk Gıda Kodeksi yönetmeliğinde izin verilen aroma maddelerinin dışındaki katkı maddesi sayısı 300 civarındadır. 1997 de yürürlüğe giren Yönetmeliğe göre, ürünlerin etiketlerindeki içindekiler kısmında ürüne katılmış olan katkı maddesinin fonksiyonu, adı, E kodu ve hayvani menşeli ise hayvanın cinsi yazılmak zorundadır (Anonim, 1997). E numarası alan katkı maddelerinin sayısı sürekli değişmektedir. Halen kullanılmakta iken zararları ortaya çıkmış olanlar iptal edilirken yani katkı maddeleri de ilave edilebilmektedir. Bir maddenin "E" numarasına sahip olması direkt olarak zararlı veya zararsız olduğu hakkında bilgi vermez. Ancak "E" numarası olmayanlara göre bir olumlu özellik olarak değerlendirilebilir. Bundan başka INS (The International Numbering System) veya CAS (Chemical Abstract Service) Numarası gibi daha genel numaralandırma sistemleri de vardır.

1.3.1. E numara sistemine göre gıda katkı maddelerinin sınıflandırılması:

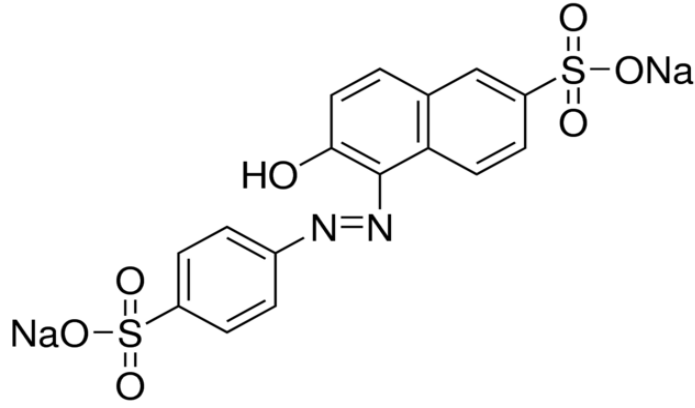
Hazır gıdaların paketleri üzerinde kullanım amaçlarına göre gıda katkı maddelerinin kategorileri, bunu izleyen özel adlar ve "E (uropean)" numaraları ile belirtilir (Anonim, 2011e). "E" numaraları Avrupa Birliği ülkeleri tarafından gıda katkı maddelerine pratik bir kodlama yöntemi olarak getirilmiştir. "E" numaraları ve özel adları besinlerin dış satım ve iç alımları sırasında kolayca tanınmalarını sağlamaktadır.

Çizelge 1.1. E koduna göre gıda katkı maddelerinin sınıflandırılması

Sıra	Fonksiyonu	E Kodu
1	Renklendiriciler	E 100 – 180
2	Koruyucular	E 200 – 297
3	Antioksidanlar	E 300 – 321
4	Emülsifiyer ve stabilizatörler	E 322 – 500
5	Asit baz sağlayıcılar	E 500 – 578
6	Tatlandırıcılar, koku verenler	E 620 – 637
7	Geniş amaçlılar	E 900 – 927

1.4. Sunset Yellow FCF (E110)

Orange Yellow S, FD&C Yellow 6, C.I. Food Yellow 3, C.I. 15985 veya INS No. E110 (CAS No. 2783-94-0) olarak da bilinen ve gıda katkı maddesi olarak E110 koduyla tanınan gıda renklendiricilerinin en önemlilerinden olup, suda iyi çözünen sarı renkli bir tozudur. Oldukça kompleks kimyasal yapıya sahip bir sentetik azo boyası olan sunset yellow FCF'un kimyasal adı disodyum 6-hidroksi-5-(4-sülfofenil)azo)-2-naftelensülfonik asidin disodyum tuzudur (Şekil 1.1). Bu bileşikler, bir azo köprüsüyle birbirine bağlanmış iki aromatik halka içerdiklerinden, genelde koyu renklidirler. Üretim sırasında düşük miktarda 3-hidroksi-4[(4-sülfofenil)azo]-2,7-naftelensülfonik asitin trisodyum tuzu ilave edilebilir. Moleküldeki, diazo çekirdeği (-N=N-) *p*-sülfonik asit grubuyla yer değiştirmiş bir benzen halkası ile *o*-hidroksi ve *p*-sülfonik asit gruplarıyla yer değiştirmiş bir naftalen halkası içerir. Boyanın endüstriyel üretimi, diazotize sülfanilik asitin 2-naftol-6-sülfonik asitle birleştirilmesiyle gerçekleştirilir. Boya sodyum tuzu halinde saflaştırılır ve kurutulur.



Şekil 1.1. Sunset Yellow FCF (E110)'un moleküler yapısı.

Sunset yellow FCF suda hidrolize olan ester, amid, asetal, epoksite, lakton gibi fonksiyonel grupları içermez. Sudaki reaksiyon potansiyeli, aromatik sülfonik asitin veya bunun muadili olan sülfonik asit tuzunun desülfonasyonudur. Sulu asitte (sülfürik asit), aromatik sülfonik asitler 100-175°C arasında desülfone olurlar. Bu koşullar doğal ortamda gerçekleşmez. Bu yüzden, sunset yellow FCF (E110) ve bunun muadili tuzlar suda kararlı yapılarını sürdürme eğilimindedirler. Azo boyaların bir fenolik -OH ve iki sülfonik asit grubunun eş zamanlı yer değiştirmesiyle biyo bozunumu, bu maddelerin aktif çamur tarafından absorbe edilmediğini, bu yüzden de biyo bozunur olmadıklarını ortaya koymaktadır (Shaul ve ark., 1990). Sunset yellow FCF (E110) ABD'de ilk defa 1929 yılında FD&C Yellow No.6 olarak gıda boyası listesine alınmıştır. Bu ülkede 1994 yılında üretim sertifikası verilen ürün miktarı 994.406 kg FD&C Yellow No.6 boya ve 283.680 kg da FD&C Yellow No.6 lake formundadır. Dünya Sağlık Örgütü'nün Gıda ve Tarım Örgütü Birleşik Gıda Katkı Maddelerini Değerlendirme Uzmanlar Komitesi (WHO/FAO JECFA), 1982 yılında bu boyanın güvenilirliğini değerlendirmiş ve ortalama günlük tüketim miktarını (Average Daily Intake, ADI) 0-2.5 mg/kg vücut ağırlığı/gün olarak belirlemiştir. Sunset yellow FCF (E110) sıklıkla Amaranth (E123) ile birlikte, çikolata ve karamelde kahverengi renk elde etmek için kullanılır. Yüksek konsantrasyonlarda faz değiştirerek, izotropik sıvı fazından nematik likit kristal fazına geçer. Bu durum, oda sıcaklığında 0.8 M-0.9 M arasında gerçekleşir.

1.5. Elektroanalitik Yöntemler

Genellikle elektrokimyasal yöntemlerin çoğunda akım, zaman ve potansiyel parametrelerinin değişimleri incelenir. Bu yöntemler, değişimi incelenen parametrelere göre isimlendirilir. Örneğin, potansiyometri (potansiyel–zaman), voltametri (potansiyel-akım), kronoamperometri (zaman-akım), kronokulometri (zaman-yük) gibi isimler alır (Çakır Arıcan, 2013).

Elektrokimyasal yöntemlerle direkt ve indirekt analitik tayinler yapılabilir, çok düşük tayin sınırına ulaşılabilir. Elde edilen verilerden analitik tayinin yanında bazı kinetik miktarlar (kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri, elektron transfer katsayısı, elektrokimyasal tepkimenin tersinir veya tersinmezliği, tepkimelerde alınan verilen elektron sayısı, bazı termodinamik fonksiyonlar vs.) hesaplanabilir. Ayrıca elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan cihazların ucuz olması da önemli bir avantajdır.

Elektroanalitik yöntemlerin çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın olan sınıflandırma yöntemi aşağıda verildiği gibidir (Çakır Arıcan, 2013).

Statik ($i=0$) yöntemler

- Potansiyometri
- Seçici elektrotlar
- Potansiyometrik titrasyonlar (Wang, 2006).

Dinamik ($i \neq 0$) yöntemler

- Potansiyel kontrollü yöntemler

Kronoamperometri

Kronokulometri

Potansiyel kontrollü kulometri

Voltametri

- Hidronidamik voltametri
- Puls voltametri
- Sabit elektrot voltametri (doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri)

- Akım kontrollü yöntemler

Kronopotansiyometri

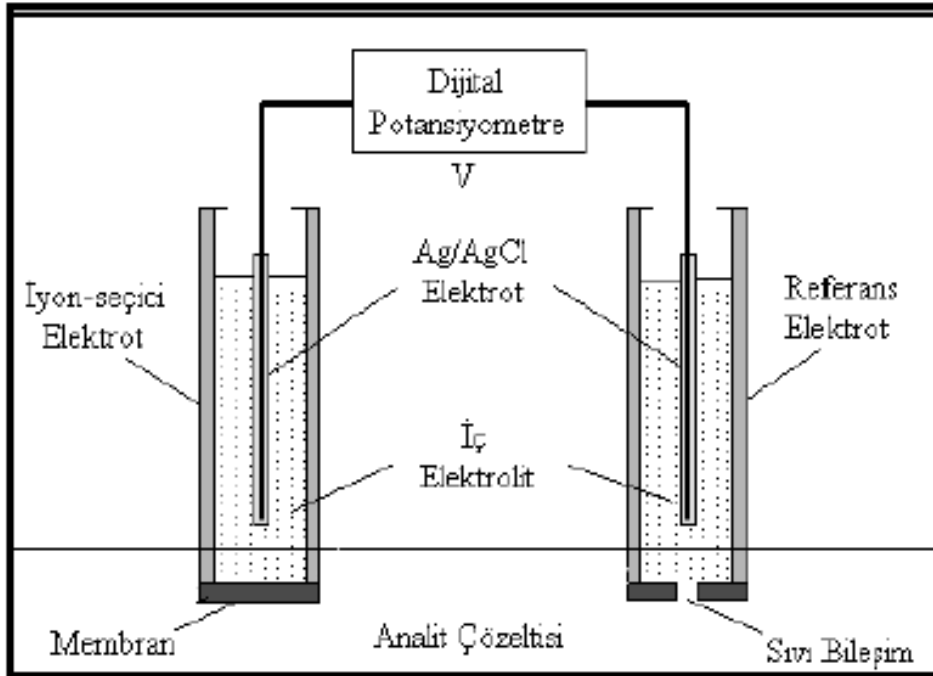
Kulometrik titrasyon

- Yük kontrollü yöntemler (Wang, 2006).

1.6. Potansiyometri

Potansiyel ölçümüne dayalı analitik metotlar “potansiyometrik metotlar” olarak adlandırılır. Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrotun referans elektroda karşı gösterdiği, konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir. Değişken direncin ayarlanması ile standart voltajın bilinen kısmı bilinmeyen voltaja karşı işaretlenir. İki voltaj eşit olduğu an, galvanometreden herhangi bir akım geçmez. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir (Aydın, 2012).

Potansiyometrik sistem; bir test hücresi (analit çözeltisi), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bunlara “potansiyometrik hücre elemanları” da denir. Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olan bir potansiyel değişimi meydana gelir. Dolayısıyla potansiyel değişimi ölçülerek iyonların konsantrasyonları tayin edilebilir. Şekil 1.2’de basit bir potansiyometrik sistem görülmektedir (Aydın, 2012).



Şekil 1.2. Basit bir potansiyometrik sistem (Aydın, 2012).

1.6.1. Potansiyometri tekniğinin tayin ilkesi

Modern bir iyon seçici elektrotta, iyon-seçici membran iç standart ve test çözeltisindeki iyonları birbirinden ayırır. Elektronlar, basit iyonlar veya test edilen iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınırlar. Böylece oluşan elektrostatik motor kuvveti (EMK), standart referans elektrot yarı hücresiyle membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür (Skoog ve ark., 1990).

Konsantrasyon ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibi “Eş. 1.1” de verilmiştir.



