

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN KARBON NANO NOKTALARIN SENTEZİ VE
 Hg^{2+} 'NİN SPEKTROFLORİMETRİK TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Najlaa SALAHALDEEN

TEMMUZ 2024
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN KARBON NANO NOKTALARIN SENTEZİ VE
Hg²⁺'NİN SPEKTROFLORİMETRİK TAYİNİ

Najlaa SALAHALDEEN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 / 06 / 2024

Tezin Savunma Tarihi : 22 / 07 / 2024

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Miraç OCAK

Trabzon 2024

ÖNSÖZ

“Kayısı çekirdeğinden karbon nano noktaların sentezi ve Hg^{2+} ’nın spektrofotometrik tayini” isimli bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Programı’nda hazırlanmıştır.

Bu tezin hazırlanması sürecinde bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her zaman destek olan ve sabrını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Miraç OCAK’a teşekkür ederim. Önerileri ile tezime büyük katkıları bulunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ümmühan TURGUT OCAK’a, eğitim öğretim hayatımda katkısı olan tüm hocalarıma, deneysel çalışmalarda ve teknik konularda katkıları sebebiyle Dr. Ender Çekirge’ye ve tez çalışması süresinde yardımını esirgemeyen, hep pozitif enerji veren ve laboratuvar bilgilerini bana sevgiyle öğreten güzel gülüslü Arş. Gör. Nurhayat ÖZBEK hocama bütün kalbimden teşekkür ederim.

Ayrıca her adımda yanımda olan ve bu günlere gelmemde en büyük paya sahip olan yüce gönüllü annem Alya TİKRİTİ ve babam Ayad ÇAVUŞ, aldığım bütün kararlara saygı duyan ve daima destekleyen kardeşim Mustafa ÇAVUŞ, Ömer ÇAVUŞ ve sevgili kız kardeşim Farah ÇAVUŞ’a sonsuz teşekkür ederim. Son olarak, karşısına çıkan bütün engelleri kaldıran, zorluklara direnen, gurbetin acısına dayanan, sabreden ve hiç pes etmeyen kendime teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının bundan sonraki çalışmalara katkı sağlamasını temenni ederim.

Najlaa SALAHALDEEN

Trabzon 2024

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kayısı Çekirdeğinden Karbon Nano Noktaların Sentezi ve Hg^{2+} ’nın Spektroflorimetrik Tayini” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Miraç OCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 22/07/2024

Najlaa SALAHALDEEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Karbon Nano Floresans Malzemeler	1
1.2. Karbon Nano Noktalar (KNN)	2
1.2.1. Kuantum KNN.....	3
1.2.2. Kuantum KNN ile KNN Arasındaki Farklar.....	4
1.3. KNN'lerin Sentez Yöntemleri	4
1.3.1. Lazer Ablasyonu	4
1.3.2. Elektrokimyasal Oksidasyon.....	5
1.3.3. İş Karbonunun Eksfoliasyonu	5
1.3.4. Piroliz	5
1.3.5. Hidrotermal Metot.....	5
1.3.6. Mikrodalga Destekli Yaklaşım	6
1.4. KNN'ler ile Yapılan Analitik Çalışmalar	6
1.5. Hg ²⁺	7
1.5.1. Hg ²⁺ ve Yaşam	7
1.5.2. Hg ²⁺ 'nin Kullanım Alanları	9
1.6. Floresans Spektroskopisi	10
1.6.1. Floresans ve Elektronik Geçişler	13
1.6.2. Floresansı Etkileyen Faktörler	14
1.6.3. Floresans Cihazı.....	15
1.6.4. Floresans Sönüm	18
1.7. Floresansın Kullanım Alanları	18
1.8. Floresansa Dayalı Analitik Metotlar	19

1.9.	Kalibrasyon	19
1.9.1.	Dış Kalibrasyon Metot.....	20
1.9.2.	Standart Ekleme Metot.....	20
1.9.3.	İç Standart Ekleme Metot	20
1.10.	Metot Validasyonu	20
1.10.1.	Doğruluk	21
1.10.2.	Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik	21
1.10.3.	Seçimlilik ve Duyarlılık	22
1.10.4.	Gözlenebilme Sınırı (GS) ve Tayin Sınırı (TS)	22
1.10.5.	Çalışma Aralığı	23
1.11.	Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı.....	23
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	25
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	25
2.3.	Gerçek Numunelerin Temini.....	25
2.4.	Metal Çözeltilerin Hazırlanması	26
2.5.	Hidrotermal Yöntem ile KNN'nin Sentezi	26
2.6.	KNN'nin Karakterizasyonu	27
2.7.	KNN'nin Floresans Özelliğinin Belirlenmesi.....	27
2.8.	KNN'nin Floresans Özelliğine pH Etkisinin Belirlenmesi.....	27
2.9.	Hg ²⁺ ile KNN'nin Etkileşiminin Belirlenmesi.....	28
2.10.	KNN'nin Kuantum Veriminin Hesaplanması.....	28
2.11.	Hg ²⁺ Tayini için Yöntem Geliştirme	28
2.12.	Metot Validasyonu	30
2.12.1.	Doğruluk	30
2.12.2.	Kesinlik	30
2.12.3.	GS ve TS	30
3.	BULGULAR.....	32
3.1.	KNN'nin Karakterizasyonu	32
3.2.	KNN'nin Optik Özelliği	37
3.3.	KNN'nin Floresans Özelliği	38
3.4.	KNN'nin Floresans Şiddetine pH'nin Etkisi	38
3.5.	KNN'nin Kuantum Veriminin Hesaplanması	39
3.6.	Floresans Sönüm Mekanizması.....	40

3.7. KNN'nin Floresans Özelliğine Katyonların Etkileri	41
3.8. KNN ile Hg ²⁺ 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu.....	42
3.9. Su Numunelerinde Hg ²⁺ Tayini.....	43
4. TARTIŞMA	45
4.1. KNN'nin Karakterizasyonu.....	45
4.2. KNN'nin Floresans Şiddetine pH'nin Etkisi	47
4.3. KNN'nin Kuantum Veriminin Hesaplanması	47
4.4. Floresans Sönüm Mekanizması.....	47
4.5. KNN ile Hg ²⁺ 'nin Spektroflorometrik Titrasyonu	48
4.6. Su Numunelerinde Hg ²⁺ Tayini.....	48
5. SONUÇLAR.....	51
6. KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN KARBON NANO NOKTALARIN SENTEZİ VE Hg²⁺'NİN SPEKTROFLORİMETRİK TAYİNİ

Najlaa SALAHALDEEN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Miraç OCAK
2024, 71 Sayfa

Tezin amacı, floresans özelliğe sahip olan karbon nano noktaların doğal atıklardan sentezi ve analitik özellikleri incelenerek yeni tayin metotları oluşturmaktır. Bu doğal atıklardan sebze kabukları, meyvelerin soyulup atılan kabukları, çekirdekleri, çekirdeklerin içinde bulunan kısımları gibi çeşitli ekonomik değeri yok denecek kadar az olan kısımlar karbon nano noktalar (KNN) olarak hazırlanıp kullanılabilir. Ayrıca bu meyveleri veren ağaçların yaprakları, çiçekleri, kabukları ve kökleri gibi kısımlar da araştırma konusu olabilir. Bu çalışmada kayısı çekirdeğinden KNN hidrotermal yöntem kullanılarak kolayca sentezlendi. Floresant özellik gösteren bu KNN'nin metal iyonları ile etkileşimi incelendi. Bu amaçla Li⁺, Na⁺, K⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, V⁵⁺, Cr³⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, B³⁺, Al³⁺, Tl⁺, As⁵⁺, Se²⁺, NH₄⁺, Au³⁺, Sb³⁺, Sn⁴⁺, Bi³⁺, Hg²⁺, Pd²⁺ ve Pb²⁺ olmak üzere 36 adet katyon ile etkileşimi florans ölçümleri ile incelendi. Sentezlenen KNN'nin Hg²⁺ iyonu ile florimetrik tayininde floresant malzeme olarak kullanılabileceği tespit edildi. Hg²⁺ iyonu KTÜ musluk suyu, saf su ve Gümüşhane Harşit dere suyuna spayk edilerek kayısı çekirdeğinden sentezlenen KNN'lerle floresans şiddetindeki değişimler incelendi.

Anahtar Kelimeler: Floresans Spektroskopisi, Karbon Nano Nokta (KNN), Hidrotermal Metot, Kayısı Çekirdeği, Hg²⁺ Tayini.

Master's Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS OF CARBON NANODOTS FROM APRICOT SEEDS AND SPECTROFLUORIMETRIC DETERMINATION OF Hg^{2+}

Najlaa SALAHALDEEN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Miraç OCAK
2024, 71 Pages

The aim of the thesis is to create new determination methods by examining the synthesis of fluorescent carbon nanodots from natural waste and their analytical properties. From these natural wastes, various parts with almost no economic value, such as vegetable peels, peeled and discarded fruit peels, seeds, and the parts inside the seeds, can be prepared and used as carbon nano dots (CNN). In this study, KNN from apricot seeds was easily synthesized using the hydrothermal method. The interaction of this fluorescent KNN with metal ions was examined. For this purpose, Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , B^{3+} , Its interaction with 36 cations, namely Al^{3+} , Tl^+ , As^{5+} , Se^{2+} , NH_4^+ , Au^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} and Pb^{2+} , was examined by fluorescence measurements. It was determined that the synthesized KNN could be used as a fluorescent material in the fluorimetric determination of mercury (Hg^{2+}) ion. Hg^{2+} ion was spiked into KTÜ tap water, pure water and Gümüşhane Harşit stream water and changes in fluorescence intensity were examined with KNNs synthesized from apricot seeds.

Key Words: Fluorescence Spectroscopy, Carbon Nano Dot (KNN), Hydrothermal Method, Apricot Kernel, Hg^{2+} Determination.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Hg^{2+} 'ye maruz kalma durumu tablosu.....	8
Şekil 2. Jablonski diyagramı.....	11
Şekil 3. Floresans ve fosforesans	12
Şekil 4. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları	13
Şekil 5. AAS yönteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi	16
Şekil 6. Floresans cihazının kısımları	17
Şekil 7. Hidrotermal ile KNN'nin sentez şeması.....	26
Şekil 8. Hg^{2+} tayini için önerilen dış kalibrasyon metotunun deneysel uygulama şeması.....	29
Şekil 9. Metotun GS'si ve TS'sini belirleyebilmek için yapılan pipetleme	31
Şekil 10. KNN'nin TEM görüntüsü.....	32
Şekil 11. KNN'nin HRTEM görüntüsü	33
Şekil 12. KNN'nin XRD difraktogramı	34
Şekil 13. KNN'nin tam XPS Spektrumu	34
Şekil 14. KNN'nin C1s XPS spektrumu.....	35
Şekil 15. KNN'nin N1s XPS spektrumu.....	35
Şekil 16. KNN'nin O1s XPS spektrumu.....	36
Şekil 17. KNN'nin FTIR spektrumları	36
Şekil 18. KNN'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu	37
Şekil 19. KNN çözeltisinin UV ışık altında ve gün ışığındaki görüntüleri	37
Şekil 20. KNN'nin farklı uyarıcı dalga boyundaki emisyon spektrumları	38
Şekil 21. KNN'nin floresans şiddetinin pH'ye göre değişimi	38
Şekil 22. KNN'nin Kuantum Verimi	39
Şekil 23. KNN'nin Kinin Sülfat Kuantum Verimi	40
Şekil 24. Stern-Volmer grafiği.....	40
Şekil 25. KNN'nin floresans spektrumuna katyon etkisi.....	41
Şekil 26. KNN'nin spektrofotometrik titrasyonu	42
Şekil 27. KNN ile saf suda Hg^{2+} tayini için kullanılan dış kalibrasyon yöntemine ait floresans spektrumu ve kalibrasyon grafiği	42
Şekil 28. KNN ile KTÜ musluk suyunda Hg^{2+} tayini için kullanılan dış kalibrasyon yöntemine ait floresans spektrumu ve kalibrasyon grafiği	43

Şekil 29. KNN ile Harşit dere suyunda Hg^{2+} tayini için kullanılan dış kalibrasyon yöntemine ait floresans spektrumu ve kalibrasyon grafiği 43



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. KÇ ile saf suda, KTÜ musluk suyunda ve Harşit dere suyunda Hg ²⁺ tayini için önerilen metodun analitik performans verileri	48
Tablo 2. Hg ²⁺ 'nin saf suya spayk sonuçları	48
Tablo 3. Hg ²⁺ 'nin KTÜ musluk suyuna spayk sonuçları.....	49
Tablo 4. Hg ²⁺ 'nin Harşit dere suyuna spayk sonuçları	49



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KNN	: Karbon nano nokta
KÇ	: Kayısı çekirdeği
KTÜ	: Karadeniz teknik üniversitesi
PL	: Fotolüminesans
C ⁰	: Santigrat derece
DPEI	: Dallanmış polietilenimin
mg/m ³	: Miligram/metreküp
S ₀	: Temel hal
S	: Uyarılmış singlet enerji düzeyi
T	: Uyarılmış triplet enerji düzeyi
λ	: Dalga boyu
s	: Saniye
mg/L	: Milligram/litre
nm	: Nanometre
GS	: Gözlenebilme sınırı (limit of detection=LOD)
TS	: Tayin sınırı (limit of quantification=LOQ)
M	: Molarite
mL	: Mililitre
AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
TEM	: Geçirmeli (transmisyon) elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınım spektrometrisi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
Hg ²⁺	: Cıva(II)
μ L	: Mikrolitre
g	: Gram
η	: Kırma İndisi
%BSS	: % Bağlı standart sapma
Φ_R	: Kinini sülfatın kuantum verimi
Φ_S	: Karbon nano noktanın kuantum verimi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Karbon Nano Floresans Malzemeler

Karbon içeren nano ölçekli akıllı materyallerin özelliklerine dair yapılan araştırmalar, bilim dünyasında giderek artan bir ilgi ve merakla karşılanmaktadır. Son zamanlarda, karbon nanomalzemeler üzerinde birçok çalışma rapor edilmiştir ve bu alanda iki Nobel ödüllü çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan biri fullerenlerin keşfi ile alakalıyken (Smalley, 1997), diğeri ise düzlemsel tabakalar olan grafenle alakalıdır (C. Lu et al., 2009a). Bu Nobel ödülleri, karbon nanomalzemelerin önemini vurgulayarak, bu materyallerin gelecekteki teknolojik ve bilimsel gelişmelerde önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir.

Karbon nanomalzemelerin dikkat çekici olmasının önemli sebeplerinden biri, fotoluminesans (PL) özelliklerine sahip olmalarıdır. Bu özellikler, floresan karbon nanomalzemelerin çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, kimyasal sensörlerde kullandıklarında, çevresel değişikliklere duyarlı bir şekilde tepki vererek analitik algılama sağlarlar. Ayrıca, bu nanomalzemeler hücresel görüntüleme ve biyosensör tekniklerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir, buda canlı hücrelerde ve tüm organizmalarda çeşitli biyolojik süreçleri incelemek için güçlü bir araç sunar. Bu özellikleri sayesinde, floresan karbon nanomalzemeleri biyoloji, tıp ve çevre bilimlerindeki araştırmalara önemli katkı sağlamaktadır (H. Lu et al., 2019).

Atomlar arası karbon-karbon bağlar, organik maddelerin temelini oluşturur. Bu yapılar, nanomaddelerin özelliklerini incelemek için büyük bir potansiyele sahiptir. Özellikle floresan karbon nano yapıları, nanoelmasların, fullerenlerin ve karbon nanotüplerin yanı sıra grafen levhalarına da bu özellikleri taşıdığına dair yapılan çalışmalar, nano ölçekteki bu materyallerin çeşitli uygulamalarda kullanımını teşvik etmektedir. Yüksek yüzey/hacim oranı, bu floresan karbon nano yapılarının özellikle sensör teknolojileri ve biyomedikal alanlarda etkili bir şekilde kullanılmasını sağlamaktadır (Demchenko & Dekaliuk, 2013).

Floresan karbon malzemeleri, nanotüpler, nanonoktalar, nanotabakalar gibi çeşitli şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda bu malzemler çevre dostu olma, suda çözünürlük, yüksek floresans verimi ve düşük toksite gibi çeşitli özellikleriyle ön plana

çıkılmaktadır. Bilhassa sadece bir adım ile başlangıç olarak organik malzemelerden üretilen floresan özelliklere sahip birçok karbon nanotüp literatüre katılmıştır. Bu malzemeler sadece sentez yöntemleri açısından değil, aynı zamanda yüzey kusurları, yüzey yapısındaki değişiklikler gibi faktörlerle de floresan özelliklerini etkileme potansiyeline sahiptir (Demchenko & Dekaliuk, 2013).

1.2. Karbon Nano Noktalar (KNN)

Mikrokozmosun büyüğü dünyasında, nanometre ölçeğindeki malzemeler, bilim dünyasını heyecanlandıran bir keşif alanı sunmaktadır. Bu minik boyuttaki parçacıklar arasında öne çıkan ise, floresan özellikleri ile donatılmış nanopartiküllerdir. Bu nano boyuttaki sihirli parçacıklar, ışığa karşı gösterdikleri etkileyici tepkilerle araştırmacıların merakını çekmektedir (Li et al., 2017). Yüksek floresans şiddeti ve etkileyici floresans kuantum verimleri ile nanoyapılar öne çıkmaktadır. Kuantum nano noktaları (KNN), bu olağanüstü optik özellikleri sayesinde, adeta birer optik mücevher gibi dikkat çekmektedir. Bu mikroskopik parçacıklar, özellikle benzersiz optik karakteristikleri sayesinde tanı, algılama, görüntüleme ve optoelektronik cihazlarda potansiyel uygulamalar sunmaktadır (Jiang et al., 2017). Genellikle toksik ağır metaller kullanılarak KNN'ler sentezlenirler. Bilim dünyası çevre dostu ve düşük toksisiteli floresan nanopartiküllerini geliştirilmeye odaklandığı için floresan nanopartiküllerin geniş bir kullanımını sınırlamıştır. Literatürde öne çıkan çözümlerden biri ise hem çevre dostu hemde düşük toksisiteli olan karbon bazlı nanopartiküllerdir (Niu et al., 2015a).

KNN'ler, özellikle aşağıdan yukarıya yöntemlerle kolay ve ekonomik bir şekilde hazırlanabilme kabiliyeti, düşük toksisiteli ve biyo uyumlulukları ile dikkat çekmektedir. Bu özellikler, malzeme kimyası, algılama uygulamaları, enerji dönüşümü çalışmaları ile ilaç dağılımı takibi gibi bir disiplin yelpazesinde KNN'leri çekici kılar (Lim et al., 2015; Zhang & Yu, 2016a). Geliştirilebilen kullanışlı PL özellikleri sayesinde bu nanomalzemeler birçok disiplinde ilgi odağı olmaktadır (H. Lu et al., 2019; Zhu et al., 2015). Genellikle uyarma dalga boyuna bağlı olarak KNN'lerin emisyon özellikleri değişir. Fotokatalitik ve biyo-görüntüleme ile alakalı pratiklerde avantajını çok renklilik (multicolor) özelliği temin etmektedir (Yan et al., 2020). Aynı zamanda, multicolor özelliği belirtmeyen KNN'ler de kaydedilmiştir (Li et al., 2017)

Tek duvarlı karbon nanotüplerinin floresan özelliğini göstermesi (SWCNTs) Xu ve arkadaşlarının 2004 yılında tespitinden (Xu et al., 2004) sonra bu tür çalışmalarda önemli artışlar olmuştur. Yüksek floresan özellikleri ve sentezlerinin kolaylığı vastasıyla KNN'ler nano yapılar ve nano partiküller dahilinde en olumlu seçeneklerden biri haline gelmiştir. KNN'ler çoğunlukla 10 nm'den küçük nanopartiküllerdir. Fakat bunun istisnai durumuda belirtilmiştir (≈ 100 nm) (Chen et al., 2014).

KNN'lerin üretimi, iki temel yaklaşımı içerir: Yukarıdan-aşağıya (top-down) yöntemler, güçlü ve pahalı başlangıç malzemeleri ile enerji sistemlerini gerektirirken, aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yöntemler ise düşük maliyetle ve basit bileşiklerden ya da doğal malzemelerden KNN'lerin hazırlanmasını sağlar. Yukarıdan-aşağıya yöntemler, genellikle gelişmiş teknoloji ve özel ekipmanlar gerektirir. Bu yöntem, büyük ölçekli üretim için uygundur ancak maliyeti yüksektir. Diğer yandan, aşağıdan-yukarıya yöntemleri, daha uygun maliyetli ve sürdürülebilir bir yaklaşım sunar. Bu yöntem, basit bileşenlerin ve doğal malzemelerin kullanılması ile KNN'lerin ekonomik bir şekilde üretilmesini sağlar. Bu çift yöntem yaklaşımı, KNN teknolojisinin geniş bir kullanım alanında uygun maliyetli ve etkili bir biçimde kullanılmasına olanak tanır (Yang et al., 2013).

1.2.1. Kuantum KNN

Nano yapılı malzemeler, büyüklükleri milimetre cinsinden ölçülen nesnelerin birkaç bin kat daha küçük olan yapı taşlarıdır. Bu minik materyaller, bilim dünyasında büyük bir ilgi uyandırmıştır çünkü kütle ve moleküler seviyeler arasındaki boşluğu inanılmaz bir hassasiyetle doldurabilirler. Bu özellikleri, özellikle elektronik, optoelektronik ve biyoloji alanlarında benzersiz uygulamalara kapı açmaktadır. Kuantum KNN'ler, yarı iletken nanoparçacıklar olarak da bilinir ve nano boyutlu ölçekler sayesinde lineer olmayan optik makineler (NLO), elektro-optik makineler ve bilgi işleme gibi özel uygulamalar için özel olarak tasarlanabilen umut verici sıfır boyutlu gelişmiş malzemelerdir. Nanometre ölçeğindeki boyutları, bu malzemeleri belirli uygulamalara uygun hale getirmekte ve çeşitli avantajlar sunmaktadır. Son yirmi yılda, nanoyapılı yarı iletkenlerin veya kuantum noktalarının optoelektronik özellikleri büyük önem kazanmıştır. Bu malzemelerin temel özellikleri, nanometre aralığındaki boyutlarına bağlı olarak şekillenir. Kuantum noktaları, yığına göre sıfır boyutlu olarak kabul edilir, ancak kuantum mekaniği bağlamında bir kutu

gibi davranır; bu kutunun boyutu kritik bir öneme sahiptir (Henglein, 1993; Trindade et al., 2001).

