



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ÇEŞİTLİ GIDA ÜRÜNLERİNDE BAZI GIDA BOYALARININ VE
ESER ELEMENTLERİN ÖN AYRILMASI VE
TAYİNLERİ

ABDULLAH TANER BİŞGİN

ARALIK 2017

T.C
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ÇEŞİTLİ GIDA ÜRÜNLERİNDE BAZI GIDA BOYALARININ VE ESER
ELEMENTLERİN ÖN AYRILMASI VE TAYİNLERİ

ABDULLAH TANER BİŞGİN

Doktora Tezi

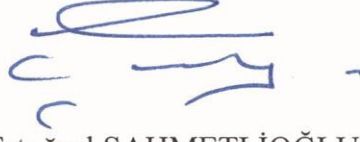
Danışman

Doç. Dr. Mustafa UÇAN

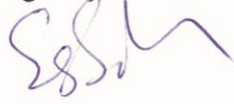
Aralık 2017

Abdullah Taner BİŞGİN tarafından **Doç. Dr. Mustafa UÇAN** ve **Prof. Dr. İbrahim NARİN** danışmanlığında hazırlanan “**Çeşitli Gıda Ürünlerinde Bazı Gıda Boyalarının ve Eser Elementlerin Ön Ayrılması ve Tayinleri**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Durali MENDİL, Gaziosmanpaşa Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU, Erciyes Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Mustafa UÇAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Orhan GEZİCİ, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Yavuz SÜRME, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel 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.

Abdullah Taner BİŞGİN

ÖZET

ÇEŞİTLİ GIDA ÜRÜNLERİNDE BAZI GIDA BOYALARININ VE ESER ELEMENTLERİN ÖN AYRILMASI VE TAYİNLERİ

BİŞGİN, Abdullah Taner
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Mustafa UÇAN
İkinci Danışman : Prof. Dr. İbrahim NARİN

Aralık 2017, 152 sayfa

Bu çalışmanın büyük bir kısmında; sunset yellow, tartrazin ve allura red gıda boyaalarının tayini için Amberlite XAD-1180 ve Amberlite XAD-16 ticari polimerik reçinelerini kullanarak ayrı ayrı katı faz ekstraksiyon metotları geliştirilmiştir. Metotların pH, örnek ve eluent akış hızları, örnek hacimleri ve eluent türleri gibi parametreleri incelenmiş ve optimum koşullar araştırılmıştır. Optimum koşullarda metotların gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiş, yabancı iyon ve boyaların analize etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen tayin metotları ile çeşitli gıda ve ilaç örneklerinde sunset yellow, tartrazin ve allura red tayini analit ilavesi tekniği ile yapılmıştır. Yine bu çalışmada Nevşehir ve Niğde yörelerinde doğal olarak yetişen yenilebilir 16 farklı tür mantar örneği toplanmıştır. Mantar örnekleri mikrodalga yakma ünitesinde çözünürleştirildikten sonra Cu, Mn, Zn, Fe, Bi, Cd, Pb, Cr ve Ni içerikleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Sonuçlar kuru ağırlık esas alınarak ($\mu\text{g/g}$) verilmiş ve literatürde daha önceden eser metal içeriği tayin edilmiş mantarların analizleri ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar sözcükler: Adsorpsiyon, Allura red, Amberlite reçineleri, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, Eser metaller, Katı Faz Ekstraksiyonu, Mantarlar, Sunset yellow, Tartrazin, UV-vis Görünür Bölge Spektroskopisi

SUMMARY

PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF SOME FOOD DYES AND TRACE ELEMENTS IN DIFFERENT FOOD PRODUCTS

BİŞGİN, Abdullah Taner

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Associate Professor Dr. Mustafa UÇAN

Co-advisor : Prof. Dr. İbrahim NARİN

December 2017, 152 pages

In a major part of this study, solid phase extraction methods were developed individually for determination of sunset yellow, tartrazine and allura red dyes with using commercial two different polymeric resins. Parameters of the methods including pH, sample and eluent flow rates, sample volume and type of eluents were investigated and optimized. Under the optimum conditions detection limits and determination limits of the methods were determined. Effects of foreign ions and dyes were also investigated at the optimum conditions. Determinations of sunset yellow, tartrazine and allura red in the different food products and some pharmaceutical samples were carried out with addition of analyte technique. In this work, indigenous 16 different species mushroom samples were collected from regions of Nevşehir and Niğde. Trace metal contents (Cu, Mn, Zn, Fe, Bi, Cd, Pb, Cr and Ni) of mushroom samples were determined with flame atomic absorption spectrometry after microwave digestion. Analysis results were given on the basis of dry weight ($\mu\text{g/g}$) and compared with previously reported mushroom studies.

Keywords: Adsorption, Allura red, Amberlite resins, Atomic Absorption Spectrometry, Mushrooms, Tartrazine, Trace metals, Solid Phase Extraction, Sunset yellow, UV-vis Visible Spectrometry

ÖN SÖZ

Bu doktora çalışmasında; sunset yellow, tartrazin ve allura red gıda boyalarının tayini için katı faz ekstraksiyon metotları geliştirilmiştir. Geliştirilen metotlarla bu gıda boyalarını içeren bazı gıda ve ilaç örneklerinin tayini yapılmıştır. Metotlar kendi aralarında birbirlerine göre kıyaslanmıştır.

Yine bu çalışmada, Niğde, Nevşehir ve yörelerinde doğal olarak yetişen mantarların eser metal içeriği mikrodalga çözünürleştirme işleminden sonra alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Tayin edilen metal içerikleri standart referans madde analizi ile doğrulanmıştır.

Tez çalışmamı yönlendiren, çalışmalarım süresince yol gösterici ve destekleyici olan danışmanlarım; Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Mustafa UÇAN'a ve Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim dalı öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim NARİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında tezime katkı sağlayan, destek olan ve yol gösteren, Tez İzleme Komitesi üyeleri; Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Durali MENDİL'e ve Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Orhan GEZİCİ'ye teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında laboratuvar olanaklarını kullanmama izin veren Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Doç. Dr. Ersen TURAÇ'a teşekkür ederim. Çalışmalarıma maddi manevi yardımcı olan Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye ve tüm fedakârlıklarından dolayı eşim başta olmak üzere aileme teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmamı, FEB2012/23 numaralı proje kapsamında destekleyen Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
SİMGE VE KISALTMALAR	xv
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.2 Çalışmanın amacı	2
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	3
2.1 Gıda Boyaları	3
2.1.1 Sunset yellow	3
2.1.2 Tartrazin	4
2.1.3 Allura red	5
2.2 Ayırma ve Saflaştırma Yöntemleri	6
2.2.1 Katı faz ekstraksiyonu	6
2.2.1.1 Batch tekniği	7
2.2.1.2 Kolon tekniği	7
2.3 Adsorpsiyon	8
2.4 UV-vis Görünür Bölge Spektroskopisi	11
2.4.1 UV-vis görünür bölge spektrometresinin yapısı	11
2.4.1.1 Işık kaynakları	12
2.4.1.2 Monokromatörler	12
2.4.1.3 Dedektörler	12
2.4.2 Lambert-Beer kanunu	12
2.4.3 UV-vis ve görünür bölgedeki geçişler	13
2.4.3.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri	14
2.4.3.2 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri	14
2.4.3.3 $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri	14

2.4.3.4 $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri	15
2.5 Mantarlar ve Özellikleri	15
2.6 Eser Elementlerin Önemi ve Özellikleri	16
2.6.1 Bakır (Cu)	16
2.6.2 Mangan (Mn)	17
2.6.3 Çinko (Zn)	18
2.6.4 Demir (Fe)	18
2.6.5 Kadmiyum (Cd).....	19
2.6.6 Kurşun (Pb)	20
2.6.7 Krom (Cr)	22
2.6.8 Nikel (Ni)	22
2.6.9 Bizmut (Bi)	23
2.7 Eser Element Tayinlerinde Kullanılan Bazı Validasyon Parametreleri	24
2.7.1 Tekrarlanabilirlik	24
2.7.2 Doğruluk	24
2.7.3 Kesinlik	24
2.7.4 Duyarlılık	25
2.7.5 Gözlenebilme ve tayin sınırı	25
2.7.6 Geri kazanım	25
2.8 Eser Element Analizinde Örnekleme ve Örnek Hazırlama	26
2.8.1 Eser element analizlerinde çözünürleştirme teknikleri	27
2.8.1.1 Yaş çözünürleştirme	28
2.8.1.2 Kuru çözünürleştirme	28
2.8.1.3 Mikrodalga çözünürleştirme	29
2.8.2 Çözünürleştirme işlemlerinde kullanılan çözücü ve çözeltiler	29
2.8.2.1 Nitrik asit, (HNO ₃)	29
2.8.2.2 Hidroklorik asit, (HCl)	29
2.8.2.3 Hidroflorik asit, (HF)	30
2.8.2.4 Sülfürik asit, (H ₂ SO ₄)	30
2.8.2.5 Perklorik asit, (HClO ₄)	30
2.8.2.6 Hidrojen peroksit, (H ₂ O ₂)	30
2.9 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	31
2.9.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin yapısı	31
2.9.1.1 Işık kaynakları	32

2.9.1.2 Alevli atomlaştırıcılar.....	33
2.9.1.3 Elektrotermal atomlaştırıcılar	35
2.9.1.4 Monokromotörler	36
2.9.1.5 Dedektörler	36
2.9.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülen girişimler	37
2.9.2.1 Kimyasal girişimler	37
2.9.2.2 Fiziksel girişimler	37
2.9.2.3 İyonlaşma girişimi	38
2.9.2.4 Spektral girişimler	38
2.9.2.5 Zemin girişimi	38
2.9.2.6 Zemin girişimi düzeltme teknikleri	39
BÖLÜM III ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	41
BÖLÜM IV MATERYAL VE METOT	58
4.1 Materyal	58
4.1.1 Kullanılan cihazlar	58
4.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler	59
4.1.3 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler	63
4.2 Metot	63
4.2.1 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi	63
4.2.2 Tampon çözeltilerin hazırlanması	64
4.2.3 Stok boya çözeltilerinin hazırlanması	65
4.2.4 Katyon ve anyon içeren stok çözeltilerin hazırlanması	65
4.2.5 Elusyon çözeltilerinin hazırlanması	67
4.2.6 Boyaların tayini için ayırma-safılaştırma kolonlarının hazırlanması	68
4.2.6.1 Amberlite XAD-1180 reçinesinin kolona doldurulması	68
4.2.6.2 Amberlite XAD-16 reçinesinin kolona doldurulması	68
4.2.7 Sunset yellow boyasının katı faz ekstraksiyon metodu ile tayini	68
4.2.7.1 Sunset yellow'un geri kazanımına pH'nın etkisinin incelenmesi	68
4.2.7.2 Örnek akış hızının sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	69
4.2.7.3 Eluent akış hızının sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	69
4.2.7.4 Örnek hacminin sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	70

4.2.7.5	Farklı eluent türlerinin sunset yellow'un desorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi.....	70
4.2.7.6	Yabancı iyon ve boyaların sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	71
4.2.7.7	Sunset yellow içeren gerçek örneklerin analizleri.....	71
4.2.7.8	Tayin metotlarının sunset yellow boyası için gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi.....	72
4.2.7.9	Katı faz ekstraksiyon metotlarının sunset yellow boyası için tayin sınırlarının belirlenmesi.....	73
4.2.8	Tartrazin'in katı faz ekstraksiyon metodu ile tayini.....	73
4.2.8.1	Tartrazin'in geri kazanımına pH'nın etkisinin incelenmesi.....	73
4.2.8.2	Örnek akış hızının tartrazin boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	74
4.2.8.3	Eluent akış hızının tartrazin boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	74
4.2.8.4	Örnek hacminin tartrazin boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	75
4.2.8.5	Farklı eluent türlerinin tartrazin'in desorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi.....	75
4.2.8.6	Yabancı iyon ve boyaların tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	76
4.2.8.7	Tartrazin içeren gerçek örneklerin analizleri.....	76
4.2.8.8	Tayin metotlarının tartrazin boyası için gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi.....	77
4.2.8.9	Katı faz ekstraksiyon metotlarının tartrazin boyası için tayin sınırlarının belirlenmesi.....	78
4.2.9	Allura red gıda boyasının katı faz ekstraksiyon metodu ile tayini.....	78
4.2.9.1	Allura red'in reçine üzerinde alıkonmasına pH'nın etkisinin incelenmesi.....	78
4.2.9.2	Örnek akış hızının allura red boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	79
4.2.9.3	Eluent akış hızının allura red boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	79

4.2.9.4 Örnek hacminin allura red boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	80
4.2.9.5 Farklı eluent türlerinin allura red'in desorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi.....	80
4.2.9.6 Yabancı iyon ve boyaların allura red'in geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi.....	81
4.2.9.7 Allura red içeren gerçek örneklerin analizleri.....	81
4.2.9.8 Tayin metotlarının allura red için gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi.....	82
4.2.9.9 Katı faz ekstraksiyon metotlarının allura red için tayin sınırlarının belirlenmesi.....	83
4.2.10 Yenilebilir doğal mantar örneklerinin analizi.....	83
4.2.10.1 Canlı mantar örneklerinin doğal ortamdan toplanması.....	83
4.2.10.2 Mikrodalga çözünürleştirme için mantarların hazırlanması.....	84
4.2.10.3 Mikrodalga çözünürleştirme metotları.....	84
BÖLÜM V BULGULAR VE TARTIŞMA.....	87
5.1 Sunset Yellow Adlı Gıda Boyasının Tayini.....	87
5.1.1 Sunset yellow boyasının reçine üzerinde alıkonmasına çözelti pH'sının etkisi.....	87
5.1.2 Örnek akış hızının sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisi.....	88
5.1.3 Eluent akış hızının sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisi.....	89
5.1.4 Örnek hacminin sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisi.....	90
5.1.5 Farklı eluent türlerinin sunset yellow'un desorpsiyonu üzerine etkisi.....	91
5.1.6 Yabancı iyon ve boyaların sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi.....	92
5.1.7 Sunset yellow içeren gerçek örneklerin analiz sonuçları.....	92
5.1.8 Metotların optimum parametreleri ve birbirine göre üstünlüğünün kıyaslanması.....	93
5.2 Tartrazin Adlı Gıda Boyasının Tayini.....	95
5.2.1 Tartrazin'in reçine üzerinde adsorplanmasında pH'nın etkisi.....	95
5.2.2 Tartrazin'in geri kazanımı üzerine örnek çözelti akış hızının etkisi.....	96
5.2.3 Tartrazin'in geri kazanımı üzerine elusyon çözeltisi akış hızının etkisi.....	97
5.2.4 Örnek çözelti hacminin tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi.....	98
5.2.5 Farklı eluent türlerinin tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi.....	99
5.2.6 Yabancı iyon ve boyaların tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi.....	99

5.2.7 Tartrazin içeren gıda ve ilaç örneklerin analiz sonuçları.....	100
5.2.8 Metotların optimum parametreleri ve birbirlerine göre kıyaslanması.....	101
5.3 Allura Red Gıda Boyasının Tayini	103
5.3.1 Allura red gıda boyasının tayinine pH'nın etkisi.....	103
5.3.2 Örnek çözelti akış hızının allura red'in geri kazanımı üzerine etkisi	103
5.3.3 Elusyon çözeltisi akış hızının allura red'in ekstraksiyonu üzerine etkisi	104
5.3.4 Örnek çözelti hacminin allura red'in geri kazanımı üzerine etkisi.....	105
5.3.5 Farklı eluentlerin allura red'in geri kazanımı üzerine etkisi.....	106
5.3.6 Yabancı iyon ve boyaların ekstraksiyon üzerine etkisi	106
5.3.7 Allura red içeren gerçek örneklerin analiz sonuçları	107
5.3.8 Metotların kıyaslanması ve optimum parametreleri	108
5.4 Doğal Mantar Örnekleri Eser Metal İçeriklerinin Tayini	110
5.4.1 Analiz edilen standart referans maddenin eser metal içerikleri.....	110
5.4.2 Nevşehir yöresinde yetişen mantarların eser metal içerikleri.....	111
5.4.3 Niğde yöresinde yetişen mantarların eser metal düzeyleri	114
BÖLÜM VI SONUÇ VE ÖNERİLER	117
6.1 Geliştirilen Katı Faz Ekstraksiyon Metotları İçin Sonuç ve Öneriler.....	117
6.2 Mantarların Eser Metal Düzeylerinin Tayini Üzerine Sonuç ve Öneriler	118
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	135
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER	136

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Berghof Speedwave 2 cihazının çözünürleştirme parametreleri	85
Çizelge 4.2. Milestone Ethos D cihazının çözünürleştirme parametreleri	86
Çizelge 5.1. Farklı eluent türlerinin sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)	91
Çizelge 5.2. Yabancı iyon ve boya ların sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)	92
Çizelge 5.3. Çeşitli gıda ve ilaç örneklerinin sunset yellow içerikleri, (N=6)	93
Çizelge 5.4. Metotların optimum parametreleri ve kıyaslanması	95
Çizelge 5.5. Farklı eluentlerin tartrazin'in desorpsiyonu üzerine etkisi, (N=3)	99
Çizelge 5.6. Yabancı iyon ve boya ların zenginleştirme metotları üzerine etkisi, (N=3)	100
Çizelge 5.7. Tartrazin içeren gerçek örneklerin sonuçları, (N=6)	101
Çizelge 5.8. Metotların optimum parametreleri ve kıyaslanması	102
Çizelge 5.9. Farklı eluentlerin alura red'in geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)	106
Çizelge 5.10. Yabancı iyon ve boya ların metotlar üzerine etkisi, (N=3)	107
Çizelge 5.11. Allura red içeren gıda ve ilaç örneklerinin analiz sonuçları, (N=6)	108
Çizelge 5.12. Metotların optimum parametreleri	110
Çizelge 5.13. NIST SRM 1573a Domates yaprağı isimli standart referans maddenin analiz sonuçları, (N=3)	110
Çizelge 5.14. Nevşehir ve yöresinde doğal olarak yetişen mantar numunelerinin eser metal içerikleri, ($\mu\text{g/g}$, N=4)	113
Çizelge 5.15. Niğde ve yöresinde doğal olarak yetişen mantar numunelerinin eser metal içerikleri, ($\mu\text{g/g}$, N=4)	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sunset yellow boyasının molekül formülü	4
Şekil 2.2. Tartrazin boyasının kimyasal molekül formülü.....	5
Şekil 2.3. Allura red boyasının açık molekül yapısı	6
Şekil 2.4. Oyuk katot lambası.....	32
Şekil 2.5. Elektrotsuz boşalım lambası.....	33
Şekil 2.6. Alevli atomlaştırıcı	34
Şekil 2.7. Çift ışık yollu alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin optik yolu.....	34
Şekil 2.8. Grafit fırın.....	35
Şekil 2.9. Şebekeli monokromatör.....	36
Şekil 4.1. Mantar toplanan bölgelerin harita üzerinde gösterimi.....	84
Şekil 5.1. Sunset yellow boyasının reçine üzerinde alıkonmasında çözelti pH'sının etkisi, (N=3)	88
Şekil 5.2. Örnek çözeltisi akış hızının sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3).....	89
Şekil 5.3. Eluent akış hızının sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)	90
Şekil 5.4. Örnek hacminin sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)	91
Şekil 5.5. Tartrazin'in reçineler üzerinde alıkonmasında pH'nın etkisi, (N=3)	96
Şekil 5.6. Örnek çözelti akış hızının tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3) ..	97
Şekil 5.7. Eluent akış hızının tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)	98
Şekil 5.8. Örnek hacminin tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi	98
Şekil 5.9. pH'nın allura red'in ekstraksiyonu üzerine etkisi, (N=3)	103
Şekil 5.10. Örnek çözelti akış hızının allura red'in geri kazanımı üzerine etkisi.....	104
Şekil 5.11. Elusyon çözeltisi akış hızının geri kazanım üzerine etkisi, (N=3)	105
Şekil 5.12. Örnek çözeltisi hacminin geri kazanım üzerine etkisi, (N=3)	105

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

Simgeler	Açıklama
μ	Mikron
ϵ	Molar absortivite katsayısı
λ	Dalgaboyu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
I	Işıma şiddeti
π	Pi orbitali
σ	Sigma orbitali

Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AES	Atomik emisyon spektroskopisi
FAO	Dünya tarım örgütü
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
IR	Kızılötesi spektroskopisi
LC-MS/MS	Sıvı kromatografisi kütle spektroskopisi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
PTFE	Politetrafloroetilen
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-vis	Ultra viyole görünür bölge
WHO	Dünya sağlık örgütü

BÖLÜM I

GİRİŞ

Dünya üzerinde, koruma, renklendirme, kıvam artırma, koku ve tat verme, çekici bir görünüm kazandırma ve daha birçok özellikler vermek amacı ile gıdalara birçok sentetik katkı maddesi ve kimyasallar ilave edilebilmektedir. Gıda ve besinlerdeki katkı maddelerinin ve kimyasalların insan sağlığını tehdit eden çeşitli olumsuz etki ve zararları vardır. Katkı maddesi içeren gıdaların tüketilmesi; yetişkin insanların vücutlarında kanserli hücreler oluşturabildiği ve kansere yol açabileceği, çocuklarda ise hiperaktiviteye, davranış bozukluğuna, dikkat eksikliğine ve beyin fonksiyonlarında azalmaya neden olabileceği belirtilmiştir. Bu zararlı kimyasalların ve katkı maddelerinin başında eser metaller ve yapay renklendiriciler gelmektedir.

Katkı maddesi olmasa dahi çevre kirliliğinden dolayı doğal gıda ürünlerinde gerekli, faydalı, zararlı ve toksik birçok element yer alabilir. Bazı eser elementlerin vücuda yetersiz miktarda alınmaları çeşitli hastalıklara neden olurken, bazı elementlerin aşırı miktarda alınması ise zararlı etki göstermektedir. Kurşun, cıva ve kadmiyum gibi elementlerin çok az miktarları dahi canlılar için toksik etki göstermektedir.

Bu yüzden gıda ürünlerinin içerdiği eser metallerin ve gıda boyalarının analizleri üzerine çalışmalar hem rutin olarak gıda kalite kontrol laboratuvarlarında hem de önlem alınması gereken hususları vurgulamak ve bu konu üzerine verilmesi gereken önemi artırmak için akademik alanda yapılmaktadır.

1.2 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada bazı gıdaların içermiş olduğu sunset yellow, tartrazin ve allura red adlı sentetik gıda boyaların spektrofotometrik tayini için katı faz ekstraksiyon metotlarının geliştirilmesi, geliştirilen tayin metotların birbirine göre üstünlüğünün kıyaslanması ve bu metotlarla gıda ve ilaç örneklerindeki boyaların tayinin yapılması amaçlanmaktadır.

Yine bu çalışmada Niğde, Nevşehir ve yöresinde doğal olarak yetişen yenilebilir mantar örneklerinin içerdiği eser metallerin düzeylerinin tayin edilmesi ve bu sonuçlardan mantarların yetiştiği çevrenin ağır metal kirliliği düzeyini belirlemek amaçlanmıştır.



BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

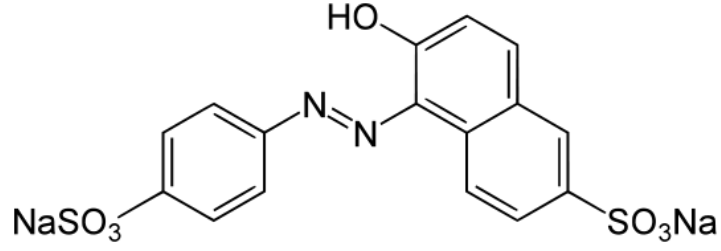
2.1 Gıda Boyaları

Gıda boyası; bir gıdaya, ilaca veya kozmetik ürünlere uygulandığı ya da ilave edildiği zaman renk veren boya, pigment veya maddelere denir. Gıda boyaları; ürünlerin depolama koşullarına maruz kalmasından dolayı renk kaybını dengelemek, tüketici beklentilerini karşılamak, teknolojik olarak ürünlerde standart renk oluşturmak, ürünlere süsleyici özellik kazandırmak ve gıda ürünlerinin lezzet değerini artırmak için kullanılmaktadırlar (Bişgin vd., 2015).

2.1.1 Sunset yellow

Sunset yellow toz şekilde sarı turuncu renge sahip sentetik bir boyadır. Genellikle petrolün damıtılmasından elde edilen aromatik hidrokarbonların destilasyonu ile üretilmektedir. Kimyasal yapı olarak, sunset yellow üç tane aromatik sistem ve bir azo (-N=N-) grubu içermektedir (Songyang vd., 2015). Boyanın molekül formülü Şekil 2.1'de verilmiştir. Sulu çözeltisinde sarı-turuncu arsında bir renk sergilemektedir. Sunset yellow başta gıda olmak üzere tekstil, ilaç, plastik ve kâğıt endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Maghsoudi vd., 2015). E110 gıda katkı maddesi kodu ile alkollü-alkolsüz içeceklerde, meyve sularında, sakızlarda, şekerlemelerde, bazı toz gıda ürünlerinde ve reçellerde kullanılmaktadır (Zhao vd., 2014). Sunset yellow gibi sentetik renklendiricilerin düşük üretim maliyeti, eklendiği üründe homojen bir görünüm sergilediği ve yüksek kararlılık gösterdiği gibi avantajlarından dolayı gıda endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ghaedi vd., 2014).

Sunset yellow boyası sentetik, kimyasal ve azo grubu içeren bir boya olmasından dolayı aşırı tüketiminde; kanserojen, mutajen ve allerjik reaksiyonlara yol açan etkiler göstermektedir. Yetişkinlerde astım, hazımsızlık ve egzema gibi rahatsızlıklara yol açabilmektedir. Aşırı miktarda sunset yellow içeren gıdaları tüketen çocukların ise hiperaktiviteye bağlı davranış bozukluğu sergiledikleri gözlenmiştir (Xie vd., 2014).

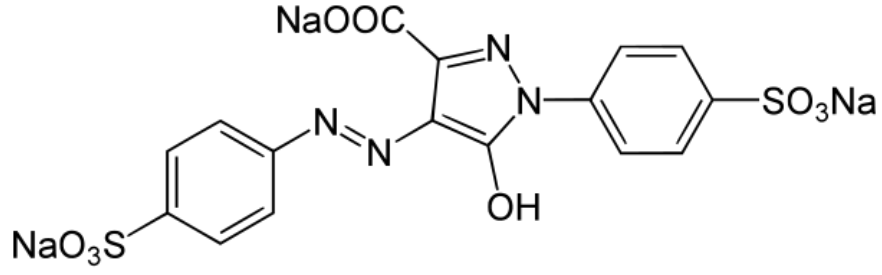


Şekil 2.1. Sunset yellow boyasının molekül formülü

2.1.2 Tartrazin

Tartrazin boyarmaddesi genellikle petrolün damıtılması sonucu açığa çıkan aromatik hidrokarbonların saflaştırılması yoluyla elde edilmektedir. Tartrazin boyası; gıda, tekstil, plastik, kağıt, kozmetik ve ilaç gibi çeşitli endüstrilerde kullanılan ve bu endüstrilerde üretilen ürünlerin ambalajları üzerinde isminin yer aldığı, iki aromatik sisteme sahip ve bir azo grubu içeren, sulu çözeltisinde soluk sarı renge sahip, sentetik, organik turuncu toz bir kimyasaldır (Santos vd., 2014). Tartrazin boyasının kimyasal molekül formülü Şekil 2.2’de verilmiştir. Tartrazin genellikle gıda endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu kullanım gıdalara hem çekici bir görünüm kazandırma hem de gıdaların saklama koşulları ve raf ömürleri gibi özelliklerini geliştirmek ve dayanımını artırmaktır.

Tartrazin gıda boyası bazı, içeceklere, şekerlere, sakızlara, reçellere, alkollü içkilere ve enerji içeceklerine tat, koku, aroma, çekici bir görünüm kazandırmak amacıyla katılmaktadır. Bunların yanı sıra gıdaların yapımında düşük üretim maliyetine neden olması ve ürünlerin raf ömrünü uzatarak karalılık sağlaması açısından gıda endüstrisinde yaygın ve vazgeçilmez olarak tercih edilmekte ve kullanılmaktadır (Song vd., 2014). Gıda ürünlerinin ambalaj ve paketlerinde E102 gıda katkı maddesi kodu ile yer almaktadır. Her azo grubu içeren bileşikler gibi tartrazin boyası içeren ürünlerinde aşırı miktarda tüketilmesi sonucu insan sağlığını tehdit edebilen birçok rahatsızlık ve kanser gibi hastalıklar ortaya çıkmaktadır. Bunlardan bazıları; yetişkinlerde hazımsızlık, alerjik reaksiyonlar, deri ve ciltte kaşıntı, çocuklarda ise hiperaktiviteye bağlı davranış bozukluğu sergileme, astım ve cilt kızarıklıkları gibi rahatsızlık ve hastalıklardır (Oancea vd., 2013; Zhang vd., 2015).

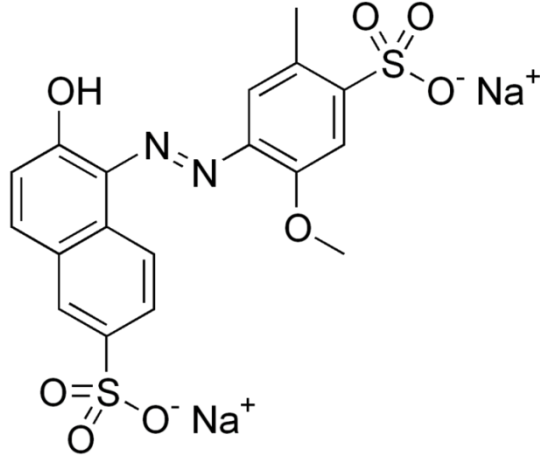


Şekil 2.2. Tartrazin boyasının kimyasal molekül formülü

2.1.3 Allura red

Allura red özellikle gıda endüstrisi olmak üzere tekstil, kâğıt, plastik, kozmetik ve ilaç gibi endüstri ve sanayilerinde kullanılan bir azo boyarmaddedir. Bu endüstrilerde üretilen ürünlere hem renk vermek hem de ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek amacı ile kullanılmaktadır. Ham petrolün damıtılmasından sonra aromatik hidrokarbonların ayrılması ve saflaştırılmasından elde edilmektedir. Katı, toz ve bordo-kırmızı fiziksel görünümüne sahip olup, sulu çözeltisinde katyonik formda ve vişneçürüğü renktedir (Gosetti vd., 2013; Wu vd., 2015). Kullanıldığı farklı sanayii alanına göre FD&C Red 40 ve E129 gibi farklı isimler almaktadır ve boyanın açık molekül yapısı Şekil 2.3’de verilmiştir.

Gıda endüstrisinde E129 gıda katkı maddesi kodu ile bilinen boyarmadde; gıda ürünlerine renk, koku, aroma, tat, hoş bir görünüm, kıvam ve çekicilik kazandırmak amacıyla katılmaktadır (Dinc vd., 2002). Fiziksel özelliklerin yanı sıra gıda ürünlerinin kararlılık, bozulma süresinin artması ve raf ömrünün uzaması gibi kimyasal özelliklerini de geliştirmektedir. Gıdaların fiziksel ve kimyasal özellikleri pozitif yönde değişirken, insan sağlığına verdiği katkı negatif yönde değişmektedir. Aşırı miktarda tüketildiğinde; yetişkin insanlarda baş ağrısı, alerjik reaksiyonlar, astım, ciltte kızarıklıklar ve egzama rahatsızlıkları göstermektedir. Aşırı doz alımlarında kanser edici nitelikte toksik olduğu vurgulanmaktadır (Gosetti vd., 2012). Ayrıca allura red boyası içeren gıda ürünlerinin tüketilmesi çocuklarda hiperaktiviteye ve hiperaktiviteye bağlı davranış bozukluklarına neden olmaktadır (Zetterberg ve Ilbäck, 2013).



Şekil 2.3. Allura red boyasının açık molekül yapısı

2.2 Ayırma ve Saflaştırma Yöntemleri

Analitik kimyada eser miktarda analit (organik ya da inorganik) içeren çözeltilerin ayırma, zenginleştirme ve saflaştırılmasında sıklıkla ve güvenilir olarak kullanılan pek çok metot vardır. Bunlar; iyon değişirme (Landry vd., 2015), birlikte çöktürme (Feist ve Mikula, 2014), elektroanalitik yöntemler (Zheng vd., 2015), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (González vd., 2014), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Zhao vd., 2012) ve katı faz ekstraksiyonu (Amin, 2014) gibi ayırma ve zenginleştirme metotlarıdır.

2.2.1 Katı faz ekstraksiyonu

Bu yöntemde hedef analitin zenginleştirilmesi geniş yüzey alanına ve adsorplama özelliğine sahip adsorban maddeler kullanılarak, çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin bu maddeler üzerinde biriktirilmesi ile gerçekleştirilir. Doğal bulunduğu formu ile ya da uygun bir forma dönüştürülen analitlerin katı faz üzerinde adsorpsiyonunu ve sonra uygun elusyon çözeltisi ile katı faz üzerinden desorpsiyonunu esas alan zenginleştirme yöntemidir. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi aynı zamanda katı sıvı ekstraksiyonu olarak da adlandırılır. Konsantrasyonu düşük olan analitlerin zenginleştirilmesinde bu yöntem daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Temel prensip, sulu fazdaki analitlerin katı faza alınmasıdır. Transfer işleminin yapılabilmesi için en uygun optimum şartların belirlenmesi gereklidir. Sistem sulu sıvı faz, tayini yapılacak iyon ya da molekül ve adsorban olmak üzere üç önemli bileşenden oluşmaktadır. Analitler adsorban üzerine tutunduktan sonra, uygun bir eluent kullanılarak elue

edilirler. alkalama (batch) ve kolon gibi iki farklı teknikle katı faz ekstraksiyon metotları uygulanabilmektedir (Huck ve Bonn, 2000).

Diğer zenginleştirme yöntemleri ile kıyaslandığında katı faz ekstraksiyonunun tercih edilme nedenleri ve oldukça önemli avantajları söz konusudur. Zenginleştirme faktörü daha yüksektir. Zenginleştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Yüksek saflıkta örnekler elde edilebilir. Örnek hazırlama süresi daha kısadır. Katı faz üzerine tutunmuş olan örnek, uygun bir eluent kullanılarak hızlı bir şekilde daha küçük bir hacme alınabilir. Kullanılan reaktif miktarı daha azdır ve dolayısı ile az reaktif harcandığından maliyeti ve çevreye olan negatif etkisi de düşüktür (Hennion, 1999).

2.2.1.1 Batch tekniğı

pH, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi parametrelerinin optimum şartları sağlanmış, tayini yapılacak analitin içinde bulunduğu çözeltiye katı faz maddesi eklenerek belirli bir süre birlikte çalkalanır. alkalama mekanik veya ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz süzme veya dekantasyon ya da filtrasyon ile ayrılır. Katı fazda adsorbe olan organik ya da inorganik analitler uygun çözücü ile desorbe edilerek arzu edilen hacme seyreltilir ve tayin gerçekleştirilir (Ortiz-Boyer vd., 1997).

2.2.1.2 Kolon tekniğı

Katı faz ekstraksiyonu tekniklerinden kolon tekniğı, çalkalama tekniğı ile kıyaslandığında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Kolon tekniğinde genellikle 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda musluklu ve rezervuarlı mini kromatografik cam ayırma kolonları kullanılarak ayırma ve zenginleştirilme yapılmaktadır. Kolon öncelikle katı faz ile doldurulur. Adsorbanın hareket edip etkisini kaybetmemesi maksatlı olarak kolon içerisinde alt ve üst kısımlardan cam pamuğı ile desteklenebilir. Kolon dolgu maddesi olarak genelde adsorpsiyon ile tutma kuvvetlerine sahip çeşitli polimerik maddeler, inorganik ve organik katı maddeler kullanılır. Ayrımı ve zenginleştirilmesi yapılacak analiti içeren çözeltilinin pH ve iyonik şiddet gibi parametreleri optimize edildikten sonra çözelti kolona boşaltılır. Yerçekimi ivmesi ile musluk kontrollü ya da

vakum pompası yardımı ile çözeltinin kolondan sabit bir akış hızı ile akması sağlanır. Bu sırada hedef analit reçine üzerinde adsorplanır. Adsorplanan analitler uygun bir çözücü yardımı ile elue edilerek arzu edilen hacme seyreltilir. Asıl işlem öncesinde örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin kolondan geçirilmesi ile şartlandırma yapılabilir. Adsorpsiyon işlemi bittikten sonra ise adsorban üzerinde tutunmuş, istenmeyen yabancı maddeler varsa uygun bir çözelti kullanılarak, yıkama sayesinde uzaklaştırılabilir (Karakosta vd., 2012).

2.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküler arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması aşağıda verilen eşitliği

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'ın daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısısı -20 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel

adsorpsiyon sırasında atom, molekül ve iyon şeklinde olabilen tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma, hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve $H_{2(g)} \leftrightarrow 2H_{(cam)}$ ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olması yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Bir molekülün potansiyel enerjisi adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğinden potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir.

Moleküllerin katı yüzeyine tutunması değişik bağlarla olur. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa bu tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmışlardır. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilir bir değerdir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır.

Van der Waals kuvvetleri bakımından adsorpsiyon iki şekilde ele alınır. Adsorplanan madde adsorbanın üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna tek moleküllü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok moleküllü

tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon veya çok tabaka adsorpsiyonu denir.

Eğer adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyonlarınkı ile kıyaslanabilir büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon katı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka mono mmolekler bir tabakadır. Ayrıca kimyasal adsorpsiyon adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Yüksek sıcaklık olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşme olduğu zaman meydana gelir.

Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğilimi bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarada maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir.

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar. Bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. rnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan kromatografi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve inorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. İkinci bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz

maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde aktif kömür kullanılmasının sebebi budur (Uçan, 2002).

2.4 UV-vis Görünür Bölge Spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorpsiyonunun (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır (Pickering, 2002).

