

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**OKSİJEN VE AZOT KATKILI YENİ KARBON NOKTALARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAHAARATLARDA SUDAN II BOYASININ FLORİMETRİK
YÖNTEMLE TAYİNİNDE KULLANILMASININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahtışen RAMOĞLU

**EKİM 2020
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**OKSİJEN VE AZOT KATKILI YENİ KARBON NOKTALARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAHRATLARDA SUDAN II BOYASININ FLORİMETRİK
YÖNTEMLE TAYİNİNDE KULLANILMASININ İNCELENMESİ**

Bahtışen RAMOĞLU

ORCID : 0000 -0003 - 0995 - 767x

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 / 09 /2020

Tezin Savunma Tarihi : 12 / 10 /2020

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümmühan OCAK
ORCID : 0000 -0003 - 3696 - 4736

Trabzon 2020

ÖNSÖZ

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır.

Tez çalışmam sırasında bana zamanını, emeğini, desteğini veren, “Bilgi paylaştıkça çoğalır.” felsefesiyle her konuda tecrübelerini paylaşan, gerek bilim insanı gerekse eğitimci olarak ilkeli ve idealist yönüyle örnek aldığım tez danışmanım sayın Prof. Dr. Ümmühan OCAK’a anlayış, sabır ve ilgisi için sonsuz şükranlarımı sunarım.

Eğitim ve öğretimde ekip çalışmasının önemini anlamamızı sağlayan ve çalışmada desteklerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Miraç OCAK’a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü desteği veren, bana her konuda yardımcı olan doktora öğrencisi arkadaşım Abidin GÜMRÜKÇÜOĞLU’na minnettarlıklarımı sunarım.

Aynı laboratuvarında çalıştığım doktora öğrencisi arkadaşlarım Ender ÇEKİRGE ve Serhat GÜN’e ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Yoğun çalışma temposunda benden anlayış ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Bahtişen RAMOĞLU
Trabzon 2020

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Oksijen ve Azot Katkılı Yeni Karbon Noktaların Sentezi, Karakterizasyonu ve Baharatlarda Sudan II Boyasının Florimetrik Yöntemle Tayininde Kullanılmasının İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ümmühan OCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili her bir çalışmayı laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

12/10/2020

Bahtışen RAMOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IXI
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	X
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Floresan Karbon Nanomalzemeler	1
1.2. Karbon Noktalar (CD'ler)	2
1.3. CD'lerin Sentez Yöntemleri	3
1.3.1. Yukarıdan Aşağıya Yöntemler (Top-Down).....	3
1.3.1.1. Lazer Ablasyonu.....	3
1.3.1.2. Elektrokimyasal Oksidasyon	4
1.3.1.3. İS Karbonunun Eksfoliasyonu	4
1.3.2. Aşağıdan yukarı yöntemler (Bottom-Up).....	4
1.3.2.1. Piroliz	4
1.3.2.2. Hidrotermal Metod	4
1.3.2.3. Mikrodalga Destekli Yaklaşım.....	5
1.4. Karbon Noktaların Floresan Özellikleri	6
1.4.1. Karbon Nokta Boyutunun Etkisi	6
1.4.2. Yüzey Durumunun Etkisi	7
1.5. Azot Dope Olmuş Karbon Noktalar (N- CD'ler)	8
1.6. Oksijen İçerikli Karbon Noktalar	9
1.7. Karbon Noktalar ile Yapılan Analitik Çalışmalar	10
1.8. Gıda Boyaları	11
1.9. Sudan Boyaları	12

1.10.	Sudan II Analizi için Literatürdeki Çalışmalar	14
1.11.	Floresans Spektroskopisi	15
1.11.1.	Singlet, Triplet ve Dublet Haller	16
1.11.2.	Floresansın Esası	17
1.11.3.	Floresans Sönümü	19
1.12.	Floresans Özellik Üzerinde Etkili Olan Faktörler	20
1.13.	Florimetre ve Spektroflorimetre	21
1.14.	Yapılan Çalışmanın Amacı	22
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	24
2.1.	Kullanılan Cihazlar ve Diğer Malzemeler.....	24
2.2.	Kullanılan Kimyasallar.....	24
2.3.	O-N-CD'lerin Sentezi.....	25
2.4.	O-N-CD'lerin Yapısal Karakterizasyonu	25
2.5.	O-N-CD'lerin PL Özelliklerinin Belirlenmesi	25
2.6.	O-N-CD'lerle Yapılan Analitik Çalışmalar	26
2.6.1.	O-N-CD'ler İçin Çözücü Tespiti.....	26
2.6.2.	Uyarıcı Dalga Boyunun Tespit Edilmesi.....	27
2.6.3.	Uygun O-N-CD Çözelti Hacimlerinin Tespiti	27
2.6.4.	O-N-CD'lerin Emisyon Spektrumlarına Sudan Boyalarının Etkisinin Belirlenmesi.....	27
2.6.5.	Sudan Boyaları ile Yapılan Titrasyonlar	28
2.6.6.	Pul Biber ve Tatlı Kırmızı Biber Numunelerinde Sudan II Boyasının Tayinini... 28	
3.	BULGULAR	30
3.1.	O-N-CD'lerin Yapısal Karakterizasyonu	30
3.2.	O-N-CD'lerin PL Özelliklerinin Belirlenmesi	39
3.3.	O-N-CD'lerle Yapılan Analitik Çalışmalar	41
3.3.1.	O-N-CD'ler için Çözücü Tespiti	41
3.3.2.	Uyarıcı Dalga Boyunun Tespit Edilmesi.....	42
3.3.3.	Uygun O-N-CD Çözelti Hacimlerinin Tespiti	42
3.3.4.	O-N-CD'lerin Emisyon Spektrumlarına Sudan Boyalarının Etkisinin Belirlenmesi.....	42
3.3.5.	Sudan Boyalarının Titrasyonu.....	43
3.3.6.	Pul Biber ve Tatlı Kırmızı Biber Numunelerinde Sudan II Boyasının Tayinini.. 51	
3.3.6.1.	Pul Biber Numunesinde Sudan II Boyasının Tayini	51

3.3.6.2.	Tatlı Kırmızı Biber Numunesinde Sudan II Tayini.....	52
3.4.	Sönüm Mekanizması	53
4.	TARTIŞMA.....	54
4.1.	O-N-CD'lerin Yapısal Karakterizasyonu	54
4.2.	O-N-CD'lerin PL Özelliklerinin Belirlenmesi	67
4.3.	O-N-CD'lerle Yapılan Analitik Çalışmalar	72
4.3.1.	O-N-CD'ler İçin Çözücü Tespiti.....	72
4.3.2.	O-N-CD'lerin Emisyon Spektrumlarına Sudan Boyalarının Etkisinin Belirlenmesi.....	73
4.3.3.	Sudan Boyalarının Titrasyonu.....	74
4.4.	Pul Biber ve Tatlı Kırmızı Biber Numunelerinde Sudan II Boyasının Tayinini... ..	82
4.4.1.	Pul Biber Numunesinde Sudan II BoyasınınTayini	82
4.4.2.	Tatlı Kırmızı Biber Numunesinde Sudan II Boyasının Tayini.....	84
4.5.	Sudan II Tayini için Metot Validasyonu	85
4.5.1.	Doğrusal Aralık	85
4.5.2.	Gözlenebilme Sınırı (GS, LOD) ve Tayin Sınırı (TS, LOQ)	85
4.5.3.	Doğruluk.....	86
4.5.4.	Kesinlik	87
4.6.	Literatürdeki Sudan II Tayin Yöntemleriyle Karşılaştırma	88
4.7.	Sönüm Mekanizması	89
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	91
6.	KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

OKSİJEN VE AZOT KATKILI YENİ KARBON NOKTALARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAHARATLARDA SUDAN II BOYASININ FLORİMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİNDE KULLANILMASININ İNCELENMESİ

Bahtışen RAMOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ümmühan OCAK
2020, 103 Sayfa

Karbon kaynağı olarak sitrik asit ve azot kaynağı olarak 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin kullanılarak trietilen glikol ortamında basit mikrodalga destekli bir yöntemle oksijen ve azot katkılı karbon noktaların (O-N-CD'ler) sentezi gerçekleştirilmiştir. SEM analizi ile O-N-CD'lerin çoğu küresel olmakla birlikte farklı boyut ve şekillerde parçacıklardan oluştuğu belirlenmiştir. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), Raman spektroskopisi ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri O-N-CD'lerin grafitik yapıya sahip olduğunu doğrulamıştır. Ayrıca, uyarma dalga boyuna bağlı olarak farklı maksimum emisyon dalga boylarında yüksek floresan özellik göstermişlerdir. Böylece O-N-CD'ler kullanılarak yasaklanmış gıda boyası Sudan II'nin belirlenmesi için yeni bir florimetrik yöntem geliştirilmiştir. Önerilen yöntemin doğruluğu spayk edilmiş baharat örnekleri için yapılan ekleme-gerikazanım çalışmaları ile gösterilmiştir. Kabul edilebilir değerlerde geri kazanımlar elde edilen yöntemin tespit sınırı 0,6 mg/L ve doğrusal aralığı 0-8 mg/L olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanonokta, Grafit, Floresan, Sudan II, Tayin yöntemi, Baharat

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE OXYGEN AND THE NITROGEN
CO-DOPED CARBON DOTS AND INVESTIGATION OF THEIR USAGE IN
FLUORIMETRIC DETERMINATION OF SUDAN II DYE IN SPICES

Bahtışen RAMOĞLU

Karadeniz Technical University
Institute of Natural Sciences
Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Ümmühan OCAK
2020, 103 Pages

A simple microwave-assisted synthesis of oxygen and nitrogen co-doped carbon dots (O-N-CDs) was carried out with citric acid as a carbon source and 2,4-diamino-6-methyl-1,3,5-triazine as a nitrogen source in triethylene glycol media. It was determined by SEM analysis that O-N-CDs consisted of particles of different sizes and shapes. Transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) analyzes confirmed that O-N-CDs have graphitic structure. Moreover, they showed the fluorescence emission based on the excitation wavelength. Therefore, a new fluorimetric method was developed for the determination of banned food dye Sudan II by using the O-N-CDs. The accuracy of the proposed method was verified with spike-recovery experiments in the spiked spice samples. The detection limit and linear range of the method with acceptable recovery values were 0.6 and 0-8 mg/L, respectively.

Key Words: Carbon dot, Graphite, Fluorescence, Sudan II, Determination method, Spice

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Farklı dalga Farklı dalga boylarında uyarılan CD'lerin UV lamba altında görünümü ve floresans spektrumları	3
Şekil 2.	Farklı boyutlarda CD'lerin floresan özellikleri	7
Şekil 3.	Sudan I-II-III-IV-Red azo boyalarının yapısı	13
Şekil 4.	Singlet ve triplet hallerin gösterimi	16
Şekil 5.	Molekülün ışını absorplaması sonucu gerçekleşebilecek fotofiziksel işlemler..	18
Şekil 6.	Rijitliğin floresans kuvantum verimine etkisi	20
Şekil 7.	Halkalaşmanın floresansa etkisi	21
Şekil 8.	8-Hidroksikinolin ve Zn kompleksi.....	21
Şekil 9.	Floresans ölçüm cihazlarının bileşenleri	22
Şekil 10.	Sudan II boyasının tayini için önerilen yöntemde tüplerin hazırlanış şeması	29
Şekil 11.	O-N-CD'lerin SEM görüntüleri. a: 100000 kat büyütülmüş, b:50000 kat büyütülmüş görüntüler.....	30
Şekil 12.	O-N-CD'lerin uzak mesafeden TEM görüntüsü	31
Şekil 13.	O-N-CD'lerin yakın mesafeden TEM görüntüsü	31
Şekil 14.	O-N-CD'lerin parçacık boyutu dağılımı.....	32
Şekil 15.	O-N-CD'lerin HRTEM görüntüsü	33
Şekil 16.	O-N-CD'lerin HRTEM-FFT deseni	34
Şekil 17.	O-N-CD'lerin XRD profili	34
Şekil 18.	O-N-CD'leri orijinal ve zemin düzeltmesi yapılmış Raman spektrumu	35
Şekil 19.	O-N-CD'lerin FTIR spektrumu.....	36
Şekil 20.	O-N-CD'lerin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H-NMR spektrumu. D ₂ O eklemmeden önceki ¹ H- NMR spektrumu (a), D ₂ O ekledikten sonraki ¹ H-NMR spektrumu (b)	36
Şekil 21.	O-N-CD'lerin XPS spektrumu ve elementlerin atom yüzdeleri.....	37
Şekil 22.	O-N-CD'lerin C 1s XPS spektrumu	37
Şekil 23.	O-N-CD'lerin N 1s XPS spektrumu.....	38
Şekil 24.	O-N-CD'lerin O 1s XPS spektrumu.....	38
Şekil 25.	Ham O-N-CD çözeltisinin UV-Vis. absorpsiyon spektrumu. Ekinde oda koşullarında ve UV lamba (365 nm) altındaki görüntüsü.....	39

Şekil 26. Farklı uyarıcı dalga boyları ile uyarıldığında O-N-CD'lerin (50 µL/ 50 mL oranında hazırlanan metanollü çözeltisi) emisyon spektrumundaki değişimi	39
Şekil 27. Uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak gözlenen Stokes kaymaları.....	40
Şekil 28. Uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak gözlenen maksimum floresans şiddetlerindeki değişim.....	40
Şekil 29. Kuantum veriminin belirlenmesinde kullanılan O-N-CD'lerin ve kinin sülfatın 350 nm uyarıcı dalga boyunda (QS) absorbanası ve floresans şiddetinin İntegrali.....	41
Şekil 30. O-N-CD'lerin farklı çözücülerdeki floresans spektrumları.....	42
Şekil 31. O-N-CD'lerin emisyon spektrumlarına Sudan boyalarının etkisi	43
Şekil 32. O-N-CD'lerin emisyon spektrumlarına Sudan boyalarının etkisinin 426 nm'deki karşılaştırılması	43
Şekil 33. Sudan I boyası için titrasyon grafiği (0-9 mg/L)	44
Şekil 34. Sudan I boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)	44
Şekil 35. Sudan I boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)	45
Şekil 36. Sudan II boyası için titrasyon grafiği (0-9 mg/L).....	45
Şekil 37. Sudan II boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)	46
Şekil 38. Sudan II boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm).....	46
Şekil 39. Sudan III boyası için titrasyon grafiği (0-18 mg/L)	47
Şekil 40. Sudan III boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm).....	47
Şekil 41. Sudan III boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)	48
Şekil 42. Sudan IV boyası için titrasyon grafiği (0-47 mg/L)	48
Şekil 43. Sudan IV boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm).....	49
Şekil 44. Sudan IV boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)	49
Şekil 45. Sudan Red boyası için titrasyon grafiği (0-42 mg/L).....	50
Şekil 46. Sudan Red boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)	50
Şekil 47. Sudan Red boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm).....	51
Şekil 48. Pul biberde artan Sudan II konsantrasyonlarına karşı floresans şiddetleri.....	51
Şekil 49. Pul biberde standart ekleme metodu ile Sudan II (2,0 mg/L) tayini.....	52
Şekil 50. Tatlı kırmızı biberde artan Sudan II konsantrasyonlarına karşı floresans şiddetleri	52
Şekil 51. Tatlı kırmızı biberde standart ekleme metodu ile Sudan II (2,0 mg/L) tayini....	53
Şekil 52. Artan Sudan II konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans sönümü için Stern-Volmer grafiği.....	53
Şekil 53. O-N-CD'lerin sentez şeması.....	55

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Mikrodalga destekli CD'lerin sentezi için kullanılan bazı maddeler, gerekli fırın gücü ve reaksiyon süresi.....	6
Tablo 2. Sudan boyaları için belirlenen doğrusal aralıklar.....	82
Tablo 3. Baharat örneklerinde Sudan II'nin geri kazanımı	86
Tablo 4. O-N-CD'ler ile Sudan II tayini için önerilen yöntemin analitik Parametreleri	87
Tablo 5. Literatürde baharatlarda Sudan II tayininde kullanılan yöntemler ile önerilen yöntemin karşılaştırılması	88

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

AB	: Avrupa Birliği
CD	: Karbon nokta
FI	: Floresans Şiddeti
LOD	: Tespit Sınırı (Limit of Detection)
LOQ	: Tayin Sınırı (Limit of Quantification)
nm	: Nanometre
PL	: Fotolüminesans
QD	: Kuantum nokta
R ²	: Tayin katsayısı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
%BSS	: Yüzde Bağıl Standart Sapma
µg/mL	: Mikrogram/mililitre

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Floresan Karbon Nanomalzemeler

Akıllı nano ölçekli materyallerdeki karbonun özelliklerinin keşfedilmesi ve araştırılması, bilim dünyasında giderek daha fazla ilgi görmektedir. Bu nedenle son yıllarda karbon nanomalzemeleri konusunda çok sayıda çalışma bildirilmiştir. Ayrıca bu alanda iki Nobel Ödüllü çalışma bulunmaktadır. Bunlardan birincisi karbon atomlarından oluşan ve içi boş küreler şeklinde olan fullerenlerin keşfiyle ilgiliyken (Smalley, 2003), ikincisi de çok güçlü elektron-transfer floresan söndürücüler olarak da bilinen iki boyutlu tabakalar şeklinde olan grafenle ilgilidir (Lu ve ark., 2009).

Karbon nanomalzemelerin ilgi çekmesinin önemli nedenlerinden biri ilginç fotoluminesans (PL) özellikler göstermeleridir. Bu bağlamda floresan karbon nanomalzemeler; kimyasal sensör, canlı hücrelerde ve tüm organizmalarda kullanılabilen hücresel görüntüleme ve biyosensör tekniklerinde birçok uygulama alanı bulmuştur (Sun ve ark., 2013).

Organik maddelerin temelini atomlar arası karbon-karbon bağları oluşturur ve basit organik bileşiklerle ilgili çalışmalar, onların özelliklerini anlamamıza önemli katkılarda bulunur. Grafit ve elmasın tamamen karbon yapıları olduğu bilinmektedir ve bu yapılar ile ilgili sayısız çalışmalar mevcuttur. Nanoelmaslar, fullerenler, karbon nanotüpler ve grafen levhalar gibi floresan karbon nano yapılarında yüksek yüzey/hacim oranının önemli bir belirleyici özellik olduğu da bildirilmiştir (Radovic, 2012).

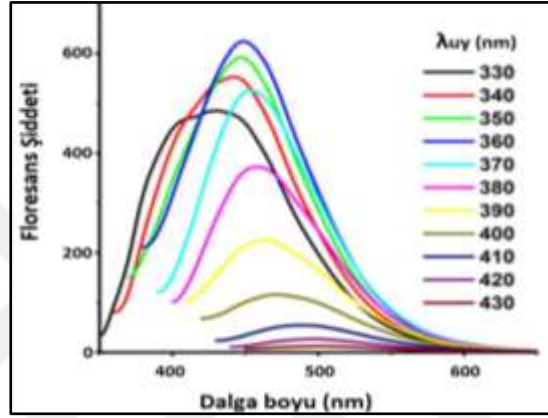
Floresan karbonmalzemeler; nanonoktalar, nanotabakalar, nanotüpler gibi pek çok şekilde karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemeler son yıllarda, suda çözünürlük, çevre dostu olma, düşük toksite ve yüksek floresans verimi gibi özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Özellikle tek bir adımda organik başlangıç maddelerinden sentezlenebilen floresan özellikli pek çok karbon nanomalzeme literatüre girmiştir. Bu malzemelerin yüzey kusurları, yüzey yapısında değişiklik gibi faktörler floresan özelliğini etkilemektedir (Demchenko ve Dekaliuk, 2013). Yüzeğe N, S, P gibi atomların eklenmesiyle floresan özelliklerinde değişim yapılabildiği de bildirilmiştir (Demchenko ve Dekaliuk, 2013).

1.2. Karbon Noktalar (CD'ler)

Son zamanlarda nano yapıda malzemeler arasında floresan özellik gösteren nanopartiküller büyük bir araştırma odağı olmuşlardır (Sun ve Lei, 2017). Esasen bu nano yapılar yüksek floresans şiddeti ve yüksek floresans kuantum verimleri nedeniyle ilgi çekmektedirler. Kuantum noktaları (QD'ler) benzersiz optik özellikleri ve algılama, tanı, görüntüleme ve optoelektronik cihazlardaki potansiyel uygulamalarıyla çok dikkat çekmiştir (Jain ve ark., 2018). Bununla birlikte, QD'ler, genellikle toksik ağır metaller kullanılarak sentezlenirler (Niu ve ark., 2015). Bu nedenle potansiyel çevresel tehlikeler ve uzun vadeli toksisite endişeleri yaygın kullanımlarını sınırlandırmıştır. Sonuç olarak, çevre dostu ve düşük toksisiteli floresan nanopartiküllerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bu noktada son yıllarda literatürde karbon bazlı nanopartiküller karşımıza çıkmaktadır. Bunlar arasında karbon nanotüpler, fullerenler ve grafen gibi karbon nanoyapıları ve karbon noktaları ilgi çeken araştırma konuları haline gelmiştir (Niu ve ark., 2015).

CD'ler; özellikle aşağıdan yukarıya yöntemler olmak üzere kolay ve ucuz hazırlama yöntemleri, düşük toksisite, biyouyumluluk gibi özellikleriyle malzeme kimyası, algılama uygulamaları, enerji dönüşümü çalışmaları, ilaç dağılımı takibi gibi birçok disiplinin odak noktasıdır (Zhang ve Yu, 2016; Das ve ark., 2018; Dinç ve Gürhan, 2020; Dinç ve Kara, 2018). Bu nanomalzemelerin birçok disiplinde ilgi odağı olmasının sebeplerinden birisi geliştirilebilen ve kullanışlı PL özellikleri göstermeleridir (Li ve Dong, 2018; Zhu ve ark., 2015). CD'lerin emisyon özellikleri genel olarak uyarma dalga boyuna bağlı olarak değişir. Çok renklilik (multicolor) özelliği (Şekil 1) olarak bilinen bu özellikleri sayesinde biyo-görüntüleme ve fotokatalitik aktivite çalışmaları ile ilgili uygulamalarda avantaj sağlamaktadırlar (Yan ve ark., 2020; Guo ve ark., 2016). Ancak, çok renklilik özelliği göstermeyen CD'ler de rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2017; Wen ve ark., 2016). PL özelliklerinin değişimi genellikle sentez koşullarına ve kullanılan karbon kaynaklarına bağlı olarak değişir (Zhi ve ark., 2019). Bununla birlikte CD'lerin PL özelliklerini açıklayan mekanizmalar hala net değildir ve bu konuda daha çok araştırma yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Kuantum hapsetme etkisi, yüzey kusurları, enerji tuzakları ve yüzey pasivasyonu gibi faktörlerin PL özelliklerini etkilediği ileri sürülmektedir (Zhang, 2016; Zhi ve ark., 2019).

CD'ler ile ilgili çalışmalar Xu ve arkadaşlarının 2004 yılında floresan özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüplerini (SWCNTs) keşfinden (Xu ve ark., 2004) sonra hız kazanmıştır. Sentezlerinin kolaylığı ve yüksek floresan özellikleri sayesinde CD'ler nano partiküller ve nano yapılar içinde en umut verici adaylardan biri olmuştur. Nano boyutlarda olduklarından kuantum etkilerini kolaylıkla sergilerler. CD'ler genel olarak 10 nm'nin altında parçacık büyüklüğüne (çapa) sahip nano noktalardır. Ancak bunun istisnaları da bildirilmiştir (≈ 100 nm) (Yang ve ark., 2014, Gümrükçüoğlu ve ark., 2020).



Şekil 1. Farklı dalga boylarında uyarılan CD'lerin UV lamba altında görünümü ve floresans spektrumları (Shen ve Xia, 2014)

CD'lerin hazırlanmasında çok güçlü yaklaşımlar olan ve pahalı başlangıç malzemeleri ve enerji sistemleri gerektiren yukarıdan-aşağıya yöntemler (top-down) ile düşük maliyetle ve basit bileşiklerden ya da doğal malzemelerden CD'lerin hazırlanması yolu olan aşağıdan-yukarı yöntemler (bottom-up) kullanılmaktadır (Yang ve ark., 2013).

1.3. CD'lerin Sentez Yöntemleri

1.3.1. Yukarıdan Aşağıya Yöntemler (Top-Down)

1.3.1.1. Lazer Ablasyonu

Bir karbon hedefinin lazerle ablasyonunda karbon içerikli bir başlangıç malzemesi sıcak presleme, fırınlama, kütleme ve tavlama gibi termal işlemlerden geçirilir. Bu

işlemlerde PL özelliklerin geliştirilmesi için basit organik türler ekleyerek yüzey pasivasyonu da gerekebilir (Gonçalves ve ark., 2010).

1.3.1.2. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal süreç, CD'leri hazırlamak için kolay bir yöntemdir. CD'lerin hazırlanması, bir çalışma elektrodu (WE), bir karşı elektrot (CE), bir referans elektrot (RE) ve elektrolitlerden oluşan bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir. Elektrokimyasal yöntemlerde, elektrot potansiyeli ve akım yoğunluğu ayarlanarak CD'lerin sentezi hassas bir şekilde kontrol edilebilir (Liu ve ark., 2016).

1.3.1.3. İş Karbonunun Eksfoliasyonu

Mumlar, lambalar ve bacalardan eksik yanma sonucu birbirleriyle aglomere olmuş karbon nanopartikülleri oluşur. Bu karbon agregatları, yükseltgeyici bir asit muamelesi ile parçalara ayrılır ve floresan CD'lerin oluşması sağlanır. Literatürdeki sonuçlar yüksek performanslı CD'lerin çeşitli bol ve yenilenebilir başlangıç malzemelerinden elde edilebileceğini göstermiştir (Lu ve ark., 2009).

1.3.2. Aşağıdan Yukarı Yöntemler (Bottom-Up)

1.3.2.1. Piroliz

Piroliz işlemi, yCD'lerin seri üretiminin basit bir yöntemidir. Organik maddelerin oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda kırılması işlemine verilen isimdir.

1.3.2.2. Hidrotermal Metot

Hidrotermal muamele, çeşitli karbon kaynaklarından CD'lerin hazırlanması için kolay ve etkili bir yoldur. Karbon kaynağı genellikle teflon-astarlı paslanmaz çelik bir otoklava aktarılır ve yaklaşık 180–240 °C'de belli sürelerde tutulur. Başlangıçta çözelti

berrak ve renksiz iken hidrotermal işleminden sonra kahverengiye dönüşür. Bu renk dönüşümü genellikle floresan CD'lerin oluştuğunun bir belirtisidir (Liu ve ark., 2011).

1.3.2.3. Mikrodalga Destekli Yaklaşım

Mikrodalga destekli yaklaşımlar, mikrodalga işleminin yoğun ve etkili enerjisinden dolayı reaksiyon süresinin azalmasına neden olur. Kolay ve ucuz bir yöntemdir. Kimyasal tepkimelerde mikrodalga ışınlarının kullanılması için çalışmalar 1980'lerde başlayıp 2000'li yıllara doğru hızla artmıştır. İlk çalışmalar ev tipi mikrodalga fırınlar kullanılarak yapılmıştır. 1990'larda mikrodalga reaktörlerinin geliştirilmesi ve kullanılmasıyla daha güvenilir veriler alınmaya başlamış ve yüksek oranda tekrarlanabilirlik sağlanmıştır (Liu ve ark., 2011).

Dai ve arkadaşları 2013 yılında mikrodalga yöntemine göre CD'lerin sentezini açıklamak için üç perspektif uygulanabileceğini belirtmişlerdir (Dai ve ark., 2013). İlk yaklaşıma göre, mikrodalga termal etkileri, saniyedeki hızları yüz milyon kat fazla olan hareketli moleküller arasında dipol-dipol etkileşimi gibi kutupsallaştırma etkisi ile oluşan, kutupsal enerjiyi artırma, aktivasyon enerjisini düşürme ve çarpışma olasılığının artması gibi etmenler reaksiyon oranını artırabilir ve reaksiyonun hızla tamamlanmasını sağlar. İkinci yaklaşım; moleküllerin karıştırılması, sürtünmesi ve kristalleşme aktivasyon enerjisinin azalmasıyla iç homojen sıcaklık sisteminin çekirdeklenme ve kristalleşme hızları da azalabilir, kristal şeklin daha hızlı oluşmasını sağlayabilir yaklaşımıdır. Üçüncüsü ise; mikrodalga, elektrik alanında, kristalizasyon süresi ne kadar kısa olursa, kristal enerjisi o kadar yüksek olur ve her ikisi de düşük yüzey gerilimi karakteristiğini göstermesini gerektirir şeklindeki yaklaşımdır.

CD'lerin mikrodalga yöntemi ile sentezinde kullanılan bazı başlangıç maddeleri ve sentez için gereken fırın gücü ile reaksiyon süresi Tablo 1 de gösterilmiştir (Stefanakis ve ark., 2014).

