



**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE BOYAR MADDE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

**Hazırlayan
H. Zeynep CİHAN**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Eylül 2011
KAYSERİ**

**T.C
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE BOYAR MADDE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

Yüksek Lisans Tezi

**Tezi Hazırlayan
H.Zeynep CİHAN**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

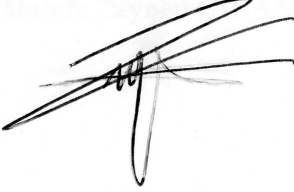
**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri birimi tarafından TSY-11-3429 nolu
proje ile desteklenmiştir.**

**Eylül 2011
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Hanife Zeynep CİHAN



YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Karbon Nanotüp Üzerinde Boyar Madde Zenginleřtirmesi ve Spektrofotometrik Tayini” adlı yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan
Hanife Zeynep CİHAN



Danışman
Prof. Dr. Mustafa SONLAK



Analitik Kimya ABD Başkanı
Prof. Dr. İbrahim NARİN



Prof.Dr.Mustafa SOYLAK danışmanlığında **Hanife Zeynep CİHAN** tarafından hazırlanan “**Karbon Nanotüp Üzerinde Boyar Madde Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini**”adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

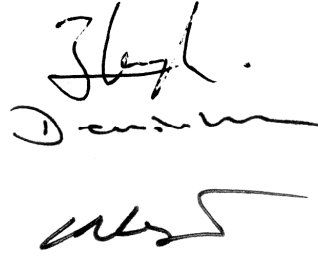
19 / 08 / 2011

JÜRİ

Danışman : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Prof. Dr. İlhan DEMİRHAN

Üye : Prof. Dr. İbrahim NARİN



ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulununtarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Prof. Dr. Saim ÖZDAMAR
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada öncelikle, üstün bilgi ve deneyimleriyle çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aktardığı bilgi ve deneyimleriyle her zaman geliştirici ve öğretici olan, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim NARİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Güler yüzü, disiplinli çalışması ve araştırmacı kişiliğiyle örnek aldığım, çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Nevşehir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Aslıhan KARATEPE' ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı, TSY-11-3429 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında tecrübe ve bilgileriyle çalışmama destek olan doktora öğrencisi Yunus Emre ÜNSAL' a, Arş. Gör. Erkan YILMAZ' a, Arş. Gör. Serkan ŞAHAN' a, her konuda yanımda olan ve çalışma boyunca emeğini esirgemeyen meslektaşlarım Canan Gonca ALTINORDU ve Nebiye KIZIL' a, destekleriyle yanımda olan çalışma arkadaşlarım İpek MURAT, Duygu HASERCAN, Zeynep TOPALAK ve emeği geçen tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, her daim yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

.

Hanife Zeynep CİHAN

Kayseri, Eylül 2011

KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE BOYAR MADDE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ

H. Zeynep CİHAN

Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Analitik Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2011

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu çalışmada eser düzeydeki tartrazinin belirlenmesi, çoklu duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon sistemi ile zenginleştirilmesi üzerinde çalışıldı. Karbon nanotüp üzerinde adsorbe olan tartrazin, 10 mL dimetilsülfoksit ile elüe edildikten sonra 425,9 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak tayin edildi. pH, tartrazin miktarı, örnek ve elüent akış hızları, örnek ve elüent hacmi, alkali ve farklı boyar madde matriks etkileri gibi çeşitli parametreler incelendi. Tartrazinin geri kazanım değerleri % 95 den yüksektir. Gözlenebilme sınırı 3,37 µg/L dir. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla çeşme suyuna, çeşitli meyve sularına ve ilaç örneklerine analit ekleme çalışmaları yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Boyar madde, nanotüp, zenginleştirme, katı-faz ekstraksiyonu, tartrazin

PRECONCENTRATION OF DYE ON CARBON NANOTUBE AND ITS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION

H. Zeynep CİHAN

Erciyes University, Graduate School of Health Science

Department of Analitical Chemistry

M.Sc. Thesis, September 2011

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In this study, trace-level determination of tartrazine, multi-walled carbon nanotubes filled with the enrichment column system were studied. Carbon nanotubes are adsorbed on tartrazine, after elue with 10 mL dimethylsulfoxide was determined as 425,9 nm spectrophotometric. pH, the amount of tartrazine, sample and eluent flow rates, sample and eluent volume, alkali and various parameters such as the effects of different dye matrix were investigated. Tartrazine recovery values are higher than 95%. Being able to observe minimum limitation is 3,37 µg/l. In order to test the accuracy of the method tap water, various fruit juices and drugs add the analyte were investigated.

Keywords: Dyes, nanotube, preconcentration, solid-phase extraction, tartrazine

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇ KAPAK	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
TABLOLAR LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
 1. GİRİŞ VE AMAÇ	 1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. BOYAR MADDE.....	3
2.1.1. Gıda Boyaları	4
2.1.2. Gıda Boyalarının Yapısı.....	4
2.1.3. Azo Boyar Maddeleri.....	5
2.1.4. Boyar Madde Tayin Yöntemleri	7
2.2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	9
2.2.1. İyon Değiştirme	9
2.2.2. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu	9
2.2.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu.....	10
2.2.4. Katı Faz Ekstraksiyonu	10
2.3. NANOTÜPLER	13
2.3.1. Yapısı ve Özellikleri.....	14
2.3.2. Karbon Nanotüp Elde Ediliş Metodları	16
2.3.3. Karbon Nanotüp Çeşitleri	17
2.3.4. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	18

Sayfa No

2.4. GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTOSKOPİSİ.....	20
2.4.1. Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	20
2.4.2. Görünür Bölge Spektroskopisinin Nicel Kullanımı	22
2.5. METOTLARIN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN BAZI	
ANALİTİK TERİMLER.....	22
3.GEREÇ VE YÖNTEM	24
3.1. GEREÇ	24
3.1.1. Kullanılan Aletler.....	24
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	25
3.2. YÖNTEM	28
3.2.1. Karbon Nanotüp Üzerinde Boyar Madde Zenginleştirilmesi ve	
Spektrofotometrik Tayini.....	28
3.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu..	28
4. BULGULAR	30
4.1. KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE BOYAR MADDE	
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ.....	30
4.2. GERİ KAZANIMA PH'NİN ETKİSİ.....	31
4.3. GERİ KAZANIMA ELÜENT TÜRÜNÜN ETKİSİ	32
4.4. GERİ KAZANIMA ÖRNEK AKIŞ HIZI ETKİSİ	32
4.5. GERİ KAZANIMA ELÜENT AKIŞ HIZI ETKİSİ	33
4.6. GERİ KAZANIMA ÖRNEK HACMİ ETKİSİ	34
4.7. GERİ KAZANIMA ELÜENT HACMİ ETKİSİ	35
4.8. MATRİKS ETKİLERİ.....	35
4.9. GÖZLENİLEBİLME SINIRI	36
4.10. ANALİTİK İLAVESİ	37
4.10.1. Çeşme Suyuna Analit İlavesi	37
4.10.2.İçecek Örneklerine Analit İlavesi.....	37
4.10.3.İlaç Örneklerine Analit İlavesi	38
4.11. GERÇEK ÖRNEKLERİN ANALİZİ	38
4.11.1. Çeşme Suyu ve İçecek Örneklerine Uygulama.....	38
4.11.2.İlaç Örneklerine Uygulama	39
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	40
6. KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	

KISALTMALAR

λ	: Dalga Boyu
I_s	: Numune ışınının şiddeti
I_R	: Referans ışının şiddeti
l	: Numune hücresinden geçen ışık ışınının yol uzunluğu
b	: Işın yolu
C	: Işık Hızı
ϵ	: Molar Absorpsiyon Katsayısı
A	: Absorbans
T	: Hücredeki Çözeltinin Geçirgenlik
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LC	: Sıvı Kromatografisi
LC-MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
UV- VIS	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FDA	: ABD'nin Gıda ve İlaç İdaresi
TDNT	: Tek Duvarlı Nanotüp
ÇDNT	: Çok Duvarlı Nanotüp
ZF	: Zenginleştirme Faktörü
FD&C	: Gıda, ilaç ve Kozmetikler (Food, Drug, and Cosmetics)
INS	: Uluslararası Numaralama Sistemi
JECF	: Birleşik FAO/WHO Gıda Katkıları Uzmanlar Komitesi
L	: Litre
mL	: Mililitre
M	: Molarite
g	: Gram
µg	: Mikrogram
mg	: Miligram

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. Tartrazinin Geri Kazanılmasına Elüent Türü Etkisi	32
Tablo 4.2. Örnek Akış Hızının Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi.....	33
Tablo 4.3. Elüent Akış Hızının Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi.....	33
Tablo 4.4. Örnek Hacminin Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi.....	34
Tablo 4.5. Elüent hacminin Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi.....	35
Tablo 4.6. Tartrazinin Geri Kazanılmasına Martiks Bileşeni Etkisi.....	36
Tablo 4.7. Çeşme Suyunda Tartrazinin Geri Kazanımı.....	37
Tablo 4.8. Limon Aromalı Toz İçecekten Tartrazinin Geri Kazanımı	37
Tablo 4.9. Kas Gevşetici İlaç' tan Tartrazinin Geri Kazanımı	38
Tablo 4.10. Çeşme Suyu, Limon Aromalı Toz İçecek, Limonata Aromalı Toz İçecek, Limon Aromalı Konsantre İçecekte Bulunan Tartrazin Derişimleri.....	39
Tablo 4.11. Bağırsak Düzenleyici İlaç, Kas Gevşetici İlaç, Antibiyotik İlaç Örneklerinden Tartrazinin Geri Kazanımı	39

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Tartrazinin Yapısı.....	7
Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu Uygulama Basamakları.....	11
Şekil 2.3. Nanomalzemeler.....	14
Şekil 2.4. Grafit, Grafen Levha ve Karbon Nanotüp.....	15
Şekil 2.5. Karbon Nanotüplerinin Genel Yapıları.....	15
Şekil 2.6. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp.....	18
Şekil 2.7. Bir Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri.....	21
Şekil 4.1. DMS’li Ortamda Kullanılan Standart Çözeltilerin Dalgaboyu Taraması.....	30
Şekil 4.2. DMS’li Ortamda Kullanılan Standart Çözeltilerin Kalibrasyon Eğrisi	31
Şekil 4.3. Tartrazinin Geri Kazanımına pH’nın Etkisi	31
Şekil 4.4. Örnek Hacminin Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi... ..	34

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojinin gelişmesi ile artan hava, su ve gıda kirlenmesinin oluşturduğu canlılar ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri, boyar maddelerin analizini güncel hale getirmiştir. Boyar maddelerin tayinlerinde, birçok enstrümental yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; adsorbent kullanarak katı faz ekstraksiyonundan sonra UV/VIS dedektörlü sıvı kromatografisi (LC), sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ve kapiler elektroforez yöntemlerini kapsar. UV/VIS spektrofotometresi boyar maddelerin için en sık kullanılan tekniklerden birisidir. UV/VIS ile tayinlerde karşılaşılan en büyük problem yüksek matriks etkisidir. Bu problemleri çözmek için analiti gerek uygun ortam içerisine almak, gerekse küçük hacim içerisinde toplayarak deriştirme amacıyla ayırma/zenginleştirme işlemleri uygulanır. Bu amaçla kullanılan çeşitli ayırma ve zenginleştirme teknikleri arasında katı faz ekstraksiyonu, çözücü ekstraksiyonu ve iyon değıştirme yöntemleri önemli bir yer tutar. Katı faz ekstraksiyonu (yada kolonda zenginleştirme) boyar maddelerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için çok yaygın olarak kullanılan yöntemlerinden biridir.

Katı faz ekstraksiyon tekniğinin uzun ve yavaş olmasına rağmen; basit, doğru ve kesinliğı yüksek sonuçlar elde edilmesi gibi avantajları da vardır. Çevre kirliliğı açısından daha az riskli olması sebebiyle de katı faz ekstraksiyon yöntemi üstünlüğe sahiptir. Ayrıca, akış enjeksiyonlu sistemlerle de kolaylıkla kombine edilebilmektedir (1).

Teknik, bir katı faz üzerinde uygun bir forma dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu ve sonrasında uygun elüsyon çözeltisi ile katı faz üzerinden desorpsiyonunu esas alan zenginleştirme yöntemi olup çalkalama ve kolon tekniği olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. Çalkalama tekniğinde, analitin içinde bulunduğu çözeltiye katı faz maddesi konarak belirli bir süre birlikte mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanır, tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır, katı fazda tutunan analitler uygun çözücü ile desorbe edilerek ya da doğrudan katı faz teknikleriyle tayin gerçekleştirilir. Kolon tekniğinde, kolonda, katı faz maddesi olarak genelde adsorpsiyon ile tutma kuvvetlerine sahip çeşitli polimerik maddeler, inorganik ve organik katı maddeler kullanılır (2).

Kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda özellikle Karbon nanotüplerin yeni adsorban madde olarak kullanılması dikkat çekmektedir. Bu katı fazların temel özellikleri arasında geniş yüzey alanına sahip olmaları, safsızlık içermemeleri gibi özellikler sayılabilir.

Boyar maddelerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için en yaygın kullanılan tekniklerden biriside, bir katı faz üzerinde uygun bir forma dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu ve sonrasında uygun elüsyon çözeltisi ile katı faz üzerinden desorpsiyonu esasına dayalı katı-faz ekstraksiyonudur (2).

Katı faz ekstraksiyonu ya da kolon ile ilgili literatürde yapılan çalışmaları genel olarak incelendiğinde her çalışmada o çalışmaya özgü kolon sistemi kurulduğunu, optimizasyonlarının yapıldığı görülmektedir. Yakın zamanlarda, inorganik ve organik bileşiklerin zenginleştirilmesi ve ekstraksiyonu için katı faz ekstraksiyonunda yeni adsorbentler kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında adsorbent olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak katı faz ekstraksiyon yöntemi ile çeşitli ortamlardaki tartrazin boyar maddesinin geri kazanılması amaçlanmıştır. Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için; pH' nın, elüent türünün, elüent ve örnek hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanmaya etkisi incelenmiştir. Gözlenebilme sınırı tayin edilerek geliştirilen yöntem; meyve suları ve ilaçlara uygulanmış ve yöntemin doğruluğu analit ilavesi ile kontrol edilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışmasında UV/VIS spektrofotometre cihazı temel cihaz olarak kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. BOYAR MADDE

Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere “boya” denir (3).