UV-vis görünür bölge spektroskopisi eser organik ve inorganik maddelerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. UV-vis görünür bölge spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik kimya laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı nispeten kolaydır.

UV-vis görünür bölge spektrometresinde gözlenebilme sınırı, tayin edilen organik maddenin molar absorptivite katsayısına bağlıdır. Bu sınır $\mu\text{g/ml}$ ve hatta ng/ml 'dir. Ancak analitin bulunduğu matriksten dolayı su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir önderiştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir (Ajtai vd., 2010).

2.4.1 UV-vis görünür bölge spektrometresinin yapısı

Çalışma prensibi olarak Lambert-Beer kanununu esas alan UV-vis görünür bölge spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri; analiz edilen maddenin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir.

2.4.1.1 Işık kaynakları

UV ve GB de Döteryum, W, H₂, Cıva-buhar ve Xe lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten (W) lambası görünür ve yakın IR arasında ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan ışık bir siyah cisim ışıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. UV bölgede en çok kullanılan (180-380 nm) hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mmHg) H₂ veya D₂ gazı içeren bu lambalarda 40 V'luk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Xe ark lambası 150-700 nm de ışık yayar. Cıva-buhar lambası her iki bölgede de ışımaya yarar (Ojeda ve Rojas, 2013).

2.4.1.2 Monokromatörler

Monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır.

2.4.1.3 Dedektörler

Dedektör olarak, fotoçoğaltıcı tüp veya fotovoltaiik tüp kullanılır.

2.4.2 Lambert-Beer kanunu

Işımanın ortam tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarına iki denel bağıntı ile bağlıdır:

Beer Yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır.

Lambert Yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, ışımının şiddetinden bağımsızdır.

Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda, soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışımaya yolunda çözeltinin kalınlığına bağlıdır. Beer ve Lambert yasaları birleştirilerek ışımının soğurulan miktarı, çözeltinin derişimine ve çözeltide ışımaya yolunun uzunluğuna bağlıdır. Aşağıda verilen formül (2.2) ile

gösterilmektedir.

$$\log I_0 / I = A = \varepsilon \times C \times l \quad (2.2)$$

Burada;

I₀: Gelen ışımının şiddeti,

I: Çözeltiden çıkan ışımının şiddeti,

A: Soğurganlık

C: Çözeltinin molar derişimi,

l: Çözeltinin konulduğu hücrenin cm cinsinden kalınlığı,

ε: Molar absorptivite katsayısıdır.

Molar soğuruculuk, ε , belli bir bileşik için belli bir dalga boyunda sabittir ve bir soğurma bandında soğurma en yüksek değeri, λ_{maks} 'a karşılık $\varepsilon_{\text{maks}}$ olarak verilir. ε , birim derişimde ($C = 1 \text{ mol/L}$) çözeltinin, birim uzunlukta ($l = 1 \text{ cm}$) hücrede olduğu zamanki soğurganlığıdır ve birimi $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dir, fakat ε birimi rapor edilmemektedir. ε , belli bir dalga boyunda 1 mol soğurucu için foton yakalama etki kesiti olarak yorumlanır (Zude vd., 2011).

2.4.3 UV-vis ve görünür bölgedeki geçişler

Organik moleküllerde gözlenen π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler, koordinasyon komplekslerinde görülen d ve f orbitalleri arasındaki geçişler ve hem organik moleküller ve hem de komplekslerde gözlenen yük aktarım geçişleridir. Organik bileşiklerde 185 nm den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine düşer. Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan bağ elektronları (π ve σ bağ orbitallerindeki elektronlar) ve oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar) çiftleridir (Rojas ve Ojeda, 2009).

2.4.3.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan (CH_4)'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C_2H_6)'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister (Villafane, 2014).

2.4.3.2 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Çizelgede, bazı tipik $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon verileri görülmektedir. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100-3000 $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında yer alır. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Ultraviyole bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır (Zhuang vd., 2014).

2.4.3.3 $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri

200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır (Praveen ve Ojha, 2012).

2.4.3.4 $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri

Molar absorptivitelemi çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 L.cm⁻¹.mol⁻¹ aralığında yer alırlar; buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasına rastlar. Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (hipsokromik veya maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğu kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (batokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir. Hipsokromik kayma bağ yapmamış elektron çiftinin solvasyon etkisiyle n bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi (300 nm veya daha fazla maviye kayma), su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlanıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür (Mohanty vd., 2006).

2.5 Mantarlar ve Özellikleri

Makrofunguslar, çeşitli doğal ortamlarda yetişen; yenen, yenmez ve zehirli olarak bilinen mantarlardır. Yenen mantarlar ülkemizde özellikle sonbahar ve ilkbaharda yetişen, güzel lezzetleri ve medikal özellikleri ile aranan, toplanıp yenen, bazen kültürde yetiştirilen, yurt içi ve yurt dışı satışı ile ticareti yapılan türlerdir. Yenmez türler, zehirli olmayan, ancak sert, odunsu özelliği, hoş olmayan tadı ve kokusu nedeniyle yenmeyen türlerdir.

Zehirli türler ise, yapısında taşıdığı çeşitli kimyasal maddelerle zehirli olan, zehirlenmelere, hatta ölümlere yol açan türlerdir. Bitki örtüsü açısından oldukça zengin olan ülkemizin bu zenginliğe paralel olarak mantarlar yönünden de zengin olduğu bilinmektedir. Sonbahar ve ilkbahar yağmurlarından sonra, özellikle çam ormanlarında çok çeşitli türde mantarların yetiştiiği, yenen türlerin yörede yaşayan insanlar tarafından yemeklik veya ticari amaçla değerlendirildiği görülmektedir (Wang vd., 2014).

Mantarlar insanlık tarihi açısından büyük öneme sahiptirler. Ekosistemin önemli parçalarıdır. Son 2 milyar yıldır bitki ve hayvansal yapıları çürüttükleri bilinmektedir. Bu yapılardaki elementlerin serbest bırakılmaları mantarlar tarafından sağlanır. Orman ekosistemlerinde karbondioksit salınımı gerçekleştirmektedirler. Ayrıca toprağın yapısını bitki gelişimi için uygun hale getirirler. ‘Mikoriza’ denilen ortaklıklar oluşturarak bitkilerin köklerine tutunurlar ve bitki köklerinden karbonhidrat alırlar. Diğer taraftan, bitkide mantarın hifleri yardımı ile topraktan su ve suda çözünen tuzları absorplar. Bu ortaklık sonucunda mantarlarda bol miktarda tuz birikmektedir. Bunların arasında insanın sağlıklı yaşamına devam edebilmesi için elzem olan Cu ve Zn tuzları olabildiği gibi zararlı ve toksik olan Pb ve Cd gibi tuzları da yer almaktadır. Bu nedenle mantarların eser metal içeriğinin tayini, hem yenilebilirlik hem de mantarın yetiştiği çevrenin ağır metal kirliliği hakkında bilgi sahibi olma açısından önemlidir (Cheung, 2013).

2.6 Eser Elementlerin Önemi ve Özellikleri

Eser element terimi, genel olarak katılarda % 0,01’in altındaki derişimde, katı numunelerde mg/kg veya µg/g düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır. Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, öte yandan hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir (Guo vd., 2014). Bu sebeple çevre kirliliğinden, elektronik sanayine kadar, birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış, günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Wall vd., 2014).

2.6.1 Bakır (Cu)

Bakır tüm canlılar için “elzem” eser elementlerin en başında, demir ve çinko ile aynı düzeyde gerekli eser elementtir. Vücuttaki tüm oksidasyon olaylarında, enzimlerin

kontrollü çalışması için bakır gereklidir. Normal bir erişkin insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. Bunun % 90 kadarı kas, kemik ve karaciğerde depolanmış haldedir. İleri derecede beslenme ve bağırsakta emilim bozukluğu olanlarda bakır eksikliği görülebilir. Bu durumda kansızlık, cilt rahatsızlığı, kemik kusurları ve zeka gelişme bozuklukları görülür. Normal bir tarım toprağında bakır 1-50 ppm civarında bulunur fakat 1-250 ppm civarında da bulunabildiği kayıtlara geçmiştir (Zheng vd., 2014). Genelde, güçlükle adsorbe olur ve en az mobiliteye sahip elementlerden biridir. Toprağın içinde dağınık bir şekilde bulunur. Toprakta bakır farklı yapılarda bulunabilir. Bunlar, toprak solüsyonunda, iyonik ve kompleksleşmiş olarak, belli başlı adsorpsiyon bölgelerinde, organik kalıntılarında ve son olarak primer ve sekonder minerallerin kafes yapısında bulunmaktadır. Bakırın da fazlası zehirleyicidir. 15 mg'dan daha fazla elementel bakır yutulması halinde, bulantı, kusma, ishal, karın ağrısı, yaygın kas ağrıları gibi belirtiler ortaya çıkar. Zihinsel kusurlar ile koma ve ölüm de görülebilir (Kim vd., 2014).

2.6.2 Mangan (Mn)

Enzimlerin yapısında bulunur ve enzimleri aktifler. Bağ dokusu yapımına, üre oluşumuna, protein ve yağ asitleri sentezine katılır. Muhtemel yaşamsal öneme sahiptir. Günlük 2-5 µg Mn ihtiyacı söz konusudur, bu da bitkisel besinlerle rahatlıkla sağlanır. Çay yaprağı, kepekli un, tahıl tohumları, ceviz ve kabuklu yemişler yüksek düzeyde Mn içerirler. 70 kg'lık bir insanda yaklaşık 20 mg Mn vardır. Karaciğerde, böbrekte, kalp, kas ve pankreasta bulunur. Gözyaşındaki Mn derişimi kan serumunun yaklaşık 50 katıdır. Anne sütü Mn yönünden yeterli değildir, yeni doğanlar eksik olan Mn ihtiyacını Karaciğerlerinde depolanmış Mn ile karşılarlar. Manganın çok kısa bir biyolojik ömrü vardır. Mn ve bileşikleri çok az zehirli maddeler arasında yer alır. Yüksek düzeyde Mn zehir etkisi yapar. Örneğin $KMnO_4$ 'ın derişik çözeltileri intihar amaçlı kullanılmıştır. Mn buharları ve MnO_2 uzun süre solunursa solunum yolu enfeksiyonlarına ve akciğer iltihabına yol açar (Liang vd., 2014). Geçici sinir bozukluğu yapabilir. Mn madenlerinde ve çelik endüstrilerinde çalışanlarda Manganismus denilen rahatsızlık kendini yorgunluk, kaslarda zayıflama gibi belirtiler ile gösterir. Manganez etkileri başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Manganez zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyonlar, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Manganez ayrıca Parkinson, akciğer ambolisi ve bronşite neden olabilir. Manganez insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, manganez yokluğu da; şişmanlık, glikoz intoleransı, kan pıhtılaşması, deri

problemleri, düşük kolesterol seviyeleri, iskelet bozuklukları, doğum hataları, saç renginde değişiklikler ve nörolojik semptomlar gibi sağlık sorunlarına neden olabilir. Manganın kanserojen olduğuna dair bir delil yoktur. Tersine birkaç çalışma manganın anti kanserojen element olduğunu göstermiştir (Oztop vd., 2014).

2.6.3 Çinko (Zn)

Canlıların büyüme ve gelişmesi için gereklidir. Fe'den sonra insan vücudunda en fazla bulunan eser elementtir. Enzimatik ve hormonal işlemlerde aktifleyici ve katalizör role sahiptir. İnsülin hormonunun bileşiminde bulunarak büyümeyi etkiler, yara iyileşmesinde, aminoasit döngüsünde, savunma sistemlerinde gereklidir. Vücutta en çok karaciğer, pankreas ve böbreklerde bulunur. Büyük bir kısmı dışkıyla atılırken, idrarla atımı daha azdır. Deniz ürünleri, balıklar, sakatat, süt ürünleri, bakliyatlar, tahıllar, kepek, fındık ve fıstık iyi birer çinko kaynağıdır. Hayvansal kaynaklı Zn alımı bitkisel kaynaklı alımlardan daha iyi değerlendirilmektedir. Erişkinlerin günde 15 mg, hamilelerin 20 mg çinkoya ihtiyacı vardır. Eksikliğindeki tipik belirtiler; kaşınmalar, cilt bozuklukları ve lekeli tırnaklardır. Çocuklarda büyüme ve gelişme bozuklukları, durgunluk ve neşesizlik görülür. İleri derece eksikliğinde ise saç dökülmesi, büyüme gelişme durması gözlenir. Kronik zehirleyici etkisine rastlanmamıştır (Peña-Fernández vd., 2014).

2.6.4 Demir (Fe)

Vücudumuzda toplam 2-4,5 g arasında bulunur. Kanda O₂'i taşıyan hemoglobinin yapıtaşıdır. Kan tepkimelerini düzenler. Birçok enzimin yapıtaşıdır, beyin için de gereklidir. Hem ferro hem de ferri demir nötral pH'larda çözünmediği için Fe³⁺'ün vücutta çözünebilir kalmasına izin veren komplekslerin oluşumu söz konusudur. Demir alımı ilk iki yasta ve ergenlik döneminde kritiktir. Hamilelerde ve emzirenlerde Fe ihtiyacı artar. Eksikliğinde vücut direnci azalır, halsizlik görülür, alyuvarlar azalır, anemi görülür. Erişkinlerin günde 10-15 mg, emzirenler ve hamilelerin 20-30 mg demire ihtiyacı vardır (Clemens, 2014).

2.6.5 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, insanlar için elzem besin ögesi sınıfında yer almamaktadır. İnsan doğumunda vücutta bulunmaz ve yavaş yavaş birikmeye başlar. Kirlilikten dolayı suda ve besinlerde bulunan kadmiyum çok az emilir. En yüksek derişimde, böbreklerde ve karaciğerde bulunur. Kadmiyum doğal olarak yerkürede bulunmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetlerle miktarı artar. İnsanların kadmiyum zehirlenmesi endüstriyel kazalar sonucu olur. Gıda endüstrisinde kullanılan bazı plastiklerde ve içme sularında ppb düzeyinde bulunmaktadır. Galvanizli borularda yumuşak suyun bekletilmesiyle bu miktarın arttığı görülmüştür. WHO standartlarında içme suyu kadmiyum üst sınırı 10 µg/L olarak belirlenmiştir. Kadmiyumun tehlikeli olmasının nedeni erime noktasının altındaki sıcaklıklarda buharlaştığı ve kolaylıkla oksitlenerek CdO dumanı oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Zehirlenme belirtileri gece terlemesi ve ateş yükselmesidir. Akut kadmiyum zehirlenmesi şiddetli bulantı, kusma, tükürük salgılanmasında artma, ishal, karın ağrısı ve nevroalji rahatsızlıkları ile baş göstermektedir. İnsan böbreğinde yaşam süresine bağlı olarak kadmiyum içeriği artmaktadır.

Kadmiyum elementi, çok zehirli ve organizmaya zararlı bir element olup, doku toksikolojisi açısından diğer ağır metallere farklı olarak aşırı toksik grupta incelenmektedir. Patates ve yapraklı sebzelerde daha çok bulunan kadmiyum, en yüksek seviyede (0,2 µg/g) yapraklı sebzelerde gözlenir. Yetişkin bir insan günde 0,02 ppm kadmiyum solur. Sigara içenlerde bu değer daha yüksektir. Çünkü her sigara 0,1 µg kadmiyum içermektedir. Uzun süre sigara içen insanların karaciğer ve böbreklerinde yüksek miktarlarda kadmiyumun varlığına rastlanmıştır. Günde 30-60 µg dolaylarında vücuda alınan kadmiyum ince bağırsaklar tarafından % 1 ile 4 oranında emilir. Emilim diğer +2 yüklü iyonlarla yarış halindedir. Vücuttan atılımı idrarla olur. FAO ve WHO tarafından, 60 kg'lık bir insanın haftada diyetle yaklaşık 400-500 µg kadmiyum aldığı, bu değerlerin 30-60 µg günlük atılım sınırında olduğu belirtilmiştir (Khairy vd., 2014).

Yapılan ölçümlerde, toplam etkenlere bağlı olarak insan vücudundaki günlük kadmiyum oranı değişmekle birlikte tüm vücutta 30 µg kadar kadmiyumun olduğu tespit edilmiştir. Alınan kadmiyumun bir kısmı karaciğer ve böbreklerde depolanır. Kanda kadmiyum çok az miktarda bulunmaktadır. Organize sanayi bölgesine yakın bir

yerleşim biriminde yapılan çalışmada serum kadmiyum düzeylerinin yaşa bağlı olarak 0,94-6,00 µg/L aralığında değiştiği bildirilmektedir.

Böbrek ve karaciğer kadmiyum metabolizması bakımından kritik organlardır. Oldukça fazla kadmiyum içerirler. Kritik seviyeye gelince tubuler bozukluk meydana gelir. Karaciğer ve böbrekte iki farklı aminoasit yapılı kadmiyum bağlayıcı protein bulunmuştur. Damar içi kadmiyum verilmesi akut hemolitik anemi gözlenir. Düşük dozda kadmiyum ile endüstriyel zehirlenmelerde kronik anemi ortaya çıkar. Anemi kan seviyesi ile korelasyon gösterir. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneylerde, subletal doz kadmiyum verilmesi ile duodenumda demir absorpsiyonunun kompetitif biçimde inhibe edildiği gözlenmiştir.

Havada 1 mg/m³ kadmiyum hayatı, tehdit edici zehirlenmeye neden olur. Havada 40-50 duman ile 1 saat temasın, ölüme neden olduğu bildirilmiştir. Yerden gelen kadmiyum metali tozunun yanan, sigaraya geçişi nedeni ile 23 ağır kadmiyum oksit zehirlenmesi olayı görülmüştür. Özellikle kadmiyum kaplamanın metal tozu püskürtülmesiyle yapılmasında toplu ölüm tehlikesi yaşanabilir. Böyle bir işlem, kapalı bir mekanda, insansız otomatik olarak yapılmalıdır. Dikkat edilecek diğer bir tehlike ise gümüş kaynak lehimlerinin % 18 kadar kadmiyum içermesidir. Bu tür kaynak yapımında mutlaka toz maskesi kullanılmalıdır (Narin, 2002).

2.6.6 Kurşun (Pb)

Çok uzun yıllardan beri kurşunlu malzeme kullanıldığı halde bunların güç çözülmesi ve güç emilmesi nedeniyle zehir etkisinin önemi üzerinde fazla durulmamıştır. Çünkü bu tür maddeler çok ender akut zehirlenme yapar. Ama “kurşun şekeri” olarak bilinen kurşun asetatın yüksek çözünürlüğü, organizma tarafından kolay absorplanması nedeniyle 10-20 gramı insanı öldürebilir. Düşük derişimde ve az miktarda bile uzun süre alındığı zaman kronik zehirlenme yapması kurşun için karakteristiktir. Eski Mısırlıların kurşunlu boya süslemeleri, Romalıların içme suyunu kurşunlu borulardan getirmesi, kurşunlu cam malzeme, seramik kaplar ve süs eşyaları yapıcıları ve kurşun madeninde çalışanlarda kurşundan kaynaklanan zehirlenmeler ve erken ölümlerden eski çağlarda bile söz edilmiştir. 1887-1929 yıllarında kurşunun kullanım alanlarına sınır getiren yasalar bile çıkmıştır. Kurşun işyerlerinden çevreye kurşun kirliliği geçmemesi

için her ülke kesin kurallar koymuştur. Kurşun borulardan su geçirmeden, radyasyona karşı koruyucu olarak ve kaplama malzemesi olarak laboratuarda kullanılan kurşundan kaynaklanan rahatsızlık görülmemiştir. Son yıllarda kurşunun gerçek tehlikesinin buhar, toz ve duman şeklindeki kurşun ve bileşikleriyle çevre kirlenmesi olduğu, kurşunlu benzinlerin de bunda büyük paya sahip olduğu anlaşılmıştır. Benzin katkısı olarak kullanılan tetra etil ve tetra metil kurşun en toksik kurşun bileşikleridir. Bunlar yağda çözünerek kolaylıkla deri ve kana geçtikleri için çok tehlikelidir. Tetra bileşikleri karaciğerde tri bileşiklerine dönüşerek beyine ulaşır ve beyini etkiler. Hayvan deneyleri 0,1 mL tetra etil kurşunun at derisine verilmesiyle 8-24 saatte bunları öldürdüğünü göstermiştir. Ama korkulduğunun aksine kurşunlu benzinin tetra etil kurşun ve tetra metil kurşun gibi zehirli olmadığı, benzinden kaynaklanan zehirlenmeye rastlanmadığı birçok araştırmacı tarafından belirtilmektedir. Buna sebep ise benzin içinde ancak % 0,05 oranında var olmasıdır ve bu da yanma olayında başka bir kurşun bileşiğine dönüşmektedir. Otoyol ve ana caddeler boyunca havaya geçen ve çayır ve otlarda kalan kurşun zararlı etki yapar. Otoyolların 1-10 m kenarlarındaki çayırlarda 80-60 ppm, orta refüjde 260 ppm kurşun (kuru çayıra göre) ölçülen çalışmalar mevcuttur. Tetraetil kurşun zehirlenmesi, merkezi sinir sistemini etkileyerek yorgunluk, uykusuzluk ve ileri safhada işitme-görme bozukluğu, kramp ve komaya, hatta ölüme neden olur. Ölüm olmayan ağır zehirlenmede iyileşme haftalar, aylar alabilir. Bazı hallerde ise topallama benzeri sakatlık yıllarca sürebilir. Ürpertici rüya, uykusuzluk, sürekli ağırlık kaybı, düşük kan basıncı tipik kronik kurşun zehirlenmesi belirtileridir. Anorganik kurşun bileşikleri ve metalik kurşunla zehirlenmeler daha az zararlı atlatılabilir. Kurşun işyerlerine, kronik kurşun zehirlenmelerinin hangi biyolojik değişikliğe neden olabileceği ilanının aşılması mecburiyeti vardır. Doktorlar eleme tarama testi denen kontrollerle kurşun zehirlenmesini tespit ederler. Kurşun zehirlenmesinde “eritrosit farelenmesi” denilen kanda hemoglobin ve eritrosit düşmesi olur. En iyisi idrar ve kanda kurşunun nicel tayinidir. Yalnız kurşunun serum yerine tam kanda tayin edileceği unutulmamalıdır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) içme sularında kurşun sınır değerini 0,005 mg/L olarak belirlemiştir. Sert ve kireçli suların kurşun boru ile taşınmasında hiçbir sakınca yoktur. Asidik ve yumuşak sular için ise sakıncalı olabilir. Havada sınır değeri olarak 0,2 mg/m³ (ABD gibi bazı ülkeler ise 0,15 mg/m³) kabul edilmiştir (Sürme, 2005).

2.6.7 Krom (Cr)

İnsanlar kroma, soluma yoluyla, yeme veya içme ve krom veya krom bileşikleri ile deri teması ile maruz kalmaktadırlar. Krom miktarı hava ve suda genellikle düşüktür. İçme suyunda, krom miktarı genellikle düşük düzeydedir fakat kontamine kuyu suları tehlikeli olan krom (VI) içerebilirler. Çoğu insan için krom (III) içeren gıdayı yemek kromu yüksek miktarda alma yoludur, ayrıca krom (III) birçok sebze, meyvede, ette, mayada ve tahılda doğal olarak bulunmaktadır. Gıda hazırlama ve depolamanın çeşitli yolları gıdanın krom içeriklerini değiştirebilir. Eğer gıda çelik tank veya kutularda depolanıyorsa, krom derişimi artabilir. Krom (III) insanlar için elzem bir besin ögesidir ve eksikliğinde kalp sorunları, metabolizma aksaklıkları ve diyabete sebep olabilir. Fakat çok fazla krom (III) alımı deri döküntüleri gibi sağlık sorunlarına sebep olabilir. Krom (VI) insanların sağlığı için bir tehlikedir. Ayrıca sigara içen kişilerde de kroma maruz kalma ihtimali daha da artmaktadır. Krom (VI)'nın çeşitli sağlık etkilerine neden olduğu bilinmektedir. Eğer krom (VI) solunursa, burun tahrişlerine ve burun kanamalarına neden olabilir. Krom (VI)'nin neden olduğu diğer sağlık problemleri, deri dökülmeleri, mide sorunları ve ülser, solunum problemleri, zayıflamış bağışıklık sistemi, böbrek ve karaciğer hasarları, genetik materyalde değişiklik, akciğer kanseri olarak sayılabilir (Markiewicz vd., 2015).

2.6.8 Nikel (Ni)

Nikel endüstride nikle kaplama, nikel sülfat, nikel tozunun öğütülmesi sırasında ve nikel karbonil şeklinde ve ayrıca elektronik, madeni para, pil ve besin endüstrisinde (katalizör olarak) ve paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır (Sürme, 2011). Nikel toksisite değeri düşük bir metal olmasına rağmen, nikel karbonil çok toksik bir gaz olup, aktif nikel ile karbon monoksitin etkileşmesi sırasında oluşur. Nikel, fosil kaynaklı yakıtların yakılması sonucu havaya atılmaktadır. Sigara dumanının da önemli derecede nikel karbonil içerdiği bilinmektedir. Suda normalde bulunmaz. Nikel vücuda solunum yolu ile absorbe olur. Gastrointestinal yol ve deri ile absorpsiyonu daha yavaştır. Nikelin başlıca toksik etkisi karsinojenik ve dermatit olarak ortaya çıkar. Dermatit sensitizasyon nedeni ile paroksimal astimatik nöbetler ve pulmoner eozinofili oluşur. Nikele, mesleki nedenle maruz kalmanın akciğer ve burun kanseri riskini artırdığı uzun yıllardan beri bilinmektedir. Epidemiyolojik araştırmalar endüstride nikel

maruziyetinin, kanser insidansını 150 kez, akciğer kanseri insidansını ise 5 kez artırdığını göstermiştir. Ayrıca değişik ülkelerde yapılan çalışmalarda nikelin larenks kanseri, gastrik karsinoma ve yumuşak doku sarkomları riskini artırdığı görüşü ortaya çıkmıştır. Havadaki nikel bileşiklerinin uzun süre solunması sonucunda, solunum savunma sistemi ile ilgili olarak, solunum borusu irritasyonu, immünolojik değişim, alveoller makrofaj hücre sayısında artış, silia aktivitesi ve immünite baskısında azalma gibi anormal fonksiyonlar da meydana gelebilmektedir (Yeganeh vd., 2013).

2.6.9 Bizmut (Bi)

Bizmut insan için kanserojen olarak kabul edilmemektedir. Bizmut ve tuzları böbrek rahatsızlıklarına neden olabilir ve bu rahatsızlıkların derecesi genellikle hafiftir. Yüksek dozları ölümcül olabilir. Endüstriyel olarak ağır metaller arasında en az toksik olanlar arasında kabul edilmiştir. Ciddi ve bazen ölümcül zehirlenmeler, vücuda yüksek dozların kapalı vücut kısımlarına enjeksiyonu (ilaç olarak kullanıldığında) ile ve yanıklara fazla tatbiki (çözünür bizmut formunda) ile meydana gelmektedir. Gingivitis gözlendiği zaman bizmutun kullanımının durdurulması gerektiği belirtilmektedir, aksi takdirde ciddi ülser stomatit ile sonuçlanabilir. Aşırı kullanımına devam edildiği takdirde; belirsiz bedeni rahatsızlık, idrarda albümin veya diğer protein bileşiklerinin varlığı, ishal, deri reaksiyonları ve bazen ciddi ekzodermatit gibi diğer toksik sonuçlar da gelişebilir. Gıdalardan kaynaklanan bizmut toksisitesi henüz tanımlanmamıştır (Jayasinghe vd., 2004).

Bizmutun katı hale geçerken % 3,32 oranında genleşmek gibi ilginç ve farklı bir özelliği vardır. Bu yüzden alaşımları yüksek sıcaklıklardan zarar görebilecek malzemelerin yapısında kullanılmaya son derece uygundur. Bu alaşımlar ayrıca bizmutun soğudukça genleşme özelliği nedeniyle sıvı olarak döküldükleri kaptaki soğuyup katı hale geçerken kabın şeklini alırlar. Kalay ve kadmiyum gibi metallerle oluşturduğu erime noktası düşük alaşımlar, yangın alarmları ve söndürücü güvenlik donanımlarının yapımında kullanılır. İşlenebilir demir yapımında ve akrilik elyaf üretiminde katalizör olarak kullanılır. Lastik üretiminde, cam ve seramik sanayinde, eczacılıkta ve parfümeride de kullanımı vardır. 'Isıl uç' olarak da kullanılan bizmut nükleer santrallerde U-235 ve U-233 izotoplarını içeren yakıtların taşınmasında kullanılmaktadır. MnBi' den elde edilen

"Bismanol" adlı alaşım, yüksek kaldırma kuvvetine sahip kalıcı bir mıknatıstır (Bandyopadhyay vd., 2014).

2.7 Eser Element Tayinlerinde Kullanılan Bazı Validasyon Parametreleri

Bütün analitik spektroskopik metodlarda kullanılan, analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde kısaca açıklanmıştır.

2.7.1 Tekrarlanabilirlik

Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerdan sapma şeklinde tanımlanır. Standard sapma, bağıl standard sapma ve yüzde bağıl standard sapma olarak verilir. Yüzde bağıl standard sapma farklı ortalama değerdleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır. Analitik işlemlerin farklı aşamaları için tekrarlanabilirlik verilebilir (Uluözlu, 2005).

2.7.2 Doğruluk

Ölçülen sonuçlar, doğal olarak "gerçek" ile aynı olmalıdır, ancak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değerdin "gerçek" değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlamaıyla bulunan ortalama değerdin "gerçek" değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metodların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir (Tunçeli, 1998).

2.7.3 Kesinlik

Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliğı adı verilir. Artarda ölçümlerdeki sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olarak da ifade edilebilir. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliğı belirler. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal

ölçütler, mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir (Suzuki vd., 2013).

2.7.4 Duyarlılık

Duyarlılık en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbans değerlerinin standard çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekülün atoma dönüşme oranı ve temel seviyedeki atom sayısı, duyarlılığı belirleyen en önemli etkenlerdendir. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net % 1' lik absorpsiyonuna veya 0,0044' lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır (Afşar, 2009).

2.7.5 Gözlenebilme ve tayin sınırı

Genel olarak gözlenebilme sınırı % 95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözeltili için bulunan değerlerin standard sapmasının iki veya üç katıdır. "GS" ile gösterilir.

% 99,7, güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X),

$$X = X_{k\ddot{o}r} + 3S_{k\ddot{o}r} \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilir. Burada; $X_{k\ddot{o}r}$, kör deneme yapılan çözeltilinin absorbansı, $S_{k\ddot{o}r}$ ise, kör çözeltili ölçümlerinin standard sapmasıdır. Genel olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği gözlenebilme sınırının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir ve "LOQ" ile gösterilir (Uhrovčik, 2014).

2.7.6 Geri kazanım

Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değer başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır. Geri kazanma verimi aşağıdaki şekilde (2.4) formüle edilebilir.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{Tayin ile bulunan konsantrasyon}}{\text{Teorik olarak hesaplanan konsantrasyon}} \times 100 \quad (2.4)$$

2.8 Eser Element Analizinde Örneklemeye ve Örnek Hazırlama

Örneklemeye, tüm analizlerde olduğu gibi biyolojik maddelerin analizlerinin doğruluğunda da en önemli adımdır. Doğru olmayan örnekler üzerinde yapılan duyarlı analitik ölçümler sadece zaman kaybıdır. Örneğin, örnek alınmasındaki hata ± 10 ppt (binde) ise ve tayinde kullanılan yöntem de ± 10 ppb (milyarda) ise elde edilen sonuçların duyarlılığı ± 10 ppt'den fazla değildir. Örneğin seçilmesi, kirlilikler, örnek miktarı, örneklemeye zamanı, bazı ön işlemler bu adımda önem kazanmaktadır. Örnekler alındıktan sonra homojenize edilmeli ve uygun koşullarda saklanmalıdır.

Eser element analizlerinde kontaminasyon son derece önemlidir. Numunenin kontaminasyonu (tayin elementince kirlenmesi) veya tayin elementinin kaybı ihtimali nedeniyle, örneklere analiz öncesi uygulanacak her türlü işlem özenle yapılmalıdır. Çoğu örnekte, analiz edilecek metal eser seviyede bulunduğu küçük miktarlardaki kontaminasyon bile bu eser bileşenlerin konsantrasyonunu önemli ölçüde değiştirir. Aynı şekilde adsorpsiyon, çökme gibi yollarla birkaç mikrogram element kaybı bile çok ciddi yanlışlıklara neden olur.

Bütün kaplar, titizlikle temizlenmiş olsalar bile, potansiyel kontaminasyon kaynağıdır. Laboratuvar kaplarının yapımında cam, kuartz, platin, polietilen, polipropilen ve teflon kullanılmaktadır. Kap yapım malzemesinin seçimi son derece önemlidir. Bu tür kontaminasyonlar, kap içinde birkaç gün tutulan destile suyun analizi ile anlaşılabilir. pH tayininde pH-metre kullanılıyorsa, örneğe daldırılacak hidrojen elektrot çok iyi temizlenmeli ve örnek içinde mümkün olduğu kadar kısa süre tutulup pH ölçümleri ve ayarlamalar hızla yapılmalıdır. Örnek ve standartlara pH kağıtları ve indikatörler katılmamalıdır. Bunları kullanmak gerekiyorsa, bir miktar örnek çekilmeli ve test edildikten sonra atılmalıdır.

Kayıpların en önemli sebeplerinden biri tayin elementleri örnek çözeltilerinin kullanılan kapların çeperlerine adsorpsiyonudur. Bu durum yüksek konsantrasyonlarda bile ortaya

çıkarm, ancak eser seviyede çok daha önemlidir. Çoğu metalin nötral çökeltisi kararlı değildir ve hidroliz olur. Asidik çözeltilerde silisik asit çöker. Seyreltik çözeltilerdeki çökeltiler genellikle teşhis edilemez ve kabın çeperlerine yapışır. Çok seyreltik çözeltiler asitlendirilseler bile uzun süre kararlı kalamazlar. Bu durum referans çözeltilerin kullanımında dikkat edilmesi gereken bir konudur. Örneğin cam kaplarda saklanan nötral kurşun çözeltilisinde bir saat içinde %50 kayıp olabilmektedir.

Adsorpsiyon, adsorbe eden yüzey alanı ile orantılı olduğundan, bu yüzeyin mümkün olduğunca küçük tutulması gerekir. Süzgeç kâğıtları, çok büyük bir yüzey alana sahip olmaları nedeniyle, eser elementlerin adsorpsiyon kayıplarına ilaveten kontaminasyona da neden olabilir.

Eser element analizlerinde tüm reaktifler, su ve asitler de dahil olmak üzere, tayin elementince kontrol edilmelidir. Analitik saflıktaki bazı reaktifler dahi önemli miktarda yabancı madde içerir. Bu reaktifler numuneye ilave edildiğinde, önemli miktarda tayin elementi de ortama girebilir. Analar nitrik asit, özellikle uzun süre saklandığında krom içerir. Eğer eser analizlere ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortamdaki konsantrasyonu kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksekse, böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır (Yörük, 2008).

2.8.1 Eser element analizlerinde çözünürleştirme teknikleri

Katı örneklerin çözünürleştirilmesi pek çok analitiksel metodun önemli bir kısmıdır. Elektrotermal atomizasyon gibi bazı analitiksel metotlar direkt katı örneklerle uygulanabilir ve ölçümden önce örneklerin çözünürleştirilmesi gerekmez. Oysa çoğu analitiksel metot (AAS, ICP, AES gibi) ki bunlar hayli yüksek duyarlılıktaki metotlardır. Örneğin çözelti formunu gerektirir. Elementin zenginleştirilmesi ve kimyasal ayırmalarda ölçüm kalitesini arttırmak için gereklidir.

İdeal olarak eser element analizlerinde, örnek tamamen çözünmelidir. Çoğu inorganik madde, çözünürleştirme işlemlerinde bazı elementler uçucu hale gelseler de, asit veya asit karışımlarında çözünürleştirilirler. Kuartz, silika gibi pek çok mineral ve maden cevheri asitlerle çözünmezler, eritilerek çözeltiliye alınırlar. Eritme işleminin reaktif ve

eritme kaplarından kaynaklanan yüksek kör değerlerinden dolayı eser element analizlerinde kullanışlılığı fazla değildir.

2.8.1.1 Yaş çözümlendirme

Homojen hale getirilen örnekten bir miktar (analiz yapılacak örnekteki aranılan analitin miktarına göre ayarlanmalıdır) tartılarak cam kaplara konulur. Üzerine asit veya karışımları eklenir ve yakma ünitesine bağlanır. Eğer yakma düzeneği yoksa bu işlem erlende hot plate üzerinde yapılabilir. Fakat gaz çıkışları çok yoğun olacağından çeker ocakta veya davlumbazın altında çalışılmalıdır. Kahverengi duman çıkışı bitene kadar düşük ısıda çalışılır. Daha sonra sıcaklık yükseltilir. Erlendeki çözelti berraklaşmaya kadar ve beyaz duman çıkışı azalana kadar yakma işlemine devam edilir. Seyreltilme yapılacak balon jojelerin üzerine huni ve süzgeç kâğıtları yerleştirilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltinin içerisine yaklaşık bir miktar su eklenir ve süzgeç kâğıdından süzülür. Deney kabı de iyonize su ile bir kaç kere yıkanarak süzgeç kâğıdına dökülür. Daha sonra süzgeç kâğıdı birkaç kez de iyonize su ile yıkanarak balon joje hacim çizgisine kadar de iyonize su ile tamamlanır.