Tablo 1. Mikrodalga destekli CD'lerin sentezi için kullanılan bazı maddeler, gerekli fırın gücü ve reaksiyon süresi

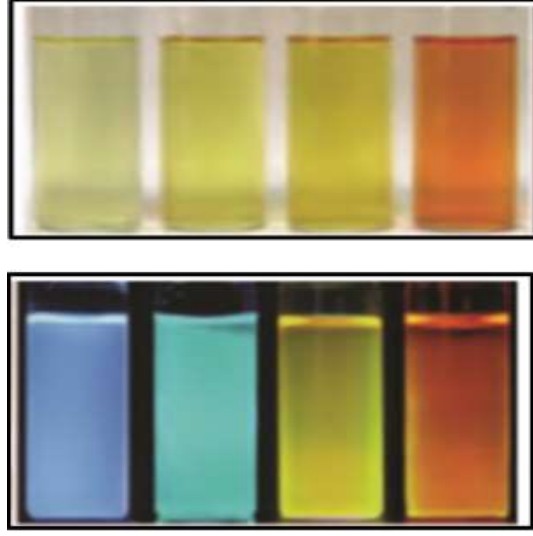
Reaktant ve çözücü	Mikrodalga fırının gücü ve ısıtma süresi
Sudaki polietilen glikol (PEG-200) ve sakarit (glikoz, fruktoz)	500 W, 2-10 dakika
Karbonhidrat (gliserol, glikol, glikoz, sükroz) ve suda az miktarda inorganik iyon	750 W, 14 dakika
Sudaki yüzey pasivasyonu maddesi olarak karbonhidrat (gliserol) ve 4,7,10 trioksa-1,13-tridekanediamin (TTDDA)	700 W, farklı zaman dilimlerinde ısıtılır
PEG 200 suda	900 W, 10 dakika
Asit (ortofosforik) veya alkali varlığında amino asitler (histidin)	700 W, 2 dakika 40 saniye
Sitrik asit ve üre (suda) 4-5 dakika	Mikrodalga fırın (750 W)

1.4. Karbon Noktaların Floresan Özellikleri

1.4.1. Karbon Nokta Boyutunun Etkisi

Çoğunlukla küçük karbon parçacıklarından daha büyük olanlara göre yüksek PL kuantum verimleri elde edilmiştir. Büyük karbon parçacıklarının (örneğin, ortalama 30–50 nm çapında), daha küçük olanlara göre parlaklığın çok daha az olduğu görülmüştür (Li ve ark., 2010). Partikülün güçlü PL sergilemesi için CD'lerde geniş bir yüzey-hacim oranı gereklidir. Sentezlenen CD'ler, mevcut yöntemlerle üretildiklerinde farklı parçacık boyutlarındaki bir karışım şeklinde olduklarından, CD'lerin PL spektrumları genel olarak geniştir. Emisyonlar, görünür dalga boyu aralığını kapsamaktadır ve aynı şekilde yakın kızılötesi içerisine uzanabilmektedir (Li ve ark., 2010).

Şekil 2 dört tipik boyuttaki CD'lerin optik görüntülerini göstermektedir. Farklı büyüklükteki CD'lerin farklı emisyon renkleri verdikleri görülebilir. UV ışığının altında, CD'lerin parlak mavi, yeşil, sarı ve kırmızı PL'sı kolayca görülebilecek kadar güçlüdür (Zhu ve ark, 2015).



Şekil 2. Farklı boyutlarda CD'lerin floresan özellikleri (Boyutları soldan sağa 1,2- 3,8 nm arasında değişmektedir.) (Zhu ve ark., 2015)

1.4.2. Yüzey Durumunun Etkisi

Yüzey durumları, fotofiziksel özellikler üzerinde boyuta göre daha büyük bir etkiye sahiptir (Sun ve ark., 2006). CD'lerin parçacık yüzeyindeki pasifleştirilmiş kusurlar, eksitasyon enerji tuzakları olarak aktive edilebilir. Lüminesans emisyonu, sıkışmış eksitonların (uyarılmış elektronun geride bıraktığı boşluk ile bağlı olma hali) ışımali yeniden düzenlenmesidir. Uyarılmış-durum enerjisinin hapsedilmesi, büyük olasılıkla absorpsiyondan sorumlu olan kusurlar ve emisyonlardan sorumlu olanlar arasında meydana gelir. Yüzey durumlarının esas olarak yüzey oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülerek, tipik CD'lerin yüzey oksidasyon derecesi araştırılmıştır. Yüzey oksidasyonu CD'lerin yüzey bozukluklarını oluşturur. Farklı yüzey kusurları, CD'lere farklı emisyon bölgeleri sunarak, emisyon spektrumlarının şiddetlerinde farklılıklara neden olabilir. Özellikle, daha yüksek bir yüzey oksidasyon derecesi, daha fazla eksitonu yakalayabilen yüzey kusuruyla sonuçlanacaktır. Sıkışan eksitonların yeniden düzenlenmesinden kaynaklanan ışımali sonuç olarak kırmızıya kayan emisyonla yol açar. Birçok organik molekül yüzey pasivasyonu oluşturabilir (Sun ve ark., 2006).

1.5. Azot Dope Olmuş Karbon Noktalar (N-CD'ler)

Karbon atomları ile karşılaştırılabilir atomik boyutta ve beş değerlik elektronuna sahip olan azot atomları, yüksek derecede floresan CD'ler oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk çalışmalardan bu yana, karbon bazlı nanomalzemelerin, özellikle de CD'lerin sentezi ve uygulamaları konusunda hızlı gelişmeler olmuştur (Cao ve ark., 2007; Choi ve ark., 2018). Heteroatomların grafitik yapıya katkılarının CD'lerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği belirlenmiştir (Miao ve ark., 2020). Özellikle azot atomunun katkısı bu çalışmalarda en çok araştırılmış olandır. Aşağıdan yukarı yöntemlerle üretilen CD'ler, karbon içeren malzemeler ve pasivasyon malzemeleri de dahil olmak üzere küçük moleküler başlangıç maddelerinden oluşturulur. Literatürde pasivasyon ajanları olarak amino grubu ile sonlanan polietilen glikol (Zhu ve ark., 2009), sulu amonyak (Jiang ve ark., 2013), polietilenimin (Han ve ark., 2012) ve 4,7,10 trioksa - 1,13-tridekanediamin (Zhai ve ark., 2012) gibi maddelerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu pasivasyon ajanlarının kullanımı, azot içeren grupların, CD'lerin PL'ini önemli ölçüde geliştirebileceğini göstermiştir. Ayrıca, amino gruplarının CD'lere sokulmasının, hidrotermal süreci önemli ölçüde hızlandıran polimerleşmeye ve karbonizasyona neden olabileceği görülmüştür (Du ve ark., 2014). Azotun grafitik yapıya dahil edilmesi floresans şiddetinde bir artışa neden olur ve emisyon dalga boyunu daha uzun bir dalga boyuna kaydırır (Zhang ve ark., 2018; Liu ve ark., 2019). Bu amaçla azot katkısında yaygın olarak kullanılan melamin literatürde ilgi çekmektedir (Li ve ark., 2014; Liu ve ark., 2016; Zhuang ve ark., 2017; Iqbal ve ark., 2018). Bu bileşik, aromatik halkadaki üç azot atomu ve aromatik halkaya bağlı üç amino grubu sayesinde C_3N_4 yapısındaki grafitik karbon nitrürlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Jiang ve ark., 2017; Yan ve ark., 2009).

Son zamanlarda, araştırmacılar karbon nanomalzemelerinde kükürt, fosfor ve diğer heteroatomların ve hatta halojenlerin katkılanmasının sonuçlarını merak ederek çalışmaları genişletmişlerdir (Yang ve ark., 2009; Molkenova, 2019; Wang ve ark., 2019). Bu heteroatomlar, grafen içindeki bazı karbon atomlarının yerini almıştır. Bununla birlikte, birçok çalışmada CD'lerin yapısında oksijen atomlarının mevcudiyetinin ise OH, COOH ve C=O gibi yüzey grupları şeklinde olduğu ve bu sayede CD'lerin sudaki çözünürlüğünün arttığı vurgulanmıştır (Chen ve ark., 2017).

1.6. Oksijen İçerikli Karbon Noktalar

Son yıllarda yapılan çalışmalar azot gibi karbondan daha fazla elektronegatif element ile dope olmuş CD'lerin PL emisyonunda mavi bölgeye kaymanın, kükürt gibi daha az elektronegatif atomlarla dope olmuş CD'lerde ise kırmızı bölgeye kaymanın gözlenebileceğini göstermiştir. (Yang ve ark., 2014). Oksijenin elektronegatifliği azottan daha fazla olduğu için, dope oksijen atomu miktarının azaltılması, hazırlanan CD'lerin emisyon dalga boyunda aynı miktarda azot atomundan daha fazla kırmızı bölgeye kaymaya yol açacaktır (Yang ve ark., 2014).

Zhao ve ark. sentezde kullanılan organik çözücünün tek adımda solvotermal yöntemle sentezlenen CD'lerin özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır (Zhao ve ark., 2019). Çalışmalarında oksijen içeren fonksiyonel grupların uzun emisyon dalga boyuna sahip CD'lerin oluşumunda etkili olduğunu keşfetmişlerdir. Oksijen içeriği fazla olan CD'lerin daha uzun emisyon dalga boyuna sahip olduğunu görmüşlerdir. Bunun sebebinin CD'lerin yüzeyindeki lüminesans merkezinin, CD'lerde bulunan konjuge atomların oksijen atomlarına bağlanmasıyla oluşması olduğunu ve HOMO ile LUMO arasındaki boşluğun büyük ölçüde dope olmuş oksijen içeriği ile açıklanabileceğini bildirmişlerdir (Zhao ve ark., 2019). Ayrıca heteroatom katkısının PL özelliklerinde kritik bir rolü olmasının yanında literatürde heteroatomların elektronegatiflik miktarının da CD'lerin emisyon dalga boyunu etkilediğine dikkat çekilmiştir (Yang ve ark., 2014).

Oksijen atomlarının, grafen düzlemindeki karbon atomu ile yer değiştirdiği, birkaç karbon nanomalzeme için vurgulanmıştır (Li ve ark., 2019; Liu ve ark., 2017; Lizumi ve ark., 2018; Khazae ve ark., 2016). CD'lerde de grafen düzlemlerindeki karbonlarla oksijenin yer değiştirdiği birkaç çalışmaya literatürde rastlanmaktadır (Li ve ark., 2019; Angamuthu, 2018). Örneğin Li ve ark. oksijen katkılı C_3N_4 nanomalzemeleri CO_2 'in fotokatalitik indirgenmesi işleminde kullanmıştır (Li ve ark., 2019). Başka bir çalışmada Angamuthu ve ark. oksijen katkılı CD'lerde yüksek bir kuantum verimi sağladıklarını ve hazırlanan nanomateryali HeLa hücrelerinin görüntülenmesinde kullandıklarını bildirmiştir (Angamuthu, 2018). Bununla birlikte, literatürde grafitik yapıdaki halka düzleminde oksijenin bulunmasının CD'lerin PL özelliklerini nasıl değiştirdiği ve CD'lerin optik özelliklerine dayalı uygulamalarda hangi avantajları sağladığı konusunda yeterli çalışma bulunmamaktadır.

1.7. KarbFon Noktalar ile Yapılan Analitik Çalışmalar

Yahyazadeh ve Shemirani termal metod ile sitrik asit ve gliserin karışımını 180 °C'de 3 saat bekleterek sentezledikleri CD'leri maden suyu örneklerinde civanın hassas tayininde kullanmışlardır (Yahyazadeh ve Shemirani, 2019). LOD değerini 38 ppb, LOQ değerini ise 112 ppb olarak belirmişlerdir. Ayrıca 0,12–2,0 ppb arasında doğrusallık elde etmişlerdir.

Xu ve ark. tarafından patateslerin tek adımlı hidrotermal muamelesi ile CD sentezi için basit, düşük maliyetli bir yöntem geliştirilmiştir (Xu ve ark., 2014). Bu çalışmada Xu ve ark. göl suyu örneklerinde demir (III) tayinini gerçekleştirmişlerdir. LOD değeri 0,025 $\mu\text{mol L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Sırasıyla 1,0–5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ve 5,0–50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ gibi konsantrasyon aralıklarında doğrusallık elde etmişlerdir.

Gümrükçüoğlu ve ark. başlangıç materyalleri olarak üre ve trietil glükol kullanarak mikrodalga yöntemle azot katkılı CD'ler sentezlemişlerdir (Gümrükçüoğlu ve ark., 2020). CD'lerin sulu çözeltisi, yasal gıda boyası olan tartrazinin hassas tayininde kullanılmıştır. Öyleki doğrusal aralık 0,5–30,0 μM konsantrasyon aralığında elde edilmiştir. LOD değerinin 0,18 μM olduğu belirlenmiştir. Kurabiye numuneleriyle yapılan çalışmalarda kabul edilebilir geri kazanım sonuçları elde edilmiştir (Gümrükçüoğlu ve ark., 2020).

Baçoğlu ve ark. kavrulmuş nohut kullanılarak mikrodalga destekli piroliz yöntemiyle sentezledikleri CD'lerle sertifikalı referans materyallerinde Fe^{3+} iyonu tayini ile ilgili çalışmalar yapmışlardır (Baçoğlu ve ark., 2020). 1,38 mg/L konsantrasyondaki Fe^{3+} iyonlarının CD'lerin floresans şiddetini % 65 oranında söndürdüğü belirlenmiştir. Doğrusal aralık 11,25 ve 37,50 μM arasında gözlenmiş, LOD ve LOQ sırasıyla 2,74 μM ve 8,22 μM olarak tespit edilmiştir (Baçoğlu ve ark., 2020).

Dong ve ark. dallanmış poli etilenimin (BPEI) ve sitrik asit karışımının pirolizi ile sentezledikleri CD'leri nehir sularında bakır (II) tayininde kullanmışlardır (Dong ve ark., 2012). Çalışmada 6 nM kadar düşük konsantrasyonda bir LOD değeri ve 10–1100 nM konsantrasyonları arasında doğrusal aralık elde etmişlerdir. Böylece Cu^{2+} 'nin hızlı, güvenilir ve seçici bir şekilde tespit edilebileceğini göstermişlerdir (Dong ve ark., 2012).

Shen ve Xia, başlangıç maddesi olarak fenilboronik asit kullanarak tek aşamalı hidrotermal karbonizasyon ile fonksiyonelleştirilmiş CD'ler elde etmişler ve insan kan plazmasında glikoz tayini için kullanmışlardır (Shen ve Xia, 2014). Boronik asit esaslı daha önceki floresan sensör sistemlerinin belirlediğinden 10–250 kat daha hassas

konsantrasyonlar olan 9–900 μM aralığında glikoz miktarını belirlemek için bu CD'lerin kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır (Shen ve Xia, 2014).

Anme ve ark. karbon kaynağı olarak ilk kez sigara fitresi kullanarak hidrotermal metotla sentezledikleri CD'ler ile yiyecek örneklerinde Sudan I boyası tayini yapmışlardır (Anme ve ark, 2018). Çalışmalarında Sudan I'in tayini için 2,40–104,0 $\mu\text{mol/L}$ konsantrasyon aralıklarında doğruluk ve LOD değerini 0,95 $\mu\text{mol/L}$ olarak elde etmişlerdir (Anme ve ark, 2018).

1.8. Gıda Boyaları

Son yıllarda hızlı nüfus artışı ile birlikte insanoğlunun en temel ihtiyaçlarından olan su ve besin ihtiyacının karşılanması yönünde çalışmalara gereksinim duyulmuştur. Tarım arazilerindeki artışa rağmen besin ihtiyacının karşılanmasındaki yetersizlik, gıdaların uzun süre bozulmadan kalabilmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır. Bu çalışmaların büyük bir çoğunluğu da gıda katkı maddeleri üzerinde yoğunlaşmıştır.

Geçmiş uygulamalara bakıldığında iki faktör gıda katkı maddelerini şekillendirmiştir. Bunlardan ilki; teknolojinin gelişimine paralel olarak gıda saklama tekniklerinin geliştirilmesine olan ihtiyaçtır. İkinci faktör ise; tüketicinin nazarında gıdanın kalitesinin daha iyi olduğunun algılanmasını sağlamaktır (Çalışır ve Çalışkan, 2003).

Günümüzde, gıda sanayinde pek çok gıda katkı maddesinin kullanımına çeşitli sebeplerle izin verilmiş ve birçok ülkede kullanım şekli yasal düzenlemelerle belirlenmiştir. Ülkemizde de Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nca gıdalarda kullanılan renklendiriciler için hazırlanmış tebliğ ile izin verilmiş renklendiriciler ve miktarları belirtilmiştir (Sezgin, 2019). Gıda boyaları günümüzde gıda katkı maddelerinin önemli bir grubunu oluşturmaktadır. Bilinçli tüketiciler, gıdanın içeriğinde bulunan her öğeyi bilmek ve kendi açısından maksimum kabul edilebilirlik seviyesinde olması hususunda titizlik gösterme çabasıdadır. Gıda maddelerinin hammadde hallerinden sofraya gelene kadar farklı aşamalarda kullanılabilen renklendirici maddelerin tüketici açısından kabul edilebilirliğinde, toplumların etnik, sosyal, tarihi ve coğrafi geçmişlerinin büyük etkisi olmuştur. Örneğin; teknolojik bakımdan gelişmiş düzeyde olan Amerika ve Avrupa ülkelerinde yaşayan tüketiciler yemekte mor çorba, turuncu et, kırmızı patates vb. farklı yiyecek türleri tercih edebilmekte bu da gıda üreticilerini farklı arayışlara sevk etmektedir. Gıda boyaları, gıda katkı maddelerinden olmakla birlikte uluslararası Gıda Kodeksi

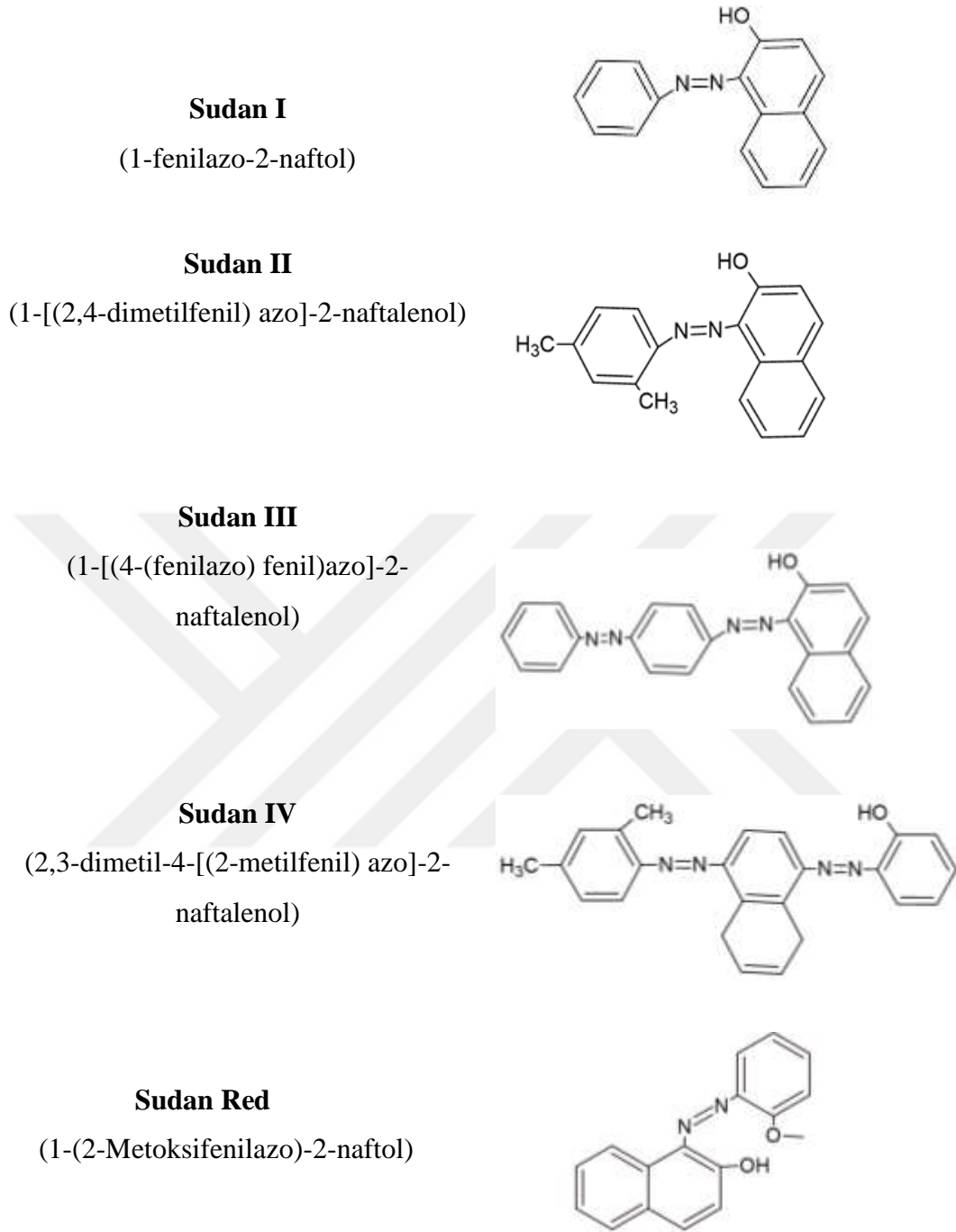
Komisyonu (The Codex Alimentarius) tarafından “gıdalara renklenme amacıyla eklenen ve gıdanın rengini düzenleyen madde” şeklinde tanımlanmaktadır. Gıda renklendiricileri kimyasal yapılarındaki farklılıklardan dolayı farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu farklılıklar dolayısıyla da kullanıldıkları ürünler ve kullanım amaçları farklılık göstermektedir (Atlı, 2010).

Baharatlar zaman içerisinde doğal renklerini yitirmeye başladığından, baharatın rengi tazeliğin ve saflığın önemli bir göstergesi olarak algılanmaktadır. Bu sebeple de baharat üreticileri baharatların taze görünmesi ve estetik kalitenin elde edilmesi için yasal olan veya olmayan bazı gıda boyaalarını kullanmaktadırlar. Gıda endüstrisinde sentetik boyalar uzun süredir renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bu boyalardan en yaygınları Sudan boyaaları, karmoisine, doğrudan siyah boyaalar, rodamin B ve diğer azo boyaalarıdır. Sudan boyaaları olarak bilinen boyaalar arasında Sudan I, Sudan II, Sudan III, Sudan IV, Sudan Siyahı B (Sudan Black B) ve Sudan Kırmızısı G (Sudan Red G) gibi boyaalar bulunmaktadır (Ye ve ark., 2014).

1.9. Sudan Boyaaları

Renklendirici olarak kullanılan ve toksik özellik gösteren N=N grubu içeren azo boyaaları sınıfından olan ve Sudan boyaalarından bazılarının açık yapısı Şekil 3’de verilmiştir.

Sentetik azo boyaaları olan Sudan boyaaları, tekstil ürünleri ve kozmetikte yaygın olarak kullanılır. Estetik görünümü geliştirmek için cilalar, balmumları, plastikler, baskı mürekkepleri ve yağlar gibi ürünlerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte Sudan boyaalarının indirgenme ürünlerinin kanserojen ve teratojen etkileri bulunduğundan Avrupa ve Amerika’da gıda renklendiricisi olarak kullanımları yasaklanmıştır (Karataş ve ark., 2019). Aynı şekilde ülkemizde de Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği’ne göre gıdalarda Sudan boyaalarının kullanımı yasaklanmıştır (Karataş ve ark., 2019).



Şekil 3. Sudan I-II-III-IV-Red azo boyalarının yapısı

WHO (Dünya Sağlık Örgütü)'nun bir alt birimi olan ICRA (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı), Sudan boyalarının “Kategori 3 genotoksik kanserojen madde” grubunda olduğunu belirtmiştir. Sudan boyalarının gıdalarda kullanımının yasaklanmasına rağmen pek çok ülkede yapılan kontrollerde bu boyaların kullanılmaya devam edildiği tespit edilmektedir (Jain ve ark., 2007). Bu sebeple de analizlerin periyodik olarak yapılmasına

ihtiyaç vardır. Bu boyaların geniş kullanım alanlarının olması ve maliyetlerinin ucuz olmasından dolayı, yasak olmasına rağmen gıdalarda renklendirici olarak kullanımı cazip hale gelmektedir. İlk kez Fransa, ithal etmiş olduğu biberlerde Sudan I boyası tespit edildiğini bildirmiştir (URL-1). Sonrasında Avrupa Komisyonu (EC) Sudan boyalarına karşı önlemler almıştır (URL-1). Avrupa Birliği'ndeki çeşitli ülkeler, Güney Asya ülkelerinden ithal edilen biber tozu örneklerinde Sudan I-IV' ü 2,8 ile 3500 mg kg⁻¹ biber tozu seviyelerinde tespit etmişlerdir (URL-1). 2005 yılında Çin'de Sudan I, hızlı fast food olarak tabir edilen gıdaların satıldığı dükkânlarda acı yağ, tavuk sosu ve şalgam turşusu gibi birçok gıdada tespit edilmiştir (Genualdi, 2016). İngiltere'nin Sudan I ile kirlenmiş Worcester sosu göze alındığında, 2005'ten sonra gıda zinciri güvenlik önemleri önemli hale gelmiştir (Genualdi, 2016). Ardından bölgede kapsamlı gıda izleme işlemleri ve laboratuvar testleri yapılmıştır (Genualdi, 2016).

Tüketicilerin güvenliğini sağlamak için gıda maddelerinde Sudan boyalarını tespit etmek için hızlı, basit ve ekonomik yöntemler geliştirmek çok önemlidir. Bugüne kadar, esas olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) başta olmak üzere gıda maddelerinde Sudan boyalarının analizi için çeşitli analitik yöntemler önerilmiştir. Ancak bu yöntemler zaman alıcı ve pahalı yöntemlerdir.

1. 10. Sudan II Tayini için Literatürdeki Çalışmalar

Mejia ve arkadaşları Sudan boyalarının (I-IV) tespiti için UV saptama ile birlikte misel elektrokinetik kılcal kromatografinin kullanımına dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir (Mejia ve ark., 2007). Çalışmada Sudan boyalarının hızlı taranması ve saptanması için yöntemin uygulanabilirliği Hindistan, Pakistan, Meksika, Amerika Birleşik Devletleri, Kanada ve Çin'den sivri biber tozu örneklerinin analiz edilmesiyle incelenmiştir.

Kılınç ve arkadaşları biber ürünlerinde Sudan I-IV'ün belirlenmesinde manyetik katı faz ekstraksiyonu ve Fe-Fe₂O₃ (hematit) ve karboksilatlı çok duvarlı karbon nanotüplerden oluşan hibrid nanoyapılar önermişlerdir (Kılınç ve ark., 2018). Ölçümler için bir HPLC metodu kullanılmıştır. Ölçüm limiti (LOQ) değerlerinin analitler için 0,44-2,82 ng/mL aralığında bulunduğunu bildirmişlerdir.

Bagrezar ve arkadaşları gıda maddeleri ve su numunelerinden Sudan boyalarının etkin bir şekilde analizi için hızlı ve çevre dostu bir yöntem önermişlerdir (Bagrezar ve

ark., 2018). Bunun için santrifüjlü dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu gibi yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Tuzlanma olayına dayanan bu yöntemde, özütleme işlemini hızlandırmak için özütleme çözücüsü, örnek çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra karışım, ayırıcı bir reaktif olarak kullanılan sodyum klorür ile doldurulmuş küçük bir kolondan geçirilmiştir. Bu durumda, ekstraksiyon çözücüsünün ince damlacıkları karışımın üzerinde yüzmüş ve faz ayrımı basitçe sağlanmıştır. Daha sonra bu çözelti analiz için HPLC sistemine enjekte edilerek ölçümler yapılmıştır.

Liu ve Gong, yaptıkları çalışmalarında biber yağında Sudan I, Sudan II, Sudan III ve Sudan B'nin, on-line fotokimyasal türevlendirme ve floresans saptama ile HPLC kullanılarak ölçülmesi için bir yöntem geliştirmişlerdir (Liu ve Gong, 2012).

Literatürde Sudan II boyasının tayininde hassas ölçüm yapmayı sağlayan floresans yöntemlere de rastlanmaktadır. Ling ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda polietilenimin (PEI) ile kaplanmış bakır nanokümelere mavi floresans şiddetinin, gıda boya maddeleri Sudan I-IV'ün varlığında kuvvetle azaldığını rapor etmişlerdir (Ling ve ark., 2013). Bu durumu Sudan boyaalarının hem etanollü hem de sulu çözeltilerde floresans yöntemle tayininde kullanmışlardır. PEI başlıklı nanokümelere, ortalama 1,8 nm çapa sahiptir ve 355 nm uyarım altında, 480 nm'de Sudan boyaalarının absorsiyon bantlarıyla uyumlu mavi bir emisyon sergilemiştir. Kümelere çözelti içinde en az bir ay boyunca kararlı olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, sırasıyla Sudan I, II, III ve IV boyaaları için tayin aralığının, 0,1- 30; 0,1-30; 0,1-25 ve 0,1-25 M olduğu bildirilmiştir.

Zhou ve arkadaşları Sudan boyaalarının tespiti için oleik asitle işlevselleştirilmiş Mn-ZnS kuantum noktalarının (QD) floresans sönümlenmesine dayanan yeni bir sistem tasarlamışlardır (Zhou ve ark., 2013). Sudan boyaaları, Mn-ZnS QD'lerin floresans sinyalini iç süzme etkisinden dolayı söndürmüştür.