“Eş. 1.2” deki tersinir yarı reaksiyon ele alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst (Nernstian) “Eş. 1.2” verilmiştir (Deelder ve ark., 1981).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.2)$$

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E⁰ = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T = Sıcaklık, kelvin (0 °C için 273.15 K)

F = Faraday sabiti = (96486 J.volt⁻¹)

[A], [B], [C] ve [D] = Elektrotta hissedilen iyon aktiviteleri

a, b, c ve d = yarı reaksiyonda yer alan her bir türün mol sayısı

n= Alınip-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

“a_i” iyon aktivitesi olmak üzere, “Eş. 1.2” tek bir iyon için yazılırsa, “Eş 1.3” deki halini alır.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (1.3)$$

(±) ; Anyonlar için (-), katyonlar için (+) olur.

Eğer iyon aktivitesi a_1 'den a_2 'ye değişirse potansiyel değişimi “Eş. 1.4” deki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1.4)$$

“Eş. 1.4” e göre, çözeltilerde iyon aktivitesinin artması sonucu elektrodun cevabı “Eş. 1.5” deki gibi logaritmik olarak gözlenir.

$$E = E^0 \pm \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (1.5)$$

Eğer ölçümler 25 °C de alınırsa, “Eş.1.5” te sabit sayılar yerine yazıldığında “Eş. 1.6” halini alır.

$$E = E^0 \pm \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (1.6)$$

Eşitliğe göre; 25 °C de E-loga ilişkisinin teorik değişimi n yüklü iyonlar için $59.2/n$ mV’ dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Dolayısıyla tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için bu değer sırasıyla 59.2, 29.6 ve 19.8 mV’ tur (Suzuki ve ark., 1987).

Bir iyon-seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:

İç referans elektrot / İç referans çözelti // İyon-seçici membran elektrot // Test çözeltisi / Dış referans elektrot veya;

İç referans elektrot (bakır tel) / Katı-hal kontakt // İyon-seçici membran elektrot // Test çözeltisi / Dış referans elektrot

1.7. İyon Seçici Elektrotlar

Bir numunedeki iyon karışımları içerisinde tercihen tek bir iyonla karşı cevap verebilen elektrotlara “iyon-seçici elektrotlar (İSE)” denir. İyon seçici elektrotlar, serbest iyonun aktifliğine duyarlıdır. Ölçümler esnasında iyonik şiddetin sabit tutulması önemlidir; çünkü konsantrasyon aktiflikle doğru orantılıdır. Bu sayede iyon-seçici elektrotlar ile konsantrasyonlar ölçülmüş olur. Hiçbir elektrot sadece tek bir iyon çeşidine karşı cevap sergilemez, diğer iyonlara karşı da az miktarda seçici davranır. İyon-seçici elektrotlar genel olarak bir iyonla karşı belirli bir seçicilik gösterir.

Potansiyometrik iyon-seçici elektrotları oluşturan membranlarda bulunması istenen bazı özellikler vardır. Buna göre ideal bir membran,

- 1) Diğer birçok iyonun yanında sadece analit iyonla seçici davranır.
- 2) Analit çözeltisi içinde çözünmez veya çözünmesi ihmal edilebilecek seviyededir.
- 3) Membranın bir yüzeyi ile diğeri arasında bir miktar iletkenlik gösterir.

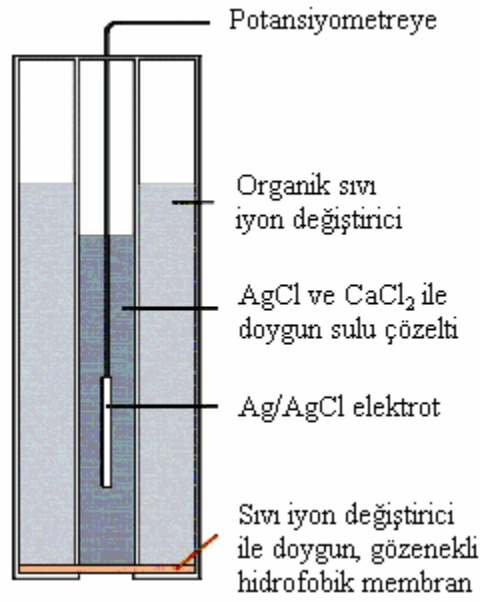
İyon-seçici elektrotlarda bir iyonla bağlı membran potansiyelinin oluşabilmesi için elektrodun membran yüzeyinin her iki tarafında bir iyon değişim dengesinin mevcut olması gerekir. Bu potansiyelin ölçümü için membrandan çok küçük bir elektrik akımının geçmesi gerekir. Bu akım, elektrodun seçici olduğu iyonun elektrot membranı ile çözelti ara yüzeyindeki hareketi ile sağlanır. İyon seçici elektrotlar aşağıdaki gibi sınıflandırılır (Eren, 2006).

- Cam iyon-seçici elektrotlar
- Kaplama tel elektrotlar
- Katı-hal iyon-seçici membran elektrotlar
- Gaz ve enzim elektrotlar
- Sıvı-membran iyon-seçici elektrotlar (polimer-membran elektrotlar)
- Kompozit elektrotlar

1.7.1. Polimer-membran iyon-seçici elektrotlar

Sıvı esaslı iyon-seçici elektrotlar, diğer ismiyle polimer membran elektrotlar, katı-hal ve cam elektrotlar ile aynı kurala bağlı olarak çalışır. Sıvı-hal elektrotlarda kullanılan iyon değiştirici, hidrofobik bir membrana emdirilmiş bir sıvıdır. İyon değiştiriciler zıt işaretli yüklü bölgelerinden ve organik nötral bölümlerinden küçük

iyonları bağlama becerisine sahiptir. Membran yüzeyinde gerçekleşen iyon-değişimi daha hızlıdır. Elektrodun seçiciliği, özellikle iyon değişim işlemi sırasında oluşan kompleksin kararlılığıyla alakalıdır. Bu tür elektrotlar bazı anyonların ve çok sayıdaki yüklü katyonların potansiyometrik ölçümlerinin doğrudan tayininde kullanılır (Covington, 1974). Klasik bir sıvı-membran iyon seçici elektrot Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Sıvı-membran iyon seçici bir elektrodun şematik gösterimi (Topcu, 2009).

Polimer membranlar, değişik bileşenlerin uygun oranlarda bir araya getirilmesiyle oluşturulmaktadır. Bu bileşenlerin tamamı polimer membranın yapısında bulunabilirken, bazı membran yapılarında bileşenlerden bazılarının kullanılmadığı durumlara da rastlamak mümkündür. Bu bileşenleri ve özelliklerini kısaca şu şekilde açıklayabiliriz:

Polimer Matris; polimer matrisler, içerisine ionofor maddelerin katılmasıyla birçok farklı türe seçici elektrotların oluşturulmasında kullanılmaktadır. Polimer yapı membrana mekanik kararlılık sağladığı gibi biyolojik uyumluluk ve tutunma gibi ekstra özellikler de kazandırır. İSE hazırlamada kullanılan polimerlerin taşıması gereken önemli özelliklerden birisi camsı geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığının altında olmasıdır (Fiedler ve Ruzicka, 1973). Silikon (Tsujimura ve ark., 1996), bazı metakrilatlar (Qin ve ark., 2002) ve poliüretanlar (Yun ve ark., 1997) bu özelliği taşıyan polimerler olarak

belirtiseler de, en yaygın kullanılan polimer poli vinil klorür (PVC) dir. PVC kullanılarak hazırlanan membranlarda plastikleştirici kullanılması gerekmektedir. PVC membranların hazırlanmasında PVC: plastikleştirici oranı genelde 1:2 olarak alınmaktadır (Çoldur, 2011).

Plastikleştirici; plastikleştiriciler polimer matriksin vizkozitesini azaltmak ve membran fazında yer alan bileşenlerin hareketliliğini sağlamak için kullanılır. PVC membranların ağırlıklı bileşenleri olan plastikleştiriciler, hem iyonların organik faza taşınımını, hem de iyonofor maddeyle kompleksleşmelerini etkileyen bir membran çözücüsü olarak işlev görürler (Ammann ve ark., 1975; Anker ve ark., 1981; Sakaki ve ark., 1994). Homojen bir organik faz elde etmek için kullanılan plastikleştiriciler polimerle uyumlu olmalı ve diğer membran bileşenlerini de içerisinde çözebilmelidir. İSE membranlarının yapılarında yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler 2-nitrofenil oktil eter (o-NPOE, polar) ve bis (2-etilhekzil) sebekat (DOS, apolar)'tır. Bununla birlikte plastikleştirici kullanılarak hazırlanan PVC membran matriksleriyle ilişkili birkaç dezavantaj da rapor edilmiştir. Plastikleştiricinin ölçüm çözeltisine akarak ölçüm çözeltisinin kirlenmesine neden olması, akmadan dolayı elektrodun kullanım ömrünün azalması ve elektrot cevabının kararlılığının bozulması bu dezavantajlardan bazılarıdır. Ayrıca PVC membranın kolaylıkla su emmesi ve katı kontakla membran arasında ince bir su tabakası oluşturması elektrodun potansiyometrik performans özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Crespo, 2010).

Lipofilik iyonik katkı maddesi; lipofilik iyonik katkı maddeleri, iyon değişimine katılmayan lipofilik anyon/kasyon ve iyon değişimine katılan karşıt iyonlardan oluşan tuzlardır. İyonik kısımlar nötral iyonik taşıyıcı içeren membranların elektronötralitesini sağlayarak ana iyonla birlikte önemli miktarda karşıt iyonun membran fazına geçişini azaltır. Böylece membran sadece ana iyonla aynı yük ve işarete sahip olan iyonlar için geçirgen özelliğe sahip olur ve teorik Nernst davranışı gösterir. Bununla birlikte lipofilik iyonik kısımlar, özellikle mikro boyutlarda elektrotlar için daha da önemli olan, membranın elektriksel direncini azaltırlar. İyon seçici elektrot membranlar çok küçük miktarlarda iyonik katkı maddeleriyle (örneğin polimer safsızlıklar gibi) uygun bir şekilde çalıştıkları halde, iyonik kısımların katkı maddelerinin eklenmesi tavsiye edilen bir durumdur. Lipofilik iyonik kısımların varlığı, ölçülen iyonun toplam konsantrasyonunu membran fazında sabit tutar ve iyon-iyonofor kompleksinin optimum

stokiyometrisi ile membran seçiciliğinin ayarlanmasında kullanılabilir (Muslinkina, 2004).

Lipofilik tuz; membrana iyon değiştirici özelliği olmayan lipofilik tuzların veya lipofilik inert elektrolitlerin ilavesi, başlangıçta membranın elektriksel direncini düşürmek için önerilmiştir (Ammann ve ark., 1975). Daha sonra membrana tetradodesilamonyum tetrakis (4-klorofenil) borat (ETH 500) ilavesinin, eğer membran düşük polarlığa sahip ve düşük miktarda aktif bölge içeriyorsa, çift yüklü iyonların seçiciliklerini tek yüklü iyonlara karşı artırdığı bulunmuştur (Nagele ve ark., 1998).

İyonofor; membranın seçiciliğini belirleyen anahtar bileşen iyonofordur. Ana iyon iyonofora diğer bozucu iyonlardan daha kuvvetli bağlanmalıdır. Nötral ve yüklü olmak üzere iki tür iyonofor vardır. Organik veya inorganik iyon değiştiriciler, şelatlaşan iyonoforlar, katı elektrolitler, multivalent atomların tuzları, schiff bazları, metal şelatları, tağ eterleri, kriptantlar ve kaliksarenler iyon seçici elektrotların üretiminde iyonofor olarak kullanılan yaygın türlerdir (Manjusha, 2009). Uygun bir iyon taşıyıcı olarak kullanılabilmeleri için iyonofor maddenin matriksle fiziksel olarak uyumlu olması, düşük çözünürlük çarpımına sahip olması, bir miktar elektrik iletkenliğinin bulunması ve membran-örnek ara yüzeyinde hızlı iyon değişimine imkan vermesi gerekir. Membran bileşimini sabit tutmak için, iyonofor madde membranın içerisinde tutuklanmalıdır. Bunun için iyonofor madde bağlanma merkezleri haricinde çok sayıda lipofilik gruplar da bulundurulmalıdır (Çoldur, 2011).

