

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN HAZIRLANAN KARBON NANO
NOKTALAR İLE TRİFLURALİN'İN SUDA VE SEBZE ÖRNEKLERİNDE
SPEKTROFLORİMETRİK TAYİNİ İÇİN YENİ BİR METODUN
GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Nurhayat ÖZBEK

AĞUSTOS 2025
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN HAZIRLANAN KARBON NANO
NOKTALAR İLE TRİFLURALİN'İN SUDA VE SEBZE ÖRNEKLERİNDE
TAYİNİ İÇİN YENİ BİR SPEKTROFLORİMETRİK METODUN
GELİŞTİRİLMESİ**

Nurhayat ÖZBEK

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 01 / 08 / 2025

Tezin Savunma Tarihi : 22 / 08 / 2025

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümmühan TURGUT OCAK

Trabzon 2025

ÖNSÖZ

“Zeytin Çekirdeğinden Hazırlanan Karbon Nano Noktalar ile Trifluralin’in Suda ve Sebze Örneklerinde Tayini İçin Yeni Bir Spektroflorimetrik Metodun Geliştirilmesi” isimli bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Programı’nda hazırlanmıştır.

Tez sürecim boyunca bilimsel rehberliği, sabrı ve her zaman yapıcı yaklaşımıyla yolumu aydınlatan, araştırma ortamını bir aile ortamına dönüştürerek kendimi değerli hissettiren danışmanım Sayın Prof. Dr. Ümmühan TURGUT OCAK’a en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Aynı anabilim dalında yer almaktan onur duyduğum, bilgi ve tecrübesiyle akademik yolculuğuma rehberlik eden Sayın Prof. Dr. Miraç OCAK’a da ayrıca şükran borçluyum. Kendilerinin oluşturduğu destekleyici ve samimi ortam, bu süreci benim için çok daha anlamlı kılmıştır.

Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Hakan ALP ve Sayın Prof. Dr. Rabiye TERZİ’ye değerli katkı ve yönlendirmeleri için teşekkür ederim. Desteklerini her zaman hissettiren Dr. Öğr. Üyesi Aysel BAŞOĞLU, Dr. Melek KOÇ KEŞİR, Dr. Abidin GÜMRÜKÇÜOĞLU, Dr. Ender ÇEKİRGE, Dr. Osman Can ÇAĞILCI’ya teşekkür ederim. Ayrıca her daim yanımda olan ve en büyük destekçilerimden biri olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU’na, Çağla AKKOL’a, Dr. Vildan SERDAROĞLU’na ve adını burada tek tek anamadığım tüm arkadaşlarıma da gönülden teşekkür ederim.

Bu çalışma, TÜBİTAK 1002 programı kapsamında (Proje No: 124Z973) desteklenmiştir. Sağladığı destekten dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederim. TÜBİTAK BİDEB 2211-A programı kapsamında sağlanan burs desteği için de ayrıca teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni koşulsuz destekleyen aileme minnettarım. Özverileri ve sevgileriyle beni bugünlere getiren anneme, babama, her zaman gurur duyduğum kardeşlerime, manevi desteğiyle yanımda olan enişteme ve gülüşüyle hayatıma neşe katan minik yeğenim İlay’a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışmasının, Analitik Kimya alanına katkı sunmasını temenni ederim.

Nurhayat ÖZBEK

Trabzon 2025

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Zeytin Çekirdeğinden Hazırlanan Karbon Nano Noktalar ile Trifluralin’in Suda ve Sebze Örneklerinde Tayini İçin Yeni Bir Spektroflorimetrik Metodun Geliştirilmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ümmühan TURGUT OCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, 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. 22/08/2025

Nurhayat ÖZBEK
Trabzon 2025

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
ŞEMALAR DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Pestisitler ve Tayinleri.....	1
1.2. Trifluralin Kullanımı, Kimyasal Özellikleri ve Riskleri	5
1.3. Nanomalzemeler.....	7
1.4. Karbon Nanomalzemeler ve KNN'ler.....	9
1.5. KNN'lerin Sentez Yöntemleri.....	12
1.5.1. Yukarıdan-Aşağıya Yöntemler	12
1.5.2. Aşağıdan-Yukarıya Yöntemler	16
1.6. KNN'lerin Karakterizasyonu	18
1.7. KNN'lerin Fotoluminesans Özellikleri	19
1.8. KNN'lerin Kullanım Alanları	20
1.9. Floresans Spektroskopisi	22
1.9.1. Spektroflorimetre Cihazı.....	25
1.9.2. Kuantum Verimi	26
1.9.3. Floresans Sönümü ve Mekanizmaları	27
1.10. Metot Validasyonu	29
1.10.1. Doğruluk	30
1.10.2. Kesinlik	30
1.10.3. Tekrarlanabilirlik	31
1.10.4. Gözlenebilme Sınırı (GS).....	31
1.10.5. Tayin Sınırı (TS)	31
1.10.6. Çalışma aralığı	32
1.11. Literatür Özeti	32

1.12. Tezin Amacı	34
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	36
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	36
2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	36
2.3. KNN'lerin Sentezi.....	37
2.4. KNN'lerin Karakterizasyonu	37
2.5. KNN Çözeltilerinin Hazırlanması	37
2.6. Pestisit Çözeltilerinin Hazırlanması	37
2.7. Trifluralin Çözeltilerinin Hazırlanması	38
2.8. Gerçek Numunelerin Temini.....	38
2.9. Gerçek Numunelerin Analiz İçin Hazırlanması	38
2.10. Trifluralin Eklenmiş Örneklerin Hazırlanması.....	38
2.11. KNN'lerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	39
2.11.1. UV Lamba Altındaki Görüntüleri	39
2.11.2. Çok Renklilik Özellikleri	39
2.11.3. Floresans Kuantum Veriminin Hesaplanması.....	39
2.12. KNN'ler ile Pestisitlerin Etkileşimi	39
2.13. KNN'ler ile Trifluralinin Spektroflorimetrik Titrasyonu.....	40
2.14. KNN'ler ile Trifluralinin Tayini İçin Optimizasyon Çalışmaları	40
2.15. Validasyon Çalışmaları	41
2.15.1. Doğruluk	41
2.15.2. Kesinlik	42
2.15.3. GS ve TS	42
2.15.4. Doğrusal aralık.....	42
2.15.5. Seçimlilik	43
2.16. Musluk Suyunda Trifluralin Tayini İçin Önerilen Yöntem.....	43
2.17. Havuçta Trifluralin Tayini İçin Önerilen Yöntem	43
2.18. Mor Lahanada Trifluralin Tayini İçin Önerilen Yöntem	44
2.19. Floresans Sönüm Mekanizmasının Belirlenmesi	44
3. BULGULAR.....	46
3.1. KNN'lerin Karakterizasyonu	46
3.2. KNN'lerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	53
3.2.1. UV-vis. Absorpsiyon Spektrumu.....	53
3.2.2. KNN'lerin UV Lamba Altındaki Görüntüleri	54

3.2.3. Çok Renklilik Özellikleri	54
3.2.4. Floresans Kuantum Veriminin Hesaplanması.....	56
3.3. KNN'ler ile Pestisitlerin Etkileşimi	57
3.4. KNN'ler ile Trifluralinin Spektroflorimetrik Titrasyonu.....	58
3.5. Trifluralinin Tayini İçin Optimizasyon Çalışmaları.....	59
3.6. Validasyon Çalışmaları	63
3.6.1. Doğruluk ve Kesinlik	63
3.6.2. GS ve TS	64
3.6.3. Doğrusal Aralık.....	64
3.6.4. Yabancı Pestisit Etkisi	65
3.7. Musluk Suyu İçin Kalibrasyon Grafiği Hazırlama.....	66
3.8. Havuç İçin Kalibrasyon Grafiği Hazırlama.....	67
3.9. Mor Lahana İçin Kalibrasyon Grafiği Hazırlama	68
3.10. Analitik Performans Verileri	69
3.11. Floresans Sönüm Mekanizması.....	71
4. TARTIŞMA	72
4.1. Trifluralin: Toksikite, Mevzuat ve Literatürdeki Durumu.....	72
4.2. KNN'lerin Sentezi	73
4.3. KNN'lerin Karakterizasyonu	74
4.4. KNN'lerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	77
4.4.1. UV-vis. Absorpsiyon Spektrumu	77
4.4.2. UV Lamba Altındaki Görüntüleri	77
4.4.3. Çok Renklilik Özellikleri	78
4.4.4. Floresans Kuantum Veriminin Hesaplanması.....	78
4.5. KNN'ler ile Pestisitlerin Etkileşimi	78
4.6. KNN'ler ile Trifluralinin Spektroflorimetrik Titrasyonu.....	79
4.7. KNN'ler ile Trifluralinin Tayini İçin Optimizasyon Çalışmaları	79
4.8. Validasyon Çalışmaları	82
4.8.1. Doğruluk ve Kesinlik	82
4.8.2. GS ve TS Değerleri	82
4.8.3. Doğrusal Aralık.....	83
4.8.4. Yabancı Pestisit Etkisi	83
4.9. Floresans Sönüm Mekanizması.....	83
4.10. Analitik Performans Verileri	84

4.11. Literatürde KNN’ler ile Yapılan Çalışmaların Karşılaştırması.....	84
5. SONUÇLAR.....	88
6. ÖNERİLER.....	89
7. KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	



Doktora Tezi

ÖZET

ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN HAZIRLANAN KARBON NANO NOKTALAR İLE TRİFLURALİN'İN SUDA VE SEBZE ÖRNEKLERİNDE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR SPEKTROFLORİMETRİK METODUN GELİŞTİRİLMESİ

Nurhayat ÖZBEK

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümmühan TURGUT OCAK

2025, 108 Sayfa

Bu çalışma, sürdürülebilir malzeme üretimi ve çevresel izleme alanlarını birleştiren yenilikçi bir yaklaşımla, zeytin çekirdeklerinden elde edilen karbon nano noktaların (KNN'lerin) trifluralin pestisitinin tayininde kullanılmasını ele almaktadır. Piroliz yöntemiyle sentezlenen KNN'ler, UV-vis Spektroskopisi, Floresans Spektroskopisi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi, X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Raman Spektroskopisi ile Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi (HR-TEM), X-Işınları Difraksiyonu (XRD) gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Floresan özellik gösteren KNN'ler, trifluralin ile etkileşime girdiklerinde floresans sönümüne sebep olmuş, bu sönümün mekanizması Stern–Volmer analizi ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar, sönüm mekanizmasının statik karakterde olduğunu ortaya koymuştur. KNN'lerin seçicilik analizlerinde, diğer pestisitlerle anlamlı bir etkileşim gözlenmemiştir. Trifluralin tayini için geliştirilen spektrofotometrik yöntem, musluk suyu, mor lahana ve havuç örneklerinde başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, atık zeytin çekirdeklerinden üretilen bu nano noktaların su ve gıda güvenliğine yönelik çevre dostu, hızlı, seçici ve duyarlı analizler için uygun bir floresans sensör platformu olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Karbon nano nokta, Zeytin çekirdeği, Piroliz, Trifluralin, Floresans sensör, Pestisit tayini

PhD. Thesis

SUMMARY

DEVELOPMENT OF A NEW SPECTROFLUORIMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF TRIFLURALIN IN WATER AND VEGETABLE SAMPLES USING CARBON NANODOTS PREPARED FROM OLIVE PITS

Nurhayat ÖZBEK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Ümmühan TURGUT OCAK
2025, 108 Pages

This study presents an innovative approach that integrates sustainable material production and environmental monitoring by employing carbon nanodots (CNDs) derived from olive pits for the detection of the pesticide trifluralin. The CNDs, synthesized via a pyrolysis method, were characterized using various techniques, including UV–Vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, Transmission Electron Microscopy (TEM), High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM), and X-ray Diffraction (XRD). The fluorescent CNDs exhibited fluorescence quenching upon interaction with trifluralin, and the quenching mechanism was investigated using Stern–Volmer analysis. Studies conducted at different temperatures revealed that the quenching mechanism was a static nature. In selectivity analyses of the CNDs, no significant interaction was observed with other pesticides. The spectrofluorimetric method developed for trifluralin determination was successfully applied to tap water, purple cabbage, and carrot samples. The results demonstrate that these nanodots, produced from waste olive pits, provide an environmentally friendly, rapid, selective, and sensitive fluorescence sensing platform suitable for water and food safety monitoring.

Key Words: Carbon nanodot, Olive pit, Pyrolysis, Trifluraline, Fluorescence sensor, Pesticide detection

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Trifluralinin molekül şekli.....	6
Şekil 2. Işın absorpsiyonu ve enerjinin geri verilmesiyle ilgili mekanizmaları gösteren Perrin-Jablonski diyagramı	24
Şekil 3. Elektronların spin durumları.....	25
Şekil 4. Spektroflorimetre cihazının şematik gösterimi.....	26
Şekil 5. KNN'lerin TEM (a) ve HR-TEM görüntüleri (b).....	47
Şekil 6. TEM görüntüsünden KNN'lerin boyut dağılımını gösteren histogram.....	48
Şekil 7. KNN'lere ait XRD difraktogramı	48
Şekil 8. KNN'lere ait FT-IR spektrumu	49
Şekil 9. KNN'lere ait Raman spektrumu (a: orijinal spektrum, b: zemin düzeltilmesi yapılmış spektrum).....	50
Şekil 10. KNN'lerin tam XPS spektrumu ve elementlerin % Ağırlık değerleri.....	51
Şekil 11. KNN'lerin XPS spektrumları (a: C1s, b: N1s, c: O1s).....	52
Şekil 12. KNN'lerin UV-vis. absorpsiyon spektrumu	53
Şekil 13. KNN çözeltisinin gün ışığında (a) ve UV lamba (365 nm) altındaki (b) görüntüleri.....	54
Şekil 14. Farklı seyreltme oranlarında hazırlanan KNN çözeltilerinin farklı uyarıcı dalga boyları ile uyarımı sonucu elde edilen floresans spektrumları (a:1:10 seyreltme, b:1:20 seyreltme ve c:1:100 seyreltme	55
Şekil 15. KNN çözeltisinin 340 nm uyarıcı dalga boyunda absorbansına karşı floresans şiddetinin integralinin grafiği	56
Şekil 16. Kinin sülfat çözeltisinin 340 nm uyarıcı dalga boyunda absorbansına karşı floresans şiddetinin integralinin grafiği	56
Şekil 17. KNN'lerin floresans spektrumuna pestisitlerin etkisi.....	57
Şekil 18. Pestisitlerin etkisi ile KNN'lerin 383 nm'deki floresans şiddeti değişimi	57
Şekil 19. KNN'ler ile trifluralin için spektrofotometrik titrasyon grafiği ($\lambda_{uy}=340$ nm)	58
Şekil 20. Artan trifluralin konsantrasyonu ile KNN'lerin 383 nm'deki floresans şiddetindeki değişim	58
Şekil 21. 1:10, 1:20 ve 1:100 oranlarında seyreltilmiş KNN çözeltilerinin 340 nm ile uyarıldıklarındaki floresans spektrumları	59
Şekil 22. 1:10 oranında seyreltilmiş KNN'lerin floresans spektrumu. Uyarıcı dalga boyu 340 nm.....	60
Şekil 23. 383 nm emisyon dalga boyunda çizilen kalibrasyon grafiği	60

Şekil 24.	416 nm emisyon dalga boyunda çizilen kalibrasyon grafiği	61
Şekil 25.	KNN'lerin floresans şiddetinin pH'a bağlı olarak değişimi	61
Şekil 26.	50 mg/L trifluralin içeren KNN'lerin floresans şiddetinin pH'a bağlı olarak değişimi.....	62
Şekil 27.	Doğrusal aralığın belirlenmesi için çizilen kalibrasyon grafiği.....	65
Şekil 28.	Musluk suyunda trifluralin tayini için kullanılan standart çözeltilerin floresans spektrumlarındaki değişim	66
Şekil 29.	Musluk suyunda trifluralin tayini için kullanılan standart kalibrasyon grafiği.....	67
Şekil 30.	Havuçta trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme çözeltilerin floresans spektrumlarındaki değişim	67
Şekil 31.	Havuçta trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme kalibrasyon grafiği.....	68
Şekil 32.	Mor lahanada trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme çözeltilerin floresans spektrumlarındaki değişim	68
Şekil 33.	Mor lahanada trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme kalibrasyon grafiği.....	69
Şekil 34.	Sıcaklığa bağlı olarak çizilen Stern-Volmer grafikleri.....	71

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Suda dispers olan KNN'ler için parçacık boyut dağılımı	53
Tablo 2. Mor lahanadaki tayinler için sabit trifluralin konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla hesaplanan % bağıl hata değerleri	62
Tablo 3. Havuçtaki tayinler için sabit trifluralin konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla hesaplanan % bağıl hata değerleri	63
Tablo 4. Musluk suyunda trifluralin tayin yönteminin % GK sonuçları (N = 3).....	63
Tablo 5. Havuç numunesinde trifluralin tayin yönteminin % GK sonuçları (N = 3).....	63
Tablo 6. Mor lahanada numunesinde trifluralin tayin yönteminin % GK sonuçları (N = 3)	64
Tablo 7. Musluk suyunda, havuçta ve mor lahanada GS ve TS değerleri	64
Tablo 8. Yabancı pestisitlerin maksimum tolerans konsantrasyonları	65
Tablo 9. KNN'ler ile musluk suyunda trifluralin tayini için önerilen metodun analitik performans verileri.....	69
Tablo 10. KNN'ler ile havuçta trifluralin tayini için önerilen metodun analitik performans verileri.....	70
Tablo 11. KNN'ler ile mor lahanada trifluralin tayini için önerilen metodun analitik performans verileri.....	70
Tablo 12. KNN'ler ile numunelerdeki trifluralin tayini için önerilen metodun kalibrasyon ve bazı analitik performans verilerinin özeti.....	71
Tablo 13. Literatürde KNN'lerin kullanıldığı trifluralin tayinine yönelik bazı yöntemler	87

ŞEMALAR DİZİNİ

Sayfa No

Şema 1.	KNN'lerin sentez aşamaları ve trifluralin varlığındaki floresans sönümünün şematik gösterimi	74
---------	---	----



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	: Amerika Birleşik Devleti
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AIEE	: Agregasyona dayanan emisyon şiddeti artışı
BHC	: Benzen heksaklorür
BSS	: Bağlı standart sapma
CRM	: Sertifikalı Referans Materyal
DDT	: Dikloro difenil trikloroetan
dk	: Dakika
DLS	: Dinamik ışık saçılması
EK	: Elektrokimyasal
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
FL	: Florimetrik
FRET	: Floresans rezonans enerji transferi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
GC-ECD	: Elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi
GK	: Geri kazanım
GS	: Gözlenebilme sınırı
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografi
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
HY	: Hidrotermal yöntem
IFE	: İç filtre etkisi
KBB	: Kimyasal buhar biriktirme
KL	: Kemilüminesans
KNN	: Karbon nano nokta
KNT	: Karbon nano tüp
KY	: Kimyasal yöntem
K_{sv}	: Stern–Volmer sabiti
LC-MS/MS	: Sıvı kromatografisi – tandem kütle spektrometrisi
M	: Molarite

mL	: Mililitre
μm	: Mikrometre
MRL	: Maksimum kalıntı limitleri
NIR	: Yakın kızılötesi
nm	: Nanometre
MS	: Kütle Spektrometrisi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NP	: Plazmonik nanopartikül
PEG	: Polietilen glikol
PEI	: Polietilen imin
PET	: Fotoindüklenmiş elektron transferi
RS	: Raman Spektroskopisi
R^2	: Determinasyon katsayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SS	: Standart sapma
STM	: Taramalı tünelleme mikroskopisi
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopisi
TFA	: Trifloroasetik asit
TNT	: Trinitro toluen
TS	: Tayin sınırı
TTDDA	: 4,7,10-trioksa-1,13-tridekandiamin
UNL	: University of Nebraska Lincoln
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
0D	: Sıfır boyutlu
1D	: Bir boyutlu
2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Pestisitler ve Tayinleri

Pestisitler, tarımsal üretimde zararlı organizmaların (insektler, nematodlar, fungal patojenler) ve yabancı otların önlenmesi, baskılanması ya da tamamen ortadan kaldırılması amacıyla yaygın şekilde kullanılan kimyasal bileşiklerdir (Long & Krupke, 2016). Pestisitler kökenlerine ve hedef zararlı türlerine bağlı olarak farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Ayrıca işlevlerine göre de sınıflandırılabilirler (Dum, 1980). Pestisitler kullanım amaçlarına göre farklı alt gruplara ayrılmaktadır. Hedef zararlı türlerine göre sınıflandırıldıklarında; böcekleri hedef alanlar insektisit, yabancı otları kontrol edenler herbisit, kemirgenleri kontrol edenler rodentisit ve fungal patojenlere karşı kullanılanlar ise fungusit olarak sınıflandırılmaktadır (UNL, 2022). Pestisitler doğal organik pestisitler, inorganik pestisitler ve sentetik pestisitler olarak ayrılabilir.

Doğal organik pestisitler bitkilerde doğal olarak bulunan fitokimyasallar, alkaloidler, terpenoidler ve fenolik bileşikler gibi çeşitli pestisit sınıflarını kapsamaktadır ve bu bileşiklerin pestisit etkileri literatürde bilimsel olarak ortaya konmuştur. Bu doğal bileşikler memeliler üzerinde düşük toksisiteye sahip olmaları, çevresel ortamda kısa süreli kalıcılık göstermeleri ve zararlı türlerde direnç gelişimini zorlaştıran karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle oldukça dikkat çekici ve tercih edilir pestisit alternatifleri olarak değerlendirilmektedir (Abubakar vd., 2020; George vd., 2014).

İnorganik pestisitler arasında bakır sülfat, demir sülfat ve kireç gibi inorganik tuzlar ve kükürt bulunur. İnorganik pestisitler içindeki kimyasallar, organik pestisitlerdekilere göre daha basit ve suda çözünür özelliğe sahiptirler (Abubakar vd., 2020; Gunnell vd., 2007).

Sentetik pestisitler laboratuvar ortamında sentezlenen ve tarımda böcekler, mantarlar, yabancı otlar ve kemirgenler gibi zararlı organizmalarla mücadelede kullanılan maddelerdir. Sentetik pestisitler, hedef aldıkları zararlı organizma türlerine göre başlıca dört ana sınıfa ayrılır. Tarım alanlarında istenmeyen yabancı otları kontrol etmek amacıyla kullanılan pestisitlere herbisitler denir. Örneğin trifluralin ve glifosat bu sınıfa ait sentetik herbisitlerdir. İnsektisitler, zararlı böcekleri öldürmek veya uzaklaştırmak için tercih edilirler. Deltametrin ve klorpirifos bu grupta yer alır. Fungisitler ise bitkilerde hastalıklara neden olan mantarları yok etmek için kullanılırlar. Fenilamidler (örneğin metalaksil) ve mancozeb bu sınıfa örnek olarak verilebilir. Tarımsal ürünlere ve yaşam alanlarına zarar veren kemirgenlerin

kontrolünde kullanılan pestisitler rodentisitler olarak bilinir. Varfarin bu gruba dahil bir rodentisittir. Bu sınıflandırma, pestisitlerin kullanım amaçlarına göre yapılan en yaygın ayrımlardan biridir (Abubakar vd., 2020).

Sentetik pestisitler, kimyasal yapılarına göre sınıflandırıldıklarında başlıca dört gruba ayrılır. Bunlar organoklorinler, organofosfatlar, karbamatlar ve piretroidlerdir. Organoklorinler (örneğin DDT, aldrin, dieldrin), çevrede uzun süre kalabilen, biyobirikim yapabilen ve ekosistemler üzerinde kalıcı etkiler bırakabilen bileşiklerdir. Organofosfatlar (örneğin malation, klorpirifos), sinir sistemi üzerinde etkili olup asetilkolinesteraz enzimini inhibe ederek zehirlenmeye neden olurlar. Karbamatlar (örneğin karbaril, aldikarb) da benzer şekilde asetilkolinesteraz enzimini inhibe ederek toksik etki gösterir, ancak genellikle organofosfatlara göre çevrede daha kısa süre kalırlar. Piretroidler ise doğal piretrinlerin sentetik türevleridir ve böceklerin sinir sistemine etki ederek ölümcül sonuçlara yol açarlar; permetrin ve deltametrin bu gruba örnektir. Bu dört grup, pestisitlerin etki mekanizmalarını ve çevresel davranışlarını belirleyen önemli kimyasal sınıflamalardır. Sentetik pestisitlerin etkili ve hızlı sonuç vermekle birlikte çevre, insan sağlığı ve yararlı canlılar üzerinde olumsuz etkileri olabilir. Bu nedenle kullanımları birçok ülkede yasal düzenlemelerle kontrol altına alınmıştır (Abubakar vd., 2020; Gámiz-Gracia vd., 2005; WHO, 2022).

Organoklorinler pestisit olarak yaygın şekilde kullanılan bir kimyasal grup olan klorlu bileşiklerdir. Bu bileşikler, çevresel açıdan yüksek kalıcılık sergileyen ve kalıcı organik kirleticiler olarak sınıflandırılan maddeler grubuna dahildir. Organoklorin insektisitler, geçmişte sıtma ve tifüs gibi hastalıkların kontrolünde etkin bir şekilde kullanılmış olmakla birlikte, çevresel ve toksikolojik riskleri nedeniyle günümüzde birçok gelişmiş ülkede kullanımları yasaklanmıştır (Aktar vd., 2009; Jayaraj vd., 2016). Bu pestisitler arasında dikofol, eldrin, dieldrin, klorobenziat, lindan, benzen heksaklorür (bhc), metoksikloro aldrin, klordan, heptaklor, endosülfan, izodrin, izobenzan, toksafen ve kloropropilat yer almaktadır.

Diğer bir sentetik pestisit sınıfı olan organofosfatlar fosforik asit esterleridir. Böcek, yabancı ot ve bitki hastalıklarının kontrolünde çok işlevli olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Etki mekanizmaları, sinapslar arasında nörotransmitter iletimini bozan asetilkolinesteraz enzimini inhibe etmeye dayanır. Bu inhibisyon, istemli kaslarda hızlı seğirmeye ve sonuç olarak felce, dolayısıyla ölüme yol açar. Paration, malation, diklorvos, diazinon ve glifosat yaygın olarak kullanılan organofosforlu insektisitlere örnektir (Abubakar vd., 2020; Jayaraj vd., 2016).

Karbamatlar ise karbamik asit türevlerinden elde edilen organik pestisitlerdir. Bu gruba dahil olan yaygın bileşikler arasında karbaril, karbofuran ve aminokarb yer almaktadır. Yapısal olarak organofosfatlara benzeseler de köken açısından farklılık gösterirler. Organofosfatlar fosforik asit türeviyken, karbamatlar karbamik asitten türetilmiştir. Etki mekanizmaları, asetilkolinesteraz enziminin geri dönüşümlü inaktivasyonudur. Sinir iletimini bozarak zararlının zehirlenme yoluyla ölümüne neden olmaları bakımından organofosfatlarla benzerdir. Doğal çevre koşullarında kolaylıkla parçalanabilmeleri ve minimum çevresel kirliliğe yol açmaları nedeniyle çevre açısından daha avantajlı pestisitler arasında yer alırlar (Abubakar vd., 2020; Jayaraj vd., 2016).

Piretroidler ve piretrinler, *Chrysanthemum coccineum* ve *C. cinerariaefolium* gibi piretrum çiçeklerinden izole edilen benzer organik bileşiklerdir. Piretroidler, zararlı organizmaların sinir hücrelerindeki sodyum kanallarını etkileyerek felce neden olur (Jayaraj vd., 2016). Fenilamidler sistemik etki gösteren ve güçlü antifungal özelliklere sahip bileşiklerdir. Toprağa uygulandıklarında, bitki gelişimini ve verimini artırmalarının yanı sıra, toprak sisteminin homeostazisini de etkileyebilmektedirler (Monkiedje & Spiteller, 2002). Bu kimyasal maddeler, besin döngüsünü değiştirerek besin zincirine dahil olur ve böylece insanlar da dahil olmak üzere organizmalar üzerinde olumsuz etkilere neden olabilirler (Ray & Shaju, 2023).

Sentetik pestisitler, özellikle yoğun ve kontrolsüz kullanıldıklarında insan sağlığı üzerinde çeşitli olumsuz etkilere yol açabilir. Kısa süreli maruziyet durumunda baş ağrısı, mide bulantısı, deri ve göz tahrişi, solunum güçlüğü gibi belirtiler ortaya çıkabilir. Uzun süreli maruziyet ise sinir sistemi bozuklukları, hormonal dengesizlikler, doğurganlık sorunları ve bazı kanser türleriyle ilişkilendirilmektedir. Özellikle çocuklar, hamileler ve bağışıklık sistemi zayıf bireyler bu maddelere karşı daha hassastır ve düşük dozlarda bile gelişimsel ya da kalıcı sağlık sorunları yaşayabilirler. Bu nedenle pestisit kullanımında dikkatli olunması, koruyucu önlemler alınması ve kullanımlarında yasal sınırlar içinde kalınması son derece önemlidir (Fucic vd., 2021; Mostafalou & Abdollahi, 2013; Hailu vd., 2025).

Modern tarımın vazgeçilmez olarak kullanılan maddelerinden biri haline gelen pestisitler, üretim kayıplarını minimize ederek ürün verimliliğini ve kaliteyi artırmada önemli rol oynamaktadır. Bununla birlikte, pestisitlerin bilinçsizce veya önerilen sınırların üzerinde kullanılması, yalnızca hedef organizmalar üzerinde değil, çevredeki diğer canlı sistemler üzerinde de istenmeyen etkilere yol açmaktadır. Özellikle toprağa, su kaynaklarına

ve havaya karışan pestisit kalıntıları, gıda zinciri yoluyla insanlara ve hayvanlara kadar ulaşabilmekte ve bu da ekosistem dengesini tehdit eden önemli bir çevresel sorun haline gelmektedir (Dincer vd., 2019). Ayrıca, pestisitlerin birçoğu çevresel olarak dirençli yapıları nedeniyle uzun yarılanma ömürlerine sahiptir. Bu durum, onların doğada uzun süre kalmasına ve biyoakümülyasyon yoluyla canlı organizmalarda birikmesine neden olmaktadır (Fantke vd., 2014; Wang vd., 2018).

Pestisit kalıntılarına özellikle düşük dozda ancak sürekli olarak maruz kalınması, insan sağlığı açısından çeşitli toksikolojik riskleri de beraberinde getirmektedir. Yapılan bilimsel çalışmalar, bu maddelere kronik maruziyetin, bağışıklık sisteminin baskılanması, endokrin (hormonal) bozukluklar, üreme fonksiyonlarında azalma, nörolojik hasarlar ve bazı kanser türleriyle ilişkili olabileceğini ortaya koymuştur (K. H. Kim vd., 2017; Wu vd., 2019). Pestisitler bakteriyel popülyasyonlar üzerinde seçici baskı yaratarak antibiyotik direnci gelişimine de neden olmakta ve bu durum halk sağlığı açısından küresel bir tehdit oluşturmaktadır.

Bu nedenlerle, pestisit kalıntılarının çevredeki dağılımının, canlı sistemlerdeki etkilerinin ve gıda ürünlerindeki varlıklarının etkin ve güvenilir yöntemlerle izlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, hassas, seçici, hızlı ve çevre dostu analiz yaklaşımlarının geliştirilmesi hem çevre sağlığının korunması hem de halk sağlığına yönelik risklerin azaltılması açısından kritik bir gerekliliktir (Brinco vd., 2023). Bu nedenle pestisitlerin özellikle gıda ürünlerindeki miktarlarının belirli sınırlar içinde tutulması gerekmektedir. Ulusal ve uluslararası düzenlemeler çerçevesinde birçok pestisit için Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) belirlenmiştir. Bu limitlerin etkin bir şekilde izlenebilmesi, güvenilir analiz yöntemlerine olan ihtiyacı artırmaktadır (WHO, 2022; EFSA, 2013).

Günümüzde pestisit analizinde sıklıkla gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS), yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) ve sıvı kromatografisi – tandem kütle spektrometrisi (LC-MS/MS) gibi gelişmiş teknikler kullanılmaktadır (Wong vd., 2013; Alder vd., 2006; Hernández-Mesa & Moreno-González, 2022). Bu yöntemler yüksek hassasiyet ve seçicilik sunmakla birlikte, genellikle yüksek maliyetli cihazlara, uzun örnek hazırlama sürelerine ve eğitilmiş personele ihtiyaç duyar. Ayrıca bu teknikler laboratuvar dışı uygulamalara elverişli değildir. Bu nedenle, daha kolay uygulanabilir, düşük maliyetli, çevreci ve hassas alternatif yöntemlere duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.

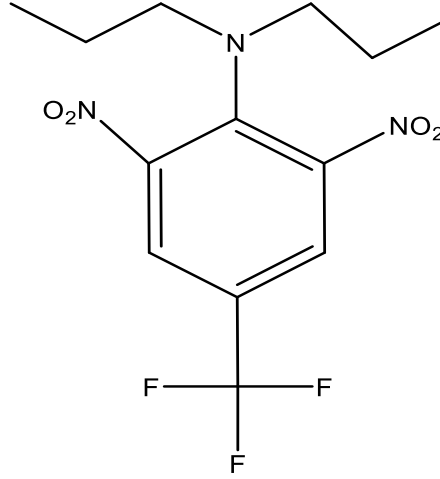
Spektroflorimetrik analiz yöntemleri, basitlik, hız ve hassasiyet açısından önemli avantajlar sunan analitik tayin yöntemlerindendir. Spektroflorimetri, moleküllerin belirli dalga boylarındaki ışınlarla uyarılması sonucu yaydığı floresan ışımasının şiddetinin ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Pestisitlerin kendileri ya da onlarla etkileşen belirli maddeler, floresan özellik gösterebildiğinden, bu yöntem özellikle çeşitli örneklerde pestisit kalıntılarının analizlerinde yaygınlaşmaya başlamıştır (Muhammad vd., 2016; Jamalipour vd., 2022; Freire vd., 2024). Floresan sinyallerin güçlendirilmesi, seçiciliğin artırılması ve analitlerin doğrudan sulu ortamlarda tespiti gibi avantajlar, bu yöntemin analitik kimyada önemli bir yer edinmesini sağlamaktadır. Özellikle çevre dostu, yeşil kimya ilkeleriyle uyumlu spektroflorimetrik yöntemler, pestisit kalıntı analizlerinde yenilikçi bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir.

1.2. Trifluralin Kullanımı, Kimyasal Özellikleri ve Riskleri

Trifluralin selektif çıkış öncesi bir herbisit olup genellikle dinitroanilin türevi olarak sınıflandırılır. Toprağa uygulandığında, yabancı ot tohumlarının çimlenmesini engellerken ekili ürüne zarar vermez. Bu seçici etkisi sayesinde, birçok tarım ürününde yabancı ot kontrolü amacıyla yaygın olarak kullanılır.

Trifluralin (α,α,α -trifloro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidin), 1960’lardan bu yana yaygın olarak kullanılan bir dinitroanilin grubu herbisittir (Şekil 1). Bu grup, 2,6-dinitroanilin temel yapısı üzerine, halkaya veya amin grubuna farklı yan zincirlerin eklenmesiyle elde edilen türevlerden oluşur. Trifluralin dışında sık kullanılan diğer dinitroanilin herbisitler arasında ethalfluralin, oryzalin ve pendimethalin yer alır (Epp vd., 2018).

Trifluralin, sarı-turuncu renktedir. Bu bileşik, 25 °C’de 0,3–0,6 mg/L arasında değişen düşük çözünürlüğü ile suda sınırlı oranda çözünmektedir (Grover vd., 1997). Aynı sıcaklıkta $1,1 \times 10^{-4}$ mmHg buhar basıncına sahip olması nedeniyle hafif uçucu bir özelliğe sahiptir. Trifluralin’in yoğunluğu 22 °C’de 1,36 g/cm³ olup, alkali özellik gösterir ve çevresel ortamlarda uzun süre kalıcılığını sürdürebilir (120–240 gün). Toprağa karşı yüksek afinite gösteren trifluralin, düşük hareketliliğe sahip olup, yarı ömrü toprak tipi ve coğrafi koşullara bağlı olarak 3 ile 18 hafta arasında değişiklik göstermektedir (Sanders & Seiber, 1983).



Şekil 1. Trifluralinin molekül şekli

Trifluralin, insan vücuduna başlıca kirli havanın solunması yoluyla veya kirlenmiş bitki ve hayvansal gıdaların tüketimi sonucu veya doğrudan cilde temas ya da beslenme aracılığıyla girebilmektedir. Ancak, ağızdan alım yoluyla sistemik dolaşıma geçişi sınırlı düzeydedir ve bu durum trifluralinin biyoyararlanımının oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Literatürde bildirildiğine göre, ağız yoluyla alınan trifluralinin yaklaşık %20'si gastrointestinal sistemden emilmekte, geri kalan kısmı ise emilmeden dışkı yoluyla atılmaktadır (Raina & Hall, 2008).

Trifluralin, mikrotübül polimerizasyonunu inhibe ederek bu yapıların normal fizyolojik işlevlerini bozar. Hücre bölünmesi sürecinde mikrotübüllerin polimerizasyonunun engellenmesi, mitotik iğ ipliklerinin oluşumunu önlemekte ve böylece hücresel bölünmenin gerçekleşmesini durdurarak bitkinin normal büyüme ve gelişimini sekteye uğratmaktadır (Callahan vd., 1996; Fernandes vd., 2013; de Oliveira vd., 2020).

Trifluralinin, hem su ekosistemleri üzerinde toksik etkiler gösterdiği hem de insanlarda kan parametrelerini ve böbrek fonksiyonlarını olumsuz etkilediği bildirilmiştir (Hasanzadeh vd., 2018). Ayrıca trifluralin, vücuda alındığında deri, yağ dokusu, böbrek, karaciğer ve adrenal bezler üzerinde toksik etki gösterebilmektedir (Leonard vd., 2019). Bu etkisine ilaveten düşük saflıktaki formlarının güçlü kanserojen bileşenler içerdiği ve mutajenik eğilimler gösterdiği bilinmektedir (Fernandes vd., 2009; Leonard vd., 2019). Bu nedenle, trifluralinin doğru şekilde tespiti ve analizi büyük önem taşımaktadır (Gogoi & Chowdhury, 2020). Bu pestisit kalıntısının çevresel ve biyolojik örneklerdeki varlığının tespiti ile konsantrasyon düzeylerinin belirlenmesi amacıyla, yüksek hassasiyete sahip analitik teknikler olan HPLC ve GC-MS yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Topuz vd.,

2005; T. Zhang vd., 2019). HPLC ve GC-MS gibi yaygın yöntemlerin yanı sıra, daha yüksek seçiciliğe sahip LC-MS/MS gibi modern tekniklerin de kullanılmaya başlanmasıyla birlikte, hala daha yüksek hassasiyette ancak ekonomik ve basit tayin yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

1.3. Nanomalzemeler

Nanomalzemeler, en az bir boyutu 1 ila 100 nanometre (nm) aralığında olan ve bu küçük boyutlardan kaynaklı olarak makroskobik malzemelerden oldukça farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler sergileyen güncel malzemelerdir. Bu özellikler arasında yüksek yüzey alanı/hacim oranı, özgül optik davranışlar, üstün elektriksel iletkenlik, geliştirilmiş mekanik dayanım ve termal stabilite gibi birçok avantaj yer almaktadır (Scida vd., 2011). Bu nedenle nanomalzemeler, son yıllarda elektronik, biyomedikal, enerji, kataliz ve çevresel analiz gibi birçok alanda yoğun ilgi görmektedir.

Nanomalzemeler boyutlarına, gözenek boyutlarına, kaynaklarına (doğal ve sentetik), toksik özelliklerine ve yapısal düzenlerine (konfigürasyonlarına) göre sınıflandırılabilir (Mekuye & Abera, 2023). Nanomalzemelerin morfolojileri, yani şekil ve yapısal görünüşleri de önemli ve sık kullanılan bir sınıflandırma kriteridir. Ancak, genel sınıflandırmalarda yukarıda bahsedilen temel ve geniş kategoriler öncelikli olarak ele alınır. Bununla birlikte bahsedilen tüm bu kriterler, nanomalzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini anlamak ve uygulama alanlarını belirlemek açısından önemlidir.

Boyutlarına göre nanomalzemeler sıfır, bir, iki ve üç boyutlu olmak üzere dört sınıfa ayrılır. Sıfır boyutlu (0D) nanomalzemelerde, tüm boyutlar (x, y, z) nano ölçek içinde yer alır (genellikle <100 nm). Bu yapıların nanoölçek dışında belirgin bir boyutu bulunmaz. Kuantum noktalar, nano noktalar, fullerenler ve çeşitli nanoparçacıklar bu gruba örnek verilebilir. Amorf veya kristal yapıda olabilirler. Tek kristalli (monokristalin) ya da çok kristalli (polikristalin) olabilirler. Bir boyutlu (1D) nanomalzemeler ise üç boyuttan ikisi (x ve y) nano ölçek sınırları içinde olan ancak bir boyutu (genellikle uzunluğu) çok daha büyük ölçekte (yüzlerce nm hatta mikrometreler mertebesinde) olabilir. 1D nanomalzemelerin uzunluğu çoğunlukla >100 nm, hatta mikrometre seviyesindedir. Nanotüpler, nanotelcikler (nanowires), nanofiberler, nanorodlar, nanohornlar ve ince filmler bu gruba örnek verilebilir. İki boyutlu (2D) nanomalzemeler, plaka benzeri yapılardır. Bu nanomalzemelerde iki boyut (genellikle x ve y eksenleri) geniş alana sahiptir (mikrometre mertebesinde olabilir), ancak

kalınlık (z eksenı) nano ölçek içindedır (1–100 nm). Yani, iki boyutu büyük, bir boyutu nano düzeyde olan yapılarıdır. Kaplamalar, çok katmanlı ince filmler, nano tabakalar, nanotüpler, nanofiberler ve nanotel bu gruba örnek verilebilir. Üç boyutlu (3D) nanomalzemeler, sıfır, bir veya iki boyutlu nano yapılar gibi nano ölçekteki bileşenlerin bir araya gelerek oluşturduğu hacimli (bulk) malzemelerdir. Bu yapılar, her üç boyutta da nano ölçekte olmayabilir; ancak bileşenleri nano düzeydedir. Nanotüp veya nanotel demetleri, çok katmanlı yapılar ve farklı morfolojilere sahip serbest nanoparçacık toplulukları bu gruba örnek olarak verilebilir (Mekuye & Abera, 2023).