1.11. Floresans Spektroskopisi

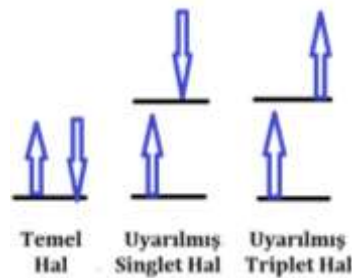
Günümüzde floresansa dayalı analiz yöntemleri kimya, çevre bilimleri ve biyoloji alanlarında önemli ölçüde kullanılan yöntemlerdir. Metal iyonları tespit ve tayini için geliştirilen kimyasal floresan sensörler, metal iyonlarının basit yöntemlerle analizi için biyolojik, toksikolojik ve çevresel amaçlı olarak kullanılmaktadır (Basabe -Desmonts ve ark., 2007).

Molekülün bir fotonu soğurması olayına ışık absorpsiyonu denir. Absorpsiyon sonucunda molekül temel enerji durumundan uyarılmış duruma geçer ve bu durum 10^{-9} saniye kadar sürer. Ardından molekül, enerjisini radyasyonlu (ışık ile) veya radyasyonsuz olarak ortama aktarır. Böylece kararlı durum olan temel hale geri döner. Molekülün ışınla uyarma sonucu sahip olduğu enerjiyi ışın olarak yayması lüminesans veya PL olarak tanımlanır. PL, uyarılmış enerji seviyesinden temel hale dönme durumuna göre iki şekilde gerçekleşebilir. Bunlar, floresans ve fosforesans (Rendel, 1987) olarak bilinir.

Floresan özelliğe sahip maddelerle tayin yapılması floresans spektroskopisinin konusudur. Floresans spektroskopisinin absorpsiyon spektroskopisine benzer yanları olmakla birlikte çok daha hassas ve seçimli olması bakımından daha üstündür. Floresan özelliğe sahip madde sayısının, olmayanlara oranla az olduğu göz önünde bulundurulduğunda bu yöntemin daha seçici olması açıklanabilir.

1.11.1. Singlet, Triplet ve Dublet Haller

Ortaklanmış elektron çiftlerine sahip bulunan molekül ve atomların spektrumları magnetik alan içinde ve dışında aynıdır. Bu tür molekül ve atomlara singlet denir. Ayrıca serbest bir radikal için temel hal dublet haldir ve magnetik alandaki spektrumları magnetik alan dışındakine göre farklılık gösterir. Bu farklılığın sebebi elektron spininin alanla aynı yönde ve alana zıt yönde olmasından kaynaklanır. Temel halde singlet halde olan bir molekül uyarıldığında, uyarılmış singlet hale geçer. Başka bir deyişle bağ orbitalinden karşı bağ orbitaline geçen bir elektronun spini bağ elektronuna zıt yöndedir. Uyarılmış singlet floresansı, uyarılmış triplet ise fosforesansı meydana getirir (Şekil 4).



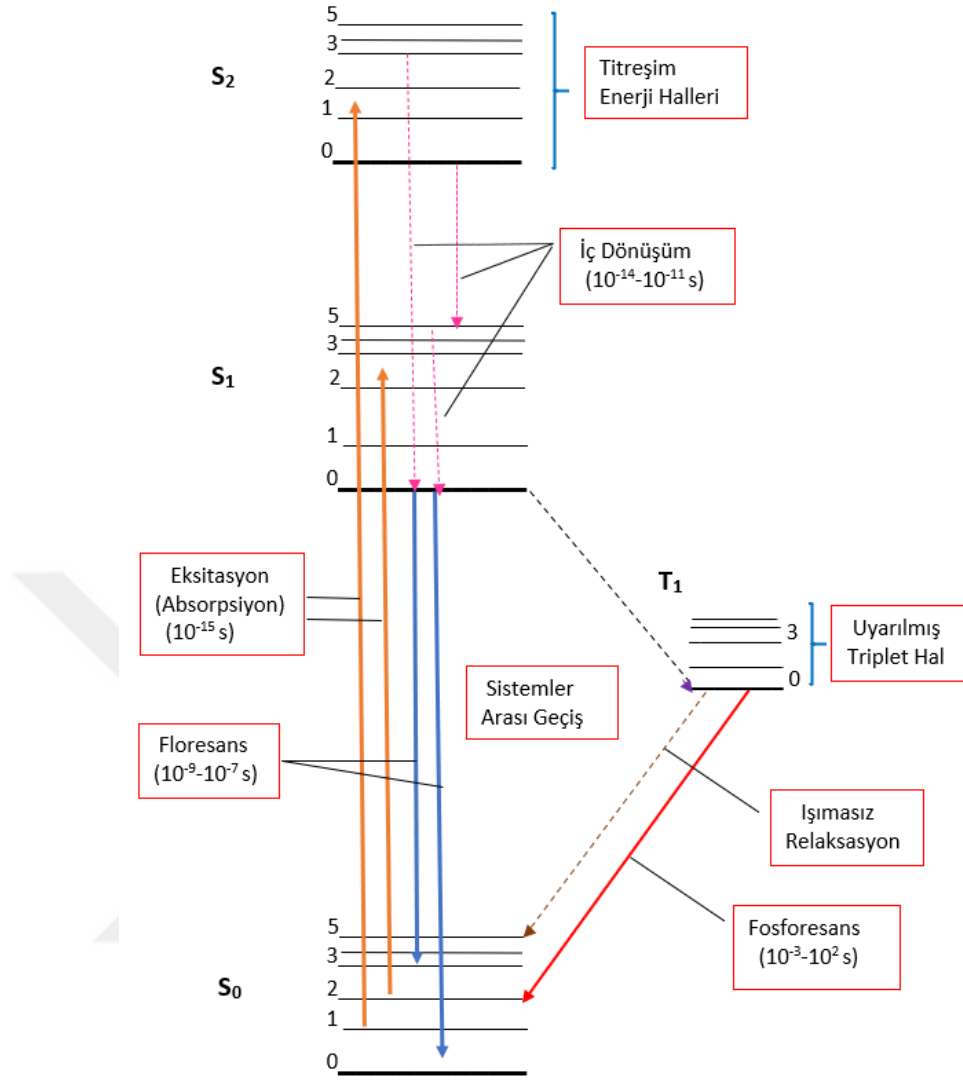
Şekil 4. Singlet ve triplet hallerin gösterimi

Temel halde bulunan bir molekülde, bir bağı oluşturan iki elektrondan biri uygun bir ışın enerjisini absorbe ederek bir üst enerji seviyesine çıkması molekülün uyarılması olarak tanımlanır. Molekülün sahip olduğu çeşitli enerji seviyeleri vardır. Bunlar elektronik enerji seviyeleri haricinde birbirine yakın halde bulunan titreşimsel enerji seviyeleridir. Titreşim enerji seviyeleri arasında da dönme enerji seviyeleri bulunur. Hem temel halin S_0 , hem de uyarılmış ya da elektronik hallerin S_1 , S_2 , S_3 vb. seviyelerinde titreşim seviyeleri bulunur. Temel haldeki bir molekül uygun dalga boyunda bir ışını absorpladığında S_1 seviyesinin en alt titreşim enerji seviyesine uyarılabileceği gibi, S_3 uyarılma seviyesinin birinci titreşim bölgesine de uyarılabilir. Aynı şekilde ikinci, üçüncü vb. titreşimsel enerji seviyelerine de uyarılma olabilir. Uyarılan molekül bu durumda 10^{-9} s gibi çok kısa süre kalır ve sonra floresans ışını yayarak temel hale geri döner. Floresans ışınının enerjisi molekülün absorpladığı ışının enerjisinden genellikle daha azdır (Karagöz, 2015).

1.11.2. Floresansın Esası

Floresans, sıklıkla kullanılan lüminesans yöntemlerinden biridir. Floresans olayında molekül, kimyasal, fiziksel ya da mekanik mekanizmalar sonucunda meydana gelen uyarılmış halden ışın yayarak (Lakowicz, 2007).

Elementel türlerin neredeyse tamamı oda sıcaklığında temel halde bulunurlar. Şekil 5'teki Jablonski diyagramında molekülün ışını absorplaması sonucu gerçekleşebilecek fotofiziksel işlemler gösterilmiştir. Diyagram, molekülde bulunan çeşitli enerji seviyelerini göstermektedir. Fotonun absorpsiyonu sonucunda elektronlar temel halden (S_0), uyarılmış hallere (S_1 , S_2 vb.) geçerler. Sonrasında iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, geciktirilmiş floresans ve triplet-triplet geçişler meydana gelebilir (Başoğlu, 2014).



Şekil 5. Molekülün ışını absorplaması sonucu gerçekleşebilecek fotofiziksel işlemler

Florofor madde ışık absorpsiyonu sonucu genellikle S_1 veya S_2 gibi bir titreşim seviyesine uyarılır (Şekil 5). Elektronlar hızla S_1 'in en düşük titreşim seviyesine düşer. Buna iç dönüşüm denir. Genellikle 10^{-12} saniye gibi kısa bir zamanda gerçekleşir. İç dönüşüm sırasında ışımaya olmadığı için uyarılma enerjisi ısı enerjisi şeklinde yayılır. Isıl dengeye ulaşmış S_1 halinin en düşük titreşim seviyesinden temel hale dönmesi sırasında floresans emisyonu gerçekleşir. S_1 seviyesindeki elektronlar spin yönlerini değiştirdiklerinde ilk triplet (T_1) haline geçebilirler. Bu T_1 halinden temel hale dönme sırasındaki emisyon fosforesans emisyonu adı verilir (Jain ve ark., 2009). Molekül tarafından absorbe edilen enerjinin bir kısmı iç dönüşüm esnasında başka türlere aktararak bir miktar enerji kaybedilir. Bu nedenle absorpsiyon spektrumu ile emisyon

spektrumu arasında enerji farkı oluşur. Emisyon enerjisi absorpsiyon enerjisinden daha küçük olmasından dolayı emisyon spektrumu daha büyük dalga boylarına doğru kayar. Bu durum “Stokes Kayması” olarak adlandırılır (Krishnamoorthy ve ark., 2003).

1.11.3. Floresans Sönümü

Sönme durumu floresans şiddetinin azalmasına sebep olan, ışımali geçiş ihtimalini azaltan çift moleküllü işlemlere denir. Floresan molekülün çevresindeki moleküller ile olan etkileşimleri floresan karakterini etkiler. Bu etkileşimler aynı zamanda moleküllerin buldukları ortamın parametrelerine de bağlıdır.

Moleküller arası etkileşimler nedeniyle floresan özelliğe sahip molekülün floresans şiddetinin azalmasına sebep olabilir. Bu etkiye floresans sönümlenme denir.

Sönümlemenin pek çok tipi vardır. Bunlar uyarılmış hal reaksiyonları, enerji transferi, kompleks oluşumu ve çarpışma sebebiyle gerçekleşen sönümlenme olarak bilinmektedir. Çarpışma sebebiyle gerçekleşen sönümün temelde iki türü bulunmaktadır. Bunlar statik ve dinamik sönümlerdir.

Dinamik sönümde floroforun uyarılmış haldeki yaşam süresi boyunca sönümleyici moleküller hareket etmektedirler. Karşılaştıklarında florofor uyarılmış halden temel hale ışımaya yapmadan döner.

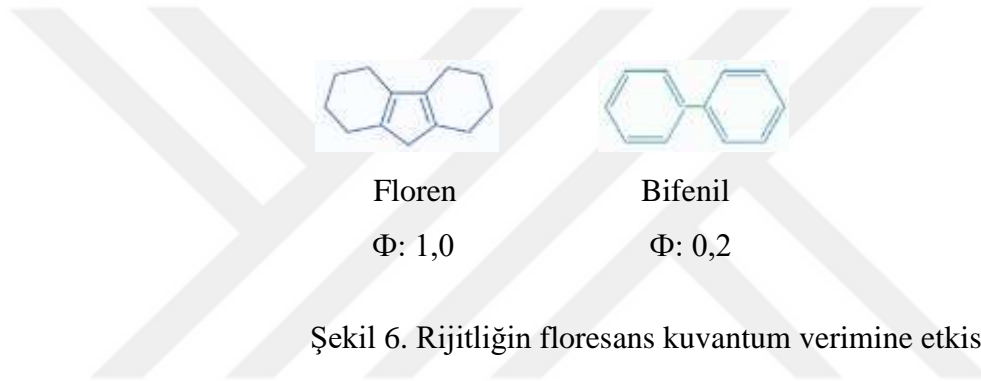
Statik sönümlenme de ise florofor ile sönümleyici molekül temel halde birleşerek bir kompleks meydana getirir. Oluşan kompleks floresan özelliğe sahip değildir. Burada sönüm durumu vizkoziteye göre değişebilir. Vizkozitenin yüksek olduğu durumlarda difüzyon yavaş olur böylece sönüm engellenmiş olur. Solventin viskozitesinin artması difüzyonu yavaşlatacak ve sönme olayı azalacaktır. Oksijen en yaygın ve bütün floroforları söndürebilen bir söndürücüdür.

Çarpışma ile gerçekleşen sönümde, oksijen paramanyetik (eşleşmemiş bir ya da daha fazla elektrona sahip) halde iken florofor madde sistemler arası geçiş yaparak triplet hale geçer. Bazı sönümleyici moleküller ise, uyarılmış haldeki florofordan bir elektronun verilmesine neden olmaktadır (Yargı, 2010).

1.12. Floresan Özellik Üzerinde Etkili Olan Faktörler

Yapıdaki Rijitlik: Rijitlik, molekülün yük etkisinden dolayı şekil değiştirememesi olarak tanımlanır. Rijit yapılı moleküllerde floresansın daha fazla olduğu ampirik olarak belirlenmiştir. Rijitlik sayesinde ışımsız durulma hızı azalır, ışımali durulma yani floresansın artmasına olanak sağlanır. Tekli bağların çevresindeki serbest dönmeler ışımsız durulma hızının artmasına dolayısıyla floresansın azalmasına sebep olur.

Şekil 6'daki örnekte floresans kuantum verimindeki (Φ) farklılık, florende bulunan metilen grubunun köprü yapması sonucu oluşan rijitliğin artışı sonucu meydana gelmiştir.



Rezonans Sınır Formülü: Molekül formülü için ne kadar rezonans sınır formülü yazılabilirse floresans şiddeti de o kadar fazla olur. π elektronlarının her yerde olabilme olasılığı rezonans olarak tanımlanır. Rezonans arttıkça çapraz geçişler de artar.

pH: Bir aromatik bileşik asidik ve bazik süstitüentleri içeriyorsa floresans genellikle pH'ya göre değişim gösterebilir.

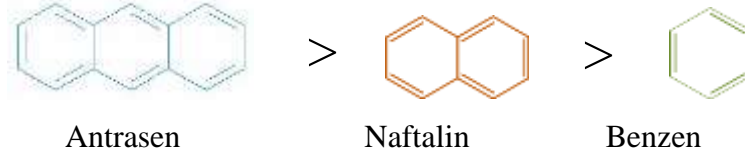
Çözücünün ve Sıcaklığın Etkisi: Çarpışma ihtimali yüksek sıcaklıklarda ışımsız durulma olasılığı da artar, bu durum da floresans azalır.

Ağır Atom Etkisi: Yapısında ağır atomlar, bunları içeren türler veya çözücüler bulunması floresan türün floresansını azaltır. bunları içeren türleri çözücüler floresansı azaltır. Örneğin etilyodür, karbontetrabromür durumunda orbital spin etkileşimleri dolayısıyla triplet oluşum hızında bir artış olur ve böylece floresansta bir azalma meydana gelir.

Elektronik Geçişler: Elektronik geçişlerdeki yüksek olasılık, floresans gerçekleşmesi olayını da yüksek olasılıklı hale getirir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin yüksek ihtimalinden dolayı $\pi^* \rightarrow$

π emisyonu olayı da yüksek ihtimallidir. Bununla birlikte genel olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilgili floresans şiddeti $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden daha düşüktür.

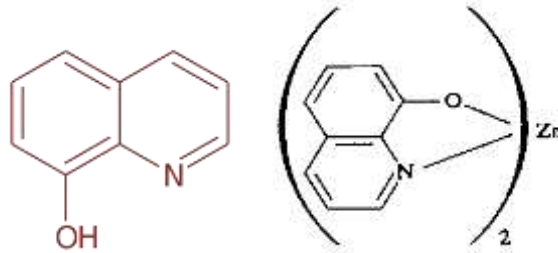
Halkalaşma: Molekülde halka sayısındaki artış floresans özelliğın artmasına sebep olur.



Şekil 7. Halkalaşmanın floresansa etkisi

Heteroatomlar: Heteroatomların varlığı floresan özelliğın artmasına sebep olur. Heteroatom bulunan halkalar ikinci ve üçüncü bir aromatik halkayla birleştirildiğında floresan özellik artar.

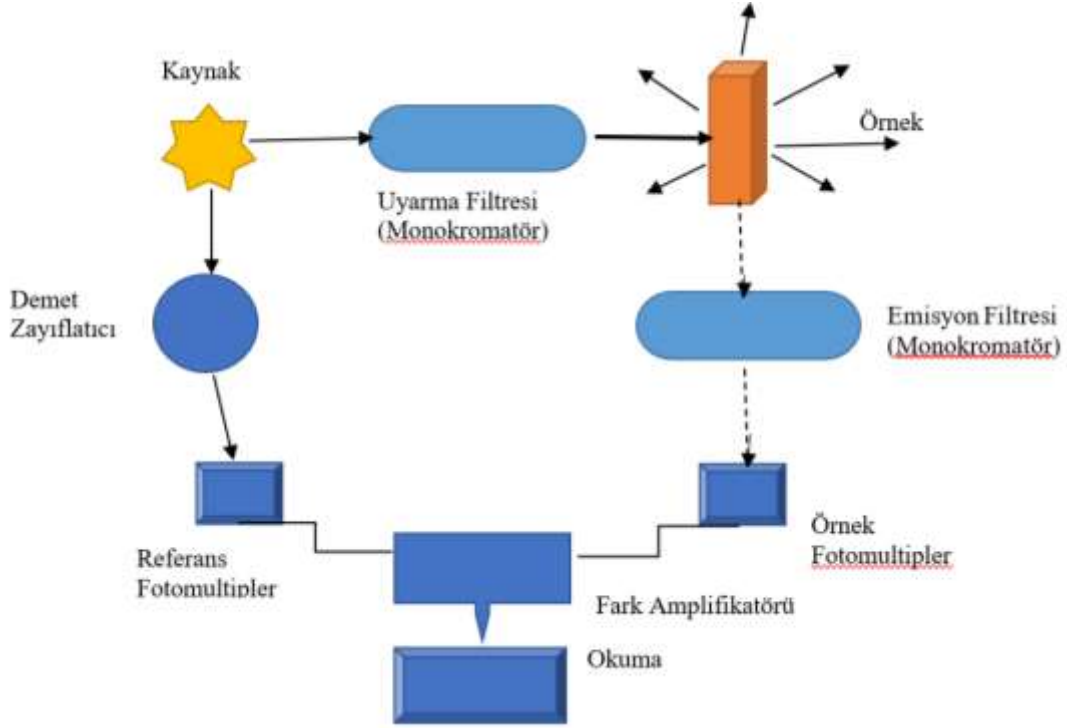
Şelat Oluşumu: En çok kullanılan şelatlaştırmıcılardan bir tanesi yapısında heteroatom bulunan 8-hidroksikinolin'dir (Şekil 8). Bu madde floresan özelliğına sahiptir. Şekil 8'de gösterilen 8-hidroksikinolin'in Zn^{+2} ve Al^{+3} komplekslerinin floresan özelliğı serbest ligantınkinden daha fazladır (Yanmaz, 2018).



Şekil 8. 8-Hidroksikinolin ve Zn kompleksi

1.13. Florimetre ve Spektroflorimetre

Floresans şiddeti ölçümünde kullanılan cihazın kısımları şu şekildedir: Işın kaynağı, uyarma ve emisyon dalga boylarını seçecek monokromatör veya bir çift filtre, örnek küveti ve floresans şiddetini ölçen dedektör (Çağlıcı, 2017).



Şekil 9. Floresans ölçüm cihazlarının bileşenleri

1.14. Yapılan Çalışmanın Amacı

Sudan boyaları, gıdalara daha çekici bir görünüm ve tat vermek amacıyla eser miktarlarda eklenen yasaklı gıda katkı maddelerindedir. Sudan boyalarının en çok kullanılan türlerinden biri özellikle baharatlara eklenen Sudan II boyasıdır. Sudan boyalarının kanserojen ve teratojen etkileri bulunduğu tespit edildiğinden WHO ile onun alt birimi olan ICRA ve bunun gibi uluslararası kuruluşlar tarafından kanserojen katkı maddeleri sınıfına dahil edilmiştir. Bu nedenle de dünyanın birçok ülkesinde ve Türkiye’de gıda renklendiricisi olarak kullanımları yasaklanmıştır.

Baharatlarda Sudan II boyasının analizi için birçok yöntem geliştirilmiş ve literatürde yerini almıştır. Bu yöntemlerden en sık karşımıza çıkanlar HPLC yöntemleridir (Rebane ve ark., 2010). Ancak kromatografik yöntemler çoğunlukla zaman alıcı, pahalı ve karmaşık işlemler gerektiren yöntemlerdir. Ayrıca bu yöntemlerin pek çoğunda ölçüm öncesinde zenginleştirme işlemine de gerek duyulmaktadır (Rebane ve ark., 2010). Bunun için de tayin öncesinde basit bir ekstraksiyon yöntemi uygulanması ve ölçümlerde floresans spektroskopisinden yararlanılmasıyla geliştirilecek yöntemin hızı, basitliği ve ekonomikliği açısından önemli avantajlar sağlaması beklenir. Bu yaklaşımla önerilen

çalışma ile Sudan II boyasının basit, hızlı ve ekonomik olarak tayinini sağlayacak floresent O-N-CD'lerin sentezi düşünülmüştür. Sentezlenen O-N-CD'lerin Sudan II ile etkileşimi üzerinden floresans şiddetinin değişmesine dayanan basit bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Böylece literatürde Sudan II'nin tayini için literatürde bildirilen başlıca HPLC metotları olmak üzere pahalı ve zaman alıcı olan diğer Sudan II tayin metotlarına göre avantaj sağlanması hedeflenmiştir.

Literatürde CD'ler kullanılarak baharatlarda Sudan II boyası tayini ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, TEG ortamında yeni O-N-CD'ler hazırlamak için sitrik asit kullanılmıştır. Bununla birlikte, azot kaynağı olarak melamin benzeri triazin bileşiği olan 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin'in kullanımının hazırlanacak O-N-CD'lerin yapısal ve optik özelliklerini nasıl değiştireceği merak edilmiştir. Ayrıca TEG'deki oksijen atomlarının hazırlanacak olan O-N-CD'lerin oksijen içeriğini ve PL özelliklerini nasıl etkileyeceği belirlenmek istenmiştir. Literatürde, dietilen glikol ile üreden hazırlanan CD'lerin kan serumunda florimetrik demir tayini için kullanıldığı bildirilmiştir (Wang ve ark., 2015). Ayrıca son zamanlarda, üre ve TEG'den hazırlanan CD'lerin de yasal gıda boyası olan tartrazinin florimetrik tayini için kullanıldığı bildirilmiştir (Gümrükçüoğlu ve ark., 2020). Bununla birlikte başlangıç materyallerine ve sentez şartlarına bağlı olarak hazırlanan CD'lerin hangi tür analitlerin belirlenmesinde floresent reaktifler olarak kullanılabilmesine dair sistematik veriler hala literatürde yeterli olmadığından bu tez çalışmasında, önerilen başlangıç malzemelerinden mikrodalga yöntemi ile hazırlanacak olan CD'lerin yapısal ve PL özelliklerinin belirlenmesi ve bu PL özelliklerinin Sudan boyaları ile nasıl değiştiğine dair verilerin toplanmasıyla karbon bazlı nanomateryallerin kullanım alanı ile ilgili olarak literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Diğer Malzemeler:

Spektroflorimetre	: PTI-QM-4 2006 (K.T.Ü Kimya Bölümü)
UV-vis. spektrofotometre	: Analytik Jena Specord 210 Plus (KTÜ Kimya Bölümü)
İnfrared spektrofotometresi	: Perkin Elmer 1600 FT-IR (KTÜ Kimya Bölümü)
Transmisyon Elektron Mikroskobu	: FEI TALOS F200S TEM 200kV (Bayburt Üniversitesi BUMER)
X Işını fotoelektron spektrometresi	: Thermo Scientific K-Alpha (DEÜ EMUM)
X-Işınları kırınım difraktometresi	: PANalytical Empyran diffractometer (AÜ DAYTAM)
Elementel analiz cihazı	: LECO TrueSpec Micro (RTEÜ MERLAB)
NMR cihazı	: Bruker AVANCE III 400 MHz (KTÜ Eczacılık fakültesi)
Analitik terazi	: Sartorius ED244S (KTÜ Kimya Bölümü)
Mikrodalga fırın	: Sinbo (KTÜ Kimya Bölümü)
Vorteks çalkalayıcı	: Heidoph Instruments D-91126 (KTÜ Kimya Bölümü)
Deiyonize su cihazı	: Sartorius Milli-Q system (arium® 611UV) (Kimya Bölümü)
Vakumlu etüv	: Vacuell Eco Line (KTÜ Kimya Bölümü)
Ultrasonik banyo	: Bandelin Sonarex Dipitec (KTÜ Kimya Bölümü)
Çalkalayıcı	: Edmund Bühler GmbH KS-15 Control (KTÜ Kimya Bölümü)
Otomatik pipet	: Nichiryo (KTÜ Kimya Bölümü)
Tek kullanımlık filtre	: Sartorius 0,22 µm'lik filtre (KTÜ Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Sitrik asit (susuz, Isolab), 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin (%96, Alfa Aesar), trietilglikol (TEG) (Merck), diyaliz torbası (6000 D, Merck), kinin sülfat (Sigma Aldrich), Sudan II boyası (Sigma Aldrich), metil alkol (Isolab), etil alkol (Isolab).

2.3. O-N-CD'lerin Sentezi

O-N-CD'lerin sentezi için basit, ucuz ve kısa süren bir mikrodalga yöntemi kullanıldı. İlk olarak 10 mL TEG üzerine 0,2 g sitrik asit eklenerek ultrasonik banyoda 15 dk. bekletilerek çözünmesi sağlandı. Ardından çözeltiliye 0,2 g 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin eklenerek 5 dk. daha bekletildi. Berrak çözeltili ev tipi mikrodalga fırında 700 W'da 10 dk. bekletildi. Renksiz çözeltilinin kahverengiye dönüştüğü görüldü. Ardından oda sıcaklığına kadar soğuyan çözeltili 0,22 µm'lik filtreden geçirildi. Bu çözeltili, ham O-N-CD çözeltilisi olarak adlandırıldı.

2.4. O-N-CD'lerin Yapısal Karakterizasyonu

IR spektrumlarını kaydetmek için ham O-N-CD çözeltilisi vakumlu bir fırında 190 °C'de kurutuldu. Bruker AVANCE III 400 MHz NMR cihazı ¹H-NMR spektrumlarını almak için kullanıldı. XRD, Raman ve XPS analizi için, sulu O-N-CD çözeltilisinin temizlenmiş bir cam levha üzerine birkaç kez damlatılıp 190 °C'de kurutulmasıyla hazırlanan ince O-N-CD filmleri kullanıldı. O-N-CD çözeltilisi, TEM analizinden önce 6000 D'luk diyaliz torbası kullanılarak 24 saat boyunca diyaliz edildi ve analizde torba içindeki çözeltili kullanıldı.

2.5. O-N-CD'lerin PL Özelliklerinin Belirlenmesi

O-N-CD'lerin PL özelliklerini belirlemek için ilk olarak ham O-N-CD çözeltilisinden 2 µL alınarak 4 mL'ye metanolle tamamlandı ve bu çözeltilinin hem gün ışığında hem de 365 nm UV lamba altındaki görüntüsü kaydedildi. Böylece hazırlanan CD'lerin PL özelliklerinden önce absorpsiyon özellikleri kabaca belirlendi. Sonrasında bu çözeltilinin UV-Vis. absorpsiyon spektrumu alındı.

O-N-CD'lerin floresans spektrumuna uyarıcı dalga boyunun etkisinin belirlenmesi için 400-310 nm arasında değişen farklı uyarıcı dalga boyları ile uyarılarak floresans spektrumları kaydedildi. Spektrumlar kaydedilmeden önce ham O-N-CD çözeltilisi 50µL/50mL (h:h) oranında metanol ile seyreltilti.

O-N-CD'lerin PL özelliklerinden olan floresans kuantum verimini (Φ_x) literatürdeki yöntemle göre belirlendi (Gong ve ark., 2014). Bunun için, kuantum verimi 0,546 olan 0,1 M H₂SO₄ içinde çözülmüş kinin sülfat çözeltisi standart referans floresent çözelti olarak kullanıldı (Taniguchi, 2018). Kinin sülfat standart çözeltisi hazırlamak için 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak 1,5x10⁻⁴ M konsantrasyonunda kinin sülfat çözeltisi hazırlandı. Ayrıca yöntemle göre aynı çözücü kullanılması gerektiğinden (Taniguchi, 2018) O-N-CD'lerin 400 µL / 25mL oranında sulu çözeltisi hazırlandı. Bu ölçümlerde O-N-CD'lerin ve kinin sülfat çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda emisyon ve absorpsiyon spektrumları kaydedildi. İç süzme etkisini minimize etmek için çözeltilerin absorbansı 0,1'i geçmeyecek şekilde konsantrasyonlar ayarlandı. Emisyon spektrumları 350 nm'de uyarılarak elde edildi. Her iki malzeme için eğrinin eğimini belirlemek üzere 350 nm'deki absorbans değerleri x ekseninde ve PL şiddetinin integral değerleri y ekseninde gösterildi. Devamında kuantum verimi Formül 1'e göre hesaplandı.