1.7.2. İyon seçici elektrotların performans özellikleri

1.7.2.1. Seçicilik

Sadece tek bir iyonik türü ölçebilen iyon-seçici elektrot yoktur. A iyonunu ölçmek için kullanılan bir elektrot B iyonuna da duyarlı olabilmektedir. Diğer iyonların varlığı elektrot performansını önemli ölçüde etkiler. Bu iyonların girişimi, elektrot membranın yapısına bağlı olarak çeşitli şekillerde olabilmektedir (Türkmen, 2010).

Seçicilik ilk kez Nikolski tarafından hidrojen ve sodyum iyonlarına duyarlılık gösteren cam elektrot için kullanılmıştır. Elektrot potansiyeli, seçicilik katsayıları kullanılarak “Eş. 1.7”deki Nikolski-Eisenman eşitliği ile ifade edilmektedir.

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log[a_A + \sum(k_{A,B}^{pot} a_B^{z_A/z_B})] \quad (1.7)$$

a_A = Ölçülecek iyonun aktivitesi

a_B = Girişim yapan iyonun aktivitesi

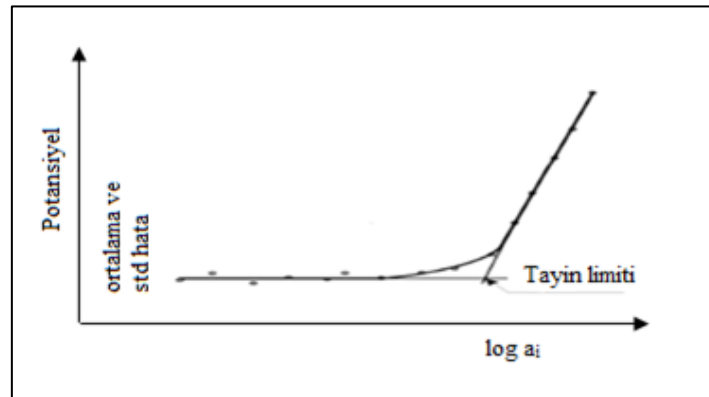
z_A, z_B = Herbir türün yükü

$k_{A,B}^{pot}$ = Seçicilik katsayısı

İyon seçici elektrotların seçicilik katsayılarının hesaplanması, temelde karışık çözelti ve ayrı çözelti metotları olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemler de kendi içlerinde farklı hesaplama şekilleri içerir (Umezawa ve ark., 2000). Nikolski-Eisenman eşitliğine göre elektrotlar sadece ana iyon için değil, girişim yapan iyonlar için de Nernst cevabı sergiler. Potansiyometrik seçicilik katsayılarının belirlenmesinde kullanılan çoğu deneysel yöntem bu eşitliğe dayanır (Türkmen, 2010).

1.7.2.2. Tayin limiti

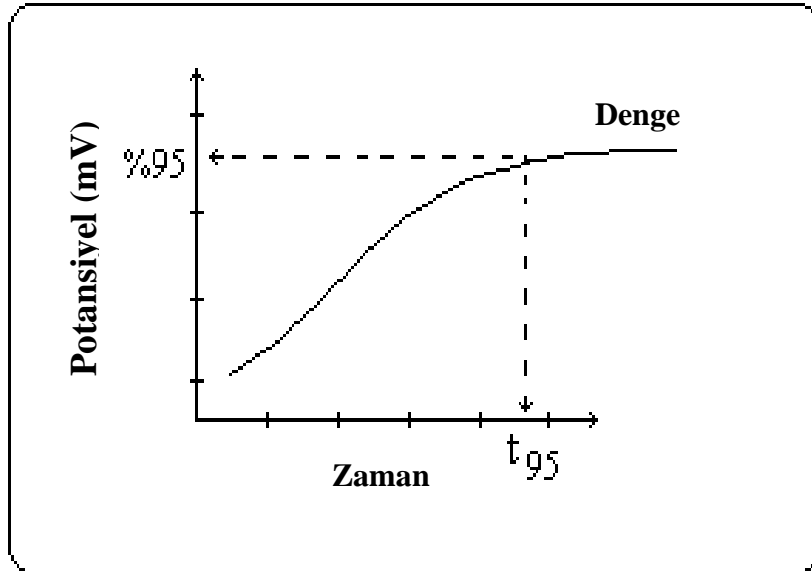
IUPAC göre tayin limiti, düşük derişimlerde hücre EMK'nin ortalama EMK değerinden saptığı şartlar altındaki derişimdir. Birçok iyon-seçici elektrot için tayin limiti 10^{-6} mol.L⁻¹ olup bazılarında, 10^{-8} mol.L⁻¹'e kadar düşebilir. Bu limitler, ortamda bulunan girişim yapan iyonlar ve moleküller ile ters yönde etkilenir (Sokalski, 1999). Şekil 1.4.'te tayin limitinin nasıl belirlendiği grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Tayin limiti belirlenmesi (Türkmen, 2010).

1.7.2.3. Cevap zamanı

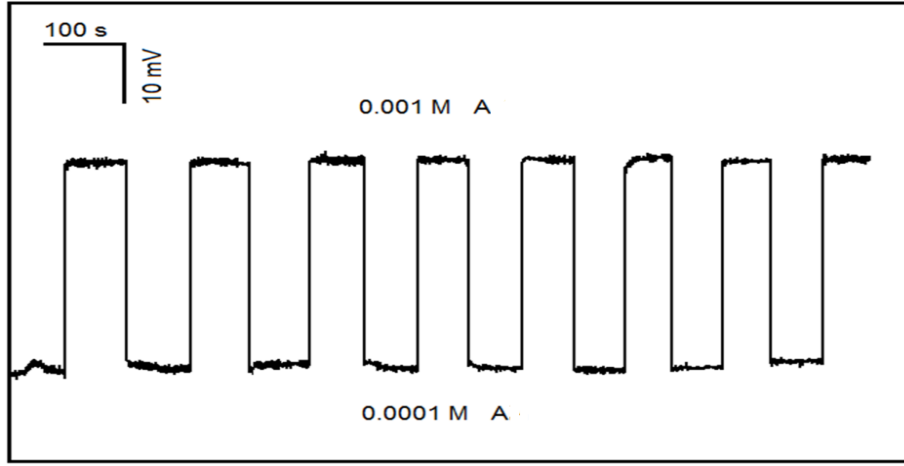
IUPAC'a göre bir İSE'un cevap zamanı, iyon-seçici elektrot ile referans elektrodun (İSE hücresi) analit içeren bir çözeltiliye daldırıldıktan sonra potansiyelinin kararlı hal değerine ulaşması için geçen süredir. Kararlı hal değerine ulaşılması demek, eğimden beklenen potansiyel değerine (t^*) ± 1 mV yakınlıkla ulaşılması veya bu değer $\% 90$ 'ına (t_{90}) ulaşılması demektir. Bazı durumlarda beklenen değer $\% 63$ 'üne (t_{63}) veya $\% 95$ 'ine (t_{95}) ulaşılması, kararlı hal değerine ulaşıldığı anlamına gelebilir. Şekil 1.5' de IUPAC' a göre cevap zamanı grafiksel olarak gösterilmiştir (Dalkıran, 2009).



Şekil 1.5. IUPAC'a göre cevap zamanı (Topcu, 2009).

1.7.2.4. Tekrarlanabilirlik

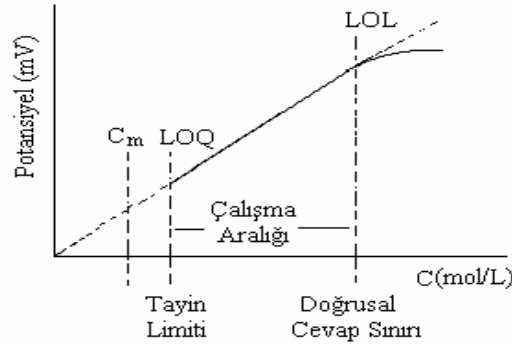
Hazırlanan iyon seçici elektrotların tekrarlanabilir potansiyeller vermesi, analiz sırasında hataların en aza indirilmesi ve analizin güvenliği yönünden istenen bir niteliktir. Tekrarlanabilirlik, standart çözeltilerde okunan bir seri potansiyel değerinin standart sapmasıdır (Buck ve Lindner, 1994). A iyonuna seçici bir elektrodun tekrarlanabilirliğini gösteren temsili bir grafik Şekil 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1.6. A türüne seçici bir elektrodun 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-4} M A çözeltilerinde ölçülen potansiyel değerlerinin tekrarlanabilirliği (Boz, 2015).

1.7.2.5. Doğrusal çalışma aralığı

Tayin edilebilen en küçük analit derişiminden (LOQ), kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği (LOL) derişime kadar olan aralık doğrusal çalışma aralığı olarak tanımlanır. Doğrusal çalışma aralıkları çizilen kalibrasyon grafiklerinden bulunabilmektedir (Skoog ve ark., 1990). Şekil 1.7’de doğrusal çalışma aralığı grafiği gösterilmiştir.

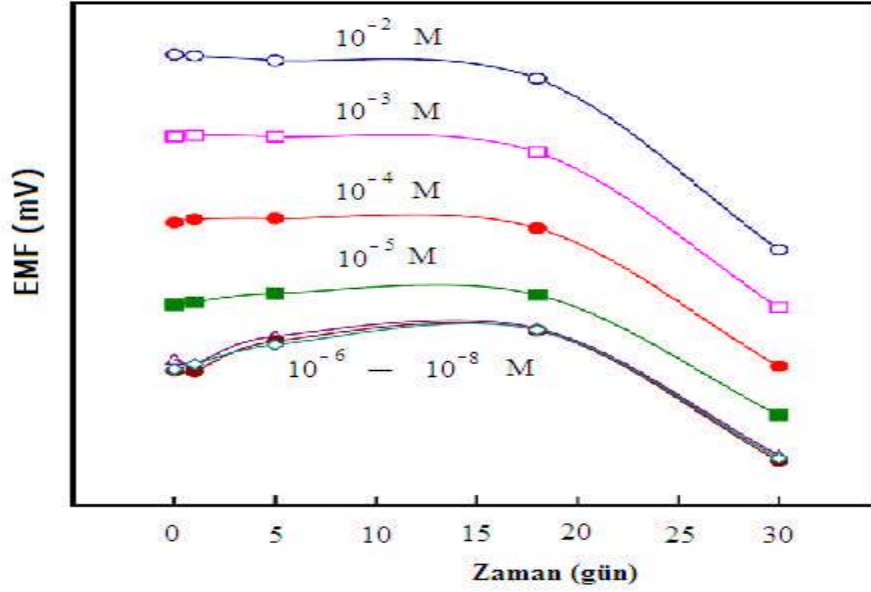


Şekil 1.7. Doğrusal çalışma aralığı (Eren, 2006).

1.7.2.6. Kullanım ömrü

İSE’ların potansiyelde önemli bir değişiklik gözlenmeksizin uzun süre kullanılabilmeleri istenir. Elektrot ömrü, ticari elektrotlarda ilk kullanımlarındaki

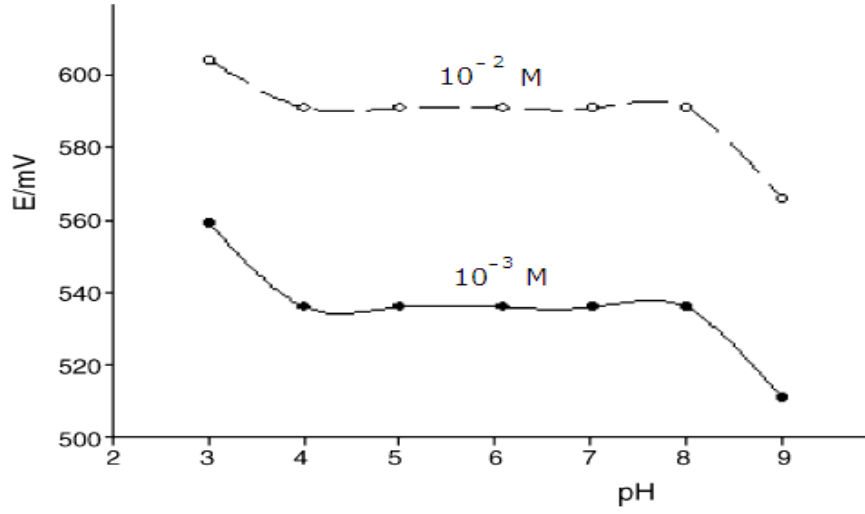
eğimin % 70'ine indiği süre olarak kabul edilir. Elektrotların ömrünü, kullanım sayısına bağlı olarak, duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığındaki değişim belirler. PVC membran elektrotların ömrüne etki eden en önemli faktör membran bileşenlerinin çözeltiliye sızmasıdır (Dalkıran, 2009). Şekil 1.8'de Ag^+ seçici bir elektrodun kullanım ömrü görülmektedir.