2.8.1.2 Kuru çözümlendirme

Homojen hale getirilen örnekten belirli bir miktar alınarak krozeye koyulur. Eğer örnek sıvı ise 1 gece 110 °C'de etüvde bekletilir. Eğer katı örnek ise üzerine 2 ml etil alkol koyularak 400 °C ön yakma işlemi yapılır. Krozeler kül fırınına yerleştirilir. Daha sonra kül fırının sıcaklığı analizi yapılacak türün yakılacağı sıcaklığa ayarlanır. 3-4 saat sonunda krozeler dışarı alınıp üzerine yavaşça 0,5 ml nitrik asit ve 1 ml de iyonize su eklenerek tekrar kül fırınına yerleştirilir. Krozede yanmamış madde kalmayana kadar yakma işlemine devam edilir. Daha sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutulur. Üzerine 5 ml nitrik asit eklenir. Seyreltilme yapılacak balon jojelerin üzerine huni ve süzgeç kâğıtları yerleştirilir. Süzgeç kâğıdının içerisine bir miktar de iyonize su koyulup üzerine krodedeki çözelti dökülür. Kroze de iyonize su ile bir kaç kere yıkanarak süzgeç kâğıdına dökülür. Daha sonra süzgeç kâğıdı birkaç kez de iyonize su ile yıkanarak balon joje hacim çizgisine kadar de iyonize su ile tamamlanır.

2.8.1.3 Mikrodalga çözünürleştirme

Asit ile çözünürleştirmede; örnek 100-500 psi basınç ve 50-180 °C sıcaklıkta nitrik asit veya hidroklorik asitle çözünürleştirilir. Çözünürleştirme işlemleri ile örnekler daha basit yapılara ayrılırlar. Bu çözünürleştirme tekniği Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde veya İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresinde eser metal analizi için sıklıkla kullanılır. Mikrodalga çözünürleştirme; özel yapılmış kaplarda, asitlendirilmiş örnek belirli bir basınç ve sıcaklıkta kontrollü olarak çözünürleştirilir. Yüksek basınçlı işlemler biyolojik ve organik örnekler için uygulanmakta, daha düşük basınçlı işlemler ise yağ analizlerinde, çevresel analizlerde ve katalizör analizlerinde kullanılmaktadır (Skoog vd., 2008).

2.8.2 Çözünürleştirme işlemlerinde kullanılan çözücü ve çözeltiler

Çözünürleştirme işlemlerinde çoğunlukla aşağıda açıklamaları verilen yüksek saflıkta HNO₃, HCl, HF, H₂SO₄, HClO₄, H₂O₂ ve bunların karışımları kullanılmaktadır.

2.8.2.1 Nitrik asit, (HNO₃)

Nitrik asit birçok metali yükseltgeyebilen bir asittir. 2 M derişimin altında yükseltgeme gücü zayıftır. Ancak yükseltgeme gücü klorat, permanganat, hidrojen peroksit ve brom katılmasıyla veya basınç ve sıcaklık yükseltilerek arttırılabilir. Nitrik asit altın ve platini yükseltgeyemezken, bu metaller asit karışımları ile yükseltgenebilir.

2.8.2.2 Hidroklorik asit, (HCl)

Yükseltgeyici değildir. Metal karbonatlar, peroksitler ve alkali hidroksitler hidroklorik asitle çözülebilir. Altın, kadmiyum, demir ve kalay gibi bazı metaller hidroklorik asitle çözülebilir ancak başka asitlerle çözünürlükleri arttırılabilir. Genellikle nitrik asit kullanılır.

2.8.2.3 Hidroflorik asit, (HF)

HF silikatları çözebilen birkaç asitten biri olduğu için daha çok inorganik örnekleri çözmede kullanılır. Çözücü gücünü arttırmak için nitrik asit gibi başka asitlerle karıştırılır.

2.8.2.4 Sülfürik asit, (H₂SO₄)

Seyreltik sülfürik asidin yükseltgeme gücü olmasa da derişik halde bazı bileşikleri çözebilmektedir. Kaynama noktası 339°C olan % 98,7'lik sülfürik asit teflon kapların yüzeyinde korozyona neden olduğu için daha çok kuartz kaplarla çalışma tercih edilir. Sülfürik asit de diğer asitlerle beraber kullanılır. Daha çok perklorik asit ve hidrojen peroksit tercih edilir.

2.8.2.5 Perklorik asit, (HClO₄)

Seyreltik perklorik asidin sıcak veya soğukta yükseltgeme gücü yoktur. % 60-72'lik perklorik asit ise sadece sıcakta yükseltgeyicidir. Organik maddeleri ve bazı alaşımları çözebilir. Bazı organik matrikslerle hızlı tepkime verir hatta patlayıcı olabilir. Bu nedenle genelde nitrik asitle karıştırılarak kullanılır ve organik maddelerin kontrollü çözünürleştirilmeleri sağlanır. Karışımdaki nitrik asit düşük sıcaklıkta yükseltgeme yapabilir. Sıcaklık çok artarsa perklorik asit nitrik asidin çözünürleştirme gücünü azaltabilir. Perklorik asidin organik maddeleri kapalı sistemde çözünürleştirmede patlama riski vardır.

2.8.2.6 Hidrojen peroksit, (H₂O₂)

Genelde %30'luk hidrojen peroksit çözünürleştirme için yeterlidir. Hidrojen peroksit yüksek derişimde tek başına birçok organik bileşikle patlayıcı reaksiyon verir. Hidrojen peroksit, oksitleme gücünü arttırmak için genelde başka asitlerle karıştırılarak kullanılır. Sülfürik asitle kombinasyonu olan mono perokso sülfürik asit çok güçlü bir yükseltgeyicidir. Bu nedenlerle hidrojen peroksit çözünürleştirme işlemlerinde en çok tercih edilen asittir. Perklorik asit kullanımındaki gibi mikrodalga kapalı bozundurma işlemlerinde patlama riski vardır.

2.9 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışığın yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o elementin önce nötr hale sonra da buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler burada absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizin temeli, Lambert-Beer yasasına dayanır. Ortama gelen ışın şiddeti, I_0 , ortamdaki ışın şiddeti, I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ilgilenilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı nispeten kolaydır.

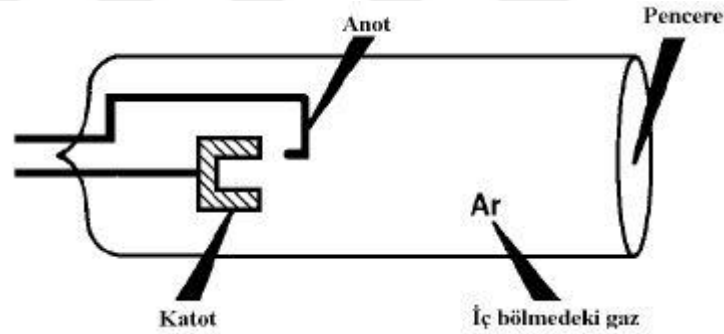
Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Bu sınır alevde $\mu\text{g/ml}$, grafit fırında ise ng/ml 'dir. Bu gözlenebilme düzeyi, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir önderişirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir (Armağan, 2000).

2.9.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin yapısı

İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışınmayı yayan ışık kaynağı (oyuk katot lambası), örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir.

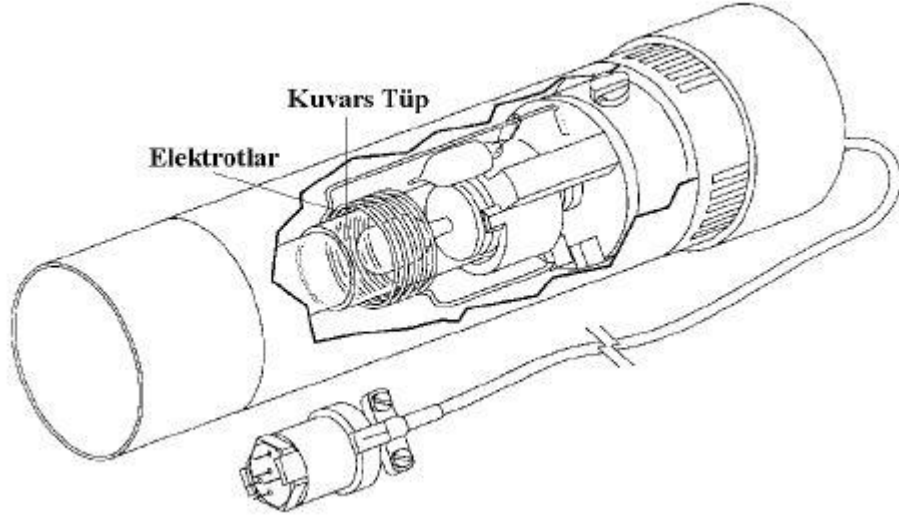
2.9.1.1 Işık kaynakları

Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır (Şekil 2.5). Katodun tam karşısında ultraviyole ve görünür bölge ışınlarını geçirmesi için kuvarstan yapılmış bir pencere bulunur. Katot oyuk bir silindir şeklinde olup metalden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşarak ortamda iyonlar ve elektronlar oluştururlar. Bu katyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Bu sayede bir atomik bulut oluşur. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yaparlar. Bu nedenle incelenen her element için o elemente özgü oyuk katot lambası kullanılmalıdır.



Şekil 2.4. Oyuk katot lambası (Sürme, 2005)

Bu durum önemli bir dezavantajdır ve bunu gidermek için çok elementli oyuk katot lambaları üretilmiştir. Bu lambalarda katot birden fazla metal içeren alaşımlardan veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılmıştır. Bu tip lambalar elektrotsuz boşalım lambaları olarak adlandırılırlar ve As, Sb, Se gibi uçucu ve düşük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapan elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperine yerleştirilmiştir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuvars tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuvars tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasında 200 Watt'lık bir güç uygulanarak uyarma sağlanır (Aydın, 2008). Şekil 2.6'da bir elektrotsuz boşalım lambasının yapısı gösterilmiştir.

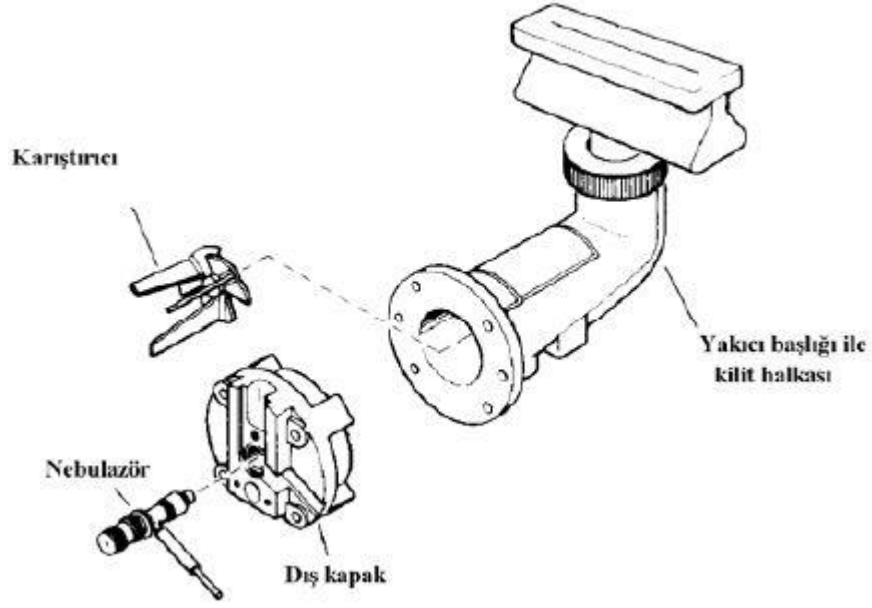


Şekil 2.5. Elektrotsuz boşalım lambası (Sürme, 2005)

2.9.1.2 Alevli atomlaştırıcılar

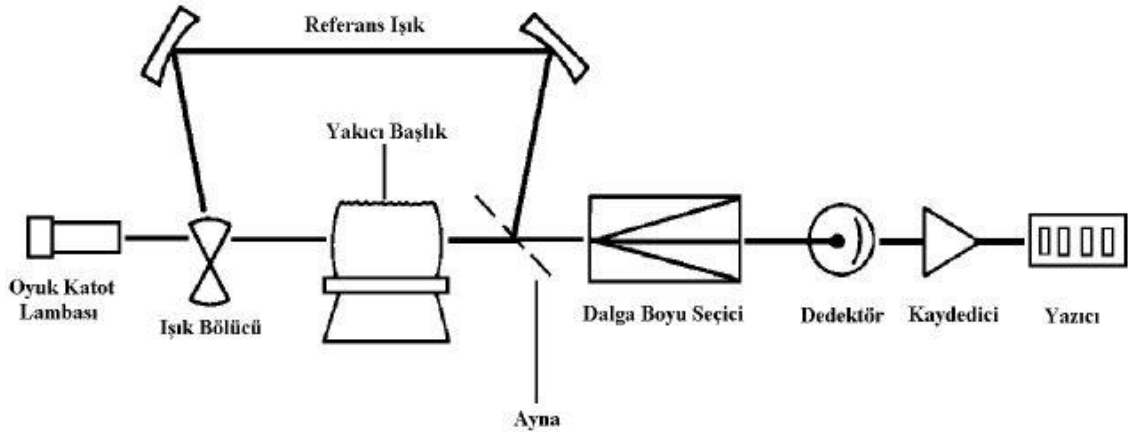
Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi alev havalı bir nebulazör yardımıyla püskürtülür. Çözelti alev püskürtüldüğü zaman gerçekleşen ilk olay damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile çeşitli reaksiyonlar verirler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alevli bir atomlaştırıcının yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir.

Günümüzde yaygın olarak, hava-hidrojen, diazotoksit-asetilen ve hava-asetilen alevleri kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı ise hava-asetilen alevidir. Alev sıcaklığı iyonlaşmaya yol açmayacak kadar düşük, atom buharlarını oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Alev sıcaklığı 1800-3100 °C arasında değişir.



Şekil 2.6. Alevli atomlaştırıcı (Sürme, 2005)

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde ışının cihaz içerisinde izlediği yol Şekil 2.8’de verilmiştir. Şekilde görülen cihaz çift ışık yollu ve alternatif akımlı bir sistemdir. Burada kullanılan ışık bölücü ışık kaynağından çıkan ışığı sırasıyla atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışık dedektöre sırayla ulaşır ve dedektör bu iki sinyal arasındaki farkı ölçer (Aydın, 2009).

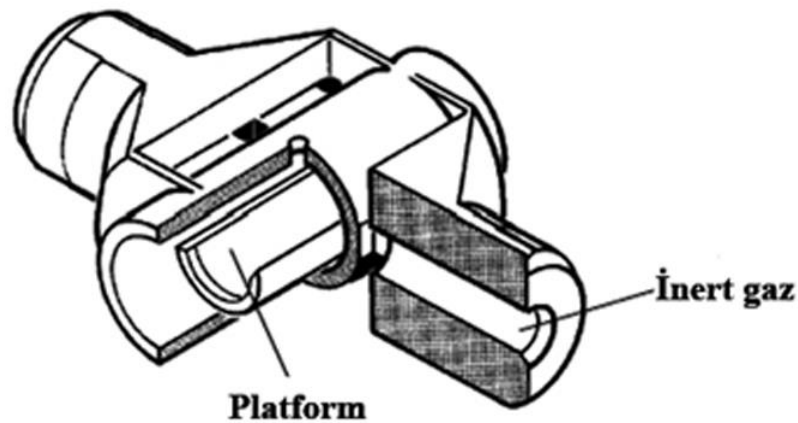


Şekil 2.7. Çift ışık yollu alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin optik yolu (Sürme, 2005)

2.9.1.3 Elektrotermal atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında başka sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak adlandırılan grafit fırınlardır. Şekil 2.9'da grafit fırın resmi verilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcıların ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç vardır. Bunlar daha pahalı sistemlerdir ve alevle oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük örnek hacimleri (5-50 μL) gerektirirler. Bunlarla alevle püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılar da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlılık alevle oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole ($< 200 \text{ nm}$) düşen elementlerin analizleri oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük bir kaşıkçık içerisine yerleştirilen katı örneklerin de analizleri yapılabilir.

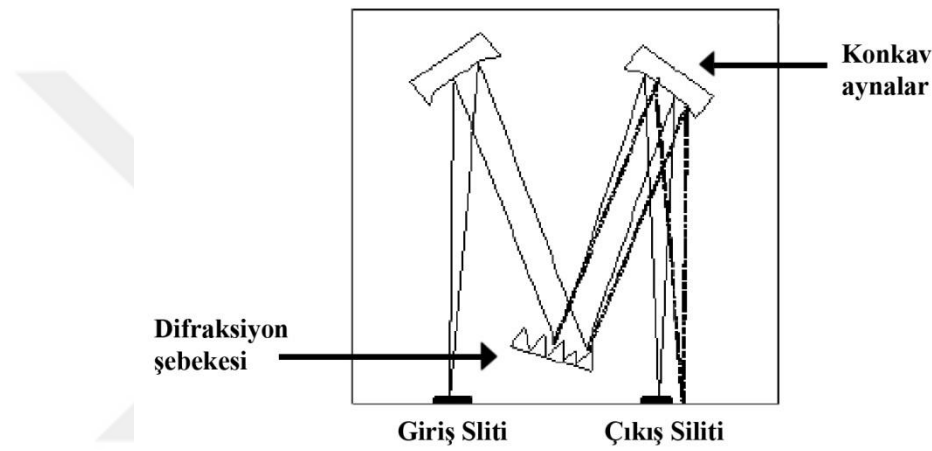
Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 2-3 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen ve bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzende, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzende argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir (Çandır, 2007).



Şekil 2.8. Grafit fırın (Çandır, 2007)

2.9.1.4 Monokromatörler

AAS’ de monokromatör, analitin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek ve aynalar, dalga boylarını ayıran prizma ya da optik ağ gibi şebekeler, odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına sahiptirler. AAS’ de genellikle kullanılan monokromatörler şebekeler ve grating denilen optik ağ monokromatörleridir (Ünsal, 2009). Şekil 2.10’ da, şebekeli monokromatör görülmektedir.



Şekil 2.9. Şebekeli monokromatör (Ünsal, 2009)

2.9.1.5 Dedektörler

AAS’ de ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır. Dedektör olarak ışığa duyarlı bir katot, art arda dizilmiş bir seri dinot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelen foto çoğaltıcılar kullanılır. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem, diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (Divrikli, 2001).

2.9.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülen girişimler

AAS'de, nicel tayinlerde örneğin derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğundan bağıl bir yöntemdir. Bu nedenle örneğin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Girişimler kaynaklarına göre; kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olmak üzere 5 kısma ayrılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel düzeydeki atom sayısını etkiler, zemin ve spektral girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

2.9.2.1 Kimyasal girişimler

Bu girişim örnekteki metal iyonlarının birlikte bulunduğu anyonların etkisinden doğmaktadır. Metal iyonu ortamda bulunan anyonlarla bileşik oluşturarak metalin atomlaşmasını önleyebilir. Örnek olarak; $CaCl_2$ çözeltisi atomlaştırıldığında kalsiyum atomları, kalsiyum fosfatın bulunduğu bir ortama göre daha kolay ayrışırlar. Çünkü kalsiyum fosfat, kalsiyum klorürden daha kararlıdır. Bu nedenle aynı derişimdeki iki ayrı kalsiyum çözeltisinin absorpladıkları ışın miktarı da ayrı olacaktır. Dolayısıyla derişimleri de yanlış olarak tayin edilecektir. Bu girişim, örnek ve standart matrislerini benzeterek, girişim yapan anyonu ilave edilecek başka bir katyon ile bağlayarak ve tayin edilecek katyonu kompleks içinde tutarak önlenabilir. Ayrıca refraktör elementlerle yapılan çalışmalarda yaygın olarak karşılaşılan zorluk bu elementlerin alevde tamamen bileşiklerinden ayrışmamasından kaynaklanır. Bu problem alev daha düşük alev sıcaklığına sahip hava-asetilen alevinde daha fazla görülür ve önlemek için alev sıcaklığı yükseltilir (Duran, 2010).

2.9.2.2 Fiziksel girişimler

Fiziksel girişim, çözeltilerin farklı viskozitelere sahip olmalarından kaynaklanır. Örneğin, standart çözeltiler çok seyreltik çözeltilerdir ve genellikle düşük viskoziteye sahiptirler. Ancak örnekler hazırlanırken genellikle çok asidik çözeltiler kullanılmaktadır; bu nedenle örnek çözeltilerin viskozitesi daha yüksektir. Sonuçta örnekten aleve verilen çözelti daha az olacağından bulunan derişim gerçek derişimden daha düşüktür. Bu girişimi önlemek için örnek çözelti distile veya deiyonize su ile

seyreltilir ya da standart çözeltiler hazırlanırken örnek hazırlanmasında kullanılan asitler kullanılır. Böylece viskoziteden kaynaklanan girişim önlenmiş olur.

2.9.2.3 İyonlaşma girişimi

Yüksek sıcaklıkta iyonlaşabilen bazı elementlerin, hava-asetilen alevinde ve kısmen de diazotoksit-asetilen alevinde iyonlaşmasından dolayı ortaya çıkan bir tür girişimdir. Bu durumda temel düzeydeki atom sayısı azalır. Girişimin önlenmesi için ya atomlaşma sıcaklığı düşürülür ya da örnek ve standart çözeltilere kolay iyonlaşabilen bir element ilave edilir. Ortama 500-5000 mg/L sodyum, potasyum, lityum ve sezyum ilave edilebilir ve böylece alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeniyle denge temel düzeydeki metal lehine kaydırılarak analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir. Eğer diazotoksit-asetilen alevi kullanılıyorsa toprak alkali ve nadir toprak elementleri gibi diğer birkaç elementte de bu problemler olabilir (Kaygusuz, 2009).

2.9.2.4 Spektral girişimler

Analizi yapılacak elementin absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin absorpsiyon hattı ile çakışması sonucu bu tür girişim ortaya çıkar. Ancak oyuk katot lambalarının ve elektrot boşalım lambalarının karakteristik ışık hatları çok dar olduğu için atomik spektral girişimler çoğu kez ihmal edilebilir düzeydedir.

2.9.2.5 Zemin girişimi

Zemin girişiminin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olmak üzere iki önemli sebebi vardır.

Moleküler Absorpsiyon

Numunedeki ayrışmayan moleküllerin ve radikallerin sebep olduğu absorpsiyondur. Bu moleküller atomlaşma ortamında ayrışmadan kalırlar ve bunların yaptığı piklerin yarı genişliği oldukça büyüktür. Bu sebeple analiz elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda bu moleküller de absorpsiyon yaparak zemin girişimine yol açarlar. En tipik

örnek alevli atomlaştırmalarda baryumun ana rezonans hattının (536 nm) yakınında kalsiyum hidroksit radikal bandının maksimum absorpsiyon yapmasıdır. Eğer baryum tayini yapılan numunede kalsiyum bileşikleri varsa oluşan radikaller moleküler absorpsiyon yaparak tayini bozarlar (Özcan, 2010).

Işık Saçılması

Atomlaşma süresince oluşabilen çok küçük boyutlu katı partiküller veya sis damlacıkları oyuk katot lambasından gelen ışığın saçılmasına neden olurlar.

2.9.2.6 Zemin girişimi düzeltme teknikleri

Zeeman Zemin Düzeltme

Manyetik alan uygulandığında spektral hatlar üçe ayrılır. Bu olaya Zeeman etkisi denir. Manyetik alanın etkisiyle hatlar π , σ^+ ve σ^- bileşenlerine ayrılır. Bu ayrılmada, merkez π bileşeni manyetik alana paralel düzlemde orijinal dalga boyunda, σ bileşenleri ise dik düzlemde merkez bileşeninin iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanır. Işık kaynağının emisyonu, manyetik alana dik ve paralel olarak polarize edilir. Işık kaynağının yaydığı π ve σ bileşenleri dedektöre ulaşmadan önce dönen bir polarizörden geçerek birbirine dik olan iki bileşenlerine dönüştürülür. Bu bileşenler atomlaştırmadan geçerken π bileşeni analitin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. σ bileşenleri ise sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. π ve σ bileşenlerinin neden olduğu absorpsiyonların farkı ölçülerek analite ait absorpsiyon değeri hesaplanır (Özcan, 2010).

Çift Hat Zemin Düzeltme

Çift hat yöntemi, absorpsiyonun iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesine dayanır. Birinci ölçüm analite ait dalga boyunda yapılır. İkinci ölçüm ise bu hatta çok yakın olan bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorpsiyon, analit atomlarının absorpsiyonu ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorpsiyonlarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorpsiyon, zemin engellemesine

neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki absorbans ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbansı verir (Aydın, 2008).

Sürekli Işın Kaynağı Zemin Düzeltme

AAS' de zemin düzeltme tekniklerinden en çok kullanılanıdır. Oyuk katot lambası ile birlikte bir referans ışığın kullanıldığı tekniktir. Bu amaçla sürekli ışık kaynağı olan döteryum (D2) lambası kullanılır. D2 ve oyuk katot lambasından yayılan ışın, bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya art arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasından yayılan ışık, analit atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanırken, sürekli ışık kaynağından yayılan ışın zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. İki sinyal arasındaki farktan analit atomlarına ait absorbans bulunur (Aydın, 2008).

Smith Hieftje Zemin Düzeltme

Teknik, oyuk katot lambası yüksek akımlarda çalıştırıldığı zaman lambadan yayılan ışının self absorpsiyonu veya self ters çevirmeye dayanır. Yüksek akım, uyarılmamış atomların sayısını artırır ki, bunlar da uyarılmış yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Yüksek akımın bir başka etkisi, uyarılmış türlerin emisyon bandını önemli derecede genişletmesidir. Düzeltilmiş absorbans elde etmek üzere lamba değişimli olarak düşük ve yüksek akımlarda çalıştırmak üzere programlanır. Toplam absorbans düşük akım çalışması boyunca elde edilir ve zemin absorbansı, absorpsiyon pikindeki ışının minimumda olduğu zamanki ikinci devre boyunca ölçülerek oluşturulur. Veri algılama sistemi, düzeltilmiş değer vermek üzere toplamdan, zemin absorbansını çıkarır. Yüksek akımda çalışan kaynağın, akım azaltıldığı zaman normale dönüşü, milisaniyelerde gerçekleşir. Çözüm işlemleri, yeterli sinyal/gürültü oranı vermek üzere yeterince tekrarlanır (Skoog vd., 2008).

BÖLÜM III

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tüzen (2003) yapmış olduğu bir çalışmada Tokat'tan toplanmış toprak, mantar ve bitki örneklerindeki ağır metal konsantrasyonlarını yaş yakma, kuru yakma ve mikrodalga yakma sistemi ile çözünürleştirdikten sonra alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometreleri ile tayin etmiştir. Çalışmada örnek hazırlama prosedürlerinin arasında mikrodalga yakma sistemi tekniğinin en iyi olduğunu görmüştür. Standart referans madde analizinden yüksek derecede doğruluk sağlamıştır. Konsantrasyonu ölçülen tüm metallerin bağıl standart sapma değeri % 10'un altında kalmıştır. Uygulanan her çözünürleştirme tekniğinde % 95-103 arasında kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Mantar ve bitki örnekleri için topraktaki metallerin birikme oranları hesaplanmıştır. Bitki ve toprak örneğinde bulunan yüksek orandaki Cd, Zn ve Cu konsantrasyonları bu elementlerin mantarlar tarafından biriktirildiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçların literatürde daha önceden rapor edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

García-Falcón ve Simal-Gándara (2005) içeceklere ilave edilen 5 sentetik gıda boyasının tayini için HPLC kullanarak metot geliştirmişlerdir. Bu metodu geliştirmelerindeki amaçları; içeceklere bulunan gıda boyalarını karakterize etmek ve miktarını tayin etmek olmuştur. Metodun uygulaması basit, hızlı, ucuz ve geniş bir ölçüde içeceklere rahatlıkla uygulanabileceğini vurgulamışlardır. Elde ettikleri deney sonuçları metodun Tartrazin, Kinolin Sarısı, Yellow Orange, Azo, Rubine ve Ponceau boyalarını aynı anda tayin edebildiğini göstermiştir. Metodu kalibrasyon doğruları çizerek, geri kazanım değerleri ve kesinliği ölçerek, gözlenebilme ve tayin sınırlarını belirleyerek değerlendirmişlerdir. Geliştirdikleri metot; içecek çözeltisinin hiçbir ön işlem uygulamadan HPLC numune hücrelerine enjekte edilerek tek dalga boyunda absorbans ölçüm esasına dayanmıştır. İçecek örneklerindeki her bir sentetik boyanın tayini diğer bir boyanın tayinine hiçbir şekilde etki etmediğini vurgulamışlardır. Elde ettikleri deney sonuçlarından metodun iyi çalıştığını, içeceklere eklenen sentetik gıda boyalarının tayini ve kontrolü için kullanışlı olduğunu ve bu gerekçelerden dolayı kalite kontrol departmanlarına rutin analiz metodu olarak önereceklerini rapor etmişlerdir.

Mendil vd. (2005) Türkiye’de yetişen mantar türlerinin içerdiği Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr ve Ni konsantrasyonlarını, mantar örneklerini mikrodalga yakma sisteminde çözünürleştirdikten sonra, atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin etmişlerdir. Mantar numuneleri Türkiye’nin Ordu ilinden toplanmıştır. Farklı mantar türlerinin içerdiği en yüksek Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Cr ve Ni içerikleri sırası ile 628, 103, 162, 86,2, 11,4, 1,6, 4,4 ve 21,6 mg/kg olarak bulunmuştur.

Soylak vd. (2005) Türkiye’nin Kayseri ilinde yabancı olarak yetişen 7 farklı mantar türündeki eser metal düzeylerini mikrodalga yakma sisteminde mantar numunelerini çözünürleştirdikten sonra alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin etmişlerdir. Mantar örneklerindeki eser metal düzeylerini Cu için 13,4-50,6 µg/g, Cd için 0,14-0,95 µg/g, Pb için 0,75-1,99 µg/g, Zn için 33,5-89,5 µg/g, Mn için 14,2-69,7 µg/g, Fe için 102-580 µg/g, Cr için 0,34-1,10 µg/g, Ni için 1,72-24,1 µg/g, ve Co için 0,47-0,51 µg/g arasında değişen değerler arasında bulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar literatürde elde edilen verilerle uygunluk gösterdiğini belirtmişlerdir.

Narin vd. (2006) doğal su, toprak ve dip çamuru örneklerindeki Cr(VI) ve Cr(III)’ün türleme, ayırma ve ön deriştirilmesi için basit ve hassas bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Cr(VI)’yı Cr(III) türünden Cr(III)-di fenil karbazon kompleksi ile ambersorb 563 reçinesi yardımı ile deriştirilerek ayırmışlardır ve 540 nm’de spektrofotometrik yöntemle tayin etmişlerdir. Sülfürik asit konsantrasyonu, ligand hacmi, elusyon çözeltisinin türü, örnek hacmi, reçine miktarı ve yabancı iyonlar gibi analitik parametrelerin etkilerini araştırmışlardır. Geliştirilen metod çevresel örneklere krom türlemesinde başarılı sonuçlar elde edilerek uygulanmıştır.

Narin vd. (2007) yaptıkları çalışmada Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Cr(III) katyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesi için α -benzoin oksim ile modifiye edilmiş SP70 reçinesi sentezlemişlerdir. Analit iyonların kantitatif geri kazanımını sağlamak için pH, eluent tipi ve akış hızı gibi analitik parametreleri optimizasyon prosedüründe incelemişlerdir. Çalışılan metal iyonlarına yabancı iyonların etkisini de incelemişlerdir. Pb, Cd, Co ve Cr için gözlenebilme sınırını sırası ile 16,0, 4,2, 1,3 ve 2,4 µg/L olarak bulmuşlardır. Zenginleştirme faktörleri Pb için 75 çalışılan diğer metaller için ise 100 olarak bulunmuştur. Geliştirilen metod sertifikalı referans madde ile geçerliliği ispatlanmış ve

metod su, ekin ve ilaç örneklerine başarı ile uygulanmıştır. Analiz sonuçlarını kantitatif (>95%) ve bağıl standart sapma değerini % 10'un altında bulmuşlardır.

Tüzen ve Soylak (2007) Türkiye'deki marketlerde satılan 10 farklı gıda ürününün (mantar, mısır, karışık sebze, domates, üzüm yaprağı ve fasulye gibi) eser element içeriğini mikrodalga yakma sisteminde çözünürleştirdikten sonra alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin etmişlerdir. Standart referans madde olarak kullanılan NIST SRM 1573a domates yapraklarını metodun doğruluğu ölçmek için kullanmışlardır. Markette satılan yiyeceklerdeki araştırılan eser elementlerin içeriklerini Cu için 2,85-7,77 µg/g, Zn için 8,46-21,9 µg/g, Mn için 6,46-18,6 µg/g, Fe için 27,5-79-6 µg/g, Se için 0,05-0,35 µg/g, Al için 0,93-3,17 µg/g, Cr için 0,19-0,52 µg/g, Ni için 0,18-0,75 µg/g ve Co için ise 0,20-1,10 µg/g aralarında değişen değerler arasında tayin etmişlerdir.

Miniotti vd. (2007) HPLC kullanarak geliştirdikleri bir metod ile gıda örneklerinde suda çözünebilir 13 farklı sentetik gıda boyasının tayinini gerçekleştirmişlerdir. Metod; HPLC ünitesinde önce boyaların birbirinden ayrımı ve daha sonra detektör tarafından tayini üzerine kurulmuştur. C₁₈ HPLC kolonunu, hacimce % 20:80 asetonitril:metanol hareketli fazını ve analiz edilecek numunelerin pH'sını 7,5 te sabit tutabilmek için % 1'lik amonyum asetat tamponunu kullanmışlardır. 29 dakika içerisinde sürekli elüsyon tekniği uygulayarak boyaların kalitatif ve kantitatif tayinini başarılı bir şekilde yaptıklarını elde ettikleri deney sonuçları ile belgelemişlerdir. 350-800 nm dalgaboyları arasında çalışmış ve geliştirdikleri metod ile gerçek örneklerin analizlerini yapmışlardır. Metodlarının geçerliliğini öne sürmek için suda çözünen gıdalarda, meyve aromalı içeceklerde, alkollü içeceklerde, reçellerde, sakızlarda, şekerlerde ve atık sularda bulunan 13 sentetik gıda boyasını kalitatif ve kantitatif olarak tayin etmişlerdir. % 94 ile 103 arasında değişen geri kazanım değerleri elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Vural vd. (2008) Türkiye'nin doğu Anadolu bölgesinde yüksek oranda tüketilen 50 farklı peynir türünün kuru madde, pH, asitlik, klorür, protein, yağ ve eser metal içeriklerini tayin etmişlerdir. Peynir örneklerinin Pb, Cu, Co, Ni, Cr, Cd ve Fe içeriklerini yaş çözünürleştirme ve kuru çözünürleştirme prosedürlerinden sonra hava/asetilen alevinde alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin

etmişlerdir. Fe dışındaki analizi gerçekleşen eser metallerin düzeyleri literatürde daha önceden rapor edilen değerlerin üzerinde olduğunu bulmuşlardır.

Demirel vd. (2008) Türkiye’de tüketilmekte olan farklı türdeki gıda ürünlerinin eser element düzeylerini alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada gıda ürünleri yaş çözünürleştirme, kuru çözünürleştirme ve mikrodalga çözünürleştirme sistemi ile çözülmüştür. Daha kısa zaman gerektirdiği ve yüksek geri kazanım değerleri elde edildiği için bütün gıda örneklerine mikrodalga çözünürleştirme tekniği uygulanmıştır. Fe, Cu, Mn, Zn, Al ve Se eser metalleri alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometreleri ile tayin edilmiştir. Analizin bağıl standart sapma değeri % 10’un altında hesaplanmıştır. Metodun doğruluğunu standart referans maddelerle kontrol etmişlerdir. Bu çözünürleştirme metodunun diğer çözünürleştirme metodları ile kıyaslandığında daha kolay olduğunu rapor etmişlerdir.

Al-Degs vd. (2008) bir çalışmada sularda eser miktarda bulunan sülfolanmış ve azo sülfolanmış 5 farklı boyanın tayini için hızlı ve basit bir analitik metot geliştirmişlerdir. Metotta ilk önce 250 mL su örneğinde bulunan boyalar doğal zeolit adsorbanı ile katı faz ekstraksiyon metodu ile önderiştirme işlemi yapılmıştır. Modifiye etmiş oldukları zeolit adsorbanının mükemmel ekstraksiyon performansı sergilediğini ifade etmişlerdir. Reaktif boyaların kantitatif ekstraksiyonunu etkileyen; ekstrakte edici ajan miktarı, örnek hacmi, pH, iyonik şiddet, ekstraksiyon ve elusyon akış hızlarını incelemiş ve optimize etmişlerdir. Reçine üzerinde adsorbe olan boyaların elusyonundan sonra konsantrasyonları spektrofotometrik yöntem ile toplam absorbans olarak ölçülmüştür. Elde edilen verileri HPLC metodundan elde ettikleri verilerle kıyasladıklarında; sonuçların kendi geliştirdikleri metodun üstünlüğünü açıkça ortaya koyduğunu ifade etmişlerdir. Geliştirdikleri metodun lineer çizilebilen kalibrasyon doğrularını 5 farklı boya için 25-250 ppb arasında değişen değerlerde olduğunu belirtmişlerdir. Sonrasında bu verilerden yola çıkarak geliştirdikleri kemometrik metodun geri kazanım değerlerini % 85,4-115,3 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir.

Yıldırım vd. (2009) Kayseri’de satılan 6 farklı türde toplam 61 balık örneğinden alınan kas dokusundaki Cd, Ni, Cr, Zn, Cu ve Pb içeriklerini yaş yakma çözünürleştirme tekniğini kullanarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin etmişlerdir.

En az 31 balık numunesinin Cd içeriği ve en az 6 balık örneğinin de Pb konsantrasyonunun Türkiye’de izin verilen limitin üzerinde olduğunu görmüşlerdir. 11 balık numunesinde ise Zn miktarının Türkiye gıda kodeksinin izin verdiği limitten fazla olduğu bulunmuştur. Analizi yapılan bütün balık türlerinin Cu konsantrasyonu Türkiye yasalarınca izin verilen 20 µg/kg düzeyinin altında olduğu görülmüştür. Balıklardaki Ni ve Cr konsantrasyonları ile ilgili Türkiye hükümeti yetkilileri tarafından belirlenmiş bir limit olmadığını vurgulamışlardır.