İnsanoğlu tarafından üretildiği bilinen en eski boya örneklerine ilişkin ilk bulgular buzul çağı mağara resimlerine dayanmaktadır. Bu resimler üzerinde yapılan kimyasal analizler, mağara insanların resim yapmada, kömür başta olmak üzere bitki öz suyu, kan, böğürtlün ve farklı renklerde çamurlar kullandıklarını göstermektedir. Renklendirmenin çoğunlukla çamurlara renklerini veren sarı, kırmızı ve kahverengi doğal demir oksitlerle yapıldığı anlaşılmaktadır (4).

Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapılu organik bileşiklere denir. Pigmentlerin aksine, boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar. Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda, ilaç ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birçok türü vardır.

Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Ancak, binlerce yıllık geçmişi olan boyama sanatında (19. yüzyılın ortalarında) ilk sentetik boyar maddelerin üretiminden önce sadece bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyar maddeler vardı. Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safrandır.

Ürüne sağladıkları renkler açısından düzenlendiğinde, boyalar; kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi, menekşe rengi, kahverengi, siyah, beyaz boyalar olarak gruplandırılabilir (5).

2.1.1. Gıda Boyaları

Gıdaları estetik ve psikolojik bakımdan cazibeli yapmak için renklendiricilerin kullanımı yüzyıllardır bilinmektedir. Gıdaların renklendirilmesi belirli ürünlerin istenilen estetik kalitesine izin verdiğinden dolayı gıda endüstrisi için önemlidir (6,7).

Genel bir tanımla, gıda boyaları sentezle bitkisel, hayvansal veya mineral kaynaklardan ekstraksiyon veya izolasyonla elde olunan ve herhangi bir gıdaya katıldığında bizzat kendi mevcudiyeti ile veya gıdanın bileşimindeki diğer bazı öğelerle reaksiyona girerek ona renk veren kimyasal maddelerdir (5).

Boya maddeleri gıdalara; işlem ve depolama sırasında gıda maddesinin kaybolan doğal rengini yeniden vermek, zayıf olan doğal rengi kuvvetlendirmek, gerçekte renksiz olan gıdalara renk vermek, düşük kalitelerini gizlememek koşuluyla cazip ve kabul edilebilen ürünler elde etmek için katılmaktadır (8).

Boya maddeleri gerek elde edildikleri kaynaklar ve kimyasal yapıları, gerek ürüne sağladıkları renkler açısından çok geniş farklılıklar arz eder. Gıdanın albenisini artıran özelliği rengidir. Cisimlerde renk, ışığın spektral dağılımına bağlı olarak ortaya çıkan bir görünüş olgusudur. Hemen her gıda maddesi için alışılmış bir renk istenmektedir. Teknolojik işlem görmüş gıda maddelerinde renk kaybı mutlaka görülmektedir. Bu nedenle modern gıda endüstrisi açısından gıda maddelerini çekici hale getirmek ve gıdaların albenisini artırmak için renk maddeleri etkili olmaktadır (9).

Dünya Sağlık Örgütü, 1956 yılında 40 ülkeyi kapsayan ve 114 yapay renk maddesi ile 50 doğal renk maddesini içeren listeleri yayınlamaya renkendiricilerin kullanımına izin vermiş ve gıda sektöründe uygulamaya alınmasına yol açmıştır (10).

2.1.2. Gıda Boyalarının Yapısı

Gıda renklendiricileri genellikle doğal (veya doğala özdeş) veya sentetik olarak sınıflandırılırlar. Doğal renklendiriciler genellikle sentetik renklendiricilerden daha düşük renk verme kuvvetine sahiptirler ve genellikle ışık, sıcaklık, pH ve redoks ajanlarına daha fazla hassastırlar. Doğal ve yapay renkler gıda boyar maddesi olarak kullanılır. Böylece gıda boyalarının yapısı 2 şekilde incelemek mümkündür (11,12).

Doğal Renk Maddeleri: Doğal renk maddeleri doğal kaynaklardan elde edilmekte ve bu renk maddelerinin gereksinim duyulduğu gıdalarda kullanılmaktadırlar (13).

Gıdalarda doğal olarak oluşan ve bu kaynaklardan elde edilen renk maddeleri farklı kimyasal yapılara sahip olmaları nedeniyle bir kısmı suda çözünür nitelikte olup pek çoğu ise suda çözünmemektedir. Bu durum doğal renk maddelerinin gıda uygulamalarında renk çeşitliliğinin sınırlandırılmasına neden olmaktadır. Bunlar; şekerlemeler, süt ürünleri, margarinler ve alkolsüz içeceklerde usulüne uygun olarak kullanıldığında istenilen sonuçlar elde edilebilmektedir (14).

Maalesef, doğal renklendiricilerin çoğu (antosiyantinler, karotenoidler ve betalainler) sentetik renklendiriciler gibi proses koşullarında aynı stabiliteye sahip değildirler. Günümüzde yapay renk maddelerine duyulan kuşku nedeniyle ve özellikle yeşil renkli sebze konservelerinde tartrazin ve green S kullanımı yerine, klorofil türevleri renk maddesi olarak kullanılmaktadır. Doğal renk maddeleri çok pahalı olmalarına rağmen, yapay renk maddelerine duyulan kuşku nedeniyle kullanımı her geçen gün artmaktadır (15,16).

Yapay Renk Maddeleri: Renk katkısı terimi gıda, ilaç veya kozmetikte renk verme kabiliyetinde olan bitkisel, hayvansal, mineral veya diğer doğal kaynaklardan elde edilen boya, pigment veya diğer maddeler (yapay renklendiriciler) için kullanılmaktadır (13).

Yapay renk maddelerinin suda çözünen ancak organik çözücülerde aynı özelliği göstermeyen bir karakteri vardır. Bu yüzden gıda endüstrisinde kullanımları kolaydır ve hiçbir sorun yaratmamaktadır.

Gıdalarda sıklıkla kullanılan suda çözünen yapay renklendiriciler; Allura Red, Amaranth, Azorubin, Brilliant Black, Brilliant Blue, Brown HT, Eritrosin, Green S, indigotin, Kinolin Sarısı, Litolrubin BK, Patent Blue V, Ponceau 4R, Red 2G, Sunset Yellow ve Tartrazin' dir (17).

Büyük çoğunluğunun yapısında azo grubu bulunduğundan bir kısmı azo boyalar olarak da tanınırlar.

2.1.3. Azo Boyar Maddeleri

Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyar maddelerinin sayısı diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışında,

diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan (-N=N-) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril rubu bulunur. Azo boyar maddelerini genel olarak şu şekilde formüllendirebiliriz: $Ar-N=N-R$. Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir (3).

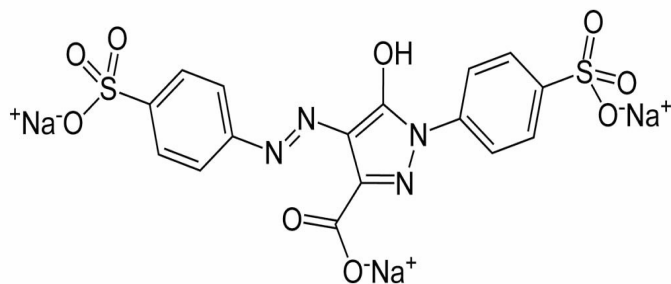
Alifatik grup içeren azo boyar maddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyar maddelerinin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar (3).

Gıdalara eklenen sentetik renklendiricilerin miktarını kontrol etmek ve sınırlamak için son yıllarda gayret edilmektedir. Bu nedenle azo boyar maddelerinin sağlık açısından önemi incelenmesi için bazı çalışmalar yapılmıştır. Gıda katkılarının epidemiyolojik çalışmaları insanlar için toksikolojik risk değerlendirmesinde önemli olmakla beraber, bu çalışmalar zordur çünkü maruz kalma tam olarak ölçülemeyebilir. Bu nedenle, risk değerlendirmesi büyük ölçüde laboratuvar toksisite çalışmalarına bağlıdır (18, 19).

Tehlike, bazı sentetik azo boyalarının insan sağlığına zararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bazı ilaçlara temas edildiği zaman bazı insanlarda alerji ve astım reaksiyonlarına, kanser gelişimine ve diğer hastalıklara neden olabilmektedir (20-22).

Tartrazin: Tartrazin pirazolin halkası içeren, monoazo yapıda, sertifikalı, sentetik bir boyadır (şekil 2.1). Azo boyaları içerisinde en çok kullanılanlardan birisi de tartrazindir.

Tartrazin, oksaloasetik ester ile fenilhidrazin-p-sülfonik asidin kondenzasyonu sonucu sentezlenir. Reaksiyon ürünü, diazot içeren sülfanilik asit ile birleştirilir. Oluşan ester, sodyum hidroksit ile hidroliz edilir. Diğer bir sentezlenme yolu ise, bir mol dihidroksitartarik asit ile iki mol fenilhidrazin-p-sülfonik asidin kondenzasyonudur (23-26).



Şekil 2.1. Tartrazinin yapısı (27)

Tartrazin; CI Food Fellow 4, FD&C Yellow No.5, Color Index (1975) No. 19140, INS No.102 gibi isimlerle de bilinir.

Molekül formülü : $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$,

Molekül ağırlığı : $534.37 \text{ g mol}^{-1}$ 'dür.

Tartrazin, turuncu-sarı renkte, toz halinde bir boyadır. Suda kolaylıkla çözünebilir ve altın sarısı renkte çözeltiler oluşturur. Tartrazinin olası indirgenme bölgeleri, $-C=C-$, $-C=N-$, $-N=N-$ yapılarıdır. Özellikle $-N=N-$ yapısı, indirgenmeye daha duyarlıdır. Tartrazin gıdalarda, kozmetik ürünlerinde ve günümüzde 124 ilacın formülasyonunda kullanılmaktadır. Günlük kabul edilebilir alım değeri $0-7,5 \text{ mg/kg}$ 'dır (28,29).

Türk Gıda Kodeksi Renklendiriciler Yönetmeliği' nde tartrazinin Türkiye'de kullanılabileceği gıdalar; alkolsüz aromalı içecekler, konserveler, bitter soda, meyve ve sebze şekerlemeleri, korunmuş kırmızı meyveler, şekerlemeler, süsleme ve kaplama maddeleri, hafif fırıncılık ürünleri, aromalandırılmış süt ürünleri, soslar, balıkların ve kabuklu su ürünlerinin ezmeleri, alkollü içecekler (bira, viski hariç) olarak özetlenebilir (30).

Tartrazin hassas insanlarda alerjik ve astım sorunlarına neden olabilir. Bu bileşiklerin analitik kontrolü toksisite ve karsinogenisitetleri yüzünden gıda endüstrisi için oldukça önemlidir (31).

Çocuklarda hiperkinetik davranış, diğer gıda katkı maddelerinin etkisi yanında, tartrazinin toksik etkilerine de bağlıdır.

2.1.4. Boyar Madde Tayin Yöntemleri

Gıdalardaki sentetik boyaların tanımlanması için özellikle şu sebeplerden dolayı iyi tanımlanmış kesin ve doğru metotlara ihtiyaç vardır: gıdalarda sentetik boyaların var olup

olmadığını belirlemek için, var olan boyaların miktarını belirlemek için, gıdalarda beyan edilmeyen boyaların yokluğunun doğrulanması için, proses ve depolama sırasında boyaların stabilitesinin kontrolü için (32).

Metotların bilimsel literatür incelemeleri, içeceklerdeki sentetik renklendiricilerin analizi için kullanılan çok sayıda teknik olduğuna işaret etmektedir. İçeceklerdeki renklendiricilerin belirlenmesiyle ilgili başlıca problemler renklendirici karışımları ve potansiyel etkileşimlerin oluşumundaki farklılıklardır. Renklendiricilerin analizi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilir (33).

Renklendiricilerin yün ipi veya poliamid üzerine adsorpsiyonu ve metanolik alkalın çözeltisinde desorpsiyonundan sonra kalitatif ve yarı kalitatif analizi ince tabaka kromatografisi, yüksek performanslı ince tabaka kromatografisi veya kağıt kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir (33).

Spektrofotometrenin kullanımı renklendirici karışımlarının ayrı ayrı kantitatif analizine izin vermektedir. Bu metot sıklıkla kullanılmaktadır, çünkü hızlı ve basittir. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) de renklendiricilerin ölçülmesi için kullanılmaktadır. Kütle spektrometresi, diferansiyel pulse polarografi, voltametri, iyon değiştirici HPLC, iyon çifti ters fazlı kromatografi veya ters fazlı kromatografi tanımlanmıştır. Renklendiricilerin analizi için diğer metotlar kapiler zon elektroforez ve misel elektrokinetik kapiler kromatografidir (34,35).

Diferansiyel pulse polarografi doğal boyalardan sentetik boyaların ayırt edilmesini, sentetik boyaların kolay ve doğru şekilde tanımlanmasını ve belirlenmesini sağlar. Son olarak bu teknik, zaman harcanılan numune hazırlamaları gerektirmez (36).

Kromatografik teknikler boyaların analizi için uygundur, fakat işlenmemiş numuneler kimyasal uygulamalar yapılmadan kolona verilemez. Bununla birlikte, bu metotların spektral absorpsiyon bantlarının üst üste binmesi ve analitik sinyal ölçümü üzerine matriksin etkisi gibi bazı sakıncaları vardır (36).

Türev spektroskopisi yöntemi UV ölçümlerinin Lambert-Beer yasasına göre türevi alınarak çakışan pikleri belirgin hale getirmeyle maddeleri ayırma metodudur. Boyar madde karışımları da bu yöntemle pek çok kez ayrılabilir (5).

2.2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Zenginleştirme yöntemleri sayesinde, büyük miktardaki bileşenden oluşan matriks içinde çok düşük derişimde bulunan madde, orjinal fazdan ayrılarak daha küçük hacimli ve daha uygun ikinci bir faz içine alınırlar. Böylece madde bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içine alınmakta ve dolayısıyla deriştirilmektedir.