Şekil 1.8. Ag^+ seçici bir elektrodun kullanım ömrü (Topcu, 2009).

1.7.2.7. pH çalışma aralığı

Elektrotların pH çalışma aralıkları genelde elektrodun seçici olduğu ana iyonun 10^{-1} M, 10^{-2} M veya 10^{-3} M derişimini içeren tampon çözeltilerde araştırılır. Tampon çözeltilerin pH'sı genelde 2-12 arasında değişir. Bu çözeltilerin potansiyelleri ölçülür ve pH'a karşı grafiğe çizilir. Potansiyelinde önemli bir değişimin olmadığı pH aralığı elektrodun pH çalışma aralığı olarak alınır (Lindfors ve Ivaska; 2000). Şekil 1.9'da Ag^+ seçici bir elektrodun pH çalışma aralığı görülmektedir.



Şekil.1.9. Ag^+ seçici bir elektrodun pH çalışma aralığı (Topcu, 2009).

1.7.3. İyon seçici elektrotların avantaj ve dezavantajları

A- Avantajları;

- Elektrotlar, pek çok kimyasal tür için geniş bir derişim aralığında doğrusal olarak değişim gösterirler.
- Numunenin bozunmasına neden olmazlar. Sadece numuneyi ihmal edilebilir ölçüde kirletirler.
- Elektrotların cevap süreleri genellikle kısadır (saniye ve dakika seviyelerinde).
- Bu nedenle klinik ve endüstriyel numunelerin tayininde kullanılmaktadırlar.
- Spektrofotometrik ölçümlere uygun olmayan, koyu renkli ve bulanık çözeltiler elektrotlarla kolaylıkla ölçülebilirler.
- Elektrotlar, kromatografik ve akış enjeksiyon analiz yöntemlerinde dedektör olarak kullanılabilirler.
- Hem pozitif hem de negatif iyon derişimini ölçebilirler.
- Hazırlanması, kullanılması kolay ve ekonomiktir. Tamamıyla katı hal kontakt ve jel dolgulu modelleri sağlam ve kararlıdır (Topcu, 2009; Gökdaı, 2011).

B- Dezavantajları;

- Elektrotları hazırlarken ve elektrotlarla çalışılırken olumlu sonuç elde edebilmek için çok dikkatli olmak gerekir.

- İyon seçici elektrotlarla yapılan ölçümlerin kesinliği nadiren % 1 den daha iyi olup, genellikle daha düşüktür.
- Elektrotlar, potansiyellerin kararsız olmasına ve kaymasına yol açacak şekilde, proteinler ve diğer organik maddeler vasıtasıyla kirlenebilirler.
- Bazı iyonik türler girişim yapar veya elektrotları zehirlerler.
- Elektrotlar kompleks halinde olmayan iyonlara cevap verirler. Bu nedenle iyon seçici elektrotlarla yapılan ölçümler, ortamda ligant bulunmamasını, varsa da varolan ligantların maskelenmesini gerektirir.
- Analiz işlemlerinin doğruluğu açısından ölçümler esnasında ortamın iyonik şiddeti sabit tutulmalıdır (Topcu, 2009; Gökdaı, 2011).

1.7.4. İyon seçici elektrotların uygulamaları

İyon seçici elektrotlar genellikle dört farklı analitik uygulamada yaygın olarak kullanılır. Bunlar;

- Doğrudan ölçümlerde,
- Potansiyometrik titrasyonların dönüm noktalarının tayininde,
- Denge sabiti ve buna bağlı fiziksel sabitlerin hesaplanmasında,
- Hareketli ortamlarda dedektör olarak kullanılırlar (Eren, 2006).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Sunset yellow tayini ile ilgili literatür çalışmalarının bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Capitan ve ark. (1997), katı faz spektrofotometrisi kullanarak, sunset yellow FCF ve Quinoline Yellow renklendiricilerinin eş zamanlı olarak belirlenmesi için bir yöntem geliştirmişlerdir. Renklendiricileri Sephadex DEAE A-25 jeli içinde pH 5.0'de izole etmişlerdir. Bir renklendirici sistemi, 1 mm'lik bir silis hücrelerine doldurmuşlar ve spektrumları bir köre karşı 400 ile 600 nm arasında kaydetmişlerdir. İstatistiksel sonuçlar en azından kısmen kareler (PLS) çok değişkenli kalibrasyon ile sağlamışlardır. PLS-2 metodunu kullanarak optimize edilmiş matris yapay karışımlardaki ve ticari alkolsüz içecekler renk vericilerini belirlemişlerdir.

Doka ve ark. (2005), görünür dalga boyunda fotoakustik (PA) spektroskopisinin, efervesan çok vitaminli tabletlerde sunset yellow (E110) rengin miktarının belirlenmesi için uygun olduğunu göstermişlerdir. E 110'u içeren tozlaştırılmış tabletlerdeki ölçümler, 480 nm'de sentetik renkte dalga boyu gözle görülür bir absorbans göstermiştir. Elde edilen PA verileri, yaygın yansıma spektroskopisi ve konvansiyonel spektrofotometri ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Basit olması, örnekleme kolaylığı ve hızlı tepki, PA tekniğinin en önemli avantajlarıdır. Duyarlılık bakımından, üç yöntemin performansı karşılaştırılabilir.

Güler (2012), sunset yellow'un tavuk embriyosu deri ve barsak mast hücrelerinde degranülasyon etkilerini incelemiştir.

Kuş (2013), çalışmasında, Brilliant Blue ve sunset yellow renklendirici gıda katkı maddelerinin periferik kan lenfositlerinde genotoksik testlerini gerçekleştirerek tayinini gerçekleştirmişlerdir.

Bişgin ve ark. (2014), katı faz ekstraksiyon yöntemi ile ayırılıp zenginleştirdikten sonra ilaçlarda ve gıdalarda sunset yellow'un tayinini gerçekleştirmişlerdir. Amberlite XAD-1180'e adsorbe olan iki yeni ön konsantrasyon ve ayırma yöntemi ve sunset yellow boya spektrofotometrik belirlenmesi için Amberlite XAD-16 polimerik reçineler geliştirilmişlerdir.

Berktaş (2014), sunset yellow'un (E110), tavukların timus ve bursa fabriciisinin embriyonik gelişimi üzerindeki etkisini histolojik ve enzim histokimyasal yöntemlerle gerçekleştirmişlerdir.

Sun ve ark. (2016), nano-yapılı bir resorsinol-formaldehit reçinesi ile değiştirilmiş bir karbon pasta elektrodunu kullanarak sunset yellow tayinini gerçekleştirmişlerdir. Karbon pasta elektrodun pH değerinin etkileri, miktarı RF polimer, birikim potansiyeli ve zamanı optimize edilmiştir. Karbon pasta elektrodu 0.3 ile 125 nM konsantrasyon aralığında SY için doğrusal bir cevap vermiştir. Tayin sınırı 2 dakikalık biriktirme süresinden sonra 0.09 nM'dir. Elektrot, atıksuların ve içeceklerin numunelerinin analizi için uygulanmış ve sonuçların HPLC ile elde edilenlerle tutarlı olduğunu görmüşlerdir.

Yuan ve ark. (2016), karbon noktalarının floresan giderimi üzerine dayalı alkolsüz içeceklerde sunset yellow'un tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Floresan karbon noktaları, havada N- (2-hidroksietil) etilen diamin triasetik asitin ısıtılması ile hazırlanmıştır. Karbon noktaları boyutları aynıdır ve sadece suda çok çözünmezler. Maksimum uyarılma ve emisyon dalga boyunda sırasıyla 366 nm ve 423 nm'de ve uyarılma dalga boyuna bağlı emisyon özellikleri ile güçlü mavi flüoresan sahiptirler. Uyarılma ve emisyon 303 nm ve 430 nm'de dalga boyu seçici olarak karbon noktalarının flüoresansını söndürülmüş gıda renklendiricisi olan sunset yellow ve karbon nokta arasındaki etkili floresan rezonans enerji transferi gerçekleştirmişlerdir. Bu 0.3 ila 8.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ konsantrasyon aralığında sunset yellow'un tayini için bir yöntem planlamak için kullanmışlardır. Tayin limiti 79.6 nmol L^{-1} olarak hesaplamışlardır.

Rovina ve ark. (2016), sunset yellow'un tayini için ekstraksiyon ve analitik yöntemler üzerine bir derleme yapmışlardır. Sunset yellow (E110), suda çözünen turuncu-kırmızı renkli toz ve estetik amaçlı gıda sanayinde yaygın olarak kullanılan sentetik azo boyasıdır. Sunset yellow'un aşırı tüketiminde duyarlılık reaksiyonu, hiperaktivite ve hücresel bağışıklığı üzen etkisi gibi yanıtlar, olumsuz sağlık etkilerinin bir örneğidir. Endişe nedeniyle bu olası sağlık sorunları hakkında, Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ile uluslararası kabul gören azami standardı oluşturulmuştur. Alimentarius tabanlı bu boya için yiyecek ve içecek çeşitlerinde belirli seviyelerde izin verilmiştir. Kabul edilebilir günlük alım miktarı (ADI) sunset yellow Avrupa Gıda Güvenliği tarafından belirlenmiştir. Otorite (EFSA) günde 4 mg / kg

bw'dir. Son zamanlarda sunset yellow'un tayini için rapor edilen birkaç analitik yöntem bulunmaktadır. Burada sunset yellow'un analizinde uygulanan mevcut analitik yöntemleri derlemişlerdir. Bu yöntemler; yüksek performanslı sıvı kromatografisi, elektrokimyasal sensör, spektrofotometrik, sıvı kromatografi tandem kütle spektrometresi, kılcal elektroforez, ince tabaka kromatografi ve immünolojik yöntemleridir. Kısa bir açıklama katı faz gibi farklı ekstraksiyon yöntemlerinin kullanımı üzerine, sıvı-sıvı, ultrason yardımlı ve bulut noktası ekstraksiyonu sunulmuştur. Bu nedenle, bu derleme raporu, sunset yellow'un etkili ekstraksiyonu için ve ticari yiyecek içecek ürünlerinde sunset yellow'un tayini için analitik yöntemlerin belirlenmesinde bir kılavuzdur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