Pourreza ve Zareian (2009) farklı gıda örneklerinde eser miktarda bulunan orange II adlı boyanın spektrofotometre ile tayini için yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Metod asidik çözeltide Triton X-100 ve CTAB adlı iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin karışımı ile orange II boyasının ekstraksiyonu üzerine kurulmuştur. Ekstrakte edilen ve boyayı içeren yüzey aktif maddece zengin faz saf su ile seyreltilip 484 nm’de spektrofotometrede tayin edilmiştir. Orange II boyası için 0,9991 korelasyon değerine sahip 2,1-420 ng/mL konsantrasyon değerleri arasında çizilen lineer kalibrasyon doğrusu elde etmişlerdir. 10 adet kör çözeltinin absorbans değerinin ortalaması ve 3 standart sapma değerinin esas alınarak hesaplandığı gözlenebilirlik sınırı değerini 0,67 ng/mL olarak bulmuşlardır. Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyon metodunu farklı gıda örneklerinde bulunan orange II boyasını tayin etmek üzere uygulamışlardır.

Long vd. (2009) fonksiyonel monomer olarak 4 vinil pridin ve çapraz bağlayıcı ajan olarak glikol dimetil akrilatı kullanarak çöktürme polimerizasyonu tekniği ile molekül baskılı polimer sentezlemiş ve katı faz ekstraksiyon metodunda adsorban olarak kullanmışlardır. Sonuçta sentezlenen molekül baskılı polimerin suda ve organik çözücüde çözünür sentetik gıda boyaları için yüksek ekstraksiyon seçiciliğine sahip olduğunu gözlemişlerdir. Chili ürünlerinde bulunan 3 farklı çeşit suda çözünür ve 6 farklı organik çözücüde çözünür boyaların tayinini HPLC ile kombine ettikleri molekül baskılı katı faz ekstraksiyon tekniği ile yapmışlardır. Geri kazanım değerlerini chili baharatları için % 72,1-95,6, chili tozları için % 72,1 ile % 92,3 arasında tayin etmişler ve kalibrasyon doğrularını suda ve organik çözücüde çözünür boyalar için organik çözücü kullanarak çizmişlerdir. Boyaların tayin sınırlarını 1,2 ve 1,6 µg/kg, metodun tayin kapasitesini 1,9-2,4 µg/kg arasında değişen değerlerde bulmuşlardır. Sonuçta ise

geliştirdikleri katı faz ekstraksiyon metodunun chili ürünlerinde bulunan 9 farklı gıda boyası tayininin başarılı bir şekilde yapılabileceğini rapor etmişlerdir.

Mendil vd. (2010) Yeşilırmak Nehir'inin kirletilmiş bölgesinden ve kontrol amaçlı kirletilmemiş bölgesinden 5 farklı balık türü ve dip çamuru örnekleri toplamışlardır. Toplanan örnekler farklı farklı çözünürleştirme metodları uygulandıktan sonra alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrelerinde analiz edilmiştir. Gerçekleşen analiz sonuçlarının bağıl standart sapma değerleri % 10'un altında hesaplanmıştır. Standart referans madde ile metodun doğruluğu test edilmiştir. Balık numunelerinde maksimum eser element miktarları Fe için 116, Zn için 63,5, Cu için 2,5, Pb için 0,56, Mn için 9,4, Ni için 10,2 ve Cd için 0,75 µg/g olarak bulunmuştur. Dip çamuru örneklerinde ise maksimum metal konsantrasyonları Fe için 3566, Zn için 45,5, Cu için 38,7, Pb için 17,3, Mn için 463, Ni için 79,2 ve Cd için 0,55 µg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçların ışığında bazı balık türlerinin yüksek oranda eser metal biriktirdiğini rapor etmişlerdir.

Zhang vd. (2010) sudan IV adlı gıda boyasının tayinini katı faz ekstraksiyon metodu ile gerçekleştirmek için; yeni bir meloküler baskılı kompozit materyali olan çok duvarlı karbon nanotüp polimerini sol-jel metodu ile birleştirilmiş yüzey molekül baskılama tekniği kullanarak sentezlemişlerdir. Bu baskılı polimerin karakterizasyonunu taramalı elektron mikroskobu, infrared spektroskopisi ve adsorpsiyon deneyleri ile yapmışlardır. Elde ettikleri deney sonuçları molekül baskılı polimerin sudan IV boyasının tayininde iyi bir seçicilik göstermiştir. Sorbent olarak sentezledikleri bu yeni molekül baskılı polimeri yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazının kolonuna doldurarak chili tozunda bulunan eser miktardaki sudan IV boyasının tayininde kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre 50 mL örnek hacmi için 1mL/dakika akış hızında zenginleştirme faktörünü 741 olarak tayin etmişlerdir. Bu yeni sentezlenen polimerik reçine ve yeni buldukları metod sayesinde gerçek örneklerde bulunan sudan IV boyasının tayinin hızlı ve seçici olduğunu rapor etmişlerdir.

Zhao vd. (2010) HPLC ve katı faz ekstraksiyon metodlarını birleştirerek sudan boyalarının tayini için yeni bir molekül baskılı polimer sentezlemişlerdir. Bu sentezde Sudan I gıda boyasını kalıp molekül, 2 vinil pridin kimyasal maddesini fonksiyonel monomer ve etilen glikolü ise çapraz bağlayıcı kimyasal ajan olarak kullanmışlardır.

Sentezlenen baskılı polimeri IR spektroskopisi ve elektron mikroskopu ile karakterize etmişlerdir. Reçinenin ekstraksiyondaki seçicilik deneylerini Sudan I, Sudan II, Sudan III ve Sudan IV boyalarını kullanarak yapmışlar ve seçicilik oranlarını sırası ile 2,9, 1,9, 1,9 ve 2,3 olarak tayin etmişlerdir. Sentezlenen bu molekül baskılı polimeri HPLC kolonuna doldurarak geliştirdikleri metodu domates sosları ve nehir sularında bulunan Sudan boyalarını ayırmak için kullanmışlardır. Sudan boyalarının kantitatif tayini için ekstraksiyona etki eden analitik parametreleri incelemiş ve optimize etmişlerdir. Sudan boyalarının tayin limitlerini nehir suyu örneği için 0,01-0,05 ng/mL, domates sosu örnekleri için 1,0-3,0 ng/mL arasında değişen konsantrasyon aralıklarında bulmuşlardır.

Soylak vd. (2011a) içecek, yiyecek ve endüstriyel atık suda eser miktarda bulunan rodamin B boyasının tayini için seçici ve duyarlı yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Metod mini kromatografik kolon içerisinde rodamin B boyasının sepabeads SP 70 reçinesinin adsorpsiyonuna dayanmaktadır ve eluent olarak 5 mL asetonitril kullanarak gerçekleştirilmiştir. Rodamin B miktarı UV görünür bölge spektrofotometresi ile 556 nm'de tayin edilmiştir. pH, rodamin B miktarı, örnek ve eluent akış hızı, reçine miktarı ve örnek hacmi gibi ekstraksiyona etki eden farklı parametreler incelenmiştir. Bazı alkali ve geçiş metallerinin rodamin B boyasının geri kazanımı üzerine etkisini incelemişlerdir. Zenginleştirme faktörü 40 olarak bulunmuştur. Rodamin B boyası için gözlenebilme sınırını 3,14 µg/L bulmuşlardır. Prosedürün bağıl standart sapmasını 1×10^{-5} M rodamin B için % 5 olarak hesaplamışlardır. Sunulan prosedür içecek, yiyecek, endüstriyel atık su ve ruj örnekleri gibi gerçek numunelere başarı ile uygulanmıştır.

Soylak vd. (2011b) MCI GEL CHP20P kolon sisteminde su örneklerindeki allura red boyasının ayrılması ve ön deriştirilmesine dayalı yeni, basit, hızlı ve duyarlı katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. pH, allura red miktarı, örnek ve eluent akış hızları, reçine miktarı ve örnek hacmi gibi optimum analitik koşulları incelemişlerdir. Bazı anyon ve katyonların analize etkilerini incelemişlerdir. Zenginleştirme faktörünü 250 ve gözlenebilme sınırını ise 2,35 µg/L olarak bulmuşlardır. Örneklerdeki allura red düzeyleri UV görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak 506 nm'de ölçülmüştür. Metodun bağıl standart sapması % 7'nin altında hesaplanmıştır. Sunulan metodun geçerliliği standart ekleme metodu ile gerçekleştirilmiştir. Prosedür çeşme suyu ve atık

su örneklerindeki eser miktardaki allura red boyasının tayininde başarı ile uygulanmıştır.

Altundag ve Tuzen (2011) Türkiye'deki bazı kurutulmuş meyvelerin içerisinde bulunan Ba, Pb, Cd, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Sr, Zn ve Fe eser metallere konsantrasyonlarını incelemiştir. Bunun için kuru meyve örneklerinin eser element miktarı tayinlerini yaş, kuru ve mikrodalga çözünürleştirme sistemi teknikleri ile çözünürleştirdikten sonra indüktif eşlenmiş plazma optik emisyon spektrometresinde tayin etmişlerdir. Metodun geçerliliği NIST-SRM 1515a elma yaprakları standart referans maddesi kullanılarak test edilmiştir. Kuru meyve örneklerindeki element konsantrasyonlarını Ba için 0,33-1,77, Cd için 0,12-0,54, Co için 0,25-1,03, Cr için 0,45-2,30, Cu için 0,43-2,74, Mn için 0,56-4,87, Ni için 0,61-2,54, Pb için 0,40-2,14, Zn için 2,16-6,54, Al için 0,83-12,02, Fe için 11,82-40,80 ve Sr için 0,16-6,34 µg/g arasında değişen değerlerde bulmuşlardır. Analitik parametrelerden mikrodalga çözünürleştirme prosedürü ile çözünürleştirmenin diğer tekniklere göre daha üstün olduğu sonucuna varmışlardır. Elde edilen değerler literatürde daha önceden rapor edilen değerlerle kıyaslanmıştır.

Soylak ve Aydın (2011) tulyum hidroksiti çöktürme ajanı olarak kullanıp Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi çöktürülmesine dayalı yeni bir ön deriştirme metodu geliştirmişlerdir. Analitlerin kantitatif olarak çökmesini etkileyen pH, tulyum hidroksit miktarı ve bekleme süresi gibi analitik parametreleri incelemiştir. Alkali ve bazı geçiş metallere ekstraksiyon üzerine olan etkilerini de incelemiştir. Optimize edilmiş koşullarda analit iyonları için gözlenebilir sınırlarını 0,1-1,6 µg/L arasında bulmuşlardır. Geliştirilen çöktürme metodunun geçerliliğini TMDA 54,4 göl suyu ve HR-1 Humber Nehri sedimenti referans maddeleri ile test edilmiştir. Geliştirilen çöktürme metodunu gıda ve çevresel örneklerdeki Cu, Co, Ni, Mn, Fe ve Pb eser elementlerinin tayininde uygulamışlardır.

Bakircioglu vd. (2011) yapmış oldukları çalışmada plastik ve konserve kutularında satılan peynir örneklerinin eser metal içeriklerini mikrodalga çözünürleştirme sistemi, yaş çözünürleştirme ve kuru çözünürleştirme teknikleri ile peynir örneklerini çözünürleştirdikten sonra indüktif eşlenmiş plazma optik emisyon spektrometresinde tayin etmişlerdir. Çözünürleştirme metodlarından hangisinin en iyi olduğunu belirlemek

için peynir örneklerindeki eser metal düzeylerini mikrodalga, yaş ve kuru çözünürleştirme proseslerinden sonra sonuçları değerlendirerek bulmuşlardır. Kuru ve yaş çözünürleştirme prosesleri ile kıyaslandığında mikrodalga çözünürleştirme tekniğinin hızlı, güvenilir, basit ve mükemmel bir prosedür olduğu kanısına varmışlardır. Çözünürleştirme proseslerinin doğruluğunu GBW 07605-Tea adlı standart referans madde kullanarak kontrol etmişlerdir. Mikrodalga çözünürleştirme sonrası konserve kutusundaki beyaz peynir örneklerinin eser element düzeylerini büyüklük sırası ile Zn>Ni>Cu>Pb>Se>Cr>Mn>Co>Cd olarak ve plastik kaptaki krem peynir örneklerinin ise Zn>Cu>Ni>Pb>Se>Cr>Co>Mn>Cd olarak tayin etmişlerdir. Bu sonuçlara göre çalışılan elementlerin üzerinde peynir saklanılan kabın cinsi anahtar rol oynamaktadır sonucuna varmışlardır.

Long vd. (2011) formik asit ve kloroform kimyasallarını kullanarak HPLC ile para red, sudan red, sudan I, II, III ve IV isimli 6 farklı azo boyasının saflaştırılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar; formik asitin büyük moleküllü azo boyalarının birbirinden ayrımını kolaylaştırdığını ve örnek numuneden kolayca ayrıldığını göstermiştir. 6 farklı azo boyasının kantitatif ayrımı için ekstraksiyon koşullarını incelemiş ve optimize etmişlerdir. Chili ürünlerinde bulunan bu 6 farklı boyanın kantitatif tayini ile önerdikleri metodun geçerli olduğunu vurgulamışlardır. Boyaların geri kazanım oranlarını chili tozu için % 94,1-99,2, chili baharatları için % 94,2-98,6 arasında değişen değerler arasında bulmuşlardır. Geliştirdikleri metodun chili ürünlerinde bulunan 6 farklı azo boyasının tayininde rutin analiz metodu olarak uygulanabilecek ucuz ve basit bir metod olduğunu ileri sürmüş ve rapor etmişlerdir.

Pourezza vd. (2011) gıda numunelerinde eser miktarda bulunan allura red isimli boyanın spektrofotometrik tayini ve önderiştirilmesi için Triton X-100 ve Triton X-114 yüzey aktif maddelerini kullanarak yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Allura red'in ekstraksiyonuna etki eden; yüzey aktif madde konsantrasyonu, elektrolit konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi analitik parametreleri incelemiş ve optimize etmişlerdir. 20-1400 µg/mL Allura red konsantrasyon aralıklarında lineer olarak çizilebilen kalibrasyon doğrusu elde etmişlerdir. Metodun tayin sınırını 7,8 µg/L ve bağıl standart sapma değerini ise % 3,87 olarak

hesaplamışlardır. Allura red içeren içecek, sakız ve şeker gibi gıda örneklerinde boyanın tayinini kantitatif ve başarılı bir şekilde yaptıklarını rapor etmişlerdir.

Yan vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada anilin-naftol türü yeni bir moleküler baskılı polimeri süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanarak sentezlemiş ve elde ettikleri ürünü katı faz ekstraksiyon metodunda kolon dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. Yeni reçine kullanarak geliştirdikleri katı faz ekstraksiyon metodunu, sıvı-sıvı dağılma mikro-ekstraksiyon metodu ile birleştirerek yumurta sarısı numunelerindeki Sudan boyalarının tayin etmede kullanmışlardır. Yumurta sarılarında bulunan Sudan boyalarının tayinini HPLC cihazında gerçekleştirmek için yumurtayı ve sarısını süzme, seyreltme ve çöktürme gibi ön işlemlerden geçirmişlerdir. 0,02 ile 2 µg/g konsantrasyonları arasında linner olarak çizilebilen kalibrasyon doğrusu elde etmişlerdir. Sudan boyalarının geri kazanımını % 87,2-103,5 arasında değişen değerler arasında bulmuşlardır. Metodun bağıl standart sapma değerlerinin % 6,1'in altında kaldığını rapor etmişlerdir. Yeni geliştirdikleri metot sayesinde Sudan boyalarını içeren karmaşık matrikse sahip örneklerde dahi bu boyaların kantitatif olarak tayin edilebileceğini rapor etmişlerdir.

Qi vd. (2011) chili ürünlerinde bulunan 4 sudan boyasının tayini için HPLC ile birleştirerek basit, hızlı ucuz ve tutarlı bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Analize etki edecek madde ve materyalleri alumina adsorbanı kullanarak filtre edip temizlemişlerdir. Çok pahalı cihazlar kullanmadan ve maliyetli analizlere ihtiyaç duymadan sudan boyalarını birbirinden ayırarak kalitatif ve kantitatif analizlerini yapmışlardır. Metodun gözlenebilme sınırlarını 4 farklı sudan boyası için 4,1-5,8 µg/kg konsantrasyonları arasında, tayin sınırlarını ise 13,2 ile 19,1 µg/kg arasında değişen değerler arasında bulmuşlardır. Geri kazanım ve tekrarlanabilirliğini sırası ile %93,2-103 ve % 0,3 ile 4,4 değerleri arasında tayin etmişlerdir. Önerdikleri bu metot sayesinde laboratuvar ortamında sudan boyalarının rutin analizlerinin duyarlı, kolay, uygun ve düşük maliyetli olarak yapılabileceğini vurgulamışlardır.

Razmara vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada UV-vis görünür bölge spektrometri metodunu uygulayarak atık suda ve gıda örneklerinde bulunan metilen mavi ve sunset yellowun tayini için basit, çok hızlı ve yeni bir sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Bu metotta 5,5 mL örnek çözeltilisine 4,5 mL asetonitril ilave ederek

ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra bu karışıma uygun miktarda amonyum sülfat tuzu ekleyip tuzun tamamı çözünene kadar karışımı çalkalamışlardır. Örnekte bulunan hedef analitlerin organik faza rahatlıkla ve çok hızlı bir şekilde geçtiğini gözlemişlerdir. Organik faza geçen analitlerin tayinini spektrofotometrik metotla sunset yellow boyası için 417 nm de, metilen mavisi için 656 nm de yapmışlardır. Ekstraksiyonu etkileyen tuz türü ve miktarı, organik çözücü cinsi, faz hacmi oranı ve pH gibi parametreleri incelemiş ve optimize etmişlerdir. Optimum koşullarda doğrusal olarak çizilebilen kalibrasyon doğrularını metilen mavisi için 0,2-7,0 mg/L, sunset yellow için ise 0,4-15 mg/L konsantrasyonları arasında tayin etmişlerdir. Geliştirdikleri metodun tayin sınırlarını metilen mavisi için 0,2 mg/L, sunset yellow için 0,25 mg/L konsantrasyonlarında hesaplamışlardır. Önerdikleri metodu bu analitleri içeren karmaşık ve yüksek matriksli örneklere uygulamış ve kantitatif geri kazanım değerleri elde etmişlerdir. Bağlı geri kazanım değerlerinin % 90,2 ile 106,0 arasında olduğunu, bağlı standart sapma değerlerinin ise % 1,1-3,8 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir.

Ghoreishi vd. (2012) altın nano parçacıkları ile kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotla sunset yellow ve tartrazin adlı gıda boyalarının aynı anda tayinini yapmışlardır. Dönüşümlü voltametri sonuçları bu iki boyanın belirgin şekilde artan oksidasyon pikleri ile iki iyi çözünen anodik piklerini göstermiştir. Bu pikleri esas alan bu iki boyanın aynı anda tayini için yeni bir elektrokimyasal metod geliştirmişlerdir. Metodun yüksek duyarlılığı ve seçiciliği, yarı mikromolar tayin limiti, yüksek derecede tekrarlanabilirliği ve elektrot yüzeyinin basit bir parlatma işlemi ile rejenere edilmesi; ticari olarak kullanılan içeceklerde sunset yellow ve tartrazin boyasının tayini için modifiye edilmiş karbon elektrodu vazgeçilmez hale getirdiğini belirtmişlerdir. Sunset yellow ve tartrazin gıda boyası için tayin limitleri sırası ile 3×10^{-8} ve 2×10^{-9} mol/L olarak bulunmuştur.

ALothman vd. (2012) sudan orange G boyasının zenginleştirilmesi ve ayrılması için basit membran filtrasyon prosedürünü geliştirmişlerdir. Metot; sudan orange G gıda boyasının selüloz asetat membran filtreye adsorpsiyonu ve sonrasında 10 mL etanol yardımı ile desorpsiyonu temeli üzerine kurulmuştur. Boyanın konsantrasyonunu UV-vis görünür bölge spektrofotometresi kullanarak 388 nm de belirlemişlerdir. Sudan orange G boyasının kantitatif olarak önderiştirilmesi ve ayrılmasına etki eden pH, örnek ve eluent akış hızları, membran türü gibi analitik parametreleri incelemiş ve optimize

etmişlerdir. Optimum şartlarda matriks bileşenlerinin sudan orange G boyasının geri kazanımı üzerine etkisini incelemişlerdir. Metodun tayin sınırını 4,9 µg/mL, zenginleştirme faktörünü 125 ve bağıl standart sapma değerini % 4,3 olarak hesaplamışlardır. Geliştirdikleri yeni metot ile domates ve chili ürünlerinde bulunan sudan orange G gıda boyasının tayinini gerçekleştirmişlerdir.

Unsal vd. (2012) yapmış oldukları bir çalışmada diaion HP 2MG reçinesi ile doldurulmuş kromatografik mini kolon sisteminde eser miktardaki sunset yellow' un tayinini yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirerek yapmışlardır. Reçinede adsorbe olan sunset yellow'u 3 mL metanol ile elue etmiş ve UV-vis görünür bölge spektrometri yöntemi ile 484 nm dalga boyunda tayin etmişlerdir. pH, boya miktarı, örnek ve eluent akış hızları, reçine miktarı, örnek hacmi gibi deneysel parametreleri incelemiş ve optimize etmişlerdir. Optimum şartlarda bazı alkali ve geçiş metallerinin sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisini incelemişlerdir. Deney boyunca geri kazanım değerlerinin % 95'in üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir. Metodun zenginleştirme faktörünü 150, tayin sınırını 5,2 µg/L ve bağıl standart sapma değerini % 3,9 olarak tayin etmişlerdir. Önerdikleri bu yeni metodun kullanılabilirliğini ve geçerliliğini standart ekleme metodu uygulayarak sunmuşlardır. Geliştirdikleri metodu toz gıda içeceklerinde eser miktarda bulunan sunset yellow boyasının miktarını tayin etmekte kullanmışlardır.

Yan vd. (2012) konserve gıda soslarında bulunan sudan boyalarının tayinini HPLC kullanarak katı faz ekstraksiyon metodu ile tayin etmek için yeni bir molekül baskılı polimerik reçine sentezlemişlerdir. Sentez için fenil amin, naftol ve sudan boyasını kullanmışlardır. Bu elde ettikleri reçineyi sentezlemede süspansiyon polimerizasyonu tekniğini kullanmışlardır. Sentezlenen bu polimerik reçinenin 4 farklı sudan boyasının tayininde seçici özellik gösterdiğini vurgulamışlardır. Sudan boyası içeren model çözeltilerin pH gibi parametrelerini değiştirerek seçiciliğin sağlandığını gözlemişlerdir. Metodun optimum koşulları ile fasulye sosunda bulunan Sudan boyasının tayininde % 90,2 ile 104,5 arasında değişen geri kazanım değerleri elde etmişlerdir. Metodun gözlenebilirlik sınırını 0,0005-0,009 µg/g, tayin sınırını 0,015-0,030 µg/g konsantrasyonları arasında tayin etmişlerdir. Alümina reçinesi ile doldurulmuş C18 kolonla, kendi sentezledikleri reçine ile doldurulmuş kolonları kıyaslamış ve

tekrarlanabilirlik, seçicilik, açısından kendi kolonlarının diğerine göre daha üstün olduğunu söylemişlerdir.

Giannaccini vd. (2012) İtalya'nın kuzeyinde Lucca eyaletinde yaptıkları bir çalışmada topladıkları toprak ve doğala olarak yetişen yenilebilir mantar türlerinin eser metal düzeylerini tayin etmişlerdir. Toplam 2 farklı mantar türünde ve yetiştikleri toprakta As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr ve Zn element içeriklerinin analizini yapmışlardır. Toprak ve mantar türlerindeki eser metal düzeylerinin İtalyan literatür limit değerleri arasında olduğunu rapor etmişlerdir. Analiz sonuçlarına dayanarak M. Procera isimli mantar türünün sahip olduğu Ni, Rb ve Se içeriğinin doğrudan türün yetiştiği toprakla ilişkili olduğunu değerlendirmiş ve rapor etmişlerdir. Mantarların yetiştiği bölgede yaşayan doğal mantar tüketicilerinin Cd, Hg ve Pb düzeylerinin kirlenmiş topraklarda yetişen mantarlardaki metal seviyelerine hiçbir zaman ulaşmadığını rapor etmişlerdir.

Li vd. (2013) yaptıkları bir çalışmada yasadışı olarak piyasada sos ürünlerinde kullanılan 8 farklı (sudan 1-4, para red, rhodamine B, chrysoidine ve auramine O) sentetik boyayı sıvı kromatografisi-tandem kütle spektroskopisi metodunu kullanarak (LC-MS/MS) tayin etmişlerdir. Bu metodu uygulayabilmek için HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) cihazını kullanmışlardır. Cihazda C₁₈ silika kolonu kullanarak hareketli faz ve elüsyon fazları gibi metodun parametrelerini optimize edip incelemişlerdir. Optimum şartlar altında metodun tayin sınırını, tayin edebileceği boya miktarını her bir boya için belirlemiş ve gerçek örneklerin analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu sonuçlar ışığında metodun seçiciliği, doğru tayin yapması ve hızlı olması gerekçesi ile diğer kromatografik yöntemlere göre üstün olduğunu ve güvenle rutin analiz metodu olarak kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Bagheri vd. (2013) rhodamine B tekstil boyasının mikro katı faz ekstraksiyonu için manyetit-poli(anilin-naftilamin) manyetik kopolimer reçinesini sentezlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile sentezlenen kopolimerin özelliklerini karakterize etmiş ve reçinenin gözenek çapının 50 nm den daha az olduğunu gözlemlemişlerdir. Metodun sorbent miktarı, elüsyon çözeltisi ve süresi, pH, iyonik şiddet ve toplam ekstraksiyon süresi gibi analize etki eden parametreleri incelemiş ve optimize etmişlerdir. Optimum şartlar altında 0,9991 korelasyon değeri ile 0,35-5,0 µg

L^{-1} boya konsantrasyonu değerleri ile lineer kalibrasyon doğrusu çizmişlerdir. Önerdikleri yeni metodu diş macunu, şampuan, kurşun kalem, kibrit ve rimel örneklelerinde bulunan rhodamine B boyasının tayinide kullanmışlardır. % 94-99 arasında değişen geri kazanım değerleri elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Manzo vd. (2013) crystal violet adlı tekstil boyasının poli-dimetil siloksan maddesinden yapılmış katı faz diski kullanarak, dönerek adsorbe eden disk ekstraksiyon tekniği ile mikroekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu amaç için teflondan yapılmış ve poli dimetil siloksan maddesini içeren manyetik çubuk ve manyetik karıştırıcı kullanmışlardır. Boyanın tayinini UV-vis cihazı ile spektrofotometrik olarak 600 nm'de gerçekleştirmişlerdir. Optimum ekstraksiyon etkinliğine ulaşabilmek için farklı kimyasallar ve farklı manyetik karıştırıcılar kullanmışlardır. Crystal violet boyasının pH 14 de renksiz bir forma dönüştüğünü ve bu formda iken maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştıklarını vurgulamış ve optimum ekstraksiyon pH'sının 14 olduğunu rapor etmişlerdir. Metodun doğruluğunu ve kesinliğini kontrol etmek amacı ile nehir suyundan örnek almış ve 1 L nehir suyuna 10 ve 30 μg analit ilavesi ile analizini gerçekleştirmişlerdir. Analiz sonuçlarının % 98,4-99,4 arasında değişen geri kazanım değerleri arasında olduğunu rapor etmişlerdir.

Farahani ve Shemirani (2013) gerçekleştirdikleri bir çalışmada asetik asit ve silika kaplı manyetik nano parçacıklardan sentezledikleri akışkan manyetik adı verilen materyali kullanarak somon balığında, havuz ve nehir sularında bulunan crystal violet (CV) boyasının tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Metodun pH, sorbent miktarı, elüzyon çözeltisi, sorbent türü gibi parametrelerini optimize etmiş ve boyanın tayinini UV-vis spektrofotometre kullanarak tayin etmişlerdir. Optimum şartlar altında metodun adsorpsiyon kapasitesini 21,3 mg g^{-1} CV, tayin sınırını 1.51 g L^{-1} CV ve bağıl standart sapma değerini % 5,6 olarak belirlemişlerdir. Gerçek örneklerin analizini analit ilavesi tekniği ile gerçekleştirmiş ve sonuçları kantitatif (>%95) olarak bulmuşlardır.

El Shahawi vd. (2013) Sunset Yellow boyasının tayini spektrofotometrik tayini için yeni bir misel ortam ayırma ve zenginleştirme metodu geliştirmişlerdir. Metot; Sunset Yellow boyasının trioktilamin ile hidroklorik asit ortamındaki reaksiyonu ve Triton X-100 yüzey aktif maddesi ile ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Sunset Yellow'un yüzey aktif maddece zengin faz içerisindeki dağılma katsayısını 104 olarak tayin etmişlerdir.

Metodun geçerli olabilmesi için yaptıkları analiz sonuçlarını HPLC ünitesinde yapılan analiz sonuçları ile kıyaslamışlardır. Deneylere ilişkin izotermeler çizip, termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Geliştirdikleri metot ile gıda örneklerindeki Sunset Yellow boyasının tayininin kantitatif ve başarılı bir şekilde yapılabileceğini rapor etmişlerdir.

Soylak ve Cihan (2013) Tartrazin boyasının tayini için çok duvarlı karbon nanotüpleri kullanarak ayırma ve zenginleştirme üzerine yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Tartrazin boyasını 10 mL dimetil sülfoksit kullanarak elue etmiş spektrofotometrik yolla tayin etmişlerdir. Analize etki eden pH, analit miktarı, örnek ve eluent akış hızlarını incelemiş ve optimize etmişlerdir. Farklı boya matrislerinde, metal iyonları ve anyonlar varlığında ekstraksiyon verimini incelemişlerdir. Geri kazanım değerlerinin % 95'in üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir. Metodun tayin sınırını 3,4 µg/L olarak tayin etmişlerdir. Metodu çeşme suyunda, toz gıda içeceklerinde ve ilaç örneklerindeki tartrazin boyasının tayininde kullanmışlardır.

Bonan vd. (2013) gıda ve içecek ürünlerine katılan sentetik boyaların tayinini gerçekleştirebilmek için HPLC kullanarak bir metot geliştirmişlerdir. Azorubine, amaranth, cochineal red A, red 2G, allura red, azocarmine B, azocarmine G, ponceau 2R, ponceau 6R, tartrazine, sunset yellow, kinolin sarısı, orange 2, metanil yellow, patent blue 5, indigo carmine ve brilliant blue isimli 17 sentetik boyayı aynı anda gıda ve içecek matrislerinden ekstrakte etmişler ve birbirinden ayırarak miktarlarını tayin etmişlerdir. Katı gıdalar için alkol-su karışımında çözme ve süzme ön işlem basamaklarını, sıvı gıda örnekleri için seyreltme ve filtrasyon ön işlem basamaklarını kullanmışlardır. Geliştirdikleri metodun geçerliliğini 2004/882/CE yasa düzenine göre uygulayıp analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Önerdikleri metot ile katı örnekler için 5-300 mg/kg, sıvı örnekler için ise 5-100 mg/L boya konsantrasyonları arasında tayinlerini gerçekleştirmişlerdir.

Fang vd. (2014) yaptıkları bir çalışmada Çin'de yetişen pirinç ve yenilebilir mantar türlerinin yenilebilirlik güvenliği açısından ve kirlenme düzeylerini ölçmek için bu gıdaların Pb, Cd, As, ve Hg içeriklerini analiz etmişlerdir. Çin'deki pirinç tarlalarından toplam 92 ve 38 tanesi doğada yetişen, 21 tanesi marketlerde satılan toplam 49 mantar örneği toplamışlardır. Pirinçlerde ve mantarlarda bulunan ağır metal konsantrasyonlarını

belirgin derecede birbirinden farklı olarak tayin etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar analiz ettikleri gıdaların % 4,3'ünün Pb içeriğinin, % 3,3'ünün Cd içeriğinin, % 2,2'sinin de As düzeylerinin müsaade edilebilir azami konsantrasyonların üzerinde olduğunu göstermiştir. Taze mantar örneklerinde ise mantarların % 2,6'sının Hg içeriğinin müsaade edilebilir azami konsantrasyonların üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir. Kuru mantar numunelerinin sadece % 4,8'inin Hg içeriğinin müsaade edilebilir azami Hg konsantrasyonu üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir. Bu sonuçların ışığında ve kendi yaptıkları analizlere dayanarak pirinç örneklerinin % 95'inin yenilebilir güvenlikte olduğunu rapor etmişlerdir.

Su vd. (2014) kurt çileğinde bulunan Safranine T boyasının tayinini HPLC kullanarak katı faz ekstraksiyon metodu ile gerçekleştirebilmek için yeni bir molekül baskılı polimerik reçine sentezlemişlerdir. Moleküler baskılı polimerik reçine sentezinde boya molekülünü kalıp kimyasal, matakriklik asiti fonksiyonel monomer ve etilen dimetakrilatı çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanmışlardır. Sentezlemiş oldukları molekül baskılı polimerik reçineyi karakterize etmek ve özelliklerini belirlemek için taramalı elektron mikroskopunu kullanmışlardır. Safranine T boyasının geri kazanımını % 91,2 ile 92,9 arasında değişen değerlerde bulmuşlardır. Metodun bağıl standart sapma değerinin % 3,4 ile 4,2 arasında olduğunu rapor etmişlerdir. Yüksek doğruluk ve kesinlikte boya tayini yapabildiği konsantrasyonları 0,001-1,0 µg/mL olarak belirlemişlerdir. Seçtikleri optimum koşullarda reçinenin boya içeren matrikslerde Safranine T boyasını etkili ve kantitatif olarak geri kazandığını vurgulamışlardır. HPLC analiz sonuçları önerdikleri metodun Safranine T boyasının tayininde duyarlı bir metod olduğunu göstermiştir.

Andrade vd. (2014) ticari olarak Brezilya'da üretilen portakal ve üzüm aromalı meyve suyu içeceklerinde bulunan sentetik gıda boyalarını tayin etmek için yeni bir metod geliştirmişlerdir. C₁₈ katı faz kolonuna sahip HPLC ve ince tabaka kromatografisi (TLC) kullanarak tartrazine, amaranth, sunset yellow ve brilliant blue isimli boyaları içeceklerden ekstrakte etmiş ve belirlemişlerdir. İçeceklerdeki gıda boyalarının konsantrasyonlarını iyon çifti tekniği ile HPLC kullanarak tayin etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçların ışığında önerdikleri bu metodun içeceklerde bulunan gıda renklendiricilerinin kalitatif ve kantitatif tayininde rutin analiz metodu olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Heydari vd. (2015) karmin boyasının spektrofotometrik tayini için basit ve etkili bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Triton X-100 yüzey aktif maddesini karmin boyasını ekstrakte etmekte kullanmışlardır. Metodun pH, yüzey aktif madde ve tuz konsantrasyonu gibi önemli parametrelerini optimize etmişlerdir. Optimum şartlarda 0,012 µg/mL ve 0,04 µg/mL gözlenebilme ve tayin sınırı elde etmişlerdir. Son olarak metodu karmin tayini yapmak için çeşitli gıda örneklerine uygulamışlardır. % 93,7 ile 105,8 arasında değişen geri kazanım değerleri elde etmişlerdir.

Yine Heydari vd. (2016) yaptıkları çalışmada brilliant blue ve sunset yellow isimli boyaların eş zamanlı spektrofotometrik tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Boyaların geri kazanımına etki eden pH, sıcaklık, yüzey aktif madde ve tuz konsantrasyonu gibi değişkenleri optimize etmişlerdir. Metodun tayin sınırını sunset yellow boyası için 6 ng/mL, brilliant blue boyası için ise 3 ng/mL olarak tayin etmişlerdir. Son olarak metodu brilliant blue ve sunset yellow içeren gerçek gıda örneklerine uygulamışlar ve kantitatif geri kazanım değerleri elde etmişlerdir.

Nambiar vd. (2017) eritrosin ve tartrazin boyalarının eş zamanlı ekstraksiyonu ve tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Boyaların kantitatif geri kazanımına etki eden pH, sıcaklık, yüzey aktif madde konsantrasyonu ve denge zamanı gibi metodun parametrelerini optimize etmişlerdir. İyonik olmayan ve katyonik yüzey aktif madde karışımını boyaları ekstrakte etmekte kullanmışlardır. Eritrosin ve tartrazin boyaları için sırası ile 45,22 ve 71,15 zenginleştirme faktörleri elde etmişlerdir. Geliştirdikleri metodu meyveli şeker, jelibon ve şurup örneklerine uygulamışlardır. Boyaların geri kazanım değerlerini % 96,5 ile 103,9 arasında değişen değerlerde hesaplamışlardır.

BÖLÜM IV

MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan cihazlar

Tez çalışması sırasında kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

pH metre: Hanna Instruments HI-221 Model pH-metre; çözeltilerin pH'larının ölçülmesinde ve ayarlanmasında kullanıldı.

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS): FAAS ölçümleri Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya laboratuvarlarında bulunan Varian model AAnalyst 240 ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer AAnalyst 700 atomik absorpsiyon spektrometreleri ile gerçekleştirilmiştir.

Mikrodalga çözünürleştirme ünitesi: Mantarların asit çözeltisi ve asit karışımları ile çözünürleştirilmesi; ZnO Kimya Fabrikasında bulunan Berghof Model Speedway 2 ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya laboratuvarlarında bulunan Milestone Ethos D kapalı mikrodalga yakma sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Etüv: Yaş mantar örneklerinin ve yıkanan cam malzemelerin kurutulmasında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya laboratuvarlarında bulunan Nüve marka FN 500 ısıtıcılı etüv kullanılmıştır.

Porselen havan: Kurutulan mantar örneklerinin öğütülmesinde kullanılmıştır.