Nanomalzemeler, gözenek boyutlarına göre üç temel sınıfa ayrılır. Mikro gözenekli nanomalzemelerde gözenek çapı 2 nm'den küçüktür. Mezo gözenekli nanomalzemeler, 2 ile 50 nm arasındaki gözenek çaplarına sahiptir. Makro gözenekli nanomalzemelerde ise gözenek çapı 50 nm'den büyüktür (Mekuye & Abera, 2023). Bu sınıflandırma, nanomalzemelerin yüzey alanı, madde taşıma özellikleri ve uygulama alanları açısından büyük önem taşır.

Nanomalzemeler yapısal düzenlerine yani konfigürasyonlarına göre; organik, inorganik, karbon bazlı ve kompozit malzemeler olarak sınıflandırılabilirler. Organik nanomalzemeler, organik bileşiklerin nano boyuta indirilmesiyle elde edilir. Organik nanopartikül veya polimerlere örnek olarak lipozomlar, dendrimerler, miseller ve ferritin verilebilir. İnorganik nanomalzemeler ise metal, metal oksit, yarı iletken, seramik ve lipid bazlı alt gruplara ayrılır. Metal bazlı nanomalzemeler, Al, Au, Ag, Fe, Zn gibi elementleri içerir. Yüksek yüzey alanı, kuantum etkiler ve UV-görünür ışık duyarlılığına sahiptirler. Kataliz, elektriksel ve antimikrobiyal uygulamalarda kullanılır. Metal oksit nanomalzemeler, pozitif metal iyonları ve negatif oksijen iyonlarından oluşurlar. Sıklıkla sentezlenen metal oksit nanopartikül örnekleri arasında silisyum dioksit (SiO_2), titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) bulunur (Khan vd., 2022; Mekuye & Abera, 2023). Karbon bazlı nanomalzemeler karbondan oluşur ve KNT'ler, grafen, fullerener, karbon nano fiberler ve karbon siyahı olmak üzere beş ana gruptan oluşur. KNT'ler silindirik ve içi boş yapıdadır. Tek katmanlı olarak 0,7 nm çapında başlayabilir ve çok katmanlılarda 100 nm'ye kadar çıkabilir. Uzunlukları mikrometreden milimetreye kadar değişebilir. Grafen altıgen bal peteği düzeninde dizilmiş karbon atomlarından oluşan, iki boyutlu (2D) düzlemsel bir yapıdır. Kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir. Elektriksel, termal ve mekanik açıdan üstün özellikler gösterir. Tek katmanlı fullerener 8,2 nm'ye kadar çapa sahip küresel yapılarıdır ve çok katmanlı fullerener için 4 ile 36 nm

arasında çapa sahiptirler. Bu yapılar 28 ila 1500 karbon atomu içerir. Karbon siyahı genellikle 20–70 nm çapında, amorf yapılı, küresel karbon parçacıklarıdır. Kauçuk ve plastiklerde takviye malzemesi olarak yaygın kullanılır. Karbon nanolifler de grafen benzeri yapıların lif şeklinde düzenlenmesiyle elde edilir. Kompozit nanomalzemeler ise nanopartiküllerin diğer nanopartiküllerle, daha büyük ölçekli malzemelerle ya da makroskobik yani geleneksel büyük hacimli malzemelerle (bulk material) birleştirilmesiyle oluşur (Mekuye & Abera, 2023).

Nanomalzemeler morfolojilerine yani şekil ve yapısal görünümüne göre ise çeşitli şekillerde sınıflandırılır. Küresel nanomalzemeler nano boyutta küresel yapıya sahip olup, kuantum noktalar ve nanoparçacıklar buna örnektir. Çubuk veya çubuksu nanomalzemeler, uzunluklarının çaplarına göre daha büyük olduğu yapılar olup nano çubuklar (nanorods) ve nano boynuzlar (nanohorns) bu gruba dahildir. Tüpsü (tubular) nanomalzemeler boru şeklinde, içi boş silindirik yapılardır ve KNT'ler en bilinen örneklerindendir. Tel yapılar ise nano çaplı ve uzun yapılardan oluşur. Nano teller (nanowires) bu kategoriye girer. Lif (fibrous) nanomalzemeler ise uzun ve ince filament benzeri yapılar olup nanofiberler bu sınıfa aittir. Tabaka (sheet-like) yapılar ise iki boyutta geniş, bir boyutta (kalınlık) çok ince yapıdadır. Grafen ve nano tabakalar (nanosheets) buna örnek gösterilebilir. Çekirdek-kabuk (core-shell) yapılar, merkezde bir çekirdeğin onu çevreleyen kabukla birleşmesiyle oluşur ve farklı malzemelerin kombinasyonundan meydana gelir. Son olarak dendritik yapılar, dallanmış ve karmaşık morfolojilere sahip nanomalzemelerdir.

1.4. Karbon Nanomalzemeler ve KNN'ler

Karbon atomlarından oluşan tüm nanomalzemeler genel olarak karbon bazlı nanomalzemeler veya karbon nanomalzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. 1980'li yıllara kadar karbonun bilinen başlıca doğal allotropları grafit, elmas ve amorf karbon ile sınırlıydı. Ancak nanoteknolojideki hızlı gelişmelerle birlikte, bu elementin farklı boyutsal ve yapısal formlarının keşfi mümkün hâle gelmiştir. Özellikle son otuz yılda; fulleren, KNT'ler, karbon nanoboynuzlar, karbon nano-soğanlar, grafen ve türevleri, nano elmaslar ve KNN'ler gibi yeni nesil karbon nanoyapılar sentezlenmiş ve detaylı olarak karakterize edilmiştir (Ullah vd., 2024).

Bu malzemeler, farklı boyutsal morfolojilere sahip olmalarının yanı sıra, farklı sentez yöntemlerine uygun olarak üretilmekte ve uygulama alanlarına göre çeşitli yüzey

fonksiyonları ile modifiye edilebilmektedir. Bu çeşitlilik, karbon nanomalzemeleri çevresel izleme, ilaç taşıma sistemleri, biyosensörler ve enerji dönüşüm teknolojileri gibi birçok alanda stratejik materyaller hâline getirmiştir (Baker & Baker, 2010).

Günümüzde çeşitli analitlerin tayini için geliştirilen analitik tayin yöntemleri arasında karbon bazlı nanomalzemelerden olan KNN'lerin kullanımı dikkat çekmektedir. Esasen nanomalzemeler, en az bir boyutu 1–100 nm arasında olan ve özel termal, mekanik, elektronik ve biyolojik özellikler sergileyen malzemelerdir (Scida vd., 2011). KNN'ler ilk olarak 2004 yılında karbon nanotüplerinin sentezi sırasında Xu ve arkadaşları tarafından yan ürün olarak tesadüfen keşfedilmiştir (Xu vd., 2004). Daha sonra 2006 yılında Sun ve ekibi tarafından daha sistematik olarak sentezlenip karakterize edilmiştir (Sun vd., 2006). Sun'ın bu çalışması, KNN'lerin güçlü ve ayarlanabilir floresans özellikler sergilediğini göstermiştir ve akabinde bu malzemelere olan ilgi artmıştır.

KNN'ler genellikle 10 nm'den küçük boyutlarda, hemen hemen küresel şekle sahip olan karbon bazlı nanomalzemelerdir (Ullah vd., 2024). Bu malzemeler, yukarıdan-aşağıya (lazer ablasyonu, ark deşarjı ve elektrokimyasal yaklaşımlar vb.) ve aşağıdan-yukarıya (pirolitik işlem, şablon yöntemi, mikrodalga destekli yöntem, kimyasal oksidasyon ve ters misel yöntemi vb.) olmak üzere iki ana yaklaşımla sentezlenir (Zuo vd., 2016). Yukarıdan-aşağıya yöntemlerde genellikle grafitten başlanarak nano boyutta karbon malzemeler sentezlenir. Ancak bu yöntemler karmaşık ve maliyetlidir. Aşağıdan-yukarıya yöntemlerde ise “karbon kaynağı” olarak basit kimyasal maddeler ya da çeşitli biyokütleler kullanılarak karbon nano noktalar kolayca ve düşük maliyetle sentezlenir. Bu bağlamda bitki kaynaklı biyokütlelerden yapılan yeşil sentezler, çevre dostu ve yenilenebilir alternatifler sunmaktadır. Örneğin çeşitli meyve atıkları ile KNN sentezleri literatürde bildirilmiştir (Kurian & Paul, 2021).

KNN'ler yüksek biyoyumluluk, kimyasal stabilite, suda çözünürlük ve çevre dostu sentez yöntemleri gibi avantajları sayesinde biyosensörlerden görüntülemeye, ilaç taşıyıcı sistemlerden çevresel analizlere kadar pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Baker & Baker, 2010; Wee vd., 2013; Ruan vd., 2014) . KNN'ler, ayrıca düşük toksisiteleri, yüksek fotoluminesans verimleri ve yüzey fonksiyonel grupları sayesinde çeşitli sensör uygulamalarında başarılı sonuçlar vermektedir (Zuo vd., 2016). Özellikle floresans davranışları bakımından yüksek kuantum verimi, geniş uyarma aralığı ve mükemmel fotostabiliteleri KNN'leri biyosensör, görüntüleme, ilaç taşıma sistemleri ve çevresel analiz gibi birçok uygulama alanı için uygun kılmaktadır (Castro vd., 2017; Ross vd., 2020; Zhu

vd., 2015; Tabatabaee vd., 2019). Ayrıca, toksik olmayan doğaları, sulu ortamlarla uyumlu olmaları, düşük sentez maliyeti ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan kolayca üretilibilmeleri, çevre dostu ve sürdürülebilir nanoteknolojik çözümler arayan araştırmacılar için cazip bir seçenek oluşturmaktadır (Baker & Baker, 2010; Tabatabaee vd., 2019; Chu vd., 2019).

Nanomalzemelerin özellikleri ve kullanım alanları açısından bakıldığında, KNN'ler ile kuantum noktalar arasındaki farkların açıklanması önemlidir. Kuantum noktalar denildiğinde genellikle CdSe, CdTe, ZnS gibi yarı iletken özellikteki inorganik nanokristaller anlaşılır. Buna karşılık, KNN'ler genellikle karbon temelli, amorf veya grafitik yapıdaki nanomalzemelerdir ve inorganik kuantum noktalardaki kadar belirgin yarı iletken özellikler göstermeyebilirler. Karbon kuantum noktalar, kuantum sınırlama etkisi gösteren ve çoğunlukla <10 nm boyutta olan karbon bazlı nanomalzemeler olup, KNN'lerin kuantum özellik sergileyen bir alt sınıfı olarak değerlendirilebilir. Dolayısıyla, her iki nanomalzeme tipi benzer boyutlara sahip olsalar da yapısal, optik ve elektronik özellikleri bakımından önemli farklılıklar taşıyabilir. Bu farklar, uygulama alanlarının seçiminde ve performanslarının değerlendirilmesinde belirleyici rol oynamaktadır (Xu vd., 2004; Y. Liu vd., 2020).

Kuantum noktalar çeşitli inorganik elementlerin kombinasyonlarından (örneğin CdSe, ZnS gibi) sentezlenebilirken, KNN'ler temel olarak karbon elementine dayalıdır ve çoğunlukla biyokütle, polimerler veya karbon içerikli organik maddelerden elde edilirler. Bu yönüyle karbon noktalar, çevre dostu ve toksik olmayan alternatifler olarak öne çıkar (Alivisatos 1996; Surana vd., 2014).

Optik özellikler açısından da iki nanomalzeme sınıfı arasında belirgin farklar vardır. Kuantum noktaların fotoluminesans özellikleri doğrudan parçacık boyutuna bağlıdır. Yani kuantum noktaların boyutu küçüldükçe enerji aralığı artar ve emisyon dalga boyu daha kısa (maviye kaymış) hale gelir. Buna karşılık, KNN'lerin fotoluminesans özellikleri genellikle doğrudan boyutla ilişkili değildir. Bu nedenle KNN'lerde boyut ve fotoluminesans davranışı arasında net bir ilişki kurulamayabilir (Y. Liu vd., 2020).

Ayrıca, KNN'lerin fotoluminesans bant genişliği (band gap) genellikle kuantum noktalardan daha fazladır ve bu da onların çok renkli floresans özelliğine katkı sağlar. KNN'ler çoğunlukla uyarma dalga boyuna bağlı fotoluminesans sergilerken, kuantum noktaların emisyonu belirli bir uyarma dalga boyuna karşı daha karardır ve ağırlıklı olarak boyuta bağlıdır (Y. Liu vd., 2020).

1.5. KNN'lerin Sentez Yöntemleri

Literatürde, KNN'lerin sentezine yönelik yaklaşımlar genel olarak iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bu yöntemler yukarıdan-aşağıya (top-down) ve aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yöntemlerdir. Yukarıdan-aşağıya yöntemler, grafit gibi büyük karbon yapılarının fiziksel ya da elektrokimyasal işlemlerle nanoparçacıklara dönüştürülmesini içerirken, aşağıdan-yukarıya yöntemler, küçük moleküllerin ya da organik öncüllerin ısı, mikrodalga, ya da kimyasal oksidasyon gibi yöntemlerle karbonlaşması esasına dayanır (Zuo vd., 2016).

1.5.1. Yukarıdan-Aşağıya Yöntemler

Yukarıdan-aşağıya sentez yöntemlerinde, KNN'ler karbon nanotüpler, grafit, karbon siyahı, kül ve mum isı gibi büyük karbonik öncüllerin elektrik, termal, kimyasal, mekanik enerji vb. uygulanarak daha küçük boyutlara indirgenmesi yoluyla elde edilmektedir. Bu yaklaşım kapsamında uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemler; ark deşarjı, lazer ablasyonu, elektrokimyasal yöntem, kimyasal oksidasyon ve bilyalı öğütmedir (Sun vd., 2006; Mekuye & Abera, 2023).

Ark deşarj yöntemi: Ark deşarj yöntemi ilk olarak 19. yüzyılın başlarında Sir Humphry Davy tarafından geliştirilmiş ve başlangıçta çeşitli metallerin izolasyonunda kullanılmıştır. Bu yöntem, iki karbon elektrot arasına yüksek voltaj uygulanarak plazma oluşturulması esasına dayanır (Anders, 2003). İlerleyen yıllarda, özellikle Sumio Iijima'nın tek duvarlı karbon nanotüpleri bu yöntemle sentezlemesiyle birlikte nanobilim alanında da yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Iijima, 1993). Karbon nanotüpler, fullerener, grafen ve karbon noktalar gibi birçok karbon bazlı nanomalzemenin sentezinde ark deşarj yöntemi uygulanmıştır. KNN'lerin ark deşarj yöntemiyle sentezi ise ilk kez Xu ve diğerleri (2004) tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışmada, karbon nanotüp üretimi sırasında oluşan süspansiyonun %10'luk kısmının floresans özellik gösterdiği fark edilmiş ve bu yapıların KNN'ler olduğu belirlenmiştir. Oluşan KNN'ler, boyutlarına göre yeşil-mavi, sarı ve turuncu ışık yaymıştır (Xu vd., 2004). Geliştirilmiş optik özellikler elde etmek amacıyla, ark deşarj yöntemiyle önce KNN'ler, ardından TiO₂ kaplı KNN'ler sentezlenmiştir. Bu işlem sırasında iki grafit elektrot arasında 120 A'lık akım 2–4 saniye süreyle uygulanmıştır. Elde edilen KNN'ler suda dağıtılmıştır. İkinci aşamada ise, bu KNN süspansiyonunun içerisine

daldırılmış iki titanyum elektrot arasında yine 120 A akım uygulanarak TiO_2 parçacıkları sentezlenmiştir. Elde edilen TiO_2/KNN nanokompoziti, saf TiO_2 'ye kıyasla daha düşük bant aralığı sergilemiş ve görünür ışık altında fotokatalitik uygulamalar için uygun bulunmuştur (Biazar vd., 2018). Ayarlanabilir fotoluminesans özelliklerine sahip KNN'ler, tek adımlı bir sentez yöntemiyle basit bir yaklaşımla üretilmiştir (Nevar vd., 2021). Çapı 6 mm olan iki grafit elektrot, 100 mL oktan içeren bir cam beherin içine daldırılmış, 50 μs süreyle 11 kV gerilim ve 17 A tepe akımı uygulanarak kıvılcım oluşturulmuştur. 15 dakikalık çökme süresinin ardından beherde katı bir tortu gözlenmiştir. Yaklaşık 5 mL'lik üstte kalan çözelti, 10 Hz'de çalışan ve 532 nm dalga boyunda Nd:YAG lazer LS2134 ile 5 dakika boyunca ışınlanarak 2–5 nm arasında dar bir boyut aralığında küresel şekilli KNN'ler sentezlenmiştir. Ark deşarj yöntemi, sıfır boyutlu karbon nanoparçacıklarının elde edilmesinde kullanılan erken dönem yukarıdan-aşağıya yaklaşımlardan biridir. Yüksek sıcaklık ve enerji gerektirmesi yanında düşük verim gibi sınırlayıcı özellikler de taşımaktadır.

Lazer ablasyonu: Yüksek enerjili lazer ışınının katı karbon hedeflere uygulanmasıyla KNN'lerin elde edildiği, yüksek saflıkta nanoparçacıklar sentezlemek için kullanılan etkili bir yukarıdan-aşağıya yöntemdir. Bu teknikte tek fotonlu bağ kırılması ve çok fotonlu termal buharlaşma süreçleri birlikte işler (M. Kim vd., 2017). Geleneksel lazer ablasyonu düşük kuantum verimi, boyut kontrolünde zorluk ve aglomerasyon gibi bazı sınırlamalara sahiptir. Yöntem modifiye edilerek bu dezavantajlar azaltılabilir (Perumal vd., 2021). Atık Platanus biyokütlesinden lazer ablasyonu ile N-doplu mikrogözenekli KNN'ler üretilmiştir (X. Ren vd., 2019). İlk olarak biyokütle kimyasal aktivasyon ile karbonlaştırılmış, ardından formamid ortamında dağıtılmış bu gözenekli karbon yapılar üzerine darbeli Nd:YAG lazer (1064 nm, 10 Hz, 3–6 ns darbe genişliği) uygulanmıştır. Ortalama 8 nm boyutundaki KNN'ler canlı hücre görüntüleme çalışmaları (HeLa, L02 ve makrofaj hücreleri) için potansiyel göstermiştir. Literatürdeki bir diğer çalışmada, UV darbeli lazer ışını (248 nm KrF, 10 Hz) kullanılarak deiyonize su içerisindeki grafit tozları ışınlanmış ve floresans göstermeyen KNN'ler elde edilmiştir (Gonçalves vd., 2010). Bu yapılar, polietilen glikol ve N-asetil-L-sistein ile fonksiyonlandırılarak floresan özellik kazanmış ve Hg^{2+} ile Cu^{2+} iyonlarına karşı floresans sönümü göstermiştir. Araştırmacılar, bu KNN'leri kullanarak çok katmanlı bir fiber optik sensör geliştirmiş ve KNN'leri silika optik fiberler üzerine yerleştirmiştir. Oluşturulan sensör, 0,01 μM 'lik tespit sınırı ile Hg^{2+} iyonlarını seçici olarak algılayabilmiştir.

Elektrokimyasal yöntem: KNN'lerin sentezinde kullanılan yukarıdan-aşağıya yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, karbon çubuklar, karbon nanotüpler, grafit veya karbon isi gibi karbon kaynakları anot olarak kullanılır. Kapalı bir devrede, karbon kaynağı elektrik alan etkisiyle oksitlenir veya eksfoliye olur ve sonuç olarak KNN'ler oluşur. Uygulanan potansiyel, akım şiddeti, elektrolit tipi ve sıcaklık gibi sentetik koşullar değiştirilerek KNN'lerin boyutu ve emisyon özellikleri kolayca ayarlanabilir. Düşük maliyet, yüksek saflık ve yüksek verim gibi avantajlar nedeniyle, bu yöntem literatürde yaygın olarak tercih edilmektedir. Elektrokimyasal yöntemle grafit çubuktan sentezlenen KNN'ler, H-bağı katalizine dayalı aldol kondenzasyon reaksiyonlarında heterojen katalizör olarak kullanılmıştır (Han vd., 2014). Bu çalışmada, KNN'lerin boyutları elektrotlar arasındaki mesafe değiştirilerek kontrol edilmiş; 6 cm mesafede >10 nm boyutunda, 3 cm mesafede ise 1–4 nm arasında KNN'ler elde edilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyon, ultra saf suda 30 V potansiyel altında 120 saat boyunca manyetik karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen KNN'ler, santrifüj ve filtrasyon yöntemleriyle saflaştırılmıştır. Boyuta bağlı fotoluminesans özelliklerine sahip KNN'ler tek adımlı bir alkali destekli elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir (Li vd., 2010). Hem anot hem de katot olarak grafit çubuklar kullanılmış ve bu çubuklar NaOH/etanol elektrolit ortamına daldırılmıştır. Farklı boyutlarda KNN'ler elde edebilmek amacıyla akım yoğunluğu 10 ila 200 mA cm⁻² arasında değiştirilmiştir. Elde edilen KNN'ler, boyutlarına göre kolon kromatografisiyle ayrılmıştır. 1,2 nm boyutundaki küçük KNN'ler UV ışığı yayarken, 1,5–3 nm aralığındaki orta boyutlu KNN'ler görünür bölgede ışın yaymıştır. Diğer yandan, 3,8 nm boyutundaki büyük KNN'ler yakın kızılötesi bölgesinde ışıma yapmıştır. Sonraki aşamalarda, TiO₂/KNN'ler ve SiO₂/KNN'ler nanokompozitleri geliştirilmiş ve bu kompozitlerin halojen lamba ışığı altında metil mavisi bozunmasına karşı fotokatalitik etkinlikleri test edilmiştir (Li vd., 2010).

Kimyasal oksidasyon yöntemi: Büyük karbon bazlı moleküllerin nitrik asit, sülfürik asit veya potasyum permanganat gibi oksitleyici ajanlarla parçalanmasıyla KNN'lerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Hu vd., 2016). Bu yöntemin avantajları arasında düşük maliyetli öncül maddelerle kolayca ölçeklendirilebilmesi ve yüksek üretim verimi yer almaktadır. Dezavantajları arasında ise kullanılan güçlü oksidanların tam olarak uzaklaştırılmasının zorluğu ve toksik gaz salımı bulunmaktadır. Literatürdeki bir çalışmada, mum isinden 5 M nitrik asit kullanılarak KNN'ler sentezlenmiş, ardından bu KNN'ler santrifüj ve poliakrilamid jel elektroforezi ile saflaştırılmıştır (Liu vd., 2007). Başka bir çalışmada, KNN'lerin sentezinde öncül madde olarak karbonhidratlar kullanılmıştır. Bu

yöntemde karbonhidratlar ilk olarak sülfürik asit ile dehidrate edilerek karbon bazlı malzemelere dönüştürülmüştür (Peng & Travas-Sejdic, 2009). Elde edilen karbon bazlı malzemeler, nitrik asit ile 12 saat geri soğutmalı koşullarda muamele edilerek KNN'lerin oluşumu sağlanmıştır. KNN'lerin yüzeyi, 4,7,10-trioksa-1,13-tridekandiamin (TTDDA) ile 120 °C'de, azot atmosferi altında 72 saat boyunca yüzey pasivasyonuna tabi tutulmuştur. Yüzey pasivasyon işlemine rağmen KNN'lerin luminesans özelliklerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla birlikte, başlangıç maddesinin türü ve nitrik asit muamelesinin süresi değiştirilerek emisyon dalga boyunun ayarlanabileceği ifade edilmiştir. Üretilen KNN'ler çok renkli emisyon sergilemiş ve bu özellikleri sayesinde biyolojik araştırmalarda potansiyel kullanım alanı oluşturmıştır. Azot ve kükürt eş katkılı KNN'ler, palmye kabuğu tozunun triflik asit ile muamelesiyle hazırlanmış ve nitrofenollerin tayininde kullanılmıştır. Palmye kabuğu tozu ve triflik asit 1:1,5 oranında alınarak 150 °C'de 10 saat boyunca bir fırında sindirilmiştir. Reaksiyon karışımında kalan triflik asidin nötralize edilmesi için sodyum bikarbonat kullanılmıştır. Elde edilen kömürleşmiş madde, filtrasyon, santrifüjleme ve diyaliz gibi çeşitli saflaştırma işlemlerinden geçirilerek, ultraviyole ışık altında parlak yeşil floresans yayan KNN'ler (boyut aralığı: 4–10 nm) elde edilmiştir. Sentezlenen KNN'lerin davranışı; 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4,6-trinitrofenol, 4-klorofenol, bisfenol-A ve monokrotofos gibi bileşiklerle test edilmiştir. KNN'lerin floresansı, deneme için dikkate alınan bileşikler arasında yalnızca nitrofenollerin eklenmesiyle kademeli ve seçici bir şekilde sönüme uğramıştır. En düşük gözlenebilme sınırları sırasıyla 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol ve 2,4,6-trinitrofenol için 0,079, 0,165 ve 0,082 µM olarak raporlanmıştır (Soni & Pamidimukkala, 2018).

Bilyalı öğütme yöntemi: KNN'lerin sentezinde kullanılan, nispeten az çalışılmış bir yukarıdan-aşağıya sentez yöntemidir. Bu yöntemde, mekanik kuvvetler yardımıyla büyük moleküller küçük parçacıklara öğütülür. KNN'lerin boyutunu etkileyen faktörler arasında bilyelerin büyüklüğü, sayısı, malzeme tipi, silindirin malzemesi ve dönme hızı gibi birçok faktör sayılabilir (Gou vd., 2012; Sumanth Kumar vd., 2018). Ancak bu yöntemle düzensiz şekilli nanomalzemelerin oluşma ihtimali yüksektir. Aktif karbon ve potasyum karbonat (K_2CO_3) karışımı (kütle oranı 2:1), 300 rpm hızla 40 saat boyunca öğütülerek KNN'ler sentezlenmiştir (Ge vd., 2019). Elde edilen KNN'ler suda dağıtılmış, ardından santrifüj ve diyaliz ile saflaştırılarak ortalama 3,5 nm boyutunda KNN'ler elde edilmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada odun bazlı aktif karbon kullanarak bilyalı öğütme yöntemiyle KNN'ler hazırlanmıştır (L. Wang vd., 2015). Aktif karbon, potasyum hidroksit ve farklı

boyutlardaki paslanmaz çelik bilyeler, içi boş bir silindire alınmıştır. KNN'lerin hazırlanması için bilyalı değirmen 50 saat boyunca 500 rpm'de çalıştırılmıştır. Elde edilen KNN'ler suda çözünebilir özellik göstermiştir ve ultrasonikasyon yoluyla homojen bir süspansiyon hazırlanmıştır. Daha sonra nitrik asit yardımıyla nötralize edilmiş ve santrifüj filtreleme yöntemiyle saflaştırılmıştır. Oluşan parçacıkların ortalama boyutu 2,2 nm olarak belirlenmiştir. Bu KNN'ler, yüzey kusurları ve oksijen açısından zengin fonksiyonel gruplar gibi iki farklı yüzey durumunun varlığı sayesinde çift dalga boyunda fotoluminesans ve elektrokemilüminesans özellikleri göstermiştir. Bu KNN'lerin biyomedikal uygulamalar, sensörler, optronik sistemler ve kataliz gibi alanlarda önemli uygulamalarının olabileceği belirtilmiştir (L. Wang vd., 2015).

1.5.2. Aşağıdan-Yukarıya Yöntemler

Aşağıdan-yukarıya yaklaşımlar, benzersiz optik özelliklere sahip KNN'lerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı karbon kaynakları kullanılarak KNN'lerin üretiminde kullanılan aşağıdan-yukarıya yöntemler arasında hidrotermal, solvotermal, piroliz ve mikrodalga destekli yöntemler yer almaktadır.

Hidrotermal yöntem: KNN'lerin üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem esasen bir çözeltide gerçekleşen reaksiyona dayalı bir yaklaşımdır ve geniş bir sıcaklık aralığında uygulanabilir. Organik bileşiklerin su varlığında kontrollü yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında karbon bazlı yapısal nanomalzemelere dönüştürülmesini sağlayan bir yöntemdir. Düşük maliyetli, basit ekipman gerektirmesi, tek adımda uygulanabilirliği, düşük enerji tüketimi ve çevre dostu reaksiyon koşulları sayesinde KNN'lerin sentezinde basit ve cazip yöntemlerden biri olarak öne çıkar. İlk olarak, öncü madde çözeltisi Teflon kaplı bir otoklava yerleştirilerek 100–220 °C sıcaklık aralığında birkaç saat boyunca ısıtılır. İşlem sonunda oluşan büyük partiküller uzaklaştırılarak nano boyutta karbon noktaları elde edilir. (Chu vd., 2019). Literatürde yer alan bir çalışmada amonyum sitrat kullanılarak hidrotermal yöntemle 160 °C'de 6 saatte KNN'ler sentezlenmiştir (Q. Sun vd., 2018). Başka bir çalışmada bor ve azot katkılı KNN'ler (BN-KNN'ler), azot kaynağı olarak etilendiamin, bor kaynağı olarak borik asit ve karbon kaynağı olarak sitrik asit kullanarak maya hücrelerinin etiketlenmesi ve izlenmesi için üretilmiştir (Tian vd., 2021). L-arginin ve fitik asitten fosfor ve azot katkılı KNN'ler sentezlenmiştir. Bu KNN'lerin uyarılma dalga boyu yaklaşık 480 nm, emisyon dalga boyu ise 515 nm'dir ve

çevresel örneklerde Cr(VI) iyonunun tayini için kullanılmışlardır (Tall vd., 2021). L-arginin ve fosforik asit kullanarak azot ve fosfor katkılı KNN'ler (N,P-KNN'ler) sentezlenmiş ve bu KNN'ler iki farklı vitamin hapı ve kan serumlarında B12 vitamini tayini için kullanılmıştır. Üretilen N,P-KNN'ler %18,38 kuantum verimi ve suda mükemmel çözünürlük göstermiştir (Wang vd., 2021).

Solvotermal yöntem: Solvotermal yöntem, sulu olmayan çözücüler içerisinde yüksek sıcaklık ve buhar basıncı koşullarında gerçekleştirilen kristalleşme temelli bir sentez tekniğidir. Bu yöntem, sulu olmayan ortamlarda (organik çözücülerde) öncü maddeler arasındaki etkileşimleri kolaylaştırır (Lou vd., 2021). Literatürde yer alan bir çalışmada etanol çözeltisinde naringin kullanılarak 180 °C'de 2 saatte solvotermal yöntemle KNN'ler hazırlanmıştır (Wei vd., 2021). Karbon kaynağı olarak sükroz ve azot kaynağı olarak üre kullanarak yenilebilir yağ içinde KNN'ler üretilmiştir. Hazırlanan KNN'ler, pH 7,0 ile 11,0 arasındaki aralıkta floresan şiddetinde kademeli bir artış sergilemiştir. Bu nedenle, azot katkılı KNN'ler, çevresel su örneklerinde pH sensörü olarak kullanılmıştır (Liu vd., 2017). 2,3-diaminopiridin, karbon kaynağı olarak kullanılarak %53 kuantum verimine sahip KNN'ler sentezlenmiş ve Fe³⁺ iyonunun tayini için 0,29 mM'lik bir gözlenebilme sınırı elde edilmiştir (Pu vd., 2021).

Piroliz: Karbon bazlı malzemelere uygulanan, oksijenin bulunmadığı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal ve fiziksel ayrışma sürecini ifade eden bir termo-kimyasal işlemdir. Bu yöntemle farklı karbon kaynakları kullanılarak KNN'ler sentezlenmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada yer fıstıklarında 340–420 °C sıcaklık aralıklarında fırında piroliz yöntemi kullanılarak KNN'ler sentezlenmiştir (X. Ma vd., 2017). Sodyum aljinat ve melatonin kullanarak azot katkılı KNN'ler geliştirilmiş ve bunlar, Cu²⁺ yardımıyla çalışan bir floresans biyosensör sisteminde, insan serum örneklerinde koenzim A tayini amacıyla kullanılmıştır. KNN'lerin ortalama çapı yaklaşık 2,8 nm, kuantum verimi ise %50,2 olarak bulunmuştur (Xu vd., 2021). Kahve atığını kaynak olarak kullanarak yaklaşık 2,3 nm boyutunda KNN'ler sentezlenmiştir. Bu KNN'ler, uyarılmaya bağlı olarak değişen floresan emisyonları sergilemiştir. Hem su hem de etanol çözeltiğinde, pikrik asit ve Fe³⁺ iyonlarının tayininde kullanılmış ve sırasıyla 0,26 ve 0,83 µmol L⁻¹ gözlenebilme sınırları elde edilmiştir (Zong vd., 2021). Mango yapraklarını doğal karbon kaynağı olarak kullanarak yaklaşık 10 nm boyutunda KNN'ler sentezlenmiş ve sönüm mekanizmasına dayalı Fe²⁺ iyonları için mükemmel bir algılama platformu geliştirilmiştir (Singh vd., 2020).

Mikrodalga destekli yöntem: Karbon kaynağının homojen ısıtılmasıyla gerçekleştirilen sentez yöntemi, mikrodalga destekli sentez olarak adlandırılır. Polietilenimin (PEI) katkılı KNN'ler, mikrodalga destekli piroliz yöntemiyle basit ve çevre dostu bir yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. 0,5 g ksilan ve 0,8 g PEI, 10 mL ultra saf suda çözülmesiyle şeffaf bir çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım reaksiyon tüpüne aktarılmış ve mikrodalga reaktörde 180 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan ve karışım doğal olarak oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra, PEI katkılı KNN'lerin oluştuğunu gösteren koyu kahverengi bir çözelti elde edilmiştir (P. Yang vd., 2019). Karbon kaynağı olarak yosun (kelp) ve azot katkılayıcı olarak etilendiamin kullanarak azot katkılı KNN'ler geliştirilmiştir. Bu KNN'ler, Co^{2+} iyonlarını tespit etmek için kullanılmış ve 0,39 $\mu\text{mol/L}$ gözlenebilirlik sınırı ile pH algılamasında da uygulanmıştır (Zhao vd., 2019). Kanalizasyon çamuru karbon kaynağı olarak kullanılarak KNN'ler sentezlenmiş ve bunlar para-nitrofenol tayini için uygulanmıştır (Hu & Gao, 2020). Nişasta-su karışımı kullanarak 10 dakika içinde uranyum (VI) iyonlarının çeşitli su örneklerinden uzaklaştırılmasını sağlayan KNN'ler üretilmiştir (Mahmoud vd., 2020).

1.6. KNN'lerin Karakterizasyonu

KNN'lerin kimyasal bileşimi, yapısı, boyutu ve şekli gibi özgün ve belirleyici özellikleri, etkinliklerini ve karakteristik özelliklerini belirleyen son derece önemli faktörlerdir. KNN'lerin olağanüstü elektronik, manyetik ve optik özellikleri, yapısal çeşitliliklerinden kaynaklanmakta olup, bu yapıların kapsamlı karakterizasyonu ve ayrıntılı incelenmesi, potansiyel uygulama alanlarının öngörülebilmesi açısından vazgeçilmezdir. Bu nedenle, KNN'lerin mikrodüzeyde anlaşılması ve keşfi için uygun ve güvenilir karakterizasyon teknikleri gereklidir (Kailasa & Hussain, 2022). KNN'ler için uygulanan tipik karakterizasyon yöntemleri mikroskobik ve spektroskopik teknikler olarak iki ana gruba ayrılabilir (Dager vd., 2019). Mikroskobik karakterizasyon teknikleri, yıkıcı olmayan görüntüleme yöntemlerini içerir ve nano-boyutlu malzemelerin yapısal morfolojisini ve çeşitli boyutsal özelliklerini incelemek amacıyla kullanılır.

KNN'lerin mikroskopik karakterizasyonu, yapısal ve morfolojik özelliklerinin anlaşılmasında kritik öneme sahiptir. Bu amaçla en sık kullanılan tekniklerden biri geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) tekniğidir. TEM, KNN'lerin boyutu, şekli, dağılımı ve kristal yapısı hakkında yüksek çözünürlüklü görüntüler sunar. Daha da ileri düzeyde bir çözünürlük

için HR-TEM kullanılarak atomik düzeyde kafes yapısı ve düzlemler belirlenebilir. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ise KNN'lerin toplu haldeki morfolojisini ve yüzeye dağılımını incelemek için tercih edilir. Özellikle aglomerasyon durumu veya yüzey kaplama çalışmaları söz konusu olduğunda faydalıdır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), KNN'lerin yüzey topografisini ve kalınlığını nanometre hassasiyetinde ölçmeye olanak tanır. Bu yönüyle özellikle yüzeye tutundurulmuş KNN'lerin pürüzlülüğü veya kalınlık dağılımı gibi fiziksel parametreler hakkında bilgi verir. Daha ileri düzey yüzey çözünürlüğü ve elektronik yapı incelemeleri içinse taramalı tünelleme mikroskobu (STM) kullanılabilir. Bu teknik iletken yüzeylerde atomik düzeyde yüzey morfolojisini ve elektron yoğunluğunu analiz etmeye imkan verir. Bu mikroskobik teknikler, genellikle spektroskopik analizlerle birlikte kullanılarak KNN'lerin fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özelliklerinin bütüncül şekilde değerlendirilmesini mümkün kılar (Nguyen vd., 2020; Kailasa & Hussain, 2022).

KNN'lerin kimyasal bileşimi, yüzey fonksiyonelleştirilmesi ve elektronik özellikleri ise, elementel analiz, ultraviyole-görünür bölge (UV-vis) spektroskopisi, dinamik ışık saçılması (DLS), floresans ölçümleri, FT-IR Spektroskopisi, Raman spektroskopisi (RS), nükleer manyetik rezonans (NMR) ve kütle spektrometrisi (MS) gibi spektroskopik tekniklerle analiz edilebilir (Jelinek, 2017; Lou vd., 2021; D. Wang vd., 2017).

1.7. KNN'lerin Fotolüminesans Özellikleri

KNN'lerin en önemli optik özelliği, derin ultraviyolede yakın kızılötesi (NIR) bölgeye kadar uzanan yüksek oranda ayarlanabilir fotolüminesans spektrumlarıdır. KNN'lerin fotofiziksel özelliklerinin temeli, sp^2 karbon bölgelerinin varlığı ve oksitlenmiş yüzey kusurlarının bolluğu ile ilişkilidir (Castro vd., 2017; Ross vd., 2020; Zhu vd., 2015). KNN'lerde fotolüminesansın kaynağı çoğunlukla kuantum sınırlaması (quantum confinement), yüzey durumu ve elektron-delik çiftlerinin yeniden birleşimi gibi etkenlerle ilişkilidir (Tajik vd., 2020). KNN'ler, genellikle çok yönlü yapıları ve farklı yapısal unsurların kendine özgü uyarılmaları nedeniyle ortaya çıkan, kendilerine özgü uyarmaya bağlı fotolüminesansları ile tanınır (Langer vd., 2021). Farklı yöntemler ve malzemelerle sentezlenen KNN'ler, çeşitli bileşimlere ve kimyasal yapılara sahip olup mavi (Tabatabaee vd., 2019), derin ultraviyole, yeşil (G. Ren vd., 2018), sarı (Kailasa vd., 2019) ve kırmızı (Ding vd., 2018) dahil olmak üzere farklı renklerde floresans yayabilmektedir.

KNN'lerin küçük boyutları, kuantum sınırlamasına neden olarak elektronik enerji seviyelerinin ayrık hale gelmesine ve bant aralığının genişlemesine yol açar. Foto-uyarılma sonrasında, elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine geçer ve ardından temel hale foton yayarak geri dönerler. KNN'lerin boyutu bu sınırlamayı etkiler. Daha küçük noktalar daha yüksek enerjili (mavi) ışık yayarken, daha büyük noktalar daha düşük enerjili (kırmızı) ışık yayar. Kuantum sınırlama aynı zamanda ışıma yapmayan kayıpları azaltarak kuantum verimini artırabilir (Rosales vd., 2025).

1.8. KNN'lerin Kullanım Alanları

KNN'ler biyolojik görüntüleme, kimyasal prob, biyomolekül tespiti ve analizi, ilaç taşıma sistemleri vb. alanlarda birçok uygulama bulmuştur (Zuo vd., 2016). KNN'lerin kullanıldığı bazı uygulamalara aşağıda yer verilmiştir.

Örnek hazırlamada KNN'ler: Çok sayıda fonksiyonel grup içermeleri ve yüksek yüzey alanları sayesinde KNN'ler, numune hazırlama için son derece uygun özellikler sergiler. Ayrıca kolayca diğer organik moleküllerle fonksiyonlandırılabilir ve bu sayede farklı özellikler kazandırılabilir. KNN'ler katı faz ekstraksiyon tekniklerinde de kullanılmaya başlanmıştır (Li vd., 2018; Mehdiya vd., 2020; Muckoya vd., 2019). KNN'lerin klasik bir katı faz ekstraksiyonu prosedüründe kullanımı ilk kez 2019 yılında Muckoya ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Muckoya vd., 2019). Bu çalışmada yulaf taneleri 400 °C'de kül fırınına 2 saat pirolize edilmiş ve KNN'ler sentezlenmiştir. Elde edilen KNN'ler polietilen bir kolona yerleştirilmiş, asetonitril ve su ile koşullandırılmış. Ardından belirli bir hacimde su örneği kolona yüklenmiştir. Bu yöntem aracılığıyla, parabenler ile organofosforlu pestisitler atık sulardan ekstrakte edilmiştir.

Elektrokimyasal yöntemlerde KNN'ler: Karbon nanomalzemeler, KNN'ler de dahil olmak üzere, elektrokimyasal tabanlı uygulamalarda ilerleme kaydetmiştir (Hassanvand vd., 2021; Hersey vd., 2019). KNN'ler elektrokatalitik indirgeme ve biyosensör uygulamaları gibi ileri elektrokimyasal uygulamalarda yer almıştır (Campuzano vd., 2019; Ji vd., 2016; Martínez-Periñán vd., 2018). KNN'ler kullanılarak geliştirilen elektrokimyasal bir biyosensör, beyindeki Cu^{2+} iyonlarının tespiti için rapor edilmiştir (Shao vd., 2013). KNN'ler, karbon kaynağı olarak grafit kullanılarak elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen KNN'ler, diğer metal iyonlarına kıyasla Cu^{2+} iyonlarına karşı yüksek seçicilik sağlamak amacıyla N-(2-aminoetil)-N,N',N'-tris-(piridin-2-il-metil)etan-

1,2-diamin ile yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. KNN'ler, karbon elektrot üzerine yüklenmiş ve Cu^{2+} iyonlarını tespit etmek üzere test edilmiştir. Hazırlanan elektrot, 100 nM gibi düşük bir gözlenebilme sınırı ve 1–60 μM aralığında doğrusal bir yanıt sunmuştur. Trinitrotoluen (TNT) gibi patlayıcı maddeler, N-heteroatom doplanmış KNN'ler kullanılarak tespit edilmiştir (L. Zhang vd., 2015). TNT ile karbon noktalar arasında asit-baz etkileşimi sonucu oluşan kompleksler sayesinde, düşük gözlenebilme sınırı (1 nM) ve geniş bir doğrusal aralık (5 nM–30 μM) elde edilmiştir.