1.2.2. Kuantum KNN ile KNN Arasındaki Farklar

KNN'ler iletken özelliği göstermeyebilirken, kuantum KNN'ler yarı iletken özelliği gösterir. KNN'leri elde etmek için karbon elementinin varlığı şarttır ama Kuantum KNN'lerde ise çeşitli materyaller kullanılarak elde edilebilir, karbon şart değildir. KNN'ler için PL özelliği ve boyut arasında kesin tam bir bağ yoktur bu nedenle KNN'lerin PL özelliği boyutla control edilemeyebilir. Kuantum KNN'lerin PL özellikleri ise boyuta göre control edilebilir. KNN'lerin PL bant genişliği Kuantum KNN'lerden bir miktar daha büyüktür ayrıca KNN'lerin PL özelliği genel olarak uyarma dalga boyuna bağlıyken, Kuantum KNN'lerin PL özelliği sadece boyuta bağlıdır (Ocak,2023).

1.3. KNN'lerin Sentez Yöntemleri

İki çeşit sentez yöntemi vardır. Bunlar yukarıdan aşağıya (Top-Down) ve aşağıdan yukarıya (Bottom-Up) sentez yöntemleridir. Yukarıdan aşağıya sentez yöntemleri lazer ablasyonu, elektrokimyasal oksidasyon ve is karbonunun eksfoliasyonudur. Aşağıdan yukarıya olan sentez yöntemleri ise piroliz, hidrotermal ve mikrodalga destekli yaklaşımlardır.

1.3.1. Lazer Ablasyonu

Karbon hedefinin lazerle ablasyonu için kullanılan karbon içerikli başlangıç malzemesi, sıcak presleme, fırınlama, kürlleme ve tavlama gibi özenle planlanmış termal işlemlerle şekillenir. Bu termal süreçler, fotoluminesan özellikleri ön plana çıkarmak istendiğinde, basit organik türlerin eklenmesi ve yüzey pasivasyonunun uygulanması ile birleştirilir (Gonçalves et al., 2010).

1.3.2. Elektrokimyasal Oksidasyon

KNN'lerin hazırlanması için elektrokimyasal süreç, etkili ve kolay bir yöntem sunmaktadır. Bu süreçte, bir karşı elektrot (KE), bir çalışma elektrodu (ÇE), bir referans elektrot (RE) ve elektrolitlerden oluşan bir elektrokimyasal hücre kullanılır. Elektrokimyasal metotlarda, akım yoğunluğu ve elektrot potansiyeli düzenlenerek KNN'lerin üretimi duyarlı bir biçimde denetlenebilir. Bu yöntem, KNN'lerin özel gereksinimlere uygun olarak üretilmesini sağlayarak, üretim sürecinin esnek ve yönetilebilir olmasını temin eder (Zhang & Yu, 2016b).

1.3.3. Is Karbonunun Eksfoliasyonu

Birbirleriyle aglomere olan karbon nanopartikülleri, mumlar, lambalar ve bacalardan kaynaklanan eksik yanma sonucunda meydana gelir. Bu karbon agregatları, ardından parçalara ayrılır yükseltgeyici bir asit muamelesi sayesinde floresan KNN'lerin oluşumu temin edilir. Bilimsel çalışmalardaki bulgular, üstün performanslı KNN'lerin farklı bol ve yenilenebilir başlangıç maddelerden başarıyla sağlanabileceği göstermektedir (C. Lu et al., 2009b, 2009a).

1.3.4. Piroliz

Piroliz, KNN'lerin seri üretimi için etkili ve basit bir yöntem olarak öne çıkar. Bu işlem, organik maddelerin oksijensiz bir ortamda ve yüksek sıcaklıklarda parçalanmasını ifade eder. Yüksek sıcaklık ve oksijensiz koşullar altında gerçekleşen bu kırılma süreci, organik malzemelerin karbon yapılarından KNN'lerin oluşumuna olanak tanır.

1.3.5. Hidrotermal Metot

Hidrotermal uygulama KNN'lerin yapılması için çeşitli karbon kaynaklarından tesirli ve pratik bir yöntem sunar. Çoğunlukla teflon-astarlı paslanmaz çelik bir otoklava aktarılan karbon kaynağı, belirli süreler boyunca 180-240 °C arasında tutulur. Hidrotermal işlem sonucunda, başlangıçta renksiz ve berrak olan çözelti kahverengiye değişir. Bu renk değişimi, genel olarak floresan KNN'lerin başarılı bir şekilde oluştuğunu gösteren bir belirtidir (Zhai et al., 2012).

1.3.6. Mikrodalga Destekli Yaklaşım

Mikrodalga destekli yöntemler, mikrodalga enerjisinin tesirli ve sıkı doğasından kaynaklanan avantajlarla tepkime sürelerini önemli ölçüde kısaltır. Bu yöntem, ekonomik ve kolay olmasıyla öne çıkar. Mikrodalga ışınlarının kimyasal reaksiyonlarda kullanılması üzerine yapılan araştırmalar, 1980'lerde başlamış ve 2000'li senelere doğru süratle gelişmiştir. İlk çalışmalar genellikle ev tipi mikrodalga fırınlar aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. 1990'lı yıllarda ise mikrodalga tepki sistemlerinin gelişimi ve kullanımı ile ekstra sağlam sonuçlar elde edilmiş, bu da yüksek oranda tekrarlanabilirliği sağlamıştır (Sun et al., 2006; Zhai et al., 2012).

1.4. KNN'ler ile Yapılan Analitik Çalışmalar

Gümrükçüoğlu ve arkadaşları azot katkılı KNN'leri mikrodalga yöntemle, başlangıç materyalleri olarak trietil glikol ve üre kullanarak sentezlemişlerdir. Yasal gıda boyası olan tartrazinin hassas tayininde KNN'lerin sulu çözeltisi, kullanılmıştır. Böylece doğrusal aralık 0,5-30,0 μM olarak bulunmuştur. Algılama Limiti (LOD) değerinin 0,18 μM olduğu tespit edilmiştir. Kurabiye numuneleri kullanarak yapılan çalışmalar, Kabul edilebilir geri kazanım sonuçları vermiştir (Gümrükçüoğlu et al., 2020).

Anme ve arkadaşları karbon referansı olarak sigara filtresini ilk defa kullanarak, hidrotermal yöntemle hazırladıkları KNN'ler ile besin numunelerinde Sudan I boyasının tayinini gerçekleştirmişlerdir. Araştırmalarında, Sudan I'in tayini için 2.4 ile 104.0 $\mu\text{mol/L}$ arasındaki konsantrasyon aralığında doğrusallık elde etmişler ve gözlenebilme sınırı (GS) değerini 0.95 $\mu\text{mol/L}$ olarak belirlemişlerdir (Anmei et al., 2018).

Yahyazadeh ve Shemirani, sitrik asit ve gliserin bileşiğinin termal yöntemle 180 $^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat bekletme süreciyle sentezledikleri KNN'leri kullanarak, maden suyu örneklerinde Hg^{2+} tayini için hassas bir analiz gerçekleştirmişlerdir (Yahyazadeh & Shemirani, 2019). 38 ppb seviyesinde GS ve 112 ppb seviyesinde tayin sınırı (TS) değerlerini belirleyerek, ayrıca 0.12 ile 2.00 ppb arasında doğrusallık elde etmişlerdir (Yahyazadeh & Shemirani, 2019).

1.5. Hg²⁺

Hg²⁺ doğada çeşitli biçimlerde bulunabilir. Farklı formlar arasında, metalik Hg²⁺, organik Hg²⁺ ve inorganik Hg²⁺ yer alır. Metalik Hg²⁺, endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan bir örnektir. Parlak ve gümüş beyazı renginde olan metalik Hg²⁺, karakteristik bir kokuya sahip olmayan bir sıvıdır. Metalik Hg²⁺, çeşitli uygulamalarda kullanılan çok yönlü bir malzemedir. Özellikle sodyum hidroksit üretimi, klor gazı, termometreler, piller ve diş dolguları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Diğer bir kullanım alanı ise Hg²⁺ tuzlarıdır; bunlar cilt zayıflatıcı kremler, antiseptik kremler ve merhemler gibi ürünlerde yer bulmaktadır. İnorganik Hg²⁺ bileşenleri, doğal atıklardan kömür malzemelerinden, yakılan kömürden havaya yayılırken toprağa ve suya geçebilir. Bir başka Hg²⁺ çeşidi olan metil Hg²⁺ ise bakteriler yardımıyla suya geçip balıkların doku yapısında birikme eğilimindedir.

Hg²⁺'nin bedene zarar verme potansiyeli, alınma yollarının farklı olması ile beraber değişebilir. Havanın içindeki Hg²⁺ taneciklerinin 10 mg/m³'ün üstünde olması, sağlık için ciddi bir tehlike oluşturabilir. Hg²⁺ buharlarını soluduğumuzda, sindirim sistemi de zarar görebilir. Uzun süreli Hg²⁺ solunumu, merkezi sinir sisteminde hasarlara yol açabilir. Organik Hg²⁺ ile ilgili sinir sistemi üzerinde olumsuz sonuçları olan etkiler, 1866 senesinden bu güne kadar bildirilmekle birlikte, en dikkat çekici zehirlenme olaylarından biri Minamata, Japonya'da 1953 senesinde yaşanmıştır. Minamata körfezinde, özellikle balıkla beslenen kişilerde hastalıklar belirgin hale gelmiştir. Bu olay, metil Hg²⁺ zehirlenmesinin tarihsel bir örneğidir (Dah et al., n.d.).

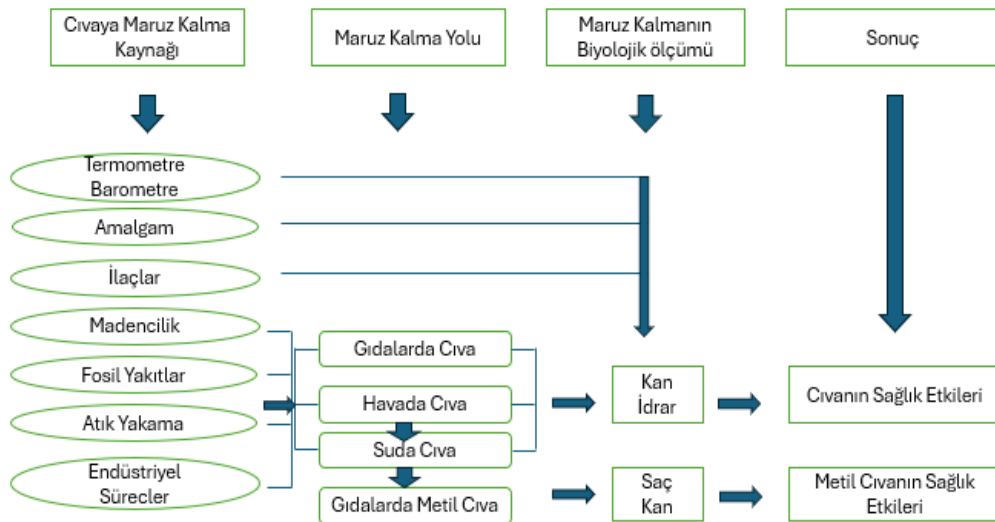
Fazla miktarda Hg²⁺ maruziyeti, cenin gelişimi, beyin ve böbrek sağlığı üzerinde olumsuz etkiler oluşturabilir. Özellikle metil Hg²⁺, vücuda alındığında beyine ulaşma eğilimindedir ve bu durum, özellikle çocuklarda yetişkinlere göre daha fazla hasara yol açabilir.

1.5.1. Hg²⁺ ve Yaşam

Element sembolü Hg²⁺ ile ifade edilen, hydropyres kökenli Latince bir kelime olan Hg²⁺, oda sıcaklığında metalik gri bir görünüme sahip olup sıvı formdadır. Periyodik cetvelde 2B grubunda yer alır ve kütle numarası 200,59 g/mol, kaynama noktası 356,73 °C, donma noktası -38,83 °C ve yoğunluğu 13,546 g/cm³'tür. Bu ağır metal, sudan daha ağır olup suda çözünmez ve havadan 7 kat daha yoğundur (Clarkson et al., 2003).

Hg^{2+} , yer kabuğunda genellikle ortalama 80 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonunda bulunur. Denizlerdeki suyun içinde bu miktar yaklaşık olarak 0,03 $\mu\text{g/L}$ civarındadır. Doğal Hg^{2+} , atmosferde ise genellikle 0,005-0,06 $\mu\text{g/L}$ aralığında var olmaktadır. Hg^{2+} , genellikle hidroksit ve klorür formunda, yüzeysel sularda yaygın olarak bulunur. Ancak, bu miktar genellikle 1 $\mu\text{g/L}$ 'yi aşmaz. Kirlenmiş sular ve göletlerde bu oran 30 $\mu\text{g/L}$ civarında olabilirken, içilebilir sularda fazla düşüktür. Hg^{2+} kirlenmesi olmayan sularda, Hg^{2+} miktarı genellikle 0,2 $\mu\text{g/L}$ 'den daha düşüktür. Suların arıtılması sırasında, günlük Hg^{2+} alımını 0,1 μg 'yi geçmeyecek şekilde düşürmek için ek önlemler alınır (Yildiz, 2023).

Günümüz teknolojisinde Hg^{2+} özellikle katalizör olarak plastik yapımında, farklı ölçü ve kontrol aygıtlarında, madencilik, elektrik, selüloz, çimento üretilmesinde, boya kâğıt sanayinde ve diş tedavisinde dolgu malzemesi olarak (amalgam) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, bu geniş kullanım alanları, insanların çeşitli yollarla Hg^{2+} 'ye maruz kalmasına neden olmaktadır. Bu yoğun maruziyet, insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir (Meserret Tiritöğlu et al., n.d.). Şekil 1'de, insanların doğadaki Hg^{2+} 'ye maruz kaldıkları gösterilmiştir.



Şekil 1. Hg^{2+} 'ye maruz kalma durumu tablosu

Hg^{2+} , organik, inorganik ve metalik olmak üzere üç farklı formda bulunur. Elementel Hg^{2+} , diğer elementlerle birleşmez ve sıvı haldedir. Oda sıcaklığında buharlaşarak zehirlenmelere yol açabilir. İnorganik Hg^{2+} tuzları doğada divalent ve monovalent formda bulunurken, organik Hg^{2+} karışımları, fenil, etil ve metil gibi formlardan meydana gelir. Metil Hg^{2+} , hücre duvarından geçerek canlı dokularda birikim yapabilir. Metalik Hg^{2+} ,

vücuda alındığında kan dolaşımına karışarak sonunda beyne ulaşır ve burada birikir. Diğer yandan, inorganik Hg^{2+} bileşikler beyne ulaşamaz ancak böbreklerde birikirler ve zamanla böbrek yetmezliğine yol açabilirler. Yüksek dozda Hg^{2+} 'ye maruz kalınması, solunum yollarında hasara, deri problemlerine, göz hasarlarına, tansiyon yükselmesine ve kalp krizine sebep olabilir.

Metalik Hg^{2+} ve organik Hg^{2+} buharlarının solunması, ani kalp durması, krizlere ve ölümlere yol açabilir. Hg^{2+} 'ye yoğun maruziyet göğüs ağrısı, solunum zorluğu, kas krampları gibi etkilere neden olur. Ağızdan alınan Hg^{2+} miktarı 10-60 mg/L ise ölümcül olabilir. Hg^{2+} kapsayan ilaçlar, deriye temas ettiğinde, uzun vadede ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir. Bu ilaçlar, deri yoluyla vücuda kolayca emilir ve zamanla birikir. Bu birikim, Hg^{2+} zehirlenmesine ve hatta ölüme neden olabilir. Sonuç olarak, Hg^{2+} ağır bir metal olup, vücutta toksik etkiler yapabilir ve aşırı miktarda alındığında ölüme neden olabilir (Bond & Garny, 2019).

1.5.2. Hg^{2+} 'nin Kullanım Alanları

Hg^{2+} , çeşitli kullanım alanlarına sahip bir elementtir. Bilimsel aygıtlarda özellikle termometre ve barometrelerde kullanılmış olsa da, günümüzde bu uygulamalardan uzaklaşıyor. Diş hekimliğinde, diş dolgularında yaygın olarak kullanılır. Hg^{2+} demir ve platin dışındaki metallerle "amalgam" adı verilen alaşımlar yapabilmektedir. Bu alaşım, şekillendirildikten sonra kısa bir süre içinde sertleşir. Hg^{2+} ayrıca kırmızı cıva sülfür (HgS) olan vermilion ismi altında kırmızı boya olarak kullanılır. Midye ve istiridyelerin yapışmasını önlemek için gemi teknelerinin su altındaki kısımları bu boya ile boyanır. Hg^{2+} buharlı lambalar, beyaz parlak ışın üreten bir aydınlatma kaynağı olarak kullanılır. Ancak Hg^{2+} buharı zehirli olması nedeniyle solunması tehlikeli olabilir. Hg^{2+} ek olarak elektrik devre anahtarlarının yapımında da kullanılmaktadır. Ayrıca, aynaların sırlanması, gümüş ve altın üretimi, tıpta terapi amaçlı kullanım gibi çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda da Hg^{2+} 'den faydalanılmaktadır (Oral Cebeci et al., 2016).

1.6. Floresans Spektroskopisi

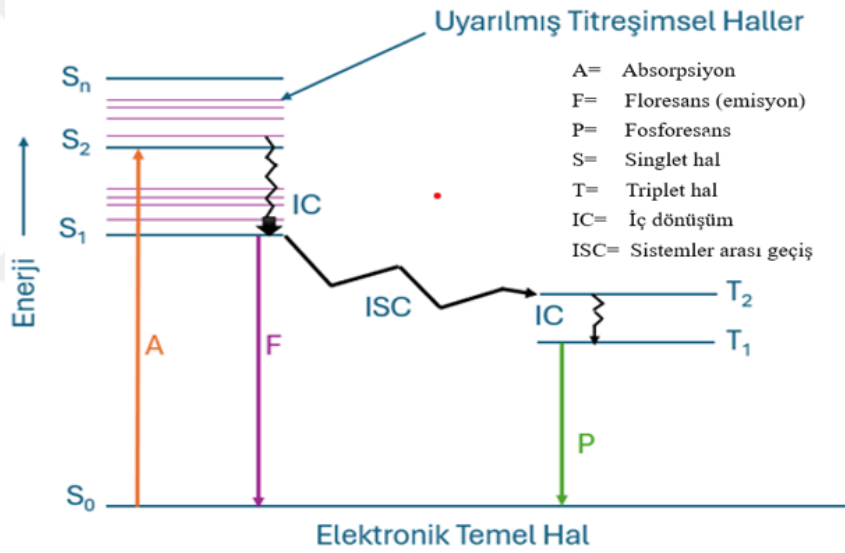
Kemilüminesans, moleküler fosforesans ve moleküler floresans maddenin ışığı emme ve yeniden yayma yeteneği ile ilgili üç benzer fiziksel özelliği temsil eder. Bu özelliklere genel olarak "lüminesans" adı verilir. Bir madde bu özelliklere sahipse, çeşitli ışın olaylarına tepki verebilir ve ışığı emip ardından yayabilir. Moleküler floresans, moleküler fosforesans ve kemilüminesans, bu lüminesans türlerini tanımlayan özel davranışlardır, ancak hepsi temelde maddenin ışığı nasıl etkilediğiyle ilgili benzer prensiplere dayanır (Albrecht, 2008).

Lüminesans, analitik yöntemler arasında en eski olanlardan biridir. Bu antik metot, 1565 yılında İspanyol fizik uzmanı ve bitki uzmanı Nicolás Bautista Monardes'in bir incelemesine dayanmaktadır. Monardes, o dönemde geleneksel bir idrar söktürücü olarak kullanılan *Lignum nephriticum*'un ışın yaymasını keşfetti ve bu olayı rapor etti. Bu tarihi olay, lüminesansın kökenlerini izlememize ve maddenin ışınla etkileşimini anlamamıza olanak tanıyan önemli bir başlangıç noktasıdır. Nicolás Bautista Monardes'in keşfinden sonra, lüminesans alanında önemli bir dönemeç 1833 yılında yaşandı. Bu sefer, Sir David Brewster klorofilin kırmızı yayılmasını gözlemledi, fakat bu önemli izlenim 1852 yılında Sir George Gabriel Stokes aracılığıyla resmi olarak rapor edildi. Stokes, floresans terimini oluşturmak için Latince "fluo" (damla) ve "spar" (saçılma) kelimelerini birleştirerek, bu olayı tanımlamak için "floresans" kelimesini türetti. Daha sonraki çalışmalarında, Stokes floresansın mekanizmasını daha ayrıntılı bir şekilde açıkladı, bu da lüminesans alanındaki anlayışımıza önemli katkılarda bulundu.

Moleküller, elektronik ve vibrasyonel uyarılmaya maruz kaldıklarında, ultraviyole (UV) ve görünür (Vis) ışınları absorbe ederler. Bu absorbe edilen enerjinin bir kısmı, moleküler yapıdaki elektronik ve vibrasyonel düzeylerin enerji seviyelerini artırarak gerçekleşir. Ancak, absorbe edilen enerjinin bir kısmı da çözücü moleküllerine ısı şeklinde transfer edilir. Yani, moleküler uyarılmaların bir sonucu olarak ortaya çıkan enerji, çözeltinin içindeki diğer moleküllerle etkileşime girerek ısıya dönüşür. Bu, moleküler düzeydeki enerji transferinin, hem elektronik geçişlere hem de moleküler titreşimlere bağlı olarak çözelti içindeki termal dinamikleri etkileyebileceği bir süreçtir. Bu tür olaylar genellikle ışın yayılması olarak adlandırılır ve floresans, fosforesans ve kemilüminesans gibi özel lüminesans türleri, bazı son derece hassas analitik yöntemlerin temelini oluşturur. Bu çeşitli lüminesans türleri, moleküler düzeydeki enerji geçişleri veya kimyasal

reaksiyonlardan kaynaklanan ışın emisyonunu içerir. Bu özel lüminesans olayları, analitik kimya alanında kullanılarak, çeşitli maddelerin tespit edilmesi, ölçülmesi ve karakterizasyonu gibi önemli uygulamalara yol açar. Bu yöntemler, analitik laboratuvarlarda ve çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılan hassas ve güvenilir araştırma ve ölçüm tekniklerine dayanmaktadır (Dönmez et al., 2017).