Zenginleştirme yöntemleri sayesinde, maddenin derişimi artırıldığından yöntemin tayin kapasitesi artar. Matriksten gelebilecek girişimler azaltılarak yöntemin duyarlılığı arttırılır. Numunenin homojen olmayışından kaynaklanabilecek hatalar önlenerek, standart ile numune ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır.

Aşağıda yaygın olarak kullanılan boyar madde zenginleştirme yöntemlerine dair bilgiler sunulmaktadır.

2.2.1. İyon Değişirme

Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli çözeltiler geçirilerek tutunması istenen maddenin seçimli olarak tutulması sağlanır ve daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak 10^3 - 10^5 büyüklüğündedir. Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, tutunacak maddenin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda madde kolonda tutulur. İyon değıştirici seçiminde; değışirme hızı, iyon değıştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun eluent bulunması dikkate alınmalıdır (37).

2.2.2. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşik ve metal iyonlarının saflaştırılmasında ve deriştirilmesinde, ayırmada kullanılan en etkili metotlardan birisidir. Ayırmada birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olması temeldir. Genellikle ilk faz su, diğer faz su ile karışmayan organik çözücüdür. Bu yöntem; basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yere sahiptir (38).

2.2.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Yüzey aktif maddelerle uygulanan bu yöntemde, bir çözelti ortamına ilave yüzey aktif madde, ortamdaki ayrılması düşünülen madde ile hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak misel yapı oluşturur. Isıl işlem başlatılır ve bulutlanma noktası sıcaklığının üzerindeki değerlerde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar; ortamda bulunan yüzey aktif maddenin miktarca fazla olduğu yoğun faz ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun çok daha düşük olduğu sulu fazdır (39).

Bulutlanma noktası tekniği ile katı faz ayrılmasına dayalı önderiştirme adımlarının kullanımı, daha yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon sistemleri için kullanışlı bir alternatif sunmaktadır. Metal iyonları, proteinler, biyolojik örnekler veya güçlü bir politer farkı olan organik bileşekler gibi çok farklı karakter ve doğaya sahip türlerin önderiştirilmeleri yani zenginleştirilmelerinde başarıyla kullanılmaktadır (39).

2.2.4. Katı Faz Ekstraksiyonu

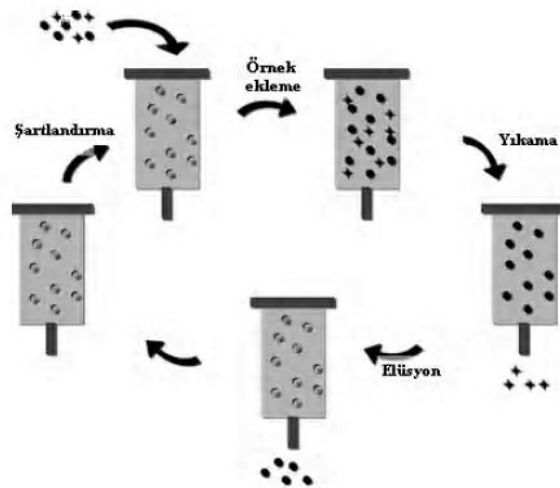
Ayrırma işlemi ile analitin analizine bozucu etki yapabilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla çeşitli kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyonu en çok tercih edilen zenginleştirme yöntemlerinden biri halini almıştır (40).

Katı faz ekstraksiyonu yöntemi aynı zamanda katı sıvı ekstraksiyonu olarak da adlandırılır. Düşük derişimli analitlerin zenginleştirilmesinde bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. En temel prensip, sulu fazdaki maddenin katı fazın aktif tarafına alınmasıdır. Transfer işleminin yapılabilmesi için en uygun optimum şartların belirlenebilmesi gerekir. Sistem sulu sıvı faz, tutunacak madde ve adsorban olmak üzere üç önemli bileşenden oluşmaktadır. Madde adsorban üzerine tutunduktan sonra, uygun bir eluent kullanılarak elue edilirler. Katı faz olarak, adsorblama kapasitesi yüksek adsorbanlar kullanılır (40).

Bir katı faz ekstraksiyonu metodu daima şekil 2.2' de açıklandığı gibi birbirini takip eden basamaklardan oluşur;

Birinci basamak, katı adsorbanın örneğin çözücüsüyle aynı olan uygun bir çözücü kullanılarak şartlandırılmasıdır. Bu basamak çok önemlidir. Çünkü bu basamak, dolgu maddesinin ıslanmasını ve fonksiyonel grupların solvatize olmasını sağlar. Buna

ilaveten, başlangıçta katı adsorban üzerinde bulunabilecek kirlilikleri uzaklaştırır. İkinci basamak, katı adsorban içerisinden örneğin süzülmesidir. Kullanılan sisteme bağlı olarak, örnek hacimleri 1 mL'den 1 L'ye kadar değişebilmektedir. Örnek, kolona yerçekimi, pompalama, vakum yardımıyla çektilerilerek ya da bir otomatik sistem ile verilebilir. Üçüncü basamak (isteğe bağlıdır), analitleri kolondan uzaklaştırmaksızın, katı adsorban üzerinde tutulmuş olan ortam bileşenlerini bertaraf etmek için katı adsorban düşük elüsyon şiddetinde uygun bir çözücü ile yıkanabilir. Dördüncü basamak, tutunan ortam bileşenlerini almayacak uygun bir çözücü ile analitlerin elüsyonundan oluşur. Çözücü (elüent) hacmi analitlerin kantitatif geri kazanılmasını sağlayacak şekilde ayarlanmalı ve buna ilaveten, elüent akış hızı ise yeterli elüsyonun sağlanması için doğru bir şekilde ayarlanmalıdır (41).



Şekil 2.2. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları (42)

Diğer zenginleştirme yöntemleri ile kıyaslandığında katı faz ekstraksiyonunun tercih edilme nedenleri ve oldukça önemli avantajları söz konusudur. Bunlar şu şekilde sıralanabilir;

- 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.
- Harcanan reaktif miktarı daha düşüktür.

- Daha az reaktif harcandığından maliyeti de düşüktür.
- Katı faz ekstraksiyonu işlemleri, akış enjeksiyon tekniklerinden olan on-line zenginleştirme tekniklerine de kombine edilerek kolaylıkla kullanılabilir.
- Katı faz ekstraksiyonu tekniğinde kullanılan çözücü miktarı çok az olduğundan çevreyi kirlenme riski daha düşüktür.
- Katı faz tekrar tekrar kullanılabilir (43).

Farhadi ve arkadaşları (44) tarafından; sodyum dodesil sülfat yüklü alümina kullanılarak hazırlanan mini kolon sistemiyle tekstil atık sularında eser düzeydeki malachite green'in zenginleştirilmesi için yeni, güvenilir ve basit bir metot geliştirmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (45) tarafından; Allura red ve Pancenau 4R nin tayininde çok duvarlı karbon nanotüp bazlı elektrokimyasal sensörler kullanmışlardır.

Turabik (46); bazik red 46 ve yellow 28 boyar maddelerinin spektrofotometrik tayini öncesi adsorbent olarak Bentonite kullanarak katı faz ekstraksiyon yöntemini geliştirmiştir.

Soylak ve arkadaşları (47); yaptıkları katı faz ekstraksiyon çalışmalarında Sepabeads SP 70 reçinesini adsorbent olarak kullanarak Rodamin B boyar maddesi için kolon sisteminde çalışmışlar ve çeşitli meşrubat, atık su ve ruj örneklerinde uygulamalarını yapmışlardır. Yine bir adsorbent kullanarak Allura Red boyar maddesi için bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirmişler ve çeşitli su örneklerinde uygulamalarını yapmışlardır (48).

Bueno ve arkadaşları (49); balıklardaki Malachite green boyar maddesi kalıntılarının belirlenmesinde sıvı kromatografi-kütle spektrometrik tayini öncesi katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir.

Carolina ve arkadaşları (50), çok değişkenli sınıflandırma teknikleri ve UV-VIS spektrofotometresi ile Sudan I-II-III-IV boyar maddeleriyle baharat karışımlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmışlardır.

Szostek ve arkadaşları (51) tarihi tekstil örneklerinde bulunan doğal boyar maddeleri, UV-VIS spektrofotometresi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi- kütle spektrometresiyle belirlemişlerdir.

Pinheiro ve arkadaşları (52), tekstil sanayisi atık sularında azo boyar maddelerinin indirgenmesinden oluşan aromatik aminleri UV spektrofotometresinde tayin etmişlerdir.

Gong ve arkadaşları (53), adsorbent olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak sulu çözeltilerden katyonik boyar maddeleri ayırmak için yöntem geliştirmişlerdir.

Ying ve arkadaşları (54), Azo boyar maddelerinin muamelesi için karbon nanotüpler kullanılarak TiO_2 in fotokatalitik aktivitesi ve adsorpsiyonunun artırılması üzerinde çalışmışlardır.

Zarei ve arkadaşları (55), Karbon nanotüp- PTFE katot ve sinirsel ağ modeli kullanarak peroksi pıhtılaştırma yaparak sulu ortamlardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için yöntem geliştirmişlerdir.

2.3. NANOTÜPLER

Malzeme bilimciler, kimyacılar ve fizikçilerin yoğun ilgisini çeken karbon nanotüpleri mukavemet, esneklik ve sertlik açısından malzeme bilimcilerin ilgisini; kimyacıların “nanotest-tüpleri” olarak ve fizikçilerin ise olağan dışı elektronik özellikleri nedeniyle ilgisini çekmiştir (56).

Canlıların temel taşı olan karbon, nanoyapı hali ile nanoteknoloji çağını başlatmadan önce doğal olarak bulunduğu gibi laboratuvar şartlarında da üretilmiştir. Karbon, sonlu boyutlarda nanometre seviyesinde sağlam yapılara da sahip olmasından dolayı ayrıcalıklı bir element olup, periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerleri bulunan tek elementtir (57).

Karbonun genel yapıları grafit, elmas, karbon nanofiber, camsı karbon, siyah karbon, karbin, karbolit, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C_{60}) ve karbon nanotüp şeklindedir. Elektrokimyasal sentez de dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle elde edilirler (58).

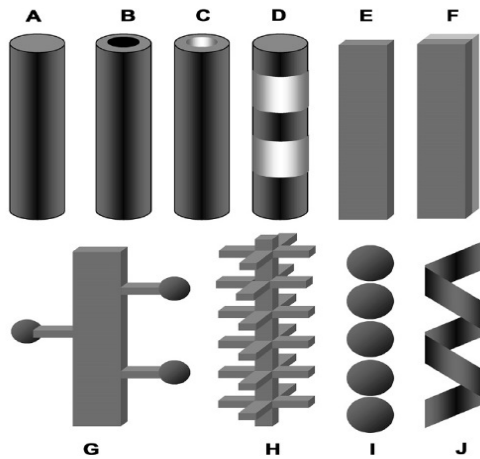
Karbon nanotüpleri 1991 yılında Nec çalışmanı Sumio Iijima tarafından ark buharlaştırma tekniği ile fullerenlerin sentezinde katot üzerinde biriken maddeler üzerinde çalışırken ilk defa keşfedilmiştir. Bu sentezde argon ortamında iki karbon elektrotu üzerine yüksek bir akım uygulanmaktadır. Iijima, katodik kalıntının merkez çekirdeğinde nanoparçacıklar ve nanotüpler halinde kapalı grafit yapıların olduğunu bulmuştur. Kısa bir süre sonra, Iijima’nın laboratuvarında Thomas Ebbesen ve Pulickel Ajayan farklı ark

buharlaştırma şartlarında nanotüplerin büyük miktarlarda nasıl üretileceğini göstermişlerdir (59).

Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılmaktadır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşımaktadır. Genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, bir metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılabilir.

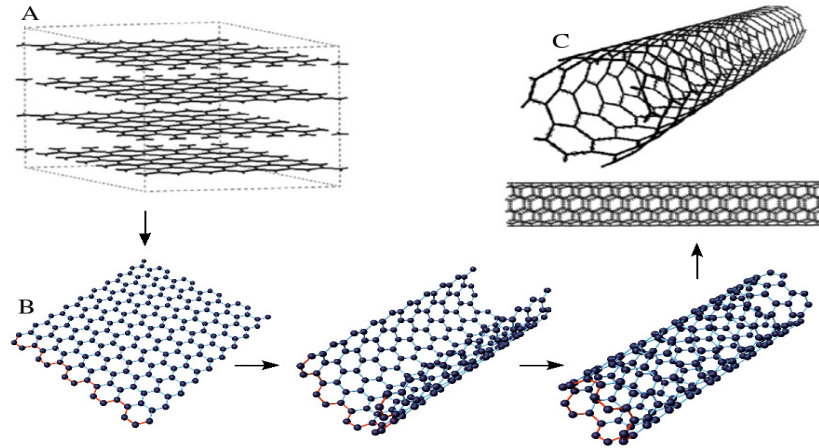
2.3.1. Yapısı ve Özellikleri

Nanomalzemeler, en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan maddesel sistemlerdir. Uzunluk/genişlik oranı çok yüksek olan nanomalzemeler, karbon nanotüplerinin ve benzer yapıların keşfi ile özellikle ilgi kaynağı olmuştur. Şekil 2.3.'den de görüldüğü üzere nanomalzemeler çok farklı biçimlerde olabilmektedir (60).



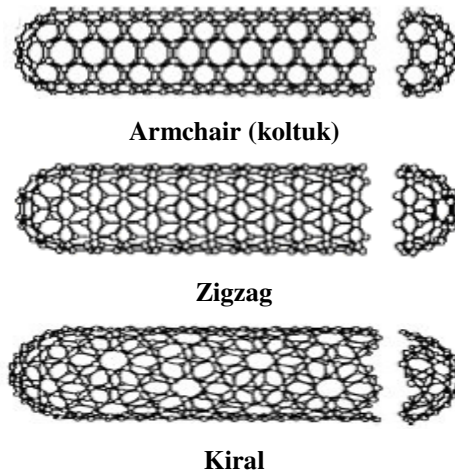
Şekil 2.3. Nanomalzemeler. (A) nanotel ve nanoçubuklar, (B) nuve-kabuk yapıları, (C) nanotüpler, (D) heteroyapılar, (E) nanokuşaklar, (F) nanoşeritler, (G) dendritler, (H) hiyerarsik nanoyapılar, (I) nanotanecik dizilimleri, (J) nanosarmallar (60)

Karbon nanotüpler, diğer tüm nanomalzemeler içerisinde belki de en büyük öneme sahip olanlardır. En basit manada, nanometre çaplı, μm boylu borsal yapılardır. Diğer bir ifade ile nanotüpler, yapısal açıdan bakıldığında, tek ya da daha çok grafen (grafitin tek bir katmanı) levhadan yapılı, içi boş bir silindir gibi hayal edilebilir. Söz konusu silindirin çapı 0.4 nm' den 100 nm ya da daha yüksek değerlere kadar çıkabilir. Üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak çok farklı olabilen (Şekil 2.4) karbon nanotüplerin boyları ise yüzlerce μm 'den cm mertebesine kadar çıkabilir (61).