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

Formül 1'de Φ_x ve Φ_R , sırasıyla O-N-CD'lerin ve kinin sülfatın kuantum verimini temsil etmektedir. m_x ve m_R , sırasıyla O-N-CD'lere ve referansa ilişkin eğrinin eğimini, η ise çözücünün kırma indisini temsil etmektedir. 1,33 olan kinin sülfatın kırma indisi, deiyonize su içinde çözülmüş O-N-CD'lerinkine eşittir.

2.6. O-N-CD'lerle Yapılan Analitik Çalışmalar

O-N-CD çözeltileri ile yapılan analitik metot geliştirmeye yönelik çalışmalarda floresans ölçümleri 1,5 nm'lik slit aralığı ile 4 mL'lik kuvars hücre kullanılarak yapıldı.

2.6.1. O-N-CD'ler İçin Çözücü Tespiti

Ham O-N-CD çözeltilerinden 10 µL alınarak su, etanol ve metanol ile 50 mL'ye tamalandı. Bu çözeltilerin emisyon spektrumları kaydedildi. Böylece hangi çözeltinin maksimum emisyon şiddeti verdiği belirlendi. Metanolla maksimum emisyon elde

edildiğinden ve Sudan II boyası da metanolde çözüldüğünden O-N-CD'ler için çözücü olarak metanol kullanılmasına karar verildi.

2.6.2. Uyarıcı Dalga Boyunun Tespit Edilmesi

Uyarıcı dalga boyunun belirlenmesi amacıyla 50 µL ham O-N-CD çözeltisi metanol ile 50 mL'ye tamamlandı ve bu çözelti ile 310-400 nm dalga boylarında ışınlarla uyarılarak floresans spektrumları kaydedildi. Maksimum emisyon şiddeti 350 nm dalga boyu ile uyarılma sonucunda elde edildiğinden uyarıcı dalga boyu olarak 350 nm kullanılmasına karar verildi.

2.6.3. Uygun O-N-CD Çözelti Hacimlerinin Tespiti

Yapılacak çalışmalarda en uygun O-N-CD konsantrasyonunun belirlenmesi için 50 mL metanole sırayla 10-100 µL aralığında ham O-N-CD çözeltisi eklendi. Floresans spektrumları alınarak emisyon şiddetinin en uygun olduğu çözelti konsantrasyonu 50 µL O-N-CD/50 mL metanol olarak belirlendi.

2.6.4. O-N-CD'lerin Emisyon Spektrumlarına Sudan Boyalarının Etkisinin Belirlenmesi

Belirlenen oranda (50 µL O-N-CD/50 mL metanol) çözeltisi hazırlandı. O-N-CD çözeltisi eşit hacimlerde tüplere eklendi. Sudan I, II ve Red boyalarının 1×10^{-3} M, Sudan III ve IV boyalarının $2,5 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonundaki metanol ile hazırlanmış stok çözeltilerinden, boyaları 2 ppm konsantrasyonunda içerecek şekilde üzerlerine eklendi ve son hacimleri 4 mL olacak şekilde metanol ile tamamlandı. 350 nm uyarıcı dalga boyunda floresans spektrumları kaydedildi. 426 nm'deki floresans şiddetleri karşılaştırıldı. Böylelikle O-N-CD'lerin emisyon spektrumuna Sudan boyalarının etkisi tespit edildi.

2.6.5. Sudan Boyaları ile Yapılan Titrasyonlar

O-N-CD'lerin emisyon spektrumuna etki eden Sudan boyaları ile spektrofotometrik titrasyonlar yapıldı. Bunun için Sudan I, II, III, IV ve Red boyasının sıfırdan başlayarak artan konsantrasyonlarda içeren bir seri O-N-CD çözeltisi hazırlandı. Her tüpe 2 mL O-N-CD çözeltisi konuldu ve üzerlerine artan konsantrasyonlarda boya içermesi için uygun hacimde, metanolle hazırlanmış boya stok çözeltisi eklendi. Sonrasında tüplerin son hacmi metanol ile 4 mL'ye tamamlandı. 4 mL'lik kuvars küvette floresans spektrumları alındı. Artan boya konsantrasyonuna karşın O-N-CD çözeltisinin emisyon şiddetindeki değişim uygun dalga boyu seçilerek grafiğe aktarıldı.

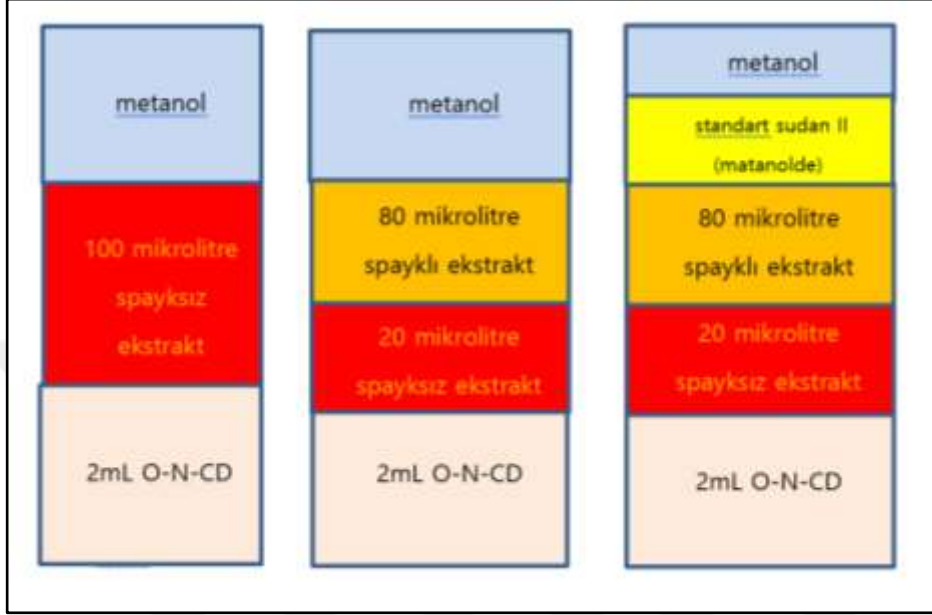
2.6.6. Pul Biber ve Tatlı Kırmızı Biber Numunelerinde Sudan II Boyasının Tayinini

Pul biber ve tatlı biber örnekleri Trabzon'daki yerel pazarlardan satın alındı. 2,0 g'lık numunelere 10 mg Sudan II ilave edildi ve elle karıştırıldı. Homojen karışıma 100 mL metanol ilave edildi. İlk olarak 120 rpm'de 5 dakika ve daha sonra oda koşullarında çalkalayıcıda 160 rpm'de 25 dakika çalkalandı. Aynı işlem, Sudan II ilave edilmemiş aynı sayıda örnekle gerçekleştirildi. Böylece, hem spayk edilmiş hem de spayk edilmemiş örneklerin metanolik ekstraktları hazırlandı. Ekstraktlar kullanılmadan önce 0,22 µm'lik membrandan süzüldü. Spayklı numunenin süzüntüsü numune çözeltisi, Sudan II içermeyen örneğin süzüntüsü ise matriks çözeltisi olarak kullanılmak üzere amber cam şişede oda sıcaklığında saklandı.

Sudan II'nin belirlenmesi için daha önce bildirilmiş olan bir tür standart ekleme yöntemi kullanıldı (Gümrükçüoğlu, 2020; Çağlıcı ve ark., 2017). Öncelikle bir dizi tüpe 2 mL O-N-CD çözeltisi ilave edildi. Ardından sabit miktarda matriks çözeltisi eklendi. İlk tüp hariç, tüm tüplere aynı hacimde numune çözeltisi ilave edildi. Daha sonra üçüncü ve sonraki tüplere artan miktarda Sudan II ilave edildi. Son hacimleri, metanol kullanılarak 4 mL'ye tamamlandı. Çözeltilerin floresans şiddeti 426 nm'de ölçüldü ve Sudan II konsantrasyonu Formül 2 ile hesaplandı.

$$C_x = F_0 - F_1 / m \quad (2)$$

Formül 2’de, C_x numunenin Sudan II konsantrasyonudur. F_0 ve F_1 , sırasıyla birinci ve ikinci tüplerdeki çözeltinin floresans şiddetlerini sembolize eder. m standart ekleme grafiğinin eğimi’dir.

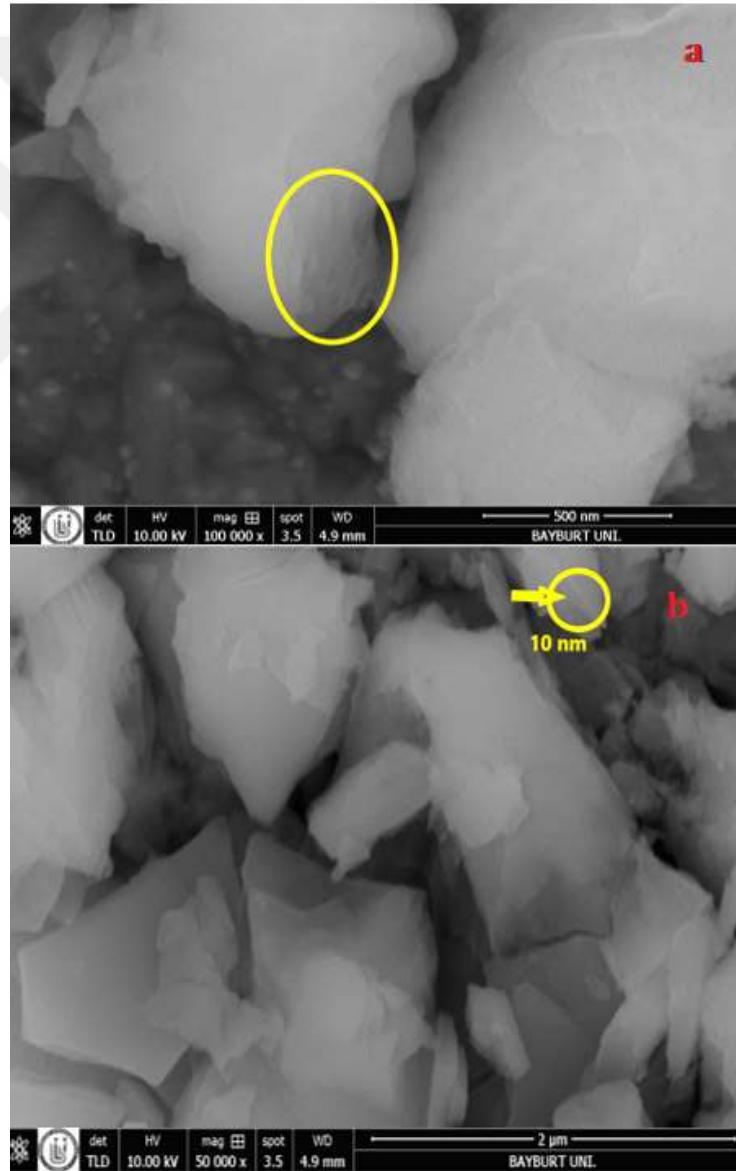


Şekil 10. Sudan II'nin tayini için önerilen yöntemde tüplerin hazırlanış şeması

3. BULGULAR

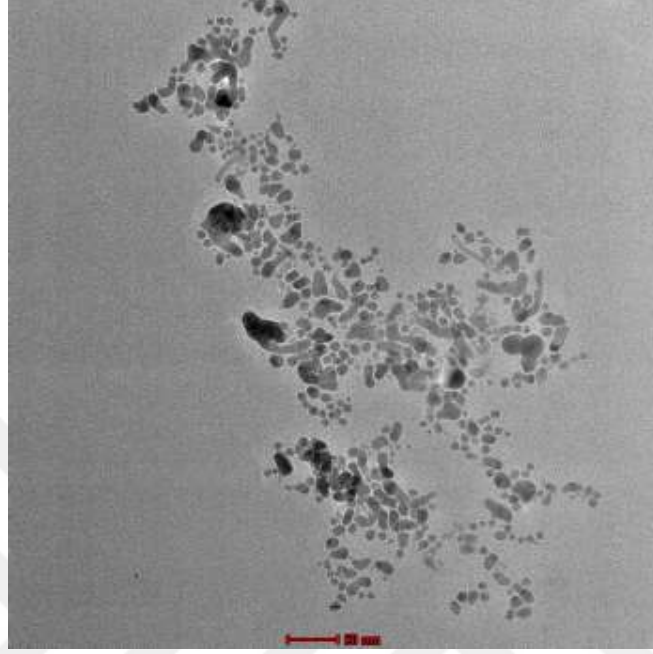
3.1. O-N-CD'lerin Yapısal Karakterizasyonu

SEM görüntüleri ile hazırlanan materyalin yüzey morfolojisi ve mikro yapıları araştırılmıştır. Malzemenin farklı miktarlarda büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 11' de gösterilmektedir.



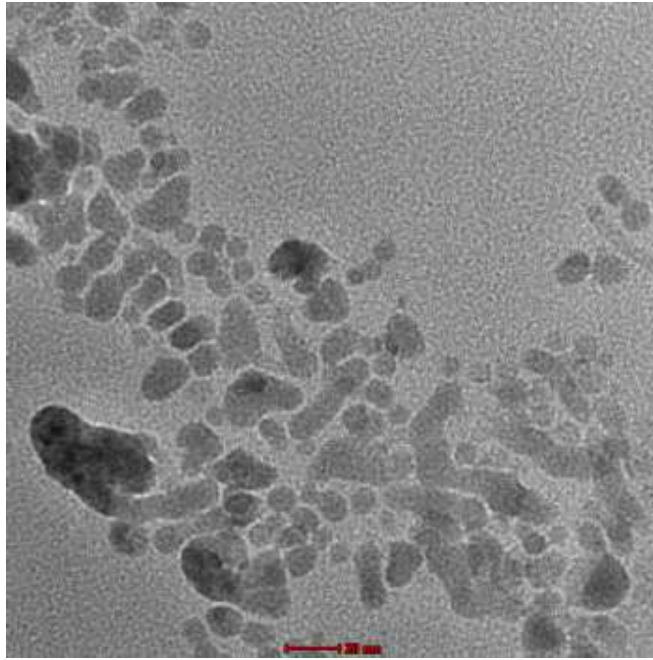
Şekil 11. O-N-CD'lerin SEM görüntüleri. a: 100000 kat büyütülmüş, b: 50000 kat büyütülmüş görüntüler

O-N-CD'lerin TEM görüntüleri alınarak nano boyuttaki şekil ve yapısı araştırılmıştır. Şekil 12 O-N-CD'lerin uzak mesafeden TEM görüntüsüdür.



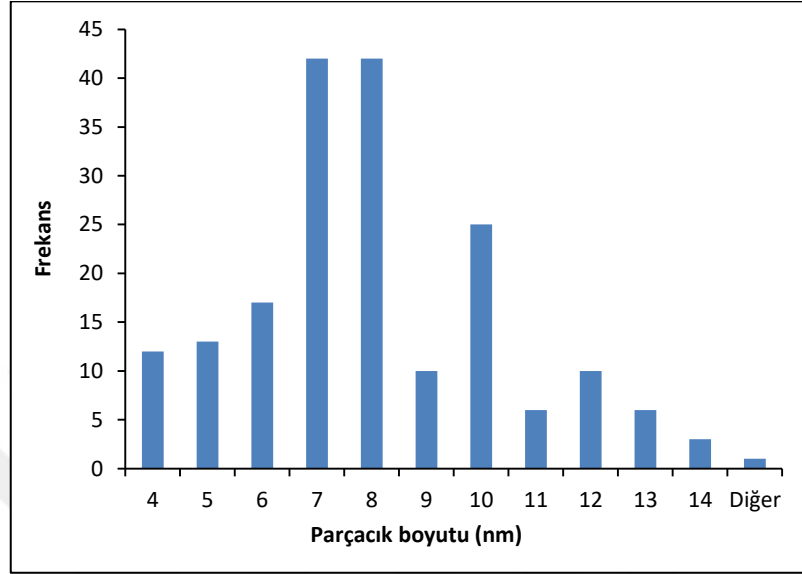
Şekil 12. O-N-CD'lerin uzak mesafeden TEM görüntüsü

O-N-CD'lerin daha yakın mesafeden TEM görüntüsü Şekil 13'te verilmiştir.



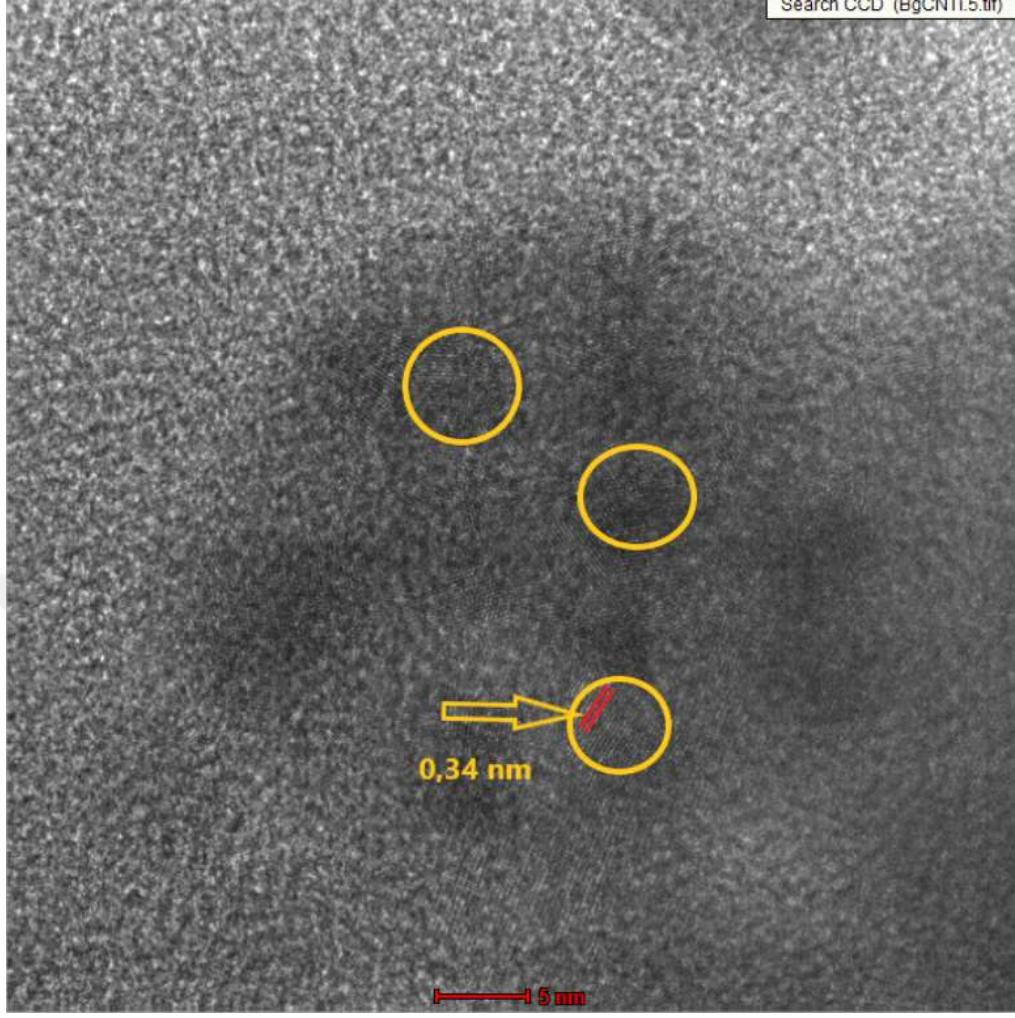
Şekil 13. O-N-CD'lerin yakın mesafeden TEM görüntüsü

O-N-CD'lerin Şekil 12'de gösterilen 186 tane küremsi tanecik için parçacık boyutunu gösteren histogram Şekil 14'te gösterilmiştir.



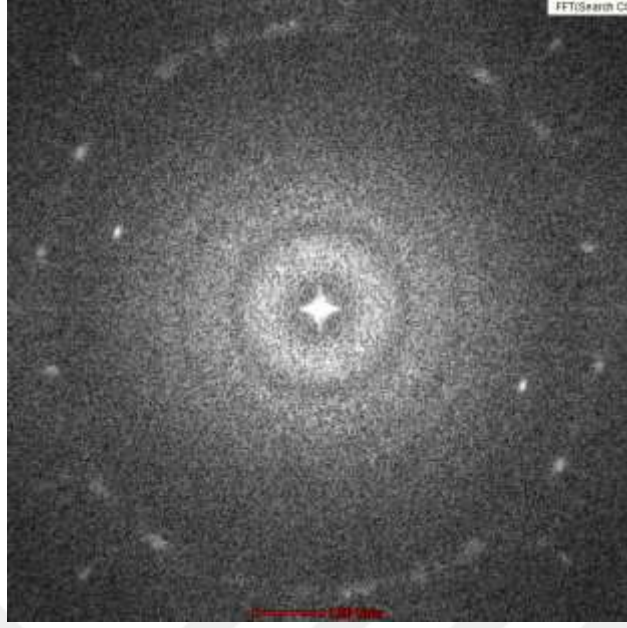
Şekil 14. O-N-CD'lerin parçacık boyutu dağılımı

O-N-CD'lerin kristalin özelliklerini incelemek üzere alınan yüksek çözünürlüklü HRTEM görüntüsü Şekil 15'te verilmiştir.



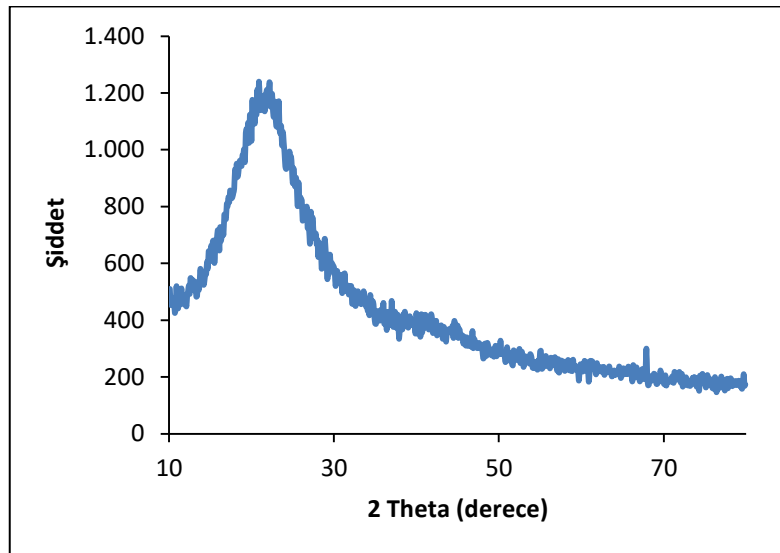
Şekil 15. O-N-CD'lerin HRTEM görüntüsü

O-N-CD'lerin HRTEM görüntülerinden Fast Fourier Transform (FFT) işlemi ile elde edilen HRTEM-FFT deseni Şekil 16'da verilmiştir.



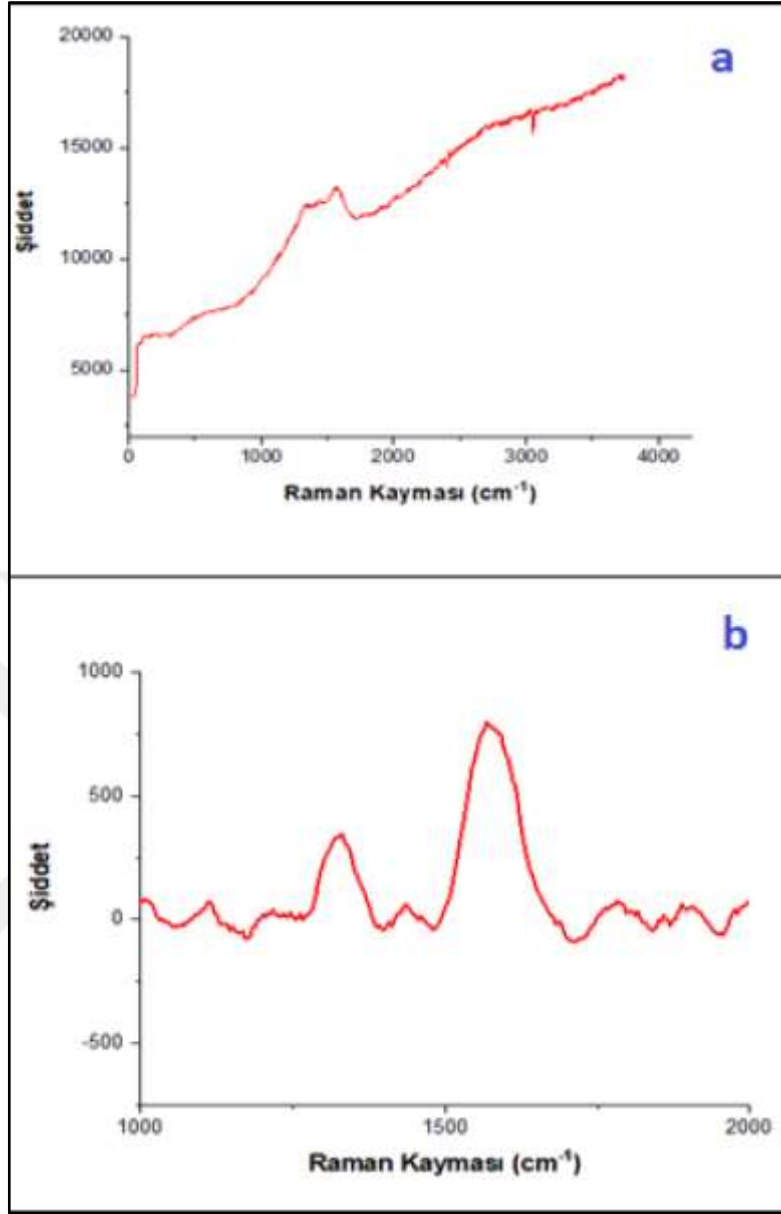
Şekil 16. O-N-CD'lerin HRTEM-FFT deseni

O-N-CD'lerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD ölçümleri yapılmıştır. O-N-CD'lerin XRD profili Şekil 17'de vermiştir.



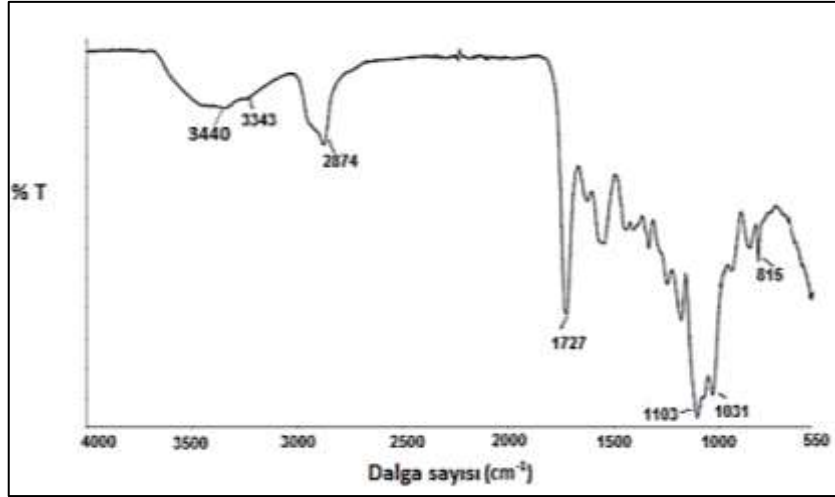
Şekil 17. O-N-CD'lerin XRD profili

O-N-CD'lerin kimyasal bağları hakkında bilgi edinmek için Raman spektrumları alındı. 532 nm'de uyarma ile elde edilen orijinal ve zemin düzeltilmesi yapılmış Raman spektrumları Şekil 18'de verilmiştir.



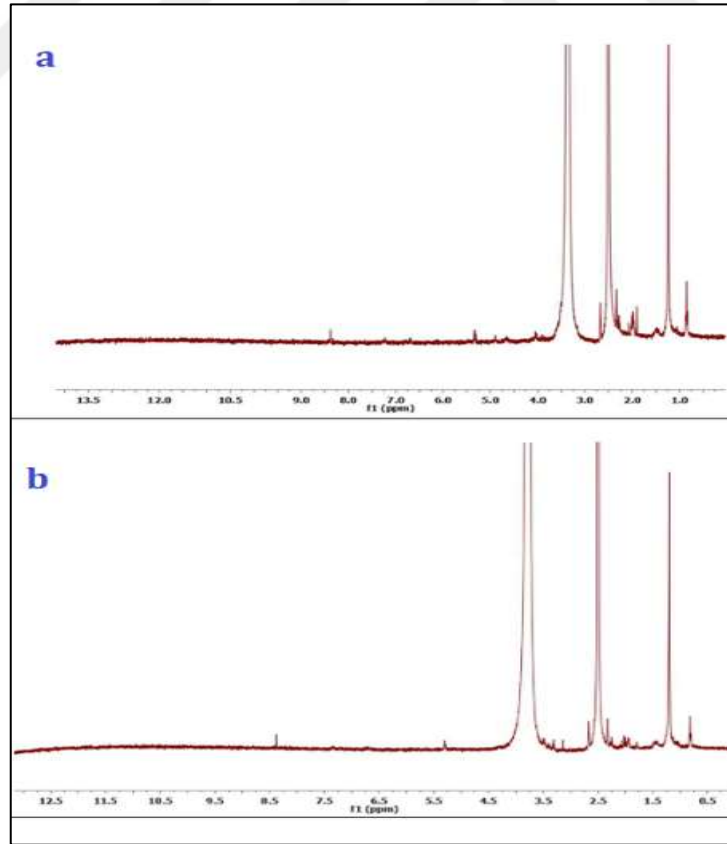
Şekil 18. O-N-CD'leri orijinal (a) ve zemin düzeltmesi yapılmış Raman spektrumu (b)

O-N-CD'lerin kimyasal bağları ve içerdikleri fonksiyonel gruplar hakkında daha fazla bilgi edinmek için FTIR spektrumu alındı. İlgili FTIR spektrumu Şekil 19'da verilmiştir.