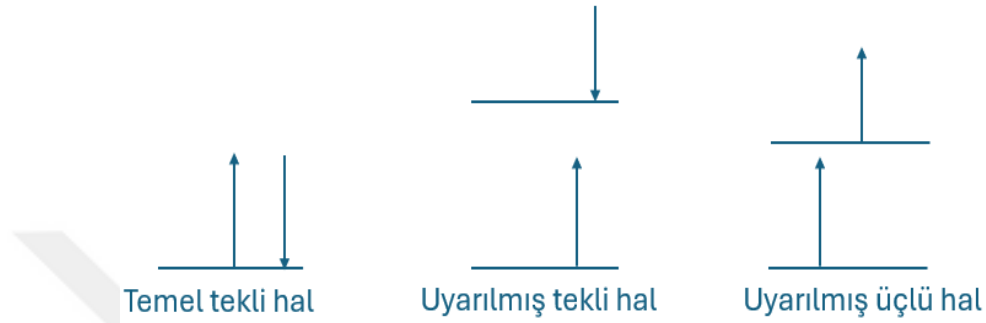
Lüminesans olayları her molekülde ortaya çıkmaz, bu nedenle bu yöntemler, oldukça seçici metotlar olarak öne çıkar. Her molekül, belirli elektronik yapıları veya kimyasal özellikleri içermediği için, lüminesans özellikleri sergileme kapasitesine sahip değildir. Bu durum, bu yöntemlerin yüksek seçiciliğini sağlar. Bu seçicilik, çeşitli maddelerin tanımlanması ve analiz edilmesinde, özellikle karmaşık karışımlarda belirli hedef moleküllerin belirlenmesinde büyük bir avantaj sağlar (Dönmez et al., 2017).



Şekil 2. Jablonski diyagramı

Jablonski Diyagramı, bir molekülün uyarılmalarını ve bu uyarılmaların sona erdiği yolları görselleştiren bir diyagramdır. Elektronik enerji düzeyleri, temel (S_0) ve uyarılmış ($S_1, S_2, \dots$) singlet ile uyarılmış triplet (T_1) enerji düzeylerini içerir. Molekül uyarılabilir; örneğin, S_0 'dan S_1 'e λ_1 ve S_0 'dan S_2 'ye λ_2 dalga boylarındaki ışınların absorbe edilmesi ile gerçekleşir. Elektronik uyarılmalara ek olarak, titreşim uyarılmaları da meydana gelir. Ancak, doğrudan triplet hale (S_0 'dan T_1 'e) uyarılma gözlenmez (yasaklanmış geçiş). Uyarılma süreci, çok kısa bir sürede (10^{-14} – 10^{-15} s) gerçekleşir ve uyarılmış molekül, temel hale dönmek için birkaç adımı takip eder. Bu geçişler arasında floresans, fosforesans gibi foton yayımları (yeşil ve kırmızı oklarla gösterilen geçişler) ve ışımasız süreçler (dalgalı

oklarla gösterilen geçişler) yer alır. Temel hale dönüş, uyarılmış halin ömrünü en aza indiren bir geçiş olduğundan, floresans gibi hızlı geçişler genellikle öne çıkar. Işımasız geçişler daha hızlı ise, floresans olayları nadiren gerçekleşir. Bu şekilde, Jablonski Diyagramı, bir molekülün enerji seviyeleri arasındaki çeşitli geçişleri ve bu geçişlerin hızlarını anlamamıza yardımcı olur.



Şekil 3. Floresans ve fosforesans

Işın ve madde arasındaki etkileşim, absorpsiyon olarak bilinen bir olayı içerir. Bir ışın demeti, çeşitli dalga boylarını içerdiği bir ortamdan geçirildiğinde, bu ortam içindeki bazı dalga boyları tarafından emilir veya "absorbe" edilir. Absorpsiyon sürecinde, ışığın enerjisi madde içindeki iyonlara, atomlara veya moleküllere transfer edilir. Bu olay, absorbe edilen enerji tarafından uyarılmış hale geçen iyonları, atomları veya molekülleri içerir. Yani, absorpsiyon sonucunda, maddenin içindeki parçacıklar enerji kazanır ve daha yüksek enerji düzeylerine geçerler. Bu süreç, ışığın madde ile etkileşimini, özellikle de madde içindeki yapıların ve bileşenlerin belirli dalga boylarında nasıl tepki verdiğini anlamak için önemli bir anahtardır. Işın ve madde arasındaki etkileşimin bir diğer yönü, emisyon olarak adlandırılan bir durum içerir. Bir molekül, yüksek enerji seviyesinden daha düşük bir enerji seviyesine düşerken, bu ekstra enerjiyi ışın parçacığı olarak saçması emisyon olarak tanımlanır. Bu olay, bir molekülün enerji düzeyinin düşmesiyle birlikte ortaya çıkar. Molekül, yüksek enerji düzeyinde bulunduğu anda, bu enerjiyi koruyamaz ve daha düşük enerji düzeyine geçerken, bu fazla enerjiyi ışın formunda serbest bırakır. Yani, emisyon süreci, bir molekülün uyarılmış durumdan daha düşük enerji düzeyine geçerek, bu geçiş sırasında bir foton yaymasıyla gerçekleşir. Bu, madde tarafından yayılan ışığın kökenini temsil eder ve emisyon olayları, floresans, fosforesans ve kemilüminesans gibi çeşitli lüminesans türlerini içerir (Zahedifar et al., 2017).



Şekil 4. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları

1.6.1. Floresans ve Elektronik Geçişler

Küçük dalga boyu olan ışınlar molekülerde ayrışma ve parçalanmaya sebep olabileceğinden, floresansı elde etmek için kullanılan ışınların dalga boyları 250 nm'den düşük olmamalıdır. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri dalga boyu 250 nm'nin altındaki ışınlarla meydana gelir ve bu geçişler enerjileri çok fazla olan geçişlerdir. Bu nedenle, moleküller genellikle dalga boyu 250 nm'nin üstündeki ışınlarla uyarılır.

Floresans ışınları, moleküllerde $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişlerinden kaynaklanır. Ancak, $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişleri, floresansın ana kaynağıdır. Bu tür geçişlerin kuantum verimi yüksektir çünkü $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar soğurulma gücü çok yüksektir ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine göre 100 - 1000 kat daha fazladır. Ayrıca, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde sistemler arası ters geçişler çok zayıftır, bu da singlet-triplet geçişlerin tercih edilmemesine neden olur.

Kuantum verimi, floresans ışın saçan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış moleküllerin sayısına oranını ifade eder. Yüksek kuantum verimine sahip moleküller, örneğin floresein gibi, belirli şartlar altında kuantum verimi bire yaklaşabilir. Diğer taraftan, önemli derecede floresans göstermeyen kimyasal çeşitler, kuantum verimi sıfıra yakındır (Ihnat, n.d.).

1.6.2. Floresansı Etkileyen Faktörler

Floresansı etkileyen önemli faktörler, moleküler yapının ve kimyasal çevrenin karmaşıklığına dayanır. Bu etkiler, molekülün bileşimi, yapısal sertlik, çözelti tesiri, ısı derecesi, pH, çözülmüş oksijen düzeyi ve konsantrasyon gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak ortaya çıkar.

Floresans ve yapı, floresans, özellikle düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine sahip aromatik fonksiyonel grup bulunduran karışımlarda belirgin hale gelir. Bu gruplar arasında aromatik halkalardaki konjüge çift bağlar, floresans özellik gösteren moleküllerde sıkça bulunur. Ancak, bu özellik gösteren grupların sayısı, floresans sergileyen aromatik gruplardan daha sınırlıdır. Basit heterosiklik moleküller, örneğin azin, oksolen, benzen ve tiyofen gibi, genellikle fosforesans davranışı göstermezler. Bu durum, bu moleküllerde en düşük enerjili geçişin $n \rightarrow \pi^*$ olması ve bu geçiş sonucunda uyarılmış molekülün kolayca üçlü hale geçmesiyle ilgilidir. Ancak, bu moleküllerin bir fenil halkası ile birleşmesi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş olasılığını artırabilir ve dolayısıyla floresans kuantum verimini artırabilir.

Yapısal rijidite, moleküler kıvraklık seviyesi, floresans özelliklerini etkiler. Esnek moleküller, çarpışma olasılıklarının yüksek olması nedeniyle genellikle düşük floresans özellikleri sergiler. Diğer taraftan, sert ve katı yapılar daha düşük çarpışma ihtimallerine sahiptir, bu da floresans potansiyellerinin daha yüksek olabileceği anlamına gelir. Metal kompleksleri örneğinde, ligandların floresans verimliliğinden daha yüksek bir verimlilik gösteren bazı metal kompleksleri bulunur. Örneğin, 8-hidroksikinolin kimyasal bileşiğin floresans şiddetini, çinko yüklü parçacıkları ile etkileşime girdiğinde daha sağlam bir bileşik oluşturduğundan yükseltebilir.

Çözücü etkisi, çözücü maddelerin, moleküler floresans davranışı üstünde tesiri vardır ve tesirler, çözücünün polaritesi, viskozitesi ve ağır atom tesiri olarak üç ana kategori altında sınıflandırılabilir. Polar çözücüler, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi için zorunlu enerjiyi düşürerek floresans şiddetini artırabilirler. Yüksek derecede viskoziteli çözücü maddeler, çarpışmayı etkisiz hale getirip azaltarak floresans şiddetini artırabilir. Ancak, ağır atom kapsayan çözücüler floresans şiddetini azaltabilirler. Bu etkiler, çözücülerin moleküler yapılarının ve özelliklerinin floresans özelliklerini nasıl etkilediğini gösterir.

Sıcaklık etkisi, floresan kuantum verimi çoğu molekül için sıcaklığın artmasıyla azalır. Sıcaklık arttıkça, moleküller arasındaki çarpışma olasılığı artar ve bu durum çarpışma deaktivasyonunu tetikleyebilir. Yüksek sıcaklık, uyarılmış durumdaki

moleküllerin istenmeyen enerji transferlerine maruz kalmalarına ve dolayısıyla floresan veriminin düşmesine neden olabilir.

pH etkisi, aromatik bileşiklerde asidik veya bazik bir sübstitüentin bulunması, floresansı genellikle pH'a bağlı hale getirir. Bu tür maddelerin iyonize ve iyonize olmayan formlarının floresansları genellikle birbirine nazaran ayrıdır. Örneğin, amino benzen ve alkali ortamlarda anilinyum iyonu, görünür ışın ve ultraviyole aralığında floresans gösterirken oldukça sınırlı bir floresans sağlamaktadır.

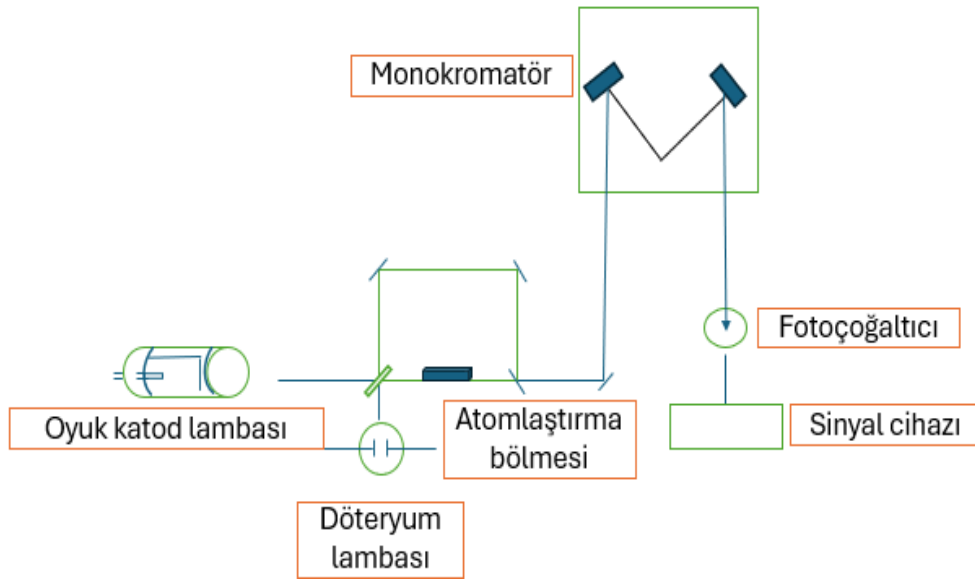
Çözünmüş oksijen etkisi, oksijen gazı ve diğer paramanyetik malzemeler, molekülün, uyarıldığı durumdan tekil (singlet) halinden üçlü (triplet) hale geçişini kolaylaştırabilir. Bu durum, floresansı azaltabilir. Bazı durumlarda, çözünmüş oksijen ile etkileşime girer ve bu etkileşim floresans şiddetini azaltabilir.

Derişim etkisi, numunenin konsantrasyonu orantılı bir şekilde maddenin saçtığı floresans ışınının şiddeti düşük konsantrasyonlarda artar. Ancak yüksek konsantrasyonlarda, bu oran bozulabilir. Yüksek seviyeli derişimlerde, moleküller birbirleriyle etkileşime girebilir, çarpışma olasılığı artabilir ve bu durum floresans şiddetinin konsantrasyona bağlı olarak beklenenden daha az artmasına neden olabilir (Fatma & Beyazkaya, n.d.; Projahn et al., 2004).

1.6.3. Floresans Cihazı

Floresans ölçümleri için kullanılan aletlerin temel bileşenleri, ultraviyole-görünür bölge fotometreleri veya spektrofotometrelerde bulunanlara benzemektedir. Bu aletlerde, çift ışın yollu optik spektroflorometreler güç kaynağındaki dalgalanmaları düzeltmek için tercih edilir. Şekil 5'te, bir spektroflorometrenin ana bileşenleri belirtilmiştir. Spektroflorometrede, ışın kaynağından gelen ışınlar öncelikle bir uyarma monokromatörüne yönlendirilir. Bu aşamada, yalnızca numuneyi uyarmak için belirli bir dalga boyundaki ışının geçmesine izin verilir. Daha sonra, uyarma monokromatöründen geçen ışın demeti numuneyi uyarır ve numunedeki floresans ışını her yöne yayılır. Yayılan floresans ışınının, floresans pikini etkilememesi için özel bir düzenekle tutulması sağlanır. Numuneye gelen ışın, belirli bir açıda (genellikle 90 derece) numuneden yayılarak emisyon monokromatörüne gönderilir. Emisyon monokromatöründen tek bir dalga boyunda çıkan ışın, foto yükselticiye ulaşır. Aynı zamanda, kaynaktan çıkan bir kısım ışın demeti, uyarma fotokromatörüne 90° açıyla yönlendirilir ve güç düşürücüye varır. Burada, floresans

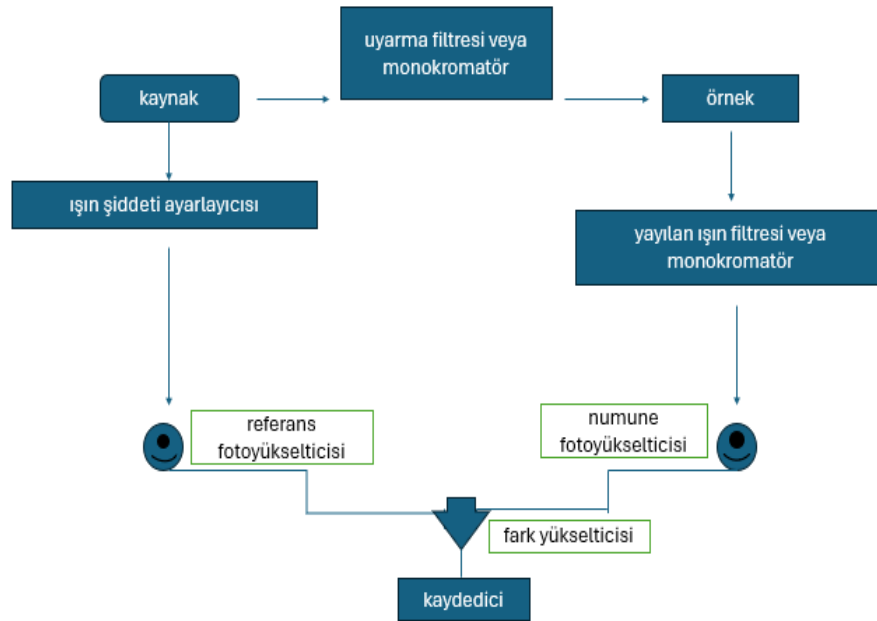
ışının şiddeti, referans yükselticiye gönderilerek özel bir ayarlama yapılır ve ışın enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini temin eder. Referans yükseltici ve foto yükselticiden alınan ışının farkı göz önünde bulundurularak, kaydediciye iletilir ve bu şekilde floresans ölçümü gerçekleştirilir. Bu karmaşık süreç, numunenin floresans özelliklerini hassas bir şekilde analiz etmeye ve ölçmeye olanak tanır (Macro To Nano Spectroscopy, 2012).



Şekil 5. AAS yönteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi

Floresans ışını, örneği etkili bir şekilde uyarmak için yeterli güçte olmalıdır. Bu nedenle, genel olarak yüksek basınçlı olan ksenon ark lamba ya da düşük basınçlı Hg^{2+} tercih edilmektedir. Bu lambalardan en çok tercih edileni, ksenon ark lambalarıdır çünkü bu lambalar 250 nm'nin üstünde tüm dalga boylarında yüksek derecede şiddetli ışın dağıtma özelliğine sahip olmaktadır. Ksenon ark lambalarının tercih edilme nedenlerinden biri, geniş dalga boylarında güçlü bir ışın yayma kapasitesine sahip olmalarıdır. Özellikle 250 nm'nin üzerindeki dalga boylarında etkili bir performans sergilerler. Ek olarak, uyarma ve absorpsiyon spektrumu, çıkış sinyalleri dalga boyuna bağlı olduğu için aralarında belirgin bir fark oluşur. Bu farkı düzeltmek ve keskin piklerin oluşumunu engellemek için kuantum sayacı kullanılır. Kuantum sayacı, uyarma spektrumunu absorpsiyon spektrumuna benzeterek bu iki spektrumu hizalamaya yardımcı olur. Böylece, floresans ölçümlerinde daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilir (Slasor, 2012). Hücrenin dört bir tarafı ışığı geçiren, genellikle cam veya silisten üretilmiştir. Bu hücreler,

dikdörtgen prizma veya silindirik şeklinde olabilmektedir. Floresans sinyalleri genellikle düşük şiddetli olduğundan, doğru ve hassas ölçümler yapabilmek için en yaygın kullanılan detektörlerin fotoçoğaltıcı tüpler ile kuvvetlendirilmesi gerekmektedir. Bu, floresan sinyallerini daha etkili bir şekilde algılamak ve daha düşük ışın seviyelerinde çalışmak anlamına gelir. Spektroflorometrelerde genel olarak bir, bazen de iki optik ağılı monokromatör ile hazırlanır. Monokromatörler dalga boylarına göre ışın demetinin ayrılmasını sağlar. Floresans ölçüm cihazının bileşenleri, ultraviyole-görünür alan cihazlarına benzerlik gösterir. Şekil 6’da görülen tipik bir florometrenin ana parçaları, çoğu florometrede olduğu gibi, güç kaynağındaki değişkenlikleri engellemek için çift-ışın yollu optikleri içerir. Işımlar kaynaktan çıkarak uyarma filtresinden geçip örneğe ulaşır ve bu filtre, sadece örneği uyarmak için kullanılacak ışını geçirmektedir. Uyarılan numunedeki floresans ışınları her tarafa yayılır, ancak en uygun olanı, uyarma için kullanılan ışınla dik bir açı yapan emisyon ışınlarıdır. Diğer açılar, çözeltideki saçılma olaylarını artırarak büyük hatalara neden olabilir. Bu nedenle, bu yöntemle elde edilen emisyon ışınları genellikle en doğru sonuçları verir (Wang et al., 2008).



Şekil 6. Floresans cihazının kısımları

Floresans ışınları, filtrelenerek geçen ışınlar aracılığıyla örnek foto yükselticiye ulaşır. Aynı zamanda, kaynaktan çıkan ışınların uyarma filtresine dik olanları, ışın şiddeti ayarlayıcısından geçerek referans foto yükselticiye yönlendirilir. Işın şiddeti

ayarlayıcısında, ışın demetinin şiddeti yaklaşık olarak floresans ışınının şiddetine eşit olacak şekilde ayarlanır. Bu amaçla, referans ışınının şiddeti yaklaşık olarak 100 kat düşürülür. Fark yükselticide, floresans ve referans ışınların enerji farkları alınarak yükseltilir ve ardından kaydediciye iletilir. Spektroflorometrelerde ışın kaynağı olarak genellikle düşük basınçlı Hg^{2+} ve yüksek basınçlı ksenon ark lambaları tercih edilir. (Küçüköz et al., 2012).

1.6.4. Floresans Sönüm

Floresans sönümü, bir maddenin yaydığı floresans ışığının şiddetinin azalmasına yol açan çeşitli süreçleri ifade eder. Bu azalma, moleküller arasındaki farklı etkileşimler nedeniyle meydana gelir. Örneğin, uyarılmış durum reaksiyonları, moleküler yeniden düzenlemeler, enerji transferi, temel durum komplekslerinin oluşumu ve çarpışmalı söndürme gibi etkileşimler floresans sönümüne neden olabilir.

Floresans sönümü, gerçekleşme biçimine göre iki ana kategoriye ayrılır: statik ve dinamik sönüm. Dinamik sönüm, florofor ve söndürücü moleküllerin çarpışmasıyla meydana gelir. Bu çarpışmalar, floroforun uyarılmış durumunda gerçekleşir. Statik sönüm ise florofor ve söndürücü moleküllerin kompleks oluşturmasıyla ortaya çıkar. Bu kompleks, floresans yaymayan bir yapıya sahiptir ve bu nedenle floresans sönümüne neden olur.