Şekil 2.4. Grafit (A), grafen levha (B) ve karbon nanotüp (C) (61)

Grafit gibi nanotüpler de karbonun birbirine bağlı 6 üyeli halkaları veya hekzagonlarından oluşur. Karbonun bu hekzagonalları nanotübün tüm yüzeyine yayılır ve etkileyici niteliklerinin kaynağıdır. Nanotüplerin kiralılığı genel olarak üç grupta ele alınabilir. Hekzagonların nanotüp uzunluğuna bağlı olarak uzaysal oryantasyonun sabit olmaması nanotüplerin armchair (koltuk), zigzag ve kiral olmak üzere üç ayrı şekilde sınıflandırılmasına yol açmıştır. Bunlardan koltuk ve zigzag nanotüpler bağ örgülerinin açık bir uca ulaşmasından sonra isimlendirilmiştir. Diğerlerinin tamamı kiral yapıdaki nanotüplerdir. Zigzag nanotüpler $(n,0)$ formunda kiral vektörlere sahip olup bu yüzden örgü yapı hücreleri nanotüp eksenine diktir. Koltuk nanotüpler kiral vektörlere (n,n) sahiptir ve bağlar nanotüp eksenine dik biçimde uzanır. 0 ile 30° arasında kiral açılara sahip tüm diğer nanotüpler kiral nanotüpler olarak adlandırılır (62).



Şekil 2.5. Karbon nanotüplerinin genel yapıları (62)

Karbon nanotüpleri çok farklı şekillerde ve farklı yöntemlerle elde edebilmekte ve boyutları, özellikleri saflık dereceleri açısından farklılıklar göstermektedir. Diğer taraftan karbon nanotüplerinin üretiminin zor ve pahalı olması da önemli bir problemdir. 1996’ da Rice Üniversitesindeki grubun daha verimli bir şekilde tek katmanlı nanotüpleri üretmesiyle, karbon nanotüpler üzerine büyük miktarda deneyler yapılmasının önünü açtı. İstenilen nanotüpler 1200 °C de fırında karbonun lazer buharlaşması sonucu elde edilmiştir (63).

2.3.2. Karbon Nanotüp Elde Ediliş Metodları

Karbon nanotüpleri genel olarak ark boşalım, lazer aşındırma ve karbon buhar birikimi olmak üzere üç ayrı metotla üretilmektedir. Nanotüp yapısının oluşumuna ait yollar detaylı olarak bilinmemekle birlikte nanotüp yapısının oluşumunda birden çok mekanizmanın rol aldığı düşünülmektedir. Üç basamaklı bir mekanizmaya göre nanotüplerin ve fullerenlerin oluşumunda metal katalizör parçacığı üzerinde öncelikle bir başlatıcı bir C₂ yapısı oluşur. Bu yarı kararlı karbür parçacığından hızla çubuğa benzer bir yapı oluşurken grafit özelliğinde duvarlar yavaşça meydana çıkar. Bu mekanizma elektron mikroskobu görüntüleri ile açığa çıkarılmıştır. Farklı üretim tekniklerinde kullanılmakta olan farklı atmosferik şartlara göre küçük değişiklikler olmasına rağmen genel olarak her üç teknikte de karbon nanotüp yapısının oluşum şekli benzerdir.

Ark Bosalım (Arc Discharge) Tekniği: Bu metotta; nötr atmosferde grafitten yapılmış, birbirine çok yakın iki elektrot arasında doğru akım uygulanır. Voltaj elektrotlar arasındaki gazı indirgemeye yeterli olmaktadır ve sonuçta iki elektrot arasında yaklaşık 100A’lık bir akım oluşmaktadır. Anottaki karbon atomları buharlaşmakta ve katodda birirmektedir. Katot incelendiğinde ise amorf karbon, grafit nanoparçacıkları, fulleren, çok katmanlı nanotüpler gözlemlenebilmektedir. Aynı sistemde tek katmanlı nanotüplerin eldesinde ise anotta geçiş meteline (Co, Ni, Fe) doyurulmuş grafit kullanılmaktadır (64).

Lazer Aşındırma Tekniği: Bu yöntemde de karbon buharlaştırılarak tek duvarlı nanotüpler elde edilmektedir. İlk verimli tek duvarlı karbon nanotüp üretimi bu yöntem ile olmuştur. Metotlardan en pahalısıdır. Yöntemde; geçiş metalleri ile doyurulmuş grafit, 1200 derecede tutulan ve içinden argon akan bir ocağın içinde bulunan yüksek

güçte bir lazerin ışınlarına maruz bırakılmaktadır. Oluşan nanotüpler ocağın diğer ucunda toplanmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı yüksek sıcaklık gerektirmesidir (64).

Karbon Buhar Birikimi: Bu metotta gaz fazında bir karbon ile gaz haldeki karbon molekülüne enerjinin geçmesi için metan, etan, asetilen gibi enerji kaynakları kullanılır. Enerji kaynağı reaksiyona girecek atomik karbonu oluşturmak amacı ile kullanılır. İki aşamadan oluşan bu yöntemde öncelikle katalizör yüzeyi hazırlanır. Gaz fazındaki karbon Ni, Fe veya Co gibi bir katalizörle kaplanmış ve ısıtılmış olan substrata doğru hareket eder. İkinci aşamada nanotüpler kimyasal olarak veya ısıtılma ile aşındırılmış yüzeyde kümeler oluşturarak elde edilir. Karbon nanotüpleri bu metotta 650-900 °C sıcaklıkta sentezlenir.

Bu metodunun avantajları daha büyük miktarlarda ürün elde edilebilirken daha düşük sıcaklıklarda çalışılması, düzgün bağlı karbon nanotüpleri elde edilebilmesidir (61).

2.3.3. Karbon Nanotüp Çeşitleri

Genel olarak karbon nanotüpleri içiçe geçmiş tüp sayılarına göre tek duvarlı, çift duvarlı, çok duvarlı vb. şeklinde isimlendirilir. Uzunlukları ve çapları üretim yöntemlerine göre değişmekle birlikte çap uzunluk oranı 100 ile 1000 arasında değişmektedir (56).

Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri: Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir ve 1-2 nm aralığında değişen Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir. Ancak, zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri ile 0,4 nm kadar küçük çaplı TDKNT' ler de üretilebilmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüpleri her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir. Teorik çapı en az 0,4 nanometre, ortalama 1,2 nm' dir. Çok duvarlı tiplerine göre daha esnek özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüpleri bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılma ile küçük daireler haline getirilebilir. Bağ yapıları zigzag ve koltuk olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır (65).

Çift Duvarlı Karbon Nanotüpler: Çift duvar nanotüpler, adından da anlaşıldığı gibi, iki atom kalınlığındaki karbon nanotüplerdir. Çift duvarlı karbon nanotüpler, eş eksenli tek duvarlı karbon nanotüplerin birleşmesiyle oluşan karbon nanotüplerin tek formudur. Bu nedenle, çift duvarlı karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüplerin esnekliğiyle, çok duvarlı karbon nanotüpler' lerin elektiriksel ve termal kararlılığını

sergiler, çok duvarlı karbon nanotüplerin ve tek duvarlı karbon nanotüplerin her ikisinin özelliklerinin karışımını içerir (64).

Cumings ve arkadaşları (66); alüminyum buharı içerisinde demir tuzlarının yoğunlaştırılmasından katalizör türeterek ve bu katalizör üzerinde çift duvarlı karbon nanotüp hazırlamışlardır.

Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler: Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmiş halidir ve tek duvarlı karbon nanotüplerden farklı özellikler gösterirler. ÇDKNT, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. ÇDKNT'lerin iç çapları 0,4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm olarak gösterilmiştir (67). Şekil 2.6' da çok duvarlı karbon nanotüp görülmektedir.



Şekil 2.6. Çok duvarlı karbon nanotüp (67)

2.3.4. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüpler çevredeki değişime çok kuvvetli bir elektronik tepki verdiği için, bir çok şirket nanotüplerden sensör üretmeye çalışmaktadır. Karbon nanotüpler belli çeşit gazlarla temasa geçtiklerinde iletkenlikleri değişmektedir. Eğer nanotüp belli bir antijenle birleşecek yapıda yapılırsa, mekanik rezonansındaki değişime göre nanotüpün bu antijeni tutup tutmadığı anlaşılabilir. Karbon nanotüpten yapılmış ve CO gazına çok hassas bir sensör ile soba zehirlenmeleri azaltılabilir. Ya da fabrikalardaki tehlikeli maddelerinin sızıntıları anında tespit edilebilir (68, 69).

Nanoelektronik ve bilgisayar teknolojilerinde elektronik araçların nanometre ölçeklerinde elde edilmesiyle halen kullanılan sistemlerinin işlem güçleri ve kapasiteleri bir kaç kat artacaktır. Nanoteknolojinin kullanım alanlarından biri olarak önerilen kuantum bilgisayarların geliştirilmesiyle günümüzün en modern bilgisayarları olan Pentium bilgisayarlar ile kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek mümkün olacaktır (70).

Bununla birlikte, metalik nanotüpler kullanılarak yapılan alan etkili transistörlerin bilgisayar mantık devrelerinde kullanılması gibi birkaç nanotüp temelli cihaz uygulaması gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, nanotüp elemanların üretimi ve aygıt yapılarında birleştirilmeleri uğraştırıcı sorunlar ortaya koyar (70).

Atomik kuvvet mikroskobu sivri ucu kullanılarak daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmektedir. Nanotüplerin yüzeyine atom bağlanamadığı için kompozit malzeme yapımı zordur. Diğer bir zorluk ise nanotüplerin çok güzel bir biçimde dizilememesidir. Son olarak ise karbon nanotüpler günümüzde çok pahalıdır (68,69).

Tıp ve sağlık sektöründe nanoteknoloji yasayan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkânı yaratabilir. Yaşayan organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçlar üretilmesi ile birçok yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesi olasıdır. Sadece hastalığın bulunduğu ve veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkân sağlayan teşhis araçları, nano teknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilir (70).

Havacılık ve uzay araştırmaları çok maliyetli teknolojilerdir. Havacılık ve uzay araçlarının imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı maliyetlerin yüksekliğinde çok önemli bir yer tutar. Nanoteknoloji bu malzemelerin ağırlığının önemli ölçüde azaltılması ile maliyetlerin düşürülmesini sağlayabilir. Ayrıca çekme direnci çelikten kat kat yüksek nanotüpler sayesinde dünya yüzeyinden atmosfere kadar yükselebilecek yapılar inşa edilmesi potansiyel uygulama alanları içinde yer alabilir. Böylece uzay araştırma maliyetlerinin büyük bir kısmını meydana getiren fırlatma maliyetleri düşürülebilir (70).

Bilim adamları karbon nanotüpten işlemci yapmak için uğraşmaktadırlar. Transistor, ekran, süper iletkenler, miknatıs da uygulamaların içindedir. Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucu, nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir. Nanotüplerle ilaç taşınması yapılmak istenmektedir. En büyük sorun ise nanotüplerin insan sağlığı için uygun olup olmadığının bilinmemesidir (71).

Sonuç olarak, tüm bu potansiyel uygulama alanları Karbon nanotüplerin fiziksel ve elektronik özelliklerinin belirlenmesi ile mümkün olacaktır. Nanotüplerin kullanılabileceği alanlarda farklı sıcaklıklar söz konusudur. Örneğin uzay araştırmalarında düşük sıcaklıklar veya yüksek sıcaklıklar göz önüne alınmalıdır.

Dolayısıyla nanotüplerin fiziksel ve elektronik özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin incelenmesi araştırmalarda önemli bir yer tutar (70).

2.4. GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının dalga boyunun veya şiddetinin ölçülmesi ile ilgili bilim dalıdır. Her atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişikliklerin izlendiği, ölçüldüğü alanlar spektroskopide en yaygın teknikleri oluştururlar (72).

Elektromanyetik ışımaya, uzayda birbirine dik manyetik ve elektrik alan bileşenli bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımının en çok bilinen türleri, gözle algıladığımız görünür ışın (visible) ve ısı şeklinde algıladığımız kızılötesi (IR, infrared) ışınlarıdır. Nükleer ışınlar, X-ışınları, mor ötesi (ultraviyole, UV), mikrodalga ve radyo ışınları ise elektro manyetik ışımının diğer türleridir (72).

Ultraviyole ve görünür (visible) bölgeye dayanan absorpsiyon ölçümleri, on binlerce inorganik ve organik bileşiğin tanınmasında ve tayininde yaygın kullanım alanı bulur. Moleküler ultraviyole/ görünür bölge absorpsiyon yöntemleri belki de dünyada kimya ve klinik laboratuvarlarında en çok kullanılan kantitatif analiz teknikleridir (73).

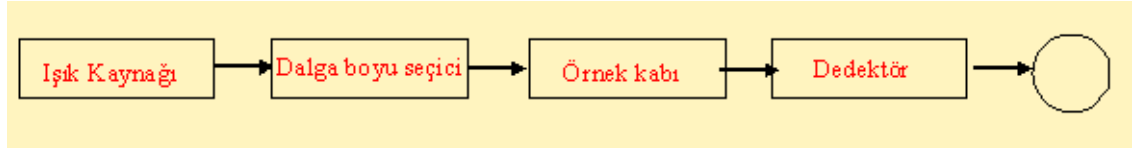
Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın I_0 ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır (73).

UV-VIS spektroskopisinde ışımının soğurulması, daha düşük enerjili orbitaldeki elektronların daha yüksek enerjili orbitale uyarılmasıyla ışımının enerjisinde bir azalmaya yol açar (74).