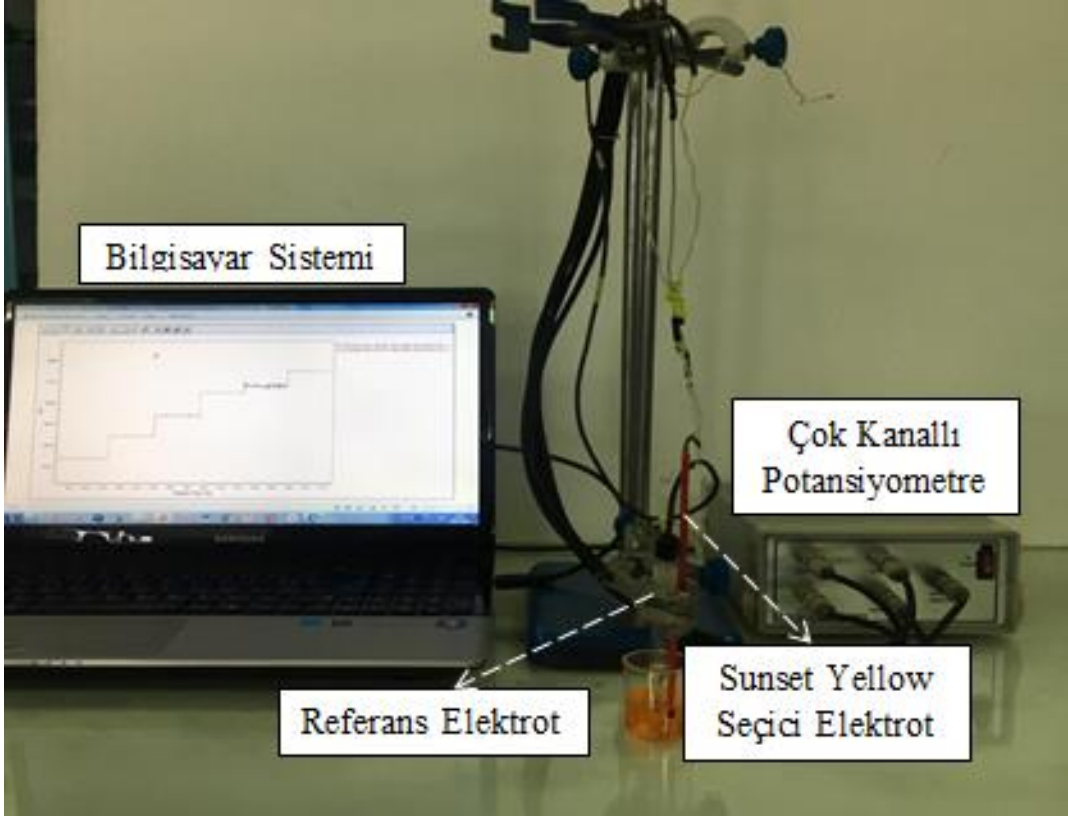
3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktiletler (O-NPOE), dibütilftalat (DBP), potasyum tetrakis(4-klorofenilborat) (KTPCIPB) ve grafit fluka (Bucks, Switzerland) firmasından elde edildi. Sunset yellow (SY), Metiltrioktil amonyum klorür (MTOAK), dioktilsebakat (DOS), Tris, Tris hidroklorür, HCl, H₃PO₄ ve NaOH Sigma-Aldrich (Almanya) ve şekerler marketlerden temin edildi.

Katı-kontakların hazırlanmasında kullanılan epoksi (TP3100) Denlaks (Türkiye), sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer (Almanya) firmasından temin edildi. Çalışmadaki çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bütün tuzlar Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi. Bütün çözeltiler 18,3 MΩ deiyonize saf su ile hazırlandı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler, Prof. Dr. İbrahim Işıldak tarafından geliştirilen laboratuvar yapımı bilgisayar kontrollü potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bütün potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak Gamry (ABD) marka Ag/AgCl elektrot kullanıldı Şekil 3.1 de gösterlmıştır. pH ölçümleri masa üstü OHAUS ölçüm cihazıyla gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Potansiyometrik ölçüm sistemi.

3.3. Standart Çözeltiler

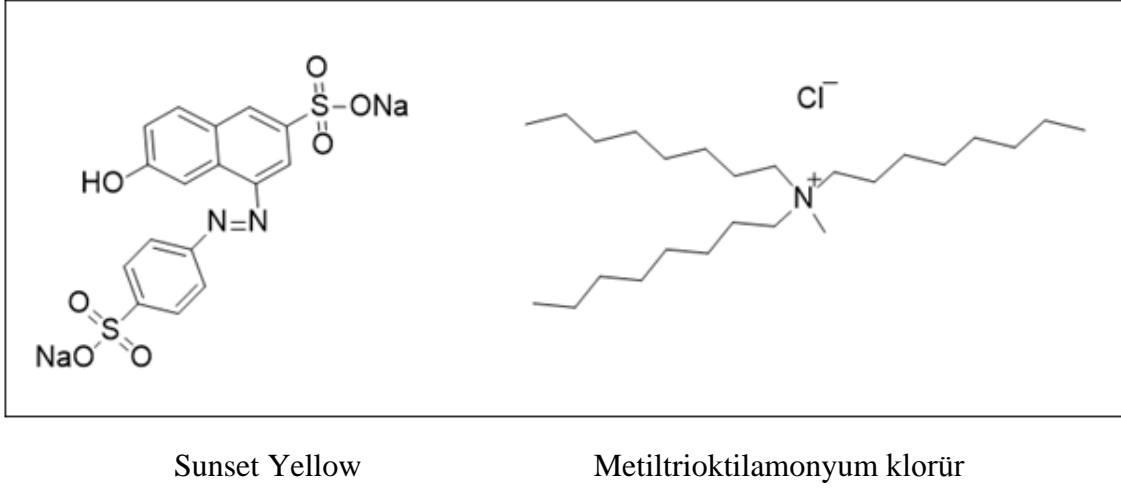
Ölçümlerde kullanılan standart çözeltiler, analitik saflıkta maddeler kullanılarak hazırlandı. İlk olarak, her bir türün $\text{pH} = 7.4$ Tris tamponunda 5.0×10^{-2} M derişimde standart çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu çözeltilerin çalışmada ihtiyaç duyulan derişimlerdeki standart çözeltileri, başlangıçta hazırlanan 5.0×10^{-2} M derişimdeki standart çözeltilerinin $\text{pH} = 7.4$ Tris tamponu kullanılarak seyreltilmesi ile hazırlandı.

3.4. Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Tampon çözelti, 1.21 g Tris bir miktar deiyonize su içerisinde çözülüp 7.9 g Tris HCl eklenip karıştırılarak çözülür ve $\text{pH} 7.4$ e ayarlandıktan sonra deiyonize su ile 1 litreye tamamlanarak hazırlandı.

3.5. Elektrotlarda İyonofor Madde Olarak Kullanılan İyon Çiftinin Sentezi

İyon çiftlerinin sentezinde kullanılan iyon çifti oluşturuca ajanların kimyasal yapıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Sunset yellow ile iyon çifti oluşturmada kullanılan metiltrioktilamonyum klorürün kimyasal yapıları.

Elektrotların yapısında iyonofor madde olarak kullanılan iyon çiftinin sentezi aşağıda verilmiştir.

Sunset yellow-Metiltrioktilamonyum (SY-MTOA) iyon çifti: 10^{-2} M sunset yellow içeren ve sürekli olarak karıştırılan çözeltinin 10 mL’sinin üzerine 10^{-2} M Metiltrioktilamonyum klorür çözeltisinin 10 mL’si yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan çökelek 5 defa yıkanıp 4000 rpm ‘de 5’er dakika santürüfj edilip oda koşullarında karanlıkta kurumaya bırakıldı. Kurutulduktan sonra doğrudan iyonofor olarak kullanıldı.

3.6. Elektrotların Hazırlanması

Çalışmada sunset yellow’un, SY-MTOA iyon çifti, iyonofor madde olarak değişik oranlarda kullanılarak SY-seçici elektrot oluşturuldu. Elektrotların oluşturulması genel olarak iki basamaktan meydana gelmektedir. İlk basamak membranların kaplanacağı yüzeyi meydana getiren katı kontaktların hazırlanması, ikinci

basamak da SY-MTOA iyon çiftini içeren membran kokteyllerinin hazırlanarak bu katı kontakt yüzeylere kaplanması işlemlerinden oluşmaktadır.

Katı kontaktların hazırlanması: Katı kontaktlar % 50 (a/a) grafit, % 35 (a/a) epoksi ve % 15 (a/a) sertleştirici içeren homojenize edilmiş karışıma bakır tellerin açık uçlarından birinin daldırılması ve daha sonrada oda koşullarında 24 saat kurutulmasıyla hazırlandı.

PVC membranların hazırlanması: Tüm PVC membranlar sabit olarak % 32 PVC içermektedir. PVC membranların geri kalan bileşimleri farklı tiplerde plastikleştiriciler, iyon çifti, bazen de iyonikleştirici bileşenden meydana gelmiştir. Membranlar, 100 mg'lık toplam membran kütlelerinin 2 mL THF de çözülmesiyle hazırlanmıştır.

PVC membranların katı kontakt yüzeylere kaplanması: Katı kontakt yüzeyler hazırlanan PVC membran kokteyllerinin içerisine birkaç kez daldırılarak kaplandı ve en az 24 saat boyunca oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

Elektrotların şartlandırılması: Elektrot membranları kurutulduktan sonra sulu çözeltide alınan ölçümlerde 20 mL 10^{-2} M sunset yellow çözeltisinde, tamponda alınacak ölçümlerde ise, 10^{-2} M sunset yellow içeren 20 mL'lik pH=7.4 Tris tamponunda hazırlanan standart çözeltinin içinde 12 saat süresince daldırılarak şartlandırıldı ve ölçüme hazır hale getirildi. Elektrotlar kullanılmadığı zamanlarda karanlıkta laboratuvar koşullarında saklandı. Her ölçüm işlemine başlamadan önce elektrotlar şartlandırma çözeltisinde yarım saat süresince bekletildi.

4. BULGULAR

Bu çalışmada, sunset yellow tayini için sunset yellow-seçici elektrot geliştirilmesi amacıyla, sunset yellow ile Metiltrioktilamonyum klorürün oluşturduğu iyon çifti, iyonofor olarak kullanıldı. En uygun plastikleştirici türü ve en uygun yüzdesi, iyon çifti yüzdesi ve ayrıca, iletkenlik arttırıcının en uygun oranı araştırıldı ve optimum membran bileşimi belirlendi. Optimum membran bileşimi kullanılarak hazırlanan sunset yellow-seçici elektrot için potansiyometrik performans özellikleri (pH çalışma aralığı, doğrusal çalışma aralıkları, gözlenebilme sınırları, duyarlılıkları, cevap süreleri, tekrarlanabilirlikleri ve bazı katyonlar ile organik moleküllere karşı seçicilikleri) araştırıldı. Son olarakta, hazırlanan elektrodun analitik kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile şeker numunesinde potansiyometrik sunset yellow tayini gerçekleştirildi.

4.1. Optimum Membran Bileşiminin Araştırılması

PVC membran iyon seçici elektrotların oluşturulmasında, iyonofor, plastikleştirici, iyonikleştiricinin türü ve bu bileşenlerin ve PVC'nin oranları elektrodun potansiyometrik performans özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdir. Bundan dolayı, en iyi potansiyometrik performans özelliği gösteren elektrodun tespit edilmesi için, SY-MTOA iyon çiftinin oranları ve diğer parametreler değiştirilerek farklı membran bileşimleri hazırlandı. Bu membranlar ile hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri (eğim, tayin limiti, doğrusal çalışma aralığı ve kalibrasyon doğrusu için R^2 değeri) incelendi. SY-MTOA iyon çifti kullanılarak hazırlanan 27 adet elektrot membranının bileşimi Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. İyonofor olarak SY-MTOA iyon çifti kullanılarak hazırlanan elektrotların membran bileşimleri

Elektrot numarası	İyonofor (SYMTOA),%	Bileşim (% mg)					KTPCIPB
		PVC,%	NPOE,%	DBP,%	DOS,%		
A1	1	32	-	-	66	1	
A2	1	32	-	-	67	-	
A3	1	32	-	66	-	1	
A4	1	32	-	67	-	-	
A5	1	32	67	-	-	-	
A6	1	32	66	-	-	1	
A7	3	32	65	-	-	-	
A8	3	32	64	-	-	1	
A9	3	32	-	65	-	-	
A10	3	32	-	64	-	1	
A11	3	32	-	-	65	-	
A12	3	32	-	-	64	1	
A13	5	32	62	-	-	1	
A14	5	32	63	-	-	-	
A15	5	32	-	-	63	-	
A16	5	32	-	-	62	1	
A17	5	32	-	63	-	-	
A18	5	32	-	62	-	1	
A19	3	32	64.9	-	-	0.1	
A20	3	32	64.8	-	-	0.2	
A21	3	32	64.7	-	-	0.3	
A22	3	32	64.6	-	-	0.4	
A23	3	32	64.5	-	-	0.5	
A24	3	32	64.4	-	-	0.6	
A25	3	32	64.3	-	-	0.7	
A26	3	32	64.2	-	-	0.8	
A27	3	32	64.1	-	-	0.9	

4.2. SY-Seçici Elektrodun Potansiyometrik Performans Özellikleri

4.2.1. Sunset yellow-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin çizilmesi, eğimi, tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi

Geliştirilen elektrotların potansiyometrik performans özelliklerini belirlemek için, deiyonize suda 5.0×10^{-2} M - 1.0×10^{-6} M sunset yellow çözeltileri hazırlandı. Sunset yellow çözelti serisine SY-seçici elektrot ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl referans elektrot daldırılarak potansiyometrik bir hücre oluşturuldu. Hücrenin potansiyel ölçümleri kalibrasyon için hazırlanan her bir sunset yellow çözeltileri için

yapıldı. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinden her bir elektrodun eğimi ve doğrusal çalışma aralığı, R^2 değerleri hesaplandı. Sonuçlar, Çizelge 4.2’de verilmiştir.