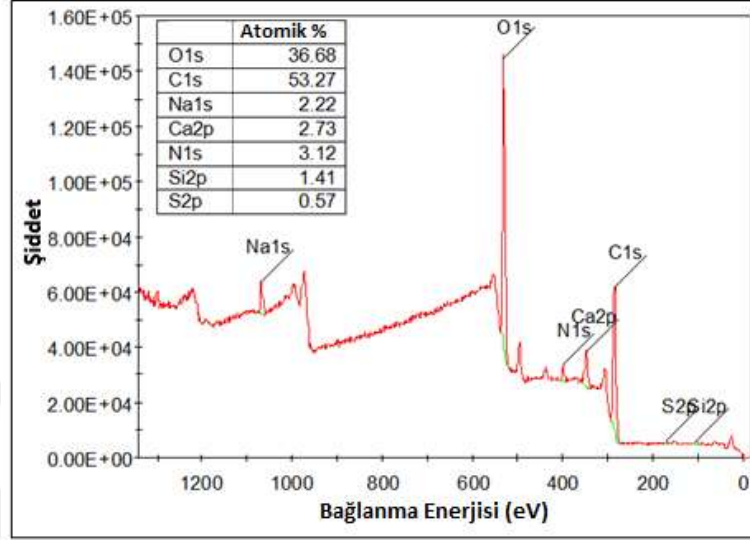
Şekil 19. O-N-CD'lerin FTIR spektrumu

O-N-CD'lerin içerdiği fonksiyonel gruplar hakkındaki bilgiler $^1\text{H-NMR}$ spektrumu kaydedilerek de değerlendirildi.



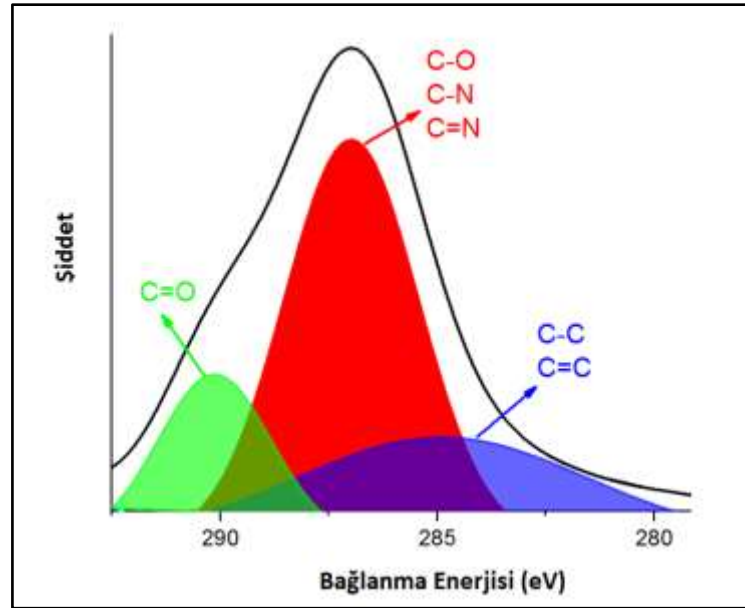
Şekil 20. O-N-CD'lerin DMSO-d_6 'daki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. D_2O eklemeyen önceki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (a), D_2O ekledikten sonraki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (b)

O-N-CD'lerin elementel bileşimi ve içerdiği atomların atomik yüzdeleri XPS analizi ile belirlendi. Tam XPS spektrumları ve atomik yüzdeler Şekil 21' de verilmiştir.



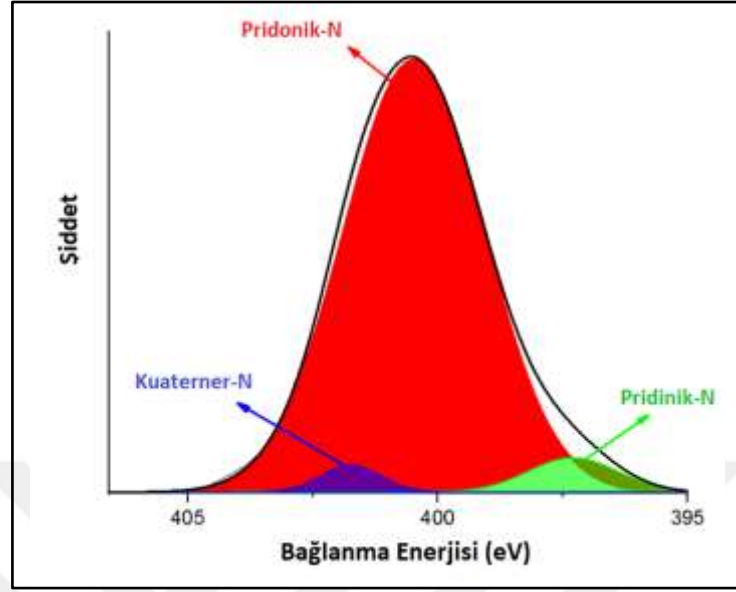
Şekil 21. O-N-CD'lerin XPS spektrumu ve elementlerin atom yüzdeleri

C 1s, N 1s ve O1s enerji seviyeleri için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları da kaydedilerek O-N-CD'lerin kimyasal bağ türleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edildi. O-N-CD'lerin C 1s XPS spektrumu Şekil 22'de verilmiştir.



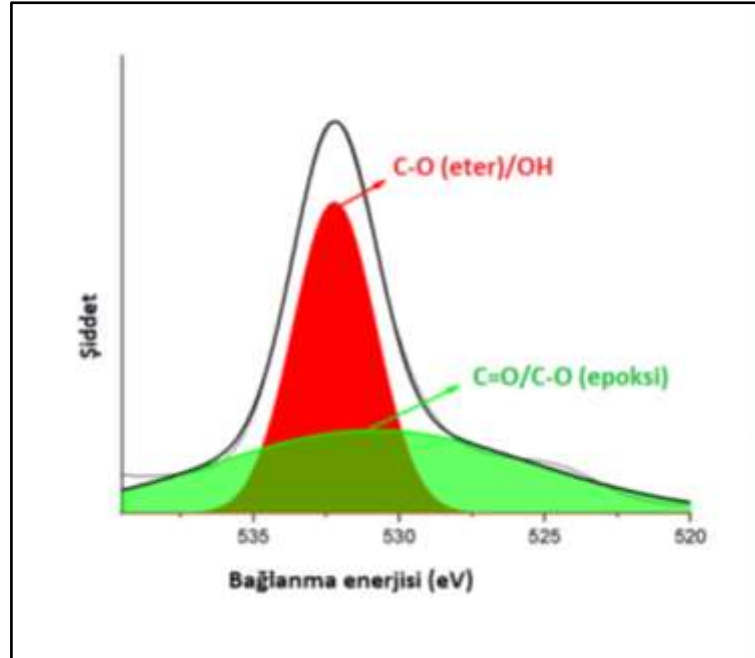
Şekil 22. O-N-CD'lerin C 1s XPS spektrumu

O-N-CD'lerin N 1s XPS spektrumu Şekil 23'te verilmiştir.



Şekil 23. O-N-CD'lerin N 1s XPS spektrumu

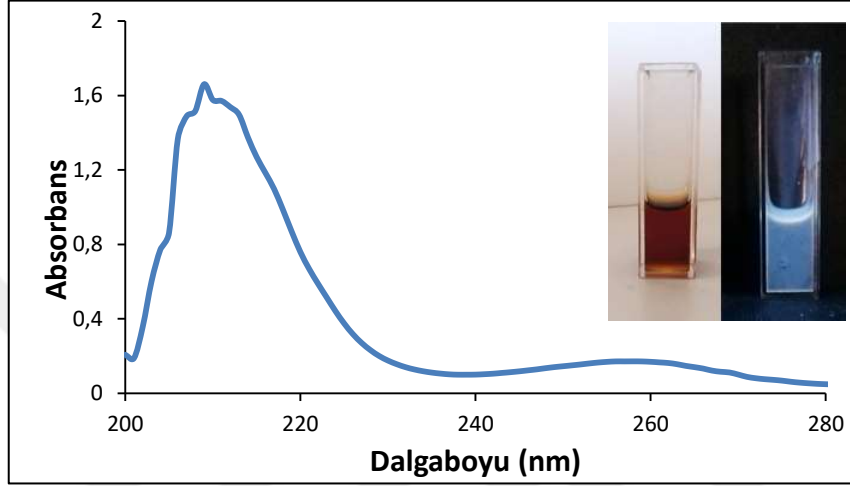
O-N-CD'lerin O 1s XPS spektrumu Şekil 24'te verilmiştir.



Şekil 24. O-N-CD'lerin O 1s XPS spektrumu

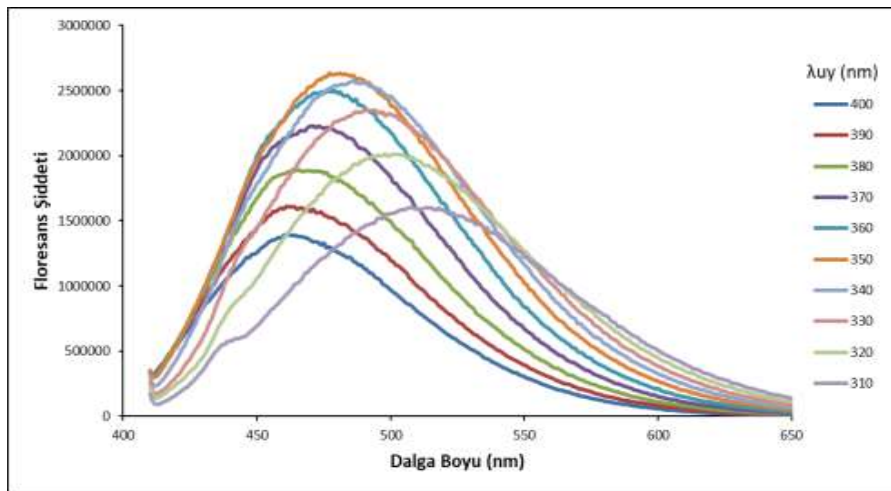
3.2. O-N-CD'lerin PL Özelliklerinin Belirlenmesi

O-N-CD'lerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumu ve Şekil 25'de verilmiştir. Şekil 25'teki iç fotoğrafta O-N-CD'lerin sulu çözeltilerinin (ham) gün ışığında ve 365 nm ışın ile uyarıldığındaki görüntüleri verilmiştir.



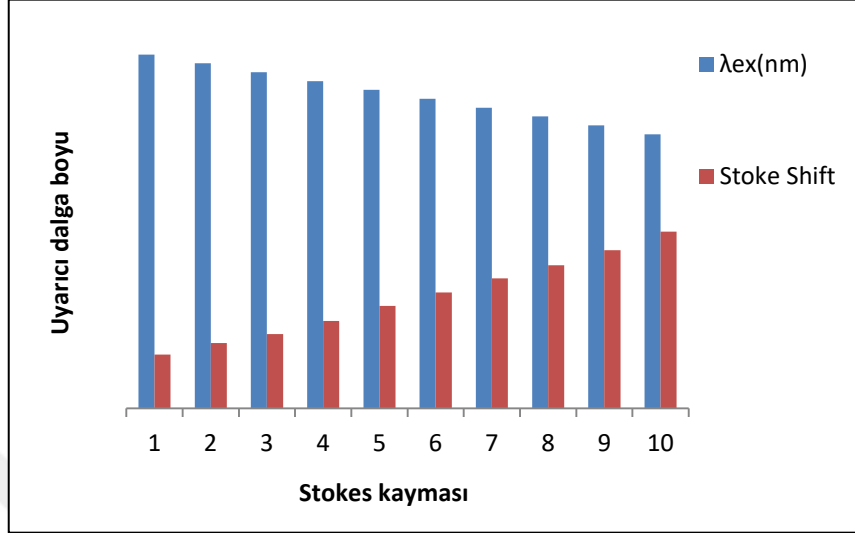
Şekil 25. Ham O-N-CD çözeltisinin UV-Vis. absorpsiyon spektrumu. Ekinde oda koşullarında ve UV lamba (365 nm) altındaki görüntüsü

O-N-CD'lerin emisyon karakteristiklerini belirlemek için farklı uyarıcı dalga boyları ile O-N-CD'lerin emisyon spektrumları kaydedildi. Sonuçlar Şekil 26'da verilmiştir.



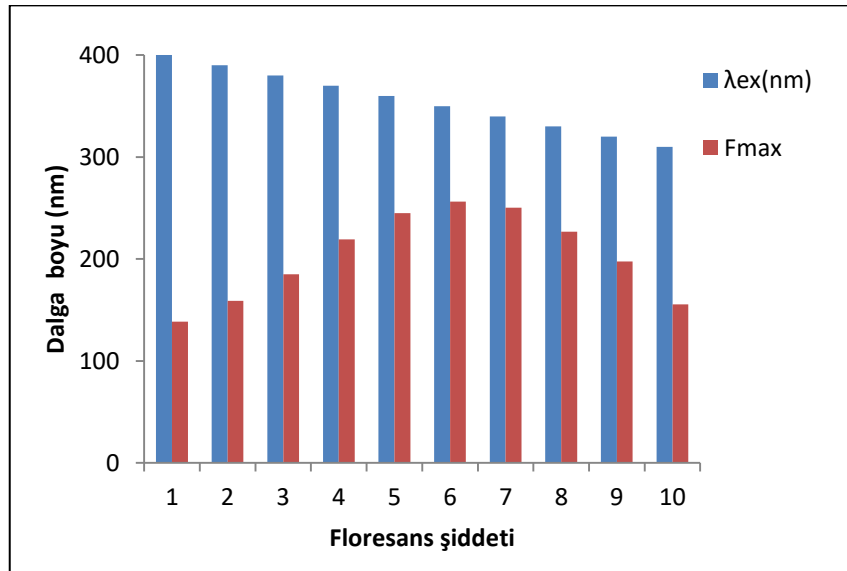
Şekil 26. Farklı uyarıcı dalga boyları ile uyarıldığında O-N-CD'lerin (50 μ L/50 mL oranında hazırlanan metanollü çözeltisi) emisyon spektrumundaki değişimi

Şekil 26'da verilen ölçümlere göre uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak gözlenen Stokes kaymaları Şekil 27'de gösterilmiştir.



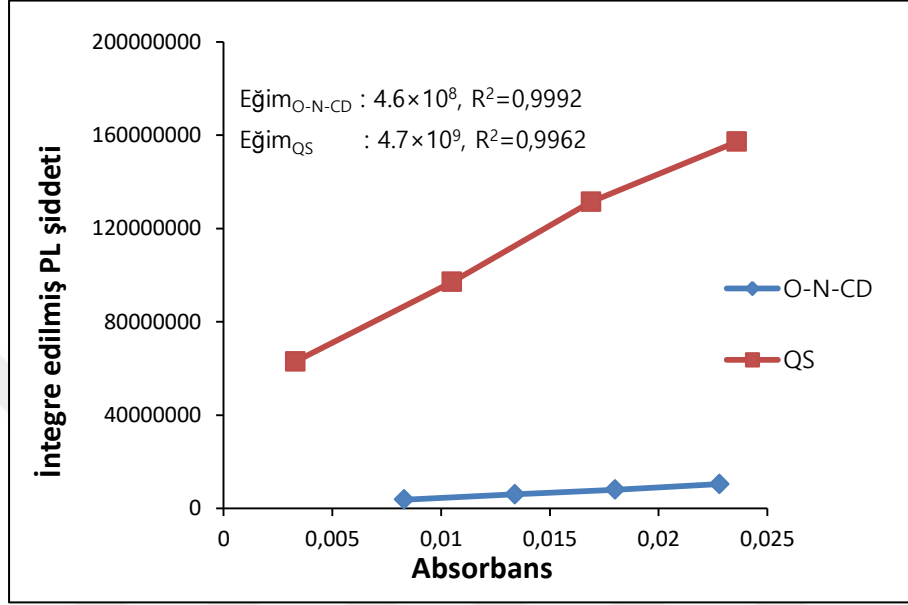
Şekil 27. Uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak gözlenen Stokes kaymaları

Şekil 26'da verilen ölçümlere göre uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak gözlenen maksimum floresans şiddetlerindeki değişim Şekil 28'de gösterilmiştir.



Şekil 28. Uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak gözlenen maksimum floresans şiddetlerindeki değişim

O-N-CD'lerin floresans kuantum verimi de hesaplandı. Bunun için kinin sülfat standart referans floresant madde olarak kullanıldı. Şekil 29'da bu ölçümlerde kullanılan kinin sülfata ve O-N-CD'lere ait ilgili grafikler verilmiştir.

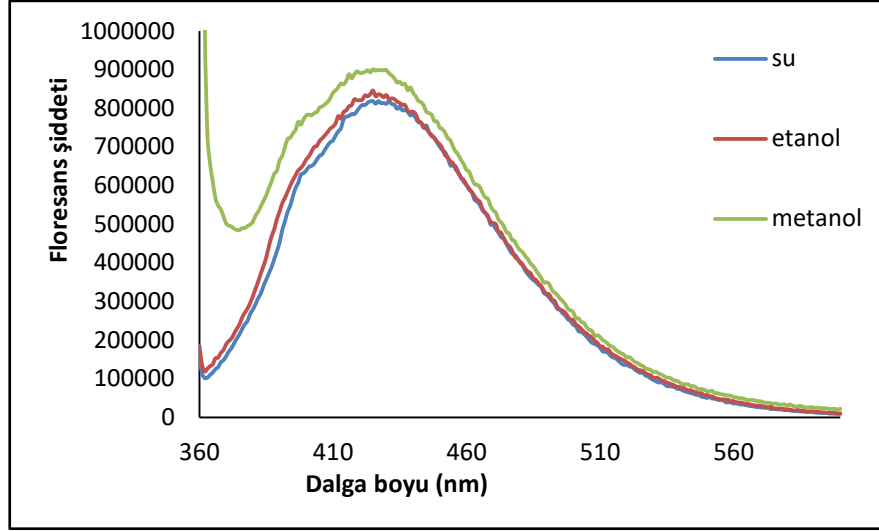


Şekil 29. Kuantum veriminin belirlenmesinde kullanılan O-N-CD'lerin ve kinin sülfatın 350 nm uyarıcı dalga boyunda (QS) absorbanısı ve floresans şiddetinin integrali

3.3. O-N-CD'lerle Yapılan Analitik Çalışmalar

3.3.1. O-N-CD'ler için Çözücü Tespiti

O-N-CD'lerin hangi çözücüdeki çözeltileri ile çalışılacağına karar vermek için farklı çözücülerle hazırlanmış çözeltilerinin floresans spektrumları kaydedildi. İlgili floresans spektrumları Şekil 30'da verilmiştir.



Şekil 30. O-N-CD'lerin farklı çözücülerdeki floresans spektrumları

3.3.2. Uyarıcı Dalga Boyunun Tespit Edilmesi

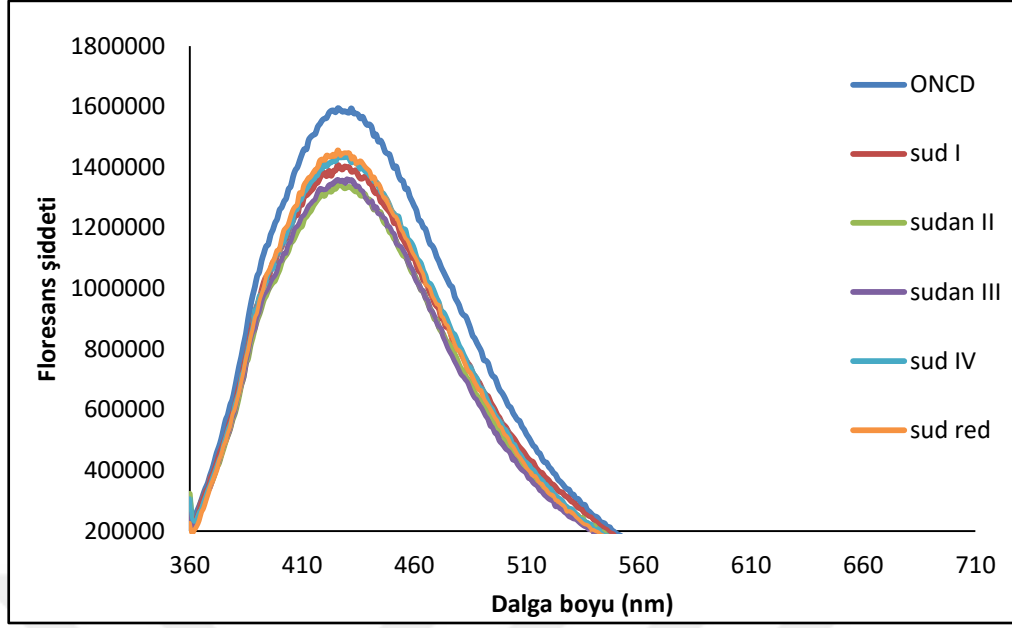
O-N-CD'lerle yapılan metot geliştirmesi çalışmalarında en uygun uyarıcı dalga boyunun belirlenmesi için floresans spektrumuna uyarıcı dalga boyunun etkisi de belirlenmiştir. Bu çalışmaların sonuçları Şekil 26'da verilen spektrumlardan görülmektedir. Şekil 26'dan görüldüğü gibi 350 nm ile yapılan uyarıma sonucunda floresans şiddetinde maksimumluk gözlenmiştir. Bu nedenle önerilecek metodun hassasiyetinin yüksek olması için 350 nm uyarıcı dalga boyu olarak belirlenmiştir.

3.3.3. Uygun O-N-CD Çözelti Hacimlerinin Tespiti

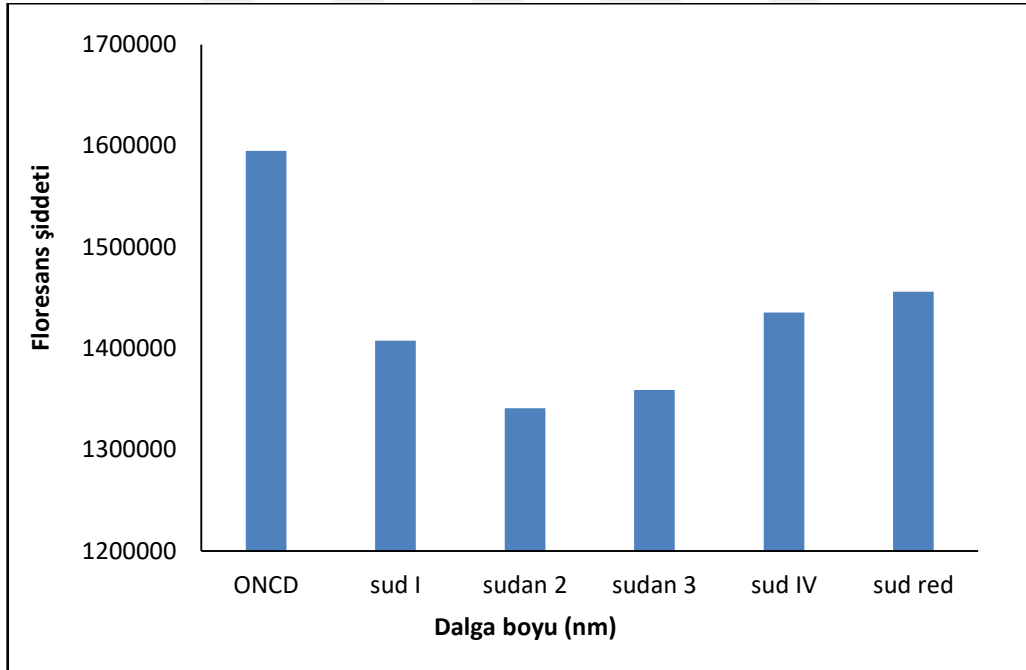
10-100 μ L aralığında ham O-N-CD çözeltisinin 50 mL metanole eklenmesiyle hazırlanan çözeltilerin floresans spektrumlarının ölçülmesi sonucunda en uygun çözelti konsantrasyonu 50 μ L O-N-CD/50 mL metanol olarak belirlendi.

3.3.4. O-N-CD'lerin Emisyon Spektrumlarına Sudan Boyalarının Etkisinin Belirlenmesi

O-N-CD'lerin tek başına ve Sudan boyalarıyla beraber buldukları durumdaki emisyon spektrumları Şekil 31'de verilmiştir. Aynı durumlarda 426 nm'deki floresans şiddetlerindeki değişim Şekil 32'de gösterilmiştir.



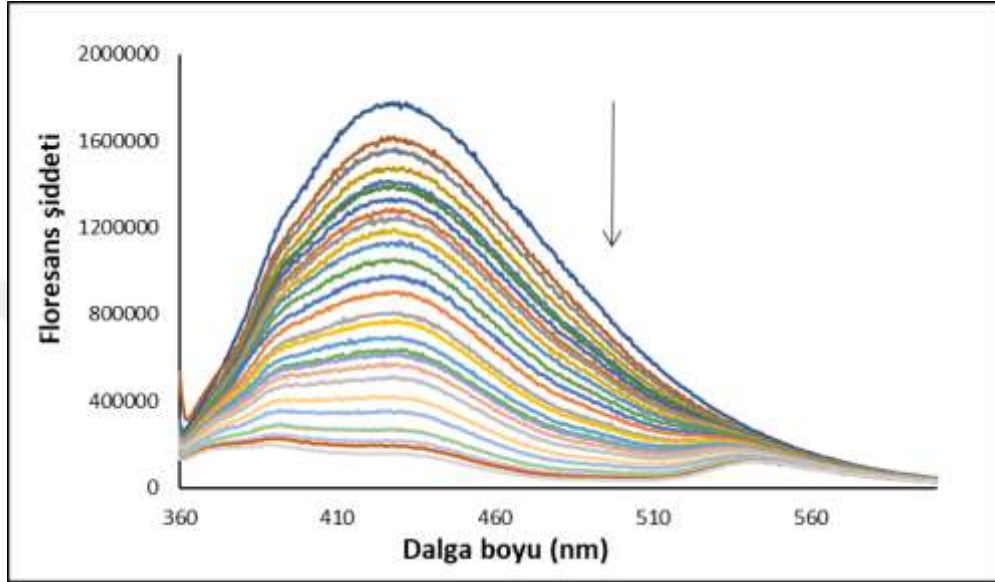
Şekil 31. O-N-CD'lerin emisyon spektrumlarına Sudan boyalarının etkisi



Şekil 32. O-N-CD'lerin emisyon spektrumlarına Sudan boyalarının etkisinin 426 nm'deki karşılaştırılması

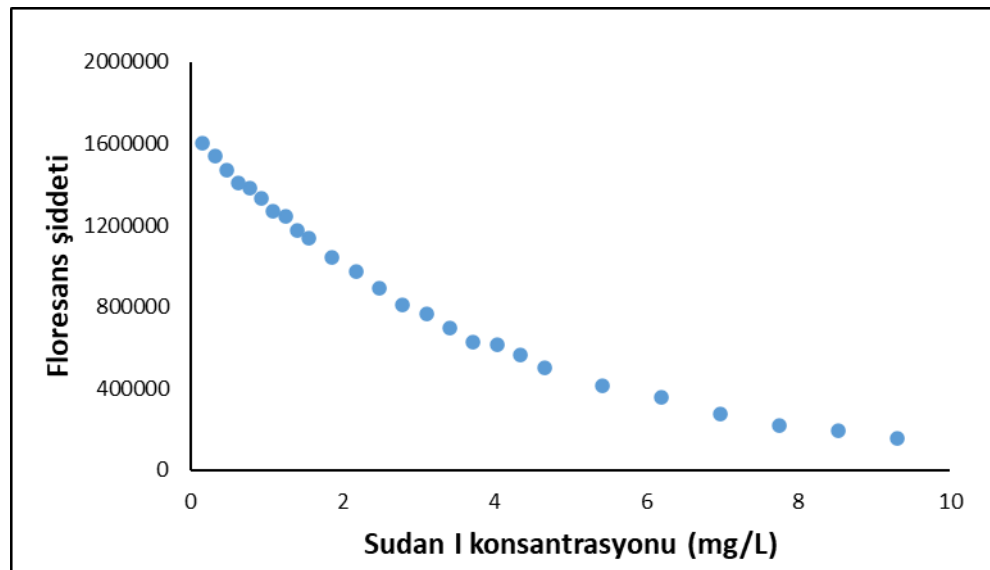
3.3.5. Sudan Boyalarının Titrasyonu

Artan Sudan I konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 33'te gösterilmektedir.