Her iki sönüm türü de florofor ve söndürücü moleküllerin temasını gerektirir. Dinamik söndürme, floroforun uyarılmış hali sırasında etkileşim gerektirirken, statik söndürme bu etkileşimin önceden oluşmuş kompleksler aracılığıyla gerçekleşmesiyle tanımlanır (Lakowicz, 2006).

1.7. Floresansın Kullanım Alanları

Floresans, biyoloji, kimya, tıbbi ürün, ışın bilimi, fotofizik, fotokimya, ham petrol, ekolojik çalışmalar, kimyasal analiz, farmasötik bilim gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özellikle biyokimya ve ilaç alanlarında, proteinlerin ve membranların enzim konfigürasyonu ve yapısının detaylı bir şekilde incelenmesini sağlar. Aynı zamanda fotofizik ve fotokimya alanında, bileşiklerin oluşumunun ve hareketinin anlaşılmasına katkıda bulunur. Ham petrol ve çevre çalışmalarında, petrolün tanımlanması, çevre kirliliğinin araştırılması ve tanınması gibi önemli roller üstlenir. Kimyasal analizlerde ise,

floresans malzemelerin karmaşık oluşumlarının detaylı bir şekilde incelenmesi ve tanımlanması için kullanılır. Bu geniş uygulama yelpazesi, floresansın bilim dünyasında çeşitli disiplinlerde temel bir araştırma ve analiz aracı olarak kabul edilmesini sağlamaktadır.

1.8. Floresansa Dayalı Analitik Metotlar

Moleküler floresans spektroskopisi, farklı alanlarda, kimyasal incelemelerde basit, duyarlı ve yüksek seçiciliği sayesinde kapsamlı bir kullanım alanına sahip olmaktadır. Florimetrik analiz ise, iki temel kısımda incelenebilir, bunlar direkt ve indirekt metotlardır.

Direkt floresans metotları, floresans özellik gösteren bileşikler doğrudan analiz etme avantajına sahiptir. Örneğin, kan serumundaki proteinler, flavonlar, kumarinler ve bitkilerdeki klorofiller gibi örnekler, direkt floresans inceleme için uygun koşullara sahiptir. Ancak, birçok molekül floresans özellik göstermez veya zayıf bir floresansa sahiptir. Bu nedenle böyle durumlarda direkt yerine indirekt florimetrik analiz yöntemleri devreye girer. Bu metotlarda analit, uygun bir reaktifle reaksiyona sokularak veya ona duyarlı bir floresans molekülle etkileştirilerek floresans özellik gösteren bir bileşik oluşturulmaya çalışılır. Bu etkileşme sonucunda floresans özellik ya azalır ya da artar ve birçok organik molekül floresans özellik gösterdiği için, direkt florimetrik metotlarla incelenebilir. Örneğin, oldukça floresan moleküllerden biri olan florosein ve kinin, çok düşük konsantrasyonlarda bile başarılı bir şekilde analiz edilebilir (Özdemir, 2018; Tunç, 2020).

1.9. Kalibrasyon

Ağırlık analizi ve kulometri dışındaki tüm analitik yöntemler, nicel analiz için uyguladıklarında doğru sonuçlar elde etmek amacıyla kalibrasyona ihtiyaç duyarlar. Kalibrasyon, cihazdan ölçüsü yapılan analit sinyalinin, konsantrasyon ile doğru bir şekilde bağdaştırılmasını sağlayan süreçtir. Bu süreç olmadan, elde edilen verilerle bir örneğin konsantrasyonunu hesaplamak mümkün değildir. En yaygın kullanılan kalibrasyon yöntemleri arasında dış kalibrasyon grafiği tekniği, standart ekleme tekniği ve iç standart ekleme tekniği bulunmaktadır (Kalibrasyon, n.d.).

1.9.1. Dış Kalibrasyon Metot

İlk önce Konsantrasyonu belli olan standart çözeltinin sinyali hesaplanır sonradan analit konsantrasyonuna karşı sinyal grafiğe aktarılır. Bu grafiğin başarısı standart çözeltilerin ortamının analit çözeltisinin ortamına paralelliği ile ilişkilidir.

1.9.2. Standart Ekleme Metot

Genellikle bir örnekteki analit, örnekteki diğer bileşenlerden bütünüyle ayrılmaz. Bazı koşullarda örnek matrisi nedeniyle analitik sinyallerde azalma veya artma şeklinde girişime sebep olabilir. Saf bir matrisle sahip olan standartlar kullanarak kalibrasyon grafiği çizildiği için dış kalibrasyon grafiği metodu ile matris tesiri durdurulamaz. Analizi yapılacak olan örnek çözeltisi girişime sebep olan birçok bileşeni kapsayabilir.

1.9.3. İç Standart Ekleme Metot

Bu yöntem, herhangi bir analizde tanımlı bir miktarda örneğe, referans çözeltisine ve kalibrasyon standartlarına ilave edilen maddedir. Bu maddeler numunede nadiren bulunan ve bilinen miktarlarda eklenen maddelerdir. Analit ile benzer sinyali üretmemelidir ancak kimyasal özellikleri analite paralel olmalıdır. Mesela, kan örneklerinde lityum kimyasal davranışı potasyum ve sodyuma benzemekle birlikte, kanda doğal olarak bulunmadığı için sodyum ve potasyum tayini yaparken, lityum iyi bir iç standart olabilir. Ayrıca, iç standart, numune çözeltisinin ana bileşeni de olabilir. Bu durumda, kalibrasyon grafiği, analitin iç standart sinyaline oranı olarak çizilir. Bu oran kullanılarak analit derişimi hesaplanabilir. İç standart uyumlu şekilde seçildiyse, analizdeki sistemik ve rasgele hatalar ortadan kaldırılabilir.

1.10. Metot Validasyonu

Metotun validasyonu, bir laboratuvarında kullanılmadan önce, bir analitik süreç geliştirildiğinde veya değiştirildiğinde, kalite kontrol testlerinden sonra veya farklı bir laboratuvarında veya cihazla kullanılmadan önce yapılmalıdır. Bu süreç, belirli bir metodu kullanmanın güvenilirliğini, doğruluğunu, spesifikliğini ve tekrarlanabilirliğini objektif bir şekilde test etmeyi amaçlar. Validasyon süreci, ölçümleri etkileyen çeşitli parametreleri

değerlendirerek gerçekleşir. Standart bir metot bir laboratuvarda ilk kez uygulanırken bu metot üzerinde geçerlilik testleri yapılır. Bu süreç, metotun istenen amaçlara uygun olup olmadığını belirlemek için detaylı bir değerlendirme içerir. Metot validasyonu, metotun doğruluğunu, spesifikliğini, hassasiyetini, tekrarlanabilirliğini ve diğer performans özelliklerini değerlendirir. Bu, analitik sürecin güvenilirliğini sağlamak ve sonuçların tutarlı ve kesin olmasını garanti altına almak için önemlidir. Bu süreç, ölçümlerin güvenilirliği ve kalitesi konusunda laboratuvarlarda ve endüstriyel uygulamalarda standartları sürdürmek için yaygın olarak kullanılır.

Bir yöntem validasyonu için anahtar parametreler aşağıda listelenmiştir: Gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal aralık, duyarlık, doğruluk, kesinlik, özgünlük, güven aralığı ve güven seviyesi (*Validasyon 2*, n.d.).

1.10.1. Doğruluk

Analiz neticesinin gerçek değere yakın olduğunu gösteren bir ölçüdür. Genellikle yüzde hata (%) şeklinde ifade edilir ve ölçümlerin aritmetik ortalamasının gerçek değere ne kadar benzer olduğunu belirler.

$$\%Hata = \frac{(X_G - X_{ORT})}{X_G} \times 100 \quad (1)$$

Denklem (1)'de X_G doğru değeri, X_{ORT} ise ölçümlerin aritmetik ortalamasını ifade etmektedir.

1.10.2. Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik

Kesinlik, ölçümün tekrar edilebilme kabiliyetini veya bireysel test sonuçlarının birbirine ne kadar yakın olduğunu ifade eder. Bu özellik, belirli bir testin farklı ölçümlerine standartlar tarafından onaylanan bir seri farklı ölçümün inceleme neticelerine tesiridir. Genellikle kesinlik bağıl standart sapma yüzdesi olarak ifade edilir. Kesinlik için onaylanan kriter analizin cinsine dayalıdır. Ayrıca, kesinlik analitik konsantrasyon ve kullanılan analiz yöntemine göre değişebilir. Bağıl standart sapma %2 ile %20'den fazlaya kadar farklılık gösterebilir.

Tekrarlanabilirlik, benzer şartlar altında aynı bireyin kısa bir zaman diliminde aynı miktardaki örneği belirli bir teknik ile işlemlerini ifade etmektedir. Tekrarlanabilirlik, kesinliğin bir göstergesi olarak sayılmaktadır ve işlemin tutarlılığını ve tekrarlanabilirliğini ölçmektedir.

1.10.3. Seçimlilik ve Duyarlılık

Genel olarak gözlenebilme sınırı ile bir analitik yöntemin performansı ölçülmektedir. Bu sınır konsantrasyon birimi ile aşağıdaki denklemde verilmektedir. Analitik bir ölçümde konsantrasyon düşüğe, sinyal genellikle arka plan gürültüsüyle karışabilir ve bu durumda ölçülen sinyallerin belirli bir konsantrasyonun altında güvenilir bir şekilde tespit edilememesi söz konusu olabilir. Pratikte, gözlenebilme sınırı genellikle en az on referans çözelti için ölçülen sinyallerin standart sapmasının üç katı alınarak hesaplanır (WHO, 2006).

$$GS = \frac{3\sigma}{m} \quad (2)$$

σ : şahidin standart sapması, m : kalibrasyon grafiğinin eğimi.

1.10.4. Gözlenebilme Sınırı (GS) ve Tayin Sınırı (TS)

GS analitin varlığını gösteren en düşük derişim miktarıdır. GS'deki düşük tekrarlanabilirlik nedeniyle, pratikte asıl analitik tayinler için sıklıkla GS değerinin 3 katı olarak alınan bir başka önemli ölçüm vardır, buna TS denir. Bu sınırın belirlenmesinde etkili bir kriter, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma değeridir. Analitik tayinlerin sağlıklı ve güvenilir olabilmesi için, genellikle GS'nin en az üç katı kadar bir konsantrasyon gerekli olmaktadır. Bu, analizlerin düşük konsantrasyonlarda daha güvenilir sonuçlar vermesini sağlamak amacıyla belirlenen bir ölçüdür.

$$TS = \frac{9\sigma}{m} \quad (3)$$

σ : şahidin sinyalinin standart sapması, m : kalibrasyon grafiğinin eğimi.

1.10.5. Çalışma Aralığı

Analiz yapılan bir örnekte belirlenen alt ve üst tayin sınırları arasındaki bölge, ölçümlerin güvenilir ve doğru olduğu bir aralığı temsil eder. Bu aralığa, analitik çalışmanın hassas ve güvenilir sonuçlar verdiği bir bölge olarak bakılır ve bu bölgeye "doğrusal çalışma aralığı" adı verilir.

1.11. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı

N. Vasimalai ve arkadaşlarının araştırması, fonksiyonelleştirilmiş kaptotiyadiazol adlı nanopartiküllerin (AGNPS) kullanımıyla su çözeltisinde Hg^{2+} tespitini hassasiyet ve yüksek seçicilikle gerçekleştirmeyi mümkün kılan bir spektrofotometre yöntemini tanıtmaktadır. Tasarlanan molekül, floresan uyarılma sırasında 400 nm’de bir zirveye ulaşarak 677 nm’de maksimum emisyonu gözlemlenmiştir. Hg^{2+} iyonu eklenerek 677 nm’de bir düşüş gözlenmiştir. Hg^{2+} konsantrasyonu, emisyon yoğunluğundaki düşüşe bağlı olarak belirlenmiştir. Hg^{2+} iyonu için tayin sınırı 1.0 pg/L olarak tespit edilmiştir. Tavsiye edilen teknik endüstriyel atık suyu, nehir suyu ve su örnekleri içinde Hg^{2+} tayini için uygulanmıştır. Bu çalışmada ICP-AES cihazı kullanılmıştır (Vasimalai & John, 2012).

Kadriye Ertekin ve ekibinin çalışmasında, Hg^{2+} iyonları için seçici ve hassas bir geri dönüşümsüz optik kimyasal sensör (optode) tanımlanmıştır. Bu yöntemde algılama düzeni, yeni üretilmiş floroionoforun Hg^{2+} ile etkileşimine dayanmaktadır ve PVC membran kullanılmıştır. Sensör membranları, sulu Hg^{2+} iyonlarını belirleme amacıyla test edilmiştir. Bu membranlar, Hg^{2+} tayini için 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-9} M arasında çalışma aralığı sunmuş ve gözlenebilir sınır 4.3 ppb olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kompleks bileşimi 1:1 olarak hesaplanmıştır (Ertekin et al., 2010).

Ying Wang ve ekibi, Hg^{2+} iyonları için özel olarak tasarlanmış bir floresan kemosenörü tanıtmışlardır. Bu sensör, Schiff bazı ile modifiye edilmiş SBA-15 reaktifidir. SBA-15’in düzenli gözenekli yapısı, PMBA-SBA adı verilen hibrit bir malzeme ile korunmuştur. PMBA-SBA, Hg^{2+} iyonlarının etanol:su karışımında floresans sönümlenmesine neden olduğu gözlenmiştir. Yöntemin belirlenen doğrusal aralığı 0,4-3 mg/L arasında değişmektedir ve tayin sınırı ise 0,12 mg/L olarak belirlenmiştir (Wang et al., 2008).

Muralithran G. Kutty ve meslektaşları, ekstraksiyon temelli bir yöntem kullanarak, polivinilalkolün (PVAI) suyun dengelenmesi yoluyla Hg^{2+} metalinin eser miktarlarını

spektrofotometrik olarak tespit etmişlerdir. Benzen ile ekstrakte edilen ve yüksek asidik çözelti içinde bulundurulan Rodamin B ile Hg^{2+} iyonları arasındaki ilişkiye dayanan bu yöntem, $[(HgI_4)^{2-}][(Rhodamine\ B)^+]_2$ kompleksi oluşumuna dayanmaktadır. Hg^{2+} tayini için yöntemin doğrusal aralığı 1-12 mg/L olarak belirlenmiş ve tayin sınırı 1 mg/L olarak bulunmuştur (Yoong et al., 2012).

Bu tez çalışmasının temel amacı, floresans özelliklere sahip karbon nanonoktaların doğal atıklardan sentezlenmesi ve bu nanonoktaların analitik özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenerek yenilikçi tayin yöntemleri geliştirilmesidir.

Çalışmanın en önemli hedeflerinden biri, ucuz, hızlı, çevre dostu, duyarlı ve güvenilir analiz yöntemleri ortaya koymaktır. Geleneksel analiz yöntemlerinin maliyetli ve zaman alıcı doğası göz önüne alındığında, bu çalışmada geliştirilecek olan yeni yöntemlerin daha ekonomik ve pratik olması büyük bir avantaj sağlayacaktır. Bu doğrultuda, elde edilecek hassas analiz yöntemleri sayesinde, günlük yaşamda karşılaştığımız çeşitli kimyasal maddelerin, özellikle gıdalarımızda, içme sularımızda ve soluduğumuz havada bulunan zararlı bileşiklerin çok düşük miktarlarını bile güvenilir bir şekilde tespit edebilmek mümkün olacaktır.

Dolayısıyla, bu çalışma sadece akademik bir araştırma olmanın ötesine geçerek, çevresel ve halk sağlığı açısından da büyük bir öneme sahip olacaktır. Çevresel kirleticilerin ve potansiyel olarak sağlığa zararlı kimyasalların izlenmesi ve kontrolü konusunda önemli katkılar sağlayacak olan bu yenilikçi yöntemler, toplum sağlığının korunmasına yönelik önemli bir adım teşkil edecektir. Ayrıca, doğal atıklardan elde edilen karbon nanonoktaların kullanımı, çevresel sürdürülebilirlik ve atık yönetimi açısından da olumlu etkiler yaratacaktır. Bu bağlamda, çalışma hem bilimsel literatüre hem de pratik uygulamalara önemli katkılar sunmayı amaçlamaktadır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Spektroflorometre	: QM-4-2006 A Photon Technologies International Quanta Master Spectrofluorimeter
Analitik terazi	: Sartorius Ed224s
Spektrofotometre	: Analytik Jena Specord 210 spectrophotometer
Vortex çalkalayıcı	: Labnet Model No 50100-320 V
Destile / deiyonize su cihazı	: Merck Milipore Direct-Q 8 UV System
Otomatik pipet	: (10-100-1000µL'lik) (Nichiryo)
Vakumlu etüv	: Vacuelli Eco Line
Santrifüj	: HERMLE Z 326 K
Manyatik karıştırıcı	: IKA RCT
Etüv	: JSOF-050 Forced Convection Oven
Uv cihazı	: SPECTROLİNE MODEL CM-10
pH metre	: Orion Research Model 601 Digital Ionalyzer

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Diyaliz torbası (6000D) Merck (Darmstadt, Germany) şirketinden temin edildi. 0,45 mikron gözenek boyutlu tek kullanımlık filtreler Sartorius şirketinden temin edildi. Katyonların 1000 mg/L'lik standart sulu çözeltileri Merck firmasından temin edildi. Çalışmalarda kullanılan deiyonize su Milipore Direct-Q 8 UVsystem'den elde edildi.

2.3. Gerçek Numunelerin Temini

Hg²⁺ tayini için kullanılacak gerçek numuneler, KTÜ musluk suyu kimya bölümünden ve Harşit dere suyu Harşit çayından temin edildi.

2.4. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Katyonların standart sulu çözeltilerinden 1×10^{-3} M konsantrasyonundaki deiyonize sudaki stok çözeltileri hazırlandı ve istenen konsantrasyona seyreltilerek kullanıldı. Hazırlanan bütün çözeltiler polietilen şişelerde 4°C 'de buzdolabında muhafaza edildi.

2.5. Hidrotermal Yöntem ile KNN'nin Sentezi

KNN'lerin hazırlanması için karbon kaynağı olarak kayısı meyvesinin çekirdeği kullanıldı. Kayısı çekirdeği iyice temizlendi, ardından dış tabakası toz haline getirildi. Toz haline getirilmiş kayısı çekirdeğinden 1 gram tartılarak üzerine 150 mL saf su eklendi. Paslanmaz çelik otoklavda 180°C etüvde 3 saat bekletildi. Sonra sırasıyla siyah ve beyaz bant süzgeç kağıdından süzüldü. 10000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. 200 ml saf su koyulan tank içerisinde 3 gün boyunca 600 rpm de diyaliz işlemine tabi tutuldu. Diyaliz torbası içi ve dışı ayrı ayrı 0.45 mikron filtreden süzüldü. Diyaliz torbası dışından 12,5 ml alınarak saf suyla 100 ml ye tamamlandı. Hg^{2+} tayinine yönelik yapılan çalışmalarda bu çözelti kullanıldı.



Şekil 7. Hidrotermal ile KNN'nin sentez şeması

2.6. KNN'nin Karakterizasyonu

KNN'lerin karakterizasyonu için TEM, HR-TEM, XRD, XPS, FTIR, UV-Vis ve floresans spektroskopik yöntemleri kullanıldı. TEM, HR-TEM, XPS ve FTIR analizleri için hazırlanan KNN'lerin sulu çözeltileri vakumlu etüvde 80 °C'de kurutuldu. TEM analizi yapılmadan önce KNN'lerin sulu çözeltileri 6000 D'luk diyaliz torbası ile 3 gün boyunca diyaliz edildi. Analitik çalışmalarda diyaliz torbası dışındaki çözelti kullanıldı. Suda dispers olan KNN'lerin parçacık boyut dağılımını belirlemek için Master-Sizer ölçümleri yapıldı. XRD difraktogramlarını elde etmek için KNN'lerin sulu çözeltileri damla damla cam lameller üzerine damlatıldı ve vakumlu etüvde 80 °C'de kurutularak ince filmleri elde edildi. XRD sonuçlarından partikül boyutlarının belirlenmesi için Denklem 4'te verilen Scherrer Denkleminden faydalanıldı.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (4)$$

Denklem (5)'te; K: Scherrer sabiti, λ : dalga boyu, β : pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) ve θ : Bragg açısıdır.

2.7. KNN'nin Floresans Özelliğinin Belirlenmesi

Maksimum emisyonun olduğu dalga boyunun belirlenmesi için 400-300 nm arasında değişen uyarma dalga boyları kullanıldı. Böylece en yüksek floresans şiddetinin elde edildiği uyarılma dalga boyu 310 nm ve maksimum emisyonun elde edildiği dalga boyu ise 347 nm olarak belirlendi.

2.8. KNN'nin Floresans Özelliğine pH Etkisinin Belirlenmesi

KNN'nin floresans şiddeti üzerine pH'nin etkisini belirlemek amacıyla uygun tampon çözeltiler kullanarak pH 3-11 aralığında hazırlanan KNN çözeltileri 310 nm dalga boyunda uyarılarak ölçümler alındı.

2.9. Hg²⁺ ile KNN'nin Etkileşiminin Belirlenmesi

Uygun seyreltme oranları belirlendikten sonra KNN çözeltisinden 2000 µL alınıp tüplere konuldu. Hazırlanan ara stok çözeltilerden, son hacimdeki katyon konsantrasyonunun 1x10⁻³ M olmasını sağlayacak miktarlarda eklendi. Ardından tüplerin hacmi 4000 µL'ye saf su eklenerek tamamlandı. Son olarak, floresans spektrumları maksimum floresans şiddetinin belirlendiği dalga boyunda uyarılarak alındı.