Çelik elek: Öğütülen mantar örneklerinin elenmesinde 200 mesh'lik çelik elek kullanılmıştır.

Analitik terazi: Öğütülmüş ve elenmiş mantar numunelerinin ve tüm kullanılan katı kimyasalların tartılmasında AND marka GR 200 model analitik terazi kullanılmıştır.

UV-vis görünür bölge spektrometresi: UV-vis ölçümleri Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya laboratuvarında bulunan Shimadzu marka UV-160 A model spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

Otomatik pipet: Hazırlanan çözeltileri yüksek duyarlılıkta ve doğru olarak hacmini ölçüp kolona aktarmak için Microlite ve Brands marka pipetler kullanılmıştır.

Yazıcı: Baskı işlerinde HP Laserjet P1102 marka yazıcı kullanılmıştır.

Isıtıcıli manyetik karıştırıcı: Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcıli manyetik karıştırıcı tampon çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Saf su cihazı: Çözeltilerin hazırlanmasında ve cam malzemelerin temizliğinde kullanılan sular için yerli üretim Şimşek Labortechnik SS200 model destile su cihazı kullanılmıştır.

Bilgisayar: Deneysel verilerin değerlendirilmesinde, hesaplanmasında ve tezin yazımında HP compaq marka çift çekirdekli bilgisayar kullanılmıştır.

Santrifüj cihazı: Analitik Kimya araştırma laboratuvarında bulunan Nuve NF 400 santrifüj cihazı çözeltilerin santrifüjlenmesinde kullanılmıştır

4.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck ve Sigma firmalarından temin edilmiştir. Bütün kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanılmıştır ve aşağıda sıralanmıştır.

NaOH: Tampon ve yıkama çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

HCl: Elusyon çözeltilerinin hazırlanmasında ve reçine temizleme işlemlerinde kullanılmıştır.

CH₃COOH: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

H₃PO₄: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Amberlite XAD-1180 reçinesi: 450 m²/g yüzey alanına, 1,02 g/mL yoğunluğa, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, asidik-bazik ortamlara (pH=1-14) ve organik çözücülere karşı dayanıklı olan, % 50 çapraz bağlı polistiren divinil benzen kopolimeri gıda boyalarının ayırma-safılaştırma ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır.

Amberlite XAD-16 reçinesi: 800 m²/g yüzey alanına, 1,08 g/mL yoğunluğa, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, asidik-bazik ortamlara (pH=1-14) ve organik çözücülere karşı dayanıklı olan, % 50 çapraz bağlı polistiren divinil benzen kopolimeri gıda boyalarının ayırma-safılaştırma ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır.

HNO₃: Cam malzemelerin yıkanmasında, mantar örneklerinin çözünürleştirilmesinde ve reçine yıkamada kullanılmıştır.

CH₃OH: Elusyon çözeltisi ve elusyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

C₂H₅OH: Elusyon çözeltisi ve elusyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

C₃H₆O: Elusyon çözeltisi olarak kullanılmıştır

C₂H₃N: Elusyon çözeltisi olarak kullanılmıştır.

Sunset yellow: Model stok boya çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.

Tartrazin: Model stok boya çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.

Allura red: Model stok boya çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.

Rhodamine B: Model stok boya çözeltisi hazırlamak amacı ile kullanılmıştır.

Ponceau 4R: Model stok boya çözeltisi hazırlamak amacı ile kullanılmıştır.

Methylene blue: Model stok boya çözeltisi hazırlamak amacı ile kullanılmıştır.

Amaranth: Model stok boya çözeltisi hazırlamak amacı ile kullanılmıştır.

CH₃COONa: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

NaH₂PO₄.2H₂O: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Na₂HPO₄.H₂O: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Na₃PO₄: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Ni(NO₃)₂.6H₂O: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Ni²⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

Cd(NO₃)₂.6H₂O: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Cd²⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

Pb(NO₃)₂: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Pb²⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

Co(NO₃)₂.6H₂O: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Co²⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

Cu(NO₃)₂.5H₂O: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Cu²⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

Cr(NO₃)₃·3H₂O: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Cr³⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

Al(NO₃)₃·9H₂O: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Al³⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

NaNO₃: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Na⁺ ve NO₃⁻ iyonlarını içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

KNO₃: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile K⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

CaCl₂: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Ca²⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

Mg(NO₃)₂·6H₂O: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Mg²⁺ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

NaCl: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile Cl⁻ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

NaNO₂: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile NO₂⁻ iyonu içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

Na₂SO₄: Yabancı iyonların analize etkisini incelemek amacı ile SO₄²⁻ iyon içeren kimyasal olarak kullanılmıştır.

H₂SO₄: Mantar numunelerinin çözünürleştirilmesinde kullanılmıştır.

H₂O₂: Mantar numunelerinin çözünürleştirilmesinde yükseltgeyici ajan olarak kullanılmıştır.

Standart referans madde (SRM): NIST-SRM 1573a Domates yaprağı adlı kimyasal mikrodalga çözünürleştirme metodlarını doğrulamakta kullanılmıştır.

4.1.3 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

Tez çalışması sırasında kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler aşağıda sıralanmıştır.

Kromatografik cam ayırma kolonu: Gıda boyalarının reçine üzerinde zenginleştirilmesi için reçinenin doldurulduğu 1 cm kolon iç çapına sahip, 10 cm uzunluğunda, 500 mL rezervuarlı, teflon musluklu cam kolonlar kullanılmıştır.

Payreks cam beher: Çözeltilerin aktarılmasında 10, 25, 50, 100, 150 mL'lik beherler kullanılmıştır.

Payreks cam balon joje: Çözeltilerin hazırlanmasında ve seyreltilmesinde 5, 10, 25, 50, 100, 250 mL'lik balon jöjeler kullanılmıştır.

PTFE (0,45 µm) membran filtre: Gerçek örnek çözeltilerinin içerdiği katı partiküllerin ayrılıp saflaştırılmasında kullanılmıştır.

Plastik şırınga: Gerçek örnek çözeltilerinin membran filtreden süzülmesinde kullanılmıştır.

Gerçek örnekler: Tayini yapılacak boyaları içeren meyve suları, meyve aromalı toz gıda içecekleri, enerji içecekleri ve ilaç numuneleri kullanılmıştır.

Buzdolabı: Hazırlanan çözeltilerin saklanmasında kullanılmıştır.

Borcam: Mantar örneklerinin etüvde kurutulmasında kullanılmıştır.

4.2 Metot

4.2.1 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi

Deneylerde kullanılan cam ve plastik malzemeler; önce 1 M HNO₃ çözeltisi ile muamele edilerek yıkanmıştır. Daha sonra destile sudan geçirilerek etüvde kurutulmuştur.

4.2.2 Tampon çözeltilerin hazırlanması

pH'sı 2 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 1,96 mL H_3PO_4 ($d=1,71$ g/mL, % 85, 98 g/mol) ve 3,27 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (% 99,9, 155,98 g/mol) alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde distile su ile seyreltilmiştir.

pH'sı 3 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 0,40 mL H_3PO_4 ($d=1,71$ g/mL, % 85, 98 g/mol) ve 6,86 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (% 99,9, 155,98 g/mol) alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde distile su ile seyreltilmiştir.

pH'sı 4 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 2,43 mL CH_3COOH ($d=1,05$ g/mL, % 100, 60,05 g/mol) ve 0,62 g CH_3COONa (% 99,9, 82,59 g/mol) alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde distile su ile seyreltilmiştir.

pH'sı 5 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 1,04 mL CH_3COOH ($d=1,05$ g/mL, % 100, 60,05 g/mol) ve 2,63 g CH_3COONa (% 99,9, 82,59 g/mol) alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde distile su ile seyreltilmiştir.

pH'sı 6 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 7,33 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (% 99,9, 155,98 g/mol) ve 0,48 g $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ (% 99,9, 159,97 g/mol) alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde distile su ile seyreltilmiştir.

pH'sı 7 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 4,77 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (% 99,9, 155,98 g/mol) ve 3,10 g $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ (% 99,9, 159,97 g/mol) alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde distile su ile seyreltilmiştir.

pH'sı 8 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 1,06 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (% 99,9, 155,98 g/mol) ve 6,97 g $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ (% 99,9, 159,97 g/mol) alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde distile su ile seyreltilmiştir.

4.2.3 Stok boya çözeltilerinin hazırlanması

1000 ppm sunset yellow çözeltilisinin hazırlanması: 0,1000±0,0010 g sunset yellow (% 99, $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_4S_2$, 452,37 g/mol) analitik terazide tartılmış ve 100 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm tartrazin çözeltilisinin hazırlanması: 0,1000±0,0010 g tartrazin (% 99, $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, 534,36 g/mol) analitik terazide tartılmış ve 100 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm allura red çözeltilisinin hazırlanması: 0,1000±0,0010 g allura red (% 99, $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$, 496,42 g/mol) analitik terazide tartılmış ve 100 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm rhodamine b çözeltilisinin hazırlanması: 0,1000±0,0010 g rhodamine b (% 99, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, 479,02 g/mol) analitik terazide tartılmış ve 100 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm methylene blue çözeltilisinin hazırlanması: 0,1000±0,0010 g methylene blue (% 99, $C_{16}H_{18}N_3S_2$, 319,85 g/mol) analitik terazide tartılmış ve 100 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm amaranth çözeltilisinin hazırlanması: 0,1000±0,0010 g amaranth (% 99, $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, 604,47 g/mol) analitik terazide tartılmış ve 100 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm ponceau 4R çözeltilisinin hazırlanması: 0,1000±0,0010 g ponceau 4R (% 99, $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, 604,47 g/mol) analitik terazide tartılmış ve 100 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

4.2.4 Katyon ve anyon içeren stok çözeltilerin hazırlanması

1000 ppm Cd^{2+} içeren çözeltinin hazırlanması: 1,5320 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (% 99,9, 344,42 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm Cu²⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 1,8314 g Cu(NO₃)₂.5H₂O (% 99,9, 232,59 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm Ni²⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 2,4774 g Ni(NO₃)₂.6H₂O (% 99,9, 290,8 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm Pb²⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 0,7993 g Pb(NO₃)₂ (% 99,9, 331,21 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm Co²⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 2,4693 g Co(NO₃)₂.6H₂O (% 99,9, 291,04 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm Cr³⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 2,8081 g Cr(NO₃)₃.3H₂O (% 99,9, 292,05 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

1000 ppm Al³⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 6,9468 g Al(NO₃)₃.9H₂O (% 99,9, 375,13 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

10000 ppm Na⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 18,476 g NaNO₃ (% 99,9, 84,99 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

10000 ppm Ca²⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 13,873 g CaCl₂ (% 99,9, 110,98 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

10000 ppm Mg²⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 46,750 g Mg(NO₃)₂.6H₂O (% 99,9, 224,40 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

10000 ppm K⁺ içeren çözeltinin hazırlanması: 12,928 g KNO₃ (% 99,9, 101,10 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

10000 ppm Cl⁻ içeren çözeltinin hazırlanması: 8,2309 g NaCl (% 99,9, 58,44 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

10000 ppm NO₃⁻ içeren çözeltinin hazırlanması: 6,8540 g NaNO₃ (% 99,9, 84,99 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

10000 ppm NO₂⁻ içeren çözeltinin hazırlanması: 7,4989 g NaNO₂ (% 99,9, 68,99 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

10000 ppm SO₄²⁻ içeren çözeltinin hazırlanması: 7,3979 g Na₂SO₄ (% 99,9, 142,04 g/mol) tartılıp 500 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir.

4.2.5 Elusyon çözeltilerinin hazırlanması

Etanolde 1 M HNO₃ çözeltisinin hazırlanması: d=1,40 g/mL olan % 65'lik HNO₃'ten 34,7 mL alınıp 500 mL'ye etanol ile seyreltilmiştir.

Etanolde 2 M HNO₃ çözeltisinin hazırlanması: d=1,40 g/mL olan % 65'lik HNO₃'ten 69,4 mL alınıp 500 mL'ye etanol ile seyreltilmiştir.

Metanolde 1 M HNO₃ çözeltisinin hazırlanması: d=1,40 g/mL olan % 65'lik HNO₃'ten 34,7 mL alınıp 500 mL'ye metanol ile seyreltilmiştir.

Metanolde 2 M HNO₃ çözeltisinin hazırlanması: d=1,40 g/mL olan % 65'lik HNO₃'ten 69,4 mL alınıp 500 mL'ye metanol ile seyreltilmiştir.

Etanolde 1 M HCl çözeltisinin hazırlanması: d=1,19 g/mL olan % 37'lik HCl'den 41,5 mL alınıp 500 mL'ye etanol ile seyreltilmiştir.

Etanolde 2 M HCl çözeltisinin hazırlanması: d=1,19 g/mL olan % 37'lik HCl'den 83 mL alınıp 500 mL'ye etanol ile seyreltilmiştir.

Metanolde 1 M HCl çözeltisinin hazırlanması: d=1,19 g/mL olan % 37'lik HCl'den 41,5 mL alınıp 500 mL'ye metanol ile seyreltilmiştir.

Metanolde 2 M HCl çözeltisinin hazırlanması: d=1,19 g/mL olan % 37'lik HCl'den 83 mL alınıp 500 mL'ye metanol ile seyreltilmiştir.

4.2.6 Boyaların tayini için ayırma-safılaştırma kolonlarının hazırlanması

4.2.6.1 Amberlite XAD-1180 reçinesinin kolona doldurulması

Analitik terazide tartılan $0,50\pm 0,01$ g Amberlite XAD-1180 reçinesi cam pamuğuyla desteklenmiş kromatografik ayırma kolonuna doldurulmuştur. Reçineyi aktive etmek ve içerdiği safsızlıkları kolondan uzaklaştırmak için sırası ile 50'şer mL aseton, su, 1 M HNO₃, su, 1 M NaOH ve su kolondan geçirilmiştir.

4.2.6.2 Amberlite XAD-16 reçinesinin kolona doldurulması

Yine aynı şekilde analitik terazide tartılan $0,50\pm 0,01$ g Amberlite XAD-16 reçinesi cam pamuğuyla desteklenmiş kromatografik ayırma kolonuna doldurulmuştur. Reçineyi aktive etmek ve içerdiği safsızlıkları kolondan uzaklaştırmak için sırası ile 50'şer mL aseton, su, 1 M HNO₃, su, 1 M NaOH ve su kolondan geçirilmiştir.

4.2.7 Sunset yellow boyasının katı faz ekstraksiyon metodu ile tayini

4.2.7.1 Sunset yellow'un geri kazanımına pH'nın etkisinin incelenmesi

Sunset yellow'un her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine pH'nın etkisi pH=2-8 değerleri arasında incelenmiştir. 10 µg sunset yellow boyası içeren pH=2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 483,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.7.2 Örnek akış hızının sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Sunset yellow'un her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine örnek akış hızının etkisi 1-10 mL dak⁻¹ akış hızı değerleri arasında incelenmiştir. 10 µg sunset yellow boyası içeren çözeltiler hazırlanmıştır. XAD-1180 kolunu için pH=7'ye, XAD-16 kolunu için pH=4,5'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Yerçekimi ivmesi yardımı ile dakikada 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 mL örnek çözeltisi kolonu terkedecek şekilde vana kontrollü olarak akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolunu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolunu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 483,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.7.3 Eluent akış hızının sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Sunset yellow'un her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine eluent akış hızının etkisi 1-10 mL dak⁻¹ akış hızı değerleri arasında incelenmiştir. XAD-1180 kolunu için pH=7'ye, XAD-16 kolunu için pH=4,5'e tamponlanarak hazırlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 10 µg sunset yellow boyası içeren 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 mL dak⁻¹ hızlarında elue edilerek son hacim 5 mL'ye seyreltilmiştir. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 483,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.7.4 Örnek hacminin sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Sunset yellow'un her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine örnek hacminin etkisini incelemek için 10 µg sunset yellow boyası içeren 25, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri; XAD-1180 kolunu için pH=7'ye, XAD-16 kolonu için pH=4,5'e tamponlanmış ve kolonlara aktarılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 483,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.7.5 Farklı eluent türlerinin sunset yellow'un desorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

Reçineler üzerinde adsorbe olan sunset yellow'un son hacim 5 mL'ye alınıp seyreltilmesinde farklı çözücüler ve çözeltiler kullanılmıştır. XAD-1180 kolunu için pH=7'ye, XAD-16 kolonu için pH=4,5'e tamponlanarak hazırlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 10 µg sunset yellow boyası içeren 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, metanol, metanolde 1 M HNO₃, metanolde 2 M HNO₃, metanolde 1 M HCl, metanolde 2 M HCl, etanol, etanolde 1 M HNO₃, etanolde 2 M HNO₃, etanolde 1 M HCl, etanolde 2 M HCl, aseton ve asetonitril eluentleri ile elue edilmiştir. Eluent akış hızları XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ ayarlanarak son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 483,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.7.6 Yabancı iyon ve boyaların sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Sunset yellow'un her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine bazı anyon, katyon ve yaygın kullanılan boyaların etkisi araştırılmıştır. 10 µg sunset yellow boyası ve Çizelge 5.2'de konsantrasyonları belirtilmiş iyon ve boyaları içeren XAD-1180 kolonu için pH=7'ye ve XAD-16 kolonu için pH=4,5'e tamponlanmış 25 mL'lik örnek çözeltiler kolonlara beher yardımı ile aktarılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Örnek çözelti akışı bittikten sonra reçineler 10 mL distile su ile yıkanmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 483,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.7.7 Sunset yellow içeren gerçek örneklerin analizleri

Sunset yellow içeren gerçek örnekler; aşağıda verilen numune hazırlama ön işlemlerinden geçirildikten sonra Çizelge 5.4'de belirtilen metotların optimum parametreleri uygulanarak analiz edilmiştir. Öncelikle her bir çalışılan örneğin sunset yellow içeriği metotlara uygulanarak tayin edilmiştir. Sonrasında numunelere analit ilavesi ile işlem tekrarlanarak; sunset yellow miktarları, geri kazanım ve standart sapma değerleri ile birlikte tayin edilmiştir. Böylelikle metotların birbirlerine göre doğruluğu ve numunenin içerdiği sunset yellow miktarının doğruluğu da tayin edilmiştir.

1,0862 g şeftali aromalı meyve suyu tozu örneği tartılmış, 100 mL distile su ile çözülmüştür. Çözülen örnek 3000 devirde 10 dakika santrifüjlenmiş ve katı partiküllerin çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra sıvı faz PTFE (0,45 µm) filtreden şırınga yardımı ile süzölmüş ve 1 mL'sinin analizi 25 mL örnek hacminde metotlara uygulanarak yapılmıştır. Metotların tekrarlanabilirliğini ve doğruluğunu test etmek için analit ilavesi yapılarak örnek analiz edilmiştir.

Şeftali suyu örneği PTFE (0,45 µm) filtreden şırınga yardımı ile süzölmüş ve 1 mL'si 25 mL'ye seyreltildikten sonra analit ilavesi de yapılarak metotlar uygulanmıştır.

5,0354 g portakal aromalı meyve suyu tozu örneği alınıp 100 mL'de distile su ile çözülmüştür. Örnek 3000 devirde 10 dakika santrifüjlenmiş ve PTFE filtreden şırınga ile süzölmüştür. 1 mL örneğin analizi 25 mL örnek hacminde analit ilavesi ile yapılmıştır.

İlaç olarak kullanılan şuruptan 10 mL alınıp PTFE filtreden şırınga yardımı ile süzölmüştür. Süzölen örnek 100 mL'ye distile su ile seyreltilmiştir. 1 mL örnek alınarak 25 mL örnek hacminde metotlarda belirtilen şartlar uygulanarak analiz edilmiştir. Analit ilavesi ile metotların doğruluğu ve tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir.

4 adet (2,6428 g) kapsül ilaç tartılmış ve 50 mL'de distile su ile çözülmüştür. Çözölen örnek 3000 devirde 10 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra sıvı örnekten 1 mL alınarak 25 mL örnek hacminde analit ilavesi ile tayin edilmiştir.

4.2.7.8 Tayin metotlarının sunset yellow boyası için gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi

Metotların gözlenebilme sınırlarını tayin etmek amacı ile XAD-1180 kolunu için pH=7'ye, XAD-16 kolonu için pH=4,5'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik sunset yellow ve diğere analitleri içermeyen çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltilerin absorpsansları UV-Vis spektrofotometresi ile 483,0 nm'de tayin edilmiştir. Bu çalışmalar her iki metot için 21 kez tekrarlanmıştır. Tayin sonuçlarının ortalamasına standart sapmalarının üç katı eklenerek gözlenebilme sınırları hesaplanmıştır.

4.2.7.9 Katı faz ekstraksiyon metotlarının sunset yellow boyası için tayin sınırlarının belirlenmesi

Metotların tayin sınırlarını belirlemek amacı ile XAD-1180 kolunu için pH=7'ye, XAD-16 kolonu için pH=4,5'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik farklı miktarlarda sunset yellow içeren çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 483,0 nm'de tayin edilmiştir. Çözeltilerin absorbens değerleri ve konsantrasyonları ile lineer çizilebilen kalibrasyon doğrusu kullanılarak metotların tayin sınırları belirlenmiştir.

4.2.8 Tartrazin'in katı faz ekstraksiyon metodu ile tayini

4.2.8.1 Tartrazin'in geri kazanımına pH'nın etkisinin incelenmesi

Tartrazin gıda boyasının her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine pH'nın etkisi pH=2-8 değerleri arasında incelenmiştir. 10 µg tartrazin boyası içeren pH=2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 427,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.8.2 Örnek akış hızının tartrazin boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Tartrazin gıda boyasının her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine örnek akış hızının etkisi 1-10 mL dak⁻¹ akış hızı değerleri arasında incelenmiştir. 10 µg tartrazin boyası içeren çözeltiler hazırlanmıştır. XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolunu için de pH=4'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Yerçekimi ivmesi yardımı ile dakikada 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 mL örnek çözeltisi kolonu terkedecek şekilde vana kontrollü olarak akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolunu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolunu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 427,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.8.3 Eluent akış hızının tartrazin boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Tartrazin boyasının her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine eluent akış hızının etkisi 1-10 mL dak⁻¹ akış hızı değerleri arasında incelenmiştir. XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolunu için de pH=4'e tamponlanarak hazırlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 10 µg tartrazin boyası içeren 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 mL dak⁻¹ hızlarında elue edilerek son hacim 5 mL'ye seyreltilmiştir. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 427,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.8.4 Örnek hacminin tartrazin boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Tartrazin'in her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine örnek hacminin etkisini incelemek için 10 µg tartrazin boyası içeren 25, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri; XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolunu için de pH=4'e tamponlanmış ve kolonlara aktarılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolunu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolunu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 427,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.8.5 Farklı eluent türlerinin tartrazin'in desorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

Reçineler üzerinde adsorbe olan tartrazin'in son hacim 5 mL'ye alınıp seyreltilmesinde farklı çözücüler ve çözeltiler kullanılmıştır. XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolunu için de pH=4'e tamponlanarak hazırlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 10 µg tartrazin boyası içeren 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, metanol, metanolde 1 M HNO₃, metanolde 2 M HNO₃, metanolde 1 M HCl, metanolde 2 M HCl, etanol, etanolde 1 M HNO₃, etanolde 2 M HNO₃, etanolde 1 M HCl, etanolde 2 M HCl, aseton ve asetonitril eluentleri ile elue edilmiştir. Eluent akış hızları XAD-1180 kolunu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolunu için 3 mL dak⁻¹ ayarlanarak son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 427,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.8.6 Yabancı iyon ve boya ların tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Tartrazin'in her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine bazı anyon, katyon ve yaygın kullanılan boya ların etkisi araştırılmıştır. 10 µg tartrazin boyası ve Çizelge 5.6'da konsantrasyonları belirtilmiş iyon ve boya ları içeren XAD-1180 kolonu için pH=4'e ve XAD-16 kolonu için yine pH=4'e tamponlanmış 25 mL'lik örnek çözeltiler kolonlara beher yardımı ile aktarılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Örnek çözelti akışı bittikten sonra reçineler 10 mL distile su ile yıkanmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 427,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.8.7 Tartrazin içeren gerçek örneklerin analizleri

Tartrazin içeren gerçek örnekler; aşağıda verilen numune hazırlama ön işlemlerinden geçirildikten sonra Çizelge 5.8'de belirtilen metotların optimum parametreleri uygulanarak analiz edilmiştir. Öncelikle her bir çalışılan örneğin tartrazin içeriği metotlara uygulanarak tayin edilmiştir. Sonrasında numunelere analit ilavesi ile işlem tekrarlanarak; tartrazin miktarları, geri kazanım ve standart sapma değerleri ile birlikte tayin edilmiştir. Böylelikle metotların birbirlerine göre doğruluğu ve numunenin içerdiği tartrazin miktarının doğruluğu da tayin edilmiştir.

1,6555 g limon aromalı meyve suyu tozu örneği tartılmış, 100 mL destile su ile çözülmüştür. Çözülen örnek 3000 devirde 10 dakika santrifüjlenmiş ve katı partiküllerin çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra sıvı faz PTFE (0,45 µm) filtreden şırınga yardımı ile süzölmüş ve 2 mL'sinin analizi 25 mL örnek hacminde metotlara uygulanarak yapılmıştır. Metotların tekrarlanabilirliğini ve doğruluğunu test etmek için analit ilavesi yapılarak örnekler analiz edilmiştir.

Kayısı suyu örneği 4000 devirde 5 dakika santrifüjlenmiş sonra PTFE (0,45 µm) filtreden şırınga yardımı ile süzölmüş ve 1 mL'si 25 mL'ye seyreltildikten sonra analit ilavesi de yapılarak metotlar uygulanmıştır.

5,0800 g nane limon aromalı meyve suyu tozu örneği alınıp 100 mL'de destile su ile çözülmüştür. Örnek 3500 devirde 10 dakika santrifüjlenmiş ve PTFE filtreden şırınga yardımı ile süzölmüştür. Süzöntüden alınan 1 mL örneğin analizi 25 mL örnek hacminde analit ilavesi ile yapılmıştır.

İlaç olarak kullanılan drajeden 10 adet (1,05 g) alınıp 50 mL'lik balon jodede destile su çözülmüş, 10 dakika 3500 devirde santrifüjlenmiş ve partiköllerden ayrılan sıvı kısım PTFE filtreden şırınga yardımı ile süzölmüştür. Süzölen numuneden 1 mL'lik kısmın tartrazin miktarı tayini 25 mL örnek hacminde metotlarda belirtilen şartlar uygulanarak analiz edilmiştir. Analit ilavesi ile metotların doğruluğu ve tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir.

2 adet (0,4745 g) kapsöl ilaç tartılmış ve 50 mL'de destile su ile çözülmüştür. Çözölen örnek 3000 devirde 10 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra sıvı örnekten 1 mL alınarak 25 mL örnek hacminde analit ilavesi ile tayin edilmiştir.

4.2.8.8 Tayin metotlarının tartrazin boyası için gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi

Metotların gözlenebilme sınırlarını tayin etmek amacı ile XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolonu için de pH=4'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik tartrazin ve diğör analitleri içermeyen çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltilerin absorbanları UV-Vis spektrofotometresi ile 427,0 nm'de tayin edilmiştir. Bu çalışmalar her iki metot için 21 kez tekrarlanmıştır. Tayin sonuçlarının ortalamasına standart sapmalarının üç katı eklenerek gözlenebilme sınırları hesaplanmıştır.

4.2.8.9 Katı faz ekstraksiyon metotlarının tartrazin boyası için tayin sınırlarının belirlenmesi

Metotların tayin sınırlarını belirlemek amacı ile XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolonu için de pH=4'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik farklı miktarlarda tartrazin içeren çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 2 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 2 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 427,0 nm'de tayin edilmiştir. Çözeltilerin absorbans değerleri ve konsantrasyonları ile lineer çizilebilen kalibrasyon doğrusu kullanılarak metotların tayin sınırları belirlenmiştir.

4.2.9 Allura red gıda boyasının katı faz ekstraksiyon metodu ile tayini

4.2.9.1 Allura red'in reçine üzerinde alıkonmasına pH'nın etkisinin incelenmesi

Allura red gıda boyasının her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine pH'nın etkisi pH=2-8 değerleri arasında incelenmiştir. 5 µg allura red boyası içeren pH=2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için yine 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 3 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için de 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 506,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.9.2 Örnek akış hızının allura red boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Allura red gıda boyasının her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine örnek akış hızının etkisi 1-10 mL dak⁻¹ akış hızı değerleri arasında incelenmiştir. 5 µg allura red boyası içeren çözeltiler hazırlanmıştır. XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolunu için de pH=5'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Yerçekimi ivmesi yardımı ile dakikada 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 mL örnek çözeltisi kolonu terkedecek şekilde vana kontrollü olarak akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolunu için 3 mL dak⁻¹, XAD-16 kolunu için yine 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 506,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.9.3 Eluent akış hızının allura red boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Allura red boyasının her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine eluent akış hızının etkisi 1-10 mL dak⁻¹ akış hızı değerleri arasında incelenmiştir. XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolunu için de pH=5'e tamponlanarak hazırlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 5 µg allura red boyası içeren 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için de 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 mL dak⁻¹ hızlarında elue edilerek son hacim 5 mL'ye seyreltilmiştir. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 506,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.9.4 Örnek hacminin allura red boyasının geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Allura red'in her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine örnek hacminin etkisini incelemek için 5 µg allura red boyası içeren 25, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri; XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolonu için de pH=5'e tamponlanmış ve kolonlara aktarılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için de yine 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 3 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için de 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 506,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.9.5 Farklı eluent türlerinin allura red'in desorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

Reçineler üzerinde adsorbe olan allura red'in son hacim 5 mL'ye alınıp seyreltilmesinde farklı çözücüler ve çözeltiler kullanılmıştır. XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolonu için de pH=5'e tamponlanarak hazırlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 5 µg allura red boyası içeren 25 mL'lik çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için de 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, metanol, metanolde 1 M HNO₃, metanolde 2 M HNO₃, metanolde 1 M HCl, metanolde 2 M HCl, etanol, etanolde 1 M HNO₃, etanolde 2 M HNO₃, etanolde 1 M HCl, etanolde 2 M HCl, aseton ve asetonitril eluentleri ile elue edilmiştir. Eluent akış hızları XAD-1180 kolonu için 3 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için de yine 3 mL dak⁻¹ ayarlanarak son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 506,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.9.6 Yabancı iyon ve boyaların allura red'in geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Allura red'in her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine bazı anyon, katyon ve yaygın kullanılan boyaların etkisi araştırılmıştır. 5 µg allura red boyası ve Çizelge 5.10'da konsantrasyonları belirtilmiş iyon ve boyaları içeren XAD-1180 kolonu için pH=4'e ve XAD-16 kolonu için de pH=5'e tamponlanmış 25 mL'lik örnek çözeltiler kolonlara beher yardımı ile aktarılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için de 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Örnek çözelti akışı bittikten sonra reçineler 10 mL distile su ile yıkanmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 3 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için de 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 506,0 nm'de tayin edilmiştir. Bütün çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır.

4.2.9.7 Allura red içeren gerçek örneklerin analizleri

Allura red içeren gerçek örnekler; aşağıda verilen numune hazırlama ön işlemlerinden geçirildikten sonra Çizelge 5.12'de belirtilen metotların optimum parametreleri uygulanarak analiz edilmiştir. Öncelikle her bir çalışılan örneğin allura red içeriği metotlara uygulanarak tayin edilmiştir. Sonrasında numunelere analit ilavesi ile işlem tekrarlanarak; allura red miktarları, geri kazanım ve standart sapma değerleri ile birlikte tayin edilmiştir. Böylelikle metotların birbirlerine göre doğruluğu ve numunenin içerdiği allura red miktarının doğruluğu da tayin edilmiştir.

2,0032 g kuşburnu aromalı meyve suyu tozu örneği tartılmış, 100 mL distile su ile çözülmüştür. Daha sonra çözeltiden alınan bir kısım 2 kez farklı PTFE (0,45 µm) filtreden şırınga yardımı ile süzölmüş ve 0,5 mL'sinin analizi 25 mL örnek hacminde metotlara uygulanarak yapılmıştır. Metotların tekrarlanabilirliğini ve doğruluğunu test etmek için analit ilavesi yapılarak örnekler analiz edilmiştir.

Sıvı enerji içeceğinden alınan bir kısım örnek PTFE (0,45 µm) filtreden şırınga yardımı ile süzölmüş ve 0,1 mL'sinin analizi 25 mL örnek hacminde gerçekleştirilip daha sonra analit ilavesi de yapılarak metotlara uygulanmıştır.

2,0565 g nar aromalı meyve suyu tozu örneği tartılıp 100 mL'de distile su ile çözülmüştür. Örnek PTFE filtreden şırınga yardımı ile 2 kez süzölmüştür. Süzöntüden alınan 1 mL örneğin analizi 25 mL örnek hacminde analit ilavesi ile yapılmıştır.

İlaç olarak kullanılan şurup PTFE filtreden şırınga yardımı ile 2 kez süzölmüştür. Süzölen numuneden alınan 2 mL'lik sıvı örnek 100 mL distile suda çözülmüştür. Çözeltiden alınan 0,5 mL'lik örneğin allura red miktarı tayini 25 mL örnek hacminde metotlarda belirtilen şartlar uygulanarak analiz edilmiştir. Analit ilavesi ile metotların doğruluğu ve tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir.

1,0019 g vişne aromalı toz gıda içeceği tartılmış ve 100 mL distile su ile çözülmüştür. Çözelti PTFE filtreden şırınga yardımı ile 2 kez süzölmüştür. Daha sonra sıvı örnekten 1 mL alınarak 25 mL örnek hacminde analit ilavesi ile tayin edilmiştir.

4.2.9.8 Tayin metotlarının allura red için gözlenebilme sınırlarının belirlenmesi

Metotların gözlenebilme sınırlarını tayin etmek amacı ile XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolonu için de pH=5'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik allura red ve diğer analitleri içermeyen çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için de 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 3 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltilerin absorpsansları UV-Vis spektrofotometresi ile 506,0 nm'de tayin edilmiştir. Bu çalışmalar her iki metot için 21 kez tekrarlanmıştır. Tayin sonuçlarının ortalamasına standart sapmalarının üç katı eklenerek gözlenebilme sınırları hesaplanmıştır.

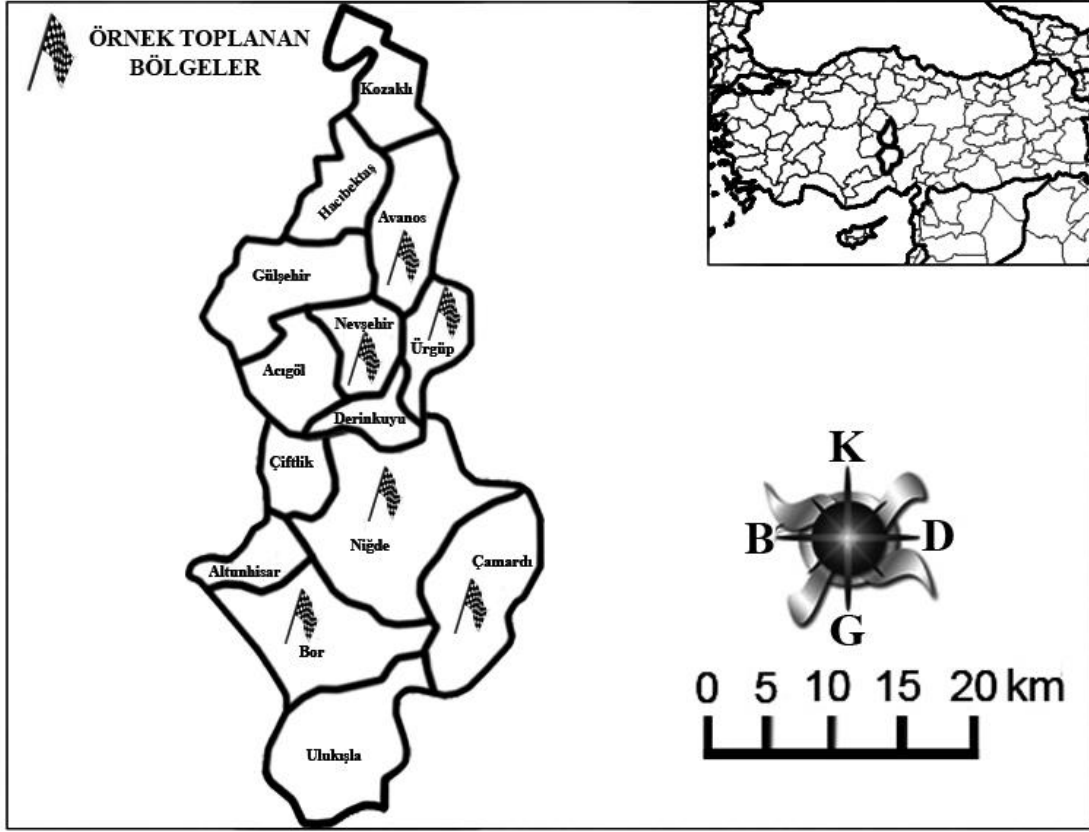
4.2.9.9 Katı faz ekstraksiyon metotlarının allura red için tayin sınırlarının belirlenmesi

Metotların tayin sınırlarını belirlemek amacı ile XAD-1180 kolunu için pH=4'e, XAD-16 kolunu için de pH=5'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1 M olan) 25 mL'lik farklı miktarlarda allura red içeren çözeltiler kolonlara boşaltılmıştır. Çözeltiler yerçekimi ivmesi yardımı ile vana kontrollü olarak XAD-1180 içeren kolon için 3 mL dak⁻¹ ve XAD-16 reçinesi içeren kolon için de 3 mL dak⁻¹ akış hızlarında akmaya bırakılmıştır. Reçineler üzerinde adsorplanan boya, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile XAD-1180 kolonu için 3 mL dak⁻¹, XAD-16 kolonu için de 3 mL dak⁻¹ eluent akış hızları ile elue edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma-zenginleştirilmesi gerçekleştirilen çözeltilerin derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile 506,0 nm'de tayin edilmiştir. Çözeltilerin absorbans değerleri ve konsantrasyonları ile lineer çizilebilen kalibrasyon doğrusu kullanılarak metotların tayin sınırları belirlenmiştir.