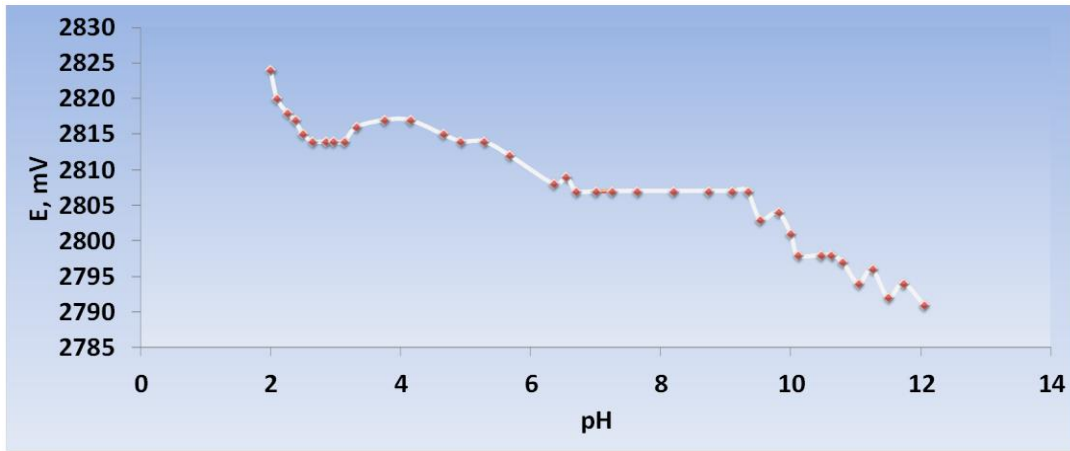
Çizelge 4.2. İyonofor olarak SY-MTOA iyon çifti kullanılarak hazırlanan elektrotların potansiyometrik performans özellikleri

Elektrot numarası	Eğim, mV/10 kat derişim değişimi	Doğrusal çalışma aralığı, M	R^2	Tayin sınırı, M
A1	13.5	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.8998	1.0×10^{-4}
A2	22.9	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9840	1.0×10^{-5}
A3	10.8	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-6}	0.9623	1.0×10^{-6}
A4	18.2	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9880	1.0×10^{-4}
A5	29.6	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9725	1.0×10^{-4}
A6	29.1	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9639	1.0×10^{-4}
A7	26.9	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9465	1.0×10^{-5}
A8	30.8	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9912	1.0×10^{-4}
A9	25.1	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9766	1.0×10^{-4}
A10	21.2	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9401	1.0×10^{-5}
A11	27.7	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9696	1.0×10^{-4}
A12	21.2	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9274	5.0×10^{-5}
A13	23.4	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9522	5.0×10^{-5}
A14	22.9	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9903	5.0×10^{-5}
A15	31.6	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9756	1.0×10^{-4}
A16	30.3	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9831	1.0×10^{-4}
A17	31.9	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9832	1.0×10^{-5}
A18	33.3	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-4}	0.9707	1.0×10^{-4}
A19	27.4	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9870	1.0×10^{-5}
A20	28.5	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9945	1.0×10^{-5}
A21	31.6	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9862	1.0×10^{-5}
A22	29.0	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9632	1.0×10^{-5}
A23	47.7	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9974	1.0×10^{-5}
A24	26.6	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9819	1.0×10^{-5}
A25	32.5	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9624	1.0×10^{-5}
A26	22.5	5.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9882	1.0×10^{-5}
A27	28.0	1.0×10^{-2} - 1.0×10^{-5}	0.9919	1.0×10^{-5}

4.2.2. Sunset yellow-seçici elektrodun pH çalışma aralığının belirlenmesi

Sunset yellow-seçici elektrodun pH çalışma aralığını belirlemek amacıyla 50 mL deiyonize suda hazırlanmış olan 10^{-3} M sunset yellow çözeltileri belli bir hızda karıştırılıp, referans elektrot, A-20 sunset yellow seçici elektrot ve pH elektrot, eş zamanlı olarak daldırıldı. Sunset yellow çözeltilisine 10^{-2} M HCl’den ve 10^{-2} M

NaOH'den azar azar eklenerek, her asit ve baz eklendiğinde çözeltinin pH'sı ve okunan potansiyel değerleri kaydedildi. Okunan pH değerine karşılık, elde edilen potansiyel değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen grafik Şekil 4.1'de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi pH=6.4-9.1 aralığında iyon seçici elektrot sisteminden okunan potansiyel değerleri önemli derecede değişmemiştir. Bu durum bize pH=6.4-9.1 aralığında elektrodun potansiyometrik cevabının hidronyum iyonundan etkilenmediğini fakat, yükselen pH değerlerinde elektrot potansiyellerinin hızla azalmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 4.1. SY-seçici elektrodun pH çalışma aralığı.

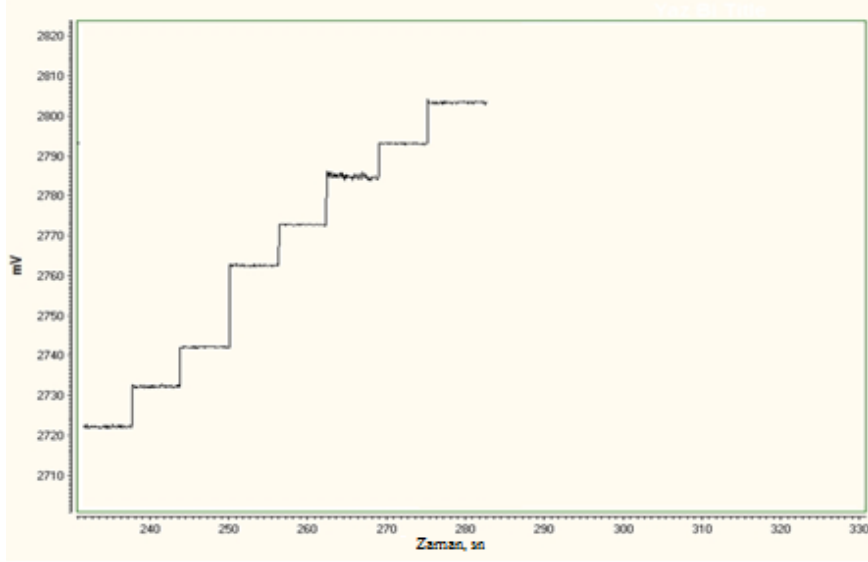
4.2.3. Tamponda sunset yellow seçici elektrodun potansiyometrik performansı

En iyi analitik özellikleri sergileyen polimer membran bileşimleri A20, A21 ve A22 olmuştur. A20, A21 ve A22 sunset yellow seçici elektrot kullanılarak pH = 7.4 Tris / Tris HCl tamponunda elde edilen potansiyometrik performans özellikleri aşağıdaki çizelge 4.3'te verilmiştir.

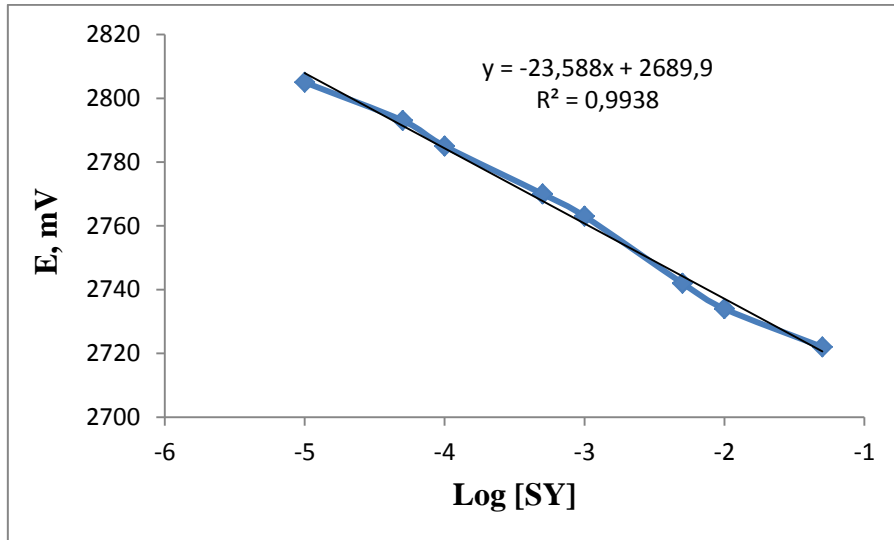
Çizelge 4.3. A20, A21 ve A22 sunset yellow seçici elektrotun pH = 7.4 Tris / Tris HCl tamponunda elde edilen potansiyometrik performans özellikleri

Elektrot numarası	Eğim, mV	Doğrusal Çalışma Aralığı, M	R ²	Tayin sınırı, M
A20	23.6	$5.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-5}$	0.9938	1.0×10^{-5}
A21	22.1	$5.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-5}$	0.9864	1.0×10^{-5}
A22	22.3	$5.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-5}$	0.9886	1.0×10^{-5}

A20 membran kompozisyonu ile oluşturulan sunset yellow seçici elektrot kullanılarak pH = 7.4 Tris / Tris HCl tamponunda 5.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-2} M, 5.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-3} M, 5.0×10^{-4} M, 1.0×10^{-4} M, 5.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-5} M sunset yellow çözeltileri için elde edilen potansiyel değerleri ve ilgili kalibrasyon grafiği sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterildi.



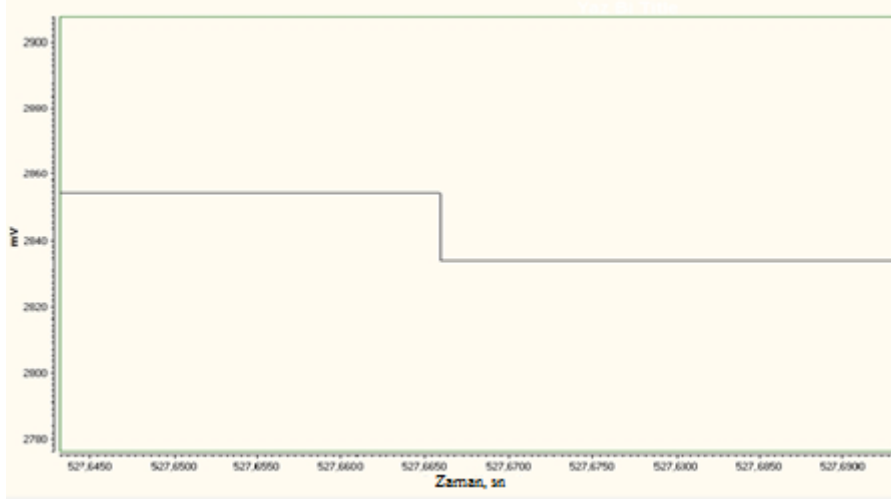
Şekil 4.2. 5.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-2} M, 5.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-3} M, 5.0×10^{-4} M, 1.0×10^{-4} M, 5.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-5} M sunset yellow çözeltilerinde pH 7.4 Tris tamponunda sunset yellow seçici elektrodun potansiyometrik davranışı.



Şekil 4.3. 5.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-4} M, 1.0×10^{-5} M sunset yellow çözeltilerinde pH 7.4 Tris tamponunda sunset yellow seçici elektrodun kalibrasyon eğrisi.