2.10. KNN'nin Kuantum Veriminin Hesaplanması

KNN'nin kuantum verimi (Φ_{CNDs}) karşılaştırmalı bir yöntemle belirlendi (Hu et al., 2014). Kırma indisi $\eta=1.33$ olan 0.1 M'lik H₂SO₄ içerisinde çözünmüş Kinin Sülfat ($\Phi_R = 0.54$) çözeltisi referans floresan standart olarak kullanıldı. Kırma indisi $\eta=1.33$ olan saf su içinde KNN'lerin çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan her iki çözeltiden farklı konsantrasyonlarda tüpler hazırlanarak 310 nm uyarma dalga boyunda (λ_{ex}) emisyonları ölçülerek emisyon grafiklerinin integral değerleri hesaplandı. Ardından her iki çözeltinin Emisyon ölçüm konsantrasyonları kullanılarak absorbanları ölçüldü. Elde edilen integral değerlerine karşılık gelen absorban değerleri kullanılarak entegre edilmiş floresans şiddetine karşı absorban grafiği çizildi. Çizilen bu grafikten elde edilen doğruların eğimi (m) kullanılarak KNN'lerin kuantum verimleri (Φ_S) aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

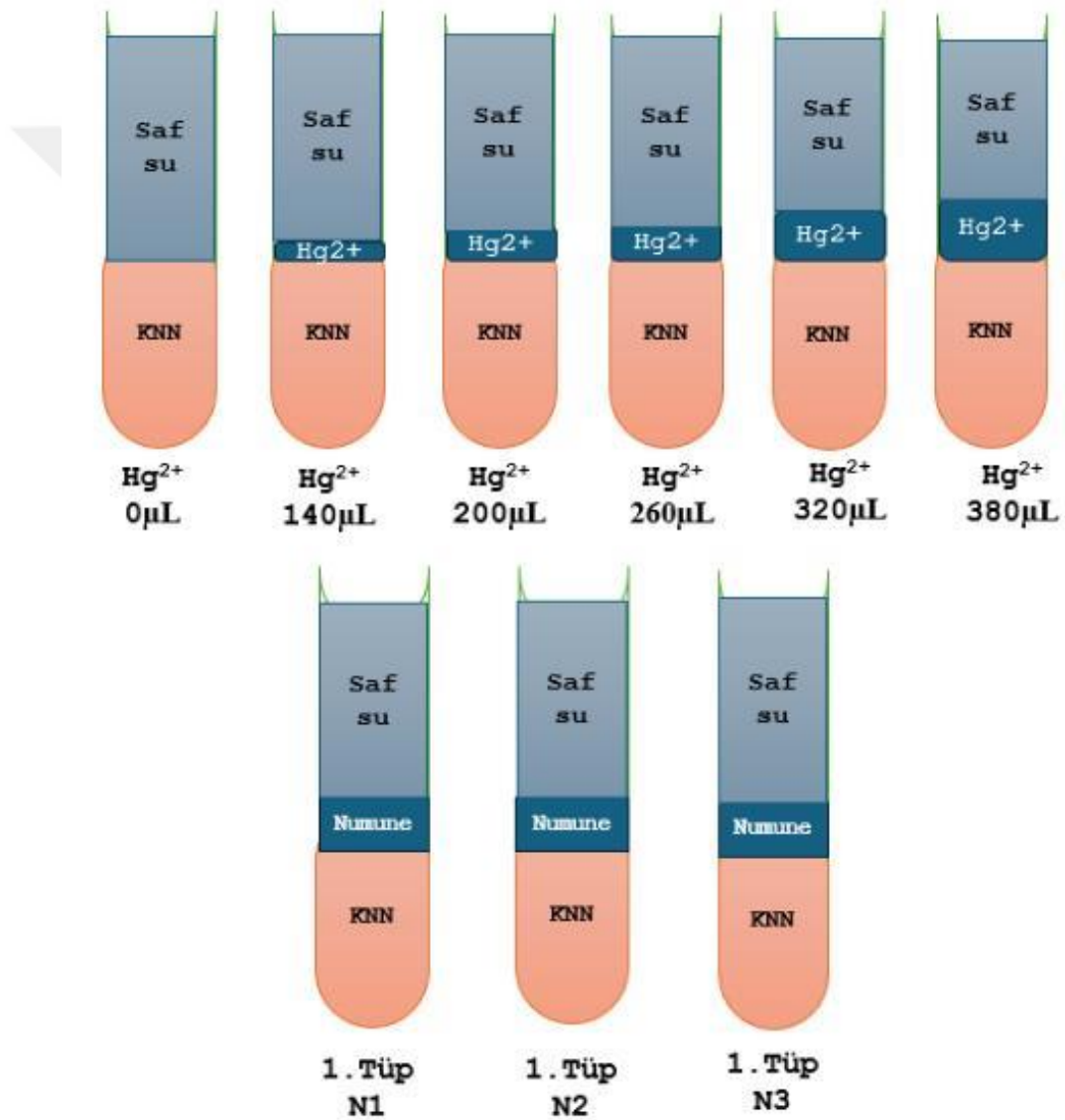
$$\Phi_{\text{CNDs}} = \Phi_Q \left(\frac{m_{\text{CNDs}}}{m_Q} \right) \left(\frac{\eta_{\text{CNDs}}^2}{\eta_Q^2} \right) \quad (5)$$

Denklem (5)'te CNDs ve Q altsimgeleri KNN ve kinin sülfatı ifade eder. m entegre edilmiş floresans şiddetinin absorbansa karşı çizilen grafiğinden elde edilen eğimi göstermektedir. η ise kırma indisidir.

2.11. Hg²⁺ Tayini için Yöntem Geliştirme

KNN'nin Li⁺, Na⁺, K⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, V⁵⁺, Cr³⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, B³⁺, Al³⁺, Tl⁺, As⁵⁺, Se²⁺, NH₄⁺, Au³⁺, Sb³⁺, Sn⁴⁺, Bi³⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pb²⁺, katyonlarıyla etkileşimleri spektrofotometrik olarak

incelendi. Artan konsantrasyonda Hg^{2+} iyonu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonda KNN'nin floresans şiddetinde düzenli bir azalma olduğu gözlemlendi. Bu değişimden faydalanarak Hg^{2+} tayini için bir metot geliştirildi. Yöntemin saf suya uygulanmasıyla doğruluğu gösterildi. Hg^{2+} için çalışma aralığının 7 mg/L ile 19 mg/L arasında olduğu belirlendi. Gözlenebilirlik sınırı 2.8 mg/L olarak tespit edildi. Tayin sınırı ise 8.3 mg/L olarak belirlendi. Yöntem doğrulandıktan sonra KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyu numunelerine de uygulandı.



Şekil 8. Hg^{2+} tayini için önerilen dış kalibrasyon metotunun deneysel uygulama şeması

2.12. Metot Validasyonu

2.12.1. Doğruluk

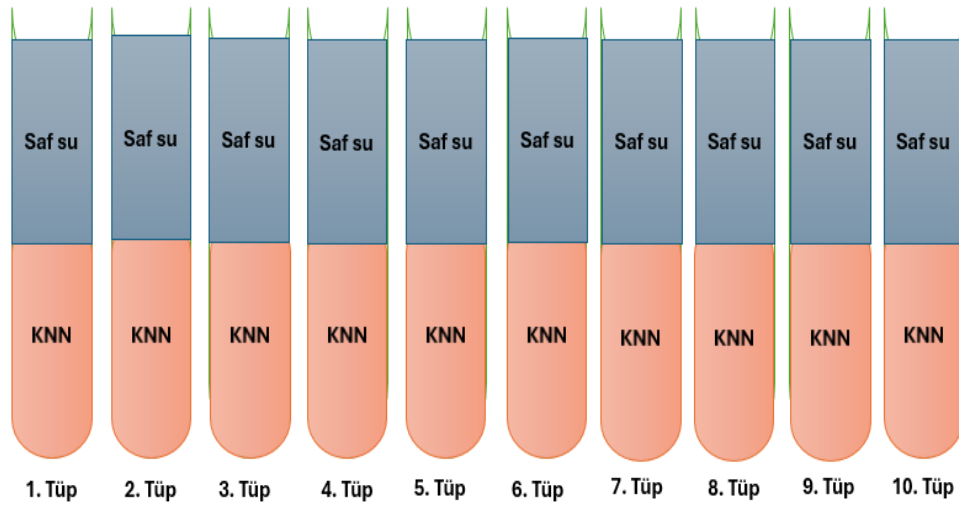
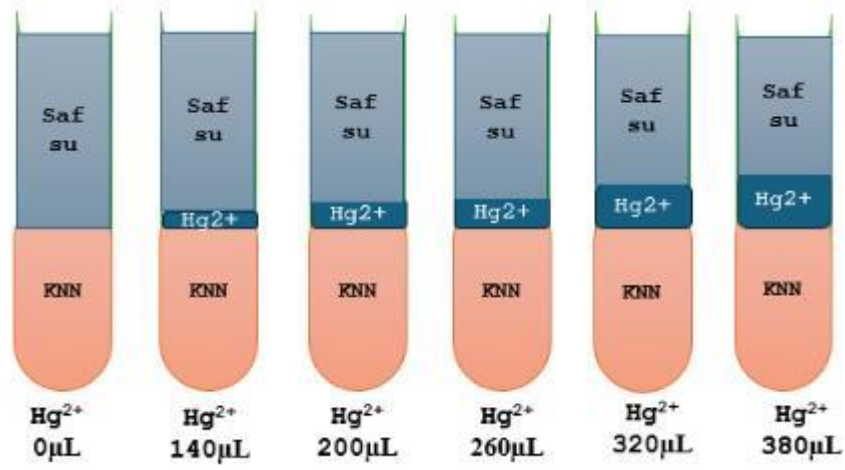
Metotun doğruluğu belli miktarda Hg^{2+} eklenerek, ekleme – geri kazanım analizi çalışmaları KTÜ kimya laboratuvarında bilinen standart metotlarla analiz edilen saf su, KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyu numuneleri ile doğrulandı ve geri kazanım değerleri gösterildi.

2.12.2. Kesinlik

Metotun kesinliğini belirlemek için gün içi ve günler arası ölçümler yapıldı.

2.12.3. GS ve TS

Metotun GS'sini ve TS'sini belirleyebilmek için bir seri pipetleme yapıldı. 10 tane tüpe 2000 μ L KNN'den ve 2000 μ L saf su eklendi, ardından ilgili uyarma dalga boyunda (310 nm) uyarılarak emisyonlar ölçüldü. İlgili emisyon dalga boylarındaki (KNN için 432 nm) floresans şiddet – konsantrasyon grafiği çizildi. Elde edilen grafiğin eğimi GS ve TS tespitinde kullanılmak üzere kaydedildi. Ölçülen 10 adet floresans şiddet değerinin standart sapma değeri hesaplandı. Elde edilen standart sapma değerinin 3 katı kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünerek GS belirlendi. GS değerlerinin 3 katı ise TS olarak belirlendi.



Şekil 9. Metotun GS'si ve TS'sini belirleyebilmek için yapılan pipetleme

3. BULGULAR

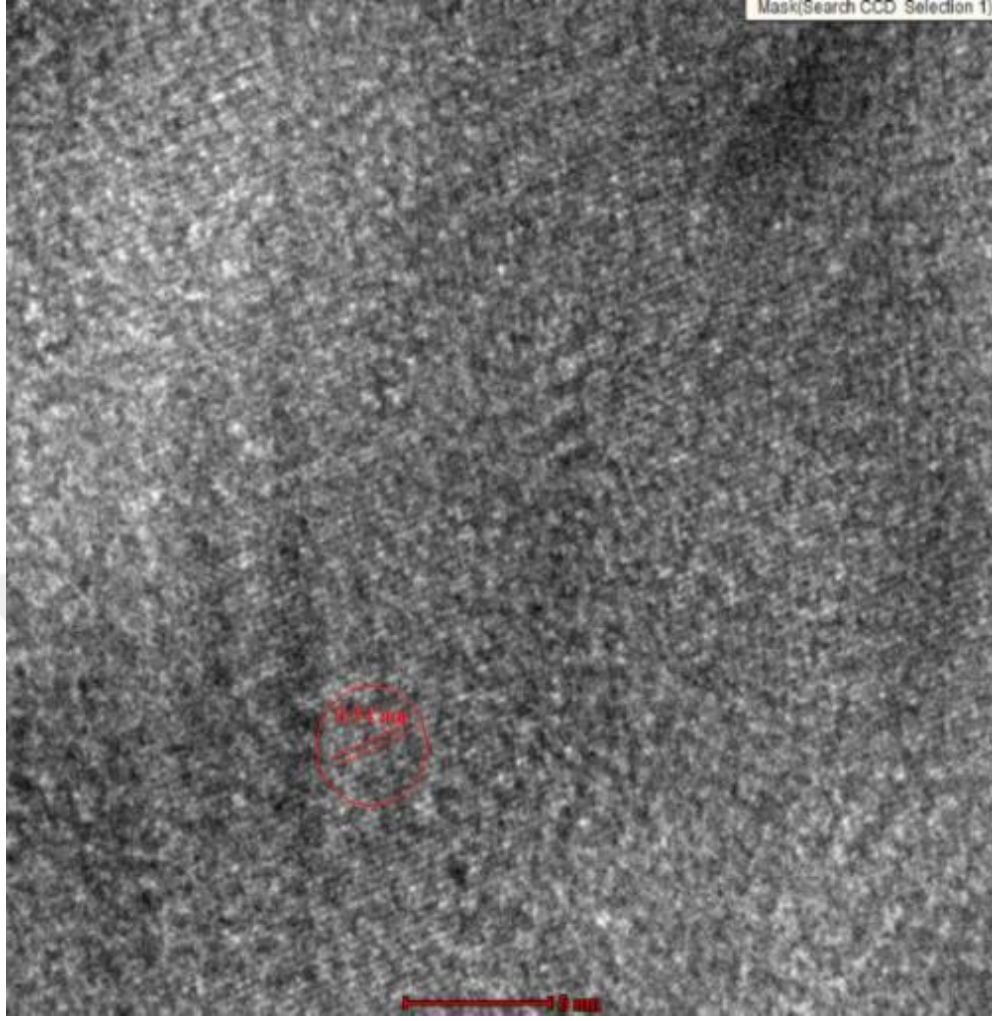
3.1. KNN'nin Karakterizasyonu

KNN'nin detaylı incelenmesi amacıyla mikroskopik ve spektroskopik ölçümler gerçekleştirildi. KNN'nin morfolojik özelliklerini belirlemek için TEM görüntüleri çekildi. Ayrıca, kristal yapıları hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için HRTEM görüntüleri de elde edildi.

KNN'lerin TEM ve HRTEM görüntüleri sırasıyla Şekil 10 ve Şekil 11'de verildi.

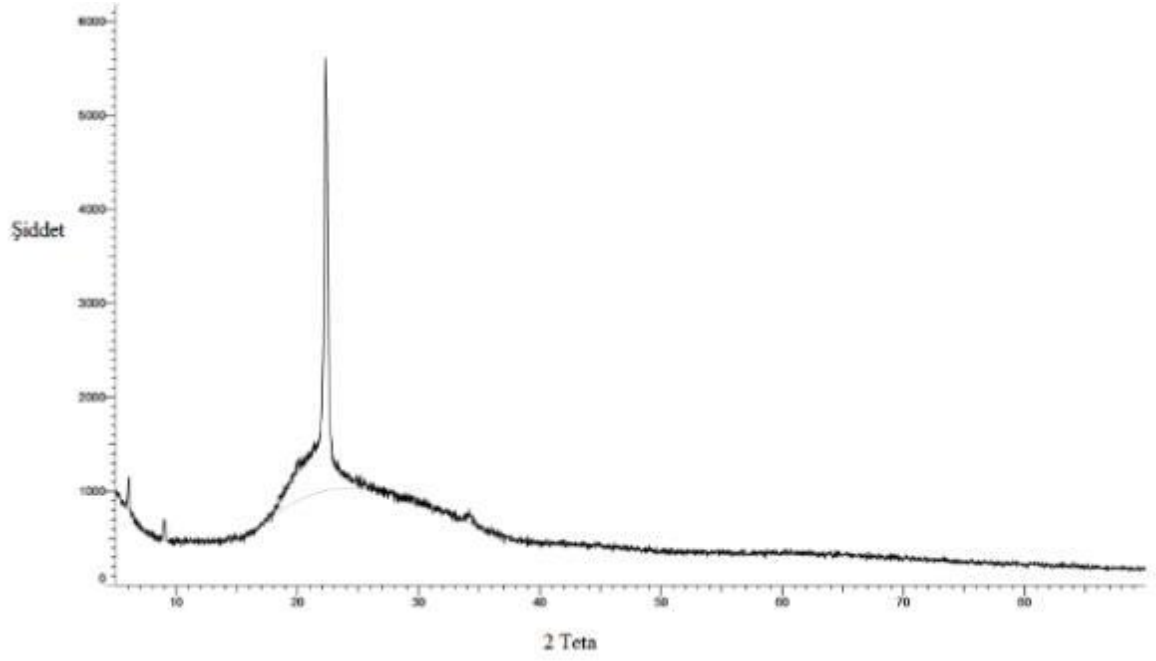


Şekil 10. KNN'nin TEM görüntüsü



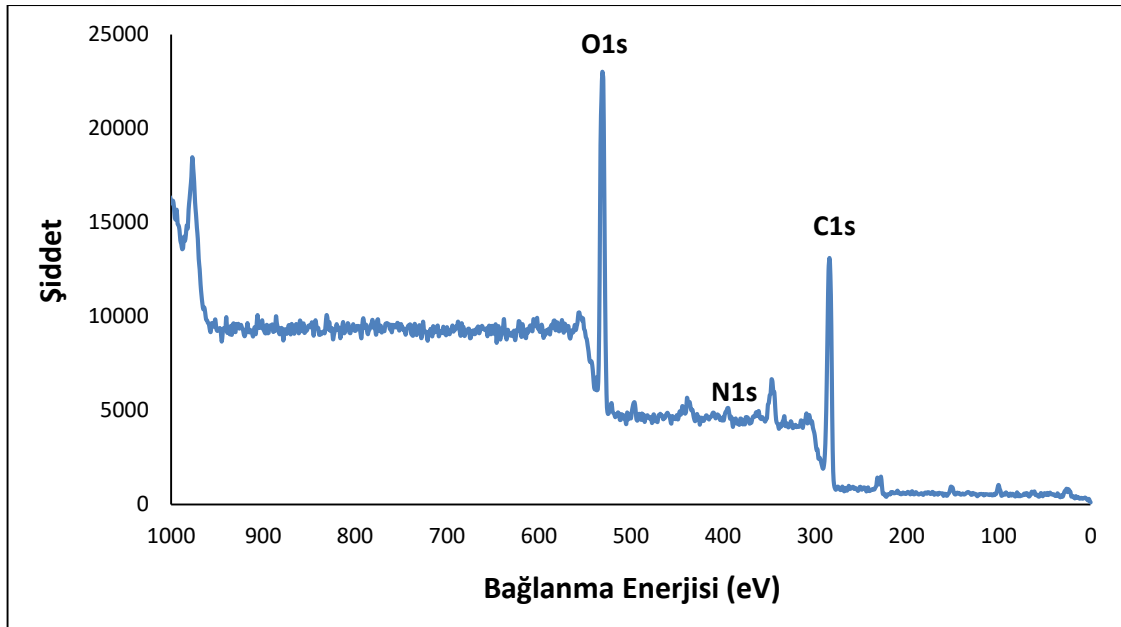
Şekil 11. KNN'nin HRTEM görüntüsü

KNN'nin kristal yapısı hakkında bilgi elde etmek için XRD analizleri gerçekleştirildi. Şekil 12, KNN'lerin XRD difraktogramını göstermektedir.

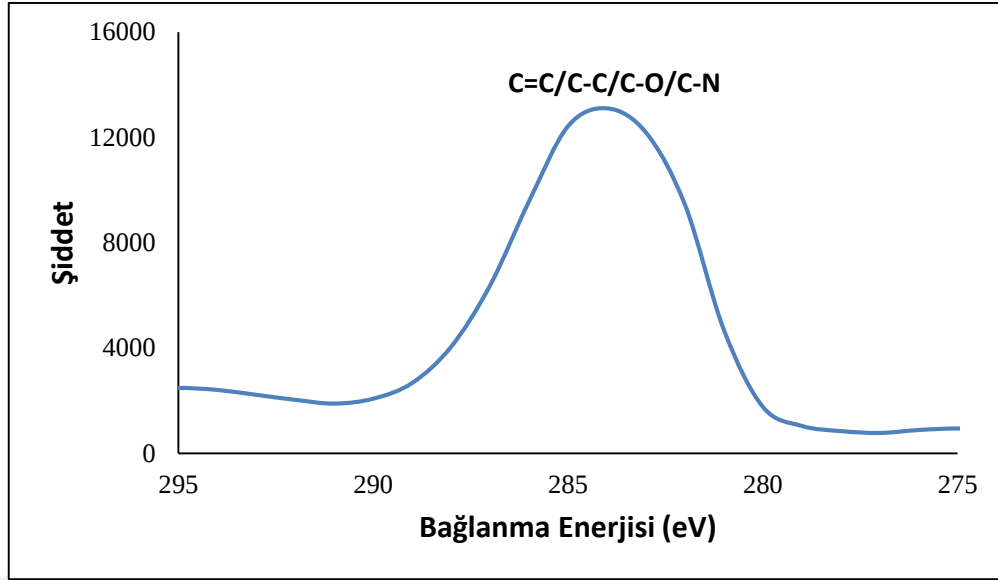


Şekil 12. KNN'nin XRD difraktogramı

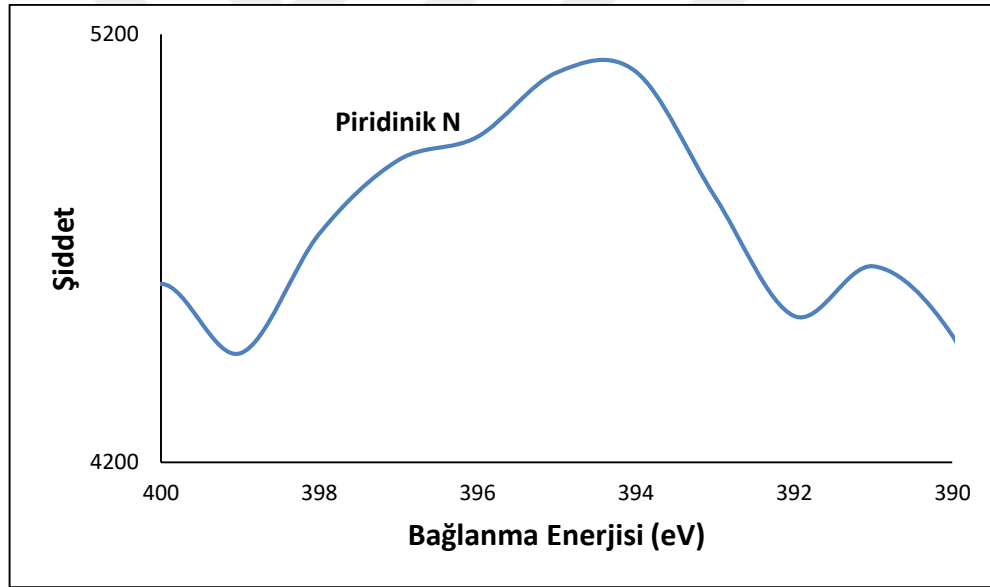
KNN'nin elementel bileşimini belirlemek için XPS spektrumları kaydedildi. Sonuçlar Şekil 13'de verildi.