4.2.10 Yenilebilir doğal mantar örneklerinin analizi

4.2.10.1 Canlı mantar örneklerinin doğal ortamdan toplanması

Mantar toplamak için arazi çalışmaları toprakta, çayır-çimen, ormanlık alan, ağaç kabukları ve nemli ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Arazi çalışmaları genellikle yağmurda yağdıktan sonraki ilk beş gün içerisinde yapılmıştır. Nevşehir, Niğde ve yörelerinden toplam 16 farklı tür mantar örneği toplanmıştır. Örnek toplanan bölgeler harita üzerinde Şekil 4.1'de sunulmuştur. Toplanan mantar örnekleri polietilenden üretilmiş kilitli poşetlere konulmuştur. Mantar alanında uzman biyologlar yardımı ile laboratuvar ortamında türleri belirlendikten sonra ayrı ayrı borcam kaplara konulmuştur.



Şekil 4.1. Mantar toplanan bölgelerin harita üzerinde gösterimi

4.2.10.2 Mikrodalga çözünürleştirme için mantarların hazırlanması

Laboratuvar ortamında türlerine ayrılmış borcam kaplardaki mantar örnekleri 105 °C’de 7 gün süre etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kuru mantar örnekleri porselen havanda öğütülmüştür. Öğütülen mantar örnekleri 200 mesh’lik elekten elendikten sonra türlerine göre yine polietilenden yapılmış kilitli numune saklama poşetlerine konulmuştur.

4.2.10.3 Mikrodalga çözünürleştirme metotları

Mantarların çözünürleştirilmesinde 2 farklı mikrodalga çözünürleştirme ünitesiyle çalışılmış olup dolayısı ile cihazların yazılımına bağlı olarak yine iki farklı çözünürleştirme metodu kullanılmıştır. Aşağıda mantarların analizinde kullanılan çözünürleştirme metotları cihazların isimleri ile birlikte verilmiştir.

Berghof Speedwave 2 mikrodalga çözünürleştirme metodu

Tartılan her $1,0\pm 0,1$ g kuru mantar örneğine 6 mL derişik (% 65'lik) HNO_3 ve 2 mL derişik (% 30'luk) H_2O_2 çözeltisi ilave edilip kapalı teflon kaplara konularak mikrodalga yakma sisteminde çözünürleştirilmiş ve toplam hacim 10 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Çözeltilerin Cu, Mn, Zn, Bi, Cd, Pb, Cr ve Ni içerikleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde tayin edilmiştir. Aynı proses, mikrodalga çözünürleştirme yönteminin doğruluğunu kontrol etmek amacı ile standart referans maddelere de uygulanmıştır. Çözünürleştirme işleminde kuru mantar örneklerine uygulanan parametreler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Berghof Speedwave 2 cihazının çözünürleştirme parametreleri

Basamak	Zaman, (Dakika)	Sıcaklık, (°C)
1	2	150
2	3	170
3	5	190
4	6	200
5	8	200
Soğutma	10	-

Milestone Ethos D mikrodalga çözünürleştirme metodu

Tartılan her $1,0 \pm 0,1$ g kuru mantar örneğine 6 mL derişik (% 65'lik) HNO_3 ve 2 mL derişik (% 30'luk) H_2O_2 çözeltisi ilave edilip kapalı teflon kaplara konularak mikrodalga yakma sisteminde çözünürleştirilmiş ve toplam hacim 10 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Çözeltilerin Cu, Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Cr ve Ni içerikleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde tayin edilmiştir. Aynı proses, mikrodalga çözünürleştirme yönteminin doğruluğunu kontrol etmek amacı ile standart referans maddelere de uygulanmıştır. Çözünürleştirme işleminde kuru mantar örneklerine uygulanan parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Milestone Ethos D cihazının çözünürleştirme parametreleri

Basamak	Zaman, (Dakika)	Güç, (Watt)
1	2	250
2	2	0
3	6	250
4	5	400
5	8	550
Soğutma	8	0

BÖLÜM V

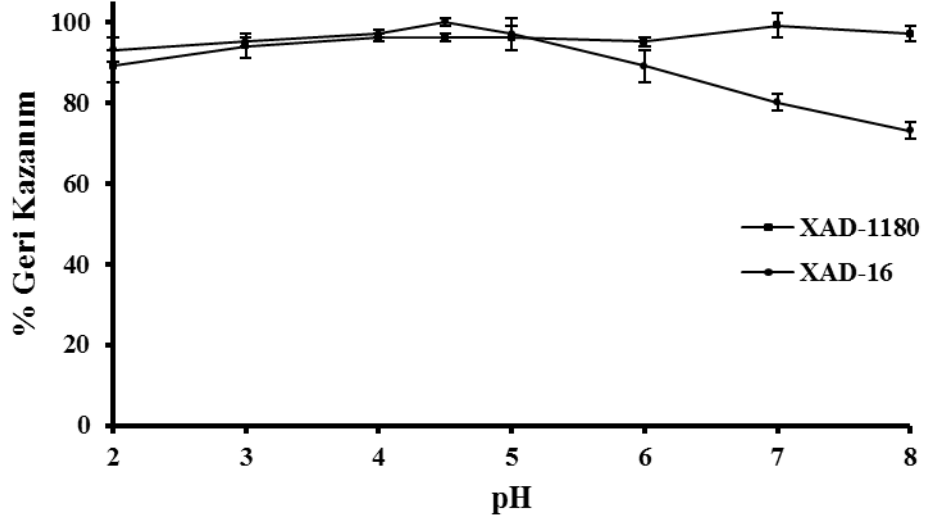
BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Sunset Yellow Adlı Gıda Boyasının Tayini

Sunset yellow boyasının katı faz ekstraksiyonu ile tayinine pH, örnek ve eluent akış hızı, örnek hacmi, eluent türü ve matris etkisi araştırılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum şartlarda metotların tayin ve gözlenebilirlik sınırları tayin edilmiş ve gerçek örneklerin analizleri yapılmıştır.

5.1.1 Sunset yellow boyasının reçine üzerinde alıkonmasına çözelti pH'sının etkisi

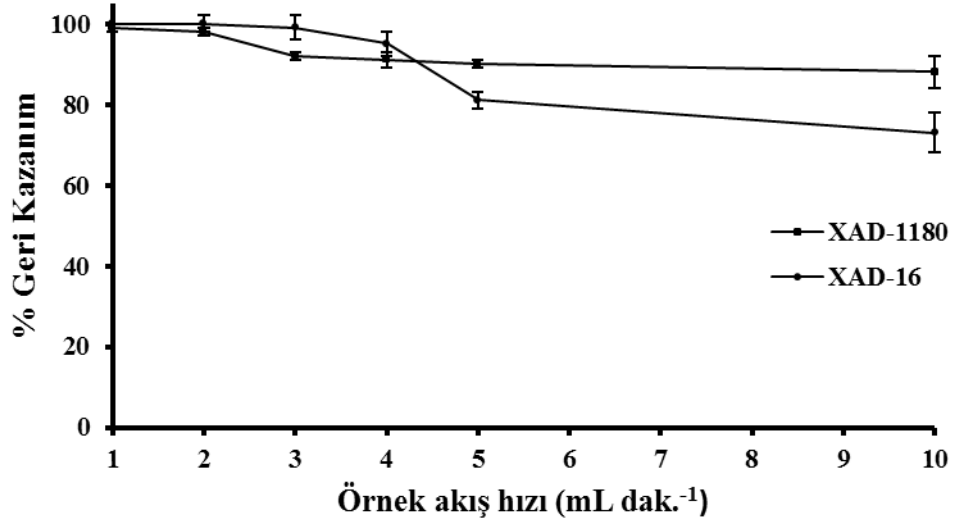
Kolonda boya moleküllerinin alıkonmasında kullanılan çözeltilerin pH'sının etkisini incelemek için çeşitli pH'larda kolonda tutunan boya molekülleri etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile elue edilmiştir. Boya çözeltilerinin başlangıç ve son konsantrasyonlarından % geri kazanım değerleri hesaplanarak Şekil 5.1'de standart sapma değerleri ile birlikte her iki reçine için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Amberlite XAD-1180 reçinesi ile yapılan zenginleştirmede pH=4-8 arasında kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. En yüksek geri kazanım ve düşük standart sapma değeri pH=7'de elde edilmiştir ve optimum pH değeri olarak seçilmiştir. Amberlite XAD-16 reçinesinde yapılan zenginleştirmede ise pH=3-5 aralığında kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu çalışma sonunda çözelti pH'sının 4,5 olmasına karar verilmiştir.



Şekil 5.1. Sunset yellow boyasının reçine üzerinde alıkonmasında çözelti pH'sının etkisi, (N=3)

5.1.2 Örnek akış hızının sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisi

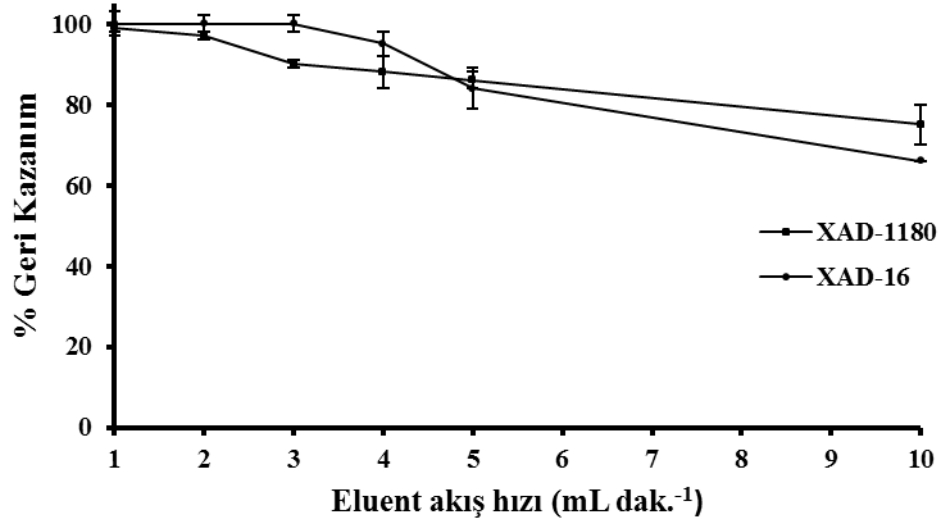
Örnek akış hızının sunset yellow'un kantitatif geri kazanımına etkisi her iki metot için farklı akış hızları arasında incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.2'de sunulmuştur. Kantitatif geri kazanım değerleri Amberlite XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen metot için 1-2 mL dak.⁻¹, Amberlite XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot için 1-3 mL dak.⁻¹ akış hızları arasında bulunmuştur. Daha hızlı bir tayin metodu olması açısından kantitatif olan en yüksek akış hızı değerleri optimum olarak seçilmiştir. XAD-1180 kolonunda yapılan tayinler için 2 mL dak.⁻¹, XAD-16 kolonunda yapılan tayinler için ise 3 mL dak.⁻¹ akış hızları uygulanmıştır. Daha yüksek akış hızlarında geri kazanım değerleri kantitatif olmamıştır.



Şekil 5.2. Örnek çözeltisi akış hızının sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

5.1.3 Eluent akış hızının sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisi

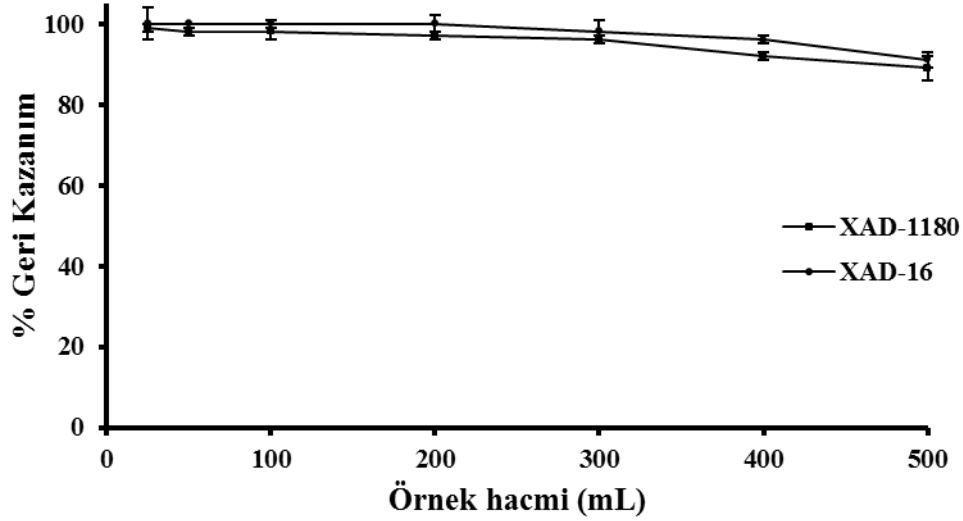
Eluent akış hızının sunset yellow'un kantitatif geri kazanımına etkisi her iki metot için farklı akış hızları arasında incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.3'de sunulmuştur. Kantitatif geri kazanım değerleri Amberlite XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen metot için 1-2 mL dak.⁻¹, Amberlite XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot için 1-4 mL dak.⁻¹ akış hızları arasında bulunmuştur. Daha hızlı bir tayin metodu olması açısından kantitatif olan en yüksek akış hızı değerleri optimum olarak seçilmiştir. XAD-1180 kolonunda yapılan tayinler için 2 mL dak.⁻¹, XAD-16 kolonunda yapılan tayinler için ise 3 mL dak.⁻¹ akış hızları uygulanmıştır. Daha yüksek akış hızlarında geri kazanım değerleri grafikten de görüldüğü üzere düşmüştür.



Şekil 5.3. Eluent akış hızının sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

5.1.4 Örnek hacminin sunset yellow boyasının geri kazanımı üzerine etkisi

Zenginleştirme proseslerinde zenginleştirme faktörünün yüksek olması düşük derişimlerdeki boyaların tayini için önemlidir. Bu nedenle zenginleştirme işleminin kantitatif olarak uygulanabileceği en yüksek örnek hacmini bulmak gereklidir. Örnek hacminin sunset yellow'un kantitatif geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiş ve Şekil 5.4'de standart sapmaları ile birlikte verilmiştir. XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen metot için maksimum 300 mL örnek hacminde, XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot için ise maksimum 400 mL örnek hacminde kantitatif geri kazanım sağlanmıştır. Bu bilgiler ışığında zenginleştirme faktörleri XAD-1180 ve XAD-16 reçineleri ile geliştirilen tayin metotları için sırası ile 60 ve 80 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.4. Örnek hacminin sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

5.1.5 Farklı eluent türlerinin sunset yellow'un desorpsiyonu üzerine etkisi

Sunset yellow'un reçineden elue edilmesinde farklı çözücüler ve karışımları kullanılmış ve geri kazanım değerleri standart sapmaları ile birlikte karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere hem kantitatif geri kazanım değeri hem de kolay temin edilebilirlik, düşük toksisite ve ekonomik açıdan uygun olması sebebi ile etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi eluent olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı eluent türlerinin sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

Eluent türü	% Geri Kazanım	
	XAD-1180	XAD-16
Metanol	71±2	10<
Metanolde 1 M HNO ₃	99±1	100±2
Metanolde 2 M HNO ₃	102±2	99±2
Metanolde 1 M HCl	99±1	100±5
Metanolde 2 M HCl	99±3	90±4
Etanol	67±1	10<
Etanolde 1 M HNO ₃	98±1	100±1
Etanolde 2 M HNO ₃	102±1	94±2
Etanolde 1 M HCl	97±3	90±4
Etanolde 2 M HCl	99±2	94±2
Aseton	85±4	5<
Asetonitril	101±1	100±1

5.1.6 Yabancı iyon ve boyaların sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi

Bu çalışma sırasında geliştirilen katı faz ekstraksiyon metotlarının ilaç ve gıda örneklerine uygulanabilirliğini incelemek amacı gıda örneklerinin içerebileceği bazı temel anyonlar, katyonlar, ağır metaller ve bazı gıda boyalarının ekstraksiyona etkisi araştırılmıştır. Çizelge 5.2'de verilen yabancı iyon ve boyaların yine çizelgede belirtilen konsantrasyonlarda ayırma ve zenginleştirme yöntemine hiçbir bozucu etki yapmadığı saptanmıştır. Bütün bu bulgular geliştirilen her iki metodun da yabancı iyonlar varlığında dahi sunset yellow tayininin yapılabilceğini kanıtlamıştır.

Çizelge 5.2. Yabancı iyon ve boyaların sunset yellow'un geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

İyon/boya	Eklenen tür	Konsantrasyon ($\mu\text{g/mL}$)		% Geri Kazanım	
		XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	100	101±2	96±3
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	100	98±3	93±1
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	100	99±2	92±5
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	100	101±1	94±4
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	10	100	97±1	96±5
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	10	25	97±4	99±2
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	50	97±3	96±3
Na ⁺	NaNO ₃	100	1000	99±3	97±3
K ⁺	KNO ₃	100	1000	101±1	97±1
Ca ²⁺	CaCl ₂	100	1000	101±1	96±3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	1000	103±5	96±5
Cl ⁻	NaCl	100	1000	101±2	95±2
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	100	100	98±2	96±3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	1000	99±1	97±3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	100	100	100±1	98±3
Tartrazine	-	0,50	0,25	105±1	97±2
Rhodamine B	-	0,20	0,25	101±1	99±1
Methylene blue	-	0,20	0,25	107±3	98±3
Amaranth	-	0,20	0,25	97±1	96±2
Ponceau 4R	-	0,25	0,25	101±1	92±0
Allura red	-	0,25	0,25	101±1	96±3

5.1.7 Sunset yellow içeren gerçek örneklerin analiz sonuçları

Sunset yellow içeren (ambalaj ve kutularında belirtilmiş) bazı gıda ve ilaç örneklerinin sunset yellow içeriğinin tayini yapılmış, analit ilavesi ile metotların birbirine göre doğruluğu test edilmiş ve geri kazanımlar standart sapması ile birlikte Çizelge 5.3'de verilmiştir. İki farklı metot ile analizi yapılan tüm örneklerin sonuçları kantitatif ($\geq 95\%$) olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.3. Çeşitli gıda ve ilaç örneklerinin sunset yellow içerikleri, (N=6)

Örnek	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)		% Geri kazanım		Sunset yellow içeriği	
		XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16
Şeftali	-	^a 6,1±0,4	6,2±0,1	-	-	580±16 ^b	571±12 ^b
aromalı	2,5	8,7±0,3	8,7±0,1	104±3	100±1	-	-
meyve	5,0	10,9±0,3	11,1±0,1	96±2	98±1	-	-
suyu tozu	-	10,0±0,1	9,7±0,2	-	-	10,0±0,1 ^c	9,7±0,2 ^c
Şeftali	5,0	14,4±0,3	14,3±0,2	88±2	92±1	-	-
suyu	10,0	19,7±0,2	18,7±0,2	97±1	90±1	-	-
Portakal	-	7,7±0,1	7,7±0,3	-	-	153±2 ^b	154±6 ^b
aromalı	2,5	10,0±0,3	10,0±0,1	92±3	92±1	-	-
meyve	5,0	12,4±0,2	12,5±0,2	94±1	96±1	-	-
suyu tozu	-	4,5±0,3	4,5±0,2	-	-	45±3 ^c	45±2 ^c
Şurup	2,5	6,9±0,2	7,3±0,3	96±2	112±4	-	-
	5,0	9,0±0,2	9,3±0,2	90±2	96±2	-	-
Kapsül	-	9,2±0,3	9,5±0,2	-	-	174±5 ^b	180±4 ^b
	2,5	11,3±0,3	12,0±0,3	84±3	100±3	-	-
	5,0	14,0±0,3	14,6±0,3	96±2	102±2	-	-

^aOrtalama±standart sapma ^bµg g⁻¹ ^cµg mL⁻¹

5.1.8 Metotların optimum parametreleri ve birbirine göre üstünlüğünün kıyaslanması

XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen katı faz ekstraksiyon metodunda optimum pH=7,0, XAD-16 reçinesi ile geliştirilen tayin metodunda ise optimum pH=4,5 olarak belirlenmiştir. XAD-1180 metodunda diğer metoda göre uygulanan yüksek pH değerinden dolayı yabancı iyonların konsantrasyonu XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metoda göre düşük kalmıştır. Bu veriler XAD-16 reçinesi ile yüksek konsantrasyonlarda bulunan yabancı iyonların varlığında sunset yellow'un tayinini mümkün kılmaktadır. Ancak her iki metodun da yabancı boyalara karşı etkin bir seçicilik sergilemediği gözlenmektedir.

Örnek ve eluent akış hızları XAD-1180 kolonu için 2 mL dak.⁻¹, XAD-16 kolonu için olarak 3 mL dak.⁻¹ bulunmuştur. Bu veriler sunset yellow'un XAD-16 reçinesi ile tayininin XAD-1180 reçinesi ile tayinine göre daha hızlı olduğunu ve analizin daha kısa sürede tamamlanacağını göstermektedir.

Her iki metotta da kullanılan eluent türleri arasında kantitatif geri kazanım açısından dikkate değer bir fark olmadığı gözlenmiştir. Ancak etanol ve nitrik asitin toksik olmaması, diğer çözücülere göre kolay temin edilebilir ve ucuz olmasından dolayı bu çözücülerini içeren çözelti tercih edilmiştir.

Sunset yellow'un kantitatif analiz edilebilen örnek hacmi XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen katı faz ekstraksiyon metodu için 300 mL, XAD-16 reçinesi için 400 mL olarak bulunmuştur. Bu veriler ışığında zenginleştirme faktörü XAD-1180 metodu için 60, XAD-16 metodu için 80 olarak hesaplanmıştır. XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot ile diğer metoda nispeten daha düşük konsantrasyonlarda ve daha yüksek örnek hacimlerinde sunset yellow analizi yapmak mümkün olmaktadır. Çizelge 5.4'de verilen gözlenebilirlik ve tayin sınırı değerleri de örnek hacmi ve zenginleştirme faktörleri ile ilişkili olarak XAD-16 metodunun diğerine göre üstün olduğunu göstermektedir.

Minimum ve maksimum tayini yapılabilecek sunset yellow miktarları XAD-1180 reçinesi için 0,2-50 µg mL⁻¹, XAD-16 reçinesi için 0,2-20 µg mL⁻¹ aralıklarında bulunmuştur. Bu veriler XAD-1180 reçinesi ile daha yüksek konsantrasyonlarda ve daha geniş konsantrasyon aralığında sunset yellow tayininin yapılabileceğini göstermektedir. Ancak tayin sınırlarına bakıldığında XAD-16 reçinesi ile yapılan ayırma ve zenginleştirmede daha düşük konsantrasyonlarda sunset yellow tayini mümkün olmaktadır.

Çizelge 5.4. Metotların optimum parametreleri ve kıyaslanması

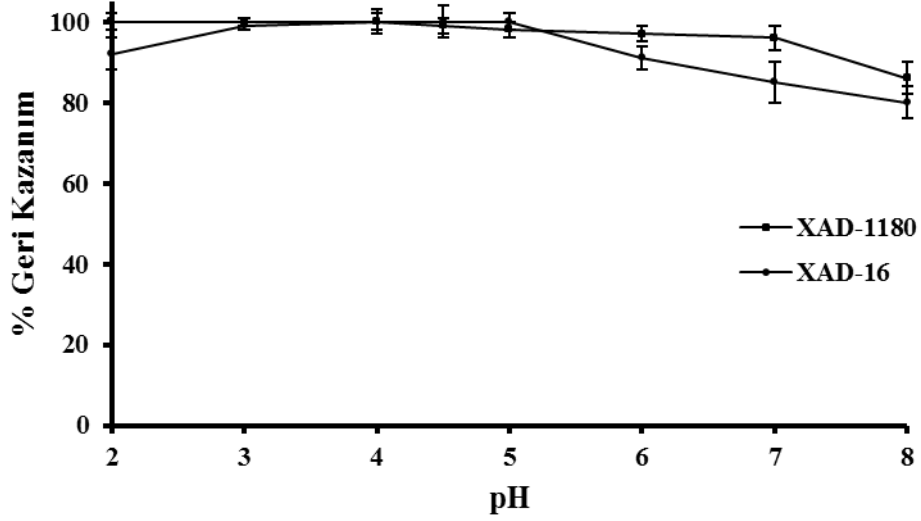
Parametreler	XAD-1180 Reçinesi	XAD-16 Reçinesi
pH	7,0	4,5
Örnek akış hızı (mL dak. ⁻¹)	2	3
Eluent akış hızı (mL dak. ⁻¹)	2	3
Eluent	Etanolde 1 M HNO ₃	Etanolde 1 M HNO ₃
Maksimum örnek hacmi (mL)	300	400
Zenginleştirme faktörü	60	80
Gözlenebilme sınırı (µg L ⁻¹)	2,0	1,6
Tayin sınırı (µg L ⁻¹)	5,2	4,7
Lineer dinamik aralık (µg L ⁻¹)	0,2-50	0,2-20
Bağlı standart sapma (%)	<6	<7

5.2 Tartrazin Adlı Gıda Boyasının Tayini

Tartrazin boyasının katı faz ekstraksiyonu ile tayinine pH, örnek ve eluent akış hızı, örnek hacmi, eluent türü ve matriks etkisi araştırılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum şartlarda metotların tayin ve gözlenebilme sınırları tayin edilmiş ve gerçek örneklerin analizleri yapılmıştır.

5.2.1 Tartrazin'in reçine üzerinde adsorplanmasında pH'nın etkisi

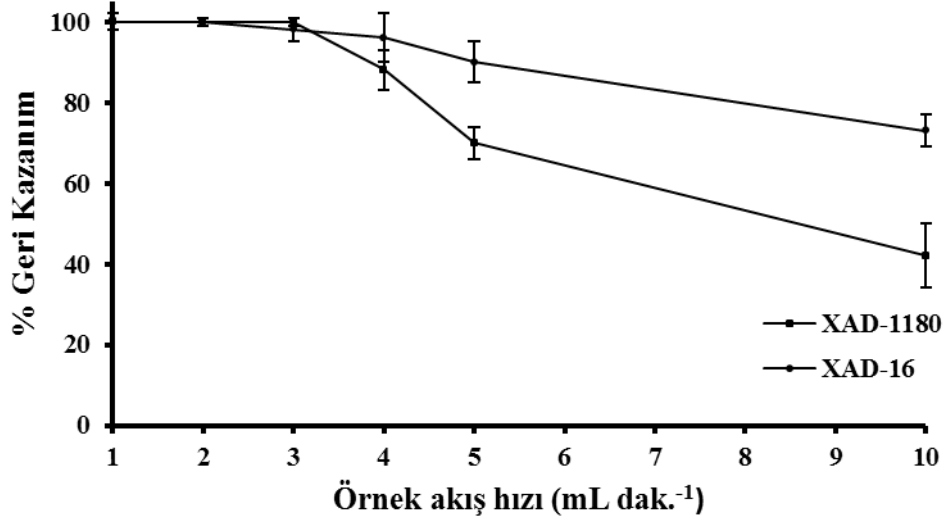
Tartrazin'in her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine pH'nın etkisi pH 2-8 aralığında incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 5.5'de verilmiştir. Amberlite XAD-16 reçinesi ile kantitatif geri kazanımlar pH 3-5 aralığında bulunmuştur. pH'nın artışı ile geri kazanımlar düşmüştür. Amberlite XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen metotta, tartrazin'in kantitatif geri kazanımı pH 2-7 aralığındaki değerlerde bulunmuştur. Her iki reçine kullanılarak yapılan tartrazin tayinlerinde pH 4,0 tamponu kullanılmıştır. Yabancı iyon olarak bulunan metal katyonlarının çökmemesi ve daha yüksek metal katyonu derişimlerini içeren çözeltilerin analizlerinde metotların uygulanabilmesi için asidik pH seçilmiştir.



Şekil 5.5. Tartrazin'in reçineler üzerinde alıkonmasında pH'nın etkisi, (N=3)

5.2.2 Tartrazin'in geri kazanımı üzerine örnek çözelti akış hızının etkisi

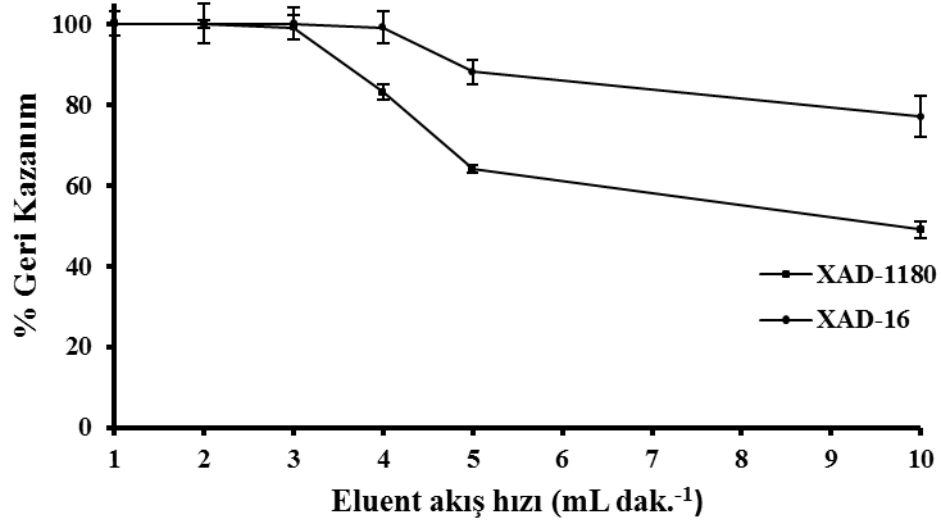
Örnek çözelti akış hızının tartrazin'in kantitatif geri kazanımına etkisini incelemek için her iki reçine ile geliştirilen metotlar için farklı akış hızları uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.6'da sunulmuştur. Kantitatif geri kazanım değerleri Amberlite XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen metot için 1-3 mL dak.⁻¹, Amberlite XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot için 1-4 mL dak.⁻¹ akış hızlarının arasında bulunmuştur. Hem kantitatif geri kazanımı kaybetmemek hem de analiz süresini kısa tutmak için XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen metot için 2 mL dak.⁻¹, XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot için 3 mL dak.⁻¹ örnek çözelti akış hızları optimum seçilmiş ve uygulanmıştır.



Şekil 5.6. Örnek çözelti akış hızının tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

5.2.3 Tartrazin'in geri kazanımı üzerine elusyon çözeltisi akış hızının etkisi

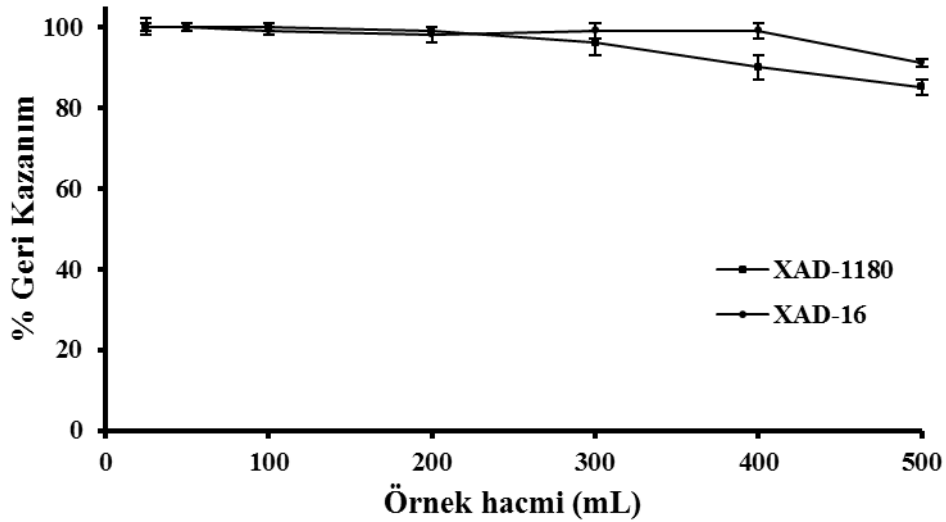
Tartrazin gıda boyasının kantitatif ekstraksiyonu için her iki metoda altı farklı akış hızı uygulanmıştır ve Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Amberlite XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen metot için kantitatif geri kazanım 1-3 mL dak⁻¹ akış hızı değerleri arasında bulunmuştur. Minimum ekstraksiyon süresi ve maksimum kantitatif geri kazanım değeri göz önünde tutularak 2 mL dak⁻¹ eluent akış hızı optimum olarak seçilmiştir. XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot için ise kantitatif elusyon akış hızı 1-4 mL dak⁻¹ değerleri arasında bulunmuştur. Yine hızlı ve kantitatif ekstraksiyon için en uygun 3 mL dak⁻¹ elusyon akış hızı optimum olarak seçilmiştir. XAD-1180 reçinesi üzerindeki zenginleştirme işleminde 3 mL dak⁻¹, XAD-16 reçinesi üzerindeki zenginleştirme işleminde ise 4 mL dak⁻¹ elusyon çözeltisi akış hızı değerlerinden sonra geri kazanım değerleri kantitatifliğini kaybetmiştir.



Şekil 5.7. Eluent akış hızının tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

5.2.4 Örnek çözelti hacminin tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi

Zenginleştirme işleminde kantitatif geri kazanım sağlanabilen en yüksek çalışılabilecek örnek hacmini bulmak için farklı örnek hacimleri metotlara uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.8'de sunulmuştur. Kantitatif geri kazanım XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen tayin metodu için 25-300 mL örnek hacmi değerleri arasında, XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot içinse 25-400 mL örnek hacmi değerleri arasında sağlanmıştır. Bu verilerin hesaplanmasından sonra zenginleştirme faktörleri XAD-1180 ve XAD-16 reçineleri için sırası ile 60 ve 80 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.8. Örnek hacminin tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

5.2.5 Farklı eluent türlerinin tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi

Tartrazin'in reçine üzerinden desorpsiyonunu sağlamak için farklı çözücü ve karışımları kullanılmıştır. Her iki reçine için metanolde 1 M HNO₃, metanolde 2 M HNO₃, etanolde 1 M HNO₃, etanolde 2 M HNO₃, eluentleri kullanıldığında kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.5'de standart sapmaları ile birlikte verilmiştir. Gerek kolay temin edilebilirliği gerekse ekonomik oluşu açısından etanolde 1M HNO₃ çözeltisi en uygun eluent olarak seçilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı eluentlerin tartrazin'in desorpsiyonu üzerine etkisi, (N=3)

Eluent türü	% Geri Kazanım	
	XAD-1180	XAD-16
Metanol	10<	5<
Metanolde 1 M HNO ₃	99±1	100±1
Metanolde 2 M HNO ₃	99±2	100±4
Metanolde 1 M HCl	93±1	90±4
Metanolde 2 M HCl	96±2	92±4
Etanol	10<	5<
Etanolde 1 M HNO ₃	100±1	100±1
Etanolde 2 M HNO ₃	101±2	100±3
Etanolde 1 M HCl	87±1	100±2
Etanolde 2 M HCl	95±2	94±1
Aseton	10<	10<
Asetonitril	5<	5<

5.2.6 Yabancı iyon ve boyaların tartrazin'in geri kazanımı üzerine etkisi

Bu çalışma sırasında geliştirilen katı faz ekstraksiyon ve tayin metotlarının ilaç ve gıda örneklerine uygulanabilirliğini incelemek amacı gıda örneklerinin ve ilaç numunelerinin içerebileceği bazı temel anyonlar, katyonlar, ağır metaller ve bazı gıda boyalarının metotlara etkisi araştırılmıştır. Çizelge 5.6'de verilen yabancı iyon ve boyaların yine çizelgede belirtilen konsantrasyonlarda ayırma ve zenginleştirme yöntemine hiçbir bozucu etki yapmadığı saptanmıştır. Bütün bu bulgular geliştirilen her iki metodun da yabancı iyonlar varlığında dahi tartrazin tayininin yapılabileceğini kanıtlamıştır.