Metal iyonlarının tayini için KNN tabanlı floresan spektroskopisi: Çok sayıda florimetrik prob arasında, karbon nanomalzemeler metal iyonlarının tespiti için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Humik asit karbon kaynağı olarak kullanılarak azot katkılı KNN'ler sentezlenmiş ve Cu^{2+} iyonlarının seçici tayininde de başarıyla kullanılmıştır (Sheng vd., 2021). Kinolin türevi ile fonksiyonlandırılmış KNN'ler, Zn^{2+} iyonlarının tayini için rapor edilmiştir (Z. Zhang vd., 2014). Dopaminin hidrotermal yöntemiyle sentezlenen KNN'ler, Fe^{3+} iyonlarını seçici olarak tayin etme konusunda yüksek performans göstermiştir (Qu vd., 2013). Sığır serum albumininin asit kullanılarak hidrolizi sonucu iyi fotoluminesans özelliklere sahip KNN'ler elde edilmiş ve Pb^{2+} iyonlarının tayini için hassas bir prob olarak kullanılmıştır (Wee vd., 2013). KNN'ler ile grafitik karbon nitrür (C_3N_4) bileşiğinden oluşan bir kompozit, Cr^{6+} iyonlarının tayini için floresan prob olarak rapor edilmiştir (X. Zheng vd., 2020). KNN/ C_3N_4 kompoziti, yalnızca KNN'lere ve C_3N_4 'e kıyasla Cr^{6+} iyonlarına karşı daha yüksek seçicilik göstermiştir. Sitrik asit ve dietilentriamin kullanılarak hidrotermal sentez yöntemiyle azot katkılı KNN'ler sentezlenmiş ve Co^{2+} iyonlarının tayini için kullanılmıştır (X. Liu vd., 2017).

Pestisit tayini için KNN tabanlı floresan spektroskopisi: L- sisteinden hidrotermal yöntemle N, S katkılı KNN'ler sentezlenmiş ve fluazinam fungisitinin tespitinde kullanılmıştır (Zou vd., 2017). Sitrik asit ve Tris'ten sentezlenen KNN'ler glifosat herbisitinin tespitinde kullanılmıştır (Yuan vd., 2017). Polietilenglikolden sentezlenen KNN'ler Ca^{2+} iyonlarıyla konjuge edilmiş ve trifluralin tayininde kullanılmıştır (Gogoi & Chowdhury, 2020). Atık kağıttan hazırlanan KNN tabanlı floresan sensörü kullanılarak bir organofosfat insektisit klorpirifos tespit edilmiştir (Lin vd., 2018). Hidrotermal yöntemle jelatinden KNN'ler sentezlenmiş ve bir pestisit olan tetradifon tespit etmek için floresan sensörü olarak kullanılmıştır (Mandal vd., 2019).

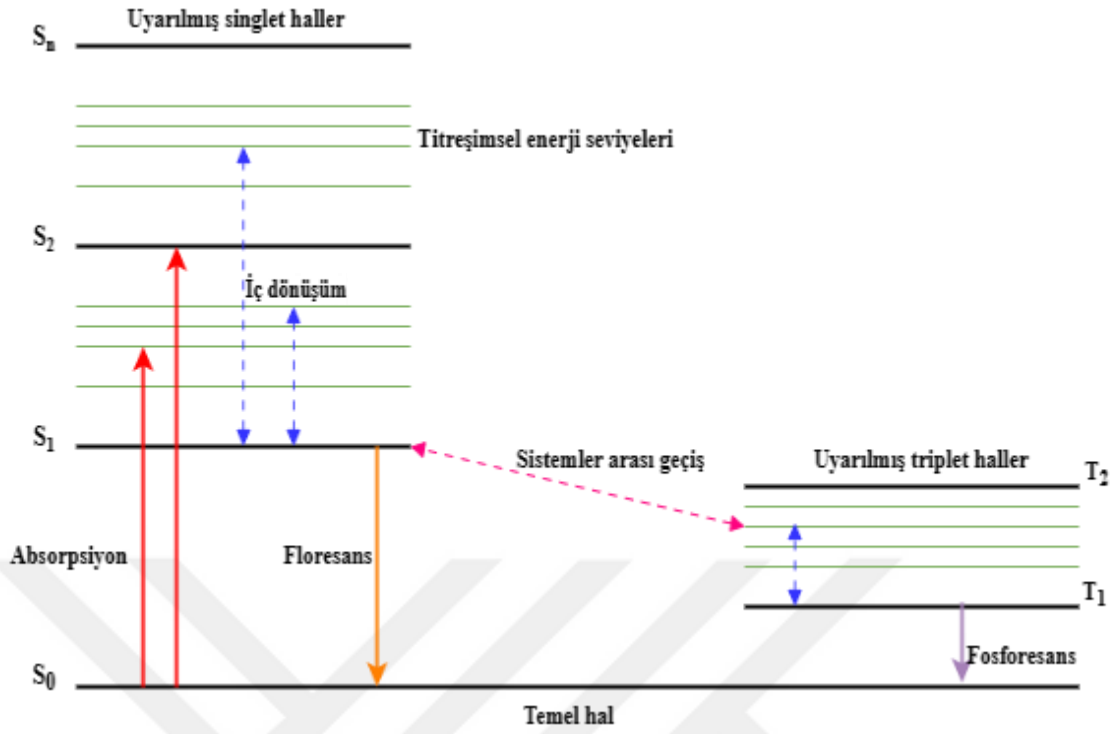
Adli uygulamalarda KNN'ler: KNN tabanlı hibrit nanotozlar, sitrik asit ve etanolaminin termal tavlanması ve ardından suya karşı diyalizle sentezlenmiştir. Sentezlenen bu nanotozlar parmak izi uygulamasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Fernandes vd., 2015). Sahteciliğe karşı KNN tabanlı güvenlik nanobarkodları kullanılmaktadır (Fernandes vd., 2016; Y. Liu vd., 2019). Kuantum nanonoktaları (Joshi vd., 2012; C. Y. Zhang & Johnson, 2009), plazmonik nanopartiküller (NP'ler) (Ansari vd., 2016; Ular vd., 2018), karbon nanotüpler (KNT'ler) (Tsierkezos vd., 2018) ve grafen (J. Zhang & Fahrenthold, 2019) yaygın olarak sakinleştiricilerin (Joshi vd., 2012; C. Y. Zhang & Johnson, 2009), anabolik uyarıcıların (Tsierkezos vd., 2018), kötüye kullanım potansiyeli olan ilaçların (Tsierkezos vd., 2018) ve terörist eylemle ilişkili olabilecek mikroorganizmaların (Parab vd., 2010) tespiti için nanoprobaların tasarımında kullanılmıştır.

Biyogörüntülemelerde KNN'ler: KNN'ler sulu çözeltilerde iyi çözünürlük, düşük toksisite ve biyouyumluluk gibi özellikleri sayesinde özellikle biyogörüntüleme alanında birçok uygulamada kullanılabilir. Birçok KNN türü, UV ışıkla uyarıldığında mavi/yeşil floresans yayabilir. Bu nedenle floresan mikroskop altında hücresel görüntüleme için uygundur. Bazı özel KNN'ler ise uzun dalga boylu ışıkla uyarılabilir ve yukarı dönüşümlü (upconversion) fotoluminesans ışık yayarak in vivo görüntüleme için kullanılabilir (Song vd., 2014). Literatürde yer alan bir çalışmada, glikoz ve glutamik asit kullanılarak polietilenglikol (PEG) ile yüzey modifikasyonu yapılmış KNN'ler sentezlenmiştir. Elde edilen bu KNN'ler, yüzeylerinde angiopep-2 tanıyıcı gruplar bulundurarak glioma hücrelerine bağlanma yeteneği göstermiştir. Bu özellik sayesinde, normal beyin dokularına kıyasla glioma görüntülemesinde daha yüksek duyarlılık elde edilmiştir (Ruan vd., 2014).

1.9. Floresans Spektroskopisi

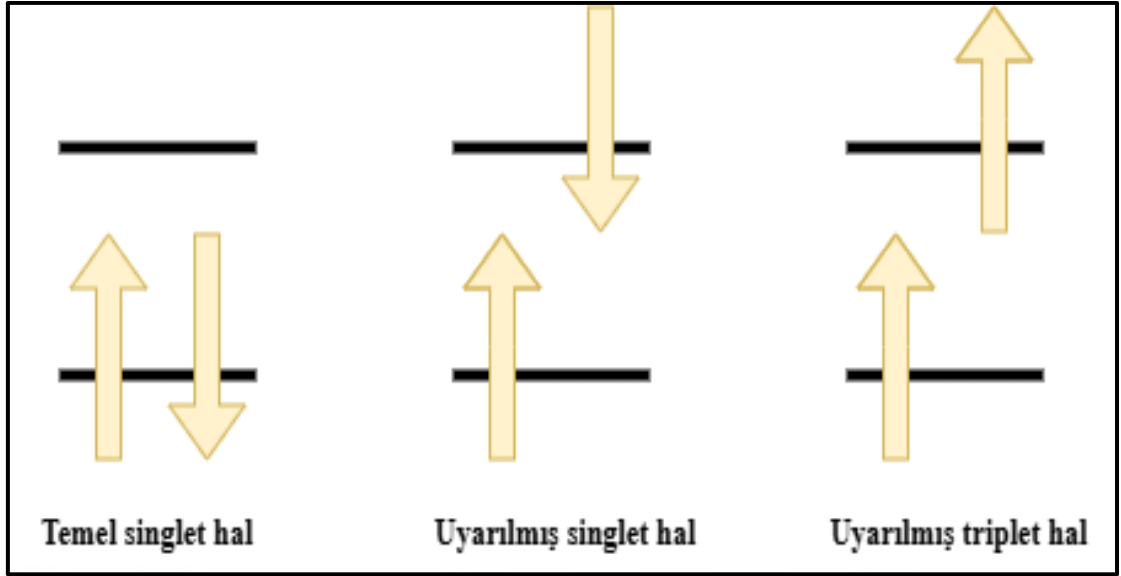
Floresans, bir molekülün (florofor) ultraviyole veya görünür ışığı absorplayarak uyarılması sonucunda, daha uzun dalga boyunda ışık yayması olayıdır (Skoog vd., 2013). Bu süreç, temel olarak üç aşamada gerçekleşir: İlk olarak molekül, ışık enerjisini absorplayarak temel enerji seviyesinden (S_0) uyarılmış bir singlet duruma (S_1) geçer. Ardından molekül, radyasyon yaymadan daha düşük bir enerji seviyesine geçer (içsel dönüşüm). Son aşamada ise, elektron temel duruma geri dönerken emisyon gerçekleşir ve bu sırada enerji, ışın şeklinde yayılır (Karoui & Blecker, 2011).

Perin-Jablonski diyagramı (Şekil 2), foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmeli floresans ve triplet-triplet geçişleri gibi temel fotofiziksel süreçlerin açıklanmasında kullanılmaktadır. Bu diyagramda singlet elektronik haller S_0 (temel hal), S_1 ve S_2 , triplet haller ise T_1 ve T_2 olarak gösterilmektedir. Her bir elektronik enerji düzeyi, kendine özgü titreşimsel enerji seviyeleri ile birlikte bulunur. Foton absorpsiyonu, tüm fotofiziksel olaylar arasında en hızlı gerçekleşen süreçtir (yaklaşık 10^{-15} s). Molekül, bir fotonun enerjisini absorplayarak S_0 'dan daha yüksek enerjili bir uyarılmış singlet hale (örneğin S_1 veya S_2) geçer. Bunu izleyen süreçte, yaklaşık 10^{-13} – 10^{-11} s içinde molekül, çevresiyle çarpışmalar yoluyla aşırı titreşim enerjisini kaybeder. Bu enerji kaybı, titreşimsel durulma olarak adlandırılır. İç dönüşüm, bir molekülün ışıma yapmadan daha yüksek enerjili bir uyarılmış singlet halden (örneğin S_2) daha düşük enerjili bir uyarılmış singlet hale (örneğin S_1) geçmesiyle gerçekleşir. Bu süreç, enerji kaybının dış ortama kinetik enerji olarak aktarılmasıyla sonuçlanır ve ortam sıcaklığında artışa neden olabilir. Uyarılmış moleküller, çevredeki çözücü veya diğer çözünen moleküllerle etkileşerek enerji transferi gerçekleştirebilir. Bu süreç dış dönüşüm olarak tanımlanır. Öte yandan, titreşimsel durulma sürecinde, uyarılmış molekül elektronik düzeyler arası enerji kaybını çarpışmalarla gerçekleştirir. Bu olay, iç dönüşümden farklı olarak, enerji transferinin çözücüye iletilmesi sonucu ortam sıcaklığında belirgin bir artışa neden olabilir. Bu süreçlerin tümü, bir molekülün uyarılması ve ardından temel hale geri dönüşü sırasında gerçekleşen karmaşık enerji dönüşümlerini anlamak açısından önemlidir ve floresans ile fosforesans gibi ışımalı olayların mekanizmalarını açıklamada temel teşkil eder (Skoog vd., 2013).



Şekil 2. Işın absorpsiyonu ve enerjinin geri verilmesiyle ilgili mekanizmaları gösteren Perrin-Jablonski diyagramı

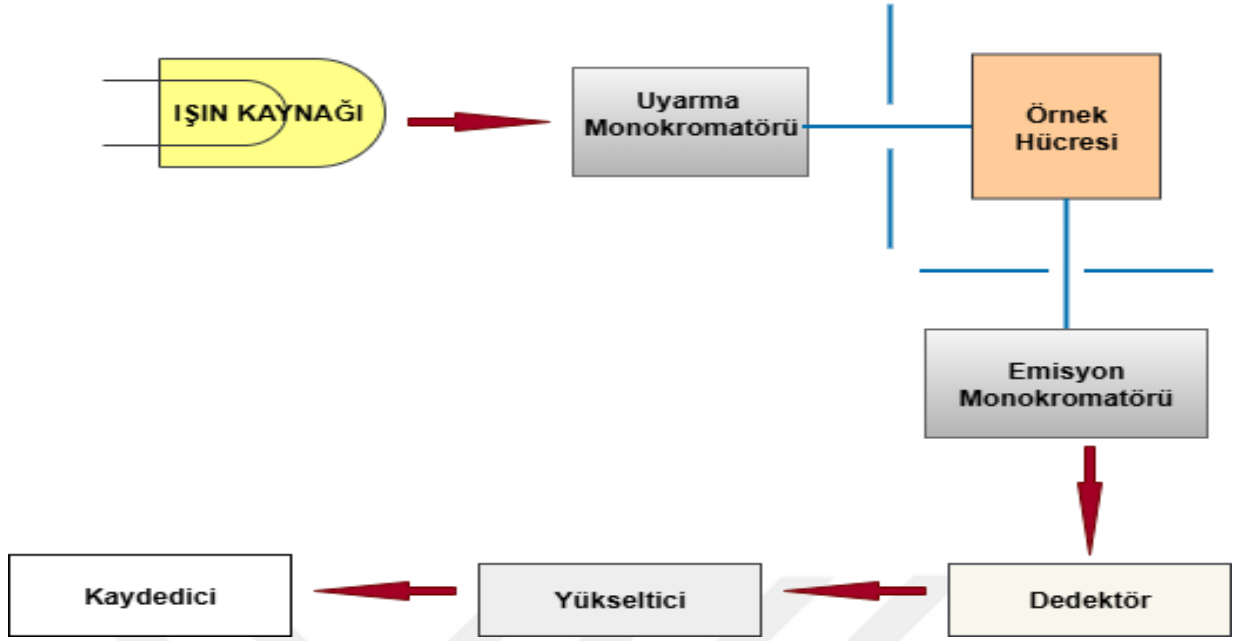
Floresans süreci yalnızca tek bir dalga boyunda değil, çeşitli titreşimsel geçişlere bağlı olarak bir dalga boyu aralığında meydana gelir. Bu nedenle, floroforların özelliklerini anlamak için hem uyarma hem de emisyon spektrumları analiz edilir. Bu çift dalga boyu parametresi, floresansı sadece absorpsiyon temelli yöntemlere kıyasla daha güçlü bir analitik teknik haline getirir (Karoui & Blecker, 2011). Bir molekül uyarıldığında, elektronların spin durumuna bağlı olarak uyarılmış singlet ya da triplet hale geçebilir (Şekil 3). Singlet halde spinler zıt, triplet halde ise paraleldir. Triplet hal, singlet hale göre daha düşük enerjilidir. Molekül temel haldeyken spinler her zaman eşleşmiştir (Skoog vd., 2013). Singlet halden ışın yayılması floresans olayını oluştururken triplet halden ışın yayılması fosforesans olayını açıklar.



Şekil 3. Elektronların spin durumları

1.9.1. Spektroflorimetre Cihazı

Şekil 4'te, bir spektroflorimetre cihazının temel bileşenleri şematik olarak sunulmuştur. Bu sistem; genellikle ksenon veya cıva lambası gibi bir ışık kaynağı, uyarma dalga boylarının seçilmesine olanak sağlayan bir monokromatör ve/veya optik filtreler, numune yerleştirme bölmesi, emisyon dalga boylarının seçimi için kullanılan ikinci bir monokromatör ve/veya filtreler, yayılan floresans ışınını elektriksel sinyale dönüştüren bir dedektör ve elde edilen verilerin kaydı ile analizine yönelik bir bilgi işlem biriminden oluşmaktadır (Karoui & Blecker, 2011).



Şekil 4. Spektroflorimetre cihazının şematik gösterimi

1.9.2. Kuantum Verimi

Floresans kuantum verimi, Denklem 1’de görüldüğü üzere yayılan foton sayısının absorplanan foton sayısına oranıdır (Valeur B, 2001). Her florofor molekül, kendine özgü bir kuantum verimi (Φ) ile tanımlanan karakteristik bir floresans özelliğine sahiptir. Bu değer, bir molekülün absorpladığı enerjiye karşılık ne kadarını floresans olarak yaydığını gösterir. Kuantum verimi arttıkça, ilgili bileşiğin floresans şiddeti de artar. Buna karşılık, karotenoidler gibi pratikte floresans göstermeyen moleküllerin kuantum verimi sıfıra eşit ya da ölçülemeyecek kadar düşüktür. Bu tür moleküller, absorpladıkları enerjiyi büyük ölçüde çarpışmalı deaktivasyon mekanizmaları ile hızla kaybederler (Karoui & Blecker, 2011).

$$\text{Kuantum verimi } (\Phi_x) = \Phi_R (m_x / m_R) (\eta_{x2} / \eta_{R2}) \quad (1)$$

Eşitlik (1)’de, Φ_x ve Φ_R sırasıyla KNN’nin ve referans madde olan kinin sülfatın kuantum verimlerini, m_x ve m_R ise bu maddelere ait doğrunun eğimlerini ifade etmektedir. η parametresi çözücünün kırma indisini temsil eder.

1.9.3. Floresans Sönümü ve Mekanizmaları

Floresans şiddetini azaltan herhangi bir işleme sönümü (quenching) denir. Sönüm işlemi farklı mekanizmalar sonucu ortaya çıkabilir. Sönüm işlemleri, molekül içi veya moleküller arası olabilecek şekilde uyarılmış durumdaki elektronların ışımalı olmayan durulma (non-radiative relaxation) yolu ile temel hale dönmesi sonucu oluşur. Işımasız olan bu geçiş yolları, floresan olayı ile rekabet ettiğinden, genellikle emisyonu önemli ölçüde azaltır veya bazı durumlarda tamamen ortadan kaldırır. Çoğu sönüm işlemi, uyarılmış hal ömrünü ve etkilenen floroforun kuantum verimini azaltma yönünde hareket eder. Genellikle floresans sönüm mekanizması; floresans rezonans enerji transferi (FRET), fotoindüklenmiş elektron transferi (PET), iç filtre etkisi (IFE), dinamik sönüm ve statik sönüm gibi süreçleri içerir (Zu vd., 2017).

FRET mekanizması: FRET, uyarılmış durumdaki KNN'ler ile temel durumda bulunan söndürücü (quencher) arasında gerçekleşir (Miao vd., 2020). Moleküller arası etkileşimlere bağlı olarak ışımasız gerçekleşen bir enerji transfer işlemidir. Donör ve akseptör arasındaki dipol-dipol etkileşimlerine dayalıdır. Toksisite açısından kritik öneme sahip olabilecek çeşitli organik bileşenlerin, biyolojik olarak önemli moleküllerin, pestisitlerin veya inorganik metal iyonlarının tespiti amacıyla çok geniş bir alanda floresans sönümünü açıklayan bir mekanizmadır. FRET mekanizmasının gerçekleştiğini gösteren bazı belirtiler vardır. Bu belirtiler arasında şunlar sıralanabilir;

- KNN'lerin uyarılmış durumdaki floresans ömrü, söndürücünün eklenmesiyle azalır.
- KNN'lerin emisyon spektrumu ile söndürücünün absorpsiyon spektrumu birbirleriyle örtüşmelidir ve FRET'in etkinliği, bu örtüşme alanı ile doğru orantılıdır.
- KNN'ler ile söndürücü arasındaki mesafe 10–100 Å aralığında olmalıdır.

Bu özellikler bir arada bulunduğu, sönüm mekanizmasının FRET olduğu sonucuna varılabilir (Rooj & Mandal, 2023).

PET mekanizması: KNN'ler ile söndürücü arasında elektron transferine bağlı olarak gerçekleşen bir sönüm mekanizmasıdır. Elektron transferi, KNN'lerden söndürücüye ya da tam tersi yönde olabilir. KNN'ler ve söndürücüler bu durumda elektron verici ya da alıcı olarak davranarak, katyon ve anyon radikalleri oluşturur ve sonuçta hiçbir ışın yaymadan temel duruma dönen floresans göstermeyen bir kompleks meydana gelir. PET süreci ikiye

ayrılır. Redüktif PET durumunda KNN elektron alıcı, söndürücü ise elektron verici olarak davranır. Oksidatif PET durumunda ise KNN elektron verici, söndürücü ise elektron alıcıdır. Bu mekanizma, pek çok çalışmada hem inorganik analizlerin hem de biyolojik olarak önemli moleküllerin tayininde kullanılmıştır. Bazı araştırmalarda ise PET süreci sırasında oluşan floresans göstermeyen kompleks, analit eklendiğinde tekrar floresans üretmesiyle "turn-on" sensör olarak da değerlendirilmiştir (Rooj & Mandal, 2023).

IFE (İç Filtre Etkisi): Floresan veren bir molekülün floresans şiddetinin, ışın yaymadan, yani radyatif olmayan bir yolla azalmasına neden olan bir süreçtir. Bu süreç, ne statik ne de dinamik sönüm mekanizmalarını içerir. Ancak son yıllarda IFE, çeşitli inorganik ve organik analizlerin tayininde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknik için absorplayıcı ve floresans veren olmak üzere iki bileşenin varlığı gereklidir (Chen vd., 2018).

Spektral analiz sırasında gözlemlenen bazı durumlarda mekanizmanın IFE olduğuna karar verilebilir. Absorplayıcın türün absorbsiyon spektrumu ile floresan ışıması yapan maddenin uyarılma veya emisyon spektrumu arasında yeterli örtüşme olmalıdır. IFE'nin etkinliği, bu iki spektrumun örtüşme derecesiyle doğru orantılıdır. Bu nedenle, etkili bir IFE tabanlı algılama için, uygun bir Absorplayıcı–KNN çifti gereklidir. Bu örtüşme, fazla konsantrasyonlardaki KNN'ler veya analit tarafından uyarma enerjisinin veya yayılan ışının absorplanmasına neden olarak sinyal zayıflamasına yol açar. KNN'lerin floresans ömrü, analiz maddesi varlığında ya da yokluğunda değişmemelidir. Bu durum, uyarılmış halde kompleksleşmenin olmadığını gösterir. KNN'lerin absorbsiyon pikleri, analit varlığında değişmemelidir. Bu, temel halde yeni bir kompleks oluşmadığını kanıtlar (Rooj & Mandal, 2023).

Statik sönüm: KNN'ler ile söndürücü arasında floresans göstermeyen bir temel hal kompleksi oluştuğunda meydana gelir. Bu kompleks, ışın absorpladığında herhangi bir foton yaymadan doğrudan temel hale geri döner (Rooj & Mandal, 2023). Statik sönümde $\tau_0/\tau = 1$ (yani floresans ömrü değişmez). Temel hal kompleksinin oluşumu, KNN'lerin absorbsiyon spektrumunda bir değişikliğe neden olabilir. Sıcaklık artışı, temel hal kompleksinin kararlılığını düşürebilir ve böylece statik sönüm etkisini azaltabilir (Iqbal vd., 2016; W. Liu vd., 2017; Zu vd., 2017).

Dinamik sönüm: Uyarılmış durumda gerçekleşen bir olaydır. Bu süreç, KNN'lerin uyarılmış hali ile söndürücü (quencher) arasında meydana gelen çarpışmalar sonucunda enerji ya da yük transferi ile gerçekleşir. Bazı koşullar sağlandığında, sönüm mekanizmasının dinamik olduğu kolaylıkla anlaşılabilir. Dinamik sönüm, yalnızca KNN'lerin uyarılmış halinde meydana gelir, bu nedenle UV-vis spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmez. KNN'lerin floresans ömrü, söndürücü varlığında ve yokluğunda farklılık gösterir. Sıcaklık arttıkça, uyarılmış KNN'ler ile söndürücü arasındaki çarpışma sayısı artacağından, dinamik sönüm etkisi de artar (Rooj & Mandal, 2023).

Dinamik ve statik floresans sönüm mekanizmalarının ayrımında, zaman-çözünürlüklü floresans ömür (lifetime) ölçümleri temel bir analiz yöntemidir. Dinamik sönüm, uyarılmış haldeki floroforun söndürücü ile çarpışması sonucu gerçekleştiğinden, gözlenen floresans ömründe belirgin bir azalmaya neden olur. Buna karşılık, statik sönüm çoğunlukla florofor ile söndürücü arasındaki kompleks oluşumu sonucunda meydana gelir ve bu durumda floresans ömrü genellikle değişmeden kalır veya çok az etkilenir. Ancak bu ölçümler için nanosaniye mertebesinde zaman çözünürlüğüne sahip floresans spektroskopi sistemleri gereklidir. Alternatif olarak, sıcaklık değişimlerinin sönüm üzerindeki etkileri incelenerek de bu iki mekanizma ayırt edilebilir. Dinamik sönüm, moleküler difüzyon hızına bağlı olduğundan sıcaklıkla birlikte artar. Öte yandan, statik sönüm mekanizması kompleks oluşumuna dayandığı için genellikle ekzotermik bir süreçtir ve sıcaklık artışıyla kompleks kararlılığı azalır; dolayısıyla düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Bazı durumlarda ise, gözlemlenen sönüm etkisi hem statik hem de dinamik mekanizmaların kombinasyonundan kaynaklanabilir ve bu durumlarda ayrıntılı kinetik analizler gerekebilir (Lakowicz vd., 2006; Valeur vd., 2001).

1.10. Metot Validasyonu

Bir yöntemin rutin kullanımına geçilmeden önce, yöntemin performans özelliklerinin anlaşıldığından emin olmak ve yöntemin uygulanacağı koşullar altında bilimsel olarak geçerli olduğunu göstermek amacıyla kontroller yapılması gerekir. Bu kontroller topluca doğrulama (validasyon) olarak adlandırılır (Eurachem, 2016). Validasyon çalışmalarında genellikle aşağıdaki performans özelliklerinin belirlenmesi yer alır:

- Doğruluk
- Kesinlik

- Seçicilik
- Çalışma aralığı ve doğrusallık
- Gözlenebilme sınırı
- Tayin sınırı
- Dayanıklılık

1.10.1. Doğruluk

Bir ölçümün doğruluğu, ölçülen değerın gerçek (doğru) değere ne kadar yakın olduğunu ifade eder. Yüksek doğruluğa sahip bir yöntemde, "gerçek değeri" bilinen bir numune analiz edildiğinde elde edilen sonuç gerçek değere çok yakındır. Doğruluk genellikle geri kazanım (recovery) çalışmalarıyla temsil edilir ve belirlenir (Eurachem, 2016; Sankar vd., 2015).

Doğruluğun belirlenmesi için üç temel yöntem vardır:

- Sertifikalı Referans Materyallerin (CRM) analizi
- Analitin bilinen miktarı ilave edilmiş (spiked) örneklerle geri kazanım deneyleri
- Standart başka bir yöntemle elde edilen sonuçlarla karşılaştırma

Geri kazanım çalışmaları sonucunda elde edilen ölçüm değerlerinin ortalaması ile referans (gerçek) değer arasındaki fark hesaplanarak yöntemin doğruluğu % Hata olarak Eşitlik (2)'de gösterilen formülle belirlenir (Aydın, 2016).

$$\% \text{ Hata} = \frac{(X_R - X_{ort})}{X_R} \times 100 \quad (2)$$

X_R : Referans (gerçek) değer

X_{ort} : Ölçümlerin aritmetik ortalaması

1.10.2. Kesinlik

Kesinlik, ölçüm sonuçların birbirine ne kadar yakın olduğunun ölçüsüdür. Ölçüm sonuçlarının dağılımı, genellikle belirli koşullar altında uygun bir materyal kullanılarak gerçekleştirilen tekrarlı ölçümlerden elde edilen standart sapma (SS) ya da yüzde bağıl

standart sapma (% BSS) gibi istatistiksel parametreler aracılığıyla ifade edilir (Eurachem, 2016; Sankar vd., 2015). Kesinlik gün içi ve günler arası yapılan ölçümlerle belirlenir.

1.10.3. Tekrarlanabilirlik

Aynı analizci tarafından, aynı ekipmanla ve kısa bir zaman diliminde yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçların kesinliği olarak ifade edilir (Sankar vd., 2015). Yapılan gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik değerleri %BSS olarak ifade edilir (Ertaş & Kayalı, 2005).

1.10.4. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Bir yöntemin belirli bir güven düzeyinde tespit edebileceği en düşük analit miktarını ifade eder. Bu değer, farklı örnek türlerine göre değişiklik gösterebilir. GS, özellikle iz düzeyde analizlerde büyük önem taşıyan ve karmaşık bir parametredir (Eurachem, 2016). GS, en az 10 adet tanık (boş) çözeltiden elde edilen sinyal ölçümlerinin standart sapmasının üç katının, yöntemde kullanılan kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplanır (Eşitlik (3)).

$$GS = 3 \cdot (s/m) \quad (3)$$

s: tanık çözeltilerin standart sapması

m: kalibrasyon grafiğinin eğimi

1.10.5. Tayin Sınırı (TS)

Kabul edilebilir düzeyde belirsizlikle nicel olarak ölçülebilen en düşük analit konsantrasyonudur (Eurachem, 2016). TS, Eşitlik (4) ile gösterilen formüle göre en az 10 tanık (boş) çözeltiden elde edilen sinyal ölçümlerinin standart sapmasının dokuz katının, yöntemde kullanılan kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplanır.

$$TS = 9 \cdot (s/m) \quad (4)$$

s: tanık çözeltilerin standart sapması

m: kalibrasyon grafiğinin eğimi

1.10.6. Çalışma aralığı

Çalışma aralığı, bir analiz yönteminin kabul edilebilir düzeyde ölçüm belirsizliğiyle güvenilir sonuçlar verebildiği konsantrasyon aralığını ifade eder. Bu aralığın alt sınırı, yöntemin TS değeridir. Üst sınır ise, yöntemin analitik duyarlılığında belirgin bir bozulmanın gözlemlendiği en yüksek analit derişimidir (Eurachem, 2016).

1.11. Literatür Özeti

Pestisitler, tarımsal üretimde zararlı organizmalar ile yabancı otların engellenmesi, kontrol altına alınması veya tamamen ortadan kaldırılması amacıyla uzun süredir yaygın olarak kullanılan kimyasal bileşiklerdir (Long & Krupke, 2016). Bu maddelerin bilinçli ve kontrollü kullanımı tarımsal verimliliği artırmakta iken; hatalı, aşırı ya da dikkatsiz kullanımları sonucunda gıda ürünlerinde, çevresel ortamlarda ve hayvansal kaynaklı ürünlerde kalıntı birikimi oluşabilmektedir. Bazı pestisitlerin çevresel koşullarda uzun yarılanma ömürlerine sahip olması, bu bileşiklerin doğada kalıcılığına ve biyolojik birikime yol açmaktadır (Fantke vd., 2014; Wang vd., 2018). Özellikle pestisitlere uzun süreli maruziyet; bağışıklık sisteminin zayıflaması, hormonal düzensizlikler ve antimikrobiyal direnç gelişimi gibi ciddi sağlık sorunlarıyla ilişkilendirilmektedir (K. H. Kim vd., 2017; Wu vd., 2019).

Trifluralin için çeşitli ulusal ve uluslararası otoriteler tarafından MRL değerleri belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre sulara bulunabilecek maksimum trifluralin miktarı 0,02 mg/L olarak belirlenmiştir (WHO, 2022). Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) ise havuç ve mor lahana için sırasıyla 1 ve 0,5 mg/L değerlerini önermektedir (EFSA, 2013). Türkiye'de ise trifluralin, 25 Kasım 2016 tarihli ve 29899 sayılı (Mükerrer) Resmî Gazete'de yayımlanan Ek-4 listesinde yasaklı pestisitler arasında yer almaktadır (Resmî Gazete, 2016).

Pestisitlerin toksik etkileri ve eser düzeydeki kalıntılarının yanı sıra, çevrede bulunan organik kirleticilere doğrudan maruz kalma riskleri de göz önünde bulundurulduğunda, bu bileşiklerin tespitine yönelik yüksek seçiciliğe ve hassasiyete sahip analitik yöntemlerin geliştirilmesi, çevresel sürdürülebilirlik, gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Trifluralin'in toksik etkileri ve Türkiye'de yasaklı pestisitler arasında yer alması, bu bileşiğin etkin bir şekilde tespit edilmesini ve izlenmesini bilimsel ve yasal açıdan gerekli kılmaktadır. Trifluralin kalıntılarının analizi için literatürde sıklıkla kullanılan

başlıca yöntemler; elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD) (Soares vd., 2015), kütle spektrometrisi ile gaz kromatografisi (GC-MS) (Estellano vd., 2015) ve çeşitli dedektörlerle birlikte kullanılan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemleridir (Bakirci vd., 2014; Tuzimski & Rejczak, 2016). Bu teknikler yüksek hassasiyet sunmakla birlikte; yüksek maliyet, zaman alıcılık ve kapsamlı ön işlem gereklilikleri gibi önemli sınırlamalara sahiptir. Alternatif olarak, floresans tabanlı tespit yöntemleri, yalnızca basit ve düşük maliyetli bir analiz prosedürü sunmakla kalmayıp; aynı zamanda yüksek seçicilik, üstün hassasiyet, hızlı yanıt süresi ve düşük GS gibi birçok avantaj sunmaktadır. Bu özellikler, floresans yöntemlerini analitik uygulamalarda güçlü bir alternatif hâline getirerek klasik kromatografik yöntemlerin dezavantajlarını önemli ölçüde telafi etme potansiyeline sahiptir (Zheng vd., 2025).

KNN'ler, üstün floresans özellikleri sayesinde son yıllarda öne çıkan fonksiyonel nanomalzemeler arasında yer almaktadır. Bu materyaller; toksik olmamaları, yüksek fotostabiliteye sahip olmaları, düşük maliyetli üretim süreçlerine uygunlukları, kolay sentezlenebilir olmaları gibi birçok avantaj sunmakta, dolayısıyla analitik uygulama alanlarında geniş bir kullanım potansiyeli barındırmaktadır. Literatürde, KNN'lerin sentezinde hem kimyasal hem de biyolojik (doğal) kaynakların yaygın biçimde kullanıldığı rapor edilmiştir. Kimyasal sentez yaklaşımlarında özellikle sitrik asit (Wang vd., 2015), üre (Borse vd., 2017) ve etilen glikol (Hu vd., 2014) gibi düşük moleküler ağırlıklı bileşikler tercih edilmektedir. Öte yandan, sürdürülebilirlik ve çevre dostu yaklaşımlar kapsamında doğal kaynaklardan elde edilen karbon bazlı hammaddelerin de kullanımı giderek artmaktadır. Bu bağlamda; limon suyu (Tadesse vd. 2018), sarımsak (C. Sun vd., 2016), balık pulları (Zhang vd., 2019), karides kabukları (Tai vd. 2019), şeker kamışı küspesi (Chung vd., 2020), portakal kabukları (Prasanna & Imae, 2013), bozulmuş süt (Athika vd., 2019) ve muşmula çekirdeği (Özbek vd. 2023) gibi birçok yenilenebilir ve atık materyal, yeşil sentez yaklaşımları kapsamında başarılı şekilde değerlendirilmiştir.

Literatürde zeytin çekirdekleri kullanılarak hazırlanan KNN'lerle ilgili çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu sınırlı çalışmaların birinde yerel bir zeytin değirmeninden temin edilen ezilmiş zeytin çekirdekleri, 121 °C'de bir saat süreyle otoklavda su ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstrakt daha sonra, 180 °C'de 30 dakika süreyle sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisi kullanılarak ön işleme tabi tutulmuş, ardından filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Devamında, ekstrakt trifloroasetik asit (TFA) veya katı asit katalizörü eşliğinde, teflon kaplı bir otoklav içerisinde 200 °C'de iki saat süreyle ısıtılarak karbon nanoparçacıkları

sentezlenmiştir. Sentezlenen bu nanoparçacıkların biyouyumluluğu, HEK 293T hücre hattı üzerinde yapılan kapsamlı biyolojik testlerle değerlendirilmiş ve belirli konsantrasyon aralıklarında hücrelerle uyumlu oldukları gösterilmiştir (Algarra vd., 2019). Ancak söz konusu çalışmada kullanılan iki aşamalı asit işleme prosedüründe yer alan kimyasal maddelerin, çevresel sürdürülebilirlik ve toksikolojik güvenlik açısından olumsuzluklar barındırdığı dikkat çekmektedir.

Zeytinyağı üretim sürecinden kaynaklanan katı zeytin atıkları ve zeytin posası gibi yan ürünlerin karbon kaynağı olarak değerlendirildiği birkaç çalışma literatürde yer almaktadır (Sawalha vd. 2020, 2022, 2023; Sousa vd. 2022). Bu çalışmalarda, farklı karbonizasyon ve sentez stratejileri kullanılarak çeşitli karbon bazlı nanomalzemeler elde edilmiştir. Ancak bu çalışmaların çoğunda, karbon kaynağı yalnızca zeytin çekirdekleri ile sınırlı kalmamış; zeytin üretim sürecinde ortaya çıkan diğer organik atık bileşenleri de sentez sürecine dâhil edilmiştir.

Bununla birlikte, KNN sentezinde toksik kimyasalların, tehlikeli organik çözücülerin, pahalı öncüllerin ve yüksek enerji tüketiminin yaygın olarak kullanılması, ekonomik ve çevresel açıdan önemli sorunlar teşkil etmektedir (Kurian & Paul, 2021). Bu bağlamda, doğal ve atık biyokütlelerden elde edilen karbon kaynaklarının kullanımı, çevresel sürdürülebilirlik ve ekonomik avantajlar sağlaması açısından giderek daha fazla ilgi görmektedir (Das, vd. 2018). Bu çalışmadaki sentez yönteminde, katalizör ve yüzey pasivasyon ajanı kullanılmamıştır. Bu yaklaşım, sentez sürecinin basit, ekonomik ve çevre dostu olmasını amaçlamakta ve karmaşık kimyasal işlemlerden kaçınarak çevresel etkilerin azaltılmasını ve maliyetlerin düşürülmesini hedeflemektedir. Ayrıca, zeytin çekirdekleri gibi tarımsal atıkların karbon kaynağı olarak kullanılması, KNN sentezinde hem maliyetlerin düşürülmesi hem de çevresel yüklerin azaltılması açısından potansiyel bir strateji olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemle sentezlenen KNN'lerin, beklenen yüksek floresans özellikleri ile sentez yönteminin basitliği bir araya getirildiğinde, önerilen uygulama alanlarında elde edilmesi planlanan sonuçların mevcut KNN'lere kıyasla daha avantajlı olacağı öngörülmüştür.

1.12. Tezin Amacı

Günümüzde çevresel sürdürülebilirlik ve yeşil kimya yaklaşımları, kimyasal analiz süreçlerinde giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Bu bağlamda, zararlı organik çözücü

kullanımını azaltan, yenilenebilir ve geri dönüştürülebilir kaynaklardan elde edilen malzemeleri esas alan, düşük enerji tüketimli ve çevreye duyarlı analiz yöntemlerinin geliştirilmesi, analitik kimya alanında öncelikli araştırma konuları arasında yer almaktadır.

Zeytin çekirdeği gibi tarımsal atıklardan karbon esaslı nanomalzemelerin, özellikle KNN'ler sentezlenmesi; hem atıkların katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesini sağlamak hem de ekonomik, biyouyumlu ve çevre dostu analiz platformlarının geliştirilmesine olanak tanımaktadır. Bu tür malzemeler, yüksek yüzey alanı, iyi su çözünürlüğü, kimyasal stabilite ve ayarlanabilir fotoluminesans özellikleri gibi avantajları sayesinde analitik sensör uygulamaları açısından büyük potansiyele sahiptir.