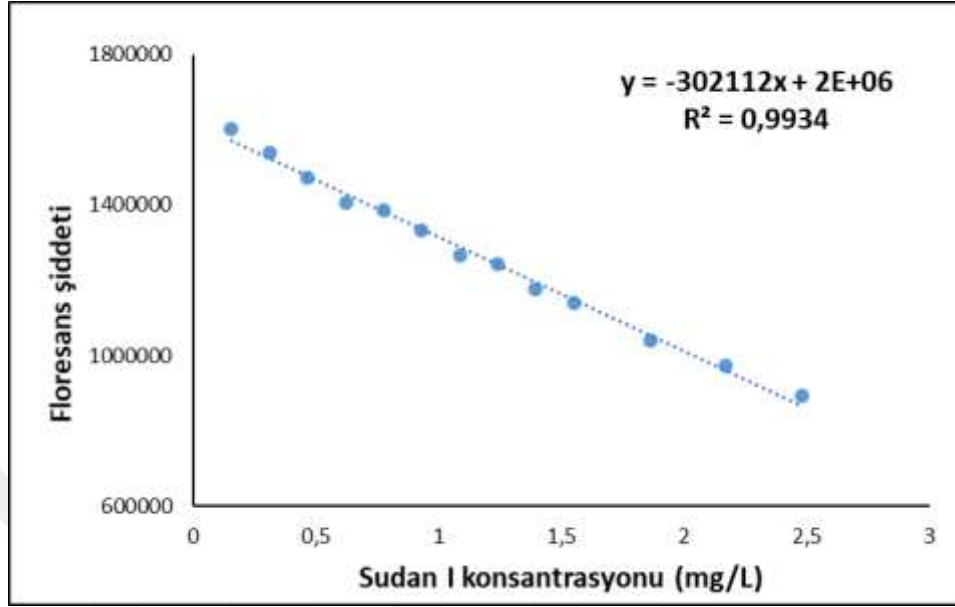
Şekil 33. Sudan I boyası için titrasyon grafiği (0-9 mg/L)

Sudan I boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği Şekil 34'te gösterilmiştir.



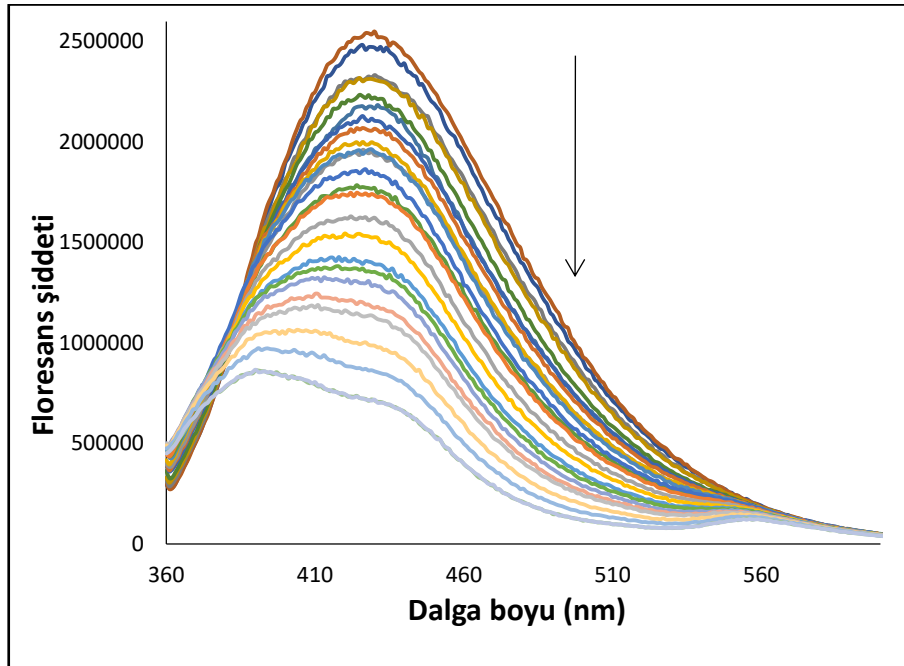
Şekil 34. Sudan I boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Sudan I boyası için doğrusal aralığın gösterildiği grafik Şekil 35'te verilmiştir.



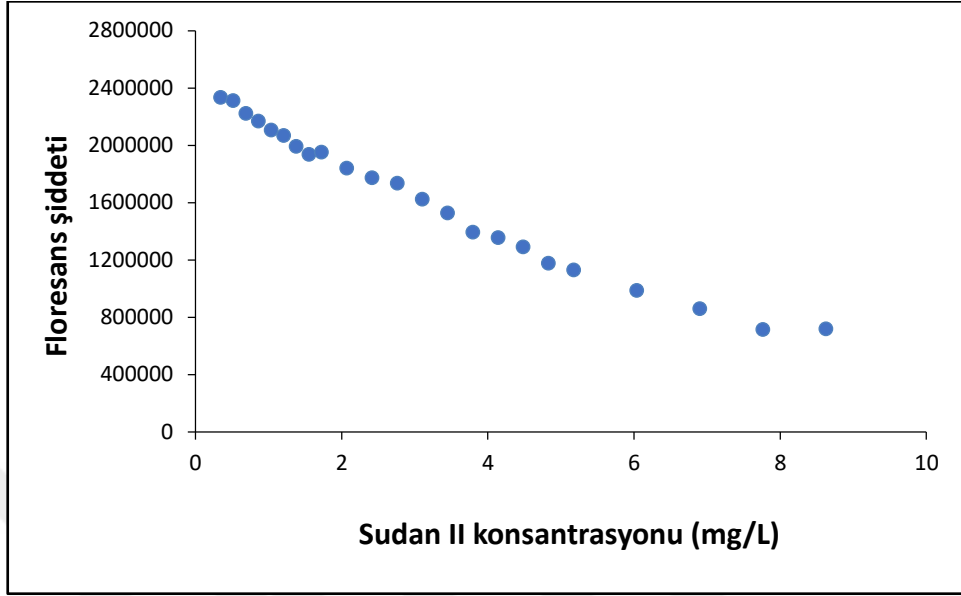
Şekil 35. Sudan I boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Sudan II boyasının artan konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 36'da gösterilmektedir.



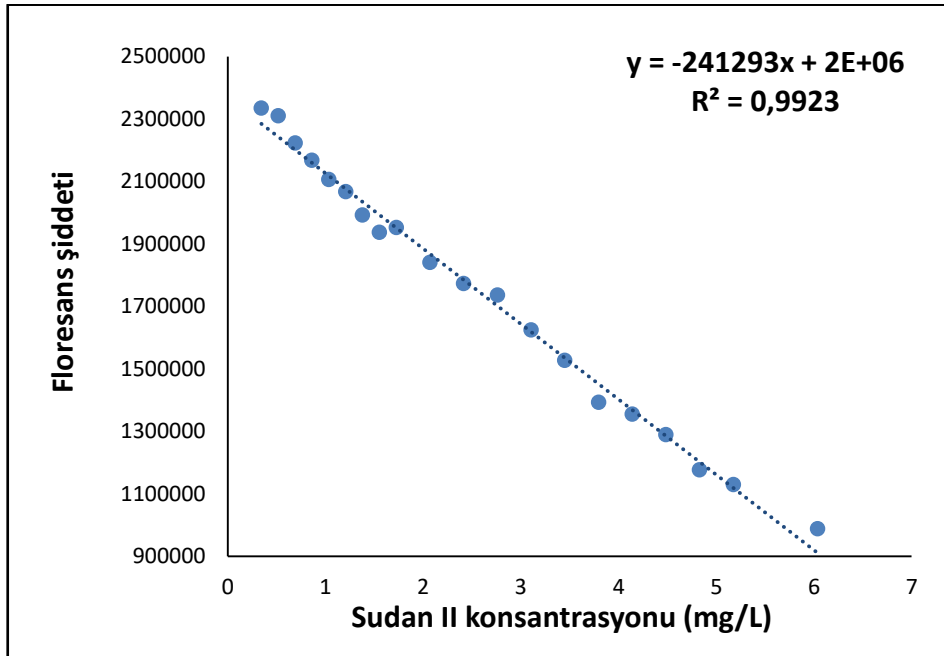
Şekil 36. Sudan II boyası için titrasyon grafiği (0-9 mg/L)

Sudan II boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği Şekil 37'de gösterilmiştir.



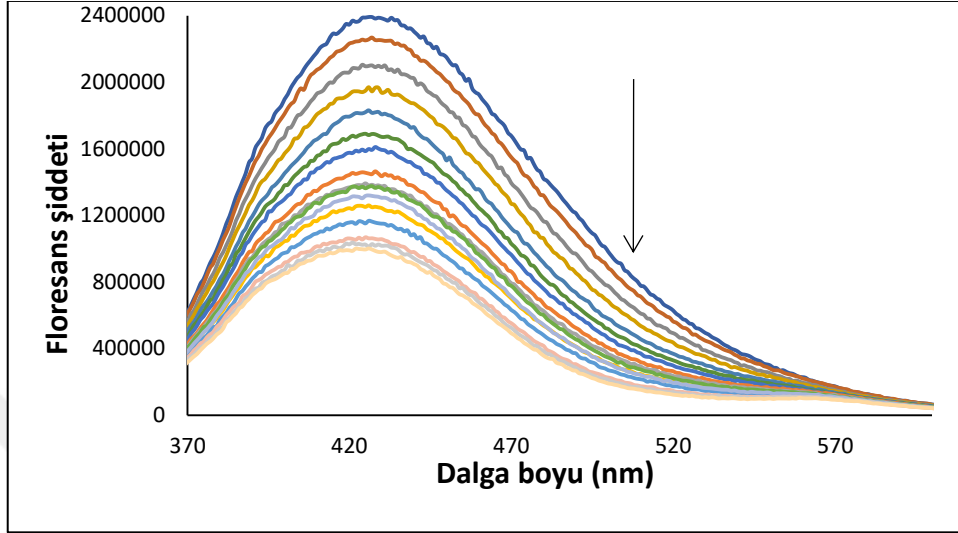
Şekil 37. Sudan II boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Sudan II boyası için doğrusal aralığın gösterildiği grafik Şekil 38'de verilmiştir.



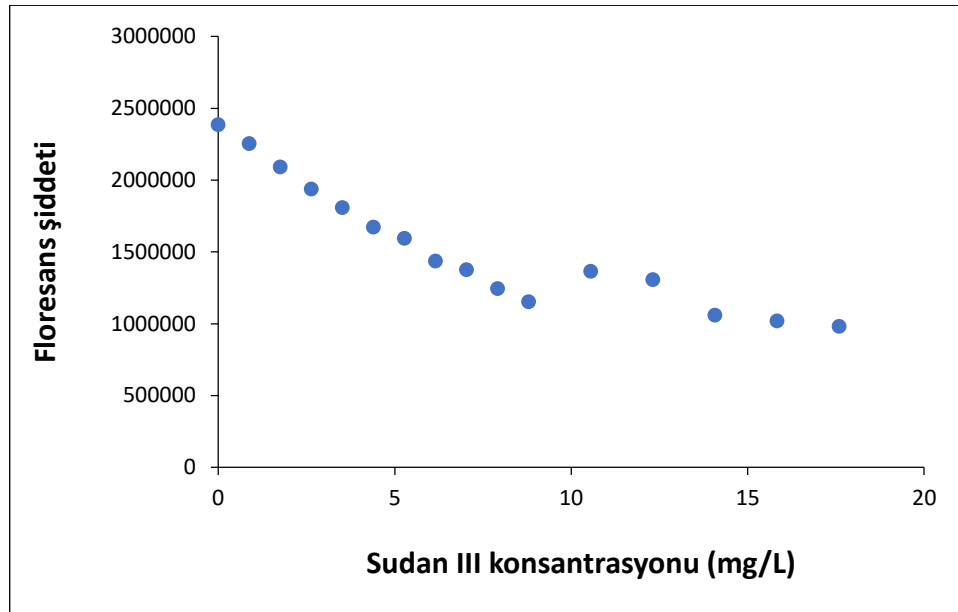
Şekil 38. Sudan II boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Sudan III boyasının artan konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 39'da gösterilmiştir.



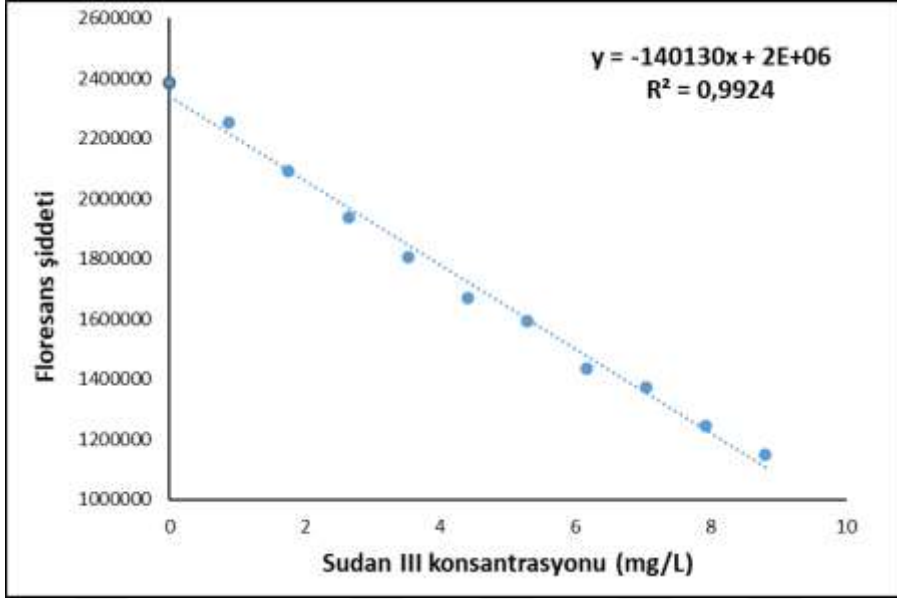
Şekil 39. Sudan III boyası için titrasyon grafiği (0-18 mg/L)

Sudan III boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği Şekil 40'da gösterilmiştir.



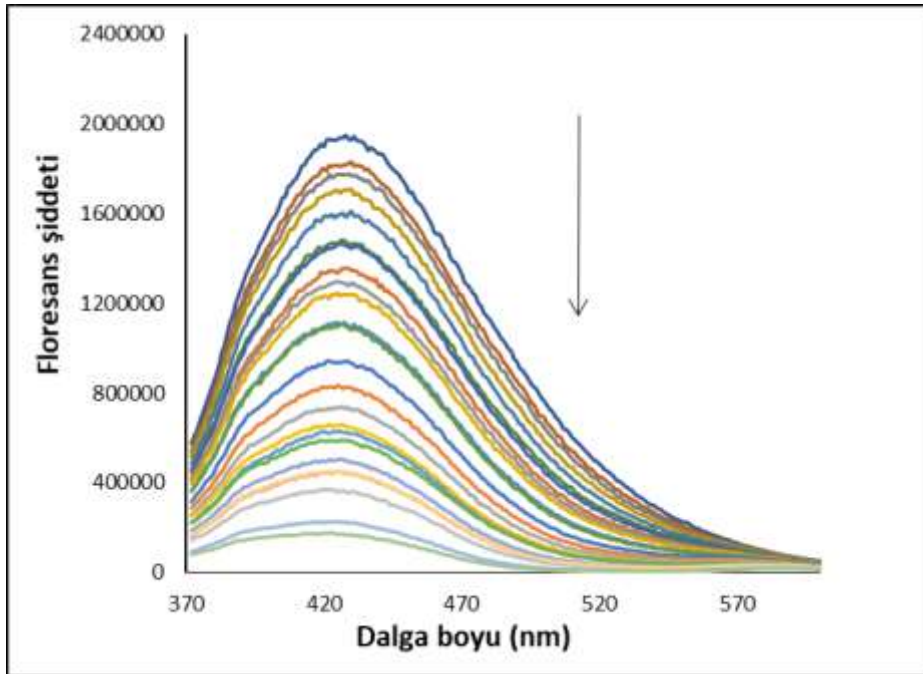
Şekil 40. Sudan III boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Sudan III boyası için doğrusal aralık grafiği Şekil 41'de gösterilmiştir.



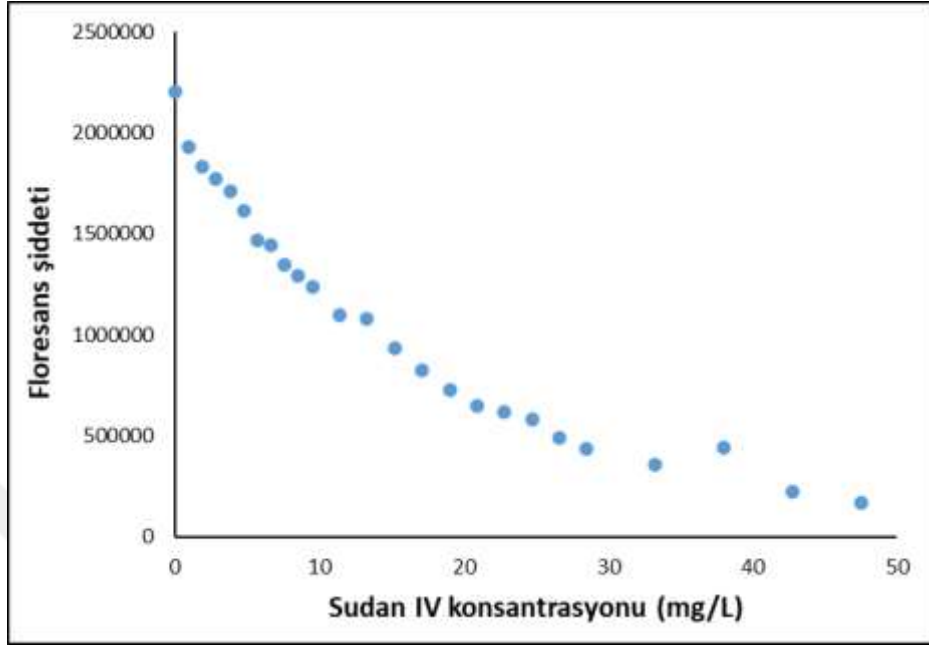
Şekil 41. Sudan III boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Sudan IV boyasının artan konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 42'de gösterilmiştir.



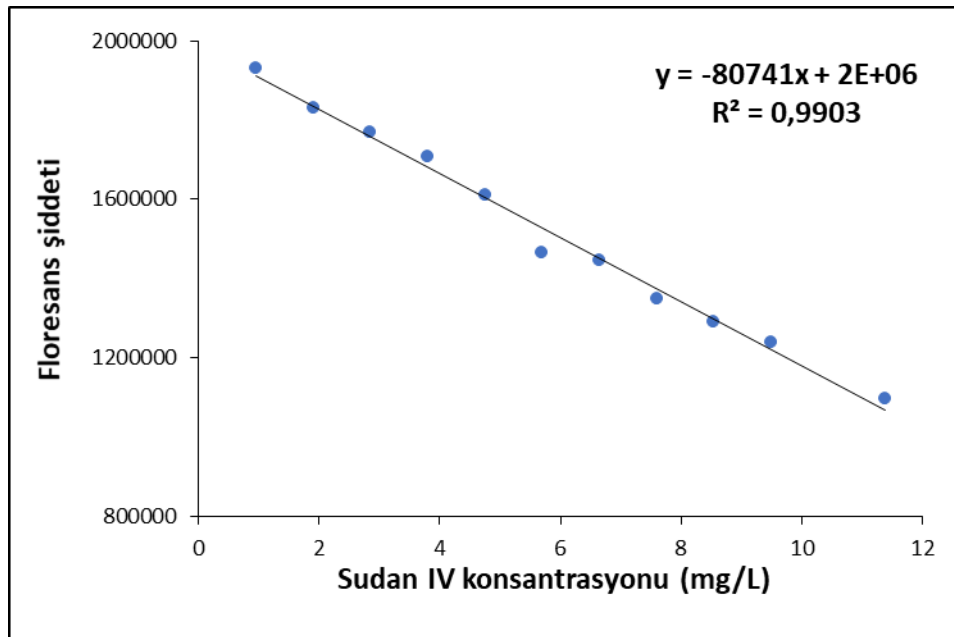
Şekil 42. Sudan IV boyası için titrasyon grafiği (0-47 mg/L)

Sudan IV boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği Şekil 43'te gösterilmiştir.



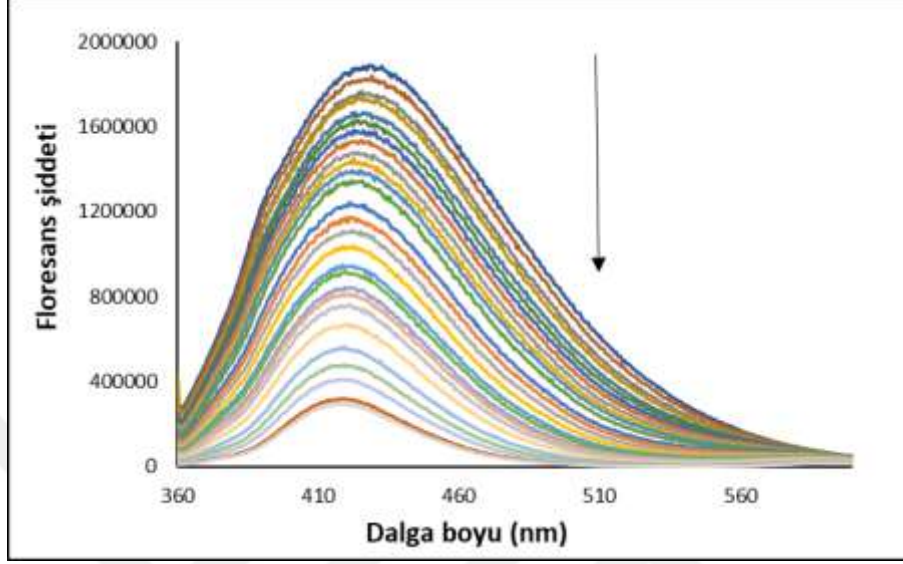
Şekil 43. Sudan IV boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Sudan IV boyası için doğrusal aralık grafiği Şekil 44'te gösterilmiştir.



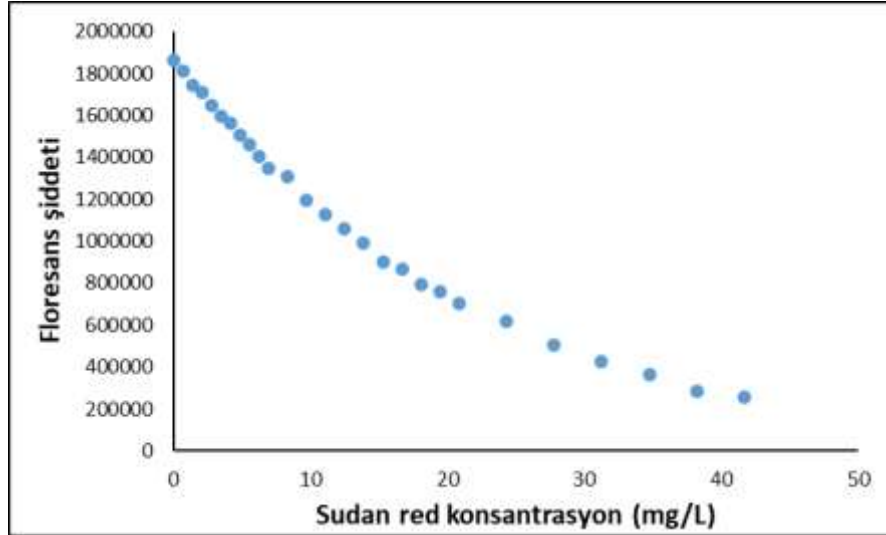
Şekil 44. Sudan IV boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Sudan Red boyasının artan konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 45'te gösterilmiştir.



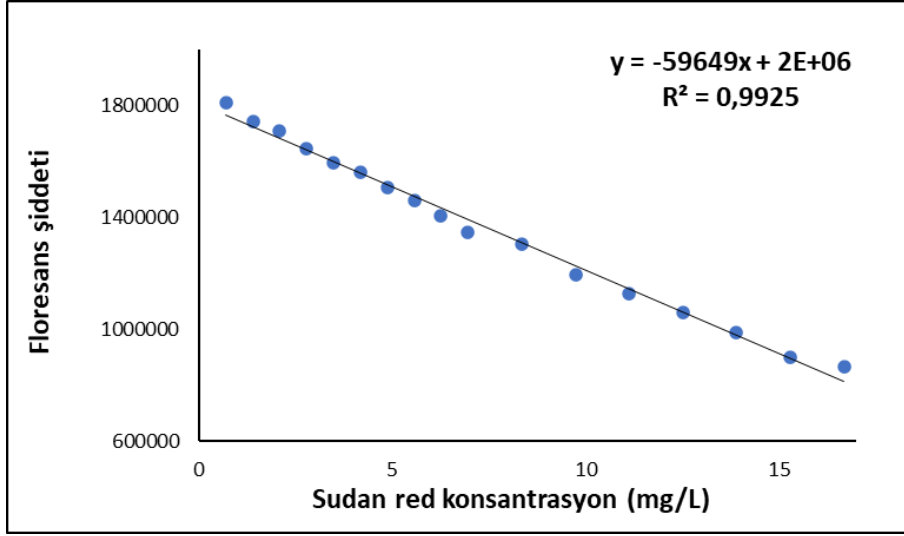
Şekil 45. Sudan Red boyası için titrasyon grafiği (0-42 mg/L)

Sudan Red boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği Şekil 46'da gösterilmiştir.



Şekil 46. Sudan Red boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Sudan Red boyası için doğrusal aralık grafiği Şekil 47'de gösterilmiştir.

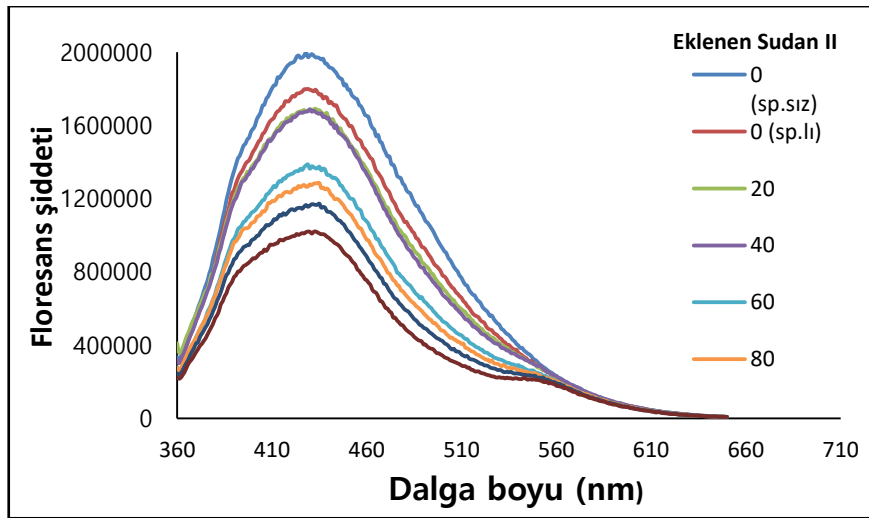


Şekil 47. Sudan Red boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

3.3.6. Pul Biber ve Tatlı Kırmızı Biber Numunelerinde Sudan II Boyasının Tayinini

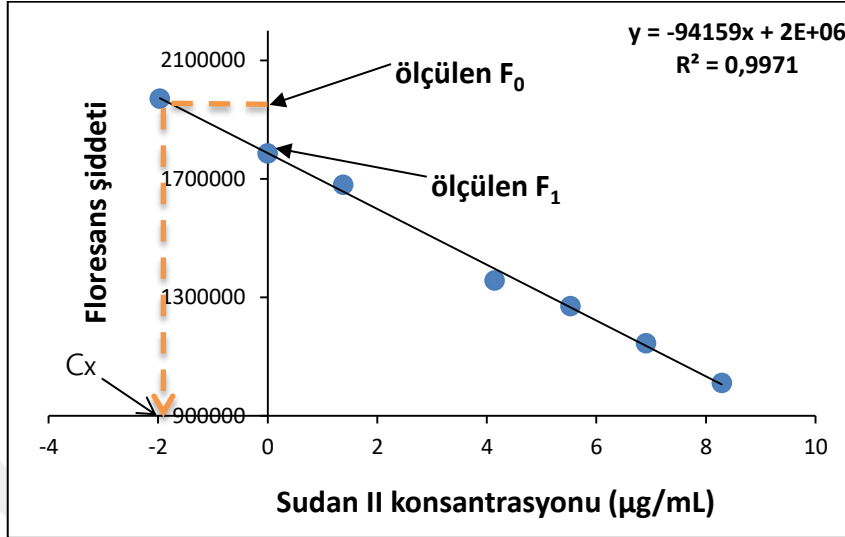
3.3.6.1. Pul Biber Numunesinde Sudan II Boyasının Tayini

Kullanılan yöntemle pul biber numunesinde Sudan II tayini için hazırlanan tüplerdeki çözeltilere ait floresans spektrumları Şekil 48’de gösterilmiştir.



Şekil 48. Pul biberde artan Sudan II konsantrasyonlarına karşı floresans şiddetleri

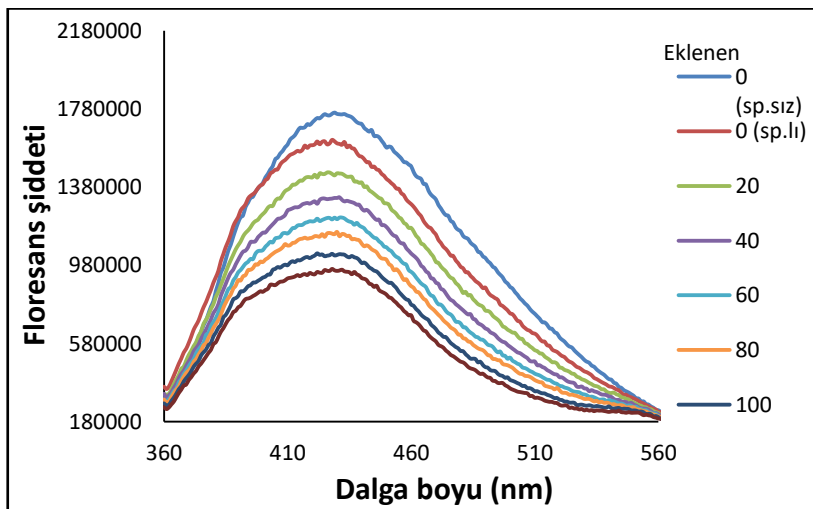
Sudan II'nin artan konsantrasyonlarına karşı 426 nm dalga boyunda floresans şiddetlerindeki azalma Şekil 49'da gösterilmiştir.