2.4.1. Absorpsiyon Spektrofotometresi

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bu spektrofotometre düzeneği Şekil 2.7' de görüldüğü gibi başlıca, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi,

dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür (75).



Şekil 2.7. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri (75)

Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri ve giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir (75).

Bir UV/VIS spektrofotometre, elektromanyetik spektrumun UV ve görünür bölgelerinde her dalga boyunda soğurulan ışığın miktarını ölçer. Standart bir cihazda bir ışık ışını ikiye yarılr; ışının bir yarısı (numune ışını), doğrudan anilize edilecek bileşiğin bir çözeltisini içeren şeffaf bir hücreden geçer ve diğer yarısı (referans ışını) bileşiği içermeyen, fakat çözücüyü içeren benzer bir hücreden geçer. Çözücüler analiz için kullanılacak spektrum bölgesinde geçirgen olacak şekilde seçilir. Alet istenilen dalga boylarında tarama yapmak için iki ışının şiddetlerinin bir karşılaştırmasını yapacak şekilde tasarlanmıştır. Eğer bileşik belirli bir dalga boyunda ışığı soğurursa, numune ışınının şiddeti (I_s), referans ışının (I_R) şiddetinden daha az olur (74).

UV-Vis spektrofotometreler bu bölgede absorbansa (A) karşı dalga boyu grafiğini otomatik olarak kaydeder. [Belirli bir dalga boyundaki absorbans $A_\lambda = \log(I_R / I_s)$ eşitliğiyle belirlenir.] Böyle bir grafik bir absorpsiyon soğurma spektrumu olarak adlandırılır. Soğurma maksimumu, soğurma şiddetini veya gücünü belirten bir başka nicelik olarak gösterilir ki bu da molar absorptivite (ϵ) olarak isimlendirilir (74).

Molar absorpsitivite, belirli bir dalga boyunda gözlenen soğurmanın (A), numune hücresinden geçen ışık ışınının yol uzunluğu (l) (santimetre olarak) ve numunenin molar derişimiyle (C) ilişkisini gösteren sabit bir orandır;

$$\epsilon = A / C \times l \quad (74)$$

2.4.2. Görünür Bölge Spektroskopisinin Nicel Kullanımı

Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektrometrisi, kimyacıların nicel analizlerde en çok yararlandıkları yöntemlerden biridir. Bu spektrofotometrik ve fotometrik yöntemin başlıca özellikleri aşağıda verildiği gibi sıralanabilir.

Yaygın uygulanabilirlik; daha önce bahsedildiği gibi pek çok sayıda inorganik, organik ve biyokimyasal madde, ultraviyole ve görünür ışınları absorplar ve bu yüzden doğrudan nicel tayinleri mümkündür. Pek çok madde de, kendisi absorpsiyon yapmasa da absorplayıcı türevlere dönüştürülerek tayin edilebilir.

Hassasiyet; absorpsiyon spektroskopisinin tipik tayin sınırları 10^{-4} M- 10^{-5} M arasındadır, işlemlerde bazı iyileştirmelerle bu sınırların 10^{-6} M' a, hatta 10^{-7} M' a indirilmesi de mümkündür.

Orta yüksek seçicilik; analitin tek başına absorpsiyon yaptığı bir dalga boyu bulunabilirse, ön ayırımlara gerek kalmaz. Ayrıca, kimi hallerde, başka bir maddenin absorbansı ile analitinki örtüşse bile, başka dalga boylarında da ölçüm yapılarak bir ayırma işleminden kaçınılabılır.

Yüksek doğruluk; ultraviyole/görünür bölge spektrofotometrik veya fotometrik ölçümleri sonucu elde edilen derişim değerlerinin bağıl hatası % 1-5 arasındadır. Özel önlemler alınarak bu hatalar binde birkaç mertebesine indirilebilir.

Kolaylık ve rahatlık; modern cihazlarla, spektrofotometrik ve fotometrik ölçümler kolaylıkla ve hızlı bir şekilde yapılabilir. Ayrıca bu yöntemler otomasyona da uygundur (76).

2.5. METOTLARIN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN BAZI ANALİTİK TERİMLER

Doğruluk: Alınan sonucun gerçek değere yakın olma özelliğidir. Mutlak hata gerçek değerden sapmayı verir. Bir sonucun doğruluğu, şüphesiz güvenilirliğinin ölçüsüdür. Ancak gerçek değer genellikle bilinmediğinden, sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslararası sertifikalı standart örnekler esas alınabilir (77).

Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlar olup, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve yüksek tekrarlanabilirlik niteliklerini birlikte taşırlar.

Tekrarlanabilirlik: Sonuçların tekrarlanabilirliğine veya aynı metot ve teknikle elde edilen sonuçların birbirlerini tutarlılığına denir. Bir analizde elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğini belirtmek için; ortalama değerden sapma, orta değerden sapma, yayılma, bağıl hassaslık, standart sapma değerleri kullanılır.

Duyarlılık: Derişime karşı ölçülen sinyaldeki değişim, duyarlılık olarak tanımlanır.

Gözlenebilme (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ): Gözlenebilme sınırı (LOD), örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktardır, örneğin sinyal olarak okunabildiği en düşük derişimdir. Tayin sınırı (LOQ) ise kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük miktardır (78).

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

$$\% \text{ Geri kazanım} = (\text{ölçülen absorbans} / \text{referans madde absorbansı}) \times 100$$

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada, marketlerde satılan çeşitli içeceklerdeki tartrazin boyar maddesinin tayinini ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiş, bu amaçla adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmıştır. Karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunan tartrazin, dimetilsüfoksit (DMS) ile elüe edilip daha küçük bir hacme alınarak zenginleştirilerek elüsyon çözeltisindeki tartrazin ultraviyole spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

3.1. GEREÇ

3.1.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar

UV/VIS Spektrofotometresi: Bu çalışmada boyar madde tayinleri HITACHI 150-20 model UV spektrofotometresi ile gerçekleştirildi.

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların ve boyar madde örneklerinin tartımları OHAUS Adventurer Pro tipi (0,1 mg hassasiyetli) analitik terazide yapılmıştır.

pH metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerini ölçmek için Sartorius PT-10 model pH metre kullanılmıştır.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Elga marka Purelab Prima model saf su cihazı kullanılmıştır.

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

Buzdolabı: Deneylerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde AEG marka ARCTIS model buzdolabı kullanılmıştır.

Cam ve Plastik Malzemeler: Erlen, beher, balon joje, kolon ve süzme düzenekleri, polietilen saklama kapları, santrifüj tüpleri, cam tüpler, baget gibi deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerden gelebilecek kimyasal kirlenmeleri ve analit kayıplarını önlemek amacıyla uygulamalardan önce temizlik işlemi yapılmıştır. Temizlik işleminde, malzemeler deterjanlı su ile iyice yıkanıp bol su ile durulandıktan sonra %10' luk HNO_3 çözeltisinde bekletilmesinin akabinde saf su ile iyice durulanıp kurutularak kullanılmıştır.

Mikropipetler: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Nichiryo marka 20-200 μL , 100-1000 μL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında iç çapı 1 cm ve uzunluğu 15 cm olan mini bir cam kolon kullanılmıştır. Temizlenmiş kolonun en altına bir parça cam pamuğu konularak, üzerine 200 mg kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp (Aldrich Milwaukee, WI, USA, katalog no: 636614) yerleştirilmiştir. Kolondaki nanotüpün yatak yüksekliği yaklaşık 1,5 cm olarak tespit edilmiş, yerleştirilen nanotüpün üzerine çalışmalar süresince tasmayı önlemek üzere tekrar cam pamuğu konmuştur. Nanotüp yerleştirilmiş kolon her kullanımdan önce sırasıyla 5 mL DMS ve 20-25 mL saf su ile yıkanmıştır. Ardından kolondan geçirilecek olan model çözeltinin pH sına göre ilgili pH tamponu kolondan geçirilmiştir.

3.1.2.Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Çok Duvarlı Karbon Nanotüp: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp, Aldrich, USA firmasından temin edilmiştir. Bazı özellikleri şöyledir;

- Dış çapı: 20-40 nm, iç çapı: 5-10 nm, uzunluk: 0,5-50 μm
- Erime noktası: 3652-3697 $^{\circ}\text{C}$, yoğunluğu: 2,1 g/mL, yüzey alanı: 300 m^2/g .

Tartrazin Boyar Maddesi: Çalışmada model çözeltilere 1 mL, 1×10^{-5} M tartrazin çözeltisi ilave edilmiştir. Çözeltiyi hazırlamak için; 0,5 g katı tartrazinden alınıp saf su ile tamamlanarak önce molaritesi 1×10^{-3} olan 50 mL çözelti hazırlanmış daha sonra bu çözeltiden 0,5 mL alınarak, 50 mL' lik 1×10^{-5} M tartrazin çözeltisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi elde etmek amacıyla farklı konstrasyonlarda tartrazin içeren standart çözelti hazırlanmıştır.

Allura Red: Çalışmada boyar madde matriks etkileri incelenirken kullanılan 1×10^{-3} M allura red çözeltisinden 0,5 µg/mL alınıp model çözeltiye ilave edilmiştir. Geri kazanım sonuçları matriks etkisi kısmında verilmiştir.

Karamel Boyar Maddesi: Laboratuar stoklarında bulunan 100 µg/mL' lik çözelti halinde bulunan karamel boyar maddesi, deneysel kısımda matriks etkileri incelenmesi amacıyla kullanılmıştır.

PEA Green Boyar Maddesi: Laboratuar stoklarında bulunan 100 µg/mL' lik çözeltisinden 0,5 µg/mL model çözeltiye ilave edilerek, tartrazini geri kazanmada matriks etkisi gözlenmiştir.

Rodamin B Boyar Maddesi: Laboratuar stoklarında bulunan 1×10^{-5} M' lik çözelti halinde bulunan Rodamin B, deneysel kısımda matriks etkileri incelenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Dimetilsülfoksit (DMS): Formülü $(CH_3)_2SO$ olan organokükürt bileşiğidir. Rensiz ve sıvı halde olan bileşik önemli bir polar çözücüdür. Laboratur stoklarında bulunan dimetilsülfoksit (Merck 1.03053) çalışma boyunca elüent olarak kullanılmıştır. Analitik saflıkta olup yoğunluğu 1,01 g/mL, KN: 189 °C ' dir

Dimetilformamit (DMF): Elüent türü taramasında kullanılan organik çözücü (Merck 1.03053) analitik saflıkta olup yoğunluğu 0,950 g/mL, KN ise 153 °C dir.

Aseton: Elüent türü taramasında kullanılan organik çözücü (Merck 1.00013) analitik saflıkta olup yoğunluğu 0,791 g/mL, KN ise 56 °C dir.

Asetonitril: Elüent türü taramasında kullanılan organik çözücü (Merck 1.00003) analitik saflıkta olup yoğunluğu 0,950 g/mL, KN ise 153 °C dir.

Etanol: Elüent türü taramasında kullanılan organik çözücü (Merck 1.00986) analitik saflıkta olup yoğunluğu 0,791 g/mL, KN ise 79 °C dir.

Metanol: Elüent türü taramasında kullanılan organik çözücü (Merck 1.06009) analitik saflıkta olup yoğunluğu 0,792 g/mL, KN ise 65 °C dir.

1-propanol: Elüent türü taramasında kullanılan organik çözücü (Merck 1.00996) analitik saflıkta olup yoğunluğu 0,804 g/mL, KN ise 97 °C dir.

HCl Çözeltileri: pH ayarlamak amacıyla kullanılan HCl çözeltileri, analitik saflıktaki yoğunluğu 1,19 g/mL olan, % 37' lik Merck marka stok çözeltisinden istenilen derişimlerde ve miktarlarda alınarak saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

NaOH Çözeltileri: pH ayarlamak amacıyla kullanılan NaOH çözeltileri, analitik saflıktaki maddeden istenilen derişimlerde ve miktarlarda hesaplanarak tartılıp alınmış, saf su ile seyreltme yoluyla hazırlanmıştır.

pH 2,0 Tamponu: pH' sı 2,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, (d= 1,71 g/mL) % 85' lik o-H₃PO₄' den 245 mL, NaH₂PO₄.2H₂O' dan 3,118 g alınarak karıştırılmış ve 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 3,0 Tamponu: pH' sı 3,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, % 85' lik o-H₃PO₄' den 135 mL, 3,118 g NaH₂PO₄.2H₂O' dan alınarak karıştırılmış ve saf su ile 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 4,0 Tamponu: pH' sı 4,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözülmüş, üzerine 57,6 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 5,0 Tamponu: pH' sı 5,0 olan tampon çözelti, 9,073 g Na₂HPO₄ alınıp 1 L' de çözelerek hazırlanan çözeltiden 1,15 mL alınıp üzerine, 11,866 g KH₂PO₄ alınıp 1 L saf suda çözümlenerek elde edilen çözeltiden 98,85 mL ilave edilerek hazırlanmıştır.

pH 5,5 Tamponu: pH' sı 5,5 olan tampon çözelti, 9,073 g Na₂HPO₄ alınıp 1 L' de çözelerek hazırlanan çözeltiden 4,35 mL alınıp üzerine, 11,866 g KH₂PO₄ alınıp 1 L saf suda çözümlenerek elde edilen çözeltiden 95,65 mL ilave edilerek hazırlanmıştır.

pH 6,0 Tamponu: pH' sı 6,0 olan asetat tampon çözelti hazırlamak için, 11,7 g CH₃COONH₄ suda çözülmüş, üzerine 500 µL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır. pH' sı 6,0 olan fosfat tamponu hazırlamak için, 9,073 g Na₂HPO₄ alınıp 1 L' de çözelerek hazırlanan çözeltiden 13,8 mL alınıp üzerine, 11,866 g KH₂PO₄ alınıp 1 L saf suda çözümlenerek elde edilen çözeltiden 86,2 mL ilave edilmiştir.

pH 6,5 Tamponu: pH' sı 6,5 olan tampon çözelti, 9,073 g Na₂HPO₄ alınıp 1 L' de çözelerek hazırlanan çözeltiden 40,6 mL alınıp üzerine, 11,866 g KH₂PO₄ tartılıp 1 L saf suda çözümlenerek elde edilen çözeltiden 59,4 mL ilave edilerek hazırlanmıştır.