Bu doktora tezinin temel amacı, zeytin çekirdeğinden sürdürülebilir bir yöntemle sentezlenen KNN'lerin kullanımıyla, trifluralin adlı pestisitın tayinine yönelik seçimli ve hassas bir spektrofotometrik tayin yöntemi geliştirmektir. Bu doğrultuda, öncelikle çevre dostu bir piroliz yöntemiyle KNN'lerin sentezlenmesi ardından bu nanomalzemelerin trifluralin ile etkileşiminin sonucunda floresan sönümü mekanizmasına dayalı olarak sensör materyali olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Geliştirilen yöntemin analitik performansının doğrusal aralık, GS, TS, seçicilik, kesinlik ve gerçek numunelere uygulanabilirlik gibi parametreler açısından değerlendirilmesi planlanmıştır. Ayrıca yöntem, su, havuç ve mor lahana gibi gerçek örneklerde test edilerek pratik uygulamalara uygunluğunun gösterilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen bulgularla, hem KNN'lerin sürdürülebilir ve yeşil sentezine katkı sağlanması hem de ülkemizdeki yasaklı bir pestisit olan trifluralinin hassas, basit ve hızlı bir şekilde analizine imkan sağlayan yeni bir analitik tayin yönteminin geliştirilip valide edilmesi hedeflenmiştir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer One FT-IR Spektrofotometre
Spektroflorimetre	PTI QM-4-2006
UV-vis. Spektrofotometre	Anaytic Jena Specord 210 Plus
pH metre	Orion Research Model 601 Digital Ionalyzer
Analitik terazi	Sartorius Ed224s
Vorteks çalkalayıcı	Labnet Model No 50100-320 V
Ultrasonik banyo	Bandelin DT 102H
Destile/deiyonize su cihazı	Merck Milipore Direct-Q 8 UV
Transmisyon Elektron Mikroskobu	FEI TALOS F200S TEM 200kV
X-Işını fotoelektron spektrometresi	Thermo Scientific K-Alpha
X-Işınları kırınım difraktometresi	BRUKER D8 DISCOVER XRD
Raman Spektrometresi	WITech alpha 300R
Master-Sizer	Malvern panalytical mastersizer 3000
Vakumlu etüv	Vacuell Eco Line
Yüksek sıcaklık fırını	SFL BS12 2UR
PTFE 0,45 µm filtre	Isolab

2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Azinfos etil, klorpirifos, iprodion, metoksiklor, metalaksil, metamidofos, penkonazol, tebukonazol ve trifluralin pestisitleri Dr. Ehrenstorfer GmbH firmasından satın alınmıştır. Kinin sülfat Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Kullanılan tampon çözeltiler Merck firmasından satın alınmıştır. Analitik çalışmalarda kullanılan çözücüler spektroskopik saflıktaki olup Merck firmasından satın alınmıştır. Çalışmalarda kullanılan deiyonize su Milipore Direct-Q 8 UV system'den elde edilmiştir. Saflaştırma aşamasında kullanılan diyaliz torbası SERVA (MWCO 6000-8000) markadır.

2.3. KNN'lerin Sentezi

KNN'ler bir yüksek sıcaklık fırınında piroliz yöntemi kullanılarak hazırlandı (C. Ma vd., 2019). Bunun için Trabzon'da yerel bir marketten satın alınan zeytinlerin çekirdekleri kullanıldı. Çekirdekler iyice yıkanıp temizlendikten sonra açık havada kurutuldu. Bir laboratuvar tipi parçalayıcıda öğütülen zeytin çekirdekleri porselen krozede yüksek sıcaklık fırınında 400°C'de 3 saat bekletildi. Bu süre sonunda karbonlaşan zeytin çekirdekleri fırından çıkarılarak soğuması için bekletildi. Elde edilen piroliz ürününün 1,0 g'ı üzerine 30 mL deiyonize su eklenerek yarım saat ultrasonik banyoda dispers edildi. Daha sonra çözelti sırasıyla siyah ve mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek 10000 rpm'de 10 dk. santrifüj yapıldı. Daha sonra 0,45 mikron membrandan geçirildi ve son hacim 30 mL olacak şekilde deiyonize suyla tamamlandı. Ardından 3 gün 6000-8000 Da diyaliz torbasına koyularak diyaliz edildi. Saflaştırılan KNN'ler diyaliz torbası içerisinden elde edildi.

2.4. KNN'lerin Karakterizasyonu

KNN'lerin karakterizasyonu için TEM, HR-TEM, Master Sizer ölçümleri, RS, XRD, XPS, FT-IR, UV-Vis ve Floresans Spektroskopisi yöntemleri kullanıldı. XRD ve XPS analizleri dışındaki analizler için diyaliz torbasının içinden elde edilen KNN'lerin sulu çözeltileri doğrudan kullanıldı. XRD ve XPS analizleri için ise bu çözeltilerden cam lamel üzerine ince filmler hazırlandı. Raman analizi için ise numuneler yine bu çözeltilerin bir alüminyum folyo ile sarılmış cam üzerinde kurutulmasıyla hazırlandı.

2.5. KNN Çözeltilerinin Hazırlanması

Diyaliz torbasının içinden elde edilen sulu KNN çözeltisi stok çözelti olarak kullanıldı. Bu stok çözelti floresans özelliklerin ölçülmesi çalışmalarında ve tüm analitik ölçümlerde KNN'lerin stok sulu çözeltisi olarak kullanılmak üzere karanlıkta saklandı.

2.6. Pestisit Çözeltilerinin Hazırlanması

Satın alınan pestisit standartları su, etanol ve metanol çözücülerinde çözünmediği için hesaplanan miktarlar tartılarak asetonitril:su (9:1) çözücü siteminde çözünerek 2×10^{-3} M'lık stok pestisit çözeltileri hazırlandı ve buzdolabında saklandı.

2.7. Trifluralin Çözeltilerinin Hazırlanması

Asetonitril:su (9:1) çözücü sisteminde çözünerek hazırlanan 2×10^{-3} M'lık stok trifluralin çözeltisinden etanolle gerekli seyreltmeler yapılarak istenen konsantrasyondaki çalışma çözeltileri hazırlandı.

2.8. Gerçek Numunelerin Temini

Bu çalışmada kullanılan musluk suyu örnekleri Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Analitik Kimya Lisansüstü Laboratuvarı'ndan temin edildi. Gıda örnekleri olarak mor lahana ve havuç örnekleri kullanıldı. Bu örnekler Trabzon'da yerel bir marketten satın alındı.

2.9. Gerçek Numunelerin Analiz İçin Hazırlanması

Musluk suyu örneği sadece 0,45 µm por çapına sahip membran filtreden geçirilerek analizlerde bu haliyle kullanıldı. Katı gıda örneklerin analizinde, temizlenip kurutulan ve homojenize edilen mor lahana ve havuç örneklerinden 1,00 gramlık kısımlar alınarak 30 dakika süreyle etil alkol içinde ultrasonik banyo ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Ekstraksiyonun ardından numuneler 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Elde edilen ekstraktlar önce siyah bant süzgeç kağıdından süzüldü, ardından 0,45 µm por çapına sahip membran filtreden geçirilerek analiz için hazır hâle getirildi. Mor lahana ve havuç örneklerinin etanolik çözeltilerinin floresans şiddetleri yüksek olduğu belirlendiği için çalışmalarda mor lahana örneklerinin 1:80, havuç örneklerinin ise 1:20 oranında etanolle seyreltilerek hazırlanan çözeltileri kullanıldı.

2.10. Trifluralin Eklenmiş Örneklerin Hazırlanması

İçerisinde trifluralin olmadığı bilinen musluk suyu örneklerine bilinen miktarlarda trifluralin (25, 100 ve 670 mg/L olacak şekilde) eklenerek su örnekleri hazırlandı. Gıda örneklerinin analiz öncesi işlem sonucunda hazırlanan etanolik ekstraktlarına 25 mg/L olacak şekilde trifluralin eklenerek gıda örnekleri hazırlandı.

2.11. KNN'lerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

2.11.1. UV Lamba Altındaki Görüntüleri

Önce KNN'lerin floresans ışıma yapıp yapmadığını belirlemek için KNN stok çözeltisi UV lamba altında 365 nm ile uyarılarak görüntüsü kaydedildi. KNN çözeltisinin kuvvetli mavi floresans ışıması yaptığı belirlendi.

2.11.2. Çok Renklilik Özellikleri

1 cm'lik kuvars küvette UV-vis spektrofotometre kullanılarak KNN çözeltisinin 200-800 nm arasında absorpsiyon spektrumu kaydedildi. Daha sonra uyarma dalga boyunun belirlenmesi için KNN'lerin stok çözeltisinden 0,4 mL alınıp deiyonize su ile hacmi 4 mL'ye tamamlanarak 400-300 nm arasında 10 nm aralıklarla uyarılarak floresans spektrumları kaydedildi. KNN'lerin çok renklilik özelliğinin olup olmadığının belirlenmesi için sulu çözeltisinin 400-300 nm aralığında değişen uyarıcı dalga boylarıyla uyarılarak floresans spektrumları kaydedildi.

2.11.3. Floresans Kuantum Veriminin Hesaplanması

KNN çözeltisinin bağıl floresans kuantum verimliliği, standart referans madde olarak bilinen ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde kuantum verimi 0,54 olan kinin sülfat kullanılarak hesaplandı (Pramanik vd., 2018). Bu amaçla, farklı konsantrasyonlarda kinin sülfat ve KNN çözeltileri hazırlandı ve 340 nm dalga boyunda uyarılarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları kaydedildi. 340 nm'de ölçülen absorpsiyon değerleri x eksenine, emisyon spektrumları altındaki alanlar ise y eksenine yerleştirilerek doğrusal bir grafik elde edildi ve her iki numune için eğim (m) hesaplandı. KNN'nin kuantum verimi Eşitlik 1 kullanılarak belirlendi. Hem KNN hem de kinin sülfat deiyonize suda çözündüğünden, her iki sistem için kırılma indisi 1,33 olarak kabul edilmiştir.

2.12. KNN'ler ile Pestisitlerin Etkileşimi

Bu çalışmalarda incelenen pestisitlerin ticari şekilde temin edilen katı formlarından hesaplanan miktarlar tartıldı ve asetonitril:su (9:1) çözücü sisteminde çözülerek 2×10^{-3} M'lık

Çalışma çözeltileri hazırlandı. Tüm alışmalarda KNN'lerin sentezi kısmında anlatılan stok KNN özeltisi deiyonize su ile on kat seyreltilerek kullanıldı.

KNN'lerin floresans spektrumu üzerine çeşitli pestisitlerin etkileri araştırıldı. Bu amaçla Azinfos etil, klorpirifos, iprodion, metoksiklor, metalaksil, metamidofos, penkonazol, tebukonazol ve trifluralin pestisitleri kullanıldı. Bunun için KNN sulu çözeltisinden 2 mL alınarak tüplere kondu. Üzerine pestisit çözeltilerinden uygun hacimlerde ilave edildi ve son hacim 4 mL'ye deiyonize su ile tamamlandı. Böylece hazırlanan pestisitlerin son konsantrasyonları 5×10^{-4} M olarak ayarlandı. Pestisit içermeyen yalnızca 2 mL KNN özeltisi içeren kontrol tüpü de deiyonize su ile 4 mL'ye tamamlandı. 340 nm dalga boyu ile uyarılarak tüm çözeltilerin floresans spektrumları alındı. En fazla değişime (sönüme) sebep olan pestisit trifluralin olduğu belirlendiği için bu pestisitlerle çalışmalara devam edildi.

2.13. KNN'ler ile Trifluralinin Spektroflorimetrik Titrasyonu

Trifluralin ile KNN'ler arasındaki etkileşimin trifluralin konsantrasyonuna bağlı olup olmadığını belirlemek amacıyla spektroflorimetrik titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 12 adet deney tüpüne 2,0 mL KNN'lerin sulu çözeltisi ilave edilmiştir. Ardından, her tüpe 100,0 mg/L derişimindeki trifluralin standart çözeltisinden artan hacimlerde (60 μ L–2000 μ L aralığında) ilave edilmiştir. Tüplerin toplam hacmi 4,0 mL olacak şekilde deiyonize su ile tamamlanmıştır.

Hazırlanan özelti, spektroflorimetre cihazında 340 nm dalga boyu ile uyarılarak her bir trifluralin konsantrasyonuna karşılık gelen 383 nm'deki floresans şiddetleri kaydedilmiştir. Ölçülen floresans şiddetleri trifluralin konsantrasyonlarına karşı kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Böylece trifluralin tayininde kullanılabilecek doğrusal aralık belirlenmiştir. Trifluralin konsantrasyonu arttıkça KNN'lerin floresans şiddetinde düzenli bir azalma gözlenmiştir.

2.14. KNN'ler ile Trifluralinin Tayini İçin Optimizasyon alışmaları

Analiz için optimum şartları belirlemek amacıyla KNN konsantrasyonu, uyarma ve emisyon dalga boyları, pH gibi deneysel parametreler optimize edilerek trifluralinin hassas ve güvenilir tayini için en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir.

KNN konsantrasyonunun optimizasyonu için 1:10, 1:20 ve 1:100 oranında saf su ile seyreltilen KNN çözeltilerinin floresans spektrumu alındı. En yüksek floresan şiddetinin alındığı konsantrasyon optimum KNN konsantrasyonu olarak belirlendi. 1:10 seyreltme oranının en yüksek floresans şiddetini veren oran olduğu belirlendi. Bundan sonraki çalışmalarda KNN çözeltisinin konsantrasyonu olarak bu çözelti kullanıldı.

Uyarıcı dalga boyunun optimizasyonu için 1:10 oranında seyreltilen KNN çözeltisinin 400-300 nm aralığında 10 nm aralıklarla uyarılarak floresans spektrumları alındı. 340 nm ile uyarıldığında 416 nm deki yayvan floresans pikine ilaveten 383 nm’de bir maksimum floresans piki gözlemlendi için 340 nm bundan sonraki çalışmalarda uyarıcı dalga boyu olarak belirlendi.

Trifluralin tayini için ölçümlerin yapılacağı emisyon dalga boyunu optimize etmek için kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için yapılan çalışmalarda en yüksek R^2 değerinin hangi emisyon dalga boyundaki ölçümlerle alındığı belirlendi. En yüksek R^2 değerinin elde edildiği emisyon dalga boyunun 383 nm olduğu belirlendi için bundan sonraki çalışmalarda ölçüm yapılan dalga boyu olarak 383 nm kullanıldı.

pH optimizasyonu çalışmalarında ise, KNN’lerin floresans şiddeti üzerine pH’ın etkisini incelemek için KNN çözeltisi üzerine farklı pH’larda tampon çözeltiler ilave edilerek pH’ları 2–12 aralığında olacak şekilde KNN çözeltileri hazırlandı. Daha sonra 340 nm’de uyarılarak bu çözeltilerin floresans spektrumları alındı. pH=8’de en yüksek floresans şiddeti elde edildiği belirlendi. KNN çözeltisinin kendi pH’ının da 8 olduğu belirlendiğinden bundan sonraki çalışmalarda bir tampon çözelti ilave edilmeden ölçümlerin gerçekleştirilmesine karar verildi.

Trifluralin varlığında KNN’nin floresans şiddeti üzerinde pH etkisi de incelendi. Bunun için 50 mg/L trifluralin içeren KNN çözeltilerinin pH’ları 2–12 aralığında olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra 340 nm’de uyarılarak floresans spektrumu alındı.

2.15. Validasyon Çalışmaları

2.15.1. Doğruluk

Önerilen analiz yöntemlerinin doğruluğu ekleme-geri kazanım çalışmalarıyla gösterildi. Bunun için musluk suyuna, mor lahana ve havuç örneklerine bilinen miktarlardaki trifluralin ilave edilerek hazırlanan örneklerde önerilen yöntemlerle ölçümler yapıldı.

Musluk suyundaki ölçümlerde standart kalibrasyon yöntemi, mor lahana ve havuç örneklerindeki ölçümlerde ise modifiye bir standart ekleme yöntemi kullanıldı (Başoğlu vd. 2015). GK değerleri Eşitlik (5)'te verilen formülle hesaplandı.

$$\% \text{ GK} = \frac{C_{\text{bulunan}}}{C_{\text{eklenen}}} \times 100 \quad (5)$$

2.15.2. Kesinlik

Metodun kesinliğini belirlemek için bütün örnekler için gün içi ve günler arası ölçümler yapılmıştır. Gün içi ve günler arası ölçümlerde 3'er tekrar numunesi analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarının standart sapması (SS) ortalamaya ($\bar{x}$) bölünerek bağıl standart sapma hesaplandı. Yüz ile çarpılarak ölçüm sonuçlarının kesinliği %BSS değerleri ile ifade edildi (Eşitlik (6)).

$$\% \text{ BSS} = \frac{SS}{\bar{x}} \times 100 \quad (6)$$

2.15.3. GS ve TS

11 adet trifluralin içermeyen sadece 2 mL sulu KNN çözeltisi ve 2 mL etanol içeren çözeltinin (boş çözelti) 340 nm ile uyarılarak floresans şiddetleri 383 nm'de ölçüldü ve bu ölçümlerin standart sapması belirlendi. GS değeri, standart sapmanın 3 katının önerilen yöntemin kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünmesiyle Eşitlik (3)'e göre hesaplandı. TS değeri GS değerinin 3 katı alınarak hesaplandı.

2.15.4. Doğrusal aralık

Doğrusal aralık, kalibrasyon grafiğindeki trifluralin konsantrasyonu ve KNN'lerin floresans şiddetlerinin doğrusal olarak değiştiği konsantrasyon aralığı olarak belirlenmiştir. Bu aralık 1–50 mg/L olarak bulunmuştur. Düzenli değişimi ifade eden determinasyon katsayısı (R^2) değeri 0,9855 olarak belirlenmiştir.

2.15.5. Seçimlilik

Geliştirilen yöntemin karmaşık matrislerdeki uygulanabilirliğini ve seçiciliğini değerlendirmek amacıyla, bazı yaygın pestisitlerin trifluralin tayini üzerindeki potansiyel girişim etkileri araştırılmıştır. Bu doğrultuda, sabit miktarda (1 mg/L) trifluralin içeren KNN çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda çeşitli pestisitler ilave edilerek, sistematik spektrofotometrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde, yabancı pestisitlerin varlığında floresans şiddetinde meydana gelen değişimler izlenmiş ve yöntemin seçiciliği değerlendirilmiştir. %5'ten daha düşük bağıl hata kriteri esas alınarak, yöntem için azinfos etil, klorpirifos, iprodion, metoksiklor, metalaksil, metamidofos, penkonazol ve tebukonazol pestisitlerine karşı tolerans sınırları belirlenmiştir.

2.16. Musluk Suyunda Trifluralin Tayini İçin Önerilen Yöntem

Musluk suyunda trifluralin tayinine yönelik olarak önerilen yöntem standart kalibrasyon grafiğinin kullanımına dayanmaktadır. Bunun için bir seri tüpe 2 mL KNN sulu çözeltisi koyulur. Sonra tüplere sırasıyla artan konsantrasyonlarda olacak şekilde belli hacimlerde standart trifluralin çözeltilerinin etanolik çözeltilerinden ilave edilir. Tüplerdeki son hacim etanolle 4 mL'ye tamamlanır. Bütün çözeltilerin 340 nm ile uyarılarak 383 nm'deki floresans şiddetleri okunur. Sonra trifluralin konsantrasyonuna karşı floresans şiddetleri grafiğe geçirilir. Böylece standart kalibrasyon grafiği hazırlanmış olur. Sonra 2 mL sulu KNN çözeltisi üzerine Bölüm 2.10'da hazırlanan trifluralin eklenmiş su örneklerinden trifluralin son konsantrasyonu 1, 3, 6, 10 ve 45 mg/L olacak şekilde ilave edilerek son hacimleri 4 mL'ye etanolle tamamlanır. Aynı şartlarda floresans şiddeti ölçülür. Bu floresans şiddeti kalibrasyon grafiğinin doğru denkleminde yerine konularak trifluralin konsantrasyonu hesaplanır.

2.17. Havuçta Trifluralin Tayini İçin Önerilen Yöntem

KNN'ler kullanılarak havuç örneklerinde trifluralin tayini literatürde bildirilen bir modifiye standart ekleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Başoğlu vd. 2015). Bu yöntemin tercih edilme nedeni, ikinci tüpte beklenenden yüksek floresans şiddeti ve sonrasında düzenli bir azalma gözlenmesidir. Bu durum, floresans değişimlerinin yalnızca KNN'lerin kendi floresansındaki azalmadan değil, KNN-trifluralin etkileşimiyle oluşan türün floresansından

kaynaklandığını göstermektedir. Dolayısıyla, örnekteki gerçek trifluralin konsantrasyonunun doğru belirlenebilmesi için Eşitlik (7)'ye dayalı modifiye standart ekleme yöntemi uygulanmıştır.

Bu amaçla, bir seri tüpe KNN'lerin sulu çözeltisinden 2 mL koyuldu. Ardından, her bir tüpte son trifluralin konsantrasyonu 0,1 mg/L olacak şekilde etanolik trifluralin standart çözeltisi ilave edildi. İkinci tüpten itibaren, Bölüm 2.10'da anlatıldığı gibi hazırlanan trifluralin eklenmiş havuç örneklerinin etanolik çözeltilerinden tüpteki son konsantrasyon 1 ve 3 mg/L olacak şekilde eklendi. Üçüncü tüpten itibaren bütün tüplere trifluralin standart çözeltisinden artan miktarlarda olacak şekilde ekleme yapıldı. Son olarak, her bir tüpteki toplam hacim etanol ile 4 mL'ye tamamlandı. Numuneler 340 nm'de uyarılarak floresans şiddetleri 383 nm'de okundu. Bu floresans şiddetleri trifluralin konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilerek standart ekleme grafiği elde edildi. Havuç örneğindeki trifluralin konsantrasyonu Eşitlik (7)'ye göre hesaplandı.

$$C_x = (F - F_0) / m \quad (7)$$

Burada C_x , havuç örneğindeki trifluralin konsantrasyonunu, F birinci tüpteki çözeltinin 383 nm'deki floresans şiddetini, F_0 ise ikinci tüpteki çözeltinin floresans şiddetini ifade etmektedir. m , kalibrasyon eğrisinin eğimini temsil eder. Alternatif olarak, örnekteki trifluralin konsantrasyonu ekstrapolasyon yöntemiyle de belirlenebilir (Çağlar vd., 2016).

2.18. Mor Lahanada Trifluralin Tayini İçin Önerilen Yöntem

KNN'ler kullanılarak mor lahanada örneklerinde trifluralin tayini havuç için önerilen yöntemin aynısıdır (Başoğlu vd. 2015). Yani bir seri tüpe KNN'lerin sulu çözeltisinden 2 mL koyuldu. Ardından, her bir tüpte son trifluralin konsantrasyonu havuç için önerilen yöntemden farklı olarak 2 mg/L olacak şekilde etanolik trifluralin standart çözeltisi ilave edildi. Diğer işlemler ve hesaplamalar havuç için önerilen yöntemdeki aynısıdır.

2.19. Floresans Sönüm Mekanizmasının Belirlenmesi

Trifluralin ile KNN'ler arasındaki etkileşimin floresans sönüm mekanizmasını açıklayabilmek amacıyla, bu etkileşime sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen spektrofotometrik titrasyon ölçümleri sonucunda elde edilen veriler, sönüm

sürecinin dinamik mi yoksa statik mi olduğunu belirlemeye yönelik değerlendirilmiştir. Stern-Volmer eşitliği floresans sönümünü açıklamaktadır (Eşitlik (8)).

$$\frac{F}{F_0} = K_{sv}[Q] \quad (8)$$

F_0 , söndürücü bulunmadığındaki floresans şiddetini; F , söndürücü varlığındaki floresans şiddetini; $[Q]$, söndürücü molar konsantrasyonunu ve K_{sv} ise Stern–Volmer sabitini ifade etmektedir. Sönüm mekanizması Stern–Volmer denkleminde uyduğunda, F_0/F değerlerinin söndürücü molar konsantrasyonuna ($[Q]$) karşı grafiği çizildiğinde, y eksenini 1 değerinde kesen doğrusal bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi Stern–Volmer sabiti K_{sv} 'ye karşılık gelir.

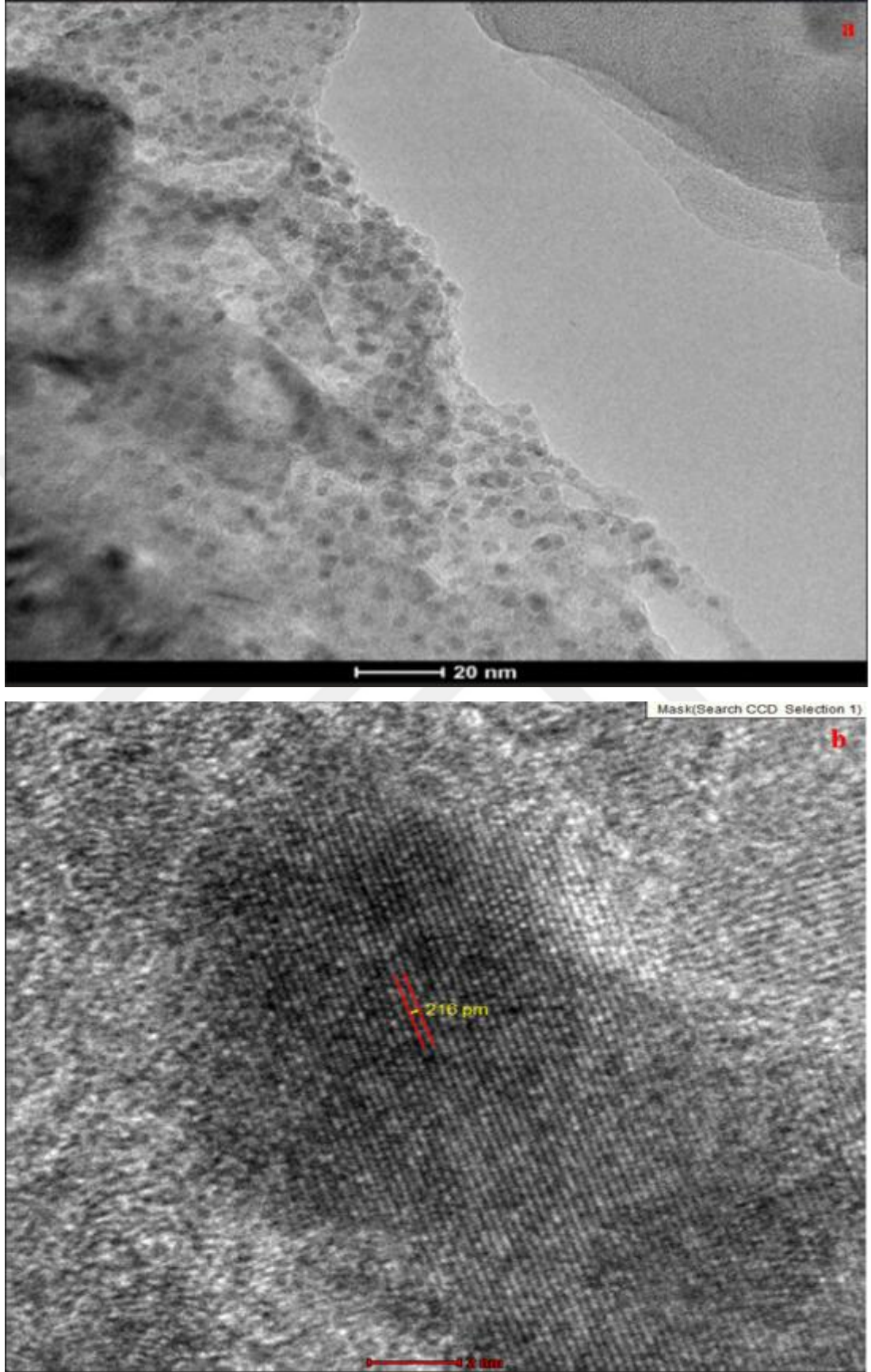
Deneyisel çalışmada spektrofotometrik titrasyonda anlatıldığı gibi hazırlanan çözeltiler 298 °K, 333 °K ve 353 °K gibi farklı sıcaklıklarda floresans şiddetleri ölçülmüştür. Daha sonra F_0/F 'ye karşı ölçülen floresans şiddetleri grafiğe geçirilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. KNN'lerin Karakterizasyonu

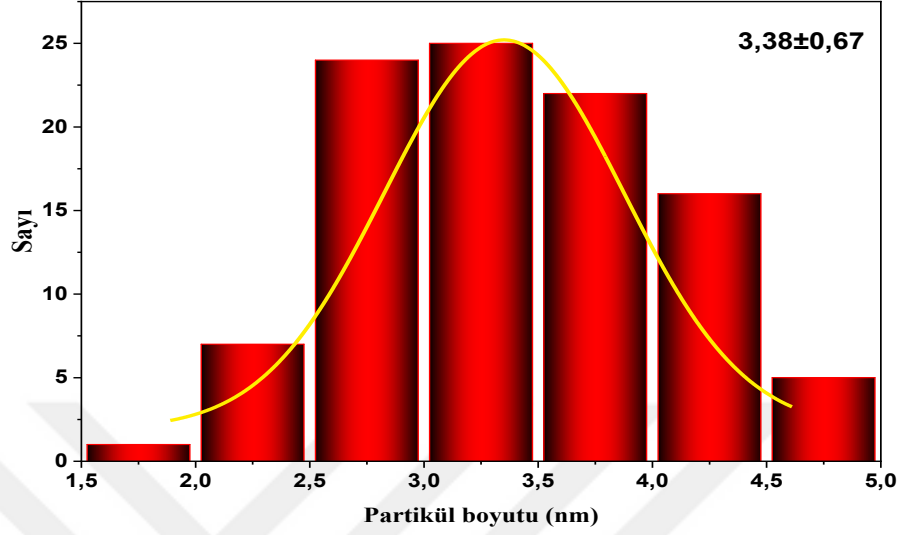
Sentezlenen KNN'lerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla TEM analizleri gerçekleştirildi. Şekil 5'te, KNN'lere ait TEM ve yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) görüntüleri sunulmaktadır.





Şekil 5. KNN'lerin TEM (a) ve HR-TEM görüntüleri (b)

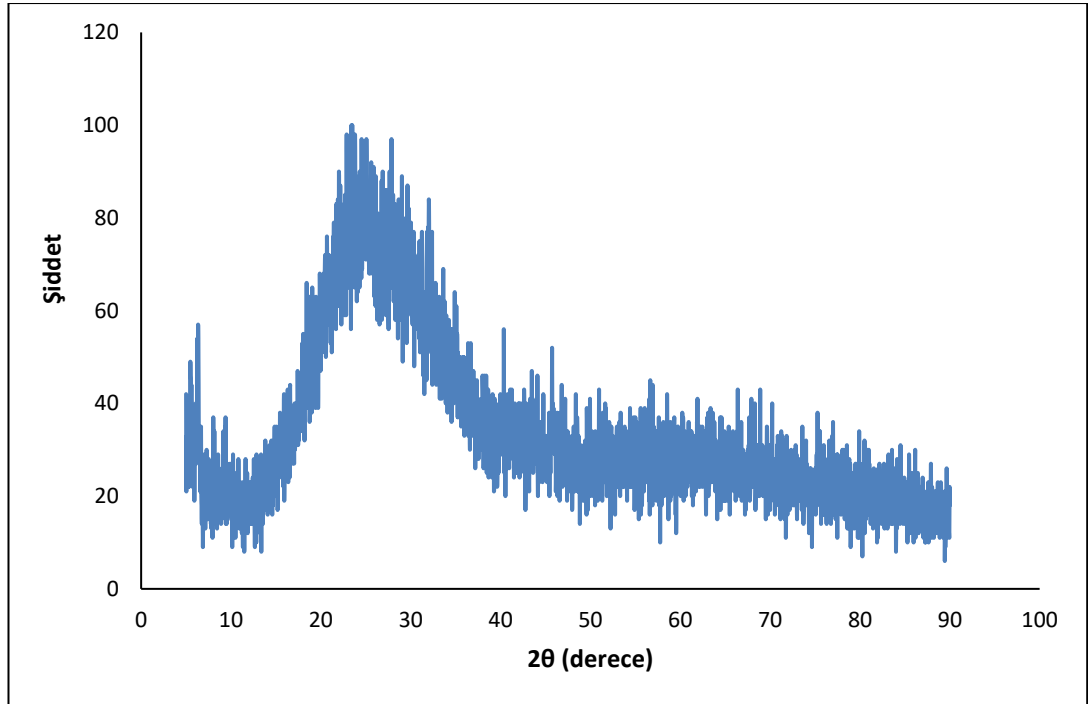
Şekil 6 TEM görüntülerinden elde edilen KNN'lerin boyut histogramını göstermektedir.



Şekil 6. TEM görüntüsünden KNN'lerin boyut dağılımını gösteren histogram

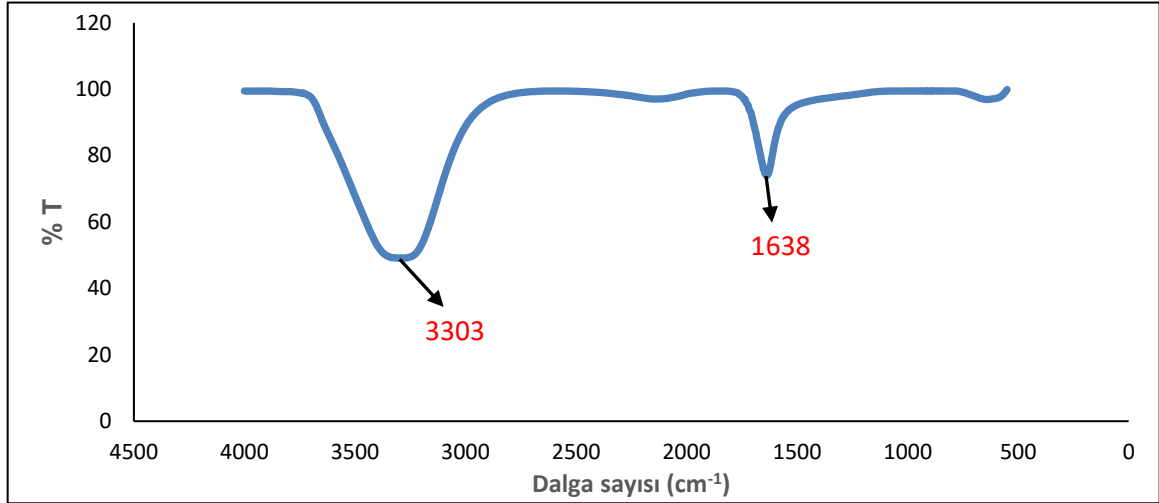
KNN'lerin kristal yapısı hakkında bilgi almak için XRD analizleri gerçekleştirildi.

Şekil 7, KNN'lerin XRD difraktogramlarını vermektedir.



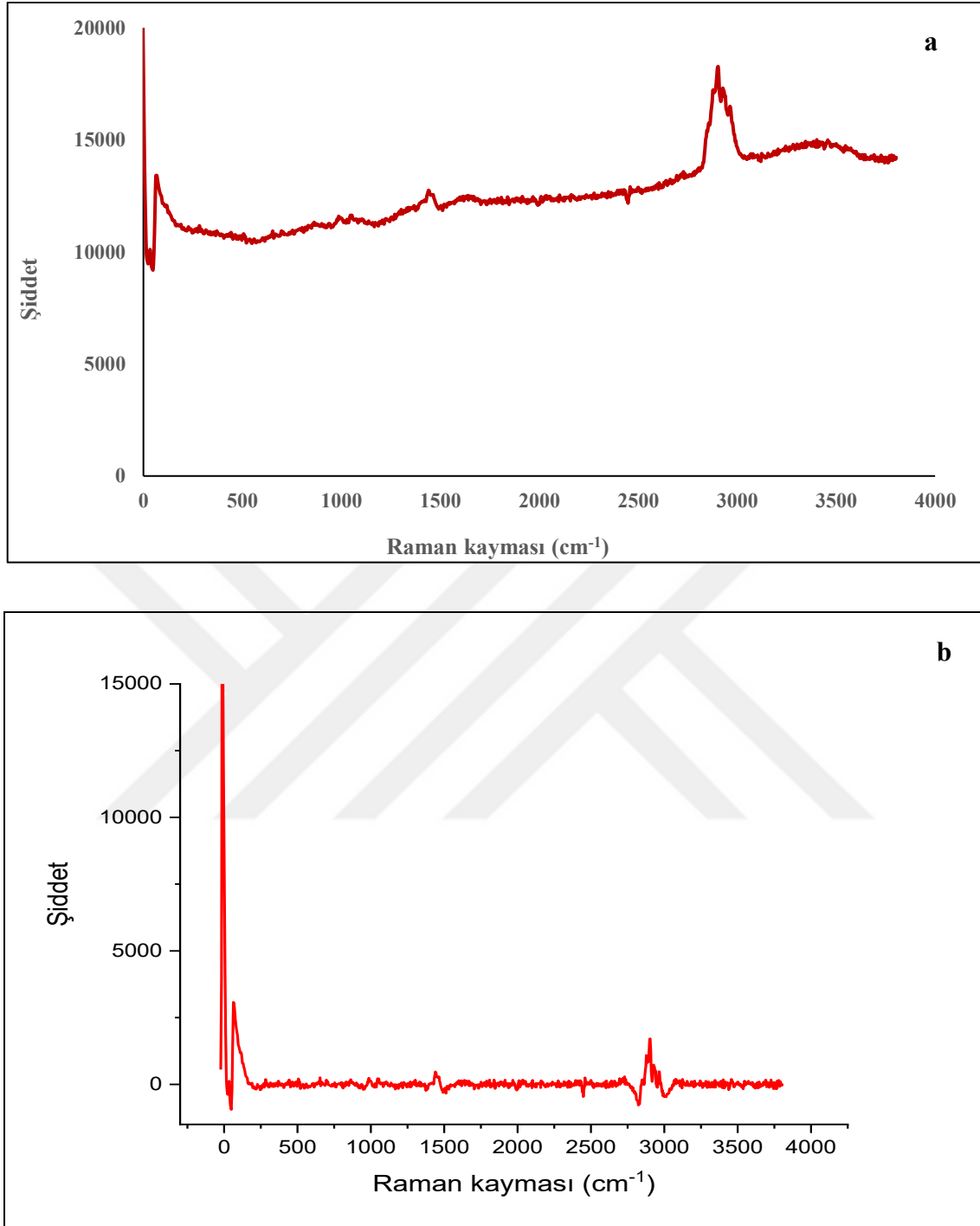
Şekil 7. KNN'lere ait XRD difraktogramı

KNN'lerin kimyasal bağ yapıları ve yüzey fonksiyonel grupları hakkında bilgi edinmek amacıyla FT-IR spektroskopisi analizi gerçekleştirildi. Şekil 8'de, sentezlenen KNN'lere ait FT-IR spektrumu sunulmaktadır.



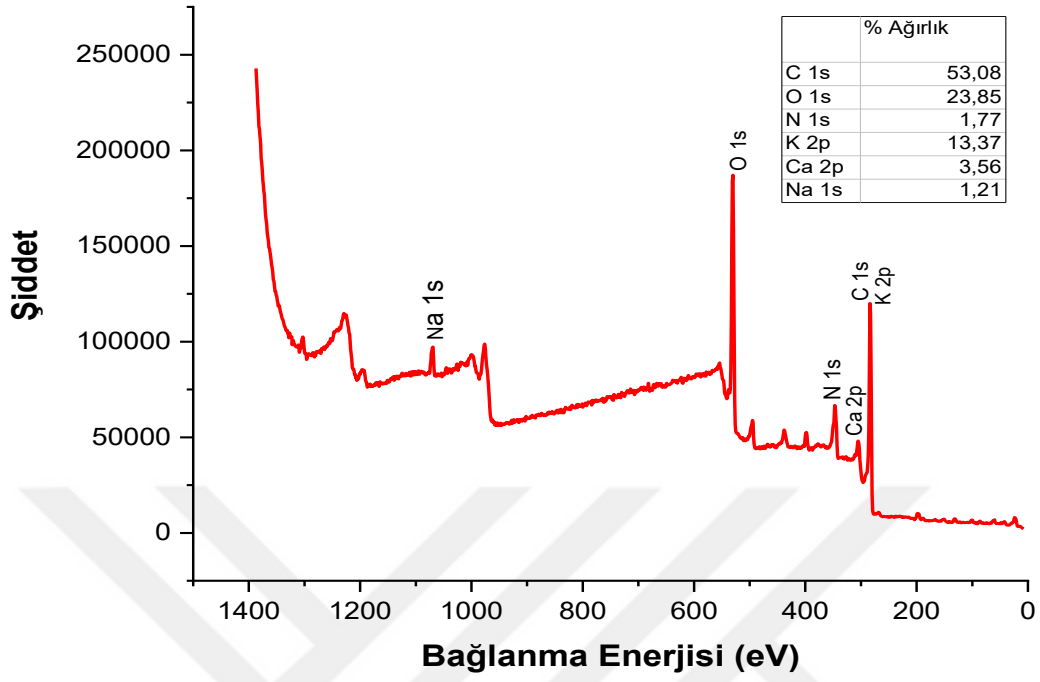
Şekil 8. KNN'lere ait FT-IR spektrumu

KNN'lerin kimyasal bağ yapıları hakkındaki bilgileri teyit etmek ve karbon atomlarının hibritleşme şeklini belirlemek amacıyla Raman spektroskopisi analizi gerçekleştirildi. Şekil 9'da sentezlenen KNN'lere ait Raman spektrumu sunulmaktadır.

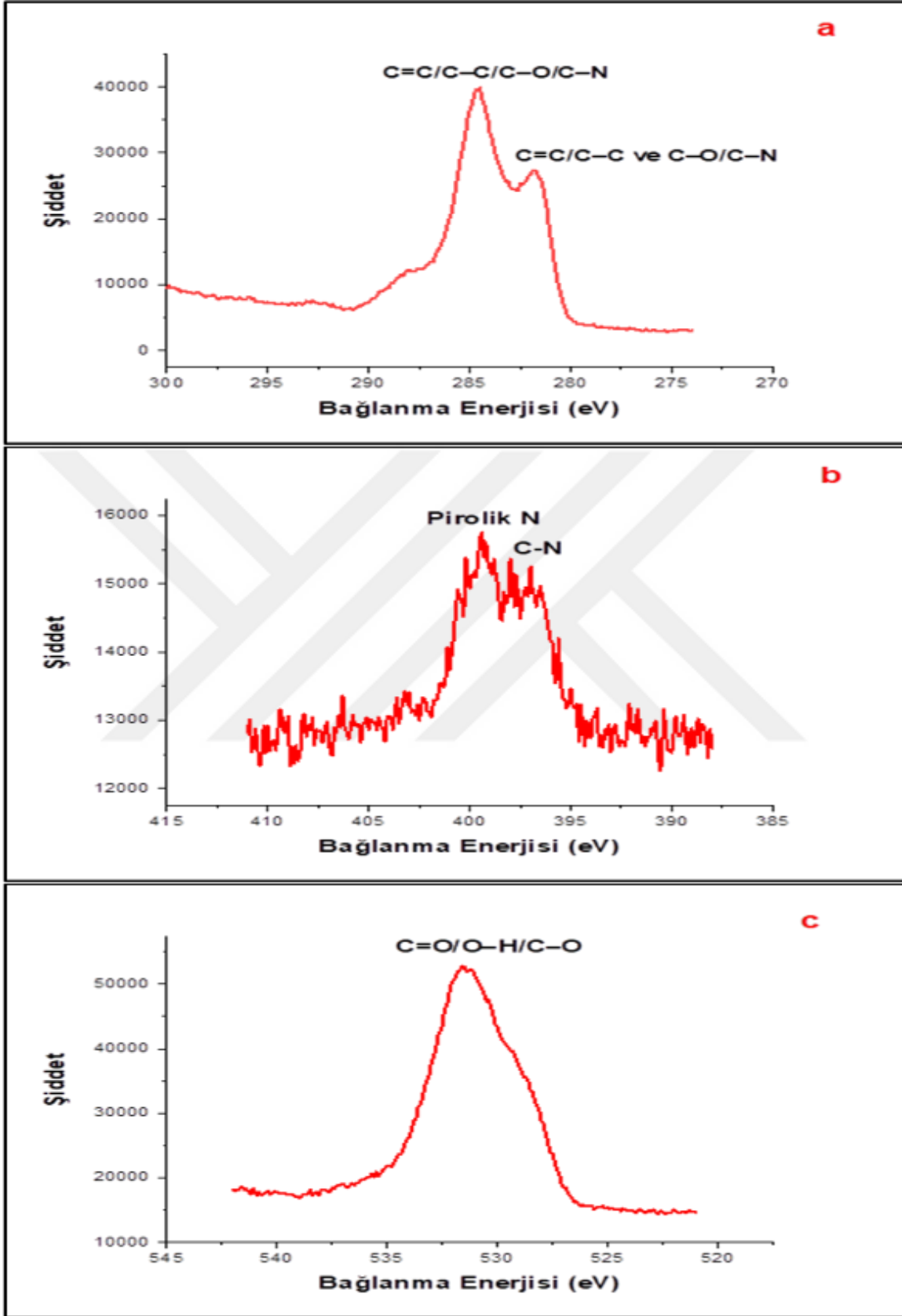


Şekil 9. KNN'lere ait Raman spektrumu (a: orijinal spektrum, b: zemin düzeltilmesi yapılmış spektrum)

Hazırlanan KNN'lerin elementel bileşimini teyit etme amacıyla XPS spektrumları alındı. Şekil 10'da tam XPS spektrumu, Şekil 11(a)'da C1s, (b)'de N1s, (c)'de O1s spektrumları sunulmaktadır.