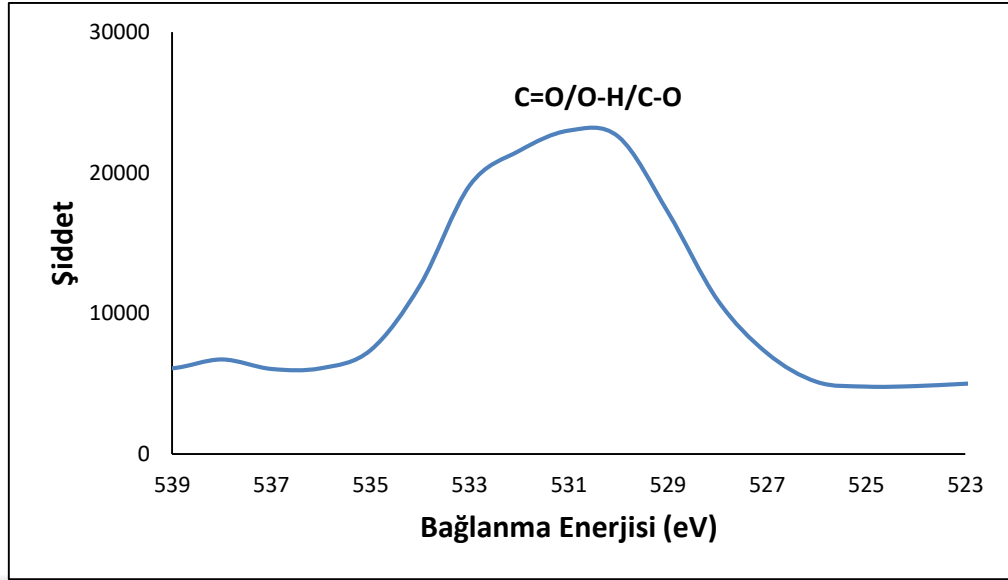
Şekil 13. KNN'nin tam XPS Spektrumu



Şekil 14. KNN'nin C1s XPS spektrumu

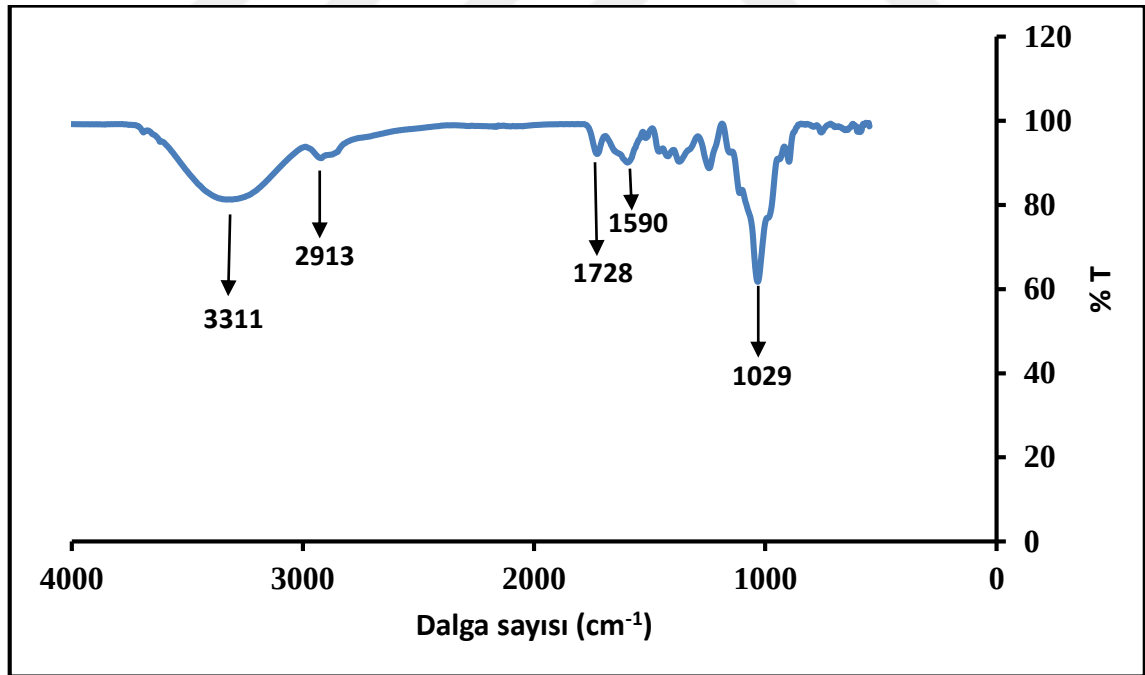


Şekil 15. KNN'nin N1s XPS spektrumu



Şekil 16. KNN'nin O1s XPS spektrumu

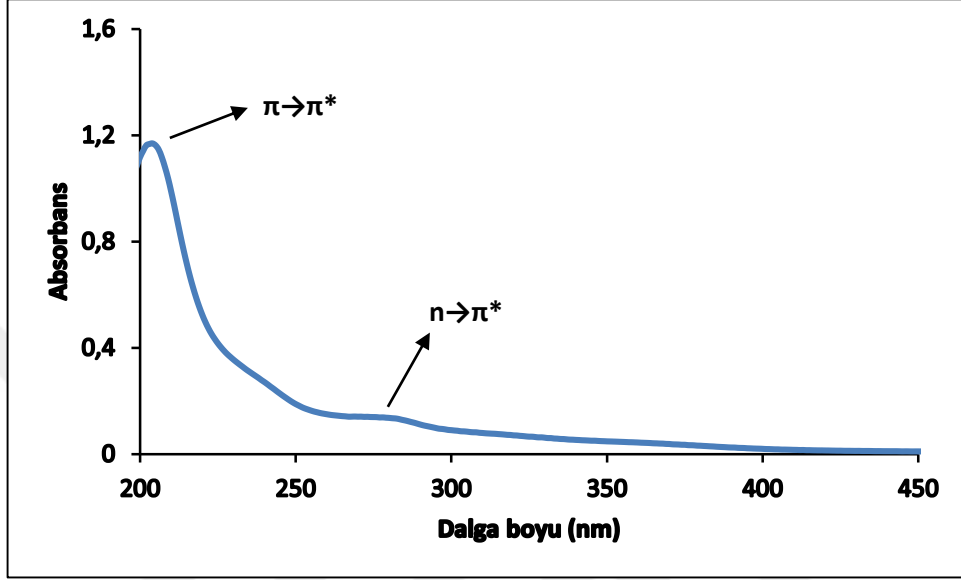
KNN'nin kimyasal bağları hakkında bilgi almak için FTIR spektrumları kaydedildi. Sonuçlar Şekil 17'de verildi.



Şekil 17. KNN'nin FTIR spektrumlar

3.2. KNN'nin Optik Özelliği

KNN'nin optik özelliklerinin belirlenmesi için UV-vis absorpsiyon spektrumları alındı. Sonuçlar 18'de verildi.



Şekil 18. KNN'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu

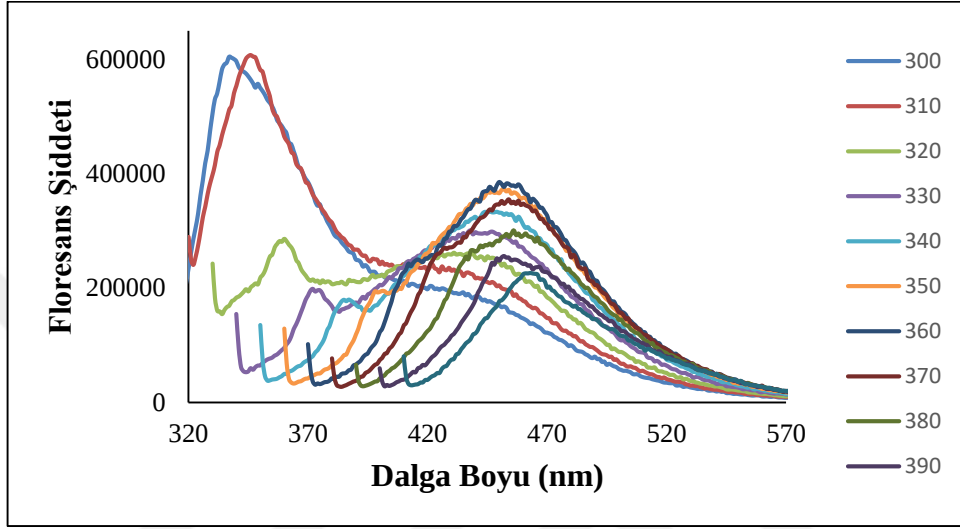
KNN'nin gün ışığı ve 365 nm'lik UV ışık altındaki görüntüleri de Şekil 19'da verildi.



Şekil 19. KNN çözeltisinin UV ışık altında ve gün ışığındaki görüntüleri

3.3. KNN'nin Floresans Özelliği

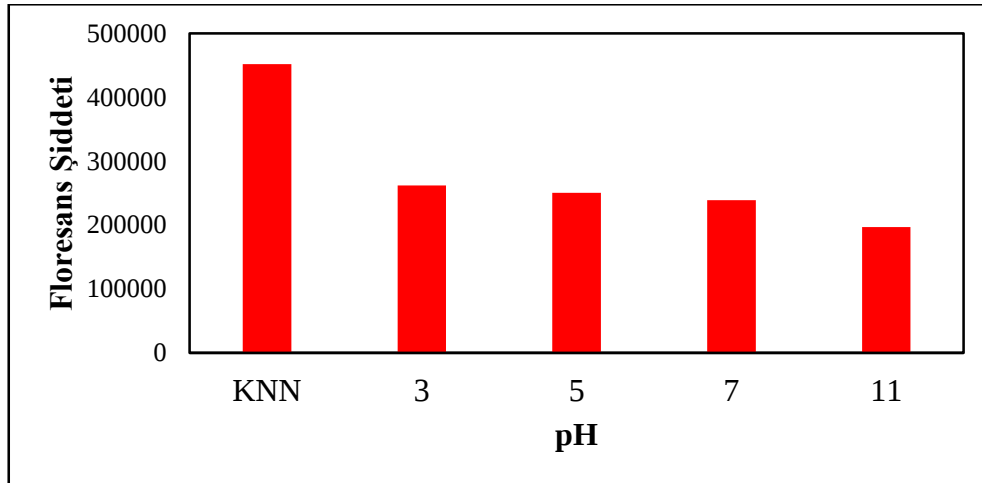
KNN'nin çok renklilik özelliklerini araştırmak amacıyla, KNN çözeltisi 400-300 nm aralığında 10'ar nm aralıklarla uyarıldı ve elde edilen emisyon spektrumları incelendi. (Şekil 20).



Şekil 20. KNN'nin farklı uyarıcı dalga boyundaki emisyon spektrumları

3.4. KNN'nin Floresans Şiddetine pH'nın Etkisi

KNN'nin floresans şiddetinin pH'ye göre nasıl değiştiğini belirlemek için, pH 3-11 aralığında hazırlanan KNN çözeltileri 310 nm uyarıcı dalga boyunda uyarıldı ve elde edilen ölçümler aşağıda gösterildi.

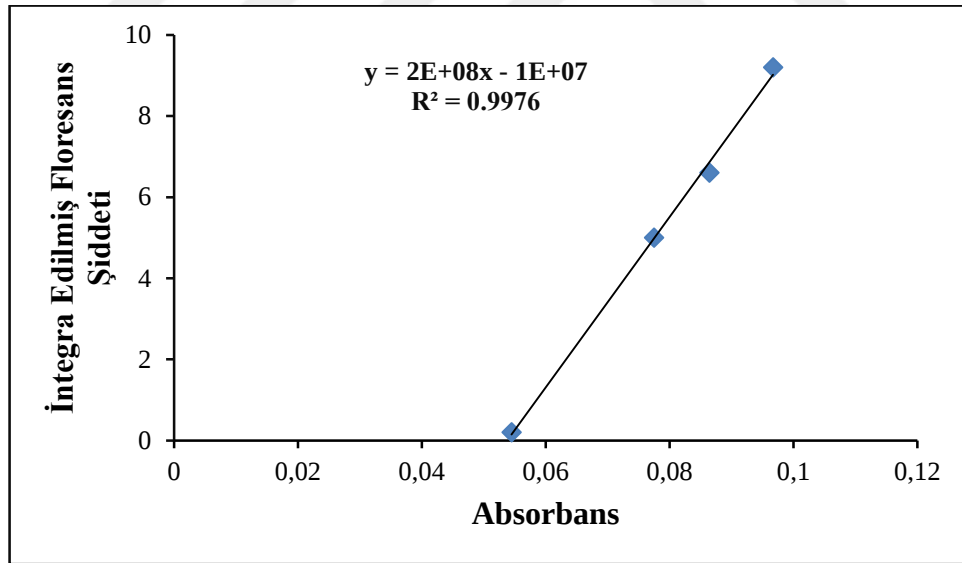


Şekil 21. KNN'nin floresans şiddetinin pH'ye göre değişimi

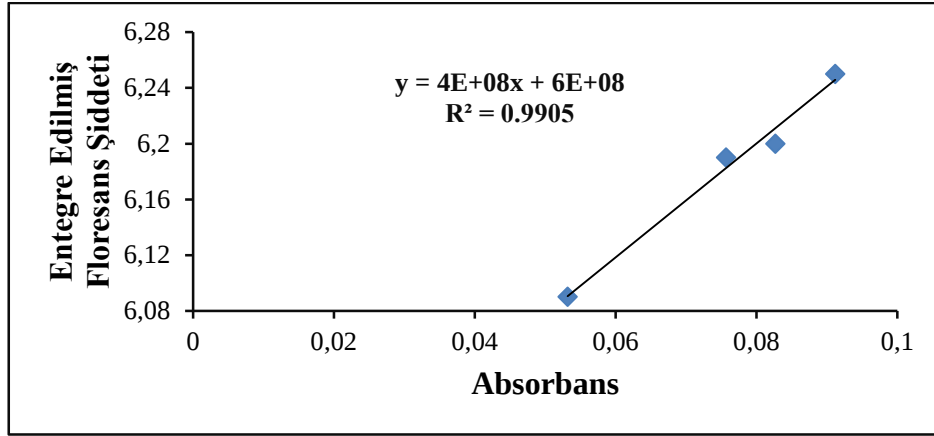
KNN çözeltisinin pH'ı pH metre ile 7.3 olarak ölçüldü ve bu durum Şekil 21'de gösterilmektedir. KNN çözeltisinin herhangi bir tampon işlemine gerek kalmadan en yüksek floresans şiddeti verdiği tespit edildi. Bu nedenle, diğer çalışmalarda doğrudan KNN çözeltileri kullanıldı.

3.5. KNN'nin Kuantum Veriminin Hesaplanması

KNN'lerin kuantum veriminin hesaplanması için kinin sülfatın kullanıldığı standartlaşmış bir yöntem uygulandı (Başoğlu, 2023; Treepet et al., 2022). Ölçümlerde kullanılan grafikler Şekil 20'de verildi. Hazırlanan KNN'nin floresans kuantum verimleri ölçüldü. Bunun için literatürde bildirilen yöntem kullanıldı (Başoğlu, 2023; Treepet et al., 2022). Şekil 22'te kuantum verimi hesaplaması için KNN'lerin ve KS'nin 310 nm uyarma dalga boyundaki absorbansına karşılık entegre edilmiş floresans şiddetini göstermektedir. Sonuç olarak kuantum verimi 0.27 olarak hesaplandı.



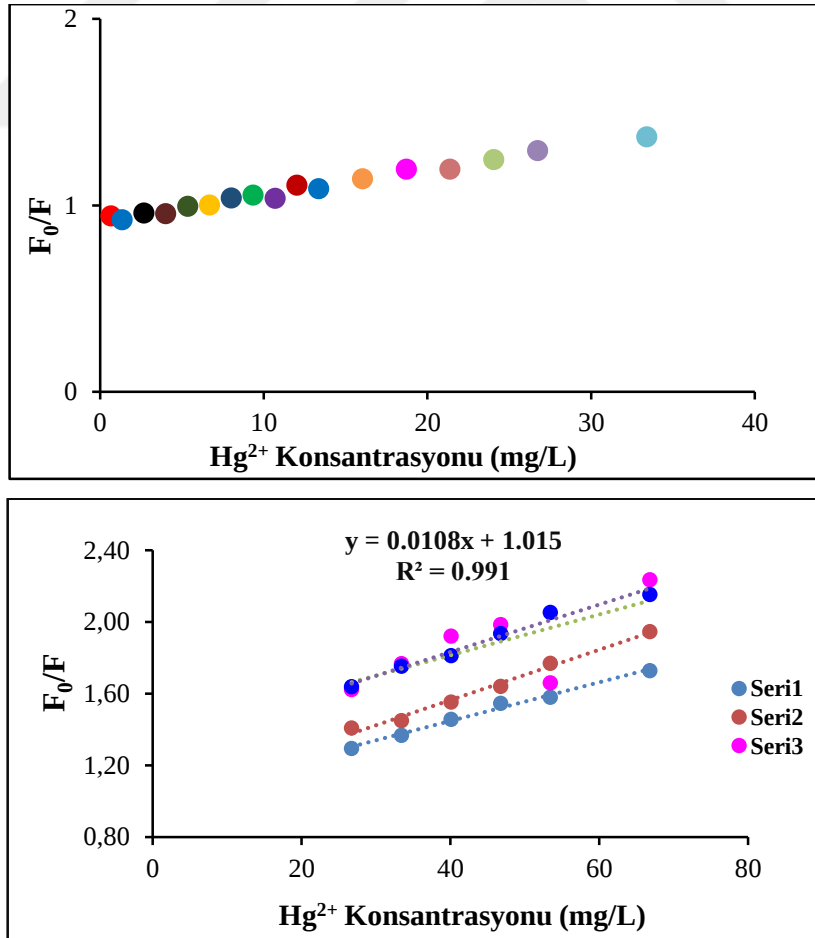
Şekil 22. KNN'nin Kuantum Verimi



Şekil 23. KNN'nin kinin sülfat kuantum verimi

3.6. Floresans Sönüm Mekanizması

Hg^{2+} 'nin KNN ile etkileşiminin floresans mekanizmasını açıklamak için KNN ile Hg^{2+} 'nin etkileşimine sıcaklığın etkisi belirlendi. Sonuçlar Şekil 24'te gösterildi.



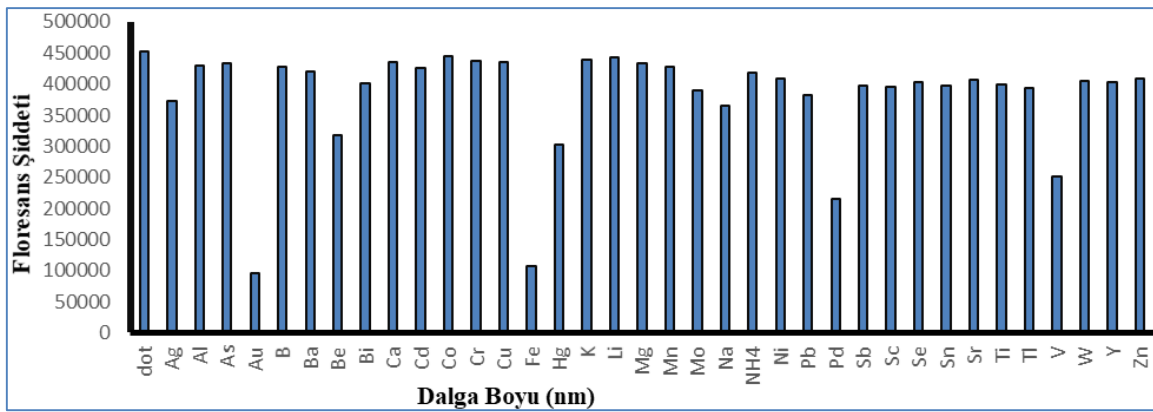
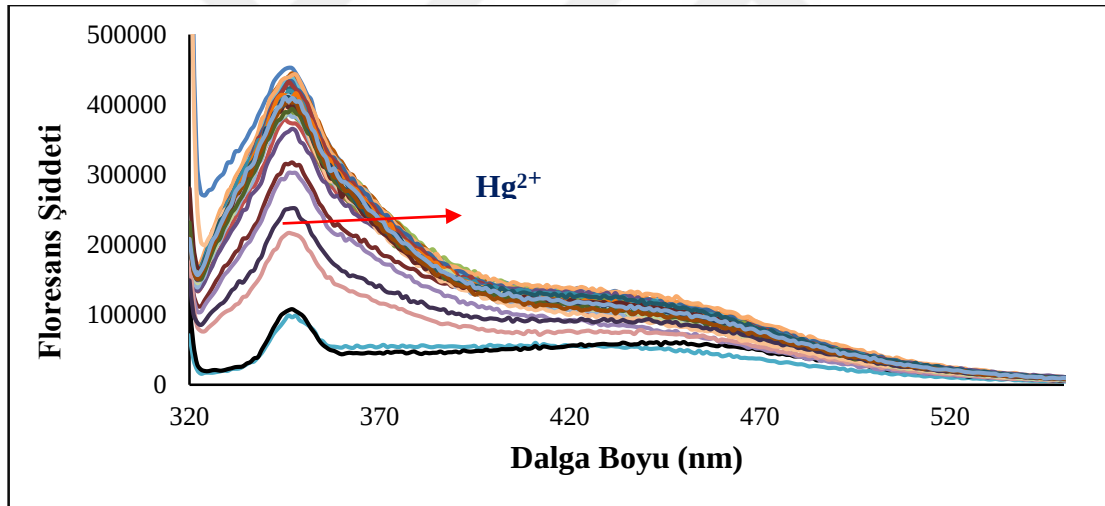
Şekil 24. Stern-Volmer grafiği

Açık mavi seri 297 K⁰, turuncu seri 313 K⁰, pembe seri 333 K⁰ ve koyu mavi seri 353 K⁰ı göstermektedir.