pH 7,0 Tamponu: pH' sı 7,0 olan fosfat tampon çözeltisi hazırlamak için, 1,244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1,067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözülmüş, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 7,5 Tamponu: pH' sı 6,5 olan tampon çözelti, 9,073 g Na_2HPO_4 alınıp 1 L' de çözülerek hazırlanan çözeltiden 87,5 mL alınıp üzerine, 11,866 g KH_2PO_4 tartılıp 1 L saf suda çözülerek elde edilen çözeltiden 12,5 mL ilave edilerek hazırlanmıştır.

pH 8,0 Tamponu: pH' sı 8,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, 1,07 g NH_4Cl suda çözülmüş, üzerine 78 μL 14,7 M NH_3 eklenerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 9,0 Tamponu: pH' sı 9,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, 1,07 g NH_4Cl suda çözülmüş, üzerine 80 μL 14,7 M NH_3 eklenerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 10,0 Tamponu: pH' sı 10,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, 1,07 g NH_4Cl suda çözülmüş, üzerine 80 μL 14,7 M NH_3 eklenerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Karbon Nanotüp Üzerinde Boyar Madde Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini

Tartrazin boyar maddesinin, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak tayin edilmesi ve zenginleştirilmesi için yöntemin geliştirilmesi amacıyla saf su, pH 6 fosfat tamponu ve 1×10^{-5} M tartrazin çözeltisi ile oluşan model çözeltiler kullanılmıştır. Temiz bir behere 10-15 mL kadar saf su konularak günlük kullanmak amacıyla hazırlanan tartrazin çözeltisinden 1 mL alınan model çözeltiye ilave edilmiştir. Çözeltiye 1 mL tampon çözelti konularak pH sı 6' ya ayarlanmış, son hacim 50 mL' ye tamamlanmıştır. Model çözelti çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildikten sonra 10 mL DMS ile elüe edilerek, son 10 mL hacimdeki tartrazinin spektrofotometrik tayini, UV/VIS spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle analitin geri kazanma veriminin, pH değişimi, model çözelti akış hızları, elüent türü, örnek ve elüent hacimleri ve matriks etkileri gibi analitik değişkenlerle nasıl bir değişim gösterdiği incelenmiştir. Geri kazanma verimi,

yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılmıştır. Geri kazanma verimi;

%Geri Kazanma (R) = (ölçülen absorbans/ teorik absorbans) x 100 şeklinde ifade edilmektedir.

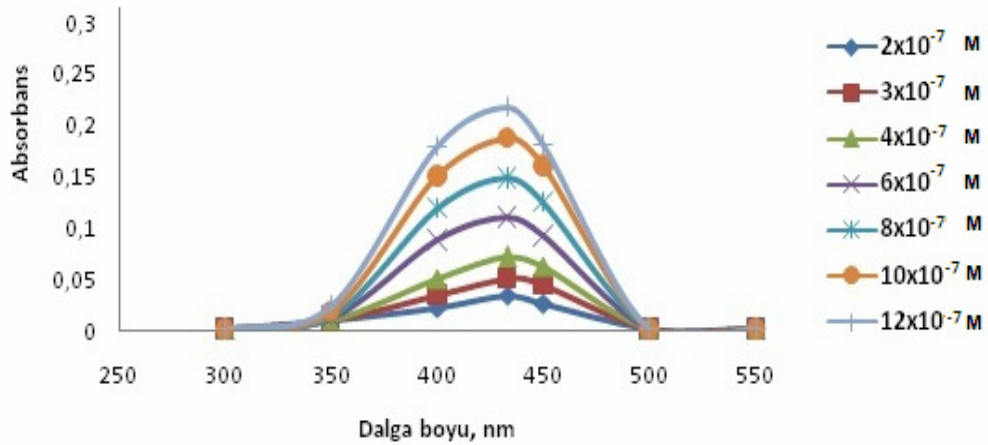
Burada ölçülen absorbans, kolondaki adsorban üzerinde tutunan ve 10 mL dimetilsülfoksit ile elüe edilip 10 mL'lik hacme alınan çözeltideki eser düzeydeki tartrazinin ultraviyole spektrofotometresinde okunan derişimidir. Teorik olarak bulunması gereken absorbans ise; %100 olarak elüsyon gerçekleştirildiğinde UV'de okunması gereken tartrazin çözeltisinin absorbansıdır.

Deneyssel olarak bulunan absorbansın teorik absorbansa bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanma değeri hesaplanmaktadır. Diğer bölümde yöntemin optimizasyon işlemi anlatılmıştır.

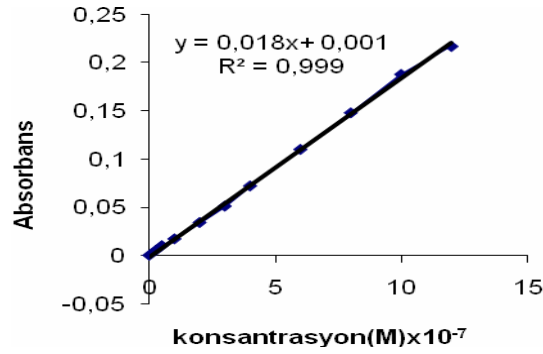
4.BULGULAR

4.1. KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE BOYAR MADDE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ

Çalışmada analit olarak seçilen tartrazin boyar maddesinin değişik derişimlerini içeren DMS' li ortamda hazırlanan standart çözeltilerle çalışılarak 300-550 nm arasında dalga boyu taraması yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir. Tartrazin için çalışılabilecek maksimum absorbans değerlerinin alındığı dalga boyu olarak 425,9 nm belirlenmiş ve bu değer bundan sonraki çalışmalarda kullanılmıştır. Daha sonra farklı derişimlerde tartrazin kullanılarak DMS' li ortamda 425,9 nm de kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisi Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.1. DMS' li Ortamda Kullanılan Standart Çözeltilerin Dalgaboyu Taraması



Şekil 4.2. DMS' li Ortamda Kullanılan Standart Çözeltilerin Kalibrasyon Eğrisi

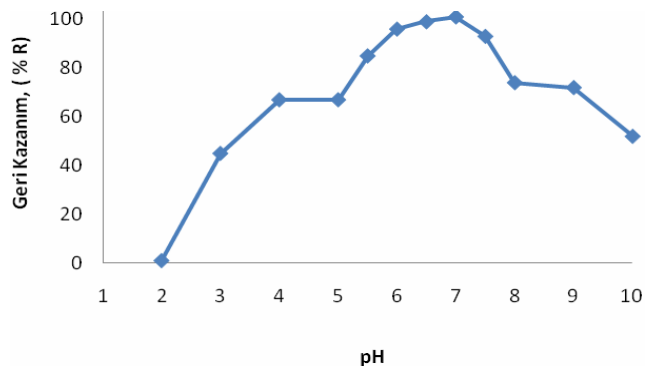
Kalibrasyon eğrisine ait denklem;

$$y=0,018 x+ 0,001$$

şeklinde olup, korelasyon katsayısı $r^2=0,999$ ' dur.

4.2. GERİ KAZANIMA PH' NIN ETKİSİ

Tartrazin çözeltisinin kolonda tutunup elüe edilebilmesi ortamın pH'sına da bağlı olduğu için, tartrazin boyar maddesinin karbon nanotüp ile zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayinine pH' nın etkisi incelenmiştir. Öncelikle tampon türünün etkisi araştırılmış, asetat ve fosfat tamponlarıyla yapılan çalışmalarda her iki tamponunda geri kazanımlarının kantitatif olduğu gözlenmiştir. pH 2-10 aralığında tayini yapılan çözeltilerin geri kazanılma değerlerine pH' ın etkisi araştırılmış ve geri kazanma veriminin pH ile değişimi Şekil 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.3. Tartrazinin Geri Kazanımına pH' nın Etkisi (N=6)

4.3. GERİ KAZANIMA ELÜENT TÜRÜNÜN ETKİSİ

Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunan tartrazinin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekmektedir. Elüasyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak aseton, asetonitril, etanol, metanol, 1-propanol, dimetilformamit ve dimetilsülfoksit çözeltileri kullanılmış ve geri kazanım değerlerine olan etkileri araştırılmıştır. Geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 4.1’ de verilmiştir.

Tablo 4.1. Tartrazinin Geri Kazanılmasına Elüent Türü Etkisi (N=3)

Elüent Türü	Geri Kazanım, R (%)
Aseton	31±3
Asetonitril	32±2
Etanol	8±1
Metanol	45±1
Propanol	12±3
DMF(dimetilformamit)	97±1
DMS(dimetilsülfoksit)	98±1

4.4. GERİ KAZANIMA ÖRNEK AKIŞ HIZI ETKİSİ

Örnek Akış hızının geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla hazırlanan model çözeltiler akış hızı dakikada 0,5-4,0 mL aralığında kolondan geçirilerek, kolonda tutunan tartrazin boyar maddesi DMS ile elüe edilmiştir. Tartrazinin geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının arttıkça tartrazinin adsorplanmasını azaldığı, düşük akış hızlarında yüksek % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 0,5 ve 1,0 mL/dk’lık akış hızlarının uygun olacağı gözlenmektedir. Bu çözeltilerde yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 4.2’ de verilmiştir.

Tablo 4.2. Örnek Akış Hızının Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi (N=3)

Örnek akış hızı (mL/dk)	Geri Kazım, R (%)
0,5	98±1
1,0	97±1
2,0	93±0
3,0	90±0
4,0	86±1

4.5. GERİ KAZANIMA ELÜENT AKIŞ HIZI ETKİSİ

Kolonda tutunan tartrazinin kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla hazırlanan model çözeltiler belirli akış hızı ile kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan tartrazin DMS ile akış hızı dakikada 0,5-4,0 mL olacak şekilde elüe edilmiş ve böylece optimum elüent akış hızı belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3' de verilmiştir.

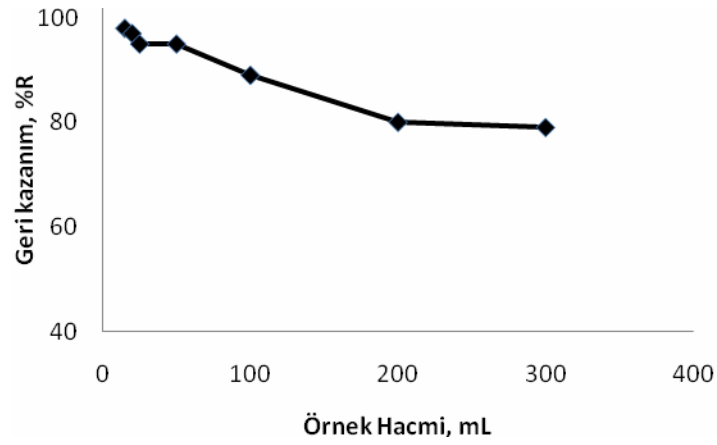
Tartrazinin geri kazanımının elüent akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının arttıkça tartrazinin desorpsiyonunda azaldığı böylece geri kazanma veriminin düştüğü, düşük akış hızlarında yüksek % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek geri kazanım elde etmek için 0,5 ve 1,0 mL/dk'lık akış hızlarının uygun olacağı gözlenmektedir.

Tablo 4.3. Elüent Akış Hızının Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi (N=3)

Elüent akış hızı (mL/dk)	Geri Kazanım, (% R)
0,5	99±1
1,0	97±2
2,0	93±1
3,0	87±1
4,0	84±1

4.6. GERİ KAZANIMA ÖRNEK HACMİ ETKİSİ

Optimize edilen şartlarda 15 ile 300 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin tartrazinin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Model çözeltiler kolon düzeneğinden geçirildikten sonra 10 mL DMS ile elüe edilmiş, bu 10 mL'deki analit derişimleri UV/VIS spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Yapılan çözelti hacimlerinde tartrazinin geri kazanımları incelenmiş ve 15-50 mL arasında geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür (Şekil 4.4 ve Tablo 4.4.).



Şekil 4.4. Örnek Hacminin Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi (N=3)

Tablo 4.4. Örnek Hacminin Tartrazinin Geri Kazanımına Etkisi (N=3)

Örnek hacmi (mL)	Geri kazanım (% R)
15	98±1
20	97±1
25	95±1
50	95±1
100	89±1
200	80±1
300	79±1

4.7. GERİ KAZANIMA ELÜENT HACMİ ETKİSİ

Optimize edilen şartlarda model çözeltiler kolon düzeneğinden geçirildikten sonra 5 ile 10 mL arasında değişen hacimlerde DMS ile elüe edilmiştir. Zenginleştirme işlemi uygulanarak elüent hacminin tartrazinin geri kazanma verimine etkisi incelenerek, 10 mL'deki analit derişimleri UV/VIS spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Çalışmanın sonuçları Tablo 4.5'de verilmektedir. Yapılan elüent hacim miktarı taraması sonucu tartrazinin 8-10 mL arasında geri kazanım değerlerinin en yüksek olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.5. Elüent Hacminin Tartrazinin Geri Kazanım Etkisi (N=3)

Elüent hacmi (mL)	Geri kazanım (% R)
5	82±1
6	86±1
7	90±2
8	96±1
9	97±1
10	98±1

4.8. MATRİKS ETKİLERİ

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanması aşamasında ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile bazı anyonların, bazı eser metallerin ve bazı boyar maddelerin geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu türler belirli derişimlerde model çözeltilere eklenmiş ve kolondan geçirilmiştir. K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{+3} iyonlarının bulunduğu çözeltilerde tartrazin kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Yöntemin doğruluğunu test etmek ve diğer boyar maddelerin etkilerini incelenmesi amacıyla matris etkisi yapan bazı boyar maddeler yine bu parametrede incelenmiş ve uygulama başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Farklı boyar maddelerle zengileştirilen analitin geri kazanım etkisi gözlemlendikten sonra boyarlar, model çözeltilere

eklenmiş ve kolondan geçirilmiş, elüe eden tartrazin UV spektrofotometresiyle tayin edilmiştir.

Sonuçlar Tablo 4.6’ da verilmektedir. Tartrazinin diğer boyar maddelerle matriks etkileşimine bakıldığında, 0,5 mg/L derişiminde kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür.