Şekil 10. KNN'lerin tam XPS spektrumu ve elementlerin % Ağırlık değerleri



Şekil 11. KNN'lerin XPS spektrumları (a: C1s, b: N1s, c: O1s)

KNN'lerin sulu ortamda hidratize partikül boyutlarının belirlenmesi için master-sizer ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 1, sulu ortamda KNN'lerin hidratasyon çaplarını göstermektedir.

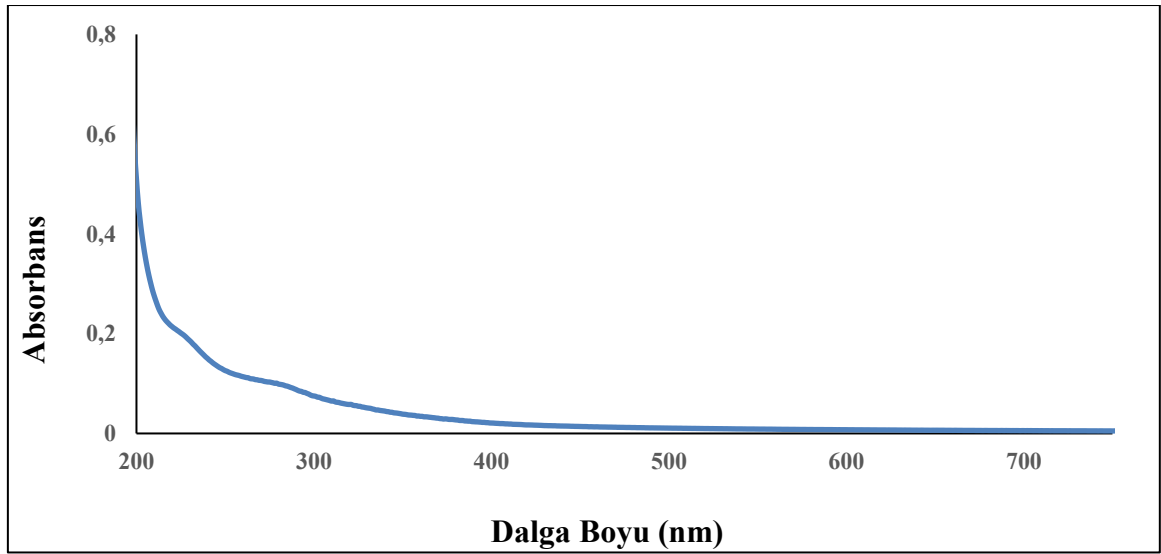
Tablo 1. Suda dispers olan KNN'ler için parçacık boyut dağılımı

Kayıt Numarası	Örnek Adı	Dx (10) (µm)	Dx (50) (µm)	Dx (90) (µm)	Özgül Yüzey Alanı (m ² /kg)
7	ZÇ-İ	29,8	101	205	116,6
8	ZÇ-İ	27,6	99,6	209	123,0
9	ZÇ-İ	27,0	95,7	193	126,4
10	ZÇ-İ	20,4	82,1	168	202,1
11	ZÇ-İ	20,4	85,2	175	201,9
Ortalama		25,0	92,7	190	154,0
1×Std Sapma		4,4	8,5	18,1	44,0
1× % BSS		17,4	9,2	9,5	28,6

3.2. KNN'lerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

3.2.1. UV-vis. Absorpsiyon Spektrumu

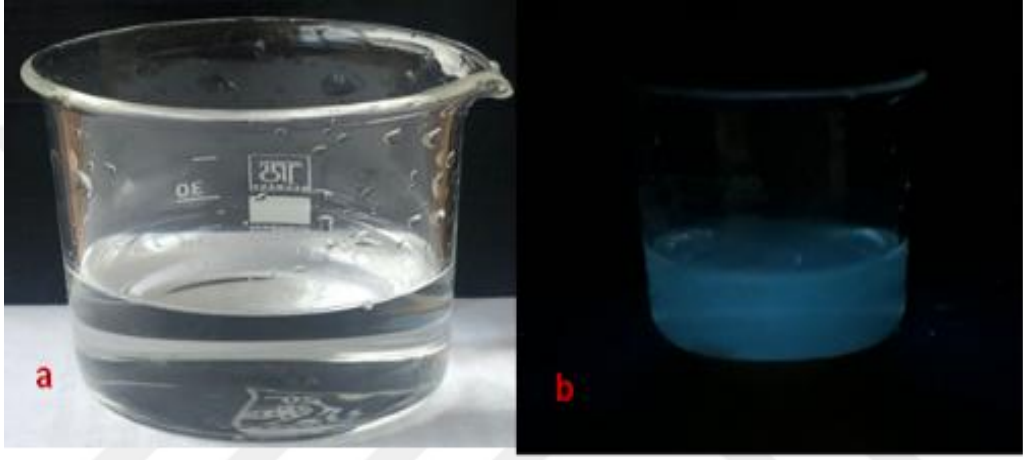
KNN'lerin optik özelliklerinin belirlenmesi için önce sulu çözeltilerinin UV-vis. absorpsiyon spektrumları alındı. Şekil 12, bu absorpsiyon spektrumunu göstermektedir.



Şekil 12. KNN'lerin UV-vis. absorpsiyon spektrumu

3.2.2. KNN'lerin UV Lamba Altındaki Görüntüleri

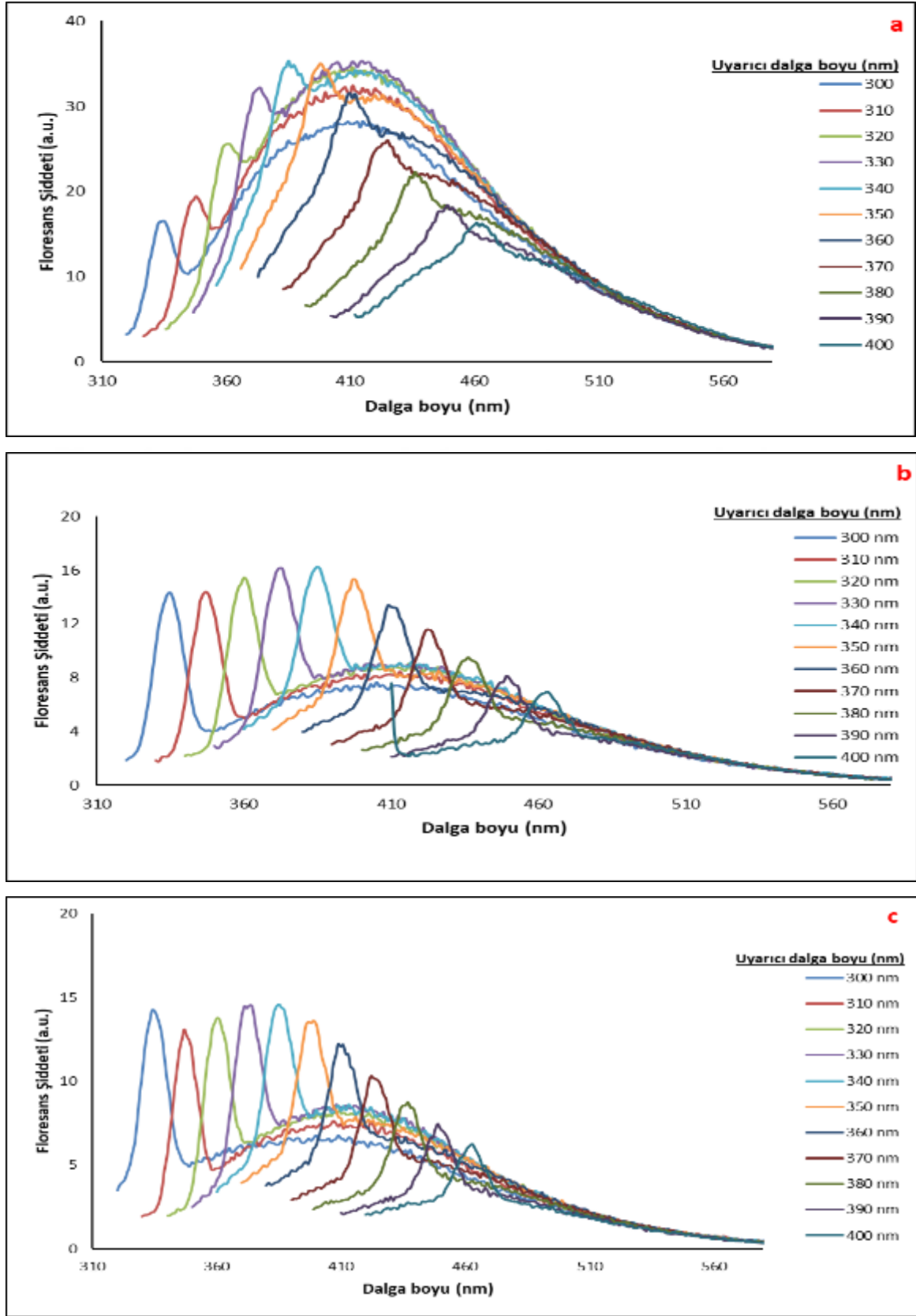
KNN'ler sentezlendikten hemen sonra fotolüminesans özelliklerinin olup olmadığını değerlendirmek amacıyla, öncelikle sulu çözeltileri 365 nm dalga boyundaki UV ışık altında bırakılarak ışımaları gözlemlendi. Gün ışığında çok açık sarı olan çözeltilerin 365 nm ışın altında uyarıldığında şiddetli mavi floresans ışıması yaptığı belirlendi. Bu görüntüler Şekil 13'te verilmiştir.



Şekil 13. KNN çözeltisinin gün ışığında (a) ve UV lamba (365 nm) altındaki (b) görüntüleri

3.2.3. Çok Renklilik Özellikleri

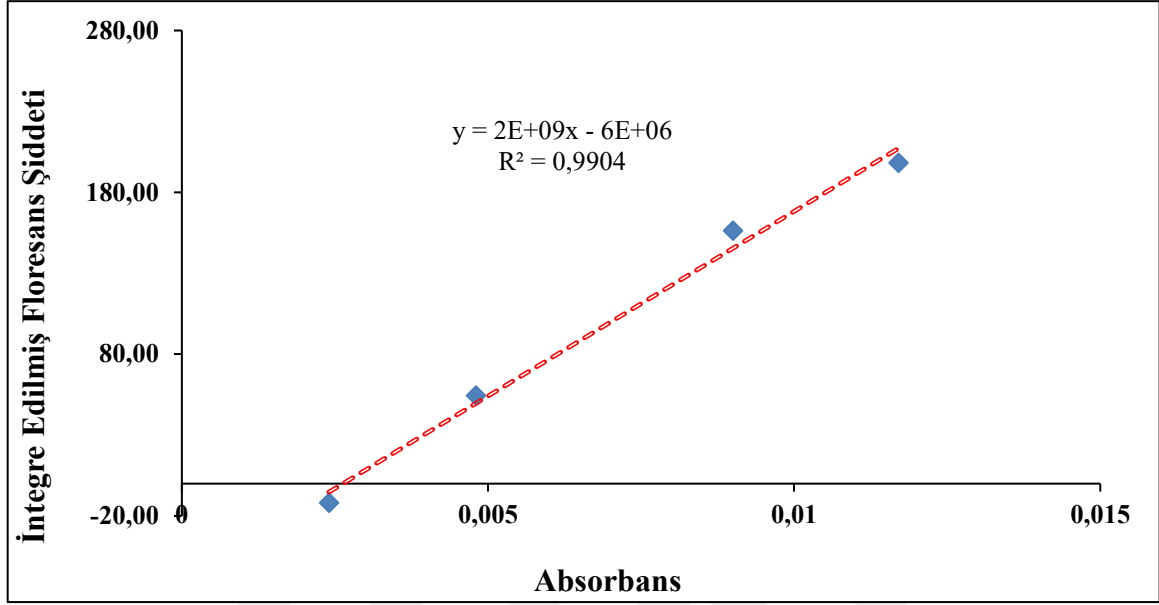
Şekil 14'te 1:10, 1:20 ve 1:100 oranında seyreltilmiş KNN çözeltilerinin 400-300 nm arasında 10 nm aralıklarla değişen uyarıcı dalga boyundaki uyarımlar sonucunda gözlenen floresans spektrumları sunulmakta olup, bu spektrumlar KNN'lerin çok renklilik (multicolor) özelliğini ortaya koymaktadır.



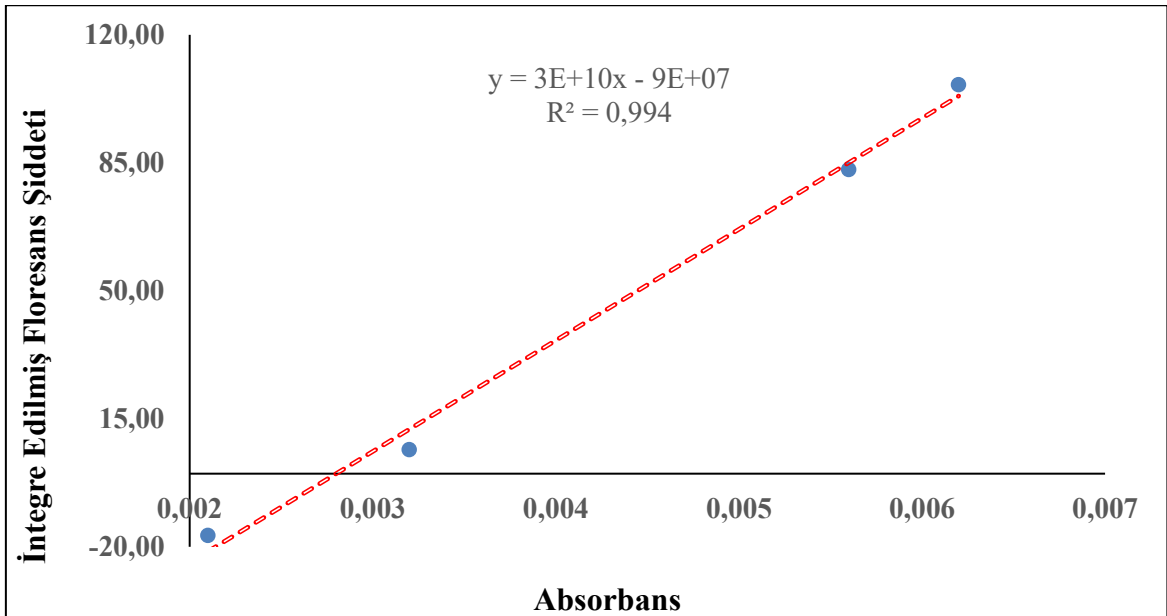
Şekil 14. Farklı seyreltme oranlarında hazırlanan KNN çözeltilerinin farklı uyarıcı dalga boyları ile uyarımı sonucu elde edilen floresans spektrumları (a:1:10 seyreltme, b:1:20 seyreltme ve c:1:100 seyreltme)

3.2.4. Floresans Kuantum Veriminin Hesaplanması

Şekil 15 ve 16’da KNN’lerin kuantum veriminin hesaplanmasında kullanılan grafikler gösterilmiştir.



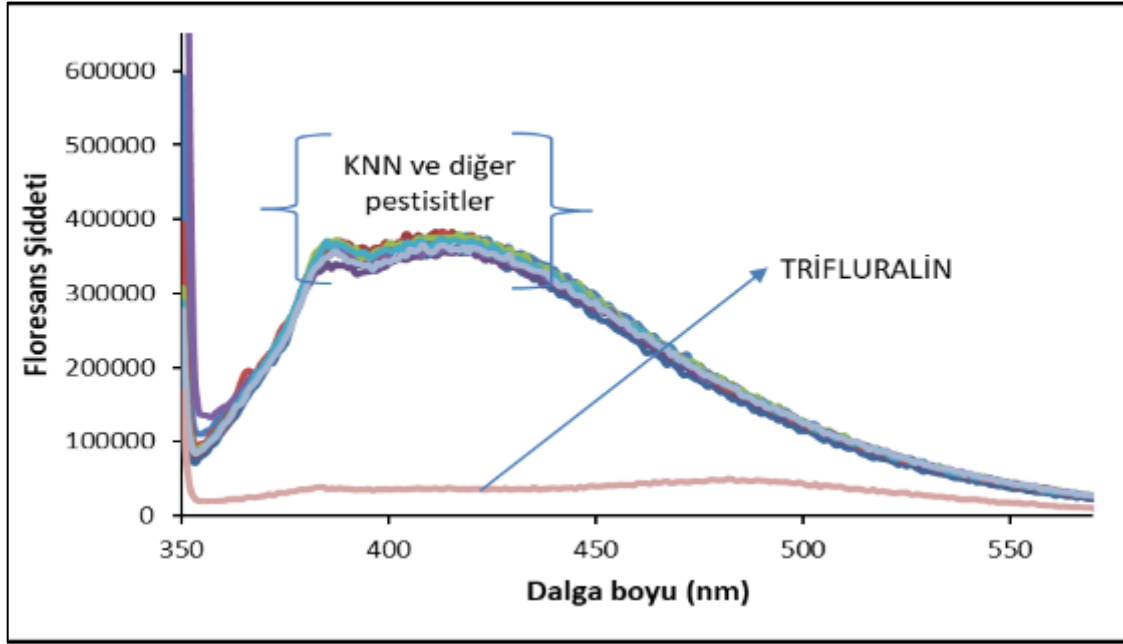
Şekil 15. KNN çözeltisinin 340 nm uyarıcı dalga boyunda absorbansına karşı floresans şiddetinin integralinin grafiği



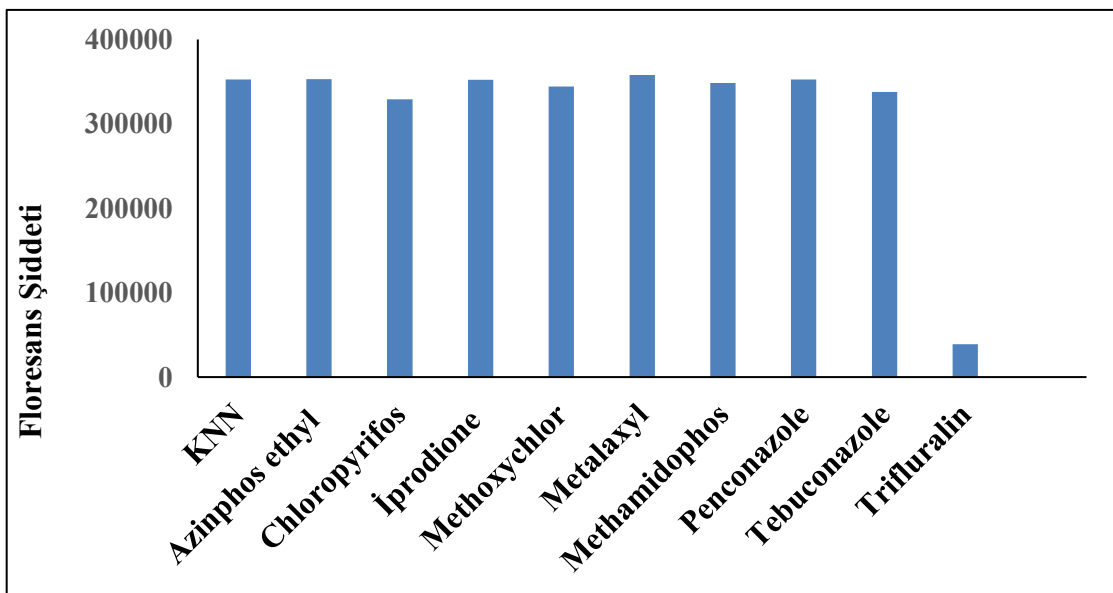
Şekil 16. Kinin sülfat çözeltisinin 340 nm uyarıcı dalga boyunda absorbansına karşı floresans şiddetinin integralinin grafiği

3.3. KNN'ler ile Pestisitlerin Etkileşimi

Şekil 17, KNN çözeltisinin floresans spektrumuna pestisitlerin etkisini göstermektedir. Seçimliliğin gösterilmesi için 383 nm'deki floresans değişimi Şekil 18'de verilmiştir. Uyarıcı dalga boyu 340 nm'dir.



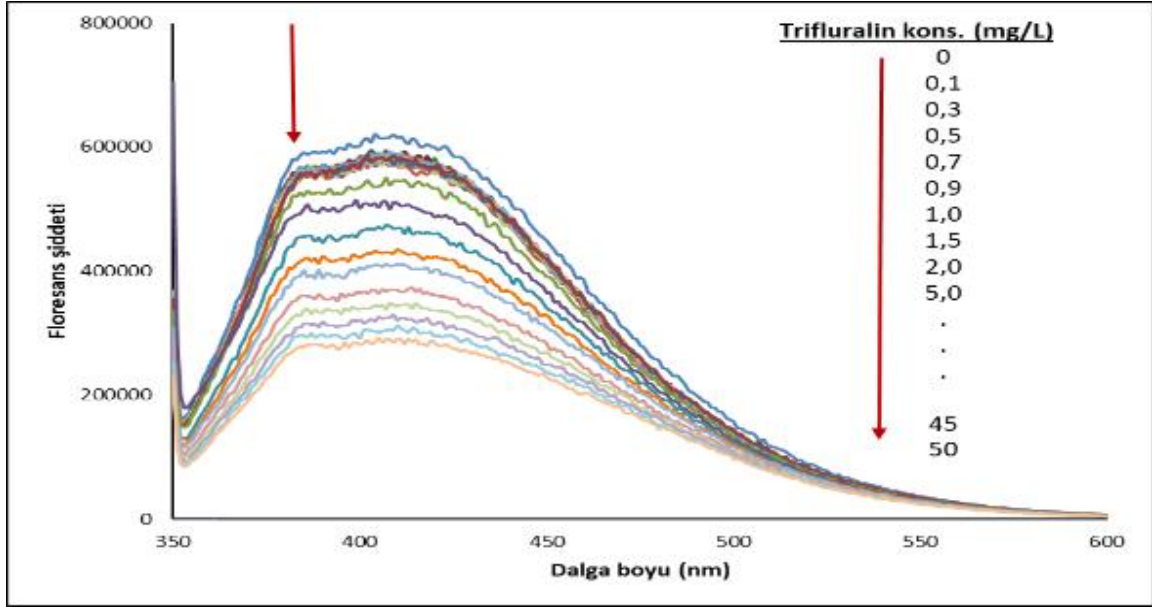
Şekil 17. KNN'lerin floresans spektrumuna pestisitlerin etkisi



Şekil 18. Pestisitlerin etkisi ile KNN'lerin 383 nm'deki floresans şiddeti değişimi

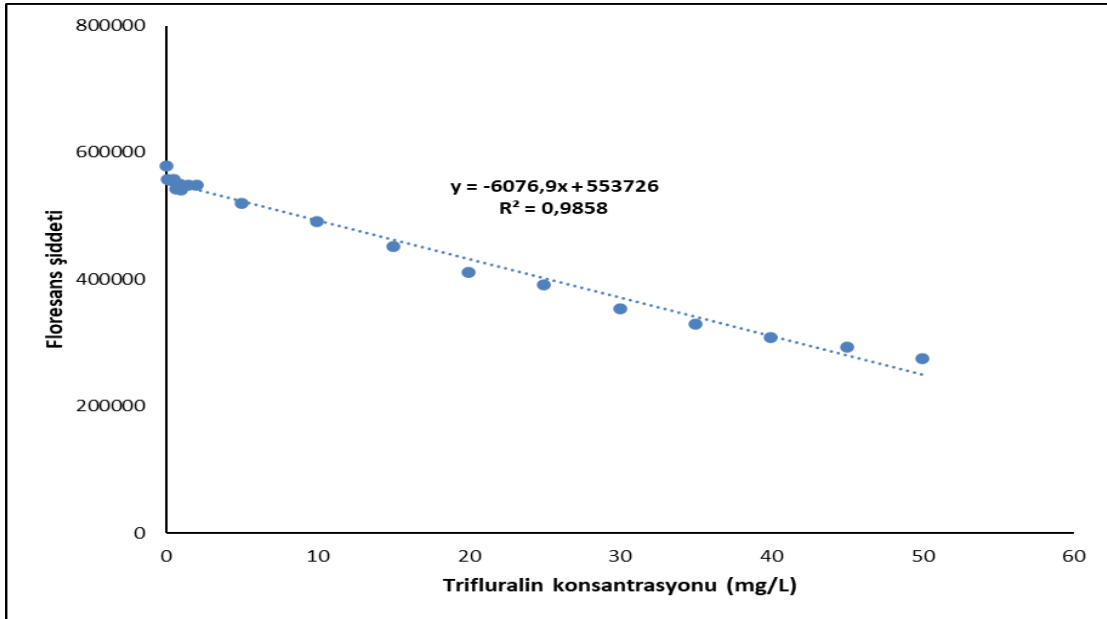
3.4. KNN'ler ile Trifluralinin Spektroflorimetrik Titrasyonu

Trifluralin ile yapılan spektroflorimetrik titrasyonların sonuçları Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 19. KNN'ler ile trifluralin için spektroflorimetrik titrasyon grafiği ($\lambda_{uy}=340$ nm)

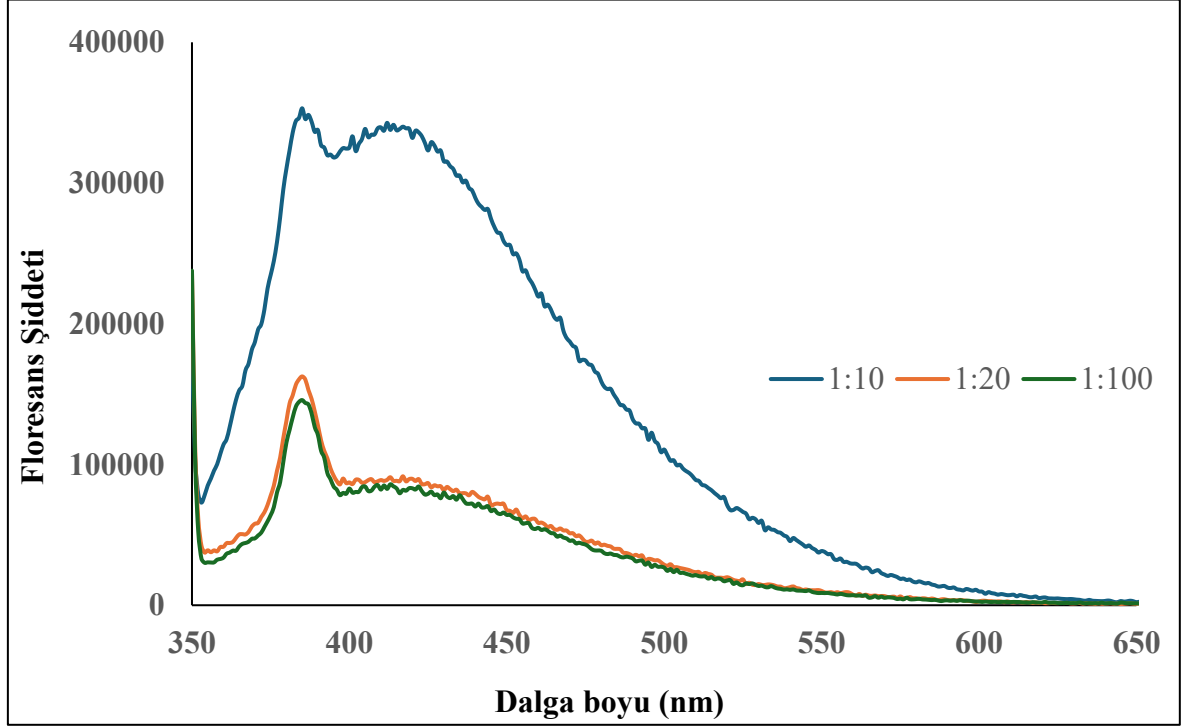
Artan trifluralin konsantrasyonuna karşı 383 nm'deki floresans şiddetindeki değişim Şekil 20'de verilmiştir.



Şekil 20. Artan trifluralin konsantrasyonu ile KNN'lerin 383 nm'deki floresans şiddetindeki değişim

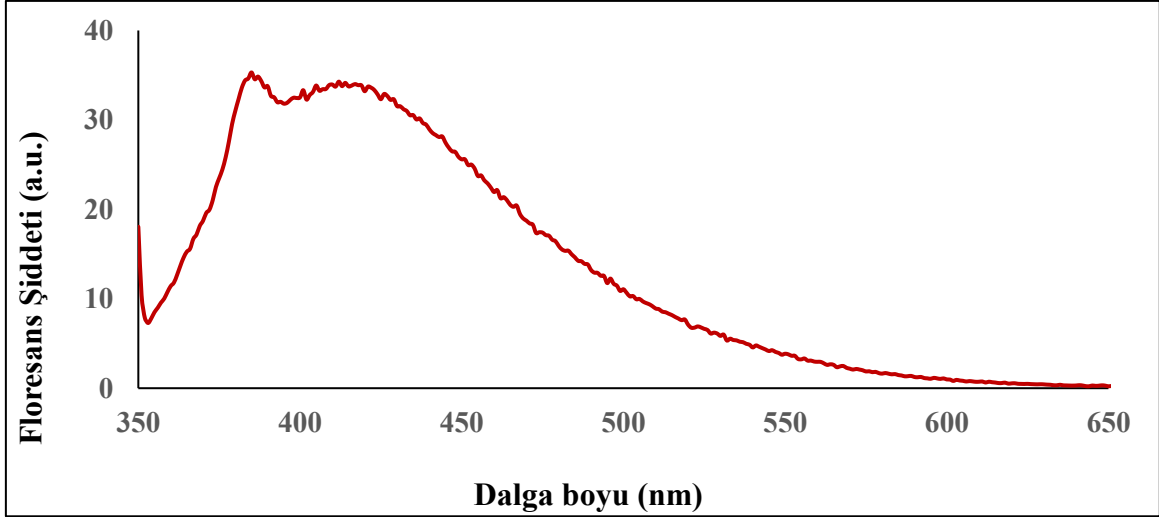
3.5. Trifluralinin Tayini İçin Optimizasyon Çalışmaları

KNN'lerin konsantrasyonunun ve uyarıcı dalga boyunun optimizasyon çalışmalarının tüm sonuçları Şekil 14'te verilirken bu sonuçların özeti Şekil 21'de verilmiştir. Şekil 21'de 1:10, 1:20 ve 1:100 oranlarında seyreltilmiş KNN çözeltilerinin 340 nm ile uyarıldıklarındaki floresans spektrumları görülmektedir.



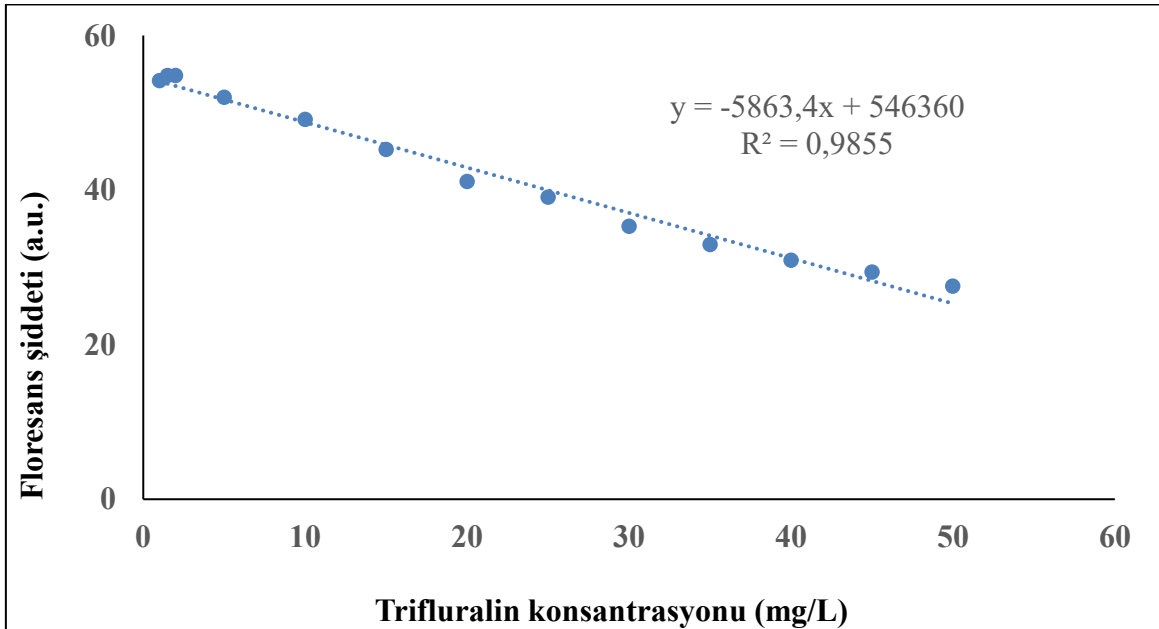
Şekil 21. 1:10, 1:20 ve 1:100 oranlarında seyreltilmiş KNN çözeltilerinin 340 nm ile uyarıldıklarındaki floresans spektrumları

Şekil 22'de ise optimum seyreltme oranı olarak belirlenen 1:10 oranında seyreltilmiş KNN'lerin optimum uyarıcı dalga boyu olarak belirlenen 340 nm ile uyarılması sonucunda elde edilen floresans spektrumunu göstermektedir.

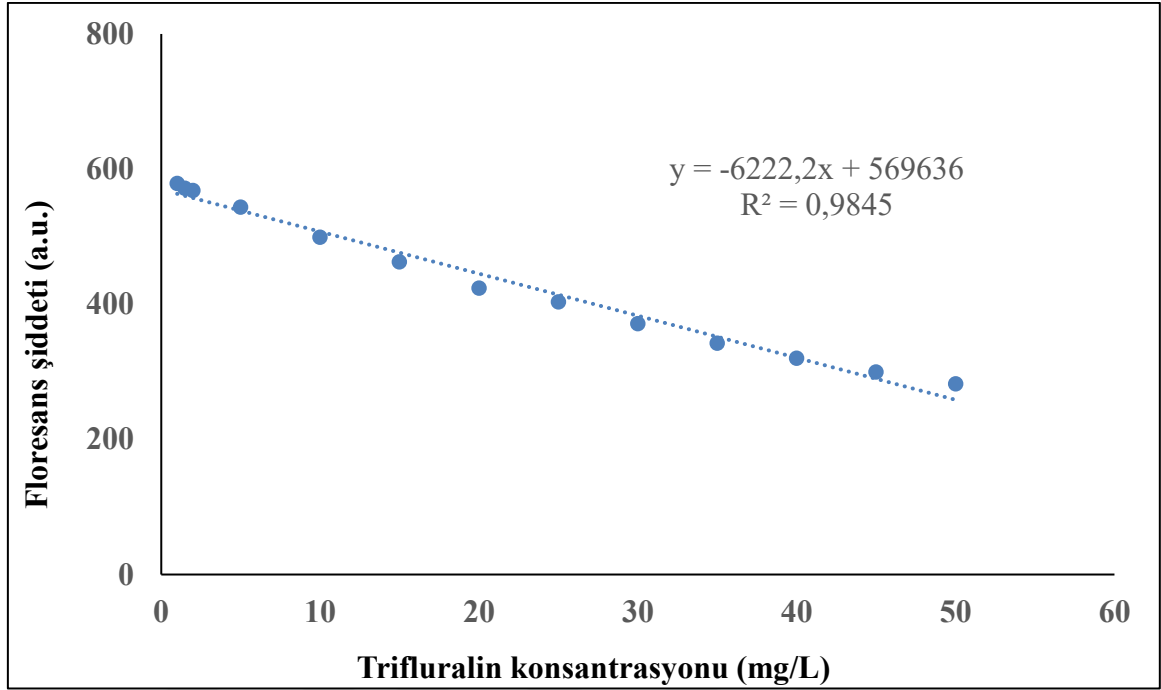


Şekil 22. 1:10 oranında seyreltilmiş KNN’lerin floresans spektrumu. Uyarıcı dalga boyu 340 nm.

Trifluralin tayini için ölçümlerin yapılacağı emisyon dalga boyunu optimize etmek için floresans maksimumları olan 383 ve 416 nm emisyon dalga boylarında çizilen kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 23 ve 24’te verilmiştir.

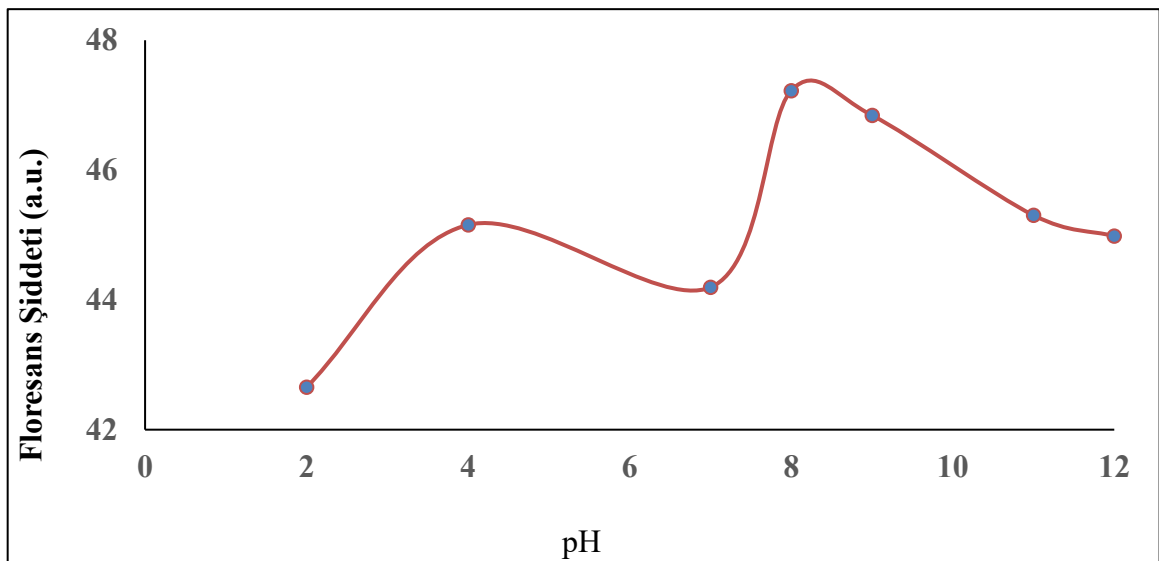


Şekil 23. 383 nm emisyon dalga boyunda çizilen kalibrasyon grafiği

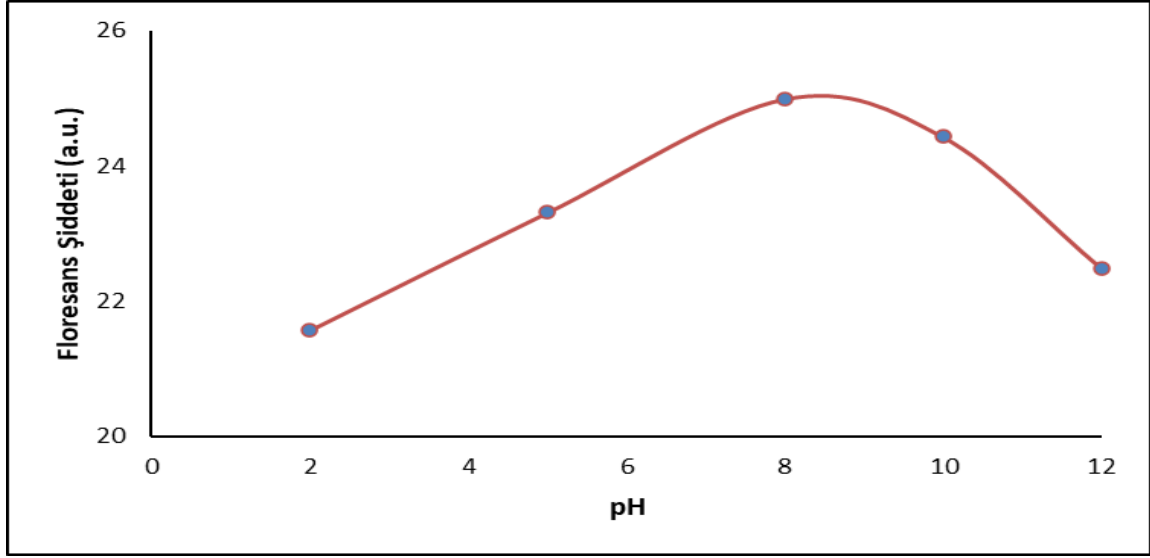


Şekil 24. 416 nm emisyon dalga boyunda çizilen kalibrasyon grafiği

Çalışmalara pH'ın etkisini belirlemek için pH optimizasyonu çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. KNN'lerin floresans şiddeti üzerine pH'ın etkisi Şekil 25'te gösterilmiştir. Trifluralin varlığında KNN'lerin floresans şiddeti üzerine pH etkisi de Şekil 26'da verilmiştir.