3.7. KNN'nin Floresans Özelliğine Katyonların Etkileri

Katyonlar ile KNN'nin etkileşimleri 310 nm uyarma dalga boyunda incelendi. 36 adet katyon ile KNN'nin etkileşimi incelendi. Bu katyonlar Li⁺, Na⁺, K⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, V⁵⁺, Cr³⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, B³⁺, Al³⁺, Tl⁺, As⁵⁺, Se²⁺, NH₄⁺, Au³⁺, Sb³⁺, Sn⁴⁺, Bi³⁺, Hg²⁺, Pd²⁺ ve Pb²⁺'dir.

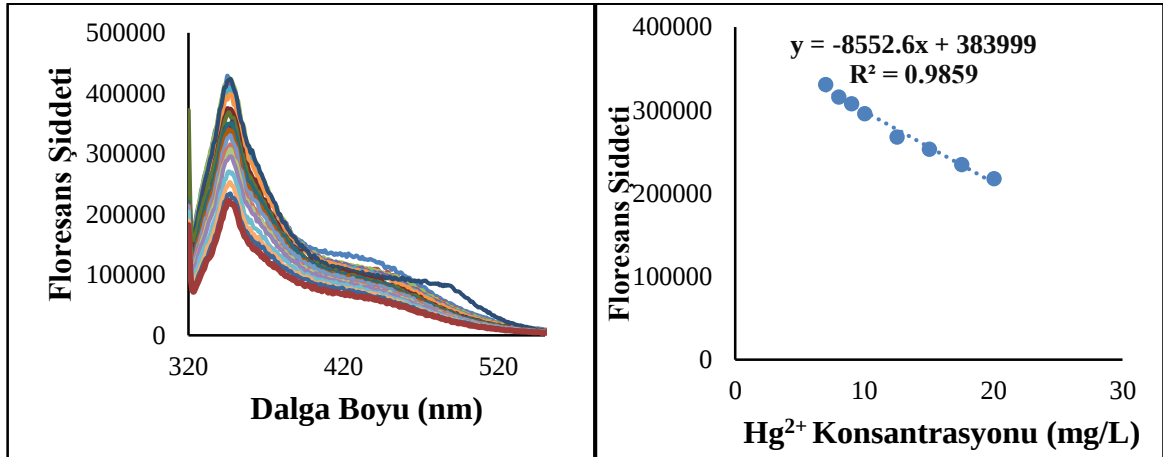
Şekil 26'da KNN'lerin floresans spektrumuna katyon etkisi göstermektedir. Etkileşim sonuçları incelendiğinde Be²⁺, V⁵⁺, Fe³⁺, Au³⁺, Hg²⁺ ve Pd²⁺ katyonlarında önemli değişimler görüldü. Ancak Be²⁺, V⁵⁺, Fe³⁺, Au³⁺ ve Pd²⁺ düzenli değişim göstermediği için sadece Hg²⁺ ile çalışmaya devam edildi.



Şekil 25. KNN'nin floresans spektrumuna katyon etkisi

3.8. KNN ile Hg^{2+} 'nin Spektroflorometrik Titrasyon

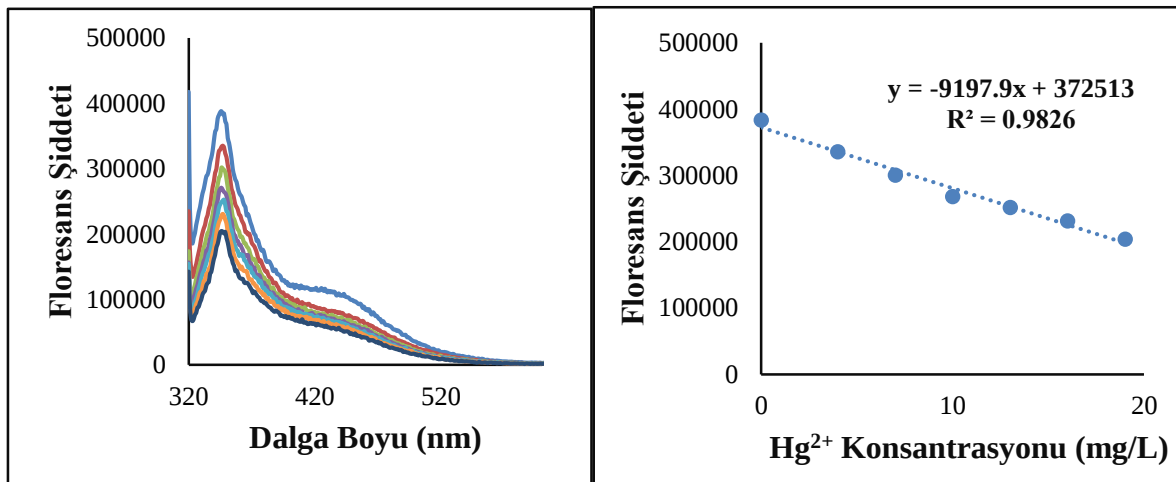
KNN'nin Hg^{2+} ile titrasyonunda 0-19 mg/L aralığında titrasyon gerçekleştirilmiş olup titrasyon grafiği tayin aralıkları Şekil 26'da gösterildi. 7-19 mg/L aralığında doğrusallık olduğu görüldü.



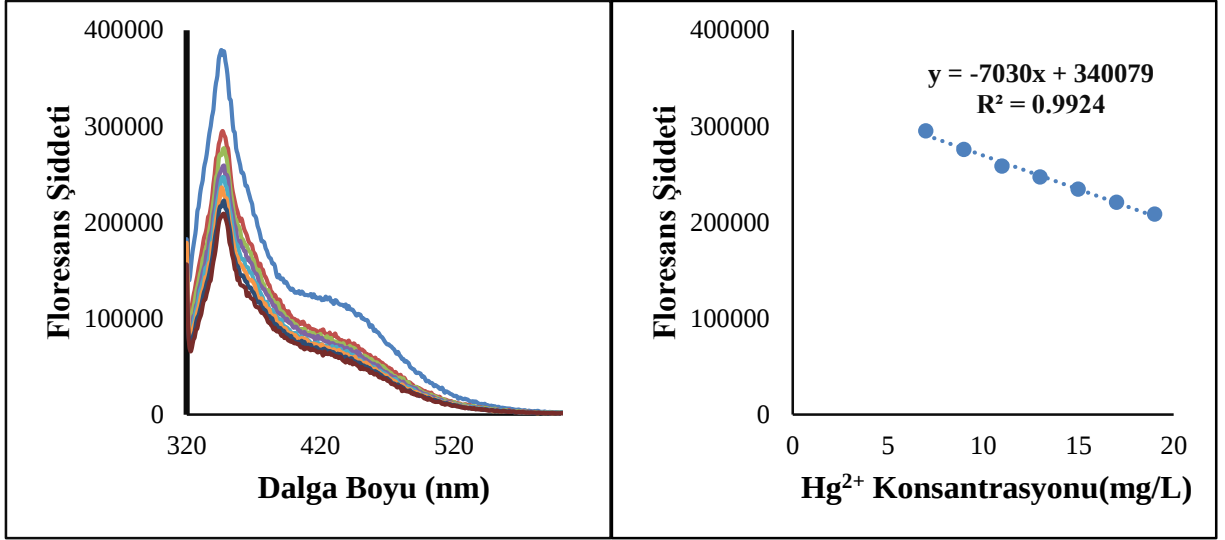
Şekil 26. KNN'nin spektrofotometrik titrasyonu

3.9. Su Numunelerinde Hg^{2+} Tayini

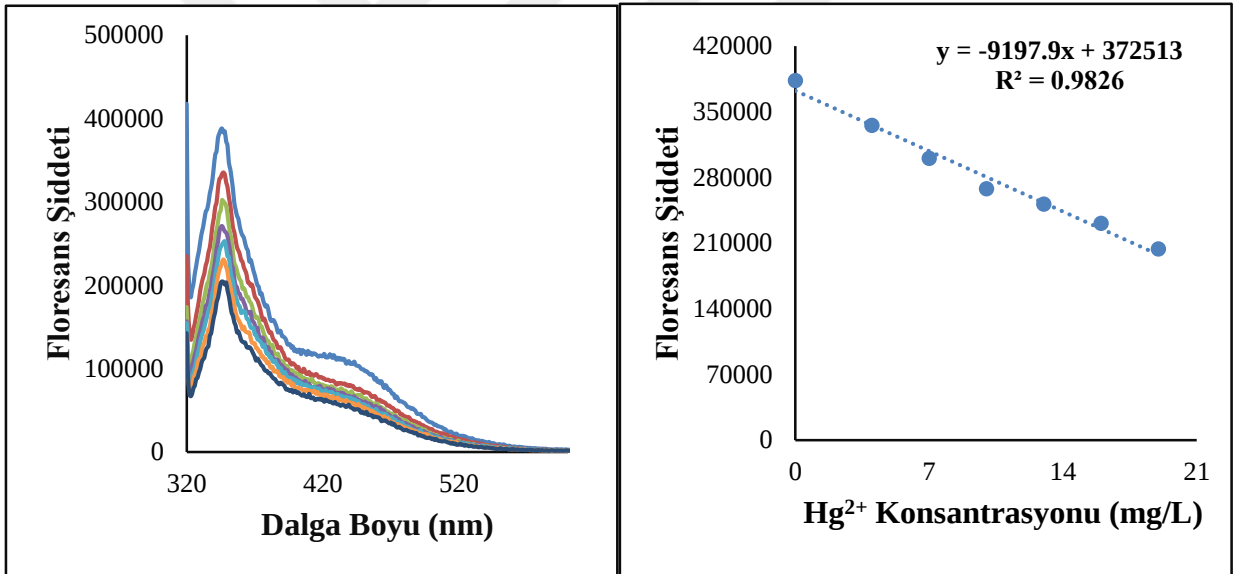
KNN kullanarak saf suda, KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyuunda Hg^{2+} tayini gerçekleştirildi. Ölçümlerde elde edilen floresans spektrumu ve kalibrasyon grafikleri Şekil 27, Şekil 28 ve Şekil 29'da gösterildi.



Şekil 27. KNN ile saf suda Hg^{2+} tayini için kullanılan dış kalibrasyon yöntemine ait floresans spektrumu ve kalibrasyon grafiği



Şekil 28. KNN ile KTÜ musluk suyunda Hg^{2+} tayini için kullanılan dış kalibrasyon yöntemine ait floresans spektrumu ve kalibrasyon grafiği



Şekil 29. KNN ile Harşit dere suyunda Hg^{2+} tayini için kullanılan dış kalibrasyon yöntemine ait floresans spektrumu ve kalibrasyon grafiği

4. TARTIŞMA

4.1. KNN'nin Karakterizasyonu

Hazırlanan karbon nano malzemenin şekilsel olarak yapısını belirlemek için TEM görüntüleri alındı. KNN'nin TEM görüntüsü Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 10'dan görüldüğü gibi KNN ölçüleri 50 nm'nin altında olup kümeler halinde bulunmaktadır. Bu KNN'nin kristal yapıda olup olmadığını belirlemek için Şekil 10'daki TEM görüntülerinden HRTEM görüntüleri alındı. Bu HRTEM görüntüleri Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 11'deki HRTEM görüntüsünden hazırlanan KNN'nin yer yer kristal yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Atomik düzlemler arasındaki boşluğun 0.34 nm'ye karşılık gelmesi KNN'nin hegzagonal grafit yapısında olduğunu göstermektedir. Çünkü bu kafes boşluğu grafitin (002) düzlemine aittir (Liang et al., 2021; Thomas et al., 2008).

KNN'nin kristal yapısı hakkında bilgiyi teyit etmek için XRD analizleri yapıldı. Şekil 12, KNN'nin XRD difraktogramını göstermektedir. Şekil 12'den görüldüğü gibi $2\theta = 22.3^\circ$ 'de görülen geniş tabanlı keskin pik hegzagonal grafitin (002) düzlemler arası boşluğuna karşılık gelen $2\theta = 26.4^\circ$ 'den biraz sapma olduğunu yani yapıda sp , sp^2 ve sp^3 hibridize karbonların var olduğunu göstermektedir (Shalaby et al., 2015). Bu durum hazırlanan KNN'nin grafit yapısında olduğunu ve fonksiyonel gruplar içerdiğini göstermektedir. Ayrıca $2\theta = 34.0^\circ$ 'de görülen pik grafitin (112) düzlemler arası boşluğuna karşılık gelmektedir. Bu da hazırlanan KNN'nin grafit yapısında olduğunu doğrulamaktadır (Niu et al., 2015b). KNN'nin XRD verilerine göre kristal büyüklükleri hesaplandı. Bunun için $2\theta = 22.3^\circ$ 'de görülen pik kullanıldı ve hesaplama Scherrer Denkleminde yapıldı. Buna göre hazırlanan KNN'nin çapı 32.2 nm olarak bulundu.

KNN'nin elementel bileşimini belirlemek için XPS spektrumları alındı. Tam XPS spektrumu Şekil 13'de verildi. Şekil 13'teki XPS spektrumundan 283 eV (C 1s), 386 eV (N 1s) and 532 eV (O 1s) bağlanma enerjileri KNN'nin yapısında karbon, oksijen ve azot atomlarının var olduğu görülmektedir (Gümrükçüoğlu et al., 2020). Bu atomların hangi kimyasal bağlarla yapıda bulunduğunu belirlemek için ayrıntılı elementel analiz spektrumları alındı. Şekil 14, KNN'nin C1s ayrıntılı XPS spektrumunu göstermektedir. Şekil 14'teki XPS spektrumunda yaklaşık 284 eV'da gözlenen geniş pik yapıda C=C/C–C/C–O/C–N bağlarının bulunduğunu göstermektedir (Meng et al., 2023). Şekil 15,

KNN'nin N1s ayrıntılı XPS spektrumunu göstermektedir. Şekil 15'teki XPS spektrumunda 397 eV'da gözlenen pik yapıda piridinik C-N bağlarının var olduğunu göstermektedir (Gümrükçüoğlu et al., 2020). Yapıdaki oksijen içeren bağların neler olduğunu belirlemek için O1s piki de ayrıntılı olarak incelendi. Şekil 16, KNN'nin O1s'nin ayrıntılı XPS spektrumunu göstermektedir. Şekil 16'da 532 ev'da merkezlenmiş olan pik yapıda C=O/O-H/C-O bağlarının bulunduğunu göstermektedir (Gümrükçüoğlu et al., 2020).

KNN'nin yapısındaki kimyasal bağların neler olduğunu teyit etmek için FTIR spektrumu da alındı. Şekil 17 KNN'lerin FTIR spektrumunu göstermektedir. Şekil 17'de 2913 cm^{-1} 'de gözlenen pik sp^3 hibridize karbon atomlarını gösteren C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1590 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=C gerilme titreşimlerine aittir ve yapıda sp^2 hibridize karbon atomlarının varlığını doğrulamaktadır. 3336 cm^{-1} 'de gözlenen geniş gerilme titreşim bandı KNN'nin yapısındaki OH fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 1723 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki C=O gerilme titreşimine aittir. 1029 cm^{-1} 'deki şiddetli absorpsiyon piki C-O/C-N gerilme titreşimine aittir.

FTIR sonuçları KNN'nin XPS spektrum analizinden elde edilen sonuçlarla uyumludur ve TEM ve XRD analizleri sonucu belirlenen KNN'nin hegzagonal grafit yapısının fonksiyonel gruplar içerdiğini doğrulamaktadır.

KNN'nin optik özelliklerinin belirlenmesi için UV-vis absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 18'de KNN'nin UV-vis absorpsiyon spektrumları verildi. Şekil 18'de yaklaşık 200 nm'deki şiddetli absorpsiyon piki grafit yapısındaki sp^2 hibridize karbon atomlarından beklenen C=C bağlarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 250 nm'deki absorpsiyon bandı ise C-O/C-N bağlarından kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Bu sonuçlar KNN'nin literatürde verilen UV-vis. absorpsiyon spektrumları ile uyumludur (Théry et al., 2018; Tuerhong et al., 2017; Yokoe et al., 2018).

KNN sulu çözeltisinin UV ışık altında ve gün ışığındaki görüntüleri de kaydedildi. Şekil 19'da sağdaki görüntü KNN sulu çözeltisinin gün ışığı altındaki görüntüsüdür. Bu görüntü KNN'nin sulu çözeltisinin gün ışığı altında açık sarı olduğunu göstermektedir. Soldaki görüntü ise KNN sulu çözeltisinin 365 nm UV ışınla uyarıldığında mavi renkli floresans ışıması yaptığını göstermektedir. Bu sonuç hazırlanan KNN'nin floresans özellik gösterdiğini doğrulamaktadır.

KNN'nin floresans özelliklerinin belirlenmesi için ise 300-400 nm aralığında 10 nm aralıklarla değişen uyarıcı dalga boyları ile sulu KNN çözeltilerinin uyarılarak floresans spektrumları kaydedildi. Şekil 20 bu spektrumları göstermektedir. Şekil 20'den görüldüğü

gibi artan uyarıcı dalga boyu ile KNN'nin floresans emisyon şiddeti azalmakta ve pik maksimumları kırmızıya kaymaktadır. Bu sonuç hazırlanan KNN'nin çok renklilik özelliği olduğunu göstermektedir ve literatür ile uyumludur (Cao, 2017).

4.2. KNN'nin Floresans Şiddetine pH'nin Etkisi

KNN'nin floresans şiddetinin pH'ye göre değişimini belirlemek için pH 3-11 aralığında hazırlanan KNN çözeltileri 310 nm uyarma dalga boyunda uyarılarak alınan ölçümleri yapıp Şekil 21'de verildi. Şekilden de görüldüğü gibi pH 11 de floresans şiddetinde bir azalma görülmektedir. pH 3, 5 ve 7'deki floresans şiddetleri arasında önemli bir değişiklik görülmemektedir. Gerçek numunelerin pH değerlerinin 7 civarında olması sebebiyle çalışmalar herhangi bir tampon çözelti kullanımına gerek kalmadan orijinal haliyle tamamlanmıştır. Bu şekilde ilave kimyasal kullanılmayarak çalışmalar hem daha ekonomik, hem daha çevre dostu hem de daha kısa zamanda tamamlanma imkanı bulmuştur. Bütün bu veriler bu çalışmanın literatürdeki diğer Hg^{2+} tayin metotlarına göre önemli üstünlüklerinden biridir.

4.3. KNN'nin Kuantum Veriminin Hesaplanması

Sentezlenmiş olan KNN'nin kuantum verimi literatüre uygun olarak hesaplandı ve sonuçlar Şekil 22 ve Şekil 23'te verildi. Kuantum verimi denklem 5'e göre hesaplandı ve sayısal değeri 0,27 olarak bulundu. Bu değer maksimum kuantum verimi olan 1 değerine göre düşük olarak görülse de orijinal numunelerden Hg^{2+} tayini için oldukça başarılı sonuçlar elde edilmesi için yeterli oldu.

4.4. Floresans Sönüm Mekanizması

Floresans özellik gösteren bir madde ile analit etkileşimi çeşitli söndürme mekanizmaları ile gerçekleşir. Yapılan çalışmada sentezlenen KNN'nin Hg^{2+} ile spektroskopik titrasyonu sırasında floresans şiddetinde azalma gerçekleşti. Bu azalmanın muhtemel sebebinin belirlenmesi için Stern-Volmer çalışması yapıldı. F_0 , sadece KNN'nin bulunduğu, F ise Hg^{2+} varlığındaki floresans şiddetleridir. Sönümlenme mekanizması Stern-Volmer denklemine uygundur. $[Q]$ değerinin F_0/F 'ye karşı grafiğinin kesim noktası 1'e yakın çıkmıştır. Ayrıca Şekil 24'den anlaşıldığı gibi F_0/F değeri artan

Hg^{2+} konsantrasyonu ve sıcaklıkla artmaktadır. Bu sonuç sönümlenme mekanizmasının dinamik sönümlenme şeklinde olduğunun göstergesidir.

4.5. KNN ile Hg^{2+} 'nin Spektroflorometrik Titrasyonu

Sentezlenen KNN'nin 36 adet katyon ile spektroskopik titrasyonu yapıldığında Şekil 25'teki sonuçlar elde edildi. Bu sonuçlardan anlaşıldığı gibi Be^{2+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , Hg^{2+} ve Pd^{2+} iyonları ile floresans şiddetinde önemli bir sönümleme olduğu görülmektedir. Bu durum sentezlenen KNN'nin seçimli bir reaktif olduğunu göstermektedir.

Ancak Be^{2+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Au^{3+} ve Pd^{2+} düzenli bir değişim olmadığı görüldü. Hg^{2+} ile artan konsantrasyonla düzenli ve tekrarlanabilir bir değişim elde edildiğinden çalışma Hg^{2+} ile gerçekleştirildi.

4.6. Su Numunelerinde Hg^{2+} Tayini

Hg^{2+} iyonu, saf su, KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyuna spayk edildi ve üç gün üst üste birbirine yakın sonuçlar verdiği için düzenlilik gösterdiğine karar verildi. Hg^{2+} konsantrasyonuna (mg/L) karşı floresans şiddetinin değişimi ilgili emisyon dalga boyu için grafik çizildi. Grafiklerden elde edilen R^2 değeri ve %hata Tablo 2,3 ve 4'te gösterildi.

Hg^{2+} tayini için Bölüm 2.11'de önerilen Hg^{2+} tayini için önerilen metot başlığında açıklanan yöntem uygulandı. Öncelikle saf su için KNN ile Hg^{2+} tayini gerçekleştirildi. Analitik yönden sonuçların benzer olduğu görüldü (Tablo 2). Ardında KTÜ musluk suyunda Hg^{2+} tayini gerçekleştirildi ve analitik yönden sonuçların benzer olduğu görüldü (Tablo 3). Son olarak Harşit dere suyunda Hg^{2+} tayini gerçekleştirildi, analitik yönden sonuçların benzer olduğu görüldü (Tablo 4).