Çizelge 5.6. Yabancı iyon ve boya ların zenginleştirme metotları üzerine etkisi, (N=3)

İyon/boya	Eklenen tür	Konsantrasyon (µg/mL)		% Geri Kazanım	
		XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	100	105±3	101±1
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	100	103±1	101±2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	100	100	102±1	98±1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	100	100±3	101±1
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	100	100	99±2	99±2
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	25	25	100±3	97±2
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	50	50	98±3	100±2
Na ⁺	NaNO ₃	1000	1000	94±4	97±1
K ⁺	KNO ₃	1000	1000	96±2	99±3
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	1000	94±1	98±2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1000	1000	95±3	99±2
Cl ⁻	NaCl	1000	1000	94±4	96±2
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	100	100	104±2	98±2
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	1000	96±3	98±2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	100	100	99±1	97±4
Sunset yellow	-	0,25	0,50	100±3	99±2
Rhodamine B	-	0,20	0,25	103±1	98±1
Methylene blue	-	0,25	0,25	100±1	95±5
Amaranth	-	0,20	0,25	97±2	99±1
Ponceau 4R	-	0,25	0,25	99±3	98±1
Allura red	-	0,25	0,25	100±4	100±2

5.2.7 Tartrazin içeren gıda ve ilaç örneklerin analiz sonuçları

Tartrazin içeren (ambalaj ve kutularında belirtilmiş) bazı gıda ve ilaç örneklerinin tartrazin içeriğinin tayini yapılmış, analit ilavesi ile metotların birbirine göre doğruluğu test edilmiş ve geri kazanımlar standart sapması ile birlikte Çizelge 5.7’de verilmiştir. İki farklı metot ile analizi yapılan tüm örneklerin sonuçları kantitatif (≥%95) olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.7. Tartrazin içeren gerçek örneklerin sonuçları, (N=6)

Örnek	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)		% Geri kazanım		Tartrazin içeriği	
		XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16
Limon aromalı meyve suyu tozu	-	^a 4,9±0,2	4,8±0,2	-	-	149±5 ^b	146±7 ^b
	2,5	7,2±0,2	7,0±0,2	92±3	88±3	-	-
	5,0	10,1±0,3	9,9±0,2	104±3	102±2	-	-
Kayısı suyu	-	7,4±0,1	7,3±0,1	-	-	7,4±0,1 ^c	7,3±0,1 ^c
	2,5	10,0±0,4	9,5±0,2	104±4	88±2	-	-
	5,0	12,2±0,3	12,8±0,2	96±2	110±2	-	-
Nane- limon aromalı meyve suyu tozu	-	8,1±0,2	8,1±0,2	-	-	391±9 ^b	387±8 ^b
	2,5	10,7±0,1	10,6±0,2	104±1	100±2	-	-
	5,0	13,3±0,3	13,2±0,1	104±2	102±1	-	-
Kapsül	-	7,7±0,1	7,7±0,1	-	-	806±10 ^b	809±16 ^b
	2,5	10,0±0,1	9,9±0,3	92±1	88±3	-	-
	5,0	12,6±0,2	12,7±0,3	98±2	100±2	-	-
Draje	-	8,3±0,2	8,1±0,3	-	-	395±8 ^b	388±14 ^b
	2,5	10,6±0,2	10,3±0,2	92±2	88±2	-	-
	5,0	12,9±0,2	12,9±0,2	92±2	96±2	-	-

^aOrtalama±standart sapma ^bµg g⁻¹ ^cµg mL⁻¹

5.2.8 Metotların optimum parametreleri ve birbirlerine göre kıyaslanması

XAD-1180 ve XAD-16 reçineleri ile geliştirilen katı faz ekstraksiyon metotlarında optimum pH=4,0 olarak belirlenmiştir. Her iki metot için de asidik pH'ın optimum değer olması; bu metotlarla yapılan tartrazin tayinlerini yüksek konsantrasyonlarda bulunan yabancı iyonların varlığında bile mümkün kılmaktadır. Ancak her iki metodun da yabancı boyalara karşı etkin bir seçicilik sergilemediği gözlenmektedir.

Örnek ve eluent akış hızları XAD-1180 ve XAD-16 kolonları için sırası ile 2 mL dak.⁻¹ ve 3 mL dak.⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu veriler tartrazin tayininin her iki geliştirilen metotla yaklaşık aynı sürede yapılabileceğini ve metotların bu parametrede birbirlerine göre az bir üstünlüğünün bulunduğunu ortaya koymaktadır

Her iki metotta da kullanılan eluent türleri arasında kantitatif geri kazanım açısından dikkate değer bir fark olmadığı gözlenmiştir. Ancak etanol ve nitrik asitin toksik olmaması, diğer çözücülere göre kolay temin edilebilir ve ucuz olmasından dolayı bu çözücülerini içeren çözelti tercih edilmiştir.

Tartrazin'in kantitatif analiz edilebilen örnek hacmi XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen katı faz ekstraksiyon metodu için 300 mL, XAD-16 reçinesi için 400 mL olarak bulunmuştur. Bu veriler ışığında zenginleştirme faktörü XAD-1180 metodu için 60, XAD-16 metodu için 80 olarak hesaplanmıştır. XAD-16 reçinesi ile geliştirilen metot ile diğer metoda nispeten daha düşük konsantrasyonlarda ve daha yüksek örnek hacimlerinde tartrazin tayini yapmak mümkün olmaktadır. Çizelge 5.8'de verilen gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri, örnek hacmi ve zenginleştirme faktörleri ile ilişkili olarak XAD-16 metodunun diğerine göre üstün olduğunu göstermektedir.

Minimum ve maksimum tayini yapılabilecek tartrazin miktarları XAD-1180 reçinesi için 0,4-30 $\mu\text{g mL}^{-1}$, XAD-16 reçinesi için 0,4-12 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralıklarında bulunmuştur. Bu veriler XAD-1180 reçinesi ile daha yüksek konsantrasyonlarda ve daha geniş konsantrasyon aralığında tartrazin boyası tayininin yapılabileceğini göstermektedir. Ancak tayin sınırlarına bakıldığında XAD-16 reçinesi ile yapılan ayırma ve zenginleştirmede daha düşük konsantrasyonlarda tartrazin tayini mümkün olmaktadır.

Çizelge 5.8. Metotların optimum parametreleri ve kıyaslanması

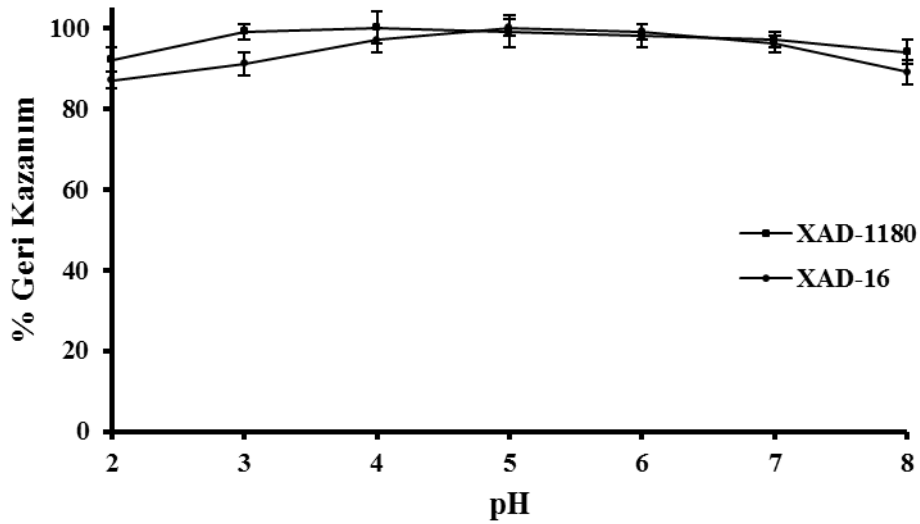
Parametreler	XAD-1180 Reçinesi	XAD-16 Reçinesi
pH	4,0	4,0
Örnek akış hızı (mL dak. ⁻¹)	2	3
Eluent akış hızı (mL dak. ⁻¹)	2	3
Eluent	Etanolde 1 M HNO ₃	Etanolde 1 M HNO ₃
Maksimum örnek hacmi (mL)	300	400
Zenginleştirme faktörü	60	80
Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5,7	1,2
Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13,0	3,5
Lineer dinamik aralık ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,4-30	0,4-12
Bağlı standart sapma (%)	<5	<6

5.3 Allura Red Gıda Boyasının Tayini

Allura red boyasının katı faz ekstraksiyonu ile tayinine pH, örnek ve eluent akış hızı, örnek hacmi, eluent türü ve matriks etkisi araştırılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum şartlarda metotların tayin ve gözlenebilirlik sınırları tayin edilmiş ve gerçek örneklerin analizleri yapılmıştır.

5.3.1 Allura red gıda boyasının tayinine pH'nın etkisi

Allura red'in her iki reçine kullanılarak ayrılıp-zenginleştirilmesine ve tayinine pH'nın etkisi pH 2-8 aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçların geri kazanım değerleri ve standart sapmaları ile birlikte Şekil 5.9'da verilmiştir. Amberlite XAD-16 reçinesi ile kantitatif geri kazanımlar pH 3-7 aralığındadır. Amberlite XAD-1180 reçinesi ile geliştirilen metotta, allura red'in kantitatif geri kazanımı pH 4-7 aralığındaki değerlerde bulunmuştur. XAD-1180 reçinesi kullanılarak yapılan tayinlerde pH 4, XAD-16 reçinesi kullanılarak yapılan tayinlerde ise pH 5 çözelti ortamı pH'sı optimum seçilmiştir.

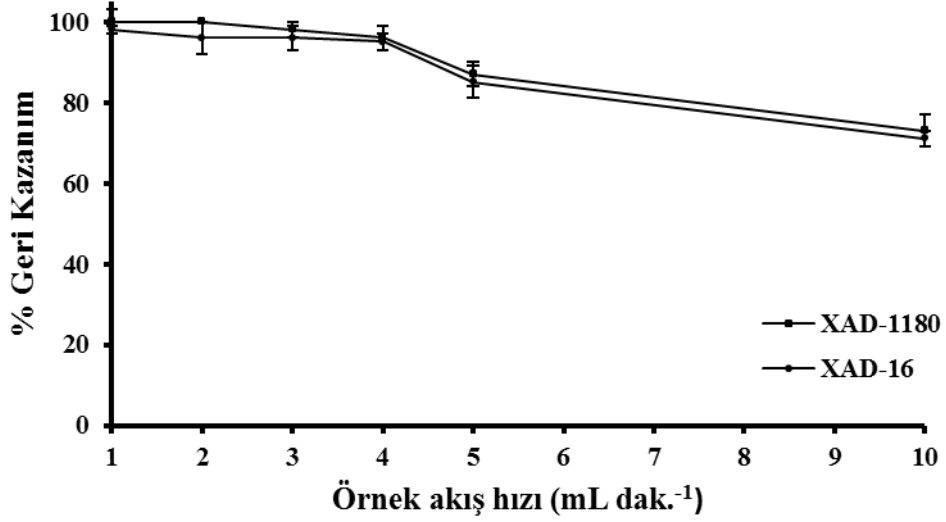


Şekil 5.9. pH'nın allura red'in ekstraksiyonu üzerine etkisi, (N=3)

5.3.2 Örnek çözelti akış hızının allura red'in geri kazanımı üzerine etkisi

Örnek çözelti akış hızı tayin edilecek analitin reçine üzerinde alıkonması açısından önemlidir. Bu nedenle allura red'in her iki reçine üzerinde kantitatif ekstraksiyonu için

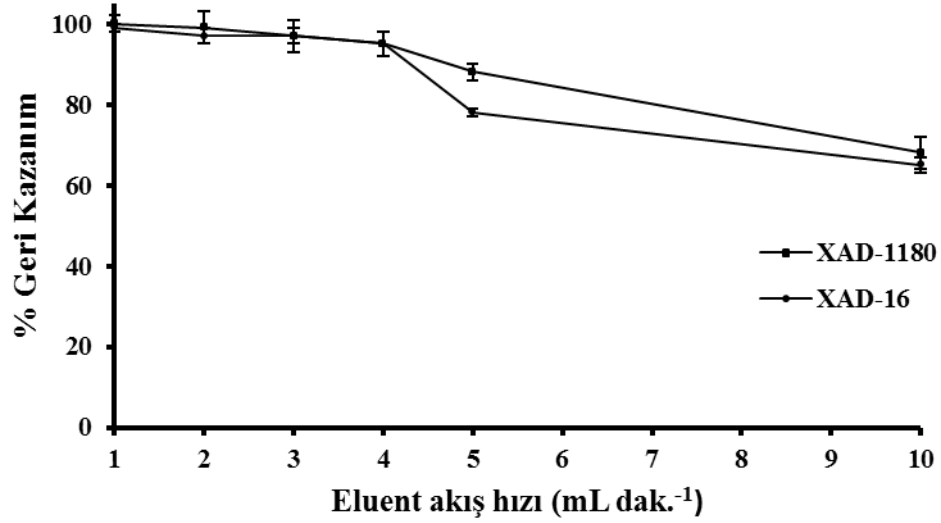
farklı örnek çözelti akış hızları uygulanmıştır ve sonuçlar Şekil 5. 10'da verilmiştir. Geliştirilen her iki metot içinde 4 mL dak⁻¹ örnek çözelti akış hızı değerine kadar kantitatif geri kazanımlar sağlanmıştır. Bu akış hızı değerinden sonra geri kazanımlar kantitatifliğini yitirmiştir. Kantitatif geri kazanımı kaybetmemek ve hızlı bir metot olması açısından 3 mL dak⁻¹ akış hızı değeri her iki metot içinde optimum seçilmiştir.



Şekil 5.10. Örnek çözelti akış hızının allura red'in geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

5.3.3 Elusyon çözeltisi akış hızının allura red'in ekstraksiyonu üzerine etkisi

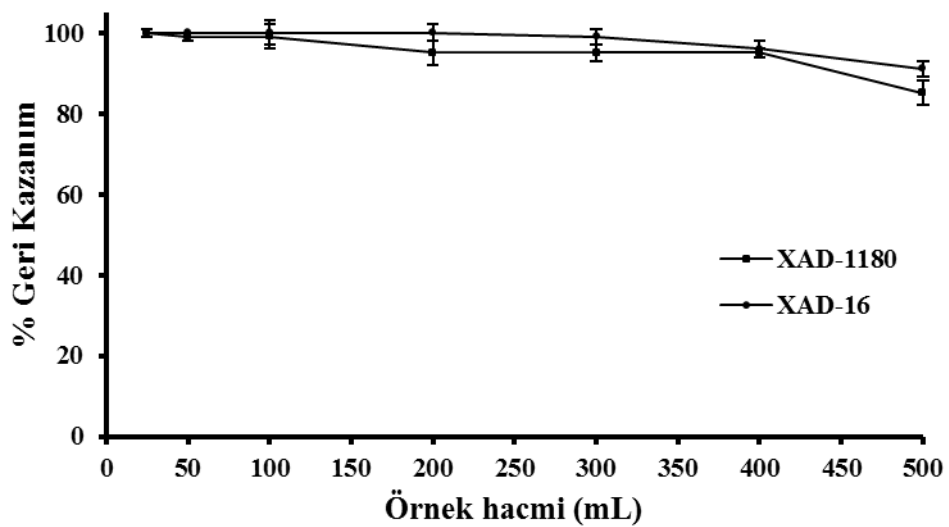
Allura red'in kantitatif ekstraksiyonu için farklı elusyon çözeltisi akış hızları uygulanmıştır ve optimum akış hızı araştırılmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 5.11'de geri kazanım değerleri ve standart sapmaları ile birlikte verilmiştir. Her iki reçineye ait kolonlar için kantitatif geri kazanım değerleri 1-4 mL dak.⁻¹ eluent akış hızı değerleri arasında bulunmuştur. Her iki reçine kullanılarak geliştirilen metotlarla yapılan allura red tayinlerinde; metotların hızlı, pratik olması açısından ve kantitatif ulaşılabilen maksimum eluent akış hızı değeri olduğundan dolayı 3 mL dak.⁻¹ eluent akış hızı optimum seçilmiştir.



Şekil 5.11. Elusyon çözeltisi akış hızının geri kazanım üzerine etkisi, (N=3)

5.3.4 Örnek çözelti hacminin allura red'in geri kazanımı üzerine etkisi

Yüksek zenginleştirme faktörü ve çok düşük konsantrasyonlarda bulunan allura red'in tayini için örnek hacminin olabildiğince yüksek hacimde olması gerekir. Allura red'in kantitatif ekstrakte edilebildiği maksimum örnek hacmini bulabilmek için farklı örnek çözelti hacimlerinde çalışılmıştır. Sonuçlar geri kazanım ve standart sapma değerleri ile birlikte Şekil 5.12'de verilmiştir. Geliştirilen her iki tayin metodunda da maksimum 400 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu veriler ışığında her iki metot içinde maksimum zenginleştirme faktörü eşit ve 80 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.12. Örnek çözeltisi hacminin geri kazanım üzerine etkisi, (N=3)

5.3.5 Farklı eluentlerin allura red'in geri kazanımı üzerine etkisi

Reçineler üzerinde alıkonan allura red'in uygun eluent ile desorbe edilip son hacim 5 mL'ye seyreltilmesinde farklı çözücüler ve karışımları kullanılmıştır. Her iki reçine için metanolde 2 M HNO₃, metanolde 1 M HCl, etanolde 1 M HNO₃, etanolde 2 M HNO₃, eluentleri kullanıldığında kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Diğer çözücü ve karışımlarında kantitatif geri kazanım değerleri elde edilememiştir. Sonuçlar Çizelge 5.9'da standart sapmaları ile birlikte verilmiştir. Yine ekonomik ve kolay temin edilebilir olması göz önüne alındığında etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi en uygun eluent olarak göze çarpmaktadır.

Çizelge 5.9. Farklı eluentlerin aluura red'in geri kazanımı üzerine etkisi, (N=3)

Eluent türü	% Geri Kazanım	
	XAD-1180	XAD-16
Metanol	10<	10<
Metanolde 1 M HNO ₃	58±3	96±4
Metanolde 2 M HNO ₃	97±1	97±1
Metanolde 1 M HCl	99±1	94±4
Metanolde 2 M HCl	92±5	71±6
Etanol	10<	10<
Etanolde 1 M HNO ₃	100±1	100±1
Etanolde 2 M HNO ₃	100±1	99±3
Etanolde 1 M HCl	95±1	105±1
Etanolde 2 M HCl	95±3	95±4
Aseton	5<	5<
Asetonitril	5<	5<

5.3.6 Yabancı iyon ve boyaların ekstraksiyon üzerine etkisi

Farklı iyon ve boyaların geliştirilen metotlar üzerine etkisi incelenmiş ve Çizelge 5.10'da geri kazanım ve standart sapma değerleri ile birlikte verilmiştir. Geliştirilen her iki tayin metoduna çizelgede belirtilen iyon ve boyaların yine belirtilen konsantrasyonlarda negatif ya da pozitif bir etki yapmadığı gözlenmiştir. Yine bu veriler ışığında çizelgede belirtilen iyon ve boyaların varlığında allura red tayinin güvenilir bir şekilde yapılabilceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.10. Yabancı iyon ve boyaların metotlar üzerine etkisi, (N=3)

İyon/boya	Eklenen tür	Konsantrasyon ($\mu\text{g/mL}$)		% Geri kazanım	
		XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	100	100±3	99±2
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	100	98±3	100±4
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	100	100	94±1	100±0
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	100	100±3	101±3
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	100	100	95±1	96±2
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	25	25	97±4	99±0
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	50	50	95±2	105±6
Na ⁺	NaNO ₃	1000	1000	99±3	99±4
K ⁺	KNO ₃	1000	1000	97±2	100±2
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	1000	96±3	99±2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1000	1000	94±4	100±1
Cl ⁻	NaCl	1000	1000	99±3	99±4
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	100	100	97±3	97±2
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	1000	97±2	99±2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	100	100	96±4	103±2
Sunset yellow	-	1,00	1,00	105±2	101±3
Rhodamine B	-	0,25	0,25	100±2	96±3
Methylene blue	-	0,25	0,25	101±2	101±2
Amaranth	-	0,25	0,25	102±2	101±3
Tartrazine	-	2,00	2,00	101±3	97±3

5.3.7 Allura red içeren gerçek örneklerin analiz sonuçları

Allura red içeren bazı gıda ve ilaç örneklerinin boya içeriği tayin edilmiştir. Analizde analit ilavesi ile metotların doğruluğu ve gerçek örnek içeriklerinin birbirine göre doğruluğunun sağlanması yapılmıştır. Sonuçlar geri kazanım değerleri ve standart sapması ile birlikte Çizelge 5.11’de verilmiştir. İki farklı metot ile analizi yapılan tüm örneklerin sonuçları kantitatif ($\geq\%95$) olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.11. Allura red içeren gıda ve ilaç örneklerinin analiz sonuçları, (N=6)

Örnek	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)		% Geri kazanım		Tartrazin içeriği	
		XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16	XAD-1180	XAD-16
Kuşburnu aromalı toz içecek	-	^a 4,9±0,0	4,9±0,1	-	-	486±5 ^b	489±9 ^b
	2,5	7,0±0,2	7,3±0,1	84±3	96±2	-	-
	5,0	9,4±0,1	9,8±0,1	90±1	98±1	-	-
Nar aromalı toz içecek	-	6,1±0,2	6,2±0,1	-	-	298±12 ^b	300±6 ^b
	2,5	8,2±0,1	8,4±0,1	84±2	88±1	-	-
	5,0	10,7±0,4	10,2±0,2	92±4	80±2	-	-
Vişne aromalı toz içecek	-	5,2±0,4	5,2±0,2	-	-	521±38 ^b	518±25 ^b
	2,5	7,4±0,2	7,5±0,3	88±3	92±4	-	-
	5,0	9,7±0,3	9,7±0,2	90±2	90±2	-	-
Enerji içeceği	-	5,4±0,0	5,4±0,1	-	-	53,8±0,5 ^c	54,4±1,5
	2,5	8,1±0,1	7,7±0,1	108±1	92±2	-	-
	5,0	10,6±0,1	10,2±0,1	104±1	96±1	-	-
Şurup	-	5,1±0,2	5,1±0,3	-	-	508±21 ^b	508±27 ^b
	2,5	7,4±0,2	7,6±0,2	92±3	100±2	-	-
	5,0	10,0±0,1	10,0±0,1	98±1	98±1	-	-

^aOrtalama±standart sapma ^bµg g⁻¹ ^cµg mL⁻¹

5.3.8 Metotların kıyaslanması ve optimum parametreleri

XAD-1180 ve XAD-16 reçineleri ile geliştirilen katı faz ekstraksiyon metotlarında optimum pH'lar sırası ile 4,0 ve 5,0 olarak belirlenmiştir. Her iki metot için de asidik pH'ın optimum değer olması; bu metotlarla yapılan allura red tayinlerini yüksek konsantrasyonlarda bulunan yabancı iyonların varlığında bile mümkün kılmaktadır. Ancak her iki metodun da yabancı boyalara karşı etkin bir seçicilik sergilemediği gözlenmektedir.

Örnek ve eluent akış hızları XAD-1180 ve XAD-16 kolonları için 3 mL dak.⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu veriler allura red tayininin geliştirilen her iki metot ile aynı sürede

yapılabileceğini ve metotların bu parametrede birbirlerine göre bir üstünlüğünün bulunmadığını ortaya koymaktadır.

Her iki metotta da kullanılan eluent türleri arasında kantitatif geri kazanım açısından dikkate değer bir fark olmadığı gözlenmiştir. Ancak etanol ve nitrik asitin toksik olmaması, diğer çözücülere göre kolay temin edilebilir ve ucuz olmasından dolayı bu çözücü çiftini içeren çözelti tercih edilmiştir.

Allura red'in kantitatif analiz edilebilen maksimum örnek hacmi; her iki reçine ile doldurulmuş kolonlar için 400 mL olarak bulunmuştur. Bu veriler ışığında zenginleştirme faktörleri maksimum örnek hacmi (400 mL) ve minimum son eluent hacmine (5 mL) göre eşit ve 80 olarak tayin edilmiştir. Çizelge 5.12'de verilen gözlenebilme, tayin sınırı değerleri ve zenginleştirme faktörleri ile ilişkili olarak metotların birbirlerine göre anlamlı bir üstünlük sağlamadığı gözlenmiştir.

Minimum ve maksimum tayini yapılabilecek allura red miktarları XAD-1180 reçinesi için $0,4-8,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, XAD-16 reçinesi için $0,5-6,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralıklarında bulunmuştur. Bu veriler XAD-1180 reçinesi ile diğer metoda göre biraz daha yüksek konsantrasyonlarda ve daha geniş konsantrasyon aralığında allura red boyası tayininin yapılabileceğini göstermektedir. Tayin sınırlarına bakıldığında; her iki reçine ile geliştirilen metotlar arasında anlamlı bir fark olduğu gözlenmemiştir.

Çizelge 5.12. Metotların optimum parametreleri

Parametreler	XAD-1180 Reçinesi	XAD-16 Reçinesi
pH	4,0	5,0
Örnek akış hızı (mL dak. ⁻¹)	3	3
Eluent akış hızı (mL dak. ⁻¹)	3	3
Eluent	Etanolde 1 M HNO ₃	Etanolde 1 M HNO ₃
Maksimum örnek hacmi (mL)	400	400
Zenginleştirme faktörü	80	80
Gözlenebilme sınırı (µg L ⁻¹)	1,2	1,5
Tayin sınırı (µg L ⁻¹)	3,3	4,1
Lineer dinamik aralık (µg mL ⁻¹)	0,4-8,0	0,5-6,0
Bağlı standart sapma (%)	<5	<6

5.4 Doğal Mantar Örnekleri Eser Metal İçeriklerinin Tayini

5.4.1 Analiz edilen standart referans maddenin eser metal içerikleri

Uygulanan mikrodalga çözünürleştirme metodunun doğru ve güvenilir olması açısından, içerdiği eser metal miktarı sertifikalı olan standart referans maddenin analizi yapılmıştır. Standart referans maddenin içerdiği eser metallerin hepsi kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Sonuçlar; sertifikalı değer, analiz sonucu bulunan değer, geri kazanım ve standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 5.13’de verilmiştir. Uygulanan analiz metotlarında en büyük bağlı standart sapma değeri %10’un altında bulunmuştur. Bu veriler ışığında doğal mantarların içerdiği eser metallerin miktarları doğru ve güvenilir bir şekilde hesaplandığı kanısına varılmıştır.

Çizelge 5.13. NIST SRM 1573a Domates yaprağı isimli standart referans maddenin analiz sonuçları, (N=3)

Element	Sertifikalı değer (µg/g)	Bulunan değer (µg/g)	Hata (%)
Cu	4,70±0,14	4,60±0,28	2,12
Zn	30,9±0,7	29,70±1,50	3,88
Mn	246±8	238±15	3,25
Fe	368±7	363±20	1,35
Cd	1,52±0,04	1,52±0,10	0,10
Cr	1,99±0,06	1,95±0,11	2,01
Ni	1,59±0,07	1,55±0,10	2,51

5.4.2 Nevşehir yöresinde yetişen mantarların eser metal içerikleri

Eser metal tayini yapılan 12 farklı tür mantar numunesinin Cu, Mn, Zn, Bi, Cd, Pb, Cr ve Ni içerikleri kuru ağırlık esas alınarak Çizelge 5.14'de latince isimleri ve standart sapmaları ile birlikte verilmiştir. Çizelgede, kullanılan mikrodalga çözünürleştirme metodlarının her bir metal için tayin edilebilecek minimum miktarları (tayin sınırları da) verilmiştir.

Mantarların sahip olduğu Cu konsantrasyonları 6,7 ile 250,4 µg/g değerleri arasında değişiklik göstermektedir. En düşük ve en yüksek Cu içeriği 6,7 µg/g olarak *Lactarius salmonicolor* türünde ve 250,4 µg/g olarak *Agrocybe aegerita* mantar türünde tayin edilmiştir. Analiz edilen mantar türlerinin Cu içerikleri literatürde daha önceden verilmiş bakır konsantrasyonları ile uyumlu olduğu gözlenerek, mantarların gıda olarak tüketilmesinin insan sağlığı açısından risk taşımadığı kanısına varılmıştır. (Yamaç vd., 2007; Soylak vd., 2005).

Analiz edilen mantar türlerinin Mn düzeyleri 4,7-55,6 µg/g arasında değişmekte olduğu saptanmıştır. Mantarlarda en yüksek Mn içeriğine *Agrocybe aegerita* türünde, en düşük Mn içeriğine ise *Piptoporus betulinus* türünde rastlanmıştır. Mantar numunelerinin Mn içeriği miktarlarının, daha önceden literatürde rapor edilmiş mantarların mangan düzeyi değerlerinin arasında olduğu gözlenmiştir (Mendil vd., 2005; Isildak vd., 2004).

Mantarların minimum ve maksimum Zn içeriği sırası ile 49,2 µg/g ve 146,8 µg/g değerleri olarak tayin edilmiştir. Diğer mantar türlerinin Zn içerikleri bu değerler arasında değişmekte olduğu saptanmıştır. Daha önceden literatürde çinko içeriği tayin edilmiş mantar örneklerinin Zn düzeyleri ile Nevşehir'de yetişen mantar örneklerinin çinko içeriklerinin birbirlerine çok yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir (Sesli vd., 2008; Tüzen vd., 2003).

En yüksek Bi içeriğine 20,6 µg/g değeri ile *Agrocybe aegerita* türünde rastlanmıştır. En düşük Bi düzeyi ise 6,6 µg/g değeri ile *Lactarius salmonicolor* türüne ait olarak bulunmuştur. Mantar örneklerinin bizmut içeriklerinin literatürde daha önceden belirtilmiş değerlerden çok yüksek olduğu gözlenmiş, bunun yanı sıra bizmutun insan sağlığı üzerinde toksik bir etkisi olmadığı da rapor edilmiştir (Ping vd., 2011)

Mantarların Cd düzeyleri minimum ve maksimum olarak 1,2 ile 6,4 µg/g değerleri arasında tayin edilmiştir. En düşük ve en yüksek Cd düzeyi sırası ile *Lactarius salmonicolor* ve *Armillaria mellea* türlerinde gözlenmiştir. Mantar örneklerinin Cd düzeylerinin literatürde daha önceden analiz edilmiş mantarların kadmiyum düzeylerinden yüksek olduğu gözlenmiştir. Literatürde Cd metalinin insan sağlığı açısından çok toksik olduğu, akciğer ve karaciğer kanserine yol açtığı belirtilmiştir (Isildak vd., 2004; Manzoori and Bavili-Tabrizi, 2002).

Mantarların Cr içeriğine dört mantar türü dışında rastlanmamıştır. Bunlar *Agrocybe aegerita*, *Agaricus campestris*, *Coprinus comatus* ve *Marasmius oreades* türleri olmuştur. Mantarların Cr düzeyi 1,2 ile 2,7 µg/g arasında değişen değerlerde tayin edilmiştir. Krom tayini yapılamayan mantar türlerinin içerdiği Cr miktarlarının, mantar analiz metodunun tayin sınırı altındaki bir değerde olduğu düşünülmektedir. Mantarların krom düzeylerinin literatürde daha önceden rapor edilmiş değerlerle uyumlu olduğu saptanmıştır (Soylak vd., 2005; Tuzen ve Soylak, 2007).

Analiz edilen mantar örneklerinin Pb konsantrasyonları 7,9 ile 22,2 µg/g arasında değişen değerlerde bulunmuştur. En yüksek Pb içeriği *Agrocybe aegerita* türünde ve en düşük Pb konsantrasyonu ise *Lactarius salmonicolor* türünde gözlenmiştir. Kurşun tayini yapılan mantar örneklerinin literatürde daha önceden rapor edilmiş mantarların Pb içeriklerinden yüksek olduğu gözlenmiştir ve kurşunun insan için zehirli ve toksik oluşu, hatta kas, kemik ve dokularda birikip kansere neden olduğu belirtilmiştir. Chen vd., 2009; Surme vd., 2007).

Mantarların Ni içerikleri 1,7 ile 10,5 µg/g arasında değişen değerlerde bulunmuştur. En yüksek Ni düzeyi *Piptoporus betulinus* mantar türünde tayin edilmiştir. Minimum Ni konsantrasyonu ise *Lactarius salmonicolor* mantar türünde gözlenmiştir. Nikel tayini yapılan mantar örneklerinin Ni düzeyinin literatürde daha önceden belirtilmiş değerlerden daha düşük olduğu ve tüketilmesinde insan sağlığı açısından herhangi bir risk taşımadığı öngörülmüştür (Soylak vd., 2005; Demirbaş, 2001).

Çizelge 5.14. Nevşehir yöresinde yetişen mantarların eser metal içerikleri, ($\mu\text{g/g}$, N=4)

Mantar türü	Cu	Mn	Zn	Bi	Cd	Pb	Cr	Ni
<i>Agrocybe aegerita</i>	250±23	55,6±6,4	147±15	20,6±2,7	4,6±1,0	22,2±2,5	2,7±0,7	7,8±2,4
<i>Agaricus campestris</i>	103±16	36,8±3,6	119±7	11,7±1,5	2,5±0,5	14,9±0,9	1,2±0,1	5,2±0,8
<i>Agrocybe dura</i>	21,2±1,5	11,3±1,3	79,1±2,5	9,6±3,3	1,5±0,5	10,6±0,2	*TSA	3,7±1,4
<i>Armillaria mellea</i>	42,2±2,8	9,9±0,9	87,4±8,1	10,5±2,5	6,4±0,5	12,8±0,8	*TSA	5,2±1,0
<i>Boletus luteus</i>	34,4±2,8	12,4±1,1	91,5±8,7	11,1±2,7	2,8±0,5	11,1±0,3	*TSA	4,8±1,6
<i>Coprinus comatus</i>	90,3±7,1	21,2±3,7	89,4±7,8	13,1±8,6	1,8±0,3	13,1±1,1	1,3±0,6	5,5±0,9
<i>Lactarius volemus</i>	64,3±2,0	8,2±2,1	94,3±4,7	10,6±3,1	1,7±0,6	12,4±1,4	*TSA	4,2±0,8
<i>Lactarius salmonicolor</i>	6,7±1,1	10,5±2,6	82,7±6,0	6,6±1,5	1,2±0,3	7,9±0,9	*TSA	1,7±0,6
<i>Marasmius oreades</i>	49,5±1,7	28,1±2,4	56,4±5,7	7,4±1,6	3,0±0,5	13,0±1,1	1,6±0,3	2,1±0,8
<i>Piptoporus betulinus</i>	32,6±2,5	4,7±1,1	49,2±10,5	8,5±2,3	1,3±0,4	10,3±1,0	*TSA	10,5±0,2
<i>Rhizopogon luteolus</i>	26,7±0,9	14,0±2,8	88,4±3,5	10,0±1,8	3,3±0,5	12,0±0,5	*TSA	1,9±0,3
<i>Russula delica</i>	31,3±3,2	14,1±2,0	95,2±6,3	9,9±1,5	3,6±0,5	10,6±0,3	*TSA	2,8±0,3
*Tayin sınırı (N=7)	0,08	0,07	0,31	0,32	0,05	0,58	0,14	0,63

*TSA: Tayin sınırı altında

5.4.3 Niğde yöresinde yetişen mantarların eser metal düzeyleri

Eser metal tayini yapılan 11 farklı tür mantar numunesinin Cu, Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Cr ve Ni içerikleri kuru ağırlık esas alınarak çizelge 5.15’de latince isimleri ve standart sapmaları ile birlikte verilmiştir. Çizelgede, kullanılan çözünürleştirme metodunun her bir metal için tayin edilebilecek minimum miktarları da verilmiştir.

Mantarların sahip olduğu Cu konsantrasyonları 58,1 ile 1353 µg/g değerleri arasında değişiklik göstermektedir. En düşük ve en yüksek Cu içeriği 58,1 µg/g olarak *Pleurotus ostreatus* türünde ve 1353 µg/g olarak *Agaricus campestris* mantar türünde tayin edilmiştir. Mantar türlerinin içerdiği Cu miktarlarının literatürde daha önceden rapor edilmiş değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiş ve bakırın insan hayatını devam ettirebilmesi için elzem metal olduğu yine literatürlerde vurgulanmıştır (Çayır vd., 2010; Sesli vd, 2008).

Analiz edilen mantar türlerinin Mn düzeyleri 7,9-109 µg/g arasında değişmekte olduğu saptanmıştır. Mantarlarda en yüksek Mn içeriğine *Boletus edulis* türünde, en düşük Mn içeriğine ise *Coprinus comatus* türünde rastlanmıştır. Analiz edilen mantar örneklerinin Mn düzeylerinin literatürde daha önceden verilmiş değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir (Mendil vd., 2005; Tuzen vd. 2007).

Mantarların minimum ve maksimum Zn içeriği sırası ile 44,8 µg/g ve 406 µg/g değerleri olarak tayin edilmiştir. Diğer mantar türlerinin Zn içerikleri bu değerler arasında değişmektedir. En yüksek ve en düşük çinko içeriği sırası ile *Agaricus campestris* ve *Pleurotus ostreatus* türlerinde gözlenmiştir. Çinko tayini yapılan mantar numunelerinin Zn içeriğinin literatürde daha önceden belirtilmiş değerlerden yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra çinko metalinin insanın büyümesi, gelişmesi ve normal hayati aktivitelerini yerine getirmesinde elzem olduğu vurgulanmıştır (Isildak vd., 2004; Demirbaş vd., 2001).

En yüksek Fe içeriğine 4233 µg/g değeri ile *Russula delica* türünde rastlanmıştır. En düşük Fe düzeyi ise 238 µg/g değeri ile *Rhizopogon luteolus* türüne ait olarak bulunmuştur. Demir tayini yapılan mantar numunelerinin Fe içeriğinin literatürde daha

önce belirtilmiş değerlerden yüksek olduğu gözlenmiş ve bunun sebebinin yetiştiği ortamın toprak türüne bağlı olduğu rapor edilmiştir (Turkecul vd., 2004).

Mantarların Cd düzeyleri minimum ve maksimum olarak 0,14 ile 2,01 µg/g değerleri arasında tayin edilmiştir. En düşük ve en yüksek Cd düzeyi sırası ile *Rhizopogon luteolus* ve *Coprinus comatus* türlerinde gözlenmiştir. Analizi yapılan mantar türlerinin Cd düzeylerinin literatürde daha önceden rapor edilmiş Cd düzeyleri ile uygunluk gösterdiği gözlenmiştir (Yamaç vd., 2007).

Mantarların Cr içeriğine dört mantar türünde rastlanmamıştır. Bunlar *Agrocybe aegerita*, *Coprinus comatus*, *Pleurotus ostreatus* ve *Rhizopogon luteolus* türleri olmuştur. Mantarların Cr düzeyi 2,2 ile 9,9 µg/g arasında değişen değerlerde tayin edilmiştir. Krom tayini yapılamayan mantar türlerinin içerdiği Cr miktarlarının, mantar analiz metodununun tayin sınırı altındaki bir değerde olduğu düşünülmektedir. Cr tayini yapılabilen mantar türlerinin krom içeriğinin literatürde belirtilmiş değerlere yakın olduğu gözlenmiştir (Mendil vd., 2005; Yamaç vd., 2007)

Analiz edilen mantar örneklerinin Pb konsantrasyonları 4,3 ile 25,6 µg/g arasında değişen değerlerde bulunmuştur. En yüksek Pb içeriği *Agaricus campestris* türünde ve en düşük Pb konsantrasyonu ise *Coprinus comatus* türünde gözlenmiştir. Kurşun tayini yapılan mantar örneklerinin analiz sonuçları, literatürde daha önceden rapor edilmiş Pb değerlerinden yüksek olduğu gözlenmiştir (Demirbaş, 2002;, Tüzen vd., 2003).