Şekil 49. Pul biberde standart ekleme metodu ile Sudan II (2,0 mg/L) tayini

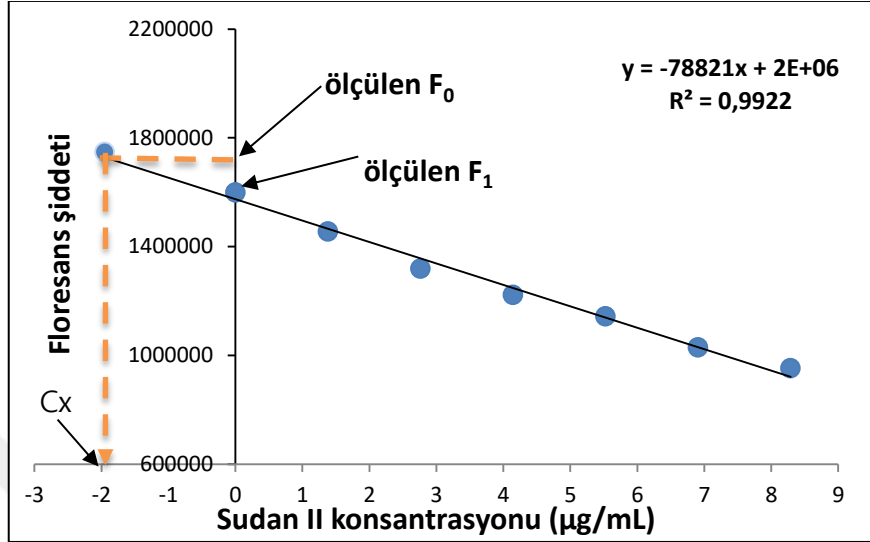
3.3.6.2. Tatlı Kırmızı Biber Numunesinde Sudan II Tayini

Kullanılan yöntemle tatlı kırmızı biber numunesinde Sudan II tayini için hazırlanan tüplerdeki çözeltilere ait floresans spektrumları Şekil 50'de gösterilmiştir.



Şekil 50. Tatlı kırmızı biberde artan Sudan II konsantrasyonlarına karşı floresans şiddetleri

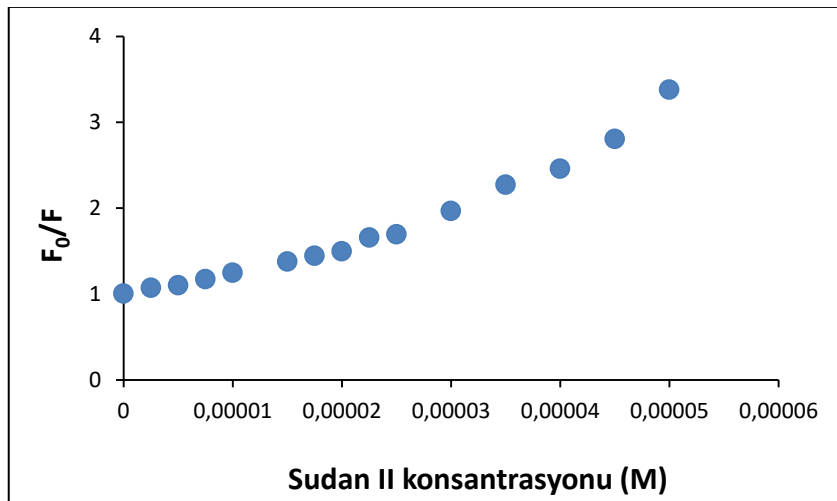
Sudan II'nin artan konsantrasyonlarına karşı 426 nm dalga boyunda floresans şiddetlerindeki azalma Şekil 51'de gösterilmiştir.



Şekil 51. Tatlı kırmızı biberde standart ekleme metodu ile Sudan II (2,0 mg/L) tayini

3.4. Sönüm Mekanizması

Stern-Volmer ilişkisi, Sudan II varlığında O-N-CD'lerin floresans sönümlemesini açıklamak için araştırılmıştır. Stern-Volmer grafiği Şekil 52'de verilmiştir.

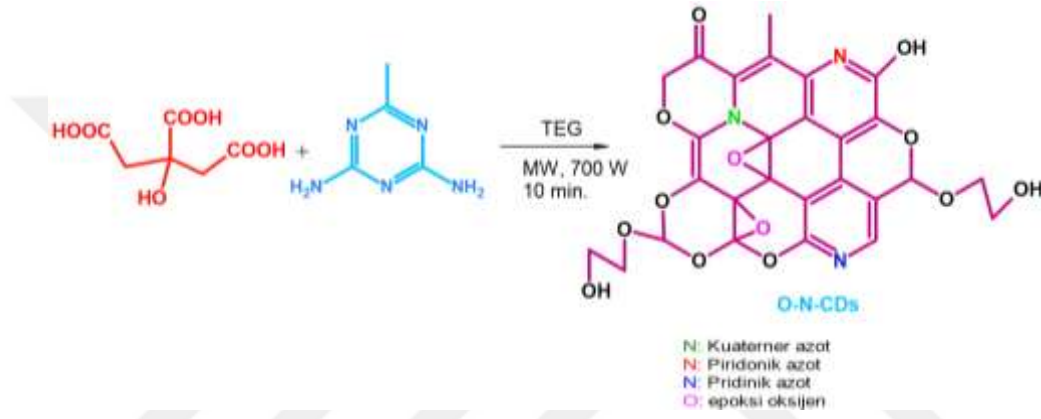


Şekil 52. Stern-Volmer grafiği

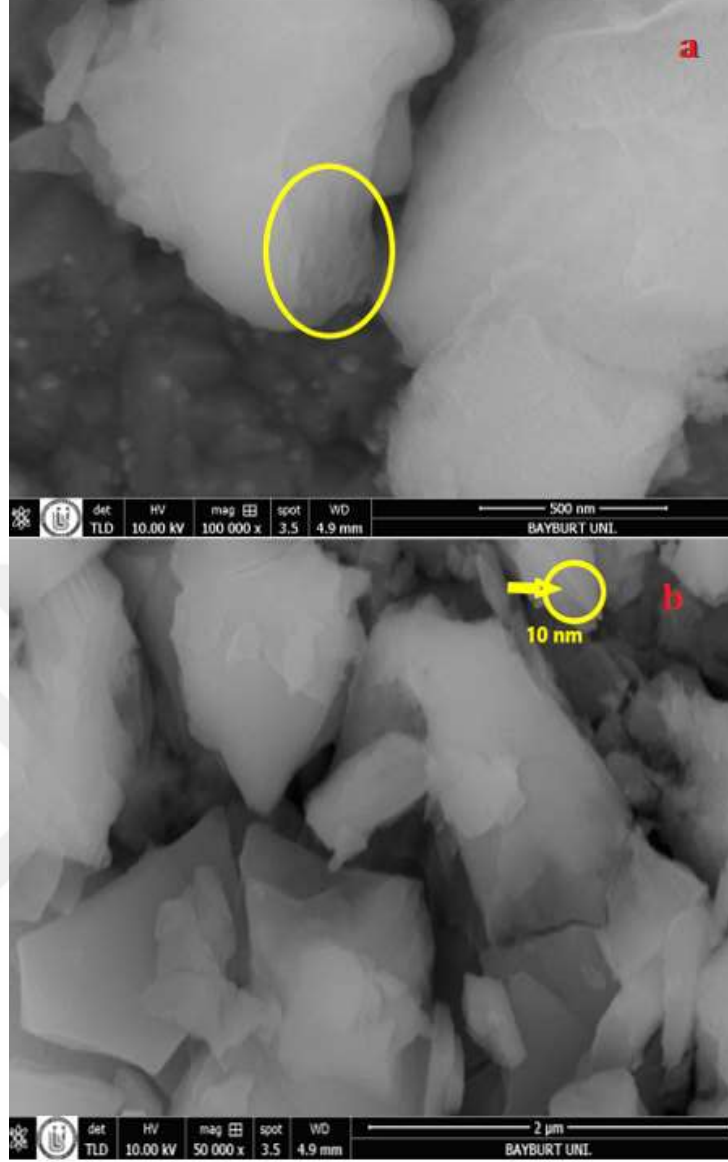
4. TARTIŞMA

4.1. O-N-CD'lerin Yapısal Karakterizasyonu

O-N-CD'ler sitrik asit, 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin ve TEG kullanılarak ev tipi bir mikrodalga fırında basitçe hazırlanmıştır. Sentez şeması, Şekil 53'te gösterilmiştir.

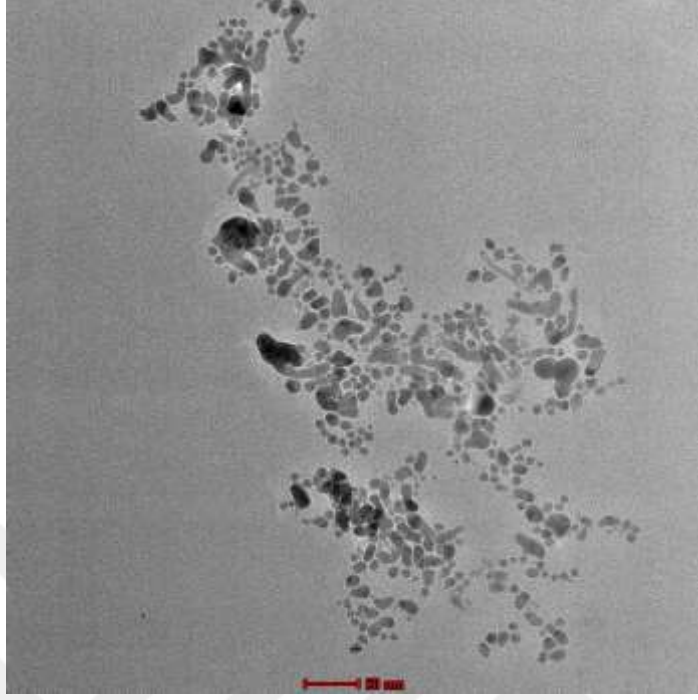


SEM görüntüleri ile hazırlanan materyalin yüzey morfolojisi ve mikro yapıları araştırılmıştır. Malzemenin SEM görüntüsü Şekil 11'de gösterilmektedir. Şekil 11a'da, hazırlanan malzemenin yanal boyutu yaklaşık 0,1-2,3 µm olan farklı şekillerde nanotabaka (nanosheet) yığınlarından oluştuğunu göstermektedir. Şekil 11b'de büyük ve küçük nanotabakaların üst üste binmiş ve birlikte istiflenmiş olduğu kolayca görülebilmektedir. SEM görüntüsüne daha ayrıntılı bakıldığında, nanotabaka yığınlarının birkaç ayrı katmandan oluştuğu (Şekil 11a) ve tek tek nanotabaka kalınlığının yaklaşık 10 nm civarında olduğu görülmektedir (Şekil 11b).

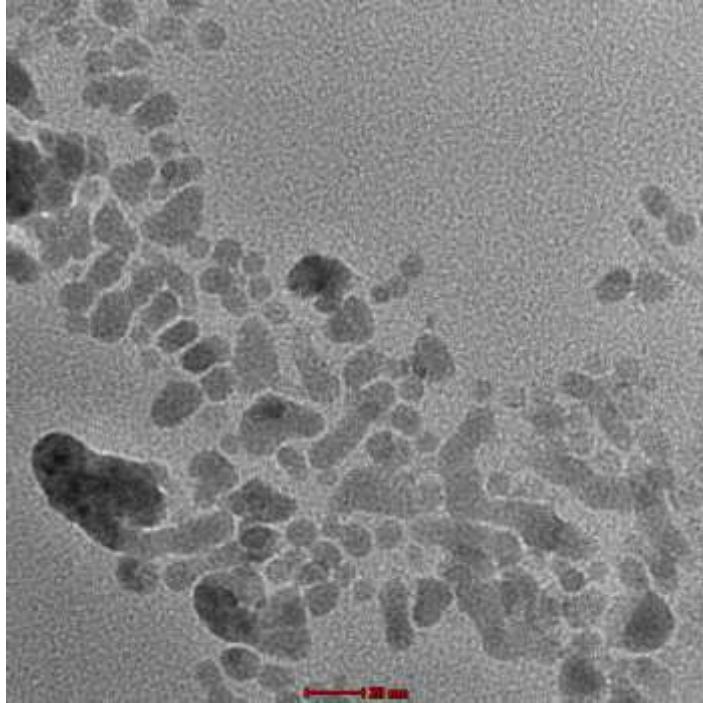


Şekil 11. O-N-CD'lerin SEM görüntüleri. a: 100000 kat büyütülmüş, b: 50000 kat büyütülmüş görüntüler

O-N-CD'lerin nano ölçekteki yapısının incelenmesi için TEM kullanıldı. Bu amaçla uzak mesafeden kaydedilen TEM görüntüsü Şekil 12'de, yakın mesafeden TEM görüntüsü ise Şekil 13'te verilmiştir. TEM görüntülerinde O-N-CD'lerin üst üste binen yapısı görülmektedir (Şekil 12). Şekil 12 ve Şekil 13'teki koyu görünen alanlar üst üste binen grafitik tabakalardan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, çok daha az kalınlığa sahip nanotabakalar çoğunluktadır. Bu nanotabakalar karbon substrat üzerinde neredeyse şeffaf görüntüler oluşturmaktadır. Dağılmış nanopartiküller farklı boyutlarda küresel ve çubuk benzeri parçacıklardan oluşturmaktadır.

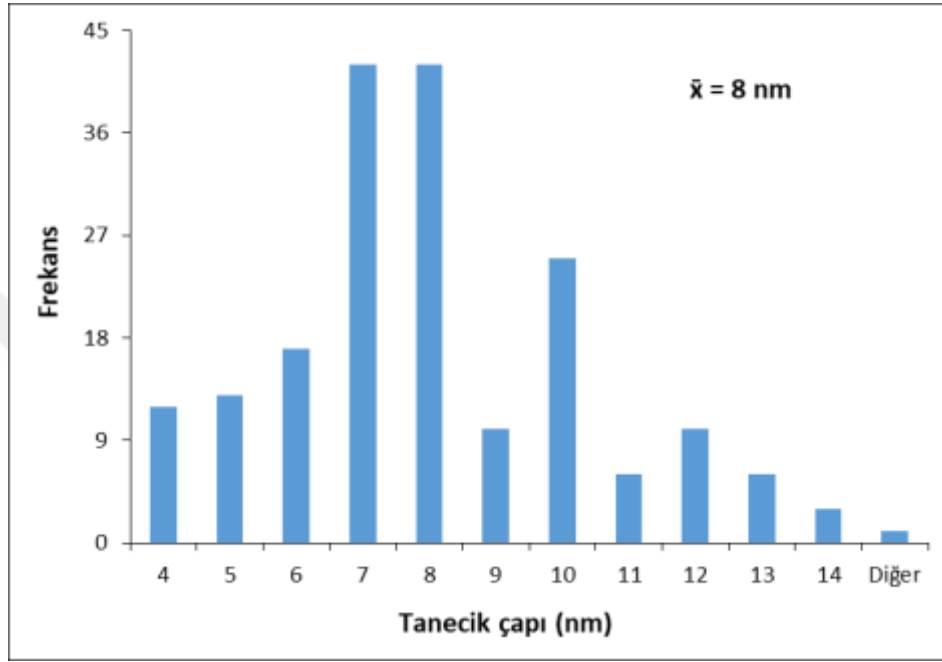


Şekil 12. O-N-CD'lerin uzak mesafeden TEM görüntüsü



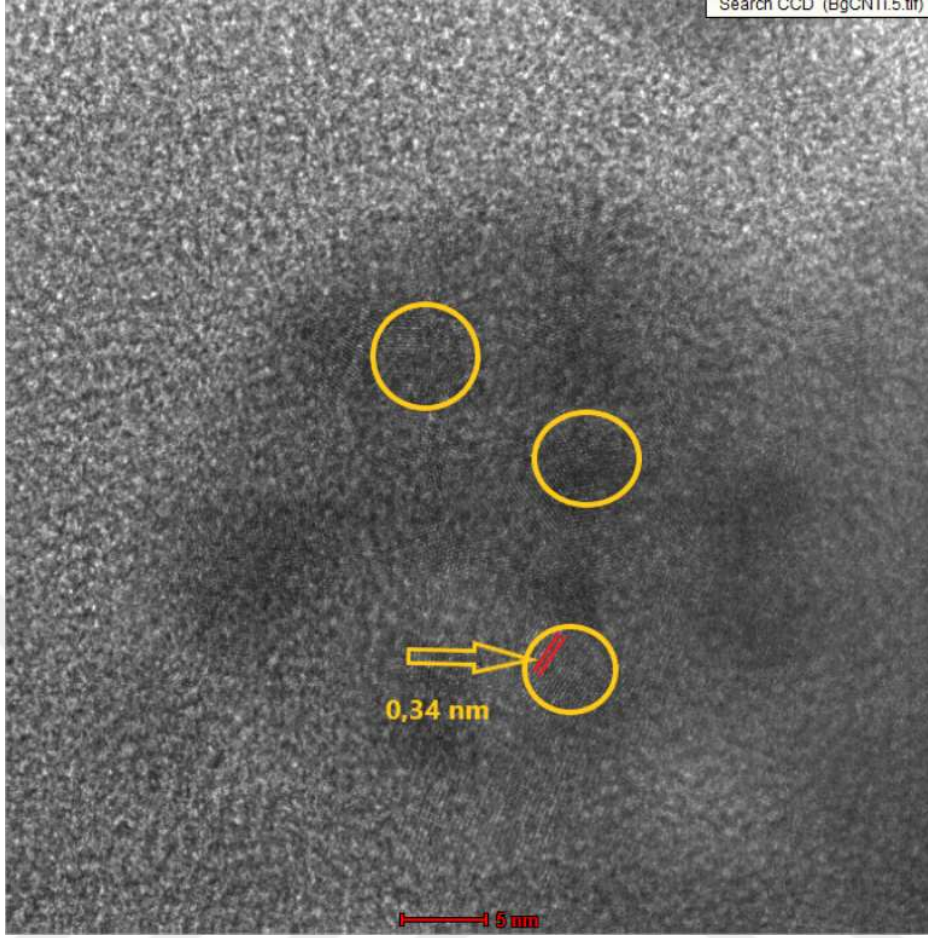
Şekil 13. O-N-CD'lerin yakın mesafeden TEM görüntüsü

Şekil 12'deki nano noktaların ortalama tanecik boyutunu belirlemek için 186 tanesinin boyutu ölçüldü ve boyut dağılımı bir histogram ile ifade edildi. O-N-CD'lerin parçacık boyutunu gösteren histogram Şekil 14'te gösterilmiş olup ortalama nano nokta boyutu 8 nm olarak hesaplanmıştır.



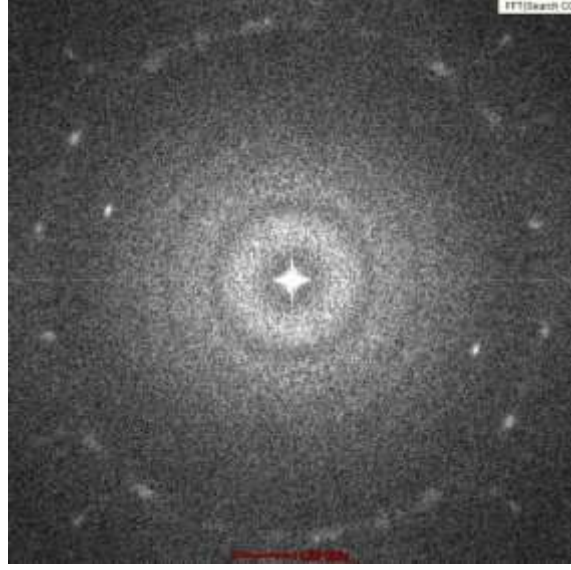
Şekil 14. O-N-CD'lerin parçacık boyutu dağılımı

O-N-CD'lerin kristalin özelliklerini incelemek üzere yüksek çözünürlüklü daha yakın mesafeden HRTEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 15'te bu HRTEM görüntülerinden biri verilmiştir. Karanlık alandan elde edilen HRTEM görüntüsü, O-N-CD'lerin yapısal karakterizasyonu hakkında bilgi vermektedir. Şekil 15'ten, nano yapının kristal örgüsündeki iki düzlem arasındaki boşluğun 0,34 nm olduğu görülmektedir. Bu değer, altıgen grafitin 002 düzleminin d-aralığıyla uyumludur (Thomas, 2008). Şekil 15 dikkatle incelendiğinde, farklı kristal yönelimli bazı alanlar (sarı daire ile gösterilen) olduğu da görülmektedir. Bu sonuç O-N-CD'lerin polikristalin bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



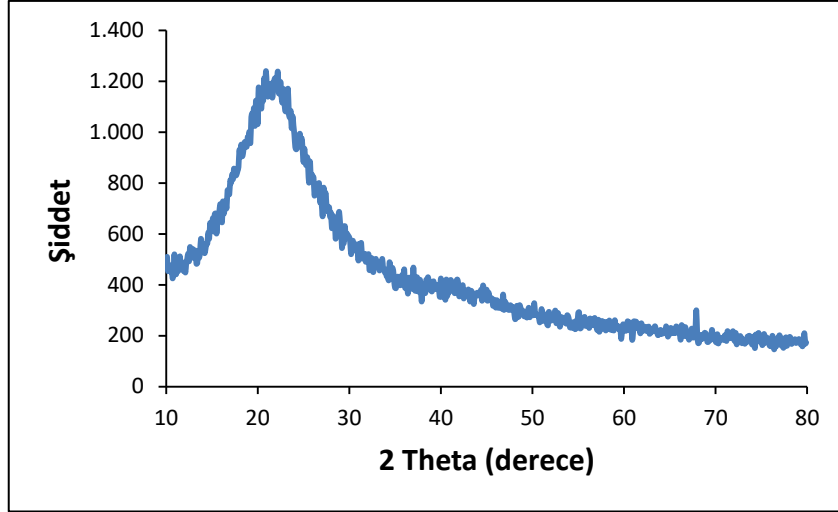
Şekil 15. O-N-CD'lerin HRTEM görüntüsü

O-N-CD'lerin Şekil 16'da verilen HRTEM-FFT deseni çok sayıda spotlardan oluşan halkalar şeklinde olup nano noktaların polikristalin yapıda olduğunu doğrulamaktadır.



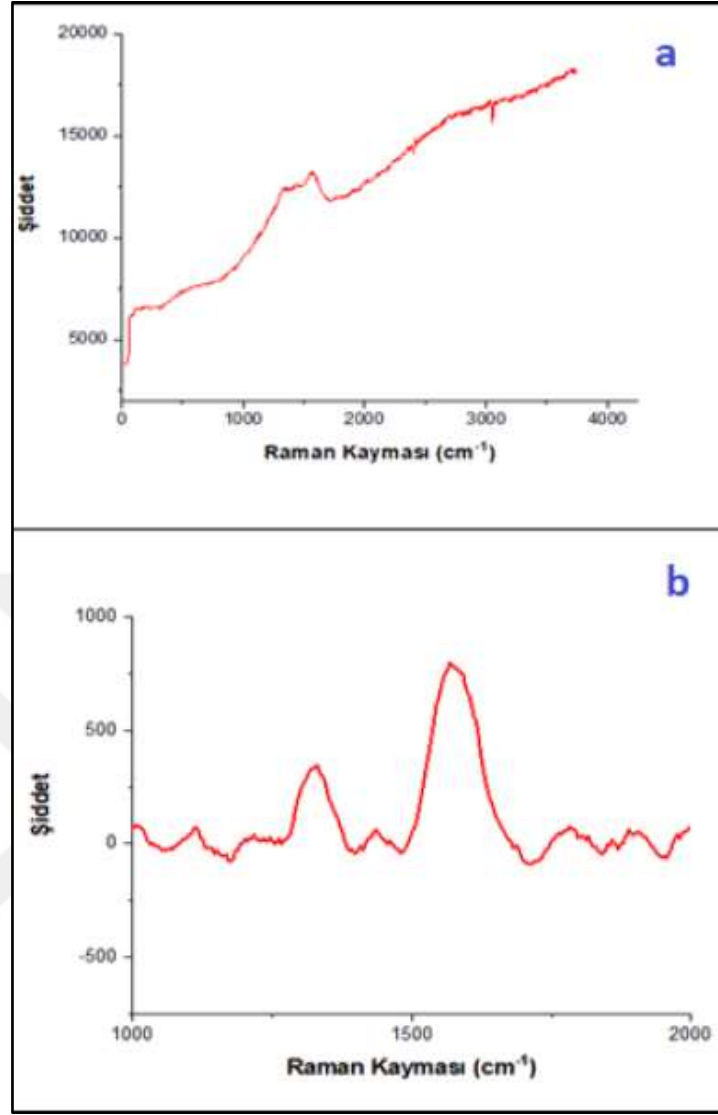
Şekil 16. O-N-CD'lerin HRTEM-FFT deseni

O-N-CD'lerin XRD profili kaydedilerek nano noktalardan oluşan malzemenin daha geniş ölçekteki kristal yapısı hakkında bilgi alınması amaçlandı. Şekil 17'den O-N-CD'lerin XRD deseninin keskin piklerden değil $\sim 2\theta = 22^\circ$ üzerinde merkezlenen geniş bir banttıan oluştuğu görülmektedir. Böyle geniş bir XRD bandı, O-N-CD'lerde uzun mesafede düzgün grafitik yapının olmadığı yani düşük kristalin (amorf) yapının mevcudiyetiyle veya çok küçük parçacık boyutu ile açıklanabilir. Parçacık boyutunun, TEM verilerine dayanarak Şekil 14'teki histogramdan ortalama 8 nm olduğu belirlenmiştir. Bu tür bir pik, amorf karbon nanoyapıların XRD desenlerinde ve parçacık boyutu 10 nm'nin altında olan karbon noktaları için yaygın olarak rapor edilmiştir (Kelarakis, 2014; Siddique ve ark., 2018; Bhaisare ve ark., 2015; Arul, 2019). Bu sonuç, oksijenin hem karbon atomlarıyla yer değiştirmesi şeklinde hem de yüzey fonksiyonel grupları şeklinde grafitik yapıya dahil olmasından dolayı nano yapıda uzun mesafede sp^2 karbon atomlarından oluşan altıgenleri içeren düzenli grafen düzlemlerin olmadığını yani grafitik yapıda yapısal hataların olduğunu göstermektedir.



Şekil 17. O-N-CD'lerin XRD profili

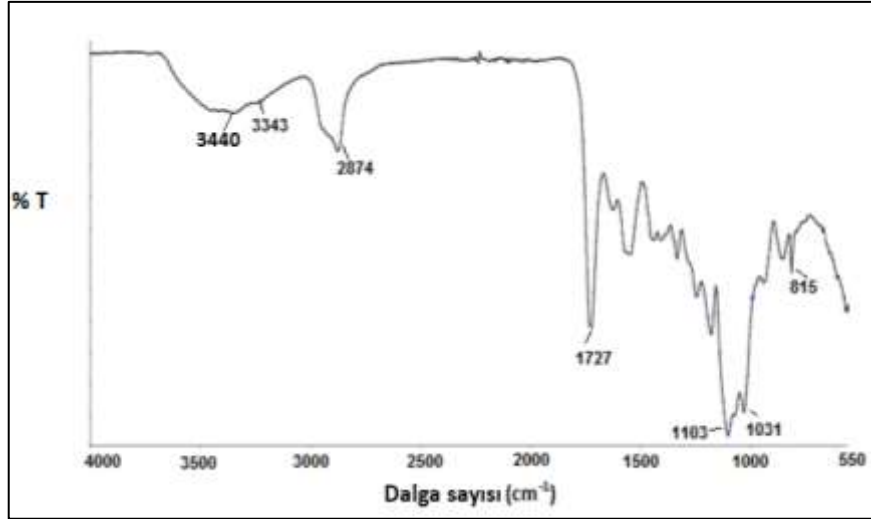
Raman spektroskopisi, nano yapının içerdiği kimyasal bağlar hakkında bilgi alınacak yöntemlerden biridir ve grafitik yapının doğrulanmasında CD'lerin karakterizasyonun için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu amaçla O-N-CD'lerin Raman spektrumları alındı. Şekil 18a, O-N-CD'lerin 532 nm'de uyarılması ile elde edilen Raman spektrumlarını göstermektedir. Şekil 18a'dan görüldüğü gibi, O-N-CD'lerin güçlü bir floresan özelliği nedeniyle Raman spektrumunda zemin girişimi vardır ve pikler zayıf şiddette gözlenmiştir. Literatürde karbon bazlı nanomalzemeler için benzer sonuçlar vardır (Dong ve ark., 2018; Zhou ve ark., 2016). Bu pikler için zemin düzeltmesi yapılmış spektrum Şekil 18b'de yer almaktadır. Şekil 18a'da yaklaşık 1350 ve 1560 cm^{-1} 'de gözlenen çakışık pikler, zemin düzeltmesinden sonra Şekil 18b'de ayrı ayrı görülmektedir. 1560 cm^{-1} 'de gözlenen G bandı, düzenli grafitik yapıda sp^2 hibridize karbonun varlığını göstermektedir. Bununla birlikte, 1350 cm^{-1} 'de gözlenen D bandı bozuk grafitik yapının göstergesidir. Şekil 18b'den I_D / I_G oranının yaklaşık 0,5 olduğu görülmektedir. Bu sonuç O-N-CD'lerin yapısındaki bozuk grafitik kısımların düzenli grafitik kısımların yaklaşık yarısı olduğunu göstermektedir (Esmeryan ve ark., 2017). Bununla birlikte literatürdeki çalışmalarda CD'ler için Raman spektrumlarında gözlenen D bandının nedeninin nano boyuttaki karbon malzemeler olduğu da öne sürülmüştür (Calderon ve ark., 2016).