Şekil 25. KNN'lerin floresans şiddetinin pH'a bağlı olarak değişimi



Şekil 26. 50 mg/L trifluralin içeren KNN'lerin floresans şiddetinin pH'a bağlı olarak değişimi

Sebze örneklerinde uygulanan modifiye standart ekleme yönteminde kullanılacak olan sabit trifluralin miktarını belirlemek için de optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Tablo 2, mor lahanada modifiye standart ekleme yönteminde kullanılacak sabit trifluralin konsantrasyonunu belirlemek için denenen trifluralin konsantrasyonlarını ve % hata değerlerini vermektedir.

Tablo 2. Mor lahanadaki tayinler için sabit trifluralin konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla hesaplanan % bağıl hata değerleri

Numune	Sabit trifluralin konsantrasyonu (mg/L)	% Bağıl Hata
Mor lahanada	0,1	53,0
Mor lahanada	0,5	26,7
Mor lahanada	1,0	14,7
Mor lahanada	2,0	3,3

Tablo 3 havuç numunesinde modifiye standart ekleme yönteminde kullanılacak sabit trifluralin konsantrasyonunu belirlemek için denenen trifluralin konsantrasyonlarını ve % bağıl hata değerlerini vermektedir.

Tablo 3. Havuçtaki tayinler için sabit trifluralin konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla hesaplanan % bağıl hata değerleri

Numune	Sabit trifluralin konsantrasyonu (mg/L)	% Bağıl Hata
Havuç	0,05	19,3
Havuç	0,1	1,3
Havuç	0,2	29,7
Havuç	0,5	17,3

3.6. Validasyon Çalışmaları

3.6.1. Doğruluk ve Kesinlik

Önerilen metotların doğruluğu, ekleme-geri kazanım çalışmaları ile gösterildi. % GK'lar hesaplandı. Musluk suyu için sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Gün içi ve günler arası kesinliğe ilişkin veriler de Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Musluk suyunda trifluralin tayin yönteminin % GK sonuçları (N = 3)

Numune	Gün içi kesinlik, N=3		Günler arası kesinlik, N=3	
	Eklenen (mg/L)	% GK± BSS	Eklenen (mg/L)	%GK ± BSS
Musluk suyu	1,0	108,7±9,6	1,0	104,9 ± 12,8
Musluk suyu	3,0	100,7±8,0	3,0	95,8 ± 4,9
Musluk suyu	6,0	89,3±7,0	6,0	97,1 ± 8,1
Musluk suyu	10,0	100,3±4,5	10,0	100,5 ± 2,4
Musluk suyu	45,0	99,3±1,7	45,0	98,9 ± 2,8

Tablo 5, havuç numunesinde trifluralin tayini için % GK ve % BSS sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 5. Havuç numunesinde trifluralin tayin yönteminin % GK sonuçları (N = 3)

Numune	Gün içi kesinlik, N=3		Günler arası kesinlik, N=3	
	Eklenen (mg/L)	%GK± BSS	Eklenen (mg/L)	%GK ± BSS
Havuç	1,0	98,7±5,6	1,0	100,6±8,6
Havuç	3,0	94,3±6,5	3,0	93,3±6,7

Tablo 6 Mor lahanada numunesinde trifluralin tayini için % GK ve BSS sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 6. Mor lahanada numunesinde trifluralin tayin yönteminin % GK sonuçları (N = 3)

Numune	Gün içi kesinlik, N=3		Günler arası kesinlik, N=3	
	Eklenen (mg/L)	% GK± BSS	Eklenen (mg/L)	%GK ± BSS
Mor lahanada	1,0	103,3±11,2	1,0	94,8±7,8
Mor lahanada	3,0	101,3±3,8	3,0	96,1±5,7

3.6.2. GS ve TS

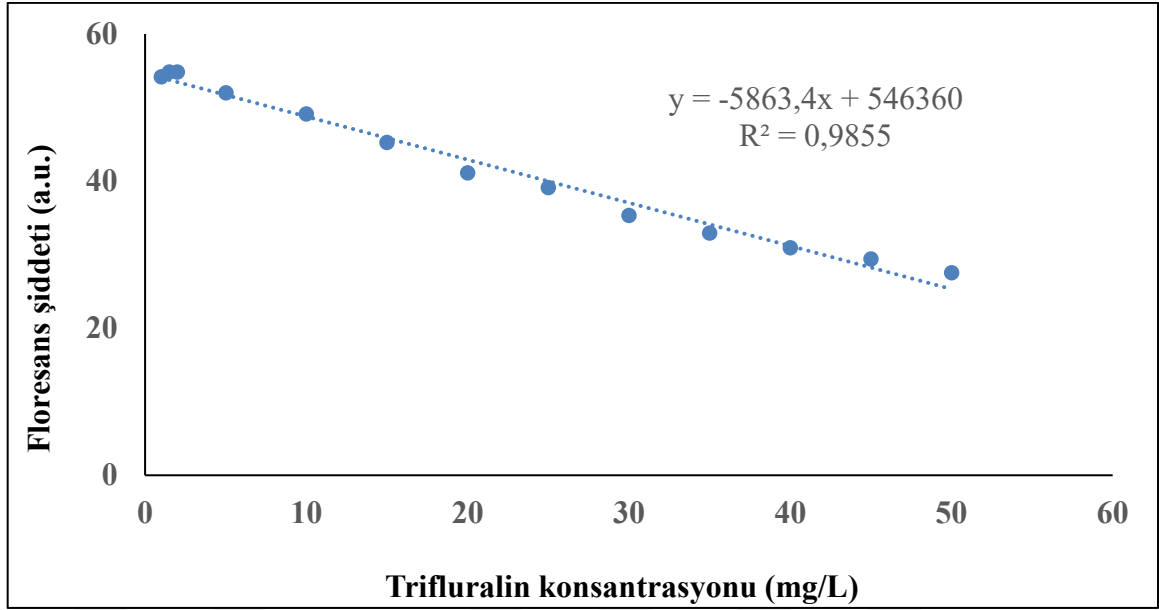
KNN ile trifluralin tayininde musluk suyunda, havuçta ve mor lahanada GS ve TS değerleri Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Musluk suyunda, havuçta ve mor lahanada GS ve TS değerleri

Numune	GS (mg/L)	TS (mg/L)
Musluk suyu	0,34	1,03
Havuç	0,51	1,53
Mor lahanada	0,48	1,43

3.6.3. Doğrusal Aralık

Kalibrasyon grafiğindeki trifluralin konsantrasyonu ve KNN’lerin floresans şiddetlerinin doğrusal olarak değiştiği konsantrasyon aralığı Şekil 27’de verilmiştir.



Şekil 27. Doğrusal aralığın belirlenmesi için çizilen kalibrasyon grafiği

3.6.4. Yabancı Pestisit Etkisi

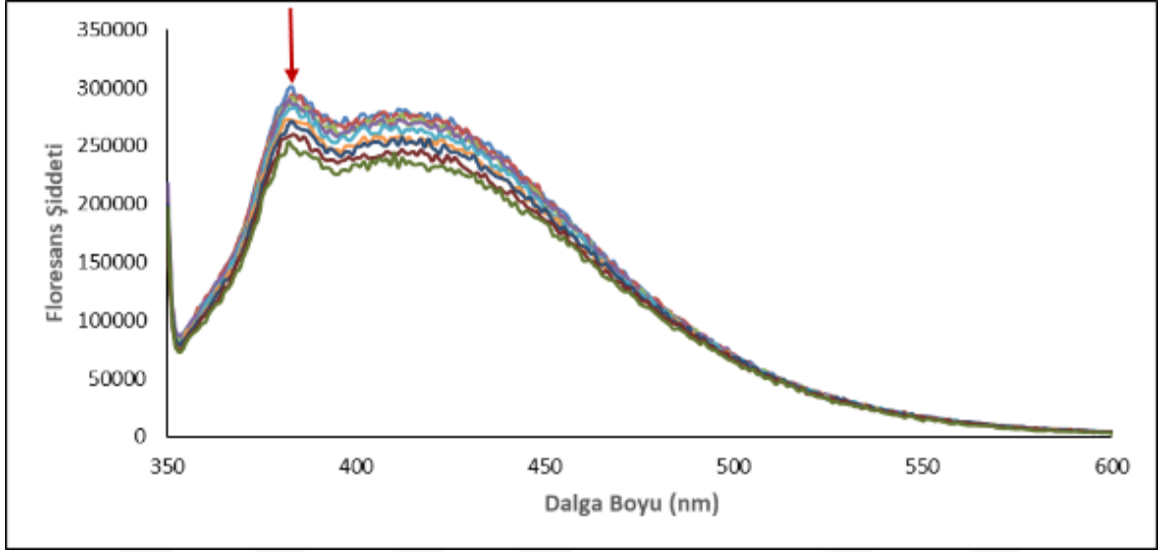
%5'ten daha düşük bağıl hata kriteri esas alınarak, yöntem için çeşitli yabancı pestisitlere karşı tolerans sınırları belirlenmiş olup, bu değerlere ilişkin bulgular Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. Yabancı pestisitlerin maksimum tolerans konsantrasyonları

Yabancı pestisit	Trifluralin:Yabancı pestisit oranı	Pestisit konsantrasyonu (mg/L)	% Bağıl Hata
Klorpirifos	1:100	100	4,2
İprodion	1:100	100	0,4
Metoksiklor	1:100	100	2,3
Metalaksil	1:100	100	4,5
Penkonazol	1:100	100	4,3
Tebukonazol	1:100	100	3,1
Azinfos etil	1:60	60	1,8
Metamidofos	1:60	60	0,5
Yabancı pestisitlerin karışımı	1:25	25	3,3

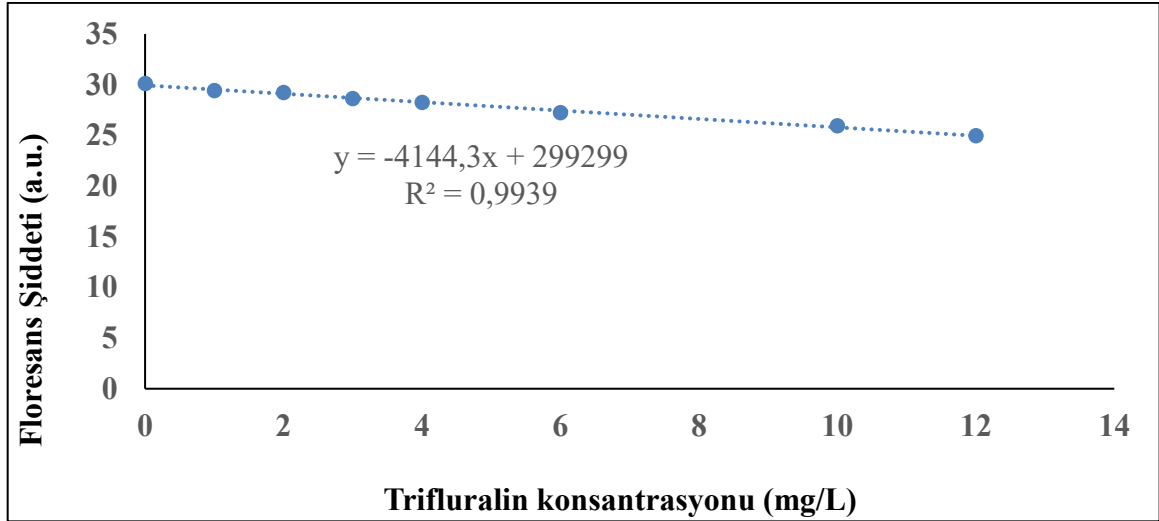
3.7. Musluk Suyu İçin Kalibrasyon Grafiği Hazırlama

Musluk suyunda trifluralin tayini için standart kalibrasyon grafiği hazırlandı ve kullanıldı. Bunun için belli hacimde KNN çözeltilerini ve artan konsantrasyonlarda trifluralin miktarlarını içeren çözeltilerin 340 nm ile uyarılarak alınan floresans spektrumları Şekil 28’de verilmiştir.



Şekil 28. Musluk suyunda trifluralin tayini için kullanılan standart çözeltilerin floresans spektrumlarındaki değişim

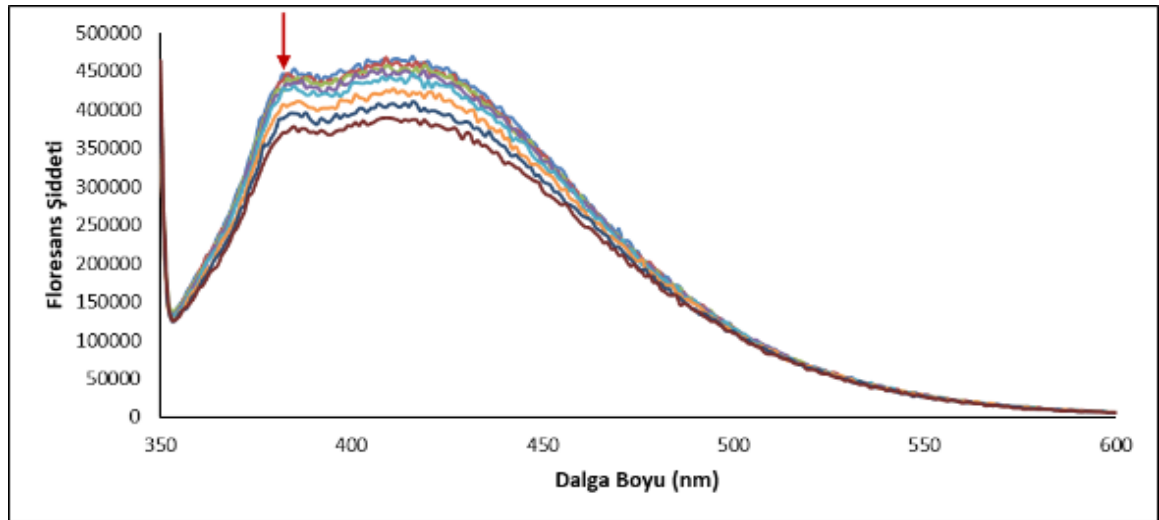
Şekil 29’da 340 nm ile uyarma ile KNN’ler kullanılarak musluk suyunda trifluralin tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği görülmektedir. Bu grafik 383 nm’deki ölçümlerden hazırlanmıştır.



Şekil 29. Musluk suyunda trifluralin tayini için kullanılan standart kalibrasyon grafiği

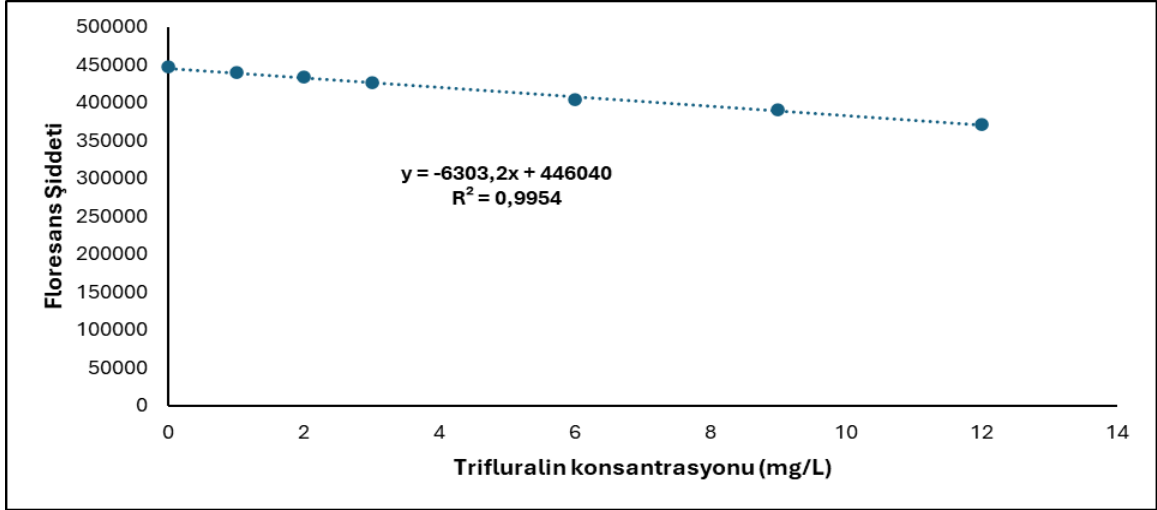
3.8. Havuç İçin Kalibrasyon Grafiği Hazırlama

Havuçta trifluralin tayini için modifiye edilmiş standart ekleme yöntemi kullanıldı. Modifiye standart ekleme yöntemiyle ilgili hazırlanan çözeltilerin floresans spektrumları Şekil 30'da verilmiştir.



Şekil 30. Havuçta trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme çözeltilerin floresans spektrumlarındaki değişim

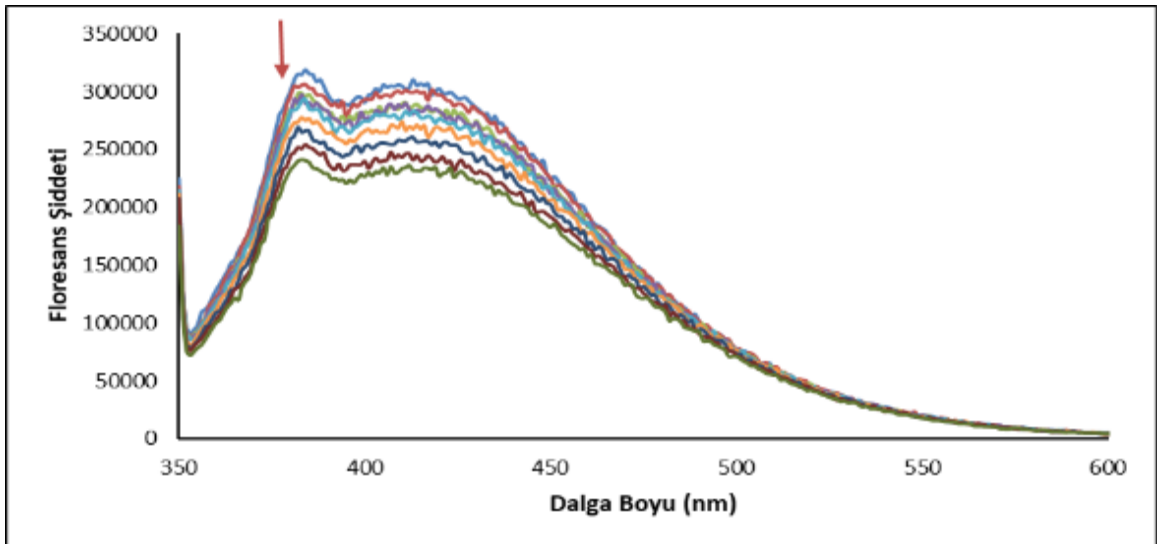
Şekil 31'de 340 nm ile uyarma ile KNN'ler kullanılarak trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme kalibrasyon grafiği görülmektedir. Grafik 383 nm'deki ölçümlerden hazırlanmıştır.



Şekil 31. Havuçta trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme kalibrasyon grafiği

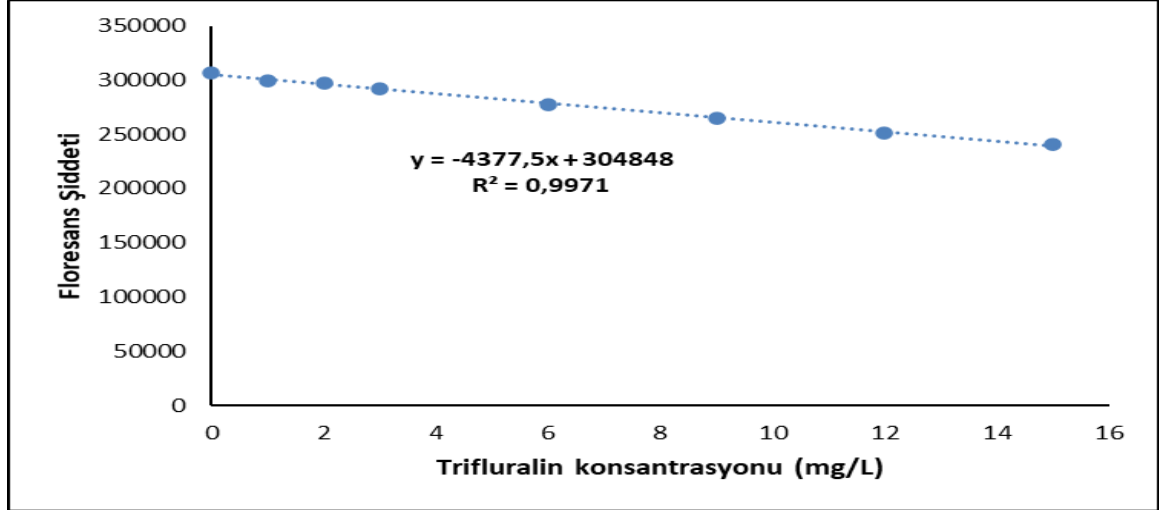
3.9. Mor Lahana İçin Kalibrasyon Grafiği Hazırlama

Mor lahanada trifluralin tayini için de modifiye edilmiş standart ekleme yöntemi kullanıldı. Modifiye standart ekleme yöntemiyle ilgili hazırlanan çözeltilerin floresans spektrumları Şekil 32’de verilmiştir.



Şekil 32. Mor lahanada trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme çözeltilerin floresans spektrumlarındaki değişim

Şekil 33'te 340 nm ile uyarma ile KNN'ler kullanılarak trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme kalibrasyon grafiği görülmektedir. Grafik 383 nm'deki ölçümlerden hazırlanmıştır.



Şekil 33. Mor lahanada trifluralin tayini için kullanılan modifiye standart ekleme kalibrasyon grafiği

3.10. Analitik Performans Verileri

KNN'ler ile musluk suyunda trifluralin tayini için önerilen metodun performans verileri ve çalışma şartları Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. KNN'ler ile musluk suyunda trifluralin tayini için önerilen metodun analitik performans verileri

Uyarma dalga boyu (nm)	340
Emisyon dalga boyu (nm)	383
GS (mg/L)	0,34
TS (mg/L)	1,03
Doğrusal aralık (mg/L)	1-50
Floresent reaktif	(1/10) seyreltilmiş stok KNN çözeltisi
Reaktif hacmi (mL)	2
Toplam hacim (mL)	4
Çözücü	su
Ölçüm öncesi süre	1-2 dk.
Determinasyon katsayısı (R^2)	0,9939

KNN'ler ile havuçta trifluralin tayini için önerilen metodun performans verileri ve çalışma şartları Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. KNN'ler ile havuçta trifluralin tayini için önerilen metodun analitik performans verileri

Uyarma dalga boyu (nm)	340
Emisyon dalga boyu (nm)	383
GS (mg/L)	0,51
TS (mg/L)	1,53
Doğrusal aralık (mg/L)	1-50
Floresent reaktif	(1/10) seyreltilmiş stok KNN özeltisi
Sabit trifluralin konsantrasyonu	0,1
Reaktif hacmi (mL)	2
Toplam hacim (mL)	4
Çözücü	su
Ölçüm ncesi süre	1-2 dk.
Determinasyon katsayısı (R^2)	0,9954

KNN'ler ile mor lahanada trifluralin tayini için önerilen metodun performans verileri ve çalışma şartları Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. KNN'ler ile mor lahanada trifluralin tayini için önerilen metodun analitik performans verileri

Uyarma dalga boyu (nm)	340
Emisyon dalga boyu (nm)	383
GS (mg/L)	0,48
TS (mg/L)	1,43
Doğrusal aralık (mg/L)	1-50
Floresent reaktif	(1/10) seyreltilmiş stok KNN özeltisi
Sabit trifluralin konsantrasyonu	2,0
Reaktif hacmi (mL)	2
Toplam hacim (mL)	4
Çözücü	su
Ölçüm ncesi süre	1-2 dk.
Determinasyon katsayısı (R^2)	0,9971

Tablo 12'de KNN'ler ile bu çalışmada kullanılan gerçek numunelerdeki trifluralin tayini için önerilen metodun kalibrasyon ve bazı analitik performans verilerinin zeti verilmiştir.

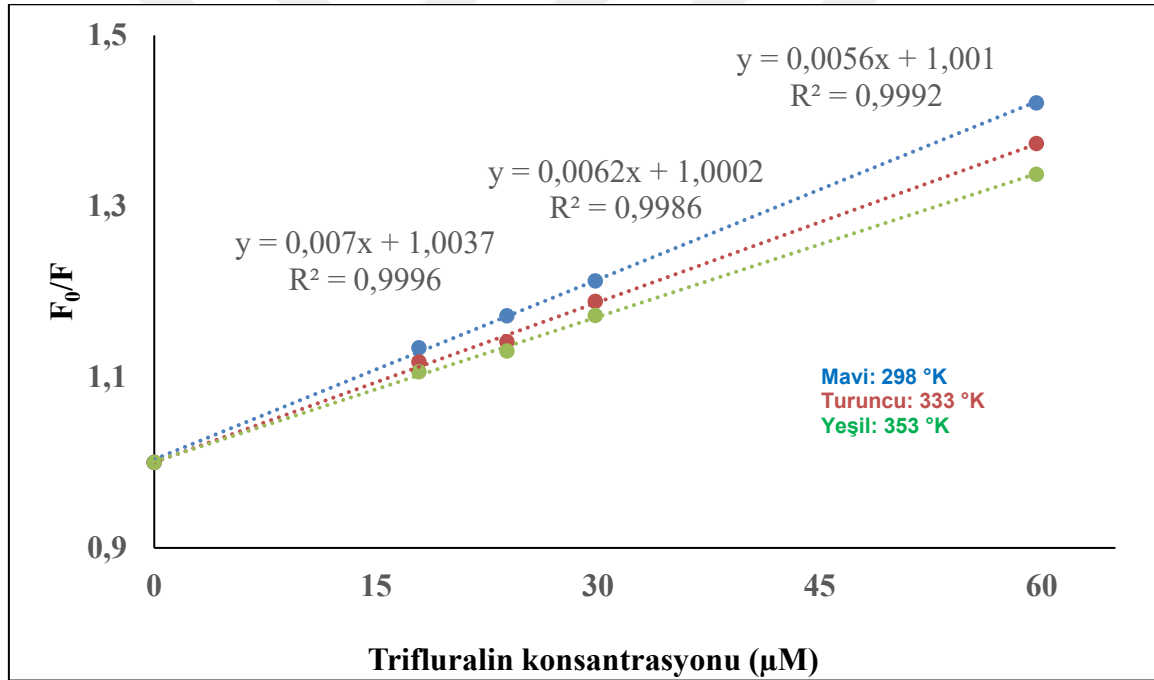
Tablo 12. KNN'ler ile numunelerdeki trifluralin tayini için önerilen metodun kalibrasyon ve bazı analitik performans verilerinin özeti

Numune	Doğru denklemi	R ²	GS (mg/L)	TS (mg/L)	DL (mg/L)
Musluk suyu	$y = -4144,3x + 299299$	0,9939	0,34	1,03	1-50
Havuç	$y = -6303,2x + 446040$	0,9954	0,51	1,53	1-50
Mor lahana	$y = -4377,5x + 304848$	0,9971	0,48	1,43	1-50

DL: Doğrusal aralık

3.11. Floresans Sönüm Mekanizması

Trifluralinin KNN'ler ile etkileşiminin floresans sönüm mekanizmasını açıklamak için KNN'ler ile trifluralinin etkileşimine sıcaklığın etkisi belirlendi. Sonuçlar Şekil 34'te Stern-Volmer grafiğinde verilmiştir.



Şekil 34. Sıcaklığa bağlı olarak çizilen Stern-Volmer grafikleri

4. TARTIŞMA

4.1. Trifluralin: Toksisite, Mevzuat ve Literatürdeki Durumu

Trifluralin, bir dinitroanilin grubu herbisit olarak uzun yıllardır yabancı ot kontrolünde kullanılan, toprakta kalıcılığı yüksek bir pestisittir. Ancak toksikolojik etkileri nedeniyle insan ve çevre sağlığı açısından önemli endişelere neden olmuştur. Yapılan çalışmalar, trifluralinin karaciğer hücrelerinde yapısal değişiklikler, DNA hasarı ve oksidatif stres gibi çeşitli biyolojik toksisiteler oluşturabileceğini göstermiştir (Giglio & Vommaro, 2022). Trifluralinin bu toksik özellikleri nedeniyle çeşitli ülkelerde yasaklanması ya da kullanımının sınırlandırılması gündeme gelmiştir. Avrupa Birliği'nde 2008 yılında yapılan değerlendirme sonrası, çevresel riskleri ve toksik etkileri nedeniyle aktif madde olarak onaydan çıkarılmıştır (EFSA, 2008). Trifluralin için hem ulusal hem de uluslararası düzeyde çeşitli otoriteler tarafından MRL değerleri belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda bulunmasına izin verilen trifluralin miktarını 0,02 mg/L olarak sınırlandırmıştır (WHO, 2022). EFSA ise, bitkisel gıdalarda tüketici sağlığını korumak amacıyla, havuç için 1 mg/kg ve mor lahana için 0,5 mg/kg düzeyinde MRL değerleri önermektedir (EFSA, 2013). Türkiye'de ise trifluralin, 25 Kasım 2016 tarihli ve 29899 sayılı (Mükerrer) Resmî Gazete'de yayımlanan Bitki Koruma Ürünleri Ek-4 listesi kapsamında yasaklı aktif maddeler arasında sınıflandırılmıştır (Resmî Gazete, 2016). ABD'de ise halen bazı ürünlerde kontrollü biçimde kullanımına izin verilmektedir, ancak yeniden değerlendirme süreci ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından sürdürülmektedir (URL-1, 2025).

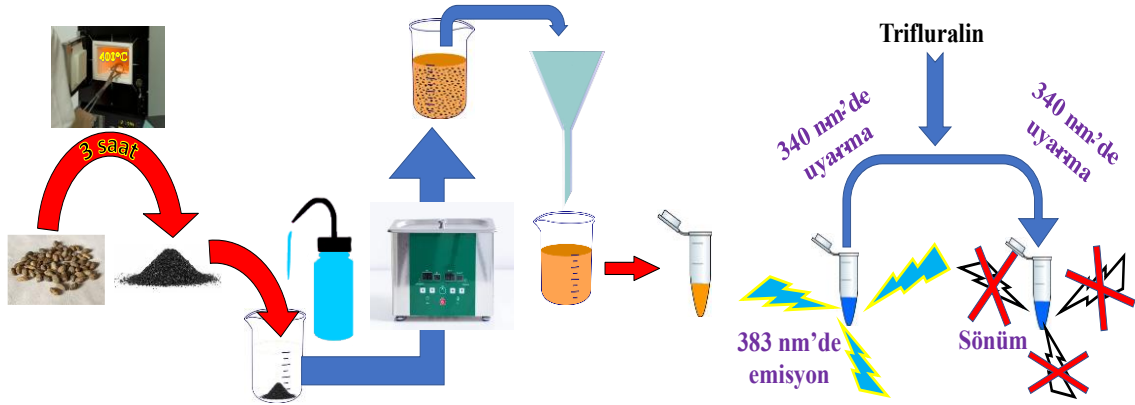
Bu durum, trifluralinin çevresel kalıntılarının ve su, toprak gibi matrislerdeki varlığının izlenmesi için hassas ve güvenilir analiz yöntemlerine olan ihtiyacı artırmıştır. Literatürde GC-MS gibi geleneksel yöntemler yaygın olarak kullanılsa da bu teknikler pahalı ekipmanlar ve karmaşık örnek hazırlama gerektirir (Bakirci vd., 2014; Tuzimski & Rejczak, 2016). Son yıllarda özellikle KNN'ler gibi floresan nanomalzemelerin kullanıldığı optik temelli tayin yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemler yüksek seçicilik, düşük algılama sınırları ve hızlı analiz süresi gibi avantajlar sunmaktadır (Marimuthu vd., 2025).

Bu çalışma, literatürde trifluralin tayinine yönelik mevcut boşluğu doldurmayı hedefleyerek, zeytin çekirdeği gibi atık biyokütleden sürdürülebilir yöntemle sentezlenen KNN'lerin, trifluralin tayininde floresans sensör olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. Böylece hem yeşil kimya ilkelerine uygun, çevre dostu bir sentez yaklaşımı sunulmuş hem

de hassas, seçimli ve düşük maliyetli bir analiz yöntemi geliştirilmiştir. Bu yönüyle çalışma, pestisit tayininde kullanılan nanoteknolojik yöntemler literatürüne katkı sunmaktadır.

4.2. KNN'lerin Sentezi

Trifluralin'in spektrofotometrik metotla tayini için önce floresans özellik gösteren KNN'ler piroliz yöntemiyle 400 °C'de 3 saatte sentezlenmiştir. Zeytin üretim sürecinden kaynaklanan katı atıklar, sürdürülebilir karbon kaynakları olarak dikkat çekmekte ve bu malzemelerden karbon nanoyapılar sentezlenmesine yönelik çeşitli araştırmalar literatürde yer almaktadır (Sawalha vd., 2020; 2022; 2023; Sousa vd., 2022). Mevcut çalışmalarda çoğunlukla hidrotermal karbonizasyon, asit katalizli pişirme, ya da çok kademeli kimyasal ekstraksiyon gibi yöntemler tercih edilmiştir. Bu bağlamda, bu tez kapsamında geliştirilen tek aşamalı pirolitik yöntem, literatürdeki çok basamaklı ve kimyasal reaktif içeren süreçlere kıyasla hem basitliği hem de çevresel açıdan daha sürdürülebilir olması bakımından önemli bir avantaj sunmaktadır. Sadece zeytin çekirdeği kullanılarak, herhangi bir kimyasal reaktif ilavesi yapılmadan, 400 °C'de 3 saat boyunca uygulanan fırın pirolizi sonucunda KNN'ler başarıyla sentezlenmiştir. Bu yöntem hem çevre dostu hem de ölçeklenebilir nitelikte olup, reaktif madde kullanımını ve çok aşamalı işlemleri ortadan kaldırarak literatürdeki mevcut sentez protokollerine göre daha sade bir yol izlemektedir. Ayrıca sadece zeytin çekirdeği kullanılarak yapılan çalışmalar oldukça sınırlı olduğundan, bu tezde uygulanan yöntemin literatürdeki boşluğu dolduracak nitelikte olduğu söylenebilir. Şema 1, KNN'lerin sentezinde kullanılan yöntemin basamaklarını ve trifluralin varlığındaki floresans sönümünü şematik olarak özetlemektedir.



Şema 1. KNN'lerin sentez aşamaları ve trifluralin varlığındaki floresans sönümünün şematik gösterimi

4.3. KNN'lerin Karakterizasyonu

Hazırlanan KNN'lerin boyutları ve kristal yapısı hakkında bilgi almak için TEM görüntüleri kaydedildi. Şekil 5'te KNN'lerin TEM görüntüsü (a), HR-TEM görüntüsü (b)'dir. Şekil 5'teki TEM görüntüsü incelendiğinde KNN'lerin çoğunlukla küresel ya da küresimsi şekle sahip olduğu ve çaplarının yaklaşık 2–10 nm aralığında değiştiği görülmektedir. Parçacıklar bazı bölgelerde hafif kümelenme eğilimleri de göstermektedir. Görüntüde gözlenebilen düzenli atomik düzlemler, KNN'lerin yarı kristal yapı sergilediğine ve sp^2 -hibritleşmiş karbon bağlarından oluşan grafitik bölgeler içerdiğine işaret etmektedir. Bu kristallik durumu, KNN'lerin yapısal düzenliliğini desteklemektedir. Kümeleşme eğilimi KNN'ler için literatürde bildirilen bir bulgu olup, bu çalışmada elde edilen KNN'ler için genel dağılımın homojen ve üst üste binmeden gerçekleştiği görülmektedir. Bu bulgular, sentezlenen KNN'lerin yüksek yapısal kalitede olduğunu ve kuantum nokta özellikleri gösterebilecek potansiyele sahip olduklarını göstermektedir.

TEM görüntüsünden elde edilen KNN'lerin boyut histogramı Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'dan görüldüğü gibi KNN'lerin büyük çoğunluğunun 1,5–5,0 nm çap aralığında yoğunlaştığı söylenebilir. Ortalama partikül boyutu 3,38 nm olarak belirlenmiştir. Bu durum, sentezlenen nanonoktaların oldukça küçük boyutlu ve dar bir boyut dağılımına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 5'teki TEM görüntüsünde nadiren daha büyük çapta (>10 nm) parçacıklar da gözlenmiştir. Bu durum, muhtemelen bazı partiküllerin kümeleşmesinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen bu dağılım, KNN'lerin homojenlik

açısından başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve kuantum nokta özellikleri gösterebilecek boyutta olduklarını desteklemektedir.

Şekil 5'te verilen HR-TEM görüntüsü, KNN'lerin düzenli atomik düzlemler sergilediğini açıkça göstermekte olup bu düzlemler arasındaki mesafe yaklaşık 0.211 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer, genellikle grafitik karbonun (100) düzlemine karşılık gelmekte olup, nanonoktaların kristalin yapıda ve sp^2 -hibritleşmiş karbon atomlarından oluşan düzlemsel dizilimler içerdiğini teyit etmektedir (Wu vd., 2021, Liu vd., 2017). Görüntüde belirgin kristalin bölgelerin yanı sıra daha amorf alanların da bulunması, bu nanoyapıların kristalin bir çekirdek ile onu çevreleyen düzensiz bir karbon kabuk yapısına sahip olabileceğini düşündürmektedir (Yadav vd. 2023). Bu çekirdek-kabuk tipi morfoloji, KNN'lerin yapısal olarak yüksek kalitede sentezlendiğini ve potansiyel olarak fotoluminesans uygulamalarda kullanılmaya uygun olduğunu desteklemektedir.

Şekil 7'de verilen XRD spektrumu incelendiğinde yaklaşık $2\theta = 23,5^\circ$ civarında gözlemlenen geniş kırınım pikinin, KNN'lerin büyük ölçüde amorf karakterli olmasından veya Scherrer etkisi olarak bilinen küçük kristalit boyutlarından kaynaklanabilir. TEM görüntülerinden elde edilen KNN'lerin büyük çoğunluğunun 10 nm'den küçük boyuta sahip olması XRD difraktogramındaki geniş pikin küçük kristal boyutundan kaynaklandığını doğrular niteliktedir (Alassafi vd. 2024). Bu pik, literatürde genellikle hekzagonal grafitik yapının (002) düzlemiyle ilişkilendirilmektedir. Ancak saf grafitte gözlemlenen tipik (002) düzlemi ($2\theta \approx 26,5^\circ$; $d \approx 0,335$ nm) ile karşılaştırıldığında, $d \approx 0,377$ nm ile düzlemler arası mesafenin belirgin şekilde daha yüksek olduğu görülmektedir (Kadyan vd., 2024; Kayani vd., 2024). Bu farkın grafen tabakaları yüzeyindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı söylenebilir (Mintz vd., 2021).

KNN'lerin Şekil 8'teki FT-IR spektrumu incelendiğinde, $3300 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen absorpsiyon pikleri, ağırlıklı olarak N-H ve O-H gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilmektedir (Wang vd., 2025). 1638 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon pikine, C=O bağının gerilme titreşimi karşılık gelmektedir (Özbek vd. 2023). Bu da grafen tabakalarındaki fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır ve XRD sonuçları ile uyumludur.

KNN'lerin yapısındaki karbon atomlarının hibritleşmesinin belirlenmesi amacıyla Raman spektrumu alındı. KNN'lerin Şekil 9'daki Raman spektrumu incelendiğinde a'daki orijinal spektrumu gösterirken b'deki spektrum floresans ışımasından kaynaklanan zemin düzeltilmesinin yapıldığı spektrumu göstermektedir. Spektrum incelendiğinde D' bandı

(sırasıyla 2904) sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının varlığını göstermektedir (Mewada vd., 2013). 1440 cm^{-1} D bandı görülmektedir. D bantları, grafitik iskeletteki yapısal bozulmalarla ilişkilidir (Gümrükçüoğlu vd., 2025). Kekulé bandı yaklaşık 1440 cm^{-1} civarındadır. Bu spektral bölgede, ayrıca aromatik-furan halkalarının (örneğin benzofuran, dibenzofuran) $C=C$ gerilme titreşimlerinin ($1440\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$) de bulunduğu işaret edebilir. Ayrıca, $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ civarındaki band, karboksilat gruplarının simetrik gerilme titreşimlerine atfedilebilir (Sousa vd. 2022).

Hazırlanan KNN'lerin elementel bileşimi hakkında bilgi almak için XPS spektrumları alındı. Şekil 10'da verilen tam XPS spektrumu, sentezlenen KNN'lerin büyük oranda (%53,08) karbon elementinden oluştuğu, %23,85 oksijen ve %1,77 azot elementi içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 10'da görüldüğü üzere potasyum, sodyum ve kalsiyum gibi inorganik içerikler de olduğu görülmektedir. Bu sonuç, hazırlanan KNN'lerin kabuk yapısında inorganik elementlerin de olabileceğini göstermektedir. Bu tür sonuçlar literatürde yer alan fındık kabuğundan sentezlenen KNN'lerde de gözlenmiştir (Gümrükçüoğlu vd., 2025).

XPS spektumundan belirlenen yüksek oksijen içeriği KNN'lerin FT-IR analizinde (Şekil 8) yaklaşık 3303 cm^{-1} 'de gözlenen geniş bantlı $-OH$ gerilme titreşimleri ile uyumludur. TEM, XRD ve XPS verileri birlikte değerlendirildiğinde, sentezlenen KNN'lerin düşük oranda inorganik elementleri de içeren karbon bazlı kabuk yapısına sahip, çekirdekte ise yüzeyi $-OH$, $C=O$ grubu gibi fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş grafit oksit nano parçacıklarından oluşan çekirdek-kabuk yapısındaki nanopartiküller olduğu sonucuna varılabilir.

Şekil 11(a) KNN'ler için XPS analizinden elde edilen $C1s$ bağlanma enerjilerini ve bağ türlerini göstermektedir. Yaklaşık 285 eV değerinde gözlenen bant KNN'lerin yapısında $C=C/C-C/C-O/C-N$ bağlarının bulunduğunu göstermektedir (Ke vd., 2018; Ramoğlu vd., 2021). Yaklaşık 282 eV değerindeki bant ise KNN'lerin yapısında $C=C/C-C$ ve $C-O/C-N$ bağlarının bulunduğunu göstermektedir (Huang vd., 2013; Ramoğlu vd., 2021). Şekil 11(b), $N1s$ bağlanma enerjilerini ve bağ türlerini göstermektedir. Yaklaşık 399 eV'luk enerjiye ait pik yapıda pirolük azotların bulunduğunu, yaklaşık 398 eV'deki pik ise $C-N$ grubunun bulunduğunu göstermektedir (Liu vd., 2018;; Ramoğlu vd., 2021; Özbek vd., 2023). Şekil 11(c) ise $O1s$ bağlanma enerjilerini ve bağ türlerini göstermektedir. Yaklaşık 531 eV değerinde pik yapan bant KNN'lerin yapısında $C=O/O-H/C-O$ bağlarının varlığını göstermektedir (Ramoğlu vd., 2021; Zhao vd., 2019).