4.2.4. Tamponda sunset yellow seçici elektrodun cevap süresinin belirlenmesi

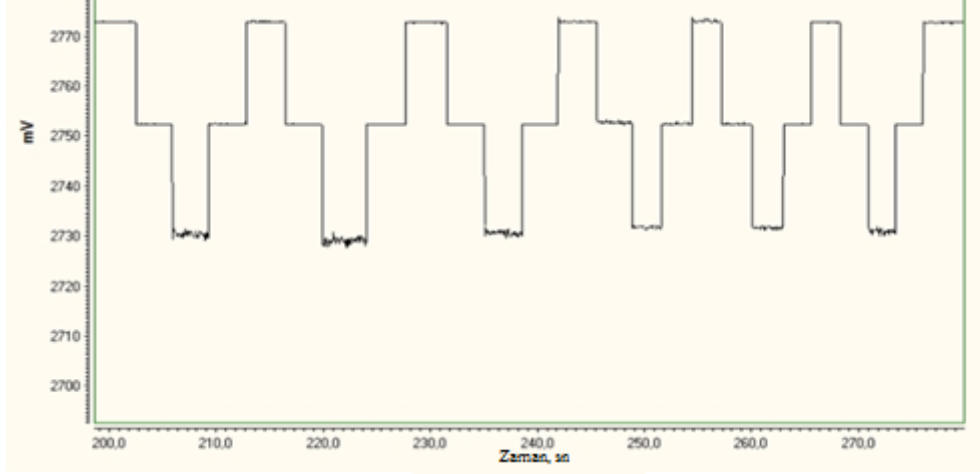
Elektrodun cevap süresinin belirlenmesi için 10^{-3} M ve 10^{-4} M pH 7.4 Tris tamponunda hazırlanmış olan sunset yellow çözeltilerine A20 sunset yellow seçici elektrot daldırılarak, çözelti sabit hızla karıştırılırken, potansiyelin kararlı hale gelmesi için gerekli süreler kaydedildi (t_{95}). Cevap süresi, potansiyellerin kararlı hale geldiği ortalama süre olarak belirlendi. Şekil 4.4’de 10^{-4} M ve 10^{-3} M sunset yellow çözeltilerinde elektrodun dengeye gelme süresi görülmektedir. Elektrodun ortalama cevap süresi yaklaşık 5 sn olarak hesaplandı.



Şekil. 4.4. A-20 sunset yellow-seçici elektrodunun 10^{-4} M, 10^{-3} M sunset yellow çözeltileri için, cevap zamanı grafiği

4.2.5. Sunset yellow-seçici elektrodun tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi

Sunset yellow-seçici elektrodun tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla, en iyi sonuç aldığımız A-20 elektrodunun pH 7.4 Tris tamponunda hazırlanmış olan 10^{-4} M, 10^{-3} M ve 10^{-2} M sunset yellow çözeltilerinde art arda ölçümleri alındı. A-20 elektrodu için elde edilen potansiyel ölçümleri Çizelge 4.4’te, tekrarlanabilirlik grafiği ise Şekil 4.5’te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. A-20 SY-seçici elektrodunun 10^{-4} M, 10^{-3} M ve 10^{-2} M çözeltilerinde tekrarlanabilirliği.

Çizelge 4.4. A-20 elektrodunun 10^{-2} M, 10^{-3} M ve 10^{-4} M sunset yellow çözeltilerindeki tekrarlanabilirlik sonuçları

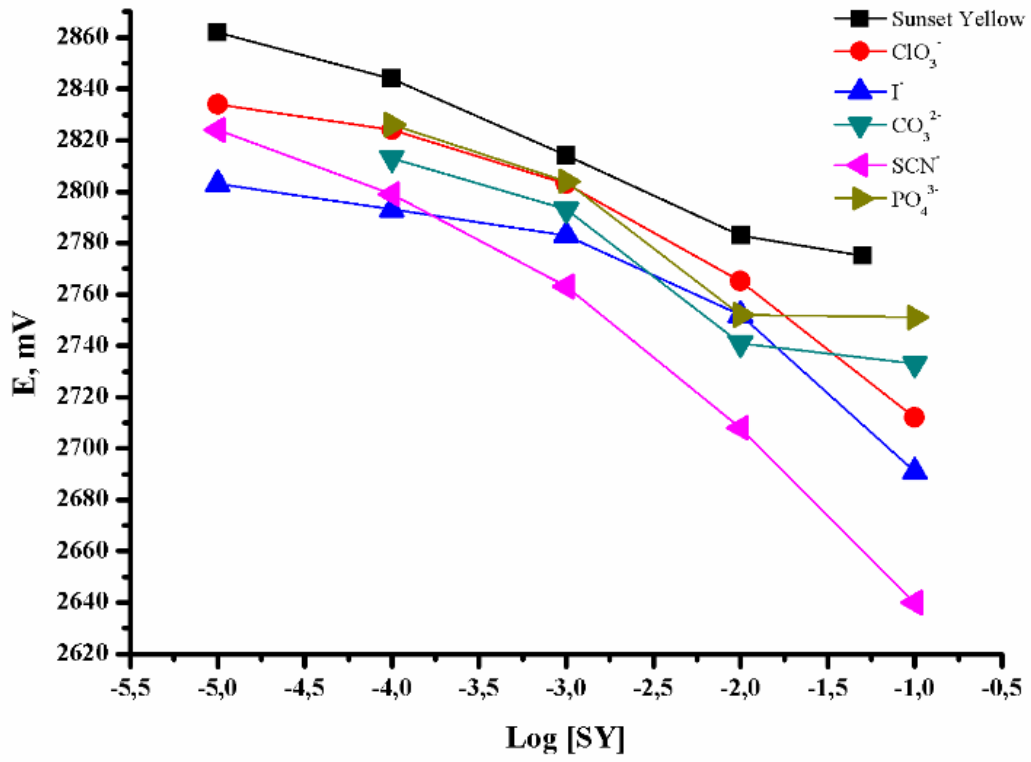
Sunset yellow Derişimi(mol/L)	Potansiyel, mV					X ± S
10^{-2}	2732	2732	2733	2733	2733	2732.6± 0.5
10^{-3}	2752	2752	2752	2752	2752	2752 ± 0
10^{-4}	2773	2773	2773	2773	2773	2773 ± 0

4.2.6. SY-seçici elektrodun seçiciliğinin belirlenmesi

Sunset yellow seçici elektrodun cevabına girişim yapabilecek iyonların etkilerini belirlemek amacıyla ayrı çözelti metodu ($E_A=E_B$) ile bu iyonlara karşı seçicilik katsayıları hesaplandı. Seçicilik sabitlerinin hesaplanmasında girişim yapan iyonların 1×10^{-2} M çözeltilerinde okunan potansiyel değerlerine karşılık gelen sunset yellow'un derişimleri kalibrasyon eğrisi kullanılarak tespit edildi. Bozucu iyonun 1×10^{-2} M derişimi için elde edilen potansiyel değerinin sunset yellow için elde edilen kalibrasyon eğrisinde karşılık gelen derişim değeri seçicilik sabiti hesaplama eşitliğinde yerine konularak her bir bozucu anyon için elektrodun seçicilik sabiti belirlendi. Seçicilik sabitleri değerlendirildiğinde elektrodun, ölçülen türlere karşı oldukça seçici olduğu görüldü. Seçicilik sabitleri, Çizelge 4.5'te ve seçiciliğe ait grafik ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sunset yellow-seçici elektrodun bazı anyonlara karşı seçicilik katsayıları

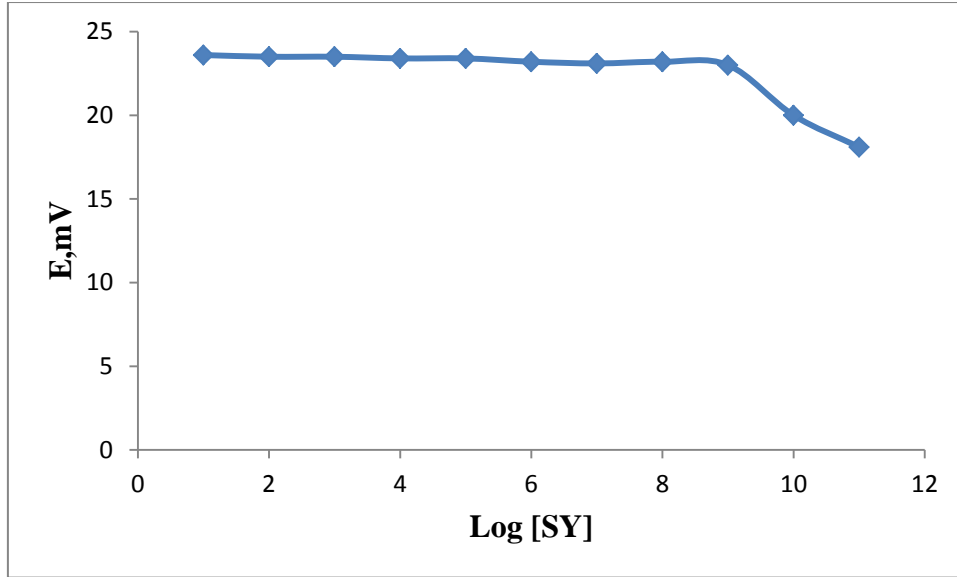
Sıra No	Tür	log $K_{A,B}$
1	ClO_3^-	2.95
2	I^-	3.47
3	CO_3^{2-}	1.91
4	SCN^-	5.22
5	PO_4^{3-}	0.81



Şekil 4.6. Sunset yellow-seçici elektrodun sunset yellow ve bozucu türlere karşı potansiyometrik davranışı.

4.2.7. Sunset yellow seçici elektrodun kullanım ömrünün belirlenmesi

SY-seçici elektrodun kullanım ömrünü tespit etmek amacıyla, elektrodun doğrusal çalışma aralığı olan 1.0×10^{-5} - 5.0×10^{-2} M derişim aralığında sunset yellow-seçici elektrot ile her gün ölçüm alındı. Ölçümlerden önce elektrot her defasında 1.0×10^{-2} M pH 7.4 tris tamponunda hazırlanmış olan sunset yellow çözeltisinde yarım saat şartlandırıldı. Elektrot kullanılmadığı zamanlarda oda koşullarında, karanlık bir ortamda muhafaza edildi. Ölçüm sonuçları ölçülen güne karşı elde edilen eğim değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.7'deki grafik elde edildi.



Şekil 4.7. Sunset yellow-seçici elektrodun kullanım ömrünü gösteren grafik.

Grafik incelendiğinde, elektrodun kullanım ölçümlerinden elde edilen eğim değerlerinin ömrünün 9 gün olduğu belirlenmiştir.

4.3. Sunset Yellow Seçici Elektrodun Elektroanalitik Uygulaması

Marketten alınmış olan 5 şeker tartılıp ezilip ortalama ağırlık olan 2.348 g ağırlığında alınıp 10 mL pH'sı 7.4 olan Tris tamponunda karıştırılarak çözülmüş ve numune analizi UV spektroskopik yöntem ile 482 nm'de ve Potansiyometrik yöntem ile yapılmıştır. Sonuç Çizelge 4.6 'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Sunset yellow-seçici elektrodun UV ve Potansiyometrik yöntem ile numune analiz sonucu (n=5)

Örnek	UV (mg/mL)	Potansiyometri (mg/mL)	P
Şeker	0.01312±0.00008	0.01316±0.0001	0.545

Sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Elde edilen 8 serbestlik dereceli iki taraflı t istatistik değeri olan 0.545 değeri % 95 güven sınırlarında kabul edilen P değeri olan 0.05'ten büyük olduğu için yöntemlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sunset yellow'un Metiltrioktilamonyum klorür ile hazırlanan SY-MTOA iyon çiftinin kullanılmasıyla hazırlanan sunset yellow seçici potansiyometrik elektrotların potansiyometrik özellikleri incelendiğinde, % 3 SY-MTOA, % 32 PVC, % 64.8 NPOE ve % 0.2 KTPCIPB iyonikleştirici membran bileşimine sahip A20 numaralı elektrodun olduğu belirlenmiştir. Elektrodun yaygın olarak kullanılan anyonik türlere karşı oldukça seçici potansiyometrik davranış sergilediği belirlenmiştir. Bu özelliği ile geliştirilen elektrot, karmaşık matriks ortamlarında sunset yellow'un direkt olarak doğru, hassas ve güvenilir bir şekilde tayinini mümkün kılmaktadır. Elektrodun cevap süresi ortalama 5 sn'dir ve sunset yellow'un oldukça hızlı tayinine imkan vermektedir. Elektrodun 9 gün boyunca doğrusal çalışma aralığındaki eğimde herhangi bir değişiklik olmadan kullanılabilirliği, 9 günden sonra doğrusal çalışma aralığının azaldığı ve eğiminin düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle elektrodun kullanım ömrü 9 gün olarak belirlenmiştir. Ayrıca geliştirilen elektrot pH= 6.4-9.1 aralığında çözeltilerin hidronyum iyonları değişiminden etkilenmeden potansiyometrik cevap sergilemiştir ve elektrodun pH çalışma aralığı pH= 6.4-9.1 olarak belirlenmiştir.