Mantarların Ni içerikleri 2,8 ile 11 µg/g arasında değişen değerlerde bulunmuştur. En yüksek Ni düzeyi *Boletus edulis* mantar türünde tayin edilmiştir. Minimum Ni konsantrasyonu ise *Rhizopogon luteolus* mantar türünde gözlenmiştir. *Agrocybe aegerita* mantar türünde ise Ni içeriği tespit edilememiştir. Bunun nedeni ise mantarların içerdiği nikel konsantrasyonlarının metodun tayin sınırı altında kaldığı düşüncesine yorumlanmıştır. Ni tayini yapılabilen mantar örneklerinin Ni içeriği, daha önce literatürde belirtilmiş Ni düzeyleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Isildak vd., 2007; Soylak vd., 2005).

Çizelge 5.15. Niğde yöresinde yetişen mantarların eser metal içerikleri, ($\mu\text{g/g}$, N=4)

Mantar türü	Cu	Mn	Zn	Fe	Cd	Pb	Cr	Ni
<i>Agaricus campestris</i>	1353±32	50,0±3,7	406±33	1978±60	0,83±0,05	25,6±1,1	4,3±0,3	10,3±0,7
<i>Agrocybe aegerita</i>	137±10	10,7±0,8	76,5±5,9	2067±135	0,74±0,03	6,9±0,3	*TSA	*TSA
<i>Armillaria mellea</i>	154±9	81,3±6,0	50,3±5,5	2360±183	0,53±0,03	20,8±1,3	2,2±0,2	4,2±0,3
<i>Boletus edulis</i>	425±29	109,0±8,0	211±18	2438±178	0,44±0,02	22,1±1,7	9,9±0,7	11,0±0,8
<i>Coprinus comatus</i>	214±8	7,9±0,4	95,4±7,4	336±25	2,01±0,05	4,3±0,2	*TSA	4,2±0,3
<i>Lactarius Piperatus</i>	161±11	25,2±1,9	90,6±8,2	1023±48	1,28±0,03	4,3±0,4	4,0±0,3	6,2±0,4
<i>Lactarius volemus</i>	258±15	67,9±5,3	93,1±7,9	1963±141	0,85±0,06	11,9±0,8	3,8±0,2	6,2±0,5
<i>Panellus stipticus</i>	374±10	67,1±5,6	59,0±4,6	1532±68	1,48±0,05	9,7±0,7	6,4±0,4	9,6±0,6
<i>Pleurotus ostreatus</i>	58±4	16,8±1,2	44,8±4,1	931±60	0,24±0,02	4,3±0,3	*TSA	4,2±0,3
<i>Rhizopogon luteolus</i>	159±9	8,2±0,7	49,9±3,0	238±21	0,14±0,01	6,8±0,4	*TSA	2,8±0,2
<i>Russula delica</i>	592±43	71,9±7,7	172±14	4233±206	0,98±0,04	14,4±1,6	5,8±0,5	7,6±0,6
*Tayin sınırı (N=7)	0,064	0,025	0,054	0,39	0,006	0,24	0,18	0,39

*TSA: Tayin sınırı altında

BÖLÜM VI

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Geliştirilen Katı Faz Ekstraksiyon Metotları İçin Sonuç ve Öneriler

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon metotları ile gıda ve ilaç örneklerinde bulunan sunset yellow, tartrazin ve allura red boyalarının tayini kantitatif (>%95) olarak yapılmıştır. Katı faz ekstraksiyon metotları ile boyaların tayinlerinde analit ilavesi yapılarak hem gerçek örneklerin içerdiği boya miktarlarının doğruluğu hem de metotların tekrarlanabilirliği kanıtlanmıştır. Boyaların tayini her iki reçine üzerinde gerçekleştirilerek de geliştirilen metotların birbirlerine göre doğruluğu test edilmiştir. Test sonucunda metotların birbirlerine göre yüksek derecede doğru, güvenilir ve tekrarlanabilir bir şekilde çalıştığı kanısına varılmıştır. Tayin metodu geliştirilen boyalardan yalnız birini içeren gerçek gıda ve ilaç örneklerinin boya içeriğinin tayininde, geliştirilen metotların rutin analiz metodu olarak kullanılabilir olduğu kanısındayız ve önermekteyiz.

Her bir boya için iki farklı reçine kullanılarak geliştirilen katı faz ekstraksiyon metotlarında görüldüğü üzere yabancı boyaların konsantrasyonları, yabancı iyonların konsantrasyonlarına nispeten çok düşük değerde kalmıştır. Bu geliştirilen metotların dezavantajıdır. Geliştirilen metotlar yalnızca tek bir boya tayini üzerine olduğundan aynı anda iki farklı boyanın tayini mümkün olamamaktadır. Bunun nedeni metotlarda kullanılan ticari polimerik reçinelerin boyalara karşı etkin bir seçicilik göstermediğidir. Bunun yanı sıra, tayin edilen boyaların maksimum absorbans sergilediği dalga boyları da birbirine yakın olduğundan UV-vis spektroskopi metodu ile ayırım mümkün olmamaktadır. Boyaların ayırımının yapılabilmesi için bu metotlar temel alınarak üzerine geliştirilen türev spektroskopisi yöntemi önerilmektedir. İkinci bir öneri ise; geliştirilen metotların parametreleri uygulanarak ve yine metotlarda kullanılan reçineler ile uygun bir HPLC kolonu hazırlandıktan sonra tayinlerin HPLC cihazında yapılmasıdır. Bu sayede metotların gözlenebilir ve tayin sınırları oldukça düşük bir değere ineceği ve reçinelerin yabancı boyalar varlığında etkin bir seçicilik sergileyeceği düşünülmektedir. Ayrıca ikili, üçlü veya daha fazla boyaların karışımını ihtiva eden

örneklerin boya miktarı tayinleri eşzamanlı, pratik ve daha kısa sürede yapılabileceği kanısındayız.

6.2 Mantarların Eser Metal Düzeylerinin Tayini Üzerine Sonuç ve Öneriler

Metal içeriği sertifikalı olan standart referans maddenin analiz sonuçlarından, mantar numunelerinin çözünürleştirilmesinde mikrodalga yakma ünitesi ile birlikte kullanılan metotların, doğal mantar örneklerinin içerdiği eser metal miktarlarını kantitatif (>%95), güvenilir ve yüksek derecede doğru tayin ettiği görülmüştür. Ancak bazı mantarların içerdiği Cr ve Ni miktarları, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin tayin sınırlarından daha düşük bir değerde olduğu için tayin edilememiştir. Bu sonuçlar ışığında mantar numunelerinin içerdiği eser metallerin tayinlerinde; kantitatif geri kazanımlar dikkate alındığında mikrodalga çözünürleştirme ünitesinin ve daha düşük tayin sınırı değerlerine ulaşılabilme açısından grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresinin (GFAAS) veya indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrofotometresinin (ICP-MS) kullanılmasını önermekteyiz.

KAYNAKLAR

Afşar, H., Temel Analitik Kimya, *Yazın Basın Yayın Matbaacılık*, İstanbul, 2009.

Ajtai, T., Filep, A., Schnaiter, M., Linke, C., Vragel, M., Bozoki, Z., Szabo, G. and Leisner, T., "A novel multi wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UV–vis-NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols", *J. Aerosol Sci.* 41, 1020-1029, 2010.

Al-Degs, Y.S., El-Sheikh, A.H., Al-Ghouti, M.A., Hemmateenejad, B. and Walker, G.M., "Solid-phase extraction and simultaneous determination of trace amounts of sulphonated and azo sulphonated dyes using microemulsion-modified-zeolite and multivariate calibration", *Talanta* 75, 904-915, 2008.

ALothman, Z.A., Unsal, Y.E., Habila, M., Shabaka, A., Tuzen, M. and Soylak, M., "Membrane filtration of Sudan orange G on a cellulose acetate membrane filter for separation–preconcentration and spectrophotometric determination in water, chili powder, chili sauce and tomato sauce samples", *Food Chem. Toxicol.* 50, 2709-2713, 2012.

Altundag, H. and Tuzen, M., "Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multielement determination in some dried fruit samples by ICP-OES", *Food Chem. Toxicol.* 49, 2800-2807, 2011.

Amin, A.S., "Study on the solid phase extraction and spectrophotometric determination of cobalt with 5-(2-benzothiazolylazo)-8-hydroxyquinolene", *Arab. J. Chem.* 7, 715-721, 2014.

Andrade, F.I., Guedes, M.I.F., Vieira, I.G.P., Mendes, F.N.P., Rodrigues, P.A.S., Maia, C.S.C., Ávila, M.M.M. and Ribeiro, L.M., "Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC", *Food Chem.* 157, 193-198, 2014.

Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 31-33, 2000.

Aydın, F., Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 45-47, 2008.

Aydın, Z., Çeşitli Örneklerde Vanadyumun HPLC-AAS ile Türlemesi ve Arsenik Tayini, Doktora Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 22-23, 2009.

Bagheri, H., Daliri, R. and Roostaie, A., ‘‘A novel magnetic poly(aniline-naphthylamine)-based nanocomposite for micro solid phase extraction of rhodamine B’’, *Anal. Chim. Acta* 794, 38-46, 2013.

Bakircioglu, D., Kurtulus, Y.B. and Ucar, G., ‘‘Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP-OES after dry, wet and microwave digestion’’, *Food Chem. Toxicol.* 49, 202-207, 2011.

Bandyopadhyay, D., Rivera, G., Sanchez, J.L., Rivera, J., Granados, J.C., Guerrero, A.M., Chang, F.M., Dearth, R.K., Short, J.D. and Banik, B.K., ‘‘Bismuth nitrate-induced novel nitration of estradiol: An entry to new anticancer agents’’, *Eur. J. Med. Chem.* 82, 574-583, 2014.

Bişgin, A.T., Narin, İ. and Uçan, M., ‘‘Determination of sunset yellow (E110) in foodstuffs and pharmaceuticals after separation and preconcentration via solid-phase extraction method’’, *Int. J. Food Sci. Technol.* 50, 919-925, 2015.

Bonan, S., Fedrizzi, G., Menotta, S. and Elisabetta, C., ‘‘Simultaneous determination of synthetic dyes in foodstuffs and beverages by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector’’, *Dyes Pigments* 99, 36-40, 2013.

Chen, X.H., Zhou, H.B. and Qiu, G.Z., ‘‘Analysis of Several Heavy Metals in Wild Edible Mushrooms from Regions of China’’, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 83, 280-285, 2009.

Cheung, P.C.K., "Mini-review on edible mushrooms as source of dietary fiber: Preparation and health benefits", *Food Sci. Hum. Well.* 2, 162-166, 2013.

Clemens, S., "Zn and Fe biofortification: The right chemical environment for human bioavailability", *Plant Sci.* 225, 52-57, 2014.

Çandır, S., Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS ile Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *E.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 38-42, 2007.

Çayır, A., Coşkun, M. and Coşkun, M., "The Heavy Metal Content of Wild Edible Mushroom Samples Collected in Canakkale Province, Turkey", *Biol. Trace Elem. Res.* 134, 212-219, 2010.

Demirbaş, A., "Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region", *Food Chem.* 75, 453-457, 2001.

Demirbaş, A., "Metal ion uptake by mushrooms from natural and artificially enriched soils", *Food Chem.* 78, 89-93, 2002.

Demirel, S., Tuzen, M., Saracoglu, S. and Soylak, M., "Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials", *J. Hazard. Mater.* 152, 1020-1026, 2008.

Dinc, E., Baydan, E., Kanbur, M. and Onur, F., "Spectrophotometric multicomponent determination of sunset yellow, tartrazine and allura red in soft drink powder by double divisor-ratio spectra derivative, inverse least-squares and principal component regression methods", *Talanta* 58, 579-594, 2002.

Divrikli, Ü., Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 36-38, 2001.

Duran, A., AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türleştirmesi, Doktora Tezi, *G.O.P.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s. 23-33, 2010.

El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Al-Sibaai, A.A., Bashammakh, A.S. and Al-Saidi, H.M., ‘‘A new method for analysis of sunset yellow in food samples based on cloud point extraction prior to spectrophotometric determination’’, *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 529-535, 2013.

Fang, Y., Sun, X., Yang, W., Ma, N., Xin, Z., Fu, J., Liu, X., Liu, M., Mariga, A.M., Zhu, X. and Hu, Q., ‘‘Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China’’, *Food Chem.* 147, 147-151, 2014.

Farahani, M.D. and Shemirani, F., ‘‘Ferrofluid based dispersive-solid phase extraction for spectrophotometric determination of dyes’’, *J. Colloid Interf. Sci.* 407, 250-254, 2013.

Feist, B. and Mikula, B., ‘‘Preconcentration of some metal ions with lanthanum-8-hydroxyquinoline co-precipitation system’’, *Food Chem.* 147, 225-229, 2014.

García-Falcón, M.S. and Simal-Gándara, J., ‘‘Determination of food dyes in soft drinks containing natural pigments by liquid chromatography with minimal clean-up’’, *Food Control* 16, 293-297, 2005.

Ghaedi, M., Ghaedi, A.M., Negintaji, E., Ansari, A. and Mohammadi, F., ‘‘Artificial neural network-Imperialist competitive algorithm based optimization for removal of sunset yellow using Zn(OH)₂ nanoparticles-activated carbon’’, *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 4332-4343, 2014.

Ghoreishi, S.M., Behpour, M. and Golestaneh, M., ‘‘Simultaneous determination of Sunset yellow and Tartrazine in soft drinks using gold nanoparticles carbon paste electrode’’, *Food Chem.* 132, 637-641, 2012.

Giannaccini, G., Betti, L., Palego, L., Mascia, G., Schmid, L., Lanza, M., Mela, A., Fabbrini, L., Biondi, L. and Lucacchini, A., ‘‘The trace element content of top-soil and

wild edible mushroom samples collected in Tuscany, Italy”, *Environ. Monit. Assess.* 184, 7579-7595, 2012.

González, N.S., Carou, I.T., Lorenzo, S.M., Mahía, P.L. and Rodríguez, D.P., “Analysis of endocrine disruptor compounds in marine sediments by in cell clean up-pressurized liquid extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry determination”, *Anal. Chim. Acta* 852, 112-120, 2014.

Gosetti, F., Chiuminatto, U., Mazzucco, E., Calabrese, G., Gennaro, M.C. and Marengo, E., “Identification of photodegradation products of Allura Red AC (E129) in a beverage by ultra high performance liquid chromatography–quadrupole-time-of-flight mass spectrometry”, *Anal. Chim. Acta* 746, 84-89, 2012.

Gosetti, F., Chiuminatto, U., Mazzucco, E., Calabrese, G., Gennaro, M.C. and Marengo, E., “Non-target screening of Allura Red AC photodegradation products in a beverage through ultra high performance liquid chromatography coupled with hybrid triple quadrupole/linear ion trap mass spectrometry”, *Food Chem.* 136, 617-623, 2013.

Guo, J., Kang, S., Huang, J., Zhang, Q., Tripathee, L. and Sillanpää, M., “Seasonal variations of trace elements in precipitation at the largest city in Tibet, Lhasa”, *Atmos. Res.* 153, 87-97, 2014.

Hennion, M.C., “Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography”, *J. Chromatogr. A* 856, 3-54, 1999.

Heydari, R., Hosseini, M. and Zarabi, S., “A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection”, *Spectrochim. Acta A* 150, 786-791, 2015.

Heydari, R., Hosseini, M., Alimoradi, M. and Zarabi, S., “A simple method for simultaneous spectrophotometric determination of Brilliant Blue FCF and Sunset Yellow FCF in food samples after cloud point extraction”, *J. Chem. Soc. Pak.* 38, 438-445, 2016.

Huck, C.W. and Bonn, G.K., ‘‘Recent developments in polymer-based sorbents for solid phase extraction’’, *J. Chromatogr. A* 885, 51-72, 2000.

Isildak, Ö., Turkekul, I., Elmastas, M. and Tuzen, M., ‘‘Analysis of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms from the middle black sea region, Turkey’’, *Food Chem.* 86, 547-552, 2004.

Isildak, Ö., Turkekul, I., Elmastas, M. and Aboul-Enein, H.Y., ‘‘Bioaccumulation of Heavy Metals in Some Wild-Grown Edible Mushrooms’’, *Anal. Lett.* 40, 1099-1116, 2007.

Jayasinghe, R., Tsuji, L.J.S., Gough, W.A., Karagatzides, J.D., Perera, D. and Nieboer, E., ‘‘Determining the background levels of bismuth in tissues of wild game birds: a first step in addressing the environmental consequences of using bismuth shotshells’’, *Environ. Pollut.* 132, 13-20, 2004.

Karakosta, T.D., Tzanavaras, P.D. and Themelis, D.G., ‘‘Automated determination of total captopril in urine by liquid chromatography with post-column derivatization coupled to on-line solid phase extraction in a sequential injection manifold’’, *Talanta* 88, 561-566, 2012.

Kaygusuz, İ., Kayısı ve Toprak Örneklerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Eser Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *G.O.P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s. 41-42, 2009.

Khairy, M., El-Safty, S.A. and Shenashen, M.A., ‘‘Environmental remediation and monitoring of cadmium’’, *Trend. Anal. Chem.* 62, 56-68, 2014.

Kim, S.J., Jung, H.G., Parkc, G.T. and Kim, K.Y., ‘‘Effect of Cu and Ni on sulfide film formation and corrosion behavior of pressure vessel steel in acid sour environment’’, *Appl. Surf. Sci.* 313, 396-404, 2014.

Landry, K.A., Sun, P., Huang, C.H. and Boyer, T.H., "Ion-exchange selectivity of diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in ureolyzed human urine", *Water Res.* 68, 510-521, 2015.

Li, J., Ding, X.M., Liu, D.D., Guo, F., Chen, Y., Zhang, Y.B. and Liu, H.M., "Simultaneous determination of eight illegal dyes in chili products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry", *J. Chromatogr. B* 942-943, 46-52, 2013.

Liang, X., He, Z., Wei, G., Liu, P., Zhong, Y., Tan, W., Du, P., Zhu, J., He, H. and Zhang, J., "The distinct effects of Mn substitution on the reactivity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction and Pb(II) adsorption", *J. Colloid Inter. Sci.* 426, 181-189, 2014.

Long, C., Mai, Z., Yang, Y., Zhu, B., Xu, X., Lu, L. and Zou, X., "Synthesis and characterization of a novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of water-soluble and fat-soluble synthetic colorants in chilli products by solid phase extraction and high performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. A* 1216, 8379-8385, 2009.

Long, C., Mai, Z., Yang, X., Zhu, B., Xu, X., Huang, X. and Zou, X., "A new liquid-liquid extraction method for determination of 6 azo-dyes in chilli products by high-performance liquid chromatography", *Food Chem.* 126, 1324-1329, 2011.

Maghsoudi, M., Ghaedi, M., Zinali, A., Ghaedi, A.M. and Habibi, M.H., "Artificial neural network (ANN) method for modeling of sunset yellow dye adsorption using zinc oxide nanorods loaded on activated carbon: Kinetic and isotherm study", *Spectrochim. Acta A* 134, 1-9, 2015.

Manzo, V., Navarro, O., Honda, L., Sánchez, K., Toral, M.I. and Richter, P., "Determination of crystal violet in water by direct solid phase spectrophotometry after rotating disk sorptive extraction", *Talanta* 106, 305-308, 2013.

Manzoori, J.L. and Bavili-Tabrizi, A., ‘‘Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair’’, *Anal. Chim. Acta* 470, 215-221, 2002.

Markiewicz, B., Komorowicz, I., Sajnóg, A., Belter, M. and Barankiewicz, D., ‘‘Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS technique establishing metrological traceability: A review since 2000’’, *Talanta* 132, 814-828, 2015.

Mendil, D., Uluözölü, Ö.D., Tüzen, M., Hasdemir, E. and Sarı, H., ‘‘Trace metal levels in mushroom samples from Ordu, Turkey’’, *Food Chem.* 91, 463-467, 2005.

Mendil, D., Unal, O.F., Tuzen, M. and Soylak, M., ‘‘Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yeşilırmak in Tokat, Turkey’’, *Food Chem. Toxicol.* 48, 1383-1392, 2010.

Minioti, K.S., Sakellariou, C.F. and Thomaidis, N.S., ‘‘Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector’’, *Anal. Chim. Acta* 583, 103-110, 2007.

Mohanty, S.K., Baskaran, S. and Mishra, A.K., ‘‘Bathochromic shift of the fluorescence spectral maximum with increasing generation of dansyl labeled Newkome type dendrimers’’, *Eur. Polym. J.* 42, 1893-1898, 2006.

Nambiar, A.P., Sanyal, M. and Shrivastav, P.S., ‘‘Performance Evaluation and Thermodynamic Studies for the Simultaneous Cloud Point Extraction of Erythrosine and Tartrazine Using Mixed Micelles in Food Samples’’, *Food Anal. Methods* 10, 3471-3480, 2017.

Narin, İ., Bazı Eser Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyonları, Doktora Tezi, *N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 9-17, 2002.

Narin, I., Surme, Y., Soylak, M. and Dogan, M., ‘‘Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by solid phase extraction on Amborsorb 563 resin’’, *J. Hazard. Mater. B* 136, 579-584, 2006.

Narin, I., Surme, Y., Bercin, E. and Soylak, M., ‘‘SP70- α -benzoin oxime chelating resin for preconcentration–separation of Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cr(III) in environmental samples’’, *J. Hazard. Mater.* 145, 113-119, 2007.

Oancea, P. and Meltzer, V., ‘‘Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium’’, *J. Tai. Ins. Chem. Eng.* 44, 990-994, 2013.

Ojeda, C.B. and Rojas, F.S., ‘‘Recent applications in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2009–2011’’, *Microchem. J.* 106, 1-16, 2013.

Ortiz-Boyer, F., Fernández-Romero, J.M., Castro, M.D.L. and Quesada, J.M., ‘‘Continuous cleanup/ preconcentration procedure of hydroxyvitamin D₃ metabolites in plasma as an alternative to batch solid-phase Extraction’’, *J. Chromatogr. B* 696, 43-51, 1997.

Oztop, M.H., McCarthy, K.L., McCarthy, M.J. and Rosenberg, M., ‘‘Monitoring the effects of divalent ions (Mn⁺² and Ca⁺²) in heat-set whey protein gels’’, *LWT - Food Sci. Technol.* 56, 93-100, 2014.

Özcan, S.G., Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 49-51, 2010.

Peña-Fernández, A., González-Muñoz, M.J. and Lobo-Bedmar, M.C., ‘‘Establishing the importance of human health risk assessment for metals and metalloids in urban environments’’, *Environ. Int.* 72, 176-185, 2014.

Pickering, J.J., ‘‘High resolution Fourier transform spectroscopy with the Imperial College (IC) UV-FT spectrometer, its applications to astrophysics and atmospheric physics: a review’’, *Vib. Spectrosc.* 29, 27-43, 2002.

Ping, J., Wu, J., and Ying, Y., ‘‘Evaluation of Trace Heavy Metal Levels in Soil Samples Using an Ionic Liquid Modified Carbon Paste Electrode’’, *J. Agric. Food Chem.* 59, 4418-4423, 2011.

Pourreza, N. and Zareian, M., ‘‘Determination of Orange II in food samples after cloud point extraction using mixed micelles’’, *J. Hazard. Mater.* 165, 1124-1127, 2009.

Pourreza, N., Rastegarzadeh, S. and Larki, A., ‘‘Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles’’, *Food Chem.* 126, 1465-1469, 2011.

Praveen, P.L. and Ojha, D.P., ‘‘Calculation of spectral shifts in UV–visible region and photo stability of thermotropic liquid crystals: Solvent and alkyl chain length effects’’, *J. Mol. Liq.* 169, 110-116, 2012.

Qi, P., Zeng, T., Wen, Z., Liang, X. and Zhang, X., ‘‘Interference-free simultaneous determination of Sudan dyes in chili foods using solid phase extraction coupled with HPLC–DAD’’, *Food Chem.* 125, 1462-1467, 2011.

Razmara, R.S., Daneshfar, A. and Sahrai, R., ‘‘Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid–liquid extraction’’, *J. Ind. Eng. Chem.* 17, 533-536, 2011.

Rojas, F.S. and Ojeda, C.B., ‘‘Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004–2008’’, *Anal. Chim. Acta* 635, 22-44, 2009.

Santos, T.C., Zocolo, G.J. Morales, D.A., Umbuzeiro, G.A. and Zanoni, M.V.B., ‘‘Assessment of the breakdown products of solar/UV induced photolytic degradation of food dye tartrazine’’, *Food Chem. Toxicol.* 68, 307-315, 2014.

Sesli, E., Tuzen, M., Soylak, M., ‘‘Evaluation of trace metal contents of some wild edible mushrooms from Black sea region, Turkey’’, *J. Hazard. Mater.* 160, 462-467, 2008.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. and Crouch, S.R., Analitik Kimya Temel İlkeler, Prof. Dr. Esmâ Kılıç ve Prof. Dr. Hamza Yılmaz, Bilim Yayınları, **Özkan Matbaacılık**, Ankara, 2008.

Song, X., Shi, Z., Tan, X., Zhang, S., Liu, G. and Wu, K., ‘‘One-step solvent exfoliation of graphite to produce a highly-sensitive electrochemical sensor for tartrazine’’, **Sensor Actuator B** 197, 104–108, 2014.

Songyang, Y., Yang, X., Xie, S., Hao, H. and Song, J., ‘‘Highly-sensitive and rapid determination of sunset yellow using functionalized montmorillonite-modified electrode’’, **Food Chem.** 173, 640-644, 2015.

Soylak, M., Saraçoğlu, S., Tüzen, M. and Mendil, D., ‘‘Determination of trace metals in mushroom samples from Kayseri, Turkey’’, **Food Chem.** 92, 649-652, 2005.

Soylak, M., Unsal, Y.E., Yılmaz, E. and Tuzen, M., ‘‘Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction’’, **Food Chem. Toxicol.** 49, 1796-1799, 2011a.

Soylak, M., Unsal, Y.E. and Tuzen, M., ‘‘Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration’’, **Food Chem. Toxicol.** 49, 1183-1187, 2011b.

Soylak, M. and Aydın, A., ‘‘Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation’’, **Food Chem. Toxicol.** 49, 1242-1248, 2011.

Soylak, M. and Cihan, Z., ‘‘Solid-phase extraction of tartrazine on multiwalled carbon nanotubes for separation and enrichment’’, **Toxicol. Environ. Chem.** 95(4), 559-566, 2013.

Su, Z., Zhai, H., Chen, Z., Zhou, Q., Li, J. and Liu, Z., ‘‘Molecularly imprinted solid-phase extraction monolithic capillary column for selective extraction and sensitive

determination of safranine T in wolfberry'', *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 1551-1556, 2014.

Suzuki, T., Tsutsumi, Y. and Kawamura, H., ''Viewpoints to characterize precision evaluation methods in binary measurements'', *Measurement* 46, 3710-3714, 2013.

Surme, Y., Narin, I., Soylak, M., Yuruk, H. and Dogan, M., ''Cloud point extraction procedure for flame atomic absorption spectrometric determination of lead (II) in sediment and water samples'', *Microchim. Acta* 157, 193-199, 2007.

Sürme, Y., Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi Ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 38-42, 2005.

Sürme, Y., Bakır Üzerinde Nikel-Tungsten Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Kaplanması Ve Elektrokatalitik Davranışlarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, *N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 27-32, 2011.

Tunçeli, A., Altın, Gümüş ve Palladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, *G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 18-19, 1998.

Turkecul, I., Elmastas, M. and Mustafa Tüzen, ''Determination of iron, copper, manganese, zinc, lead, and cadmium in mushroom samples from Tokat, Turkey'', *Food Chem.* 84, 389-392, 2004.

Tuzen, M., ''Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry'', *Microchem. J.* 74, 289-297, 2003.

Tuzen, M. and Soylak, M., ''Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey'', *Food Chem.* 102, 1089-1095, 2007.

Tuzen, M., Sesli, E. and Soylak, M., ''Trace element levels of mushroom species from East Black Sea region of Turkey'', *Food Control* 18, 806-810, 2007.

Tüzen, M., Turkekul, I., Hasdemir, E., Mendil, D. and Sarı, H., ‘‘Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Metal Contents of Mushroom Samples from Tokat, Turkey’’, *Anal. Lett.* 36(7), 1401-1410, 2003.

Uçan, M., Co(II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, *N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 25-30, 2002.

Uhrovčík, J., ‘‘Strategy for determination of LOD and LOQ values–Some basic aspects’’, *Talanta* 119, 178-180, 2014.

Uluözlü, Ö.D., Tokat Yöresi Bazı Sulama Göletlerinin Suyunda ve Balıklarında Eser Element Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *G.O.P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s. 28-33, 2005.

Unsal, Y.E., Soylak, M. and Tuzen, M., ‘‘Column solid-phase extraction of sunset yellow and spectrophotometric determination of its use in powdered beverage and confectionery products’’, *Int. J. Food Sci. Technol.* 47, 1253-1258, 2012.

Ünsal, Y.E., Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 25-28, 2009.

Villafane, F., ‘‘Dynamic behavior in solution of seven-coordinated transition metal complexes’’, *Coordin. Chem. Rev.* 281, 86-99, 2014.

Vural, A., Narin, I., Erkan, M.E. and Soylak, M., ‘‘Trace metal levels and some chemical parameters in herby cheese collected from south eastern Anatolia-Turkey’’, *Environ. Monit. Assess.* 139, 27-33, 2008.

Wall, D.M., Allen, E., Straccialini, B., O’Kiely, P. and Murphy, J.D., ‘‘The effect of trace element addition to mono-digestion of grass silage at high organic loading rates’’, *Bioresource Technol.* 172, 349-355, 2014.

Wang, X.M., Zhang, J., Wu, L.H., Zhao, Y.L., Li, T., Li, J.Q., Wang, Y.Z. and Liu, H.G., ‘‘A mini-review of chemical composition and nutritional value of edible wild-grown mushroom from China’’, *Food Chem.* 151, 279-285, 2014.

Wu, D., Yan, J., Wang, J., Wang, Q. and Li, H., ‘‘Characterisation of interaction between food colourant allura red AC and human serum albumin: Multispectroscopic analyses and docking simulations’’, *Food Chem.* 170, 423-429, 2015.

Xie, Y., Chen, T., Cheng, Y., Wang, H., Qian, H. and Yao, W., ‘‘SiO₂@Au nanoshells-based SERS method for detection of sunset yellow and chrysoidine’’, *Spectrochim. Acta A* 132, 355-360, 2014.

Yamaç, M., Yıldız, D., Sarıkürkcü, C., Çelikkollu, M. and Solak, M.H., ‘‘Heavy metals in some edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey’’, *Food Chem.* 103, 263–267, 2007.

Yan, H., Wang, H., Qiao, J. and Yang, G., ‘‘Molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion combined with dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of four Sudan dyes in egg yolk’’, *J. Chromatogr. A* 1218, 2182-2188, 2011.

Yan, H., Qiao, J., Pei, Y., Long, T., Ding, W. and Xie, K., ‘‘Molecularly imprinted solid-phase extraction coupled to liquid chromatography for determination of Sudan dyes in preserved beancurds’’, *Food Chem.* 132, 649-654, 2012.

Yeganeh, M., Afyuni, M., Khoshgoftarmanesh, A.H., Khodakarami, L., Amini, M., Soffyanian, A.R. and Schulin, R., ‘‘Mapping of human health risks arising from soil nickel and mercury Contamination’’, *J. Hazard. Mater.* 244-245, 225-239, 2013.

Yildirim, Y., Gonulalan, Z., Narin, I. and Soylak, M., ‘‘Evaluation of trace heavy metal levels of some fish species sold at retail in Kayseri, Turkey’’, *Environ. Monit. Assess.* 149, 223-228, 2009.

Yörük, O., Ergene Havzasında Yetiştirilen Ayçiçek Bitkisinde (*helianthus annuus l.*) Bazı Eser Element İçeriklerinin ICP-OES ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, **T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Edirne, s. 13-14, 2008.

Zetterberg, L.A. and Ilbäck, N.G., ‘‘The synthetic food colouring agent Allura Red AC (E129) is not genotoxic in a flow cytometry-based micronucleus assay in vivo’’, **Food Chem. Toxicol.** 59, 86-89, 2013.

Zhang, Y., Hu, L., Liu, X., Liu, B. and Wu, K., ‘‘Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor’’, **Food Chem.** 166, 352-357, 2015.

Zhang, Z., Zhang, H., Hu, Y. and Yao, S., ‘‘Synthesis and application of multi-walled carbon nanotubes–molecularly imprinted sol–gel composite material for on-line solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography determination of trace Sudan IV’’, **Anal. Chim. Acta** 661, 173-180, 2010.

Zhao, L., Zhong, S., Fang, K., Qian, Z. and Chen, J., ‘‘Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry’’, **J. Hazard. Mater.** 239-240, 206-212, 2012.

Zhao, L., Zhao, F. and Zeng, B., ‘‘Preparation and application of sunset yellow imprinted ionic liquid/polymer-ionic liquid functionalized graphene composite film coated glassy carbon electrodes’’, **Electrochim. Acta** 115, 247-254, 2014.

Zhao, C., Zhao, T., Liua, X. and Zhang, H., ‘‘A novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of sudan dyes by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography’’, **J. Chromatogr. A** 1217, 6995-7002, 2010.

Zheng, H., Qi, J., Zhang, R., Li, Z., Wang, B. and Ma, X., ‘‘Effect of environment around the active center Cu^+ species on the catalytic activity of CuY zeolites in

dimethyl carbonate synthesis: A theoretical study'', *Fuel Process. Technol.* 128, 310–318, 2014.

Zheng, H., Ma, J., Zhu, Z., Tang, Z. and Hu, S., ''Dielectric barrier discharge micro-plasma emission source for the determination of lead in water samples by tungsten coil electro-thermal vaporization'', *Talanta* 132, 106-111, 2015.

Zhuang, Y., Katayama, Y., Ueda, J. and Tanabe, S., ''A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors'', *Opt. Mater.* 36, 1907-1912, 2014.

Zude, M., Pflanz, M., Spinelli, L., Dosche, C. and Torricelli, A., ''Non-destructive analysis of anthocyanins in cherries by means of Lambert–Beer and multivariate regression based on spectroscopy and scatter correction using time-resolved analysis'', *J. Food Eng.* 103, 68-75, 2011.

ÖZ GEÇMİŞ

13.10.1987 tarihinde Ankara'nın Keçiören ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2005 yılında lisans öğrenimine başladığı Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2009 yılında birincilikle mezun oldu. 2009 yılı güz döneminde Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde bütünlük doktora programına başladı. 2009 yılı Kasım ayında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'na asistan oldu. Ankara Üniversitesi'nden yatay geçiş yaparak doktora tezi birinci danışmanlığını Doç. Dr. Mustafa UÇAN ve ikinci danışmanlığını ise Prof. Dr. İbrahim NARİN yürüttü. 13 Kasım 2009 tarihinden bu zamana kadar Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve 1 kız çocuk babasıdır.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından, 7 adet ulusal bildiri ve 3 adet (SCI ve SCI expanded) uluslararası makale üretilmiştir. Bu üretilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Narin, İ., **Bişgin**, A.T., Tüzen, M., Uçan, M., Mendil, D. and Soylak, M. “Niğde ve Yöresinde Doğal Olarak Yetişen 11 Farklı Mantar Türünün Eser Metal Düzeyleri”, **XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi**, Antalya, s. 55,18-22 Mayıs, 2011.

Bişgin, A.T., Uçan, M., Narin, İ. and Soylak, M., “Sunset Yellow’un Katı Faz Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve UV-VIS Spektrofotometresi ile Tayini”, **XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi**, Burdur, s. 236, 15-18 Mayıs, 2013.

Bişgin, A.T., Narin, İ. and Uçan, M., “Sunset Yellow’un İki Farklı Katı Faz Dolgu Maddesi Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyon Metodu İle Ayrılması-Zenginleştirilmesi Ve Metotların Karşılaştırılması”, **III. Eser Analiz Çalıştayı**, Tokat, s. 22,15-18 Mayıs, 2014.

Bişgin, A.T., Uçan, M., Narin, İ. and Soylak, M., “Allura Red’in Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesi Ve Uv-Vis Spektrofotometrik Tayini”. **III. Eser Analiz Çalıştayı**, Tokat, s. 41,15-18 Mayıs, 2014.

Uçan, M., **Bişgin**, A.T., Narin, İ. and Soylak, M., “Nevşehir, Kapadokya Bölgesinde Doğal Olarak Yetişen Yenilebilir 12 Farklı Mantar Türünün Eser Metal Düzeyleri”. **III. Eser Analiz Çalıştayı**, Tokat, s. 129,15-18 Mayıs, 2014.

Bişgin, A.T., Uçan, M., Narin, İ. and Soylak, M., “Tartrazin’in İki Farklı Amberlite Reçinesi Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyon Metodu ile Zenginleştirilmesi ve Uv-Vis Spektrofotometresiyle Tayini”, **7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi**, Kahramanmaraş, s. 56,1-5 Eylül, 2014.

Bişgin, A.T., Uçan, M. and Narin, İ. “Allura Red Boyarmaddesinin Mini Kolon Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini” **7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi**, Kahramanmaraş, s. 57, 1-5 Eylül, 2014.

Bişgin, A.T., Narin, İ. and Uçan, M., “Determination of sunset yellow (E110) in foodstuffs and pharmaceuticals after separation and preconcentration via solid-phase extraction method”, **Int. J. Food Sci. Technol.** 50, 919-925, 2015.

Bişgin, A.T., Narin, İ., Uçan, M. and Soylak, M., “A Comparative Study for Separation, Preconcentration and Determination of Tartrazine (E 102) in Soft Drink Samples by Two Kinds of Amberlite Resins”, **Food Anal. Methods** 8, 2141-2149, 2015.

Bişgin, A.T., Narin, İ. and Uçan, M., “Comparative column solid-phase extraction procedures for spectrophotometric determination of E129 (Allura Red) in foodstuffs, pharmaceutical and energy drink samples”, **J. AOAC. Int.** 98, 946-952, 2015.