KNN'lerin suda dispers olduklarındaki hidratize olmuş partikül çaplarının belirlenmesi için Master-sizer ölçümleri yapılmıştır. Tablo 1'deki master sizer ölçüm sonuçları incelendiğinde KNN'lerin parçacıklarının ortalama olarak %10'u 25 μm 'nin altında, %50'si 92,7 μm 'nin altında ve %90'ı ise 190 μm 'nin altında boyut dağılımı gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar, KNN'lerin sulu ortamda oldukça geniş bir parçacık boyutu dağılımına sahip olduğunu ve tam homojen bir dispersiyonun sağlanamadığını göstermektedir. Ancak, Master-sizer ölçüm tekniği özellikle mikrometre altı boyutlardaki nano partiküllerin tespiti açısından sınırlı hassasiyete sahip olabileceğinden, sonuçlar partiküller arası agregasyonun bir göstergesi olarak da değerlendirilebilir. Bununla birlikte agregasyonun her zaman KNN'lerin floresans özelliklerini azaltma yönünde bir etkisinin olmayacağı da literatürden bilinmektedir (Arshad vd., 2021). Aksine, AIEE olarak bilinen agregasyona dayanan emisyon şiddeti artışı mekanizması pek çok KNN için agregasyonla floresans şiddetinde artışın gözlemlendiğini ifade etmektedir (Guo vd. 2019). Dolayısıyla hazırlanan KNN'lerin sulu ortamlarda floresans şiddetlerinin ölçümüne dayalı analitik ölçümlerin yapılması bu çalışmada mümkün olmuştur.

4.4. KNN'lerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

4.4.1. UV-vis. Absorpsiyon Spektrumu

Sentezlenen KNN'lerin optik özelliklerini incelemek amacıyla UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ve floresans spektroskopisi kullanılmıştır. Bu analizler için, KNN'lerin stok sulu çözeltilerinden 1 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 4 mL'ye tamamlanmıştır. Şekil 12'de, hazırlanan bu seyreltik çözeltinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Yaklaşık 220 nm'deki ilk pik, sp^2 hibridize karbon bölgeleri içindeki $\pi-\pi^*$ geçişine atfedilir. Bunu izleyen, yaklaşık 270 nm'deki pik ise, C=N veya C=O bağlarıyla ilişkili $n-\pi^*$ elektronik geçişine işaret etmektedir (Hallaji vd., 2025).

4.4.2. UV Lamba Altındaki Görüntüleri

Sentezlenen KNN'lerin sulu çözeltilerinin gün ışığındaki rengi Şekil 13'te görüldüğü gibi oldukça açık sarı iken, 365 nm'de UV lamba altında uyarıldığında koyu mavi floresans

ışması yapmıştır. Bu sonuç ilk bulgu olarak KNN'lerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Y. P. Sun vd., 2006).

4.4.3. Çok Renklilik Özellikleri

Uyarıcı dalga boyu değiştirilerek KNN'lerin floresans spektrumu alınmıştır. Şekil 14'te, değişen seyreltme oranlarıyla (1:10, 1:20 ve 1:100) hazırlanan KNN sulu çözeltilerinin değişen uyarıcı dalga boylarında (300-400 nm) alınan floresans spektrumları verilmiştir. Bütün seyreltme durumlarında daha uzun uyarıcı dalga boylarında, emisyonun daha uzun dalga boylarına kaymış olduğu ve buna eşlik eden floresans şiddetinde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu bulgu, literatür verileriyle uyumludur (Y. P. Sun vd., 2006). Bu sonuçlara dayanarak hazırlanan karbon noktaların, literatürde sıklıkla raporlanan çok renkli (multi-color) floresans özelliği sergilediği belirlenmiştir. Yani sentezlenen KNN'lerin emisyon özelliklerinin uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

4.4.4. Floresans Kuantum Veriminin Hesaplanması

Hazırlanan KNN sulu çözeltilisinin kuantum verimi, literatürde yaygın olarak kullanılan karşılaştırmalı yöntem doğrultusunda, referans madde olarak kullanılan kinin sülfat ile KNN örneklerinin floresans spektrumlarının integralleri karşılaştırılarak hesaplanmıştır (Azizi vd. 2020; Özbek vd. 2023). Bu yöntemde, KNN çözeltisi ve kinin sülfat çözeltisi aynı uyarıcı dalga boyunda (340 nm) uyarılmış ve emisyon spektrumlarının integral alanları kullanılarak kuantum verimi belirlenmiştir. Hesaplamalarda kırılma indisleri ve absorpsiyon değerleri dikkate alınarak bir karşılaştırma yapılmıştır. Hesaplamaya esas teşkil eden grafikler Şekil 15 ve Şekil 16'da verilmiştir. KNN'lerin % kuantum verimi Eşitlik (5)'e göre hesaplanmış ve 3,6 olarak bulunmuştur.

4.5. KNN'ler ile Pestisitlerin Etkileşimi

Hazırlanan KNN'lerin floresans özellikleri belirlendikten sonra çeşitli pestisitlerin KNN'lerin floresans spektrumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 17, sentezlenen KNN'lerin floresans spektrumunun, çeşitli pestisitlerin ilavesiyle nasıl etkilendiğini göstermektedir. Spektral ölçümler, 340 nm dalga boyunda uyarıcı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 17'de görüldüğü üzere, incelenen pestisitler arasında yalnızca

trifluralin, KNN'lerin floresans spektrumunda belirgin bir sönüme neden olmuştur. Diğer pestisitler ise floresans spektrumu üzerinde anlamlı bir etki göstermemiştir. KNN'lerin trifluraline karşı gösterdiği bu seçimli etkileşimi daha ayrıntılı değerlendirmek amacıyla, 383 nm'deki floresans şiddetindeki değişim Şekil 18'de verilmiştir. Şekil 18, KNN'lerin incelenen pestisitler arasında sadece trifluraline karşı yüksek derecede seçimli olduğunu ortaya koymaktadır.

4.6. KNN'ler ile Trifluralinin Spektroflorimetrik Titrasyonu

KNN'lerin trifluraline karşı seçimli floresans cevabının olduğu belirlendikten sonra bu cevabın trifluralin konsantrasyonu ile ilişkili olup olmadığını belirlemek amacıyla spektroflorimetrik titrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 19'da görüldüğü üzere, artan trifluralin konsantrasyonlarına bağlı olarak KNN'lerin floresans spektrumunda düzenli bir sönüm meydana gelmiştir. Özellikle trifluralin konsantrasyonuna karşı 383 nm dalga boyundaki floresans şiddetindeki değişim, Şekil 20'de detaylı şekilde verilmiştir. Bu veriler, KNN'lerin trifluralin tayininde potansiyel bir floresans probu olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

4.7. KNN'ler ile Trifluralinin Tayini İçin Optimizasyon Çalışmaları

Trifluralinin tayini için optimizasyon çalışmalarına önce uyarıcı dalga boyu ve KNN'lerin konsantrasyonlarını optimize etme çalışmaları ile başlanmıştır. Bu amaçla 1:10, 1:20 ve 1:100 oranında seyreltilmiş olan KNN çözeltilerinin 400-300 nm aralığında 10 nm aralıklarla değişen uyarıcı dalga boyları ile uyarılarak floresans spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 14). Bu çalışmalar sonucunda her üç seyreltme oranında da 340 nm uyarılması ile maksimum floresans şiddetlerinin elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 14). Ancak 1:10 oranındaki seyreltme durumunda (Şekil 14(a)) elde edilen floresans şiddetlerinin diğer seyreltme durumlarında elde edilenlerden (Şekil 14 (b) ve (c)) daha yüksek olduğu ve 383 ve 416 nm'lerde iki şiddetli emisyon pikinin elde edildiği (Şekil 14(a)) belirlenmiştir. Bu dalga boylarından birinde veya ikisinde trifluralin tayinine yönelik ölçümler yapılabileceği düşünüldüğünden optimum uyarıcı dalga boyunun 340 nm ve optimum KNN konsantrasyonunun 1:10 seyreltme ile hazırlanan KNN çözeltisi konsantrasyonu olduğuna karar verilmiştir.

Şekil 21’de özet olarak bu çalışmaların sonuçları verilmektedir. Şekil 21’den görüldüğü gibi 340 nm ile uyarıldıklarında en yüksek floresans şiddetleri 1:10 seyreltme ile hazırlanan KNN çözeltisi için elde edilmiştir. Daha seyreltik çözeltilerde ise daha düşük floresans şiddetleri elde edilmiştir. Seyreltme ile gözlenen floresans şiddeti azalması çözeltideki floresan veren KNN’lerin sayısının azalmasına bağlı olarak ortaya çıkmış olabilir. Yani daha az KNN sebebiyle daha az ışın absorpsiyonu ve dolayısıyla daha düşük uyarılma sonucu daha zayıf floresans sinyali elde edilmiş olunabilir. Yüksek konsantrasyonlarda moleküller arası etkileşimler nedeniyle oluşan kendi kendine sönm (self-quenching) etkisi bazen ortadan kalkabilir ve seyreltmeyle floresans şiddetinin artması beklenir. Ancak Şekil 21’de görüldüğü gibi seyreltme ile floresans şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç 1:10 oranında seyreltilmiş olan KNN çözeltisinde kendi kendine sönm işleminin geçerli olmadığını göstermektedir. Ayrıca, bazı floresan maddeler belirli bir konsantrasyonun üzerinde agregat oluşturarak floresans artışı etkisi olarak bilinen AIEE etkisi ile floresans şiddetini artırabilir (Guo vd. 2019). Şekil 21’deki 1:20 ve 1:100 oranındaki seyreltmelere kıyasla 1:10 oranındaki seyreltme durumunda gözlenen yüksek floresans şiddeti AIEE etkisi sonucunda da olabilir. Bu sonuçlar Master-sizer ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla da uyumludur. Sonuç olarak bundan sonra Şekil 22’de verilen floresans spektrumunun elde edildiği şartlarda yani 340 nm uyarma dalga boyu ve daha yüksek floresans şiddetinin elde edildiği 1:10 seyreltme oranı ile çalışmalara devam edilmiştir.

Emisyon dalga boyunu optimize etmek için, Bölüm 2.13’te anlatılan spektrofotometrik titrasyon için hazırlanan tüplerdeki çözeltiler 340 nm’de uyarıldı ve floresans şiddetleri kaydedildi. Trifluralin konsantrasyonuna karşı 383 ve 416 nm’deki floresans şiddetleri grafiğe geçirildi (Şekil 23 ve Şekil 24). R^2 değeri 383 nm emisyon dalga boyu olarak seçildiğinde 416 nm’deki R^2 değerine göre daha yüksekti. Ayrıca GK verileri de 383 nm’deki ölçümlerde daha yüksek bulunduğu için emisyon dalga boyu olarak 383 nm belirlendi.

KNN’lerin floresans şiddeti üzerinde pH etkisi de incelendi. Bunun için önce sadece KNN çözeltisinin pH’ı, tampon çözeltilerle 2-12 aralığına ayarlandı, floresans spektrumları alındı ve pH’a karşı 383 nm’deki floresans şiddetleri grafiğe geçirildi. Şekil 25’te bu grafiği göstermektedir. Şekil 25’ten de görüldüğü gibi en yüksek floresans şiddeti pH=8’de elde edilmiştir.

Trifluralin varlığında pH'ın etkisini belirlemek için ayrıca doğrusal aralığın üst sınırı olan 50 mg/L trifluralin içeren KNN çözeltilerinin çeşitli tamponlarla pH'ları 2-12 arasında ayarlandı ve floresans spektrumları kaydedildi. pH'a karşı 383 nm'deki floresans şiddetleri grafiğe geçirildi. Şekil 26, bu grafiği göstermektedir. Şekil 26'dan da görüldüğü gibi en yüksek floresans şiddeti trifluralin varlığında pH=8'de elde edilmiştir. KNN çözeltisinin kendi başına floresans şiddeti de trifluralinle birlikteki floresans şiddeti de pH=8'de en yüksek olduğu için herhangi bir tampon çözelti kullanılmadan çalışmalara devam edilmeye karar verilmiştir. Bununla birlikte Şekil 25'teki pH=4 ve pH=7'deki sonuçları görmek açısından ölçümler bu pH'larda da yapılmıştır. Ancak GK değerleri bu pH'larda yapılan ölçümlerde çok düşük olduğu için ve KNN çözeltilerinin kendi pH'ları olan 8'de elde edilen GK sonuçları %89,3'ten yüksek olduğu için KNN'lerin kendi pH'larında ölçümlerin yapılmasına karar verilmiştir.

KNN'ler ile trifluralin tayini için yapılan kalibrasyon çalışmalarında önce standart kalibrasyon grafikleri kullanılarak ekleme-geri kazanım çalışmaları ile GK değerleri hesaplandı. Ancak sadece musluk suyu için bu kalibrasyonun doğru sonuçlar verdiği belirlendi. Mor lahana ve havuç örneklerinde standart kalibrasyon grafikleri ile yüksek GK değerleri elde edilemediği için bu örneklerin analizinde literatürde bilinen bir modifiye standart ekleme yöntemi uygulandı (Çağlar vd., 2016). Modifiye standart ekleme yönteminde deneysel kısımda açıklanan çözeltiler hazırlandı. Bütün tüplerde sabit miktarda trifluralin bulunması sağlanmıştır. Bu sabit trifluralin konsantrasyonunun optimize edilmesi, metodun GK değerlerini önemli ölçüde etkilediği için optimizasyon çalışması yapıldı.

Tablo 2'de mor lahana için denenen sabit trifluralin konsantrasyonları ve % hata değerleri görülmektedir. Tablo 2'den de görüldüğü gibi tüplerdeki sabit trifluralin miktarı 2,0 mg/L olduğunda hata %3,3 olarak bulunduğu için bu konsantrasyonun optimum konsantrasyon olduğuna karar verilmiştir. Diğer konsantrasyonlar için hatalar %14'ten büyük olarak bulunmuştur.

Benzer optimizasyon çalışması havuç için de yapılmıştır. Tablo 3'te havuç için denenen sabit trifluralin konsantrasyonları ve % hata değerleri görülmektedir. Tablo 3'ten de görüldüğü gibi tüplerdeki sabit trifluralin konsantrasyonu havuç için 0,1 mg/L olduğunda hata %1,3 olarak bulunduğu için bu konsantrasyonun optimum konsantrasyon olduğuna karar verildi. Diğer konsantrasyonlar için hatalar %17'ten büyük olarak bulunmuştur.

4.8. Validasyon Çalışmaları

4.8.1. Doğruluk ve Kesinlik

Analiz yönteminin doğruluğu musluk suyu, havuç ve mor lahana örneklerinde ekleme geri kazanım çalışmaları ile verilmiştir. Tablo 4'ten de görüldüğü üzere musluk suyunda dış kalibrasyon yöntemiyle % GK'ler 89,3 ile 108,7 arasındadır. Gün içi ve günler arası kesinlikler de Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 5'ten de görüldüğü üzere havuç örneğinde 1,0 ve 3,0 mg/L trifluralin eklenmiş örnekler için modifiye standart ekleme yöntemiyle günler arası ölçümlerde % GK'ler 93,3 ile 100,6 arasındadır. Günler arası kesinlikleri de Tablo 5'ten % BSS olarak 6,7-8,6 arasında bulunmuştur. Tablo 5'te görüldüğü üzere bu konsantrasyonlar için gün içi ölçümlerde % GK'ler 94,3 ile 98,7 arasındadır. Bu ölçümlerdeki kesinlikler Tablo 5'te görüldüğü gibi %BSS olarak 5,6-6,5 arasında bulunmuştur.

Tablo 6'da görüldüğü üzere mor lahana örneğinde 1,0 ve 3,0 mg/L trifluralin eklenmiş örnekler için modifiye standart ekleme yöntemiyle günler arası ölçümlerde % GK'ler 94,8 ile 96,1 arasındadır. Günler arası kesinlikler de Tablo 6'dan % BSS olarak 5,7-7,8 arasında bulunmuştur. Tablo 6'da görüldüğü üzere bu konsantrasyonlar için gün içi ölçümlerde % GK'ler 101,3 ile 103,3 arasındadır. Bu ölçümlerdeki kesinlikler Tablo 6'da görüldüğü gibi %BSS olarak 3,8-11,2 arasında bulunmuştur.

Bu sonuçlar önerilen yöntemin yüksek doğruluk ve yüksek kesinliğe sahip olduğunu göstermektedir.

4.8.2. GS ve TS Değerleri

Tablo 7 incelendiğinde, KNN'ler ile trifluralin tayininde musluk suyunda GS ve TS değerleri yapılan hesaplamalar sonucunda sırasıyla 0,34 ve 1,03 olarak bulunmuştur. WHO'ya göre sulara bulunacak maksimum trifluralin miktarı 0,02 mg/L olarak belirlenmiştir (WHO, 2022). Bu çalışmada bulunan TS miktarından oldukça düşüktür. Literatüre bakıldığında bu çalışmadaki GS değeri yüksektir (Shokri vd., 2022; Barbosa vd., 2017; Valenzuela vd., 2020). Havuç numunesinde GS ve TS değerleri sırasıyla 0,51 ve 1,53 bulunmuştur. EFSA ise havuçta bulunabilecek maksimum trifluralin miktarını 1 mg/L olarak önermektedir (EFSA, 2013). Bu çalışmadaki GS değerine oldukça yakındır. Mor lahana numunesinde ise GS ve TS değerleri sırasıyla 0,48 ve 1,43 bulunmuştur. EFSA mor lahanada

bulunabilecek maksimum trifluralin miktarını 0,5 mg/L olarak önermektedir ve bu değer bu çalışmadaki GS değerinden düşüktür. Literatürde yer alan bir çalışmada elmadaki trifluralin tayin edilmiş ve GS değeri 0,2 ng/g olara belirlenmiştir (Valenzuela vd., 2023).

4.8.3. Doğrusal Aralık

Yapılan spektrofotometrik titrasyonlar sonucunda artan trifluralin konsantrasyonuna KNN'lerin floresans şiddetinde düzenli bir azalma olmuştur. Bu düzenli azalan doğrusal aralık 1-50 mg/L olarak bulunmuştur.

4.8.4. Yabancı Pestisit Etkisi

Geliştirilen yöntemin karmaşık matrislerdeki uygulanabilirliğini ve seçiciliğini değerlendirmek amacıyla, bazı yaygın pestisitlerin trifluralin tayini üzerindeki potansiyel girişim etkileri araştırılmıştır. Bu doğrultuda, sabit miktarda (1 mg/L) trifluralin içeren KNN çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda çeşitli pestisitler ilave edilerek, önerilen spektrofotometrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde, yabancı pestisitlerin varlığında floresans şiddetinde meydana gelen değişimler izlenmiş ve yöntemin seçiciliği değerlendirilmiştir. %5'ten daha düşük bağıl hata kriteri esas alınarak, yöntem için çeşitli yabancı pestisitlere karşı tolerans sınırları belirlenmiş olup, bu değerlere ilişkin bulgular Tablo 8'de verilmiştir. Tablo 8 incelendiğinde, trifluralin varlığında en az girişime neden olan pestisitler iprodion, metoksiklor, tebukonazol, klorpirifos, penkonazol ve metalaksil sırasını izlemektedir. Trifluralin konsantrasyonunun bu pestisit konsantrasyonlarına oranı 1:100'dür. Metamidofos ve azinfos etil pestisitlerinde ise bu oran 1:60'tır. Trifluralin varlığında ortamda klorpirifos, iprodion, metoksiklor, metalaksil, penkonazol ve tebukonazol birlikte bulunduğunda % Bağıl Hata 3,3 ve konsantrasyon oranı ise 1:25'tir. Bu sonuçlar diğer pestisitlerin ortamda bulunması durumunda trifluralin tayinini etkilemediği görülmektedir.

4.9. Floresans Sönüm Mekanizması

Trifluralin ile KNN'ler arasındaki etkileşimin floresans sönüm mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla, bu etkileşime sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen spektrofotometrik ölçümler sonucunda elde edilen veriler, sönüm sürecinin

dinamik mi yoksa statik mi olduğunu belirlemeye yönelik değerlendirilmiştir. Çalışmada 298 K, 333 K ve 353 K gibi farklı sıcaklıklarda ölçülen floresans şiddetleri kullanılarak çizilen Stern-Volmer grafiği (Şekil 34) incelendiğinde, sıcaklık artışıyla grafiğin eğiminin azalması trifluralin etkisi ile gözlenen sönümde statik sönümün etkili olduğunu göstermiştir (Başoğlu vd. 2015; Sun vd. 2008).

4.10. Analitik Performans Verileri

Trifluralin tayinine yönelik geliştirilen yöntemlerin analitik performans parametreleri; uyarma ve emisyon dalga boyları, GS, TS, doğrusal aralık ve determinasyon katsayısı (R^2) gibi kriterler temelinde değerlendirilmiştir. Tüm yöntemlerde uyarma dalga boyu 340 nm, emisyon dalga boyu ise 383 nm olarak belirlenmiş olup, doğrusal tayin aralığı 1,0–50,0 mg/L arasında bulunmuştur.

Analitik performans verilerine ait detaylar incelendiğinde, musluk suyu örneklerinde standart kalibrasyon grafiği kullanılarak gerçekleştirilen tayinlerde geliştirilen floresan tabanlı yöntemin TS değeri 1,03 mg/L olarak hesaplanmıştır (Tablo 9). Modifiye edilmiş standart ekleme yöntemi kullanılarak yapılan tayinlerde ise havuçta TS değeri 1,53 mg/L (Tablo 10) ve mor lahanada 1,43 mg/L (Tablo 11) olarak tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar, geliştirilen yöntemlerin farklı matrikslerde güvenilir ve duyarlı kantitatif analizler gerçekleştirme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

4.11. Literatürde KNN'ler ile Yapılan Çalışmaların Karşılaştırması

Sentezlenen KNN'lerin, incelenen pestisitler arasında özellikle trifluraline karşı yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında, zeytin çekirdeklerinden piroliz yöntemiyle (400 °C, 3 saat) sentezlenen KNN'ler kullanılarak trifluralin tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen floresans temelli yöntem ile musluk suyu, havuç ve mor lahanada örneklerinde sırasıyla 0,34 mg/L, 0,51 mg/L ve 0,48 mg/L düzeylerinde GS değerleri elde edilmiştir. Yöntemin doğrusal aralığı 1,0–50,0 mg/L arasında belirlenmiştir.

Literatür incelendiğinde, KNN'ler temelli floresans yöntemleri ile trifluralin tayinine ilişkin sınırlı sayıda çalışmanın yer aldığı görülmektedir (Lai vd., 2020; Gogoi & Chowdhury, 2020; Shokri vd., 2022; Yousefi, 2018; Valenzuela vd., 2020; Valenzuela vd., 2023). Elde edilen bulgular, literatürde benzer amaçlarla kullanılan karbon esaslı

nanomalzemelerle yapılan çalışmalara kıyasla değerlendirildiğinde, yöntemin çevresel örneklerde pestisit tayini açısından rekabetçi bir hassasiyet sunduğu görülmektedir.

Tablo 13'te trifluralin tayini için farklı yöntemlere dayanan karşılaştırmalı literatür verileri verilmiştir. Taze çeri domatesten elde edilen KNN'lerle toprak örneklerinde spektrofotometrik trifluralin tayini gerçekleştirilmiş ve 0,5 nM'lik bir GS değeri raporlanmıştır (Lai vd., 2020). Bu değer oldukça düşük olsa da kullanılan numune matrisi farklıdır. Polietilen glikol kullanılarak 180 °C'de 1 saatlik piroliz işlemiyle elde edilen KNN'lerle gerçekleştirilen toprak analizinde 7,89 µM düzeyinde bir GS elde edilmiştir (Gogoi & Chowdhury, 2020). Bu değer, bu tezde elde edilen GS değerinden belirgin şekilde yüksektir, dolayısıyla önerilen yöntemin duyarlılık açısından daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Borik asit ve üre kullanılarak otoklav yöntemiyle sentezlenen KNN'ler ile hem su hem toprak örneklerinde 6,0 nM düzeyinde GS elde edilmiştir (Shokri vd., 2022). Yöntem oldukça hassas olsa da 20 saatlik sentez süresi ve daha karmaşık işlem basamakları bu yöntemin zaman ve maliyet açısından sınırlayıcı olabileceğini göstermektedir. Buna karşılık bu tezde kullanılan piroliz yöntemi hem daha kısa sürede tamamlanmakta hem de atık bir biyokütle kaynağını değerlendirmektedir. Çevresel su örneklerinde GC-MS ile pestisit analizleri gerçekleştirilmiş ve ng/L ile µg/L düzeylerinde GS değerleri elde edilmiştir (Valenzuela vd. 2023; Valenzuela vd. 2020; Barbosa vd. 2017). Bu yöntemlerin yüksek hassasiyetlerine rağmen, ön işlem sürecinin karmaşıklığı, analiz süresinin uzunluğu ve pahalı ekipman gereksinimi, bunların rutin uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu bağlamda, tez kapsamında geliştirilen floresans temelli yöntem ekipman maliyetlerinin düşüklüğü, çalışma prosedürünün basitliği ve hızlı analiz yapılabilmesi gibi avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır.

Tablo 13'te trifluralin tayininde genellikle gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ve elektrokimyasal teknikler gibi yüksek duyarlılığa sahip ancak pahalı ve karmaşık yöntemlerin tercih edildiğini ortaya koymaktadır (Valenzuela vd. 2023; Valenzuela vd. 2020; Barbosa vd. 2017). Bununla birlikte, bu yöntemlerde kullanılan KNN'ler benzeri nanoyapıların sentezinde çok sayıda kimyasal madde kullanılması, uzun süreli reaksiyon süreleri, yüksek sıcaklık ve/veya inert atmosfer gibi zorlu sentez koşulları gerekmesi, bu yaklaşımların uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır (Mirabi-Semnakhani vd. 2011; Barbosa vd. 2017; Valenzuela vd. 2020). Buna karşın, bu çalışmada geliştirilen yöntem, düşük maliyetli başlangıç maddeleri ile çevre dostu ve basit bir sentez yaklaşımı kullanılarak elde edilen KNN'ler aracılığıyla, seçici ve hızlı bir trifluralin tayini imkânı

sunmaktadır. Bu yönüyle, önerilen yöntem alternatif spektrofotometrik analiz yaklaşımları arasında önemli bir potansiyel taşımaktadır. Ayrıca, kullanılan doğal ve atık kaynaklı karbon kaynağı (zeytin çekirdeği) sayesinde yöntem, sürdürülebilirlik ilkelerine de katkı sunmaktadır.



Tablo 13. Literatürde KNN'lerin kullanıldığı trifluralin tayinine yönelik bazı yöntemler

Başlangıç maddesi	Sentez yöntemi	Tayin metodu	Numune	GS	%R	Referans
Taze çeri domates	HY (180 °C'de 6 saat)	FL	Toprak	0,5 nM	94,6-103,2	(Lai vd., 2020)
Polietilen glikol	Piroliz (180 °C'de 1 saat)	FL	Toprak	7,89 µM		(Gogoi & Chowdhury, 2020)
Borik asit ve üre	Paslanmaz çelik otoklavda (210°C'de 20 saat)	KL	Su ve toprak	6,0 nM	Suda: 98-106 Toprakta: 94-104	(Shokri vd., 2022)
Bakır nanotel CuSO ₄ · 5H ₂ O, NH ₄ OH, NaOH	KY	EK	Toprak	0,008 nmol/L	Toprakta: 99,3-101,5	(Mirabi-Semnakolaii vd., 2011)
Nar kabuğu	Fırında 650°C'de 3 saat	Sulu çözeltiden uzaklaştırma	Sulu çözelti		Uzaklaştırma verimliliği: 88	(Yousefi, 2018)
Çok duvarlı karbon nanotüp)	KBB	GC-MS	Çevresel su örnekleri	0,51-2,29 µg/L	79,9 -111,6	(Barbosa vd., 2017)
Metan ve asetonitril	KBB	GC-MS	Çevresel su örnekleri	0,0020 µg/L	107	(Valenzuela vd., 2020)
Karbon nanomalzeme lifleri		GC-MS	Elma	0,2 ng/g	79-98	(Valenzuela vd., 2023)
Zeytin çekirdekleri	Piroliz (400°C'de 3 saat)	FL	Musluk suyu Havuç Mor lahana	0,34 mg/L 0,51 mg/L 0,48 mg/L		Bu çalışma

HY: Hidrotermal yöntem, FL: Florimetrik, KL: Kemilüminesans, KY: Kimyasal yöntem, EK: Elektrokimyasal, KBB: Kimyasal buhar biriktirme

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, yenilenebilir ve çevre dostu bir kaynak olan zeytin çekirdeği kullanılarak piroliz yöntemi ile KNN'ler başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen KNN'ler, gösterdikleri güçlü ve seçimli floresans özellikleri sayesinde potansiyel floresan prob olarak değerlendirilmiş ve pestisit tayininde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Geliştirilen KNN'lerin pestisitlerle olan etkileşimleri detaylı şekilde incelenmiş ve dokuz farklı pestisit türü (azinfos etil, klorpirifos, iprodion, metoksiklor, metalaksil, metamidofos, penkonazol, tebukonazol ve trifluralin) ile karşılaştırmalı floresans ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda, yalnızca trifluralin pestisitinin KNN'lerin floresans spektrumunda anlamlı ve düzenli bir sönüm (quenching) etkisine sahip olduğu belirlenmiş ve bu durum KNN'lerin trifluraline karşı seçici duyarlılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu bulgu doğrultusunda, trifluralinin tayinine yönelik basit, hızlı ve çevre dostu bir spektrofotometrik analiz yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem, musluk suyu, mor lahana ve havuç gibi farklı gıda ve çevresel numunelere başarıyla uygulanmıştır. Yöntem performansı GK çalışmaları ve kesinlik ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Ayrıca, dış kalibrasyon yönteminin yetersiz kaldığı havuç ve mor lahana gibi karmaşık matrislerde, modifiye edilmiş standart ekleme yöntemi başarıyla uygulanarak matris etkisi giderilmiştir. Yöntemin seçiciliği ise, farklı pestisitlerin trifluralin tayini üzerindeki etkilerinin incelenmesiyle ortaya konmuş ve %5'in altında bağıl hata ile tolerans sınırları belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen yöntem, biyokütle bazlı KNN'lerin trifluralin tayininde kullanılabilirliğini göstermesi açısından literatüre önemli bir katkı sunmaktadır. Hem düşük maliyetli hem de çevresel açıdan sürdürülebilir olan bu yaklaşım, özellikle trifluralin gibi toksik pestisitlerin izlenmesinde etkili bir alternatif analiz yöntemi olma potansiyeli taşımaktadır.

6. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında zeytin çekirdeklerinden piroliz yöntemiyle sentezlenen KNN'ler kullanılarak trifluralin pestisitinin floresans temelli tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, geliştirilen yöntemin çevresel ve gıda kaynaklı örneklerde hassas, seçici ve uygulanabilir olduğunu ortaya koymuştur. Bu doğrultuda, çalışmanın ilerleyen dönemlerde yapılacak araştırmalara katkı sunması amacıyla bazı öneriler sunulabilir. Bu tezde yalnızca trifluralin pestisitinin tayini gerçekleştirilmiştir. Ancak geliştirilen yöntemin, yapısal benzerlik gösteren diğer pestisit türlerinin (örneğin, pendimetalin, prodiamin vb.) tayininde de kullanılıp kullanılamayacağı araştırılabilir. Çalışmada musluk suyu, havuç ve mor lahana örnekleri analiz edilmiştir. Yöntemin daha farklı matrislerde geçerliliğinin gösterilmesi amacıyla farklı sebze, meyve, içme suyu, yüzey suyu ve toprak örneklerinde de uygulanıp uygulanmadığı araştırılabilir. Geliştirilen floresans yöntemi, düşük maliyetli ve taşınabilir sensör sistemlerine entegre edilerek sahada kullanılabilir hale getirilebilir. Bu durum, pestisit kalıntılarının hızlı ve yerinde tespiti açısından önemli avantajlar sağlayacaktır. Zeytin çekirdeklerinden elde edilen KNN'lerin özellikleri piroliz sıcaklığı ve süresine bağlıdır. Gelecekteki çalışmalarda bu parametrelerin daha sistematik bir şekilde optimize edilmesi, partikül özelliklerinin kontrolünü ve optik performansın geliştirilmesini mümkün kılacaktır. Karbon kaynaklarının atık bazlı olması çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir avantajdır. Yöntemin daha geniş kabul görebilmesi için, EFSA ve EPA gibi kurumların metodolojik validasyon kriterlerine uygun biçimde standartlaştırılması ve belgelendirilmesi düşünülebilir.

7. KAYNAKLAR

- Abubakar, Y., Tijjani, H., Egbuna, C., Adetunji, C. O., Kala, S., Kryeziu, T. L., & Patrick-Iwuanyanwu, K. C. (2020). Pesticides, History, and Classification. *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*, 29–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>
- Aktar, W., Sengupta, D., & Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: Their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, 2(1), 1-12. <https://doi.org/10.2478/v10102-009-0001-7>
- Alassafi, J.E., Al-Hadeethi, Y., Aida, M.S., Roqan, I.S., Al-Shehri, S.F., Ansari, M.S., Alamodi, S., & Chen, M. (2024). Uniform blue emitting carbon nanodots synthesized from fig fruit using reverse diffusion purification. *Scientific Reports*, 14, 29254. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-80452-9>
- Alder, L., Greulich, K. O., Sandrock, C., & Zarn, J. A. (2006). Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC–MS or LC–MS/MS?. *Mass Spectrometry Reviews*, 25(6), 838–865. <https://doi.org/10.1002/mas.20091>
- Algarra, M., Orfãos, L. Dos, Alves, C. S., Moreno-Tost, R., Pino-González, M. S., Jiménez-Jiménez, J., Rodríguez-Castellón, E., Eliche-Quesada, D., Castro, E., & Luque, R. (2019). Sustainable Production of Carbon Nanoparticles from Olive Pit Biomass: Understanding Proton Transfer in the Excited State on Carbon Dots. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(12), 10493-10500. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00969>
- Alivisatos, A. P. (1996). Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 271(5251), 933–937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
- Anders, A. (2003). Tracking down the origin of arc plasma science I. Early pulsed and oscillating discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 31(5 II), 1052-1059. <https://doi.org/10.1109/TPS.2003.815476>
- Ansari, N., Lodha, A., & Menon, S. K. (2016). Smart platform for the time since death determination from vitreous humor cystine. *Biosensors and Bioelectronics*, 86, 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.06.042>
- Arshad, F., Pal, A., & Sk, M. P. (2021). Review—Aggregation-induced emission in carbon dots for potential applications. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10(2), 021001. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdfb8>
- Athika, M., Prasath, A., Duraisamy, E., Sankar Devi, V., Selva Sharma, A., & Elumalai, P. (2019). Carbon-quantum dots derived from denatured milk for efficient chromium-ion sensing and supercapacitor applications. *Materials Letters*, 241, 156-159. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.064>
- Azizi, M., Valizadeh, H., Shahgolzari, M., Talebi, M., Baybordi, E., Dadpour, M. R., Salehi, R., & Mehrmohammadi, M. (2020). Synthesis of Self-Targeted Carbon Dot with

- Ultrahigh Quantum Yield for Detection and Therapy of Cancer. *ACS Omega*, 5(38), 24628-24638. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03215>
- Baker, S. N., & Baker, G. A. (2010). Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. İçinde *Angewandte Chemie - International Edition* (C. 49, Sayı 38, ss. 6726-6744). <https://doi.org/10.1002/anie.200906623>
- Bakirci, G. T., Yaman Acay, D. B., Bakirci, F., & Ötleş, S. (2014). Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. *Food Chemistry*, 160, 379-392. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.051>
- Barbosa, F. H. F., Menezes, H. C., de Carvalho Teixeira, A. P., Serp, P., Antipoff, V., & de Lourdes Cardeal, Z. (2017). Versatile magnetic carbon nanotubes for sampling and pre concentration of pesticides in environmental water. *Talanta*, 167, 538-543. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.054>
- Başoğlu, A., Tosun, G., Ocak, M., Alp, H., Yayli, N., & Ocak, Ü. (2015). Simple time-saving method for iron determination based on fluorescence quenching of an azaflavanon-3-ol compound. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(10), 2654-2659. <https://doi.org/10.1021/jf505336d>
- Biazar, N., Poursalehi, R., & Delavari, H. (2018). Optical and structural properties of carbon dots/TiO₂ nanostructures prepared via DC arc discharge in liquid. *AIP Conference Proceedings*, 1920. <https://doi.org/10.1063/1.5018965>
- Borse, V., Thakur, M., Sengupta, S., & Srivastava, R. (2017). N-doped multi-fluorescent carbon dots for 'turn off-on' silver-biothiol dual sensing and mammalian cell imaging application. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 248, 481-492. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.158>
- Brinco, J., Guedes, P., Gomes da Silva, M., Mateus, E. P., & Ribeiro, A. B. (2023). Analysis of pesticide residues in soil: A review and comparison of methodologies. *Microchemical Journal*, 195, Article 109465. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109465>
- Callahan, H. L., Wills, N. K., & Purich, D. L. (1996). Microtubule inhibitors: Structure–activity analyses suggest rational models to identify potentially active compounds. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 40(4), 947–952. <https://doi.org/10.1128/aac.40.4.947>
- Campuzano, S., Yáñez-Sedeño, P., & Pingarrón, J. M. (2019). Carbon dots and graphene quantum dots in electrochemical biosensing. İçinde *Nanomaterials* (C. 9, Sayı 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano9040634>
- Castro, H. P. S., Pereira, M. K., Ferreira, V. C., Hickmann, J. M., & Correia, R. R. B. (2017). Optical characterization of carbon quantum dots in colloidal suspensions. *Optical Materials Express*, 7(2), 401. <https://doi.org/10.1364/ome.7.000401>
- Chen, S., Yu, Y. L., & Wang, J. H. (2018). Inner filter effect-based fluorescent sensing systems: A review. İçinde *Analytica Chimica Acta* (C. 999, ss. 13-26). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.10.026>

- Chu, K. W., Lee, S. L., Chang, C. J., & Liu, L. (2019). Recent progress of carbon dot precursors and photocatalysis applications. İçinde *Polymers* (C. 11, Sayı 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym11040689>
- Chung, H. K., Wongso, V., Sambudi, N. S., & Isnaeni. (2020). Biowaste-derived carbon dots/hydroxyapatite nanocomposite as drug delivery vehicle for acetaminophen. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 93(1), 214-223. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05141-w>
- Çağlar, Y., Saka, E. T., Alp, H., Kantekin, H., Ocak, Ü., & Ocak, M. (2016). A Simple Spectrofluorimetric Method Based on Quenching of a Nickel(II)-Phthalocyanine Complex to Determine Iron (III). *Journal of Fluorescence*, 26(4), 1381-1389. <https://doi.org/10.1007/s10895-016-1829-9>
- Dager, A., Uchida, T., Maekawa, T., & Tachibana, M. (2019). Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5>
- Das, R., Bandyopadhyay, R., & Pramanik, P. (2018). Carbon quantum dots from natural resource: A review. İçinde *Materials Today Chemistry* (C. 8, ss. 96-109). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.03.003>
- de Oliveira, B., da Silva, C. A., Rodrigues, T., Martins, J. F., & Hermes-Lima, M. (2020). Do trifluralin and tebuthiuron impair isolated rat liver mitochondria?. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 163, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2019.11.012>
- Dincer, C., Bruch, R., Costa-Rama, E., Fernández-Abedul, M. T., Merkoçi, A., Manz, A., Urban, G. A., & Güder, F. (2019). Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring. *Advanced Materials*, 31(30). <https://doi.org/10.1002/adma.201806739>
- Ding, Y. Y., Gong, X. J., Liu, Y., Lu, W. J., Gao, Y. F., Xian, M., Shuang, S. M., & Dong, C. (2018). Facile preparation of bright orange fluorescent carbon dots and the constructed biosensing platform for the detection of pH in living cells. *Talanta*, 189, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.060>
- Drum, C. (1980). *Soil chemistry of pesticides*. PPG Industries, Inc.
- Epp, J. B., Schmitzer, P. R., & Crouse, G. D. (2018). Fifty years of herbicide research: comparing the discovery of trifluralin and halauxifen-methyl. *Pest Management Science*, 74(1), 9-16. <https://doi.org/10.1002/ps.4657>
- Ertas, Ö. S., & Kayalı, A. (2005). Analitik yöntem geçerliliğine genel bir bakış: an overview on analytical method validation. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 34(1), 001–017. https://doi.org/10.1501/eczfak_00000000014
- Estellano, V. H., Pozo, K., Efstathiou, C., Pozo, K., Corsolini, S., & Focardi, S. (2015). Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPs) in the

- Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers. *Environmental Pollution*, 205, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.05.002>
- European Food Safety Authority (EFSA). (2008). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance trifluralin. *EFSA Journal*, 139, 1-78. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.139r>
- European Food Safety Authority (EFSA). 2013. Reasoned opinion on the review of the existin maximum residue levels (MRLs) for trifluralin according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. *EFSA Journal*, 11(4):3193, 16 pp. doi:10.2903/j.efsa.2013.3193.
- Fantke, P., Gillespie, B. W., Juraske, R., & Jolliet, O. (2014). Estimating half-lives for pesticide dissipation from plants. *Environmental Science and Technology*, 48(15), 8588-8602. <https://doi.org/10.1021/es500434p>
- Fernandes, D., Krysmann, M. J., & Kalarakis, A. (2015). Carbon dot based nanopowders and their application for fingerprint recovery. *Chemical Communications*, 51(23), 4902-4905. <https://doi.org/10.1039/c5cc00468c>
- Fernandes, D., Krysmann, M. J., & Kalarakis, A. (2016). Carbogenically coated silica nanoparticles and their forensic applications. *Chemical Communications*, 52(53), 8294-8296. <https://doi.org/10.1039/c6cc02556k>
- Fernandes, T. C. C., Pizano, M. A., & Marin-Morales, M. A. (2013). Characterization, modes of action and effects of trifluralin: A review. İçinde M. A. Pizano (Ed.), *Herbicides—Current research and case studies in use* (pp. 489–515). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/55169>
- Fernandes, T. C., Mazzeo, D. E., & Marin-Morales, M. A. (2009). Origin of nuclear and chromosomal alterations derived from the action of an aneugenic agent--Trifluralin herbicide. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(6), 1680–1686. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.03.014>
- Freire, M. S., Silva, H. J. B., Albuquerque, G. M., Monte, J. P., Lima, M. T. A., Silva, J. J., Pereira, G. A. L., & Pereira, G. (2024). Advances on chalcogenide quantum dots-based sensors for environmental pollutants monitoring. *Science of the Total Environment*, 931, 172848. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172848>
- Fucic, A., Duca, R. C., Galea, K. S., Maric, T., Garcia, K., Bloom, M. S., Andersen, H. R., & Vena, J. E. (2021). Reproductive health risks associated with occupational and environmental exposure to pesticides. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(12), 6576. <https://doi.org/10.3390/ijerph18126576>
- Gámiz-Gracia, L., García-Campaña, A. M., Soto-Chinchilla, J. J., Huertas-Pérez, J. F., & González-Casado, A. (2005). Analysis of pesticides by chemiluminescence detection in the liquid phase. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 24(11), 927-942. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.05.009>
- Ge, L., Hu, G., Shi, B., Guo, Q., Li, L., Zhao, L., & Li, J. (2019). Photoluminescence of carbon dots prepared by ball milling and their application in Hela cell imaging. *Applied*