Şekil 18. O-N-CD'leri orijinal (a) ve zemin düzeltilmesi yapılmış Raman spektrumu (b)

Bu bağlamda, Şekil 18b'de düzenlenmiş spektrumda gözlenen D bandının varlığı, hem Şekil 17'de gösterilen ve nano boyuttaki tanecik boyutu yaklaşımıyla ile açıklanan geniş XRD profili sonuçlarıyla hem de O-N-CD'lerin ortalama 8 nm'lik tanecik boyutunu gösteren Şekil 14'teki sonuçlarla uyumludur.

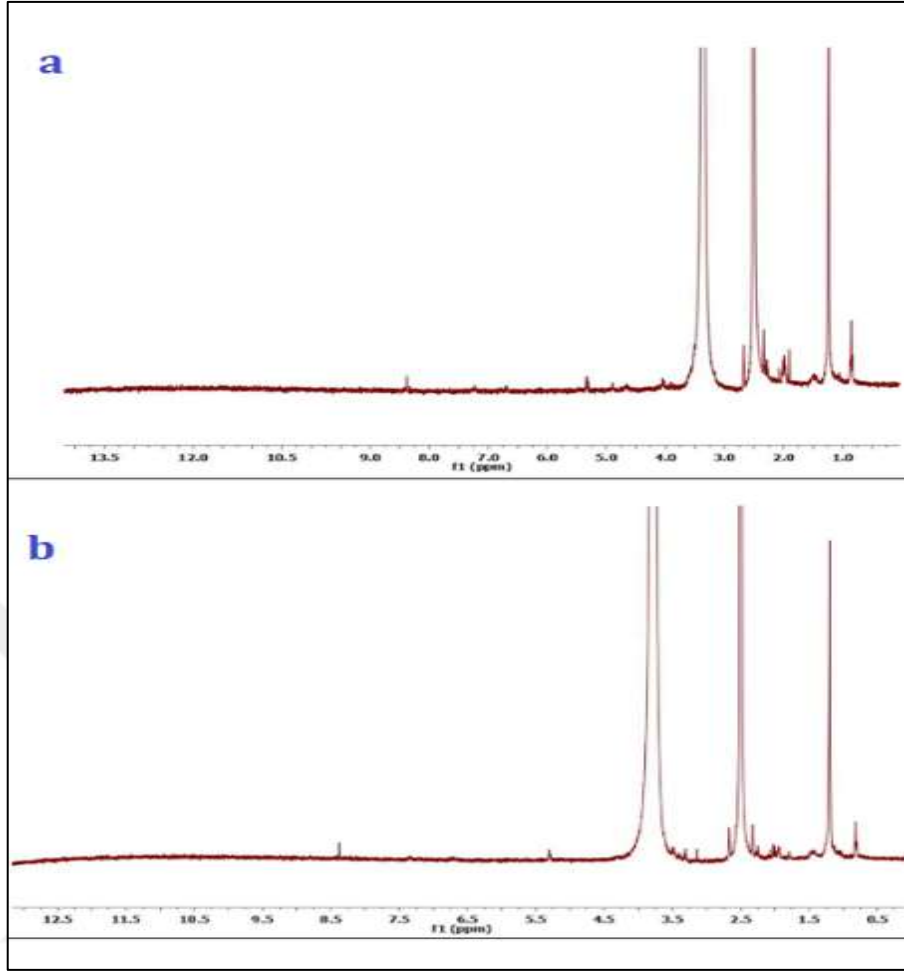
O-N-CD'lerin içerdiği kimyasal bağ türleri hakkında daha fazla bilgi almak için FTIR spektrumu alındı. Şekil 19'da gösterilen FTIR spektrumu, O-N-CD'lerde yüzey fonksiyonel grupları hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir.



Şekil 19. O-N-CD'lerin FTIR spektrumu

Şekil 19'da görüldüğü gibi, yaklaşık 3440 cm^{-1} 'de gözlenen geniş band OH gerilme titreşimlerine aittir. 2874 cm^{-1} 'deki pik alifatik CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler, grafitik yapıda CH_3 ve CH_2 gibi bağların varlığını destekler. $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine ait 1727 cm^{-1} 'deki şiddetli bant O-N-CD'lerin yapısında karbonil gruplarının mevcudiyetini göstermektedir. 1103 ve 1031 cm^{-1} arasındaki şiddetli ve geniş gerilme titreşim bantları, O-N-CD'lerin yapısındaki C-O ve C-N bağlarının varlığını desteklemektedir.

O-N-CD'lerin yapısındaki OH gruplarının varlığı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile de belirlenmiştir. Şekil 20'de gösterilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları DMSO- d_6 içinde kaydedilmiştir. Şekil 20a'da 12-13 ppm'de bir pikin gözlenmemesi yapıda COOH gruplarının bulunmadığını, 4,0-5,3 ppm arasında gözlenen sinyallerin varlığı ise fenolik OH gruplarının bulunduğunu göstermektedir. D_2O eklendikten sonra alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4,0-5,3 ppm arasında gözlenen piklerin kaybolması OH protonlarının varlığını doğrulamıştır (Şekil 20b). $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenen ve D_2O ilavesiyle kaybolmayan 0,5-3,0 ppm arasında gözlenen zayıf pikler yapıda CH_3 ve CH_2 protonlarının varlığını doğrularken, benzer şekilde yaklaşık 5,3-8,5 ppm arasında gözlenen ve D_2O ilavesiyle kaybolmayan zayıf pikler de aromatik halkalardaki CH bağlarının varlığını doğrulamaktadır. Bu sonuçlar FTIR spektrumundan elde edilen verilerle uyumludur.



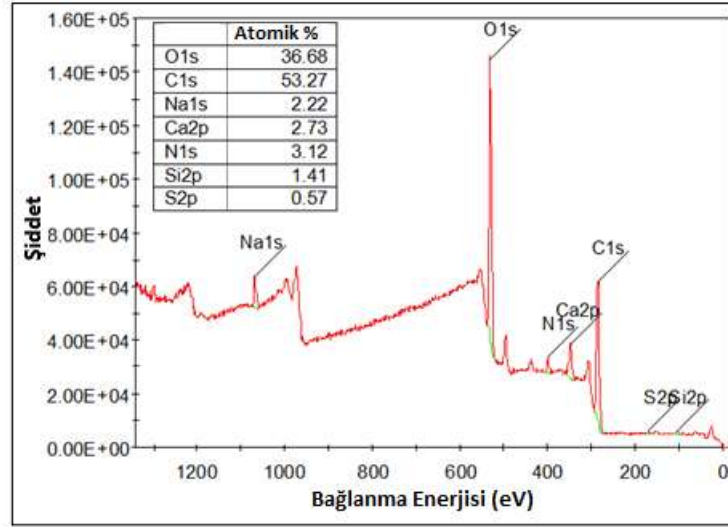
Şekil 20. O-N-CD'lerin DMSO-d₆'daki ¹H-NMR spektrumu. D₂O ekleden önceki ¹H-NMR spektrumu (a), D₂O ekledikten sonraki ¹H-NMR spektrumu (b)

XPS analizi ile nano yapıların kimyasal bağ türleri ve yüzeye ait elementel bileşimi hakkında bilgi alınabilir. Bu amaçla O-N-CD'lerin XPS analizleri yapıldı. XPS analizleri sonucunda elde edilen spektrum ve belirlenen elementlerin ve atomik yüzdeleri Şekil 21'de verilmiştir. XPS spektrumunda beklenen C, N ve O elementlerinin yanında çok düşük şiddetteki Ca, Na, Si ve S gibi elementlerin varlığı reaksiyon sırasındaki cam kaplardan ve atmosfer gazlarından kaynaklanan safsızlıklar nedeniyledir (Lisi ve ark., 2017). Şekil 21'in içinde verilen elementlere ait atomik yüzde verilerinden safsızlık olarak değerlendirilen bu elementlerin atomik yüzdelerinin % 2,73'ün altında olduğu görülmektedir.

Şekil 21'deki XPS spektrumunda 285,3 eV (C1s), 399,2 eV (N1s) ve 530,9 eV (O1s) bağ enerjisinde gözlenen üç pik, O-N-CD'lerin yapısındaki karbon, azot ve oksijenin varlığını doğrulamaktadır. Bu elementlerin % atomik değerleri sırasıyla 53,3, 3,1 ve 36,7

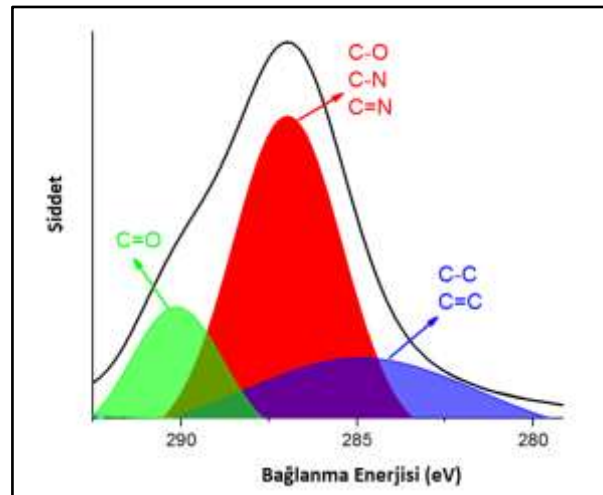
olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre O/C atomik oranı 0,68 iken, N/C atomik oranı 0,06 olarak hesaplanmıştır. 0,68'lik O/C atomik oranı literatürde daha önce rapor edilen oksijen bakımından zengin karbon-azot QD'lerinkinden çok daha yüksek iken, 0,06'lık N/C atomik oran benzer karbon bazlı nanomalzemelerinkinden daha düşüktür (Chen ve ark., 2017; Shen ve ark., 2015). O-N-CD'lerin bileşimindeki düşük azot içeriği, bu çalışmada azot kaynağı olarak kullanılan triazin bileşiğinin O-N-CD'lerin oluşumuna çok az katkıda bulunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, kullanılan triazin bileşiği azot katkılı karbon noktalarının elde edilmesinde yeterli olmuştur. Ancak, bu triazin bileşiğinin melamine çok benzer yapısına rağmen, literatürde azot kaynağı olarak kullanılan melamin bileşiği ile elde edilen genellikle C_3N_4 bileşiminde veya benzer bileşimdeki karbon nitrür bazlı bir nanomateriyalin elde edilmemesi ilginç bir sonuçtur (Jiang, 2017; Yan ve ark., 2009; Thomas, 2008). Bu durumun, C_3N_4 bazlı nanomalzemelerin oluşturulmasını sağlayan melamindeki üçüncü NH_2 grubunun bu çalışmada kullanılan triazin bileşiğindeki eksikliğinden kaynaklanabileceği ve düşük azot içeriğinin, bu bileşiğin daha önce literatürde bildirilen yüksek kimyasal stabilitesinin bir sonucu olabileceği düşünülmektedir (Ocak ve ark., 2017). Bu nedenle, belirtilen sentez koşullarında O-N-CD'lerin hazırlanmasında sitrik asitin grafitik yapıyı oluşturan temel tür olduğu, buna ilaveten ortamda bulunan TEG'nin yapısındaki oksijen ve OH gruplarının sitrik asitteki oksijen gruplarıyla oluşturduğu sinergistik etki sonucunda hazırlanan O-N-CD'lerin oksijen içeriğinin çok yüksek olduğu kanaatine varılmıştır. Literatürde dietilen glikol kullanılarak hazırlanan CD'ler için de yüksek oksijen miktarı elde edilmiştir (Wang ve ark., 2015).

XPS'den elde edilen elementel analiz sonuçları ile karşılaştırmak için O-N-CD'lerin yanma analizi de yapılmıştır. Yanma analizine göre % C, % N ve % H değerleri sırasıyla 35,0, 4,4 ve 3,9 olarak belirlenmiştir. Yani N/C atom oranı 0,13'tür. XPS analizi (0,06) ile elde edilen N/C atom oranı 0,06 olarak belirlenmiştir. Bu değer ile yanma analizi sonucunda elde edilen N/C atom oranı (0,13) arasındaki küçük fark, her iki analizin özelliklerinden kaynaklanmaktadır. XPS analizi O-N-CD'lerin yüzey bileşimi hakkında bilgi verirken, yanma analizinin sonuçları materyalin tamamı hakkında bilgi vermektedir.



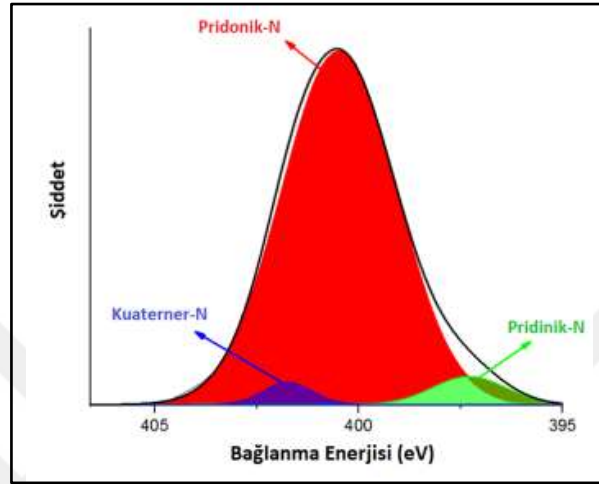
Şekil 21. O-N-CD'lerin XPS spektrumu ve elementlerin atomik yüzdeleri

O-N-CD'lerin yüksek çözünürlüklü ve ayrıntılı C1s, N1s, O1s XPS spektrumları sırayla Şekil 22, 23 ve 24'te verilmiştir. Bu XPS spektrumları O-N-CD'lerin kimyasal bağ türlerini ve miktarlarını belirlemek için kullanılmıştır. C1s spektrumlarında 284,9, 287,0 ve 290,1 eV'de gözlenen pikler sırasıyla C=C/C-C, C-O/C-N/C=N ve C=O gruplarına atfedilmiştir (Şekil 22) (Wang ve ark., 2017). Şekil 22'de görüldüğü gibi, % 52,6 ile C-O/C-N/C=N bağlarının esas olduğu, C=C/C-C bağlarının % 29,1 ve C=O bağlarının % 18,3 olduğu görülmüştür. Bu sonuç, elde edilen O-N-CD'lerin grafitik yapısında birçok fonksiyonel grubun varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 22. O-N-CD'lerin C 1s XPS

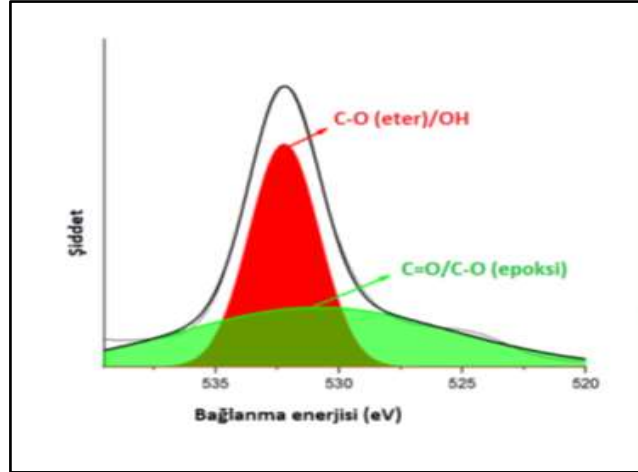
Yüksek çözünürlüklü N1s bandı sırasıyla 397,3, 400,5 ve 401,7 eV bağ enerjilerine sahip piridinik, piridonik ve kuaterner azot atomlarının varlığını göstermektedir (Şekil 23) (Samikannua ve ark., 2019; Sun ve ark., 2018). Baskın pik, piridonik C-N bağına atfedilen 400,5 eV merkezli pik olarak belirlenmiştir (Samikannua ve ark., 2019).



Şekil 23. O-N-CD'lerin N 1s XPS spektrumu

Şekil 23'ten piridonik C-N bağlarının %92,8 olduğu, piridinik bağların ve kuaterner azot bağlarının ise sırasıyla %4,7 ve %2,4 olduğu tespit edilmiştir. Bu pikler, azot atomlarının O-N-CD'lerin yüzeyine farklı bağ tipleri ve miktarlarıyla dahil olduğunu göstermektedir.

Şekil 24'te 530,9 ve 532,2 eV'de deki pikler C=O/C-O (epoksi) ve C-O (eter)/O-H bağlarının varlığını gösteren yüksek çözünürlüklü O1s spektrumunu göstermektedir (Siddique ve ark., 2018; Scardamaglia ve ark., 2017).



Şekil 24. O-N-CD'lerin O 1s XPS spektrumu

Şekil 24'ten hesaplanan C-O (eter)/OH (%48,7) ve C=O/C-O (epoksi) (%51,3) bağların yüzdeleri birbirine çok yakın bulunmuştur.

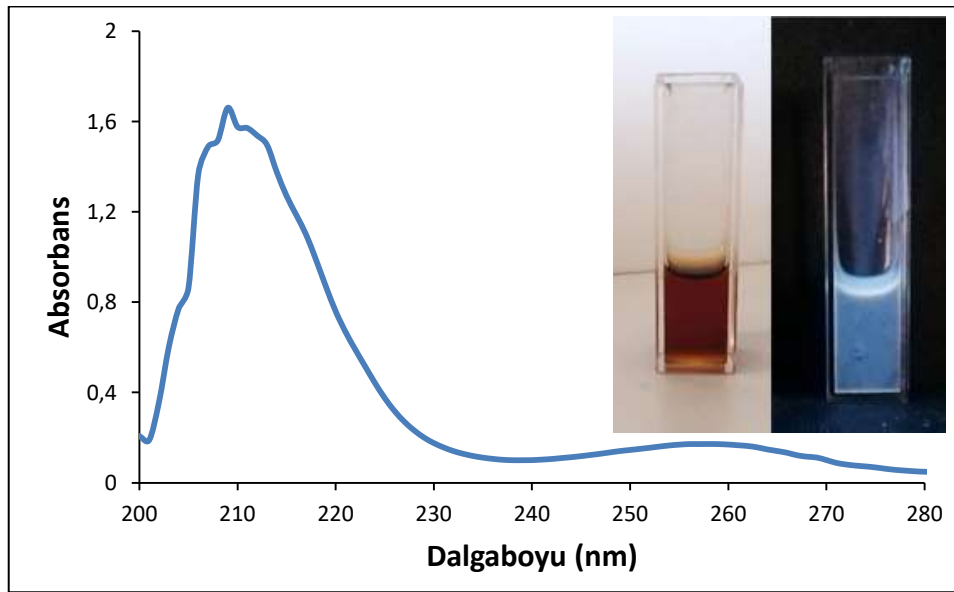
Sonuç olarak; bu çalışmada Sudan II boyasının tayini için önerilen nanomateryalin yapısal karakterizasyonu yapmak için alınan SEM, TEM, HRTEM, HRTEM-FFT görüntüleri ve XRD profillerinin desteğiyle, ayrıca kimyasal yapısını açıklamak için alınan Raman spektrumları, FTIR spektrumu, ¹H-NMR spektrumları, XPS ve yanma analizleri ile O-N-CD'lerin Şekil 53'te verilen açık yapı ile temsil edilebileceği kanaatine varılmıştır. Yine bu analizler sonucunda O-N-CD'lerin, grafitik yapıda ancak grafen yapısında uzun mesafe düzenlilik göstermeyen, polikristalin yapıda ve gerek grafen düzlemine eterik şekilde gerek epoksi grupları ve OH ve C=O grupları şeklinde çok sayıda oksijen fonksiyonel grupları içeren, ayrıca TEG'den kaynaklanan eterik zincirlerle yüzeyi pasifize edilmiş çoğunlukla 10nm'nin altındaki noktalar şeklinde olmakla birlikte farklı şekillerdeki nano parçacıklardan oluştuğu belirlenmiştir.

4.2. O-N-CD'lerin PL Özelliklerinin Belirlenmesi

Gerek kristalin gerek amorf özellikte olsun CD'lerin her iki türünün de PL özelliği sergilediği bilinmektedir (Cao ve ark., 2007; Lim ve ark., 2015; Zuo ve ark., 2016; Tuerhong ve ark., 2017; Choi ve ark., 2018; Miao ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2018). Bu nano yapılarıdaki yüzey kusurlarının ve ışın yayıcı enerji tuzaklarının varlığının PL özelliklerinden sorumlu olduğu düşünülmektedir (Lim ve ark., 2015). Bu çalışmada Sudan

II boyasının tayini için önerilen O-N-CD'lerin yapısal karakterizasyonu tamamlandıktan sonra PL özellikleri incelenmiştir.

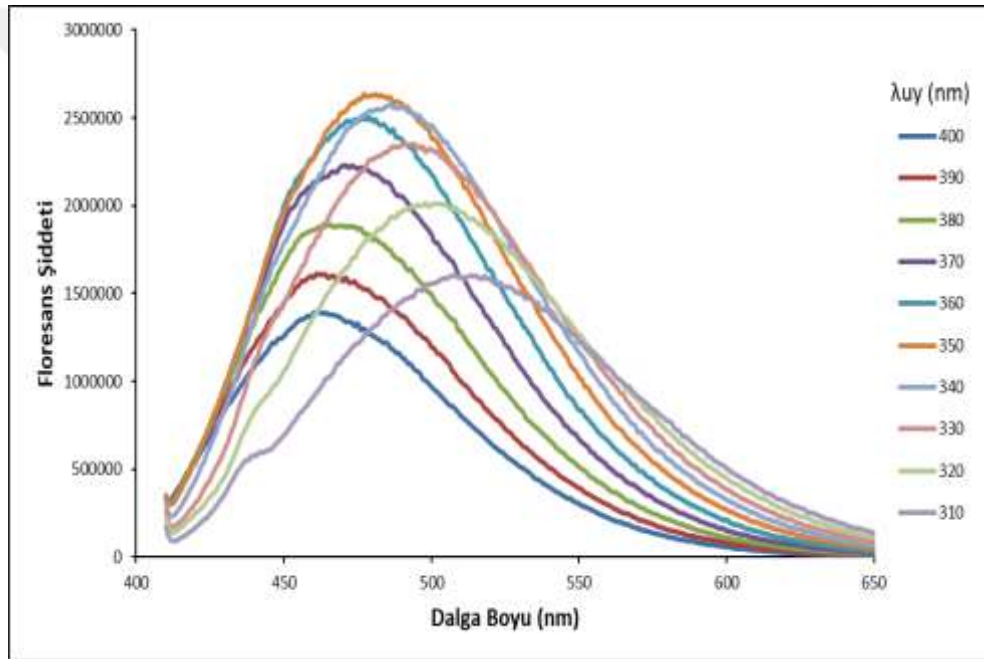
O-N-CD'lerin absorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için önce UV-vis. Absorpsiyon spektrumu alınmıştır. Şekil 25'te verilen bu spektrumunda, 215 ve 265 nm'deki pikler, grafitik yapıdaki C=C bağlarından ve O-N-CD'lerin yüzeyindeki C=O bağlarından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Elde edilen spektrum ile literatürde CD'ler için bildirilenler arasında benzerlik bulunmaktadır (Sun ve ark., 2016). CD'lerin yüzeylerindeki fonksiyonel grupların onların sudaki çözünürlüğünü önemli derecede belirlediği bilinmektedir. CD'lerin sulu çözeltileri genellikle açık sarı renkli olup UV lamba altında şiddetli ışın emisyonu yaptıkları da literatürden bilinmektedir. Bu nedenle hazırlanan O-N-CD'lerin PL özellikleri florimetre ile incelenmeden önce UV lamba altındaki ışın emisyonu görüntüsü tespit edildi. Şekil 25'teki fotoğraflar, O-N-CD'lerin ortam ışığında ve UV ışık altında görüntülerini göstermektedir. Çözeltinin rengi, ortam ışığında sarı renkte görülürken, 365 nm UV ışıkla uyarıldığında mavi renkli emisyon verdiği Şekil 25'ten görülmektedir. Bu ilk bulgular hazırlanan materyalin karbon bazlı bir nano materyal olduğunu doğrular nitelikteydi. Çünkü çoğu CD'nin yaydığı ışının dalga boyunun sentez koşullarına ve kullanılan karbon kaynağına bağlı olmakla birlikte UV ışınını etkisi ile mavi emisyon verdiği literatürde bildirilmiştir (Choi ve ark., 2018).



Şekil 25. O-N-CD'lerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumu. Ekinde oda koşullarında ve UV. lamba altındaki görüntüsü

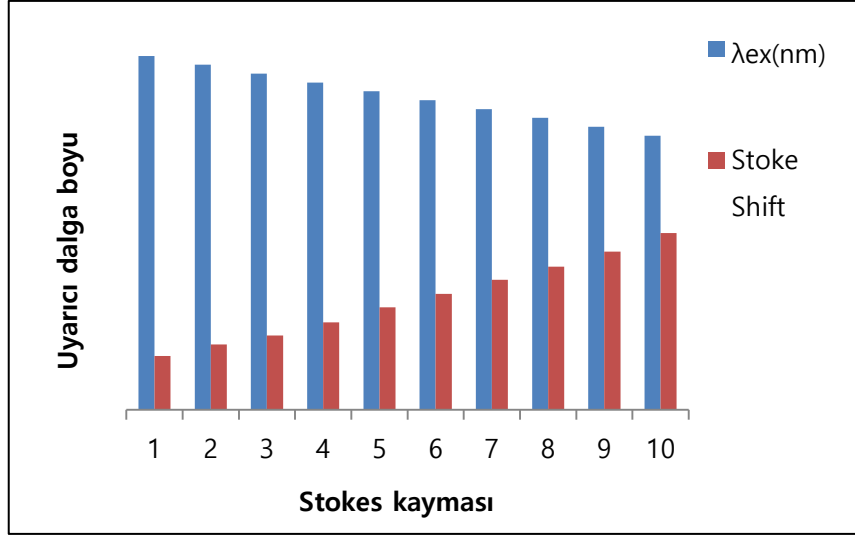
Çok renklilik özelliği, çoğu CD için bildirilen bir PL özelliğidir. Yani CD'lerin çoğunun uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak değişen bir floresans spektrumu verdiği bilinmektedir (Das, 2018; Tuerhong ve ark., 2017; Choi ve ark., 2018). Çok renklilik özelliği olarak adlandırılan bu özellik, çalışmada sentezlenen O-N-CD'lerde de görülmüştür.

Şekil 26, O-N-CD'lerin çok renkli emisyon karakterini göstermektedir. O-N-CD'lerin 310-400 nm arasındaki dalga boylarına sahip uyarıcı dalga boyları ile uyarılma durumunda elde edilen floresans spektrumundaki düzenli maviye kaymalar Şekil 26'da açıkça görülmektedir.



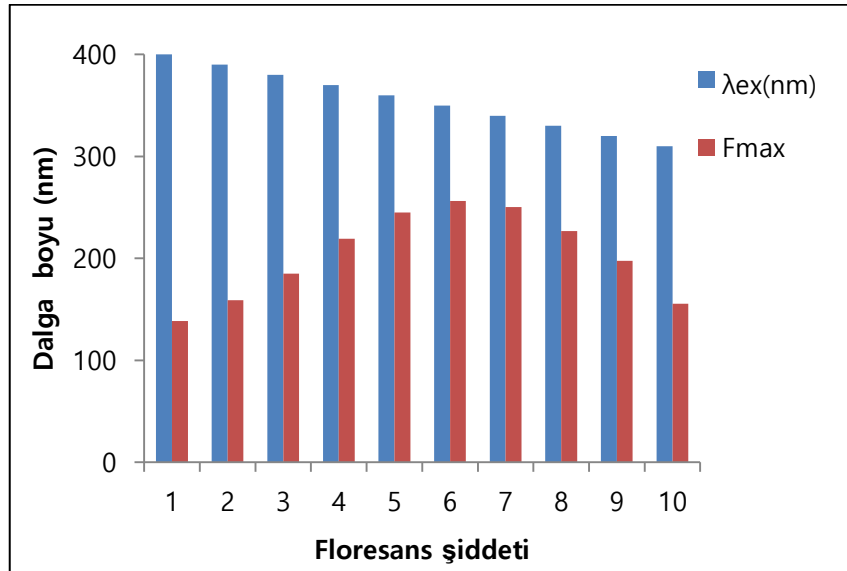
Şekil 26. Farklı uyarıcı dalga boyları ile uyarıldığında O-N-CD'lerin emisyon spektrumlarındaki değişimi

Uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak maksimum emisyon değerleri için gözlenen Stokes kaymalarındaki değişim Şekil 27'de gösterilmiştir. Şekil 27'den maviye kayma miktarının daha kısa uyarıcı dalga boyları için düzenli şekilde daha fazla olduğu görülmektedir. En fazla maviye kayma 310 nm ile uyarılma durumunda, 200 nm'lik bir maviye kayma ile gözlenmiştir.