KNN için elde edilen analitik performans verileri aşağıda Tablo 1'da gösterildi. Metotun doğruluğu Hg^{2+} eklenmiş katyonların ekleme – geri kazanım analizi çalışmaları KTÜ kimya laboratuvarında dış kalibrasyon metoduyla analiz edilen saf su, KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyu numunesi ile doğrulandı. Saf su, KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyu için yapılan analizler için geri kazanım değerleri Tablo 2,3 ve 4'te gösterildi.

Metotun kesinliğini belirlemek için gün içi ve günler arası ölçümler yapıldı. Sonuçlar Tablo 2,3 ve 4'te gösterildi.

Metotun GS'sini ve TS'sini belirleyebilmek için bir seri pipetleme yapıldı. 10 tane tüpe 2000 μL KNN'den ve 2000 μL saf su eklendi, ardından ilgili uyarma dalga boyunda

(310 nm) uyarılarak emisyonlar ölçüldü. İlgili emisyon dalga boylarındaki (KNN için 347 nm) floresans şiddet – konsantrasyon grafiği çizildi. Elde edilen grafiğin eğimi GS ve TS tespitinde kullanılmak üzere kaydedildi. Ölçülen 10 adet floresans şiddet değerinin standart sapma değeri hesaplandı. Elde edilen standart sapma değerinin 3 katı kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünerek GS belirlendi. GS değerlerinin 3 katı ise tespit sınırı olarak belirlendi. Metotun GS'si ve TS'si Tablo 1'de gösterildi.

Tablo 1. KÇ ile saf suyunda, KTÜ musluk suyunda ve Harşit dere suyunda Hg^{2+} tayini için önerilen metotun analitik performans verileri

Uyarma dalga boyu (nm)	310
Emisyon dalga boyu (nm)	347
Tespit sınırı (GS) (mg/L)	2.8
Tayin sınırı (TS) (mg/L)	8.3
Doğrusal aralık (mg/L)	7-19
Aranan değer (mg/L)	9
Floresent reaktif	(8/10) seyreltilmiş KNN çözeltisi
Reaktif hacmi (mL)	2
Toplam hacim (mL)	4
Çözücü	su
Ölçüm öncesi süre	1-2 dk.
Korelasyon katsayısı (R^2)	0,9924
Kuantum verimi	0.27
%Kuantum verimi	27

Tablo 2. Hg^{2+} 'nin saf suya spayk sonuçları

Hg^{2+} saf suya spayk	R^2 değeri	%Hata
1.gün 1.deneme	0.981	4.7
1.gün 2.deneme	0.9561	1.0
1.gün 3.deneme	0.9892	5.7
2.gün 1.deneme	0.9901	7.5
3.gün 1.deneme	0.9956	3.5

Tablo 3. Hg^{2+} 'nin KTÜ musluk suyuna spayk sonuçları

Hg^{2+} KTÜ musluk suya spayk	R^2 değeri	%Hata
1.gün 1.deneme	0.9850	0.1
1.gün 2.deneme	0.9924	2.2
1.gün 3.deneme	0.9822	4.4
2.gün 1.deneme	0.9795	7.0
3.gün 1.deneme	0.9694	1.4

Tablo 4. Hg^{2+} 'nin Harşit dere suyuna spayk sonuçları

Hg^{2+} Harşit dere suya spayk	R^2 değeri	%Hata
1.gün 1.deneme	0.9795	2.4
1.gün 2.deneme	0.9924	4.2
1.gün 3.deneme	0.9822	0.1
2.gün 1.deneme	0.9915	5.5
3.gün 1.deneme	0.9694	4.5

5. SONUÇLAR

Pahalı ve değerli olan Hg^{2+} elementi su, toprak ve havada farklı şekilde bulunmaktadır. Bunlar, organik, inorganik ve elemental Hg^{2+} şeklindedir. Hg^{2+} zehirli element olduğu için elde edilmesi oldukça tehlikelidir. Hg^{2+} , diğer metallerden farklı olarak oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tek metaldir, kullanım alanları geniştir bu nedenle numunelerde Hg^{2+} 'nin tayini önemlidir.

Spektroflorimetrik yöntemler son derece hassas, seçici ve uygun maliyetli olduğu için numuneyi hızlı bir şekilde ve zarar vermeden kullanılabilme özelliğine sahiptir. Bu sebeple kayısı çekirdeği “dış kısmı” ile hazırlanmış olan KNN'nin metal katyonlar ile etkileşimi spektroflorimetrik yöntem ile incelendi. Kullanılan KNN kayısı çekirdeği toz haline getirildi, paslanmaz çelik otoklavda 180 derecede etüvde 3 saat bekletildi, süzgeç kağıdından süzüldü, 10000 rmp'de 10 dakika santrifüjlendi, diyaliz torbası dışı ile KNN hazırlandı ve çalışıldı.

Çalışmada aşağıdan yukarı yöntemlerden (Bottom-Up), hidrotermal yöntem ile karbon KNN elde edildi. Elde edilen karbon KNN kullanılarak saf su, KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyunda tayinler yapıldı. KNN 300 nm ve 400 nm aralığında uyarılarak floresans spekturumları alındı ve maksimum absorbans dalga boyu 310 nm seçildi. Daha sonra bir seri katyonun KNN'ile etkileşimi su ortamında spektroflorimetrik ölçümlerle incelendi. Bu iyonlardan Be^{2+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , Hg^{2+} ve Pd^{2+} etkileşim gösterdi. Ancak Be^{2+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Au^{3+} ve Pd^{2+} düzenlilik vermediği için sadece Hg^{2+} ile çalışmaya devam edildi. Kayısı çekirdeğinin saf su, KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyuna spaykı sonuçları Tablo 2,3 ve 4'te verildi.

Literatürdeki önceki çalışmalarda kayısı meyvesinin kabuğu, suyu ve çekirdek yağı ile çalışmalar yapıldı fakat bu çalışmada kayısı çekirdeğini toz haline getirilip o toz ile çalışma gerçekleştirildi.

Sonuç olarak önerilen yöntem saf su, KTÜ musluk suyu ve Harşit dere suyu numunelerinde Hg^{2+} tayini için kullanılabilen ekonomik, kolay ve hızlı bir yöntemdir. Hg^{2+} tayini için kullanılan bu yöntem literatürdeki yöntemlere göre daha avantajlıdır.

6. KAYNAKLAR

- Albrecht, C. (2008). Joseph R. Lakowicz: Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd Edition. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(5), 1223–1224. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1822-x>
- Anmei, S., Qingmei, Z., Yuye, C., & Yilin, W. (2018). Preparation of carbon quantum dots from cigarette filters and its application for fluorescence detection of Sudan I. *Analytica Chimica Acta*, 1023, 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.03.024>
- Başoğlu, A. (2023). Green synthesis of fluorescent carbon dots from Robinia hispida L. leaves for selective detection of Hg (II). *Methods and Applications in Fluorescence*, 11(4). <https://doi.org/10.1088/2050-6120/acf97c>
- Bond, G. G., & Garny, V. (2019). Inventory and evaluation of publicly available sources of information on hazards and risks of industrial chemicals. In *Toxicology and Industrial Health* (Vol. 35, Issues 11–12, pp. 738–751). SAGE Publications Ltd. <https://doi.org/10.1177/0748233719893198>
- Cao, L. (2017). Data science: A comprehensive overview. In *ACM Computing Surveys* (Vol. 50, Issue 3). Association for Computing Machinery. <https://doi.org/10.1145/3076253>
- Chen, S., Zhang, G., Shao, C., Huang, Q., Liu, G., Zhang, P., Song, W., An, N., Chalopin, D., Volff, J. N., Hong, Y., Li, Q., Sha, Z., Zhou, H., Xie, M., Yu, Q., Liu, Y., Xiang, H., Wang, N., ... Wang, J. (2014). Whole-genome sequence of a flatfish provides insights into ZW sex chromosome evolution and adaptation to a benthic lifestyle. *Nature Genetics*, 46(3), 253–260. <https://doi.org/10.1038/ng.2890>
- Clarkson, T. W., Magos, L., & Myers, G. J. (2003). The Toxicology of Mercury-Current Exposures and Clinical Manifestations. In *n engl j med* (Vol. 18). www.nejm.org
- Dalı, K. A., Kimya, A., & Dalı, B. (n.d.). *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mısırdaki Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu İle Eser Element Analizi Yüksek Lisans Tezi Sedef Arpaözü.*
- Demchenko, A. P., & Dekaliuk, M. O. (2013). Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. In *Methods and Applications in Fluorescence* (Vol. 1, Issue 4). IOP Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/1/4/042001>
- Dönmez, A., Erkarıslan, U., & Karadeniz, Ş. (2017). Evropiyum içeren lüminesans özelliği gösteren metal-organik malzemelerin üretimi ve yapılarının araştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 64–69. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.363766>

- Ertekin, K., Oter, O., Ture, M., Denizalti, S., & Cetinkaya, E. (2010). A long wavelength excitable fluorophore; Chloro Phenyl Imino Propenyl Aniline (CPIPA) for selective sensing of Hg (II). *Journal of Fluorescence*, 20(2), 533–540. <https://doi.org/10.1007/s10895-009-0577-5>
- Fatma, E., & Beyazkaya, N. (n.d.). *Naproksen Kullanılarak Florimetrik Yöntemle Atık Sularda Kurşun Tayini Yüksek Lisans Tezi Analitik Kimya Anabilim Dalını Ocak-2023 Konya Her Hakkı Saklıdır.*
- Gonçalves, H., Jorge, P. A. S., Fernandes, J. R. A., & Esteves da Silva, J. C. G. (2010). Hg(II) sensing based on functionalized carbon dots obtained by direct laser ablation. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 145(2), 702–707. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.031>
- Gümrükçüoğlu, A., Başoğlu, A., Kolaylı, S., DiNç, S., Kara, M., Ocak, M., & Ocak, Ü. (2020). Highly sensitive fluorometric method based on nitrogen-doped carbon dot clusters for tartrazine determination in cookies samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 44(1), 99–111. <https://doi.org/10.3906/kim-1903-28>
- Henglein, A. (1993). Chemical and Optical Properties of Small Metal Particles in Aqueous Solution. *Israel Journal of Chemistry*, 33(1), 77–88. <https://doi.org/10.1002/ijch.199300013>
- Hu, Y., Yang, J., Tian, J., Jia, L., & Yu, J. S. (2014). Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence. *Carbon*, 77, 775–782. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.081>
- Ihnat, M. (n.d.). *High reliability atomic absorption spectrometry of major and minor elements in biological materials.*
- Jiang, X., Li, J., Fang, J., Gao, L., Cai, W., Li, X., Xu, A., & Ruan, X. (2017). The photocatalytic performance of g-C₃N₄ from melamine hydrochloride for dyes degradation with peroxydisulfate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.018>
- kalibrasyon.* (n.d.).
- Küçüköz, B., Hayvalı, M., Yılmaz, H., Uguz, B., Kürüm, U., Yaglioglu, H. G., & Elmali, A. (2012). Synthesis, optical properties and ultrafast dynamics of azaboron-dipyrromethene compounds containing methoxy and hydroxy groups and two-photon absorption cross-section. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 247, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.08.003>
- Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy.* Springer.

- Li, Y., Wang, A., Bai, Y., & Wang, S. (2017). Acriflavine-immobilized eggshell membrane as a new solid-state biosensor for Sudan I–IV detection based on fluorescence resonance energy transfer. *Food Chemistry*, 237, 966–973. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.050>
- Liang, C., Chen, Y., Wu, M., Wang, K., Zhang, W., Gan, Y., Huang, H., Chen, J., Xia, Y., Zhang, J., Zheng, S., & Pan, H. (2021). Green synthesis of graphite from CO₂ without graphitization process of amorphous carbon. *Nature Communications*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20380-0>
- Lim, S. Y., Shen, W., & Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 44, Issue 1, pp. 362–381). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c4cs00269e>
- Lu, C., Yang, H., Zhu, C., Chen, X., & Chen, G. (2009a). A Graphene Platform for Sensing Biomolecules. *Angewandte Chemie*, 121(26), 4879–4881. <https://doi.org/10.1002/ange.200901479>
- Lu, C., Yang, H., Zhu, C., Chen, X., & Chen, G. (2009b). A Graphene Platform for Sensing Biomolecules. *Angewandte Chemie*, 121(26), 4879–4881. <https://doi.org/10.1002/ange.200901479>
- Lu, H., Li, W., Dong, H., & Wei, M. (2019). Graphene Quantum Dots for Optical Bioimaging. In *Small* (Vol. 15, Issue 36). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/sml.201902136>
- Macro To Nano Spectroscopy. (2012). In *Macro To Nano Spectroscopy*. InTech. <https://doi.org/10.5772/2503>
- Meng, Y., Feng, J., Han, S., Xu, Z., Mao, W., Zhang, T., Kim, J. S., Roh, I., Zhao, Y., Kim, D. H., Yang, Y., Lee, J. W., Yang, L., Qiu, C. W., & Bae, S. H. (2023). Photonic van der Waals integration from 2D materials to 3D nanomembranes. In *Nature Reviews Materials* (Vol. 8, Issue 8, pp. 498–517). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00558-w>
- Meserret Tiritoğlu, N., Hülya Köprülü, D., Ahmet Soyal, E., & Alpaslan, G. (N.D.). Preklinik Öğrencilerinde Amalgam Dolgu Çalışmaları Öncesinde Ve Sonrasında Kandaki (Eritrosit Ve Plazmada) Cıva Düzeylerinin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle İncelenmesi*. In *Fak. Der. Cilt IX, Sayı* (Vol. 2).
- Niu, W. J., Li, Y., Zhu, R. H., Shan, D., Fan, Y. R., & Zhang, X. J. (2015a). Ethylenediamine-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive biosensing and bioimaging. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 218, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.006>

- Niu, W. J., Li, Y., Zhu, R. H., Shan, D., Fan, Y. R., & Zhang, X. J. (2015b). Ethylenediamine-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive biosensing and bioimaging. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 218, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.006>
- Ocak, Ü, (2023). Ders notları, Karbon Nano Materyaller ve Uygulamaları.
- Oral Cebeci, S., Uysalol, M., & Ekşi Alp, E. (2016). Merkürökrom kullanımı sonrası gelişen civa intoksikasyonu: Olgu Sunumu Mercury intoxication after developing the use of mercurochrome: Case Report. *Tuberculin Skin Test in Children*. <https://doi.org/10.5222/j.child.2015.041>
- Özdemir, M. (2018). A New, Colorimetric and Fluorescent Chemosensor for The Selective Detection of Fe²⁺ in Aqueous Media. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 18(3), 796–806. <https://doi.org/10.5578/fmbd.67738>
- Projahn, H. D., Steeg, U., Sanders, J., & Vanclay, E. (2004). Application of the reference-element technique for fast sequential flame atomic-absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(4), 1083–1087. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2200-y>
- Shalaby, A., Nihtianova, D., Markov, P., Staneva, A. D., Iordanova, R. S., & Dimitriev, Y. B. (2015). Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. In *Bulgarian Chemical Communications* (Vol. 47, Issue 1).
- Slasor, L. (2012). *Slick Spectra: A Spectral Fluorescence Study of the Water-Accommodated Fraction of Crude Oil*.
- Smalley, R. E. (1997). Discovering the Fullerenes (Nobel Lecture). In *Angewandte Chemie (International Edition in English)* (Vol. 36, Issue 15, pp. 1594–1601). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/anie.199715941>
- Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., Meziani, M. J., Harruff, B. A., Wang, X., Wang, H., Luo, P. G., Yang, H., Kose, M. E., Chen, B., Veca, L. M., & Xie, S. Y. (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756–7757. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>
- Théry, C., Witwer, K. W., Aikawa, E., Alcaraz, M. J., Anderson, J. D., Andriantsitohaina, R., Antoniou, A., Arab, T., Archer, F., Atkin-Smith, G. K., Ayre, D. C., Bach, J. M., Bachurski, D., Baharvand, H., Balaj, L., Baldacchino, S., Bauer, N. N., Baxter, A. A., Bebawy, M., ... Zuba-Surma, E. K. (2018). Minimal information for studies of extracellular vesicles 2018 (MISEV2018): a position statement of the International Society for Extracellular Vesicles and update of the MISEV2014 guidelines. *Journal of Extracellular Vesicles*, 7(1). <https://doi.org/10.1080/20013078.2018.1535750>

- Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J. O., Schlögl, R., & Carlsson, J. M. (2008). Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41), 4893–4908. <https://doi.org/10.1039/b800274f>
- Treepet, S., Chokradjaroen, C., Kim, K., Saito, N., & Watthanaphanit, A. (2022). Saccharide-originated fluorescent carbon dots synthesized by in-liquid plasma with controlled orderliness of carbon core through precursor alteration for selective and rapid metal ion detection. *Materials Today Chemistry*, 26. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101139>
- Trindade, T., O'Brien, P., & Pickett, N. L. (2001). Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives. In *Chemistry of Materials* (Vol. 13, Issue 11, pp. 3843–3858). <https://doi.org/10.1021/cm000843p>
- Tuerhong, M., XU, Y., & YIN, X. B. (2017). Review on Carbon Dots and Their Applications. In *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (Vol. 45, Issue 1, pp. 139–150). Chinese Academy of Sciences. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(16\)60990-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60990-8)
- Tunç, E. (2020). In vivo fluorescence imaging and fluorophores used in in-vivo applications. In *Pamukkale Medical Journal* (Vol. 13, Issue 1, pp. 235–247). Pamukkale University. <https://doi.org/10.31362/patd.589329>
- validasyon 2. (n.d.).
- Vasimalai, N., & John, S. A. (2012). Mercaptothiadiazole capped gold nanoparticles as fluorophore for the determination of nanomolar mercury(ii) in aqueous solution in the presence of 50000-fold major interferents. *Analyst*, 137(14), 3349–3354. <https://doi.org/10.1039/c2an35190k>
- Wang, J., Huang, L., Xue, M., Liu, L., Wang, Y., Gao, L., Zhu, J., & Zou, Z. (2008). Developing a novel fluorescence chemosensor by self-assembly of Bis-Schiff base within the channel of mesoporous SBA-15 for sensitive detecting of Hg²⁺ ions. *Applied Surface Science*, 254(17), 5329–5335. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.058>
- Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>
- Yahyazadeh, E., & Shemirani, F. (2019). Easily synthesized carbon dots for determination of mercury(II) in water samples. *Heliyon*, 5(5). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01596>
- Yan, F., Jiang, Y., Sun, X., Wei, J., Chen, L., & Zhang, Y. (2020). Multicolor carbon dots with concentration-tunable fluorescence and solvent-affected aggregation states for white light-emitting diodes. *Nano Research*, 13(1), 52–60. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2569-3>

- Yang, Z., Li, Z., Xu, M., Ma, Y., Zhang, J., Su, Y., Gao, F., Wei, H., & Zhang, L. (2013). Controllable synthesis of fluorescent carbon dots and their detection application as nanoprobes. In *Nano-Micro Letters* (Vol. 5, Issue 4, pp. 247–259). Open Access House of Science and Technology. <https://doi.org/10.5101/nml.v5i4.p247-259>
- Yildiz, M. (2023). Titrasyon Metodu İle Civa Tayini T Trasyon Metodu Le C Va Tay N. In *Bulletin Of The Mineral Research And Exploration* (Vol. 1973). <https://bmta.researchcommons.org/journal/vol1973/iss81/10>
- Yokoe, M., Hata, J., Takada, T., Strasberg, S. M., Asbun, H. J., Wakabayashi, G., Kozaka, K., Endo, I., Deziel, D. J., Miura, F., Okamoto, K., Hwang, T. L., Huang, W. S. W., Ker, C. G., Chen, M. F., Han, H. S., Yoon, Y. S., Choi, I. S., Yoon, D. S., ... Yamamoto, M. (2018). Tokyo Guidelines 2018: diagnostic criteria and severity grading of acute cholecystitis (with videos). *Journal of Hepato-Biliary-Pancreatic Sciences*, 25(1), 41–54. <https://doi.org/10.1002/jhbp.515>
- Yoong, A. U., Loo, Y., Lay, P., Kutty, M. G., Timpe, O., Behrens, M., Bee, S., & Hamid, A. (2012). Spectrophotometric Determination of Mercury with Iodide and Rhodamine B (Penentuan Spektrofotometri untuk Merkuri dengan menggunakan Rhodamine B dan Iodida). In *Sains Malaysiana* (Vol. 41, Issue 2).
- Zahedifar, M., Almasifard, F., Sadeghi, E., Harooni, S., & Kashefi Biroon, M. (2017). Thermoluminescence dosimetry properties and kinetic analysis of MgSO₄:Dy microcrystalline prepared by solid state method. *Radiation Measurements*, 103, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.06.006>
- Zhai, X., Zhang, P., Liu, C., Bai, T., Li, W., Dai, L., & Liu, W. (2012). Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. *Chemical Communications*, 48(64), 7955–7957. <https://doi.org/10.1039/c2cc33869f>
- Zhang, J., & Yu, S. H. (2016a). Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. In *Materials Today* (Vol. 19, Issue 7, pp. 382–393). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.008>
- Zhang, J., & Yu, S. H. (2016b). Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. In *Materials Today* (Vol. 19, Issue 7, pp. 382–393). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.008>
- Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., & Yang, B. (2015). The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. In *Nano Research* (Vol. 8, Issue 2, pp. 355–381). Tsinghua University. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>

ÖZGEÇMİŞ

Najlaa SALAHALDEEN, IV. sınıfa kadar Top Kapı ilköğretim Okul'unda okuduktan sonra El-Rafideyin Kız Lisesinde ortaokul ve liseyi bitirdi. 2018 yılında Kerkük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm'ne kayıt oldu ve 2022 yılında mezun oldu. 2022 güz yarı yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına (tezli) kayıt yaptırdı. Herzaman önceliği insanlık olan Irak'lı Türkmen Najlaa iyi seviyede Arapça ve İngilizce bilmektedir.