Physics A: Materials Science and Processing, 125(9). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2939-4>

- George, D. R., Finn, R. D., Graham, K. M., & Sparagano, O. A. (2014). Present and future potential of plant-derived products to control arthropods of veterinary and medical significance. In *Parasites and Vectors* (Vol. 7, Issue 1). <https://doi.org/10.1186/1756-3305-7-28>
- Giglio, A., & Vommaro, M. L. (2022). Dinitroaniline herbicides: A comprehensive review of toxicity and mechanisms including Trifluralin-induced oxidative stress and DNA damage. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 12345–12360. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23169-4>
- Gogoi, J., & Chowdhury, D. (2020). Calcium-modified carbon dots derived from polyethylene glycol: fluorescence-based detection of Trifluralin herbicide. *Journal of Materials Science*, 55(25), 11597–11608. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04839-5>
- 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>
- Grover, R., Wolt, J. D., Cessna, A. J., & Schiefer, H. B. (1997). Environmental fate of trifluralin. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 153, 1–64. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2302-3_1
- Gunnell, D., Eddleston, M., Phillips, M. R., & Konradsen, F. (2007). The global distribution of fatal pesticide self-poisoning: Systematic review. *Içinde BMC Public Health* (C. 7). <https://doi.org/10.1186/1471-2458-7-357>
- Guo, R., Li, T., & Shi, S. (2019). Aggregation-induced emission enhancement of carbon quantum dots and applications in light emitting devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(17), 5148–5154. <https://doi.org/10.1039/C9TC01138B>
- Gümrükçüoğlu, A., Ocak, M., Kolaylı, S., Dinç, S., Altın, I., Gün, S., & Turgut Ocak, Ü. (2025). Spectrofluorometric determination of Fe³⁺, Pd²⁺, and Sn²⁺ ions using carbon nanodots derived from hazelnut shells. *Methods and Applications in Fluorescence*, 13(3). <https://doi.org/10.1088/2050-6120/add1aa>
- Hailu, A., Tucho, G. T., Gure, A., & Mekonen, S. (2025). Pesticide exposure and acute health problems among pesticide processing industry workers in Ethiopia. *Toxicology Reports*, 14, 101997. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2025.101997>
- Hallaji, Z., Kalji, S. O., Bagheri, Z., Sadeghizadeh, M., & Ranjbar, B. (2025). Chiral carbon dot as a fluorescent stain with enantiomer-dependent cell imaging. *Scientific Reports*, 15(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-025-96509-2>
- Han, Y., Huang, H., Zhang, H., Liu, Y., Han, X., Liu, R., Li, H., & Kang, Z. (2014). Carbon quantum dots with photoenhanced hydrogen-bond catalytic activity in aldol condensations. *ACS Catalysis*, 4(3), 781–787. <https://doi.org/10.1021/cs401118x>

- Hasanzadeh, A., Khataee, A., Zarei, M., & Joo, S. W. (2018). Photo-assisted electrochemical abatement of trifluralin using a cathode containing a C60-carbon nanotubes composite. *Chemosphere*, 199, 510-523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.061>
- Hassanvand, Z., Jalali, F., Nazari, M., Parnianchi, F., & Santoro, C. (2021). Carbon Nanodots in Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. İçinde *ChemElectroChem* (C. 8, Sayı 1, ss. 15-35). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/celc.202001229>
- Hernández-Mesa, M., & Moreno-González, D. (2022). Current role of mass spectrometry in the determination of pesticide residues in food. *Separations*, 9(6), 148. <https://doi.org/10.3390/separations9060148>
- Hersey, M., Berger, S. N., Holmes, J., West, A., & Hashemi, P. (2019). Recent Developments in Carbon Sensors for At-Source Electroanalysis. İçinde *Analytical Chemistry* (C. 91, Sayı 1, ss. 27-43). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05151>
- Hu, S., Wei, Z., Chang, Q., Trinchì, A., & Yang, J. (2016). A facile and green method towards coal-based fluorescent carbon dots with photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 378, 402-407. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.038>
- Hu, S., Zhao, Q., Chang, Q., Yang, J., & Liu, J. (2014). Enhanced performance of Fe³⁺-detection via fluorescence resonance energy transfer between carbon quantum dots and Rhodamine B. *RSC Advances*, 4(77), 41069-41075. <https://doi.org/10.1039/c4ra06371f>
- Hu, Y., & Gao, Z. (2020). Sewage sludge in microwave oven: A sustainable synthetic approach toward carbon dots for fluorescent sensing of paranitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121048. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121048>
- Huang, H., Lv, J. J., Zhou, D. L., Bao, N., Xu, Y., Wang, A. J., & Feng, J. J. (2013). One-pot green synthesis of nitrogen-doped carbon nanoparticles as fluorescent probes for mercury ions. *RSC Advances*, 3(44), 21691-21696. <https://doi.org/10.1039/c3ra43452d>
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603-605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- Iqbal, A., Tian, Y., Wang, X., Gong, D., Guo, Y., Iqbal, K., Wang, Z., Liu, W., & Qin, W. (2016). Carbon dots prepared by solid state method via citric acid and 1,10-phenanthroline for selective and sensing detection of Fe²⁺ and Fe³⁺. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 237, 408-415. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.126>
- Jamalipour, P., Choobkar, N., Abrishamkar, M., & Pournamdari, E. (2022). Design of fluorescent method for sensing toxic diazinon in water samples using PbS quantum dots-based gelatin. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 57(9), 720-728. <https://doi.org/10.1080/03601234.2022.2103936>
- Jayaraj, R., Megha, P., & Sreedev, P. (2016). Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. İçinde

- Interdisciplinary Toxicology* (C. 9, Sayı 3-4, ss. 90-100). Slovak Toxicology Society. <https://doi.org/10.1515/intox-2016-0012>
- Jelinek, R. (2017). Characterization and physical properties of carbon-dots. İçinde *Carbon Nanostructures* (C. 0, Sayı 9783319439099, ss. 29-46). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43911-2_3
- Ji, H., Zhou, F., Gu, J., Shu, C., Xi, K., & Jia, X. (2016). Nitrogen-doped carbon dots as a new substrate for sensitive glucose determination. *Sensors (Switzerland)*, 16(5). <https://doi.org/10.3390/s16050630>
- Joshi, K. V., Joshi, B. K., Pandya, A., Sutariya, P. G., & Menon, S. K. (2012). Calixarene capped ZnS quantum dots as an optical nanoprobe for detection and determination of menadione. *Analyst*, 137(20), 4647-4650. <https://doi.org/10.1039/c2an35766f>
- Kadyan, P., Thillai Arasu, P., & Kataria, S. K. (2024). Graphene Quantum Dots: Green Synthesis, Characterization, and Antioxidant and Antimicrobial Potential. *International Journal of Biomaterials*, 2024. <https://doi.org/10.1155/2024/2626006>
- Kailasa, S. K., Ha, S., Baek, S. H., Phan, L. M. T., Kim, S., Kwak, K., & Park, T. J. (2019). Tuning of carbon dots emission color for sensing of Fe³⁺ ion and bioimaging applications. *Materials Science and Engineering C*, 98(September 2018), 834-842. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.002>
- Karoui, R., & Blecker, C. (2011). Fluorescence Spectroscopy Measurement for Quality Assessment of Food Systems-a Review. İçinde *Food and Bioprocess Technology* (C. 4, Sayı 3, ss. 364-386). <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0370-0>
- Kayani, K. F., Shatery, O. B. A., Mustafa, M. S., Alshatteri, A. H., Mohammed, S. J., & Aziz, S. B. (2024). Environmentally sustainable synthesis of whey-based carbon dots for ferric ion detection in human serum and water samples: evaluating the greenness of the method. *RSC Advances*, 14(8), 5012-5021. <https://doi.org/10.1039/d3ra08680a>
- Ke, C. B., Lu, T. L., & Chen, J. L. (2018). Capacitively coupled plasma discharge of ionic liquid solutions to synthesize carbon dots as fluorescent sensors. *Nanomaterials*, 8(6). <https://doi.org/10.3390/nano8060372>
- Khan, Y., Sadia, H., Ali Shah, S. Z., Khan, M. N., Shah, A. A., Ullah, N., Ullah, M. F., Bibi, H., Bafakeeh, O. T., Ben Khedher, N., Eldin, S. M., Fadhl, B. M., & Khan, M. I. (2022). Classification, Synthetic, and Characterization Approaches to Nanoparticles, and Their Applications in Various Fields of Nanotechnology: A Review. İçinde *Catalysts* (C. 12, Sayı 11). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/catal12111386>
- Kim, K. H., Kabir, E., & Jahan, S. A. (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects. İçinde *Science of the Total Environment* (C. 575, ss. 525-535). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>
- Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H., & Seto, T. (2017). Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review. İçinde *KONA Powder and Particle Journal* (C. 2017, Sayı

- 34, ss. 80-90). Hosokawa Powder Technology Foundation.
<https://doi.org/10.14356/kona.2017009>
- Kurian, M., & Paul, A. (2021). Recent trends in the use of green sources for carbon dot synthesis-A short review. *Carbon Trends*, 3, 32.
<https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.10>
- Lai, Z., Guo, X., Cheng, Z., Ruan, G., & Du, F. (2020). Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Cherry Tomatoes for Highly Effective Detection of Trifluralin Herbicide in Soil Samples. *ChemistrySelect*, 5(6), 1956-1960.
<https://doi.org/10.1002/slct.201904517>
- Lakowicz, J. R. (2006). Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd Principles of fluorescence spectroscopy, Springer, New York, USA, 3rd edn, 2006. İçinde *Principles of fluorescence spectroscopy, Springer, New York, USA, 3rd edn, 2006.*
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Langer, M., Paloncýová, M., Medved', M., Pykal, M., Nachtigallová, D., Shi, B., Aquino, A. J. A., Lischka, H., & Otyepka, M. (2021). Progress and challenges in understanding of photoluminescence properties of carbon dots based on theoretical computations. İçinde *Applied Materials Today* (C. 22). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100924>
- Leonard, J. A., Nelms, M., Craig, E., Perron, M., Pope-Varsalona, H., Dobreniecki, S., Lowit, A., & Tan, Y.-M. (2019). A weight-of-evidence approach to investigate potential common mechanisms in pesticide groups to support cumulative risk assessment: A case study with dinitroaniline pesticides. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 107, 104419. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.104419>
- Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J., Lian, S., Tsang, C. H. A., Yang, X. & Lee, S-T. (2010). Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(26), 4430-4434.
<https://doi.org/10.1002/anie.200906154>
- Li, Y. K., Yang, T., Chen, M. L., & Wang, J. H. (2018). Supported carbon dots serve as high-performance adsorbent for the retention of trace cadmium. *Talanta*, 180, 18-24.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.020>
- Lin, B., Yan, Y., Guo, M., Cao, Y., Yu, Y., Zhang, T., Huang, Y., & Wu, D. (2018). Modification-free carbon dots as turn-on fluorescence probe for detection of organophosphorus pesticides. *Food Chemistry*, 245, 1176-1182.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.038>
- Liu, H., Li, Z., Sun, Y., Geng, X., Hu, Y., Meng, H., Ge, J., & Qu, L. (2018). Synthesis of Luminescent Carbon Dots with Ultrahigh Quantum Yield and Inherent Folate Receptor-Positive Cancer Cell Targetability. *Scientific Reports*, 8(1).
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-19373-3>
- Liu, H., Ye, T., & Mao, C. (2007). Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(34), 6473-6475.
<https://doi.org/10.1002/anie.200701271>

- Liu, H., Zhao, Q., Liu, J., Ma, X., Rao, Y., Shao, X., Li, Z., Wu, W., Ning, H., & Wu, M. (2017). Synergistically enhanced activity of nitrogen-doped carbon dots/graphene composites for oxygen reduction reaction. *Applied Surface Science*, 423, 909-916. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.225>
- Liu, W., Diao, H., Chang, H., Wang, H., Li, T., & Wei, W. (2017). Green synthesis of carbon dots from rose-heart radish and application for Fe³⁺ detection and cell imaging. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 241, 190-198. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.068>
- Liu, X., Wei, S., Diao, Q., Ma, P., Xu, L., Xu, S., Sun, Y., Song, D., & Wang, X. (2017). Hydrothermal synthesis of N-doped carbon dots for selective fluorescent sensing and cellular imaging of cobalt(II). *Microchimica Acta*, 184(10), 3825-3831. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2367-0>
- Liu, X., Liu, J., Zheng, B., Yang, L., Dai, J., Zhuang, Z., Du, J., Guo, Y. & Xiao, D. (2017). N-doped carbon dots: Green and efficient synthesis on a large-scale and their application in fluorescent pH sensing. *New Journal of Chemistry*, 41(19), 10607–10612. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01889D>
- Liu, Y., Han, F., Li, F., Zhao, Y., Chen, M., Xu, Z., Zheng, X., Hu, H., Yao, J., Guo, T., Lin, W., Zheng, Y., You, B., Liu, P., Li, Y., & Qian, L. (2019). Inkjet-printed unclonable quantum dot fluorescent anti-counterfeiting labels with artificial intelligence authentication. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10406-7>
- Long, E. Y., & Krupke, C. H. (2016). Non-cultivated plants present a season-long route of pesticide exposure for honey bees. *Nature Communications*, 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms11629>
- Lou, Y., Hao, X., Liao, L., Zhang, K., Chen, S., Li, Z., Ou, J., Qin, A., & Li, Z. (2021). Recent advances of biomass carbon dots on syntheses, characterization, luminescence mechanism, and sensing applications. *Nano Select*, 2(6), 1117-1145. <https://doi.org/10.1002/nano.202000232>
- Ma, C., Yin, C., Fan, Y., Yang, X., & Zhou, X. (2019). Highly efficient synthesis of N-doped carbon dots with excellent stability through pyrolysis method. *Journal of Materials Science*, 54(13), 9372-9384. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03585-7>
- Ma, X., Dong, Y., Sun, H., & Chen, N. (2017). Highly fluorescent carbon dots from peanut shells as potential probes for copper ion: The optimization and analysis of the synthetic process. *Materials Today Chemistry*, 5, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2017.04.004>
- Mahmoud, M. E., Fekry, N. A., & Abdelfattah, A. M. (2020). Removal of uranium (VI) from water by the action of microwave-rapid green synthesized carbon quantum dots from starch-water system and supported onto polymeric matrix. *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122770. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122770>

- Mandal, P., Sahoo, D., Sarkar, P., Chakraborty, K., & Das, S. (2019). Fluorescence turn-on and turn-off sensing of pesticides by carbon dot-based sensor. *New Journal of Chemistry*, 43(30), 12137-12151. <https://doi.org/10.1039/c9nj03192h>
- Marimuthu, M., Xu, K., Song, W., Chen, Q., & Wen, H. (2025). Safeguarding food safety: Nanomaterials-based fluorescent sensors for pesticide tracing. *Food Chemistry*, 463(Pt 3), 141288. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141288>
- Martínez-Periñán, E., Bravo, I., Rowley-Neale, S. J., Lorenzo, E., & Banks, C. E. (2018). Carbon Nanodots as Electrocatalysts towards the Oxygen Reduction Reaction. *Electroanalysis*, 30(3), 436-444. <https://doi.org/10.1002/elan.201700718>
- Mehdinia, A., Mashkani, M., Jabbari, A., Niroumand, R., Ghenaatian, H. R., Fereidouni, N., & Nabid, M. R. (2020). Extraction of trace amounts of cadmium in fish and mollusk by Fe₃O₄@N-carbon quantum dots as adsorbent. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14(2), 725-734. <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00319-w>
- Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486-501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>
- Mewada, A., Pandey, S., Shinde, S., Mishra, N., Oza, G., Thakur, M., Sharon, M., & Sharon, M. (2013). Green synthesis of biocompatible carbon dots using aqueous extract of *Trapa bispinosa* peel. *Materials Science and Engineering C*, 33(5), 2914-2917. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.018>
- Miao, S., Liang, K., & Kong, B. (2020). Förster resonance energy transfer (FRET) paired carbon dot-based complex nanoprobe: Versatile platforms for sensing and imaging applications. İçinde *Materials Chemistry Frontiers* (C. 4, Sayı 1, ss. 128-139). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9qm00538b>
- Mintz, K. J., Bartoli, M., Rovere, M., Zhou, Y., Hettiarachchi, S. D., Paudyal, S., Chen, J., Domena, J. B., Liyanage, P. Y., Sampson, R., Khadka, D., Pandey, R. R., Huang, S., Chusuei, C. C., Tagliaferro, A., & Leblanc, R. M. (2021). A deep investigation into the structure of carbon dots. *Carbon*, 173, 433-447. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.017>
- Mirabi-Semnokolaii, A., Daneshgar, P., Moosavi-Movahedi, A. A., Rezayat, M., Norouzi, P., Nemati, A., & Farhadi, M. (2011). Sensitive determination of herbicide trifluralin on the surface of copper nanowire electrochemical sensor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(9), 1953-1961. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1212-8>
- Monkiedje, A., & Spiteller, M. (2002). Effects of the phenylamide fungicides, mefenoxam and metalaxyl, on the microbiological properties of a sandy loam and a sandy clay soil. *Biology and Fertility of Soils*, 35(6), 393-398. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0485-1>
- Mostafalou, S., & Abdollahi, M. (2013). Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and applied pharmacology*, 268(2), 157-177. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2013.01.025>

- Muckoya, V. A., Idris, A. O., Nomngongo, P. N., & Ngila, J. C. (2019). Synthesized carbon nanodots for simultaneous extraction of personal care products and organophosphorus pesticides in wastewater samples prior to LC-MS/MS determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411(23), 6173–6187. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02009-4>
- Muhammad, M., Shah, J., Jan, M. R., Ara, B., Khan, M. M., & Jan, A. (2016). Spectrofluorimetric method for quantification of triazine herbicides in agricultural matrices. *Analytical Sciences*, 32(3), 313–316. <https://doi.org/10.2116/analsci.32.313>
- Nevar, A., Tarasenko, N., Nedelko, M., & Tarasenko, N. (2021). Carbon nanodots with tunable luminescence properties synthesized by electrical discharge in octane. *Carbon Letters*, 31(1), 39–46. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00147-9>
- Nguyen, H. A., Srivastava, I., Pan, D., & Gruebele, M. (2020). Unraveling the Fluorescence Mechanism of Carbon Dots with Sub-Single-Particle Resolution. *ACS nano*, 14(5), 6127–6137. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01924>
- Nie, S., Xing, Y., Kim, G. J., & Simons, J. W. (2007). Nanotechnology applications in cancer. İçinde *Annual Review of Biomedical Engineering* (C. 9, ss. 257-288). <https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.9.060906.152025>
- Özbek, N., Çekirge, E., Ocak, M., & Ocak, Ü. T. (2023). Highly Blue-fluorescent Carbon Quantum Dots Obtained from Medlar Seed for Hg²⁺ Determination in Real Water Samples. *Journal of Fluorescence*. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03463-1>
- Parab, H. J., Jung, C., Lee, J. H., & Park, H. G. (2010). A gold nanorod-based optical DNA biosensor for the diagnosis of pathogens. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(2), 667–673. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.06.067>
- Peng, H., & Travas-Sejdic, J. (2009). Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. *Chemistry of Materials*, 21(23), 5563–5565. <https://doi.org/10.1021/cm901593y>
- Perumal, S., Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., & Lee, Y. R. (2021). Sustainable synthesis of multifunctional carbon dots using biomass and their applications: A mini-review. İçinde *Journal of Environmental Chemical Engineering* (C. 9, Sayı 4). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105802>
- Pramanik, A., Biswas, S., & Kumbhakar, P. (2018). Solvatochromism in highly luminescent environmental friendly carbon quantum dots for sensing applications: Conversion of bio-waste into bio-asset. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 191, 498–512. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.054>
- Prasannan, A., & Imae, T. (2013). One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(44), 15673–15678. <https://doi.org/10.1021/ie402421s>
- Pu, J., Liu, C., Wang, B., Liu, P., Jin, Y., & Chen, J. (2021). Orange red-emitting carbon dots for enhanced colorimetric detection of Fe³⁺. *Analyst*, 146(3), 1032–1039. <https://doi.org/10.1039/D0AN02075C>

- Qu, K., Wang, J., Ren, J., & Qu, X. (2013). Carbon dots prepared by hydrothermal treatment of dopamine as an effective fluorescent sensing platform for the label-free detection of iron(III) ions and dopamine. *Chemistry - A European Journal*, 19(22), 7243-7249. <https://doi.org/10.1002/chem.201300042>
- Raina, R., & Hall, P. (2008). Comparison of gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–tandem mass spectrometry with electron ionization and negative-ion chemical ionization for analyses of pesticides at trace levels in atmospheric samples. *Analytical Chemistry Insights*, 2008(3), 111–125. <https://doi.org/10.4137/ACI.S1005>
- Ramoğlu, B., Gümrükçüoğlu, A., Çekirge, E., Ocak, M., & Ocak, Ü. (2021). One spot microwave synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon dots with high oxygen content for fluorometric determination of banned sudan II dye in spice samples. *Journal of Fluorescence*, 31(6), 1587–1598. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02795-0>
- Raul, P. K., Thakuria, A., Das, B., Devi, R. R., Tiwari, G., Yellappa, C., & Kamboj, D. V. (2022). Carbon Nanostructures As Antibacterials and Active Food-Packaging Materials: A Review. İçinde *ACS Omega* (C. 7, Sayı 14, ss. 11555-11559). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00848>
- Ray, S., & Shaju, S. T. (2023). Bioaccumulation of pesticides in fish resulting toxicities in humans through food chain and forensic aspects. *Environmental analysis, health and toxicology*, 38(3), e2023017. <https://doi.org/10.5620/eaht.2023017>
- Ren, G., Tang, M., Chai, F., & Wu, H. (2018). One-Pot Synthesis of Highly Fluorescent Carbon Dots from Spinach and Multipurpose Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(2), 153-158. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701080>
- Ren, X., Zhang, F., Guo, B., Gao, N., & Zhang, X. (2019). Synthesis of N-doped Micropore carbon quantum dots with high quantum yield and dual-wavelength photoluminescence emission from biomass for cellular imaging. *Nanomaterials*, 9(4). <https://doi.org/10.3390/nano9040495>
- Roop, B., & Mandal, U. (2023). A review on characterization of carbon quantum dots. İçinde *Vietnam Journal of Chemistry* (C. 61, Sayı 6, ss. 693-718). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/vjch.202300022>
- Rosales, S., Medina, O. E., Garzon, N., Zapata, K., Taborda, E. A., Ordóñez, J. C., Cortés, F. B., & Franco, C. A. (2025). Systematic review of carbon quantum dots (CQD): Definition, synthesis, applications and perspectives. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 219, Article 115854. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.115854>
- Ross, S., Wu, R. S., Wei, S. C., Ross, G. M., & Chang, H. T. (2020). The analytical and biomedical applications of carbon dots and their future theranostic potential: A review. *Journal of Food and Drug Analysis*, 28(4), 677-695. <https://doi.org/10.38212/2224-6614.11154>
- Ruan, S., Qian, J., Shen, S., Chen, J., Zhu, J., Jiang, X., He, Q., Yang, W., & Gao, H. (2014). Fluorescent carbonaceous nanodots for noninvasive glioma imaging after angioprep-2

- decoration. *Bioconjugate Chemistry*, 25(12), 2252–2259.
<https://doi.org/10.1021/bc500474p>
- Sanders, P. F., & Seiber, J. N. (1983). A chamber for measuring volatilization of pesticides for model soil and water disposal system. *Chemosphere*, 12, 999–1012.
- Sankar, R., Ravisankar, P., Naga Navya, C., Pravallika, D., & Navya, D. (2015). A Review on Step-by-Step Analytical Method Validation. İçinde *IOSR Journal Of Pharmacy* (C. 5, Sayı 10). www.iosrphr.org
- Sawalha, S., Assali, M., Nasasrah, A., Salman, M., Nasasrah, M., Jitan, M., Hilal, H. S., & Zyuod, A. (2022). Optical properties and photoactivity of carbon nanodots synthesized from olive solid wastes at different carbonization temperatures. *RSC Advances*, 12(8), 4490–4500. <https://doi.org/10.1039/d1ra09273a>
- Sawalha, S., Hamed, R., & Assali, M. (2023). Parameters Affecting Methylene Blue Dye Photodegradation by Carbon dots Prepared from Olive Pomace. *Chemistry Select*, 8(14), 1–10. <https://doi.org/10.1002/slct.202300522>
- Sawalha, S., Silvestri, A., Criado, A., Bettini, S., Prato, M., & Valli, L. (2020). Tailoring the sensing abilities of carbon nanodots obtained from olive solid wastes. *Carbon*, 167, 696–708. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.011>
- Scida, K., Stege, P. W., Haby, G., Messina, G. A., & García, C. D. (2011). Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review. İçinde *Analytica Chimica Acta* (C. 691, Sayı 1–2, ss. 6–17). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.02.025>
- Shao, X., Gu, H., Wang, Z., Chai, X., Tian, Y., & Shi, G. (2013). Highly selective electrochemical strategy for monitoring of cerebral Cu²⁺ based on a carbon dot-TPEA hybridized surface. *Analytical Chemistry*, 85(1), 418–425. <https://doi.org/10.1021/ac303113n>
- Sheng, X., Li, S., Zhan, Y., Guo, J., Zhou, B., Zhao, J., Li, Z., Liu, M., Li, Y., Qu, T., & Zhou, Q. (2021). Selective detection of Cu²⁺ using nitrogen-doped carbon dots derived from humic acid and urea based on specific inner filter effect. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120136>
- Shokri, R., Amjadi, M., & Manzoori, J. L. (2022). A chemiluminescent probe for highly sensitive detection of trifluralin based on cobalt ion-complexed boron nitride quantum dots as efficient nanocatalysts. *Microchemical Journal*, 181. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107759>
- Singh, J., Kaur, S., Lee, J., Mehta, A., Kumar, S., Kim, K-H., Basu, S., & Rawat, M. (2020). Highly fluorescent carbon dots derived from *Mangifera indica* leaves for selective detection of metal ions. *Science of the Total Environment*, 720, 137604. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137604>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). Fundamentals of Analytical Chemistry. Cengage Learning.

- Soares, C. E. S., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Oliveira, A. F., Costa, A. I. G., Assis, R. C., & Andrade, C. E. O. (2015). Determination of pesticides in soil using a hyphenated extraction technique. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(9), 1790-1797. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150155>
- Song, Y., Zhu, S., & Yang, B. (2014). Bioimaging based on fluorescent carbon dots. İçinde *RSC Advances* (C. 4, Sayı 52, ss. 27184-27200). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3ra47994c>
- Soni, H., & Pamidimukkala, P. S. (2018). Green synthesis of N,S co-doped carbon quantum dots from triflic acid treated palm shell waste and their application in nitrophenol sensing. *Materials Research Bulletin*, 108, 250–254. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.08.033>
- Sousa, D. A., Ferreira, L. F. V., Fedorov, A. A., Rego, A. M. B. do, Ferraria, A. M., Cruz, A. B., Berberan-Santos, M. N., & Prata, J. V. (2022). Luminescent Carbon Dots from Wet Olive Pomace: Structural Insights, Photophysical Properties and Cytotoxicity. *Molecules*, 27(19). <https://doi.org/10.3390/molecules27196768>
- Sun, C., Zhang, Y., Wang, P., Yang, Y., Wang, Y., Xu, J., Wang, Y., & Yu, W. W. (2016). Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-doped Carbon Dots from Garlic for Selective Detection of Fe³⁺. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 1-9. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1326-8>
- Sun, Q., Long, Y., Pan, S., Liu, H., Yang, J., & Hu, X. (2018). Carbon dot-based fluorescent probes for sensitive and selective detection of luteolin through the inner filter effect. *Luminescence*, 33(8), 1401-1407. <https://doi.org/10.1002/bio.3562>
- Sun, Y., Bi, S., Song, D., Qiao, C., Mu, D., & Zhang, H. (2008). Study on the interaction mechanism between DNA and the main active components in *Scutellaria baicalensis* Georgi. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 129(2), 799-810. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.082>
- Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., Mezziani, 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>
- Surana, K., Singh, P. K., Rhee, H.-W., & Bhattacharya, B. (2014). Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4188–4193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.019>
- Tabatabaee, R. S., Golmohammadi, H., & Ahmadi, S. H. (2019). Easy Diagnosis of Jaundice: A Smartphone-Based Nanosensor Bioplatfrom Using Photoluminescent Bacterial Nanopaper for Point-of-Care Diagnosis of Hyperbilirubinemia. *ACS Sensors*, 4(4), 1063-1071. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00275>
- Tai, D., Liu, C., & Liu, J. (2019). Facile synthesis of fluorescent carbon dots from shrimp shells and using the carbon dots to detect chromium(VI). *Spectroscopy Letters*, 52(3-4), 194-199. <https://doi.org/10.1080/00387010.2019.1607879>

- Tajik, S., Dourandish, Z., Zhang, K., Beitollahi, H., Le, Q. Van, Jang, H. W., & Shokouhimehr, M. (2020). Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination. İçinde *RSC Advances* (C. 10, Sayı 26, ss. 15406-15429). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ra00799d>
- Tall, A., Cunha, F. A., Kaboré, B., Barbosa, C. A. E. S., Rocha, U., Sales, T. O., Goulart, M. O. F., Tapsoba, I., & Santos, J. C. C. (2021). Green emitting N, P-doped carbon dots as efficient fluorescent nanoprobes for determination of Cr(VI) in water and soil samples. *Microchemical Journal*, 166, 106219. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106219>
- Tian, B., Fu, T., Wan, Y. *et al.* B- and N-doped carbon dots by one-step microwave hydrothermal synthesis: tracking yeast status and imaging mechanism. *J Nanobiotechnol* 19, 456 (2021). <https://doi.org/10.1186/s12951-021-01211-w>
- Topuz, S., Özhan, G., & Alpertunga, B. (2005). Simultaneous determination of various pesticides in fruit juices by HPLC-DAD. *Food Control*, 16(1), 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2003.11.012>
- Tsierkezos, N. G., Ritter, U., Nugraha Thaha, Y., Knauer, A., Fernandes, D., Kelarakis, A., & McCarthy, E. K. (2018). Boron-doped multi-walled carbon nanotubes as sensing material for analysis of dopamine and epinephrine in presence of uric acid. *Chemical Physics Letters*, 710, 157-167. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.09.007>
- Tuzimski, T., & Rejczak, T. (2016). Application of HPLC-DAD after SPE/QuEChERS with ZrO₂-based sorbent in d-SPE clean-up step for pesticide analysis in edible oils. *Food Chemistry*, 190, 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.072>
- Ular, N., Üzer, A., Durmazel, S., Erçağ, E., & Apak, R. (2018). Diaminocyclohexane-Functionalized/Thioglycolic Acid-Modified Gold Nanoparticle-Based Colorimetric Sensing of Trinitrotoluene and Tetryl. *ACS Sensors*, 3(11), 2335-2342. <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00709>
- Ullah, M., Awan, U. A., Ali, H., Wahab, A., Khan, S. U., Naeem, M., Ruslin, M., Mustopa, A. Z., & Hasan, N. (2024). Carbon Dots: New Rising Stars in the Carbon Family for Diagnosis and Biomedical Applications. *Journal of Nanotheranostics*, 6(1), 1. <https://doi.org/10.3390/jnt6010001>
- UNL, (2022). University of Nebraska Lincoln, Institute of Agriculture and Natural Resources. <https://water.unl.edu/article/crop-production/what-pesticide>
- URL-1. (2025, Eylül 8).U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). Trifluralin chrome extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/ppls/053883-00240-20120425.pdf adresinden alınmıştır.
- Valenzuela, E. F., André, L. C., Menezes, H. C., & Cardeal, Z. L. (2023). Development of a Simple Integrative Carbon Nanomaterial Microextraction Method with GC-MS for Assessing Pesticide Residues in Apples. *Journal of Chemistry*, 2023. <https://doi.org/10.1155/2023/5561490>

- Valenzuela, E. F., de Paula, F. G. F., Teixeira, A. P. C., Menezes, H. C., & Cardeal, Z. L. (2020). A new carbon nanomaterial solid-phase microextraction to pre-concentrate and extract pesticides in environmental water. *Talanta*, 217. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121011>
- Valeur, B. (2001). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. WILEY-VCH.
- Wahab, Y. A., Al-Ani, L. A., Khalil, I., Schmidt, S., Tran, N. N., Escribà-Gelonch, M., Woo, M. W., Davey, K., Gras, S., Hessel, V., & Muhd Julkapli, N. (2024). Nanomaterials: A critical review of impact on food quality control and packaging. İçinde *Food Control* (C. 163). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110466>
- Wang, D., Mei, X., Wang, S., Li, J., & Dong, C. (2021). A one-pot synthesis of fluorescent N,P-codoped carbon dots for vitamin B₁₂ determination and bioimaging application. *New Journal of Chemistry*, 45(13), 3508–3514. <https://doi.org/10.1039/D0NJ05597B>
- Wang, D., Wang, Z., Zhan, Q., Pu, Y., Wang, J. X., Foster, N. R., & Dai, L. (2017). Facile and Scalable Preparation of Fluorescent Carbon Dots for Multifunctional Applications. *Engineering*, 3(3), 402-408. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.014>
- Wang, H., Han, L., Gao, Y., Gao, X., He, W., Shan, C., Fan, W., Guo, Y., Gao, M., & Cheng, H. (2025). Preparation of Carbon Dots with High Fluorescence Quantum Yields and its Detection of Hg²⁺ in Simulated Wastewater. *Journal of Fluorescence*. <https://doi.org/10.1007/s10895-024-04093-x>
- Wang, J., Wei, J., Su, S., & Qiu, J. (2015). Novel fluorescence resonance energy transfer optical sensors for vitamin B12 detection using thermally reduced carbon dots. *New Journal of Chemistry*, 39(1), 501-507. <https://doi.org/10.1039/c4nj00538d>
- Wang, L., Chen, X., Lu, Y., Liu, C., & Yang, W. (2015). Carbon quantum dots displaying dual-wavelength photoluminescence and electrochemiluminescence prepared by high-energy ball milling. *Carbon*, 94, 472–478. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.084>
- Wang, Y., Lai, A., Latino, D., Fenner, K., & Helbling, D. E. (2018). Evaluating the environmental parameters that determine aerobic biodegradation half-lives of pesticides in soil with a multivariable approach. *Chemosphere*, 209, 430-438. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.077>
- Wee, S. S., Ng, Y. H., & Ng, S. M. (2013). Synthesis of fluorescent carbon dots via simple acid hydrolysis of bovine serum albumin and its potential as sensitive sensing probe for lead (II) ions. *Talanta*, 116, 71-76. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.04.081>
- Wei, W., Huang, J., Gao, W., Lu, X., & Shi, X. (2021). Carbon dots fluorescence-based colorimetric sensor for sensitive detection of aluminum ions with a smartphone. *Chemosensors*, 9(2), 1-13. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9020025>

- WHO, Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization; 2022. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- Wong, J. W., Hayward, D. G., & Zhang, K. (2013). Gas Chromatography–Mass Spectrometry techniques for multiresidue pesticide analysis in agricultural commodities. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 61, 3–22. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62623-3.00001-0>
- Wu, Y., Cao, M., Zhao, Q., Wu, X., Guo, F., Tang, L., Tan, X., Wu, W., Shi, Y., & Dai, C. (2021). Novel high-hydrophilic carbon dots from petroleum coke for boosting injection pressure reduction and enhancing oil recovery. *Carbon*, 184, 186-194. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.018>
- Wu, Y., Jiao, L., Xu, W., Gu, W., Zhu, C., Du, D., & Lin, Y. (2019). Polydopamine-Capped Bimetallic AuPt Hydrogels Enable Robust Biosensor for Organophosphorus Pesticide Detection. *Small*, 15(17). <https://doi.org/10.1002/smll.201900632>
- Xu, F., Tang, H., Yu, J., & Ge, J. (2021). A Cu²⁺-assisted fluorescence switch biosensor for detecting of coenzyme A employing nitrogen-doped carbon dots. *Talanta*, 224, 121838. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121838>
- 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>
- Yadav, P. K., Chandra, S., Kumar, V., Kumar, D., & Hasan, S. H. (2023). Carbon quantum dots: Synthesis, structure, properties, and catalytic applications for organic synthesis. *Catalysts*, 13(2), 422. <https://doi.org/10.3390/catal13020422>
- Yang, C., Hamel, C., Vujanovic, V., & Gan, Y. (2011). Fungicide: Modes of Action and Possible Impact on Nontarget Microorganisms. *ISRN Ecology*, 2011, 1-8. <https://doi.org/10.5402/2011/130289>
- Yang, P., Zhu, Z., Chen, M., Zhou, X., & Chen, W. (2019). Microwave-assisted synthesis of polyamine-functionalized carbon dots from xylan and their use for the detection of tannic acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 213, 301-308. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.01.043>
- Yousefi, F. (2018). Prediction of the Experimental Data for Removal of Organic Pesticides by Carbon Nanoparticle Synthesized from Pomegranate Peel using Artificial Neural Networks. *Iranian Journal Of Health Sciences*, 6(1), 43-57. <https://doi.org/10.29252/jhs.6.1.43>
- Yuan, Y., Jiang, J., Liu, S., Yang, J., zhang, H., Yan, J., & Hu, X. (2017). Fluorescent carbon dots for glyphosate determination based on fluorescence resonance energy transfer and logic gate operation. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 242, 545-553. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.050>

- Zhang, C. Y., & Johnson, L. W. (2009). Single quantum-dot-based aptameric nanosensor for cocaine. *Analytical Chemistry*, 81(8), 3051-3055. <https://doi.org/10.1021/ac802737b>
- Zhang, J., & Fahrenthold, E. P. (2019). Graphene-Based Sensing of Gas-Phase Explosives. *ACS Applied Nano Materials*, 2(3), 1445-1456. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02330>
- Zhang, L., Han, Y., Zhu, J., Zhai, Y., & Dong, S. (2015). Simple and sensitive fluorescent and electrochemical trinitrotoluene sensors based on aqueous carbon dots. *Analytical Chemistry*, 87(4), 2033–2036. <https://doi.org/10.1021/ac5043686>
- Zhang, T., Qu, Z., Li, B., & Yang, Z. (2019). Simultaneous determination of atrazine, pendimethalin, and trifluralin in fish samples by QuEChERS extraction coupled with gas chromatography-electron capture detection. *Food Analytical Methods*, 12, 1179–1186. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01449-z>
- Zhang, Y., Gao, Z., Yang, X., Chang, J., Liu, Z., & Jiang, K. (2019). Fish-scale-derived carbon dots as efficient fluorescent nanoprobe for detection of ferric ions. *RSC Advances*, 9(2), 940-949. <https://doi.org/10.1039/C8RA09471C>
- Zhang, Z., Shi, Y., Pan, Y., Cheng, X., Zhang, L., Chen, J., Li, M. J., & Yi, C. (2014). Quinoline derivative-functionalized carbon dots as a fluorescent nanosensor for sensing and intracellular imaging of Zn²⁺. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(31), 5020-5027. <https://doi.org/10.1039/c4tb00677a>
- Zhao, C., Li, X., Cheng, C., & Yang, Y. (2019). Green and microwave-assisted synthesis of carbon dots and application for visual detection of cobalt(II) ions and pH sensing. *Microchemical Journal*, 147, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.029>
- Zheng, J., Lian, Z., Liu, T., Ouyang, M., Jiang, S., Yuan, X., & Zhou, L. (2025). A review for carbon dots-based fluorescent sensing tools for antibiotic and pesticide residues progress, challenge and perspective. *Food Control* (C. 172). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2025.111201>
- Zheng, X., Ren, S., Gai, Q., & Liu, W. (2020). Carbon dot/carbon nitride composites fluorescent probe for the highly selective detection of Cr(VI) ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 400. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112711>
- 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. *Nano Research* (C. 8, Sayı 2, ss. 355-381). Tsinghua University. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>
- Zong, S., Wang, B., Ma, W., Yan, Y., & Li, J. (2021). Carbon dots derived from coffee residue for sensitive and selective detection of picric acid and iron (III) ions. *Chemical Research in Chinese Universities*, 37(3), 623–628. <https://doi.org/10.1007/s40242-021-1028-3>
- Zou, S., Hou, C., Fa, H., Zhang, L., Ma, Y., Dong, L., Li, D., Huo, D., & Yang, M. (2017). An efficient fluorescent probe for fluazinam using N, S co-doped carbon dots from L-

cysteine. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 239, 1033-1041. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.169>

- Zu, F., Yan, F., Bai, Z., Xu, J., Wang, Y., Huang, Y., & Zhou, X. (2017). The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications. İçinde *Microchimica Acta* (C. 184, Sayı 7, ss. 1899-1914). Springer-Verlag Wien. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2318-9>
- Zuo, P., Lu, X., Sun, Z., Guo, Y., & He, H. (2016). A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots. *Microchimica Acta*, 183(2), 519-542. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1705-3>



ÖZGEÇMİŞ

Nurhayat ÖZBEK, ilköğrenimini Atatürk İlköğretim Okulu'nda bitirdikten sonra lise eğitimini 2009 yılında Araklı Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2014 yılında bu bölümden birincilikle mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisans programına başladı. Yüksek lisans çalışmaları sırasında 114Z387 nolu “Yeni Analitik Tayin Metotlarının Geliştirilmesi için Floresent Ligandların Sentezi ve İyon Sensör Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı TÜBİTAK 1001 projesinde bursiyer olarak görev almıştır. 2014 yılında yüksek lisanstan mezun oldu. 2020 yılından beri Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. 2023 Eylül ayından itibaren 3 ay boyunca Erasmus programı ile İspanya'da Barselona Üniversitesi'nde Prof. Dr. Jose Manuel Diaz-Cruz ve ekibi ile spektroeletrokimya konusunda araştırmalar yapmıştır. İyi derece İngilizce bilmektedir.