Tablo 4.6. Tartrazinin Geri Kazanılmasına Martiks Bileşeni Etkisi (N=3)

Matriks bileşeni	Eklenen madde	Derişim, (mg/L)	Geri kazanım, (%R)
K ⁺	KNO ₃	7500	96 ±1
Na ⁺	NaNO ₃	6000	95±1
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄	1250	97±2
Cl ⁻	KCl	150	96±2
Ca ⁺²	CaCl ₂	50	100±0
Ni ⁺²	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	50	96±3
Mg ⁺²	Mg(NO ₃)	25	100±0
Cu ⁺²	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	7,5	95±2
Fe ⁺³	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	98±2
Mn ⁺²	MnNO ₃	5	96±1
Allura Red		0,5	96±1
Karamel		0,5	97±3
PEA Green		0,5	99±1
Rodamin B		0,5	95±3

4.9. GÖZLENEBİLME SINIRI

Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için son hacmi 10 mL ye tamamlanan, 10 paralel 50 mL kör örneğe, geliştirilen yöntem uygulanmış ve standartlara karşı UV/VIS spektrofotometresi ile derişim değerleri tayin edilmiştir. Tayin edilen analitlerin gözlenilebilme sınır değerleri; kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3S) esas alan gözlenebilme sınırı değeri hesaplanmıştır; GS = + 3S_{kör}.

Çalışma sonucunda gözlenebilme sınırı 3,37 µg/L olarak bulunmuştur.

4.10. ANALİT İLAVESİ

4.10.1. Çeşme Suyuna Analit İlavesi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için, laboratuvar çeşme suyundan alınan örneğe 2,5, 5,0 ve 10,0 µg tartrazin ilave edilerek model çözeltiler hazırlanmış, elüasyon işleminden sonra son hacme alınan analit derişimleri UV/VIS spektrofotometresinde ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.7’ de verilmektedir. Tartrazinin, çeşme suyuna ilave yapıldığında, geri kazanımları kantitatifdir.

Tablo 4.7. Çeşme Suyundan Tartrazinin Geri Kazanımı (N=6)

Eklenen (µg)	Bulunan Değer (µg)	Geri Kazanım(%R)
0,0	GSA	-
2,5	2,4±0,1	96±1
5,0	4,9±0,1	98±2
10,0	9,8±0,1	98±1

GSA: Gözlenebilme Sınırının Altında

4.10.2. İçecek Örneklerine Analit İlavesi

Yöntemin analitik performansını test etmek amacıyla limon aromalı bir toz içecek’ den 0,1 g alınıp 50 ml ye tamamlanan model çözeltilere 0,5, 1,0 ve 2,0 µg tartrazin çözeltilisinden eklenerek, yöntem her bir örnek için 6 paralel olarak uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri UV/VIS spektrofotometresiyle ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.8’ de verilmektedir. Tartrazinin, gıda örneğine ilave yapıldığında, geri kazanımları kantitatifdir.

Tablo 4.8. Limon Aromalı Toz İçecekten Tartrazinin Geri Kazanımı, (N=6)

Örnek	Eklenen (µg/g)	Bulunan Değer, (µg/g)	Geri Kazanım (%R)
Limon Aromalı Toz İçecek	0,0	10,2±1,0	-
	5,0	15,1±2,0	98±1
	10,0	19,8±1,0	96±1
	20,0	28,9±1,0	94±2

4.10.3. İlaç Örneklerine Analit İlavesi

Yöntemin ilaç örneklerine uygunluğunu test etmek amacıyla kas gevşetici bir ilaç örneğine analit ilavesi yapılmıştır. Bunun için önce ilaç örneğinden bir tablet alınıp, havanda dövülerek toz haline getirilmiş, 0,1 g tartılarak beherlere komuş daha sonra saf su ilave edilerek çözelti haline getirilmiştir. Tam olarak çözünmeyen örnek, süzgeç kağıdında süzülerek homojen bir çözelti haline getirilmiş ve pH ayarı yapılarak model çözeltiler hazırlanmıştır (79).

Hazırlanan model çözeltilere 0,1, 2,5 ve 5,0 µg tartrazin çözeltisinden eklenerek, yöntem her bir örnek için 6 paralel olarak uygulanmış, 50 mL' ye tamamlanarak kolondan geçirilmiş ve DMS çözücüsüyle elüe edilmilmiştir. Son hacme alınan çözeltiler UV/VIS spektrofotometre cihazıyla kantitatif olarak tayin edilmiştir.

Tablo 4.9. Kas Gevşetici İlaç' tan Tartrazinin Geri Kazanımı, (N=6)

Örnek	Eklenen (µg/g)	Bulunan Değer, (µg/g)	Geri Kazanım (%R)
Kas Gevşetici İlaç	0,0	55,8±2,0	-
	10,0	65,6±1,0	98±2
	25,0	79,8±1,0	96±1
	50,0	103,2±1,0	95±1

4.11. GERÇEK ÖRNEKLERİN ANALİZİ

Geliştirilen metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklerle analit ekleyip geri kazanılabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak, marketlerde satılan çeşitli markalarda bazı toz ve konsantre içecekler, çeşitli sebeplerle kullanılan bazı ilaç örnekleri kullanılmıştır.

4.11.1. Çeşme Suyu ve İçecek Örneklerine Uygulama

İçecek örnekleri su katılarak çözünen içecekler olup; toz içecekler limon aromalı ve limonata aromalı, konsantre içecek ise limonlu şurubu olarak satılan içecektir. Toz içeceklerden 0.1 g tartılarak, konsantre örnekten ise 0,1 L beherlere alınmış, saf su ilave edilerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Örnekler pH 6 tamponu ile pH' sı

ayarlanarak son hacim 50 mL ye tamamlanmıştır. Model çözeltiler kolondan geçirilip, DMS ile elüe edilmiştir. Yöntem her bir örnek için 6 paralel olarak uygulanmış ve son hacimde bulunan analitler UV spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Kantitatif bulunan değerler yöntemin doğruluğunu teyit etmiştir. Sonuçlar Tablo 4.10’ da verilmektedir.

Tablo 4.10. Çeşme Suyu, Limon Aromalı Toz İçecek, Limonata Aromalı Toz İçecek, Limon Aromalı Konsantre İçecekte Bulunan Tartrazin Derişimleri (N=6)

Örnek	Derişim
Çeşme suyu	GSA
Limon Aromalı Toz İçecek	10,2±1,0 (µg/g)
Limonata Aromalı Toz İçecek	11,2±2,0 (µg/g)
Limon Aromalı Konsantre İçecek	18,8±0,0 (µg/L)

GSA: Gözlebebilme Sırının Altında

4.11.2. İlaç Örneklerine Uygulama

Yöntemin ilaç örneklerinde geçerliliğini test etmek amacıyla bağırsak düzenleyici, kas gevşetici ve antibiyotik ilaç örnekleri kullanılmıştır. Örnekler tablet halinde olup, toz haline getirilmiş ve 0,1 g tartılarak beherlere alınmıştır. Saf su ilave edilen örnekler karıştırma işleminin sonunda yeterli çözünürlüğe ulaşmamış ve süzgeç kağıdında süzülerek homojen çözeltiler elde edilmiştir (79).

50 mL’ ye tamamlanan model çözeltiler pH ayarı yapıp kolondan geçirilerek son hacme alınmış ve UV/VIS spektrofotometresinde tayin edilmiştir.

Tablo 4.11. Bağırsak Düzenleyici İlaç, Kas Gevşetici İlaç, Antibiyotik İlaç Örneklerinden Tartrazinin Geri Kazanımı, (N=6)

Örnek	Derişim (µg/g)
Bağırsak Düzenleyici İlaç	16,7±1,0
Kas Gevşetici İlaç	53,9±1,0
Antibiyotik İlaç	83,7±2,0

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Zenginleştirme yöntemleri eser miktarda elementlerin ve maddelerin tayin edilmesinde kullanılan daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilmesi ve analitin matriks bileşenlerinden etkin bir biçimde ayrılması için kullanılan metotlardır. Boyar madde zenginleştirilmesi için sıkça kullanılan teknikler; iyon değıştirme, sıvı sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyonudur.

Bu çalışmada; tartrazin boyar maddesinin zenginleştirilmesi için yöntem geliştirilmiş ve spektrofotometrik olarak tayini gerçekleştirilmiştir. Katı faz yani adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmış ve bir katı faz ekstraksiyonunun geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Yöntemin uygulaması çeşme suyu örneği, çeşitli meyve suları ve ilaç örneklerinde gerçekleştirilmiş, tartrazinin spektrofotometrik tayini için uygun ortam şartları model çözeltiler kullanılarak optimize edilmeye çalışılmıştır. Tartrazinin karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunması sağlanmış ve dimetilsülfoksit (DMS) ile elüsyon işlemi yapılmış, çözeltide bulunan tartrazin UV/VIS spektrofotometresi ile kantitatif olarak tayin edilmiştir.

Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde incelenen analitik parametreler; pH, elüent türü, örnek ve elüent akış hızı, örnek ve elüent hacmi ve matriks etkileridir.

Analitin kantitatif tayinleri için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak belirlenmiş, geri kazanma (% R) değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanılmıştır. Geri kazanma değeri; tayin ile bulunan absorbans derişiminin teorik olarak hesaplanan derişime oranının yüzdesi olarak ifade edilmiştir.

Tartrazinin spektrofotometrik tayinini gerçekleştirmek amacıyla çalışması gereken dalga boyu tayin edilmiştir. Bunun için tartrazinin değişik derişimlerini içeren DMS'li ortamda hazırlanan standart çözeltilerle çalışılarak 300-550 nm arasında dalga boyu taraması yapılmış optimum dalga boyu 425,9 bulunmuş ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Sonuçlar şekil 4.1 ve şekil 4.2' de verilmiştir. Bu çalışmaya ek olarak saf sulu ortamdaki standart çözeltilerin de 300-550 nm arasındaki dalga boyu taraması yapılmış ve sonuç olarak iki standartın birbirine yakın ancak farklı absorban değerlerine sahip olduğu bulunmuştur.

Tartrazin katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında adsorbe edilmesi mevcut çalışmanın temel amacıdır. Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında analitin kolonda tutunması pH aralığına bağlı olduğu için, analitin kolonda tutunması için parametreler içinden önce pH etkisi incelenmiş, geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.3' de verilmiştir. Bu çalışmada model çözeltilere eklenen tartrazin miktarı, 1×10^{-5} M'lık tartrazin çözeltisinden alınan 1,0 mL örnektir. pH 2-10 aralığında, her bir pH ayrı ayrı incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre pH 6-7 aralığında analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmış ve optimum pH 6,0 olarak belirlenmiştir.

pH etkisi araştırılırken kullanılan tampon çözelti çeşiti de incelenmiştir. Hazırlanan asetat ve fosfat tamponları pH 6,0 için çalışılmış ve bulunan geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür. Asetat tamponundan geri kazanım değerinin %95 iken fosfat tamponundan geri kazanım değerinin %99 olması çalışmanın devamında fosfat tamponuyla çalışılmasını öngörmüştür.

Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda tartrazin boyar maddesinin tutunmasına elüent türü etkisini araştırmak için kullanılan organik çözücüler kolondan geçirildikten sonra Tablo 4.1'de verilen elüentler kullanılarak tartrazin için geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Burada organik çözücüler kullanılmasının sebebi, tartrazinin organik bir madde (azo boyar madde) olması ve benzer benzeri çözer ilkesinin geçerli olduğu düşünülmesidir. Tablodan görüldüğü gibi tartrazin 10 mL DMS (dimetilsülfoksit) ve DMF (dimetilformamit) ile kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Ancak 10 mL aseton, asetonitril, etanol, metanol ve 1-propanol kullanıldığında ise kantitatif değerler elde edilememiştir. Bu nedenle elüent olarak 10 mL DMS kullanılmıştır.

Geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminin verimliliği açısından örneğin analize hazırlanması için gereken sürenin kısa olması tartışılmaz bir gerçektir. Yöntemin

uygulama basamaklarında en zaman alıcı kısmı örneğin kolondan geçme ve elüe edilme zamanıdır. Bu sürelerin uzunluğu yöntemin performansı ile doğrudan ilgilidir. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler 0,5-4,0 mL/dk arasında değişen hızlarda kolondan geçirilmiştir. Tablo 4.2' de verilen sonuçlara göre örnek akış hızı 0,5 ve 1,0 mL/dk aralığında olduğunda tartrazin kantitatif olarak geri kazanılırken diğer akış hızlarında kantitatif olarak geri kazanılmamaktadır. Örnek akış hızı için optimum değer olarak 1 mL/dk alınmıştır.

Elüent akış hızının tartrazinin geri kazanılmasına etkisi yine aynı aralıkta incelenmiştir. Şeki 4.3' de analit iyonunun kolondan desorpsiyonunun 0,5 ve 1,0 mL/dk aralığında kantitatif olarak gerçekleştiği görülmektedir. Çalışmalarda elüent akış hızı 1,0 mL/dk olarak uygulanmıştır.

Eser bileşenler gerçek örneklerde düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Örnek hacmi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için önemli bir parametredir. Tayin edilebilmeleri için zenginleştirme faktörünün olabildiğince yüksek olması gerekir. Bu da ancak yüksek örnek hacimlerinin kullanımıyla mümkün olmaktadır. Örnek hacminin geri kazanmaya etkisi 15-300 mL aralığında incelenmiş, Şekil 4.4 ve Tablo 4.4' de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Tartrazin 15-50 mL aralığında kantitatif geri kazanılmıştır. Çalışma için optimum hacim 50 mL alınmış, böylece son hacim 10 mL olduğunda 5 kat daha fazla bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

Geri kazanıma elüent hacmi etkisi incelendiğinde 5-10 mL aralığında optimum geri kazanım incelenmiş ve 8-10 mL elüentin, elüasyon işlemi için uygun olduğu gözlenmiş ve çalışma boyunca 10 mL DMS ile elüasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.5' de sonuçlar verilmektedir. 8 mL yerine 10 mL seçilmesinin nedeni tam ve kesin sonuçlara ulaşma, çalışma boyunca doğabilecek miktar hatalarını tolere etmek olarak sunulabilir. Yapılan katı faz ekstraksiyonunda, fazla organik çözücü harcanmadığı için çevre dostu bir zenginleştirme olduğu söylenebilmektedir.