Geliştirilen elektrot, sunset yellow içeren marketten temin edilen şekere uygulanmıştır. Şekerdeki sunset yellow miktarı hem potansiyometrik hem de UV spektroskopisi yöntemi ile belirlenip karşılaştırma yapılmıştır. UV ve potansiyometrik yöntemlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P>0.05$). Sonuçlar birbiri ile uyum içerisindedir. Sunset yellow seçici elektrot, sunset yellow miktarının belirlenmesi çalışmalarında başarıyla uygulanmıştır.

Geliştirilen elektrodun hazırlanışının basit oluşu, maliyetinin düşük olması, hızlı, duyarlı ve oldukça seçici ölçümler sunması, geniş bir doğrusal çalışma aralığı ve düşük tayin sınırı gibi avantajlara sahip olduğundan, daha pahalı, zaman alıcı ölçümler gerektiren, katı faz ekstraksiyon yöntemi (Bişgin ve ark., 2015), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Sha ve ark., 2015), voltametri (Dominguez ve ark., 1990; Nevado ve ark. 1997; Ni ve Bai, 1997) gibi yöntemlere alternatif olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Özellikle cevap süresinin kısa oluşu, akış enjeksiyon analizi gibi otomatik sistemlerde dedektör olarak kullanılabilme potansiyeli sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Altug, T., 1999. Gıda katkı maddeleri. *Hekim ve Yasam*, **99**: 29-31.
- Ammann, D., Bissig, R., Guggi, M., Pretsch, E., Simon, W., Borowitz, I. J., Weiss, L., 1975. Preparation of neutral ionophores for alkali and alkaline earth metalcations and their application in ion selective membrane electrodes. *Helvetica Chimica Acta*, **58**: 1535-1548.
- Anker, P., Wieland, E., Ammann, D., Dohner, R. E., Asper, R., Simon, W., 1981. Neutral carrier based ion-selective electrode for the determination of total calcium in blood serum. *Analytical Chemistry*, **53**: 1970-1974.
- Anonim, 1997. Gıdara poru. <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB093B4E8437B69D60E>. Erişim tarihi: 01.07.2019.
- Anonim, 2011. Günümüzde Kimyasal Maddeler Ve Toksikoloji, <http://www.turktox.org.tr/assets/gida/index.php?p=toksikoloji>. Erişim tarihi: 01.07.2019
- Aydın, R., 2012. *Aminlerin Sıvı Kromatografisinde Potansiyometrik Tayini* (doktora tezi, basılmamış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Berktaş E. A., 2014. *Sunset Yellow Fcf'nin (E110), Tavukların Timus Ve Bursa Fabricii'sinin Embriyonik Gelişimi Üzerindeki Etkisinin Histolojik Ve Enzim Histokimyasal Yöntemlerle Belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bişgin, A. T., Uçan, M., Narin, M., Soylak, M., 2015. A comparative study for separation, preconcentration and determination of tartrazine (e 102) in soft drink samples by two kinds of amberlite resins. *Food Analytical Methods*, **8** (8): 2141-2149.
- Bişgin, A.T., Narin, I., Ucan, M., 2015. Determination of sunset yellow (E110) in foodstuffs and pharmaceuticals after separation and preconcentration via solid-phase extraction method. *International Journal of Food Science and Technology*, **50**: 919-925.
- Brownsell, V.L., Griffith, C.J., Jones, E., 1992. *Applied Science For Studies*. Second Edition. 127, Longman Scientific & Technical, UK. 351
- Buck, R. P., Lindner, E., 1994. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, **66** (12): 2527-2536.
- Covington, A. K., Bates, R. G., 1973. Ion-selective electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **3**: 355-406.
- Crespo, G. A., 2010. *Solid Contact İon Selective Electrodes Based on Carbon Nanotubes* (doktora tezi). Universitat Rovira I Virgili Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Tarragona, Spain.
- Çakır Arıcan, N., 2013. *Gıda Maddelerinde Toplam Antioksidan Kapasite Düzeyinin Elektroanalitik Yöntemlerle Tayini* (doktora tezi, basılmamış). MÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çoldur, F., 2011. *Potansiyometrik Çoklu Mikro-sensör Sisteminin Tasarımı ve Uygulamaları* (doktora tezi, basılmamış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- Deelder, R. S., Linnsen, H. A., Koen, J. G., Beeren, A. B., 1981. A Potentiometric membrane cell as detector in liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, **203**: 153-163.
- Doka, O., Bicanic, D., Ajtony, Z., Koehorst, R., 2005. Determination of sunset yellow in multi-vitamin tablets by photoacoustic spectroscopy and a comparison with alternative methods. *Food Additives and Contaminants*, **22** (6): 503–507
- Dominguez, F., Diego, F., Mendez, J., 1990. Determination of sunset yellow and tartrazine by differential pulse polarography. *Talanta*, **37**(6): 655-658.
- Eren, H., 2006. *Bütünüyle Katı hal PVC Membran ve Kompozit NO₃⁻ Seçici Potansiyometrik Sensör ve Uygulamaları* (yüksek lisans tezi, basılmamış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Fiedler, U., Ruzicka, J., 1973. Valinomycin based potassium electrode with nonporous polymer membrane and solid-state inner reference system. *Analytica Chimica Acta*, **67**: 179-193.
- Gökdağ, Z., 2011. *Metal İyonlarının Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon Kumaşı Üzerine Adsorpsiyon ve Elektrosorpsiyonlarının İyon Seçici Elektrotlar Kullanarak İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Karaali, A., Özçelik, B., 1993. Gıda Katkısı Olarak Doğal Ve Sentetik Boyalar. *Gıda*, **18**: 389-396.
- Kuş, E., 2013. *Renklendirici Gıda Katkı Maddelerinden Brilliant Blue Ve Sunset Yellow'un İnsan Periferik Lenfosit Kültürlerinde Genotoksik Etkilerinin Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Lindfors, T., Ivaska, A., 2000. All-Solid-State calcium-selective electrode prepared of soluble electrically conducting polyaniline and di(2-ethylhexyl) phosphate with tetraoctylammonium chloride as cationic additive. *Analytica Chimica Acta*, **404**: 111-119.
- Manjusha., 2009. *Potentiometric Performances of Thiuram Sulphides as Coated-Wire Ion Selective Electrode for Ag(I) Ions* (Master Thesis). Thapar University School of Chemistry and Biochemistry, Punjab.
- Muslinkina, L., 2004. *Molecular Recognition Studies with Ion-Selective Membranes: Complexation in The Bulk and Molecular Recognition on The Surface* (Ph.D Thesis). Swiss Federal Institute of Technology, Zurich.
- Nevado, J. J., Flores, J., Vilasenor, M. J., Larena, L., 1997. Square wave adsorptive voltammetric determination of sunset yellow. *Talanta*, **44**: 467-474
- Ni, Y., Bai, J., 1997. Simultaneous determination of amaranth and sunset yellow by ratio derivative voltammetry. *Talanta*, **44** (1): 105-109.
- Rovina, K., S, Siddiquee., S. M. Shaarani., 2016. Highly sensitive determination of sunset yellow FCF (E110) in food products based on Chitosan/Nanoparticles/MWCNTs with modified gold electrode. *Earth and Environmental Science*, **36**: 1-7.
- Sakaki, T., Harada, T., Deng, G., Kawabata, H., Kawahara, Y., Shinkai, S., 1994. On the selection of the optimal plasticizer for calix[n]arene-based ionselectiveelectrodes: possible correlation between the ion selectivity and the "softness" of plasticizer. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **15**: 285-302.
- Saldamlı, I., Uygun, U., 2004. Gıda Katkı Maddeleri Ve Kanser. *Uluslar arası katılımlı beslenme, çevre ve kanser sempozyumu*. 31 Mart- 3 Nisan 2002, Ankara. 56.

- Sha, O., Zhu, X., Feng, Y., Ma, W., (2015) Aqueous two-phase based on ionic liquid liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of five synthetic food colorants in different food samples by high performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, **174**: 380–386.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1990. Saunders college publishing, rinehart and winston incorporated compan. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 496.
- Sokalski, T., Zwickl, T., Bakker, E., Pretsch, E., 1999. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. modeling the Influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*, **71**: 1204-1209.
- Sun, D., Xu, C., Long, J., Ge, T., 2015. Determination of sunset yellow using a carbon paste electrode modified with a nanostructured resorcinol-formaldehyde resin. *Microchimica Acta*, **182**: 2601-2606.
- Suzuki, K., Tohda, K., Shirai, T., 1987. Response amplification of an ion-selective electrode. *Analytical Letters*, **20** (11): 1773-1779.
- Topcu, C., 2009. *Yeni Sentezlenen Schiff Bazlarının Kimyasal Sensörlerde Aktif Bileşenler Olarak Kullanımının Araştırılması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Tsujimura, Y., Sunagawa, T., Yokoyama, M., Kimura, K., 1996. Sodium ion selective electrodes based on silicone-rubber membranes covalently incorporating neutral carriers. *Analyst*, **121**: 1705-1709.
- Türkmen, F., 2010. *Kompozit PH Sensor Geliştirilmesi Ve Asit-Baz Titrasyonlarında Uygulanması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Umezawa, Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., Amemiya, S., 2000. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part 1 inorganic cations. *Pure and Applied Chemistry*, **72** (10): 1851-2082.
- Ural, A., 1983. gıdalarda renk ve kalite ilişkisi. *Gıda Dergisi*, 21-27.
- Wang, J., 2006. *Analytical Electrochemistry*. Third edition, John Wiley, New Jersey. 250.
- Yaman, M., 1996. *Bazı Gıda Maddelerine Katılan Sentetik Boyaların Miktarlarının Araştırılması*, Gazi Üniv. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yentür, G., 1998. Bazı Gıda Boyalarının Toksikite Yönünden Değerlendirilmesi. *Fabafarm Bilimler Dergisi*, **13**: 332-338.
- Yuan, Y., Zhao, X., Qiao, M., Zhu, J., Liu, S., Yang, J., Hu, X., 2016. Determination of sunset yellow in soft drinks based on fluorescence quenching of carbon dots. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **167**: 106-110
- Yun, S. Y., Hong, Y. K., Oh, B. K., Cha, G. S., Nam, H., 1997. Potentiometric properties of ion-selective electrodes membranes based on segmented polyetherurethane matrices. *Analytical Chemistry*, **69**: 868-873.

ÖZ GEÇMİŞ

1991 yılında Diyarbakır ilinde doğdu. İlkokulu Diyarbakır Yahya Kemal Beyatlı İlkokulu'nda ve Lise öğretimini Fatih Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında ÖSYM tarafından Muş Alparslan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü'ne yerleştirildi ve 2014 yılında mezun oldu. 2016 yılı eylül ayında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih:26/07/2019

Tez Başlığı / Konusu: Potansiyometrik Sunset Yellow Seçici Elektrot Geliştirilmesi ve Uygulamaları
Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 65 sayfalık kısmına ilişkin, 24/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 17 (Onyed) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelmeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

26.07.2019

Adı Soyadı: Mehmet AYDIN

Öğrenci No: 169102031

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Tezli Yüksek Lisans

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Dr. Öğr. Üyesi Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU

ENSTİTÜ ONAYI

UYGUNDUR

MOLLA GENSÖY
Enstitü Müdürü