Çalışmada analiz edilecek örneklerin ortam bileşenlerinin tartrazinin geri kazanılması üzerinde etkileri incelenmiştir. Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından eser düzeydeki tartrazinin geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve 1,0 mL/dk akış hızıyla kolondan geçirilmiştir. Daha sonra 10 ml DMS ile elüe edilip UV/VIS spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.6' da görülmektedir. K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ,

Cu^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını içeren çözeltiler ayrı ayrı belirli bir derişimde tartrazin içerecek şekilde hazırlanmış, her birindeki tartrazin tayin edilmiştir. Bu derişim değerlerine birçok kez farklı derişim değerleri denendikten sonra ulaşılmıştır. K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları için doğal sularda bulundukları derişimlerden oldukça yüksek derişim değerlerinde analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geçiş metallerinin (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) ve bazı anyonların da eklenen miktarlarında analit geri kazanımının kantitatif olduğu görülmektedir. Allura Red, karamel, PEA green ve Rodamin B gibi farklı boyar maddeler yine ayrı ayrı analite ilave edilmiş ve bozucu etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, yabancı iyon ve çeşitli boyar maddelerin yüksek derişimlerinin bile bozucu etkisinin olmadığını göstermektedir. Elde edilen değerler Tablo 4.6’ da verilmektedir.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel 50 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulamış, son hacim 10 mL ye tamamlanarak standartlara karşı UV/VIS spektrofotometresi ile absorbans değerleri tayin edilmiştir. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değeri hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı değeri 3,37 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.

Çalışmanın bu noktasına kadar elde edilen bilgiler örneklerdeki tartrazinin tayini için mini kolonla zenginleştirme yönteminin uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sunulan yöntemin doğruluğunu test etme amacı ile çeşme suyu, meyve suyu ve ilaç örneklerine ekleme yapılmıştır. Yöntemin analitik performansı; Tablo 4.7, 4.8 ve 4.9’ da görülmektedir. Geri kazanım (%R) değerleri % 94-100 arasında olduğu sonuçlarda verilmektedir. Kantitatif sonuçlar elde edilmesi yöntemin doğruluğunu göstermektedir.

Gerçek örnek çalışmalarında farklı içecekler ve ilaçlarda tartrazin miktarları belirlenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’ de verilmiştir.

Sonuç olarak geliştirilen yöntem ile eser düzeyde bulunan tartrazinin bulunduğu ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden de bu sayede kurtararak ayrılmıştır. Ayrılan tartrazin UV/VIS spektrofotometresiyle belirli dalga boyunda tayin edilmiştir. Böylece “Karbon Nanotüp Üzerinde Boyar Madde Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini” adlı geliştirilen yöntemin iyi bir ayırma-zenginleştirme yöntemi olduğu ve spektrofotometrik olarak tayin edilebileceği gözlemlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. Soylak, M., Elci, L., Dogan, M. Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* 2001; 19 (3): 329-344.
2. Narin I., Soylak, M., Kayakirilmaz, et al. Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in tannery wastewater and sediment samples on ambersorb 563 resin. *Analytical Letters* 2002; 35: 1437-1452.
3. Bařer İ., İnanıcı Y., Boyar Madde Kimyası, 026113, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Matbaa Birimi, 1990: 7
4. Tunçgenç M., Boya Teknolojisine Giriş, Akzo Nobel Kemipol A.Ş Yayınları., 2004:1.
5. Akgün M.K., Gıda Boyalarının Türev Spektrofotometrik Yöntem ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001: 2.
6. Walford J. Historical development of food colouration, *Developments in food colours*, Applied Science Publishers Ltd.,London, 1980;1: 1-25.
7. Uргуiza MP, Beltran JL. Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 2000; 898: 271–275.
8. Erdoğan Ş., Ankara Piyasasında Satışa Sunulan Bazı Gıdalarda Sentetik Boya Miktarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 2007: 4.

9. Çakmakçı S, Çelik İ., Gıda Katkı Maddeleri, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notu, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ofset Tesisi, Erzurum, 1995:4268.
10. Saldamlı İ., Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1998: 489-495.
11. Macrae R, Robinson RK, Sadler MJ, Encyclopaedia of Food Science (Vol. II), Food Technology and Nutrition, Academic Press, San Diego, 1993.
12. Christine R.M., Mather R.R., Wardman R.H., The Chemistry of Clour Application, Blackwell Science, 2000: 270-271.
13. Bulduk S., Gıda Teknolojisi (2.basım), Detay Yayıncılık, Ankara, 2004: 257-259.
14. Özcan M, Akgül A., Gıdalar İçin Doğal Renk Maddeleri 2, 1995; 20: 365–369.
15. Damant A, Reynolds S, Macrae R. The structural identification of a secondary dye produced from the reaction between Sunset Yellow and sodium metabisulphite. Food Additives and Contaminants 1989; 6: 273-82.
16. Branen AP, Davidson SS., Food Additives, Marcel Dekker, New York, 1989.
17. Yırtıcı Ü., Tartrazinin Cyprinus Carpio’ daki Genotoksik Etkisinin Mikronükleus Yöntemi ile Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007: 14-22.
18. Giovine L.D., Bocca A.P. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis. Food Control 2003; 14: 131-135.
19. Sasaki Y.F., Satomi K., Asako K., et al. The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 2002; 519: 103–119.
20. Berzas NJJ., Guiberteau CC. and Salcedo C. Simultaneous spectrophotometric determination of three food dyes by using the first derivative of ratio spectra. Talanta 1995; 42: 2043–2051.
21. Fuh MR, Chia KJ. Determination of sulphonated azo dyes in food by ionpair liquid chromatography with photodiode array and electrospray mass spectrometry detection. Talanta 2002; 56: 663–671.
22. Boeninger M., The Carcinogenicity and Metabolism of Azo Dyes Especially Those Derived from Benzidine, U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1980; 80-119.
23. Deshpande, S.S. Handbook of Food Toxicology, Marcel Dekker, Inc. 2002.

24. Delgado-Vargas F., Paredes-López O., Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses, CRC Press, 2003.
25. U. S. Food and Drug Administration FDA /IFIC Brochure: January 1993.
26. Karaali, A., Özçelik, B., Gıda Katkısı Olarak Doğal ve Sentetik Boyalar. Gıda 18 1993; 6: 389-396.
27. WEB_1.(2011). Wikipedia's web site. <http://en.wikipedia.org/wiki/Tartrazine> (25.06.2011).
28. Reynolds J.E., Dale M., The extra pharmacopoeia, thirtieth edition, The Pharmaceutical Press, 1993: 701, 1132-1133.
29. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [JECFA]. Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA) 1956–1995 (first through 44th meetings). International Life Sciences Institute (ILSI) Press, Washington, 1996: T-3.
30. WEB_2.(2007). Kastamonu İl Kontrol Laboratuvarı. <http://www.kastamonu-ilkontrol.gov.tr/kodex/ek1-11.htm> (15.05.2011).
31. Ashkenazi P, Yarnitzky C., Cais M. Determination of synthetic food colors by means of a novel sample preparation system. Anal. Chim. Acta. 1991; 248(1): 289-299.
32. Damant A, Reynolds S, Macrae R. The structural identification of a secondary dye produced from the reaction between Sunset Yellow and sodium metabisulphite. Food Additives and Contaminants, 1989; 6: 273-82.
33. Rizova V, Stafilov T. XAD-2 HPTLC method of identification and determination of some synthetic food colourings Anal. Lett. 1995; 28: 1305 1316.
34. Hofer K, Jenewein D. Quick spectrophotometric identification of synthetic food colorants by linear regression analysis. Food Research and Technology 1997; 204: 32-38.
35. Desiderio C, Marra C, Fanali S. Quantitative analysis of synthetic dyes in lipstick by micellar electrokinetic capillary chromatography, 1998;19: 1478-1483.
36. Combeau S, Chatelut M, Vittori O. Identification and simultaneous determination of Azorubin. Allura red and Ponceau 4R by differential pulse polarography: application to soft drinks. Talanta 2002; 56: 115-122.

37. Kars A. Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Ve AAS ile Tayinleri, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri 2007; s. 6–18.
38. Saçmacı Ş., Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Yeni Şelat Yapıcılar Kullanarak Çeşitli Örneklerdeki Bazı Ağır Metallerin Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006: 4.
39. R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, B. Moreno-Cordero, et al. Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 2000; 902 (1): 251-265.
40. Duran A., AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlelendirmesi, Doktora Tezi, GaziOsmanPaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010: 23-27.
41. Yılmaz V., Amberlite XAD-118/TAN Şelat Yapıcı Reçinesi ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006: 22-23.
42. Tokaloğlu, Ş., Sultansızlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
43. Yavuz O., Aksoy, A. Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. *F.Ü. Sağlık Bilimleri Dergisi* 2006; 20(3): 259-269.
44. Farhadi K., Maleki R., Nezhad N.M., et al. Spectrophotometric determination of malachite green residue in water samples after preconcentration on surfactant-coated alumina. *Spectroscopy Letters*, 2010; 43: 101-107.
45. Zhang Y., Zhang X., Lu X., et al. Multi-wall carbon nanotube film based electrochemical sensor for rapid detection of Ponceau 4R and allura red. *Food chemistry* 2010; 122:909-913.
46. Turabik M., Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: simultaneous analysis of basic red 46 and basic yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of hazardous materials* 2008; 158: 52-64.

47. Soylak M., Unsal Y.E., Yilmaz E., et al. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. *Food and Chemical Toxicology* 2011; 49 (8): 1796-1799.
48. Soylak M., Unsal Y.E., Tuzen M. Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration. *Food and Chemical Toxicology* 2011; 49 (5): 1183-1187.
49. Bueno M.J.M., Herrera S., Ucles A., Dolres M., Determination of malachite green residues in fish using molecularly imprinted solid phase extraction followed by liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry. *Analitica Chimica Acta* 2010; 665: 47- 54.
50. Anibal C., Odena M., Ruisánchez I., et al. Determining the adulteration of spices with Sudan I-II-III-IV dyes by UV–visible spectroscopy and multivariate classification techniques. *Talanta* 2009; 79: 887-892.
51. Szostek B, Orska-Gawry J, Surowiec I, et al. Investigation of natural dyes occurring in historical Coptic textiles by high-performance liquid chromatography with UV–Vis and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography* 1012 2003; 179: 192.
52. Pinheiro H.M., Touraud E., Thomas O., Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments* 61 2004; 121-139.
53. Gong J., Wang B., Zeng G., et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 164:1517-1522.
54. Ying Y., Jimmy C., Cho-Yin C, et al. Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005; 67: 1-11.
55. Zarei M., Niaei A., Salari D., K, et al. Removal of four dye from aqueous medium by the peroxi-coagulation method using carbon nanotube–PTFE cathode and neural network modeling. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2010; 639: 167-174.
56. Harris P. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999: 293.
57. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Physical Properties Of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.

58. Rao C., FRS and Govindaraj F., Nanotubes and Nanowires, RSC Publishing, Cambridge, 2006: 1-3.
59. Kocabaş S., Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006:12.
60. Mutlay İ., Sürekli Karbon Nanotüp Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007: 2-3.
61. Kuchibhatla SVNT., Karakoti A.S., Bera D., et al. One dimensional nanostructured materials. Progress in Materials Science. 2007; 52: 699-913.
62. Bhushan, B. Springer Handbook of Nanotechnology, Springer, Newyork, 2004: 1222.
63. Murzakasumova A., Karbon Nanotüplerin Elektronik Yapısına Sıcaklığın Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008: 4-7.
64. Ünsal Y., Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2009: 10, 21.
65. Ajayan PM., Zhou OZ., Carbon Nanotubes, Applied Physics 2001; 80: 391-425.
66. Cumings, J., Mickelson, W., Zettl, A. Simplified Synthesis Of Double-Wall Carbon Nanotubes. Solid State Commun., 2003: 126, 359.
67. Ventra MD., Evoy S., Heflin JR., Introduction to Nanoscale Science and Technology, Springer Science + Business Media, Inc., 233 Spring Street, NewYork, NY 10013, USA, 2004.
68. James R., Introduction to Nanoscale Science and Technology. Ventra M. (Edt), Evoy S. (Edt), , Heflin Jr. (Edt), New York, 2004.
69. http://en.wikipedia.org/wiki/Potential_applications_of_carbon_nanotubes (06.23.20119).
70. Sevi A. H., Nanoteknolojide Karbon Nanotüplerin Dayanıklılık Simülasyonları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006: 12-13-14.
71. Özcan S.G., Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2010: 28-29.
72. Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Enstrümental Analiz Laboratuar Föyü, Kayseri, 2007: 1-2.

73. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Enstürümantal Analiz (1.Basım), Bilim Yayıncılık, Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Ankara, 1998:300, 329.
74. Solomons G., Fryle Craig., Organik Kimya (7.Basım), Okay G. ve Yıldırım Y., Literatür Yayınları, 2010: 591-593.
75. WEB_3.(2007) Gazi Üniversitesi.
[http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Ultraviyole%20\(morotesi\).ppt](http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Ultraviyole%20(morotesi).ppt)
(06.13.2011).
76. Özen G., Farmasötik Kremlerde UV Türev Spektrofotometresi ve Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi Yöntemleri ile İzokonazol Nitrat ve Diflukortolon Valerat Miktar Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 2009:19-20.
77. Kızıl N., Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Bazı Metal Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 2010:21,43.
78. I. Eser Analiz Çalıştayı (EsAn-2010) Bildiri Özetleri, Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Denizli, 2010: 30.
79. Bagirova VL., Mit'kina LI. Determination of Tartrazine In Drugs. Pharmaceutical Chemistry Journal. 2003; 37 (10): 558-559.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Hanife Zeynep CİHAN

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Yeri ve Tarihi: 25 Haziran 1987, Kayseri

Medeni Durumu: Bekar

Telefon: 0554 694 94 68

e-mail : h.zeynepcihan@gmail.com.

Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü 38039 Talas/Kayseri

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya	2011
Tezsiz Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Öğretmenliği	2009
Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya	2008
Lise	Özel Kılıçaslan Lisesi, Kayseri	2004

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

Soylak M., **Cihan Z.**, Yilmaz E. Evaluation of trace element contents of some herbal plants and spices retailed in Kayseri, Turkey. Environ Monit Assess, volume 177, June 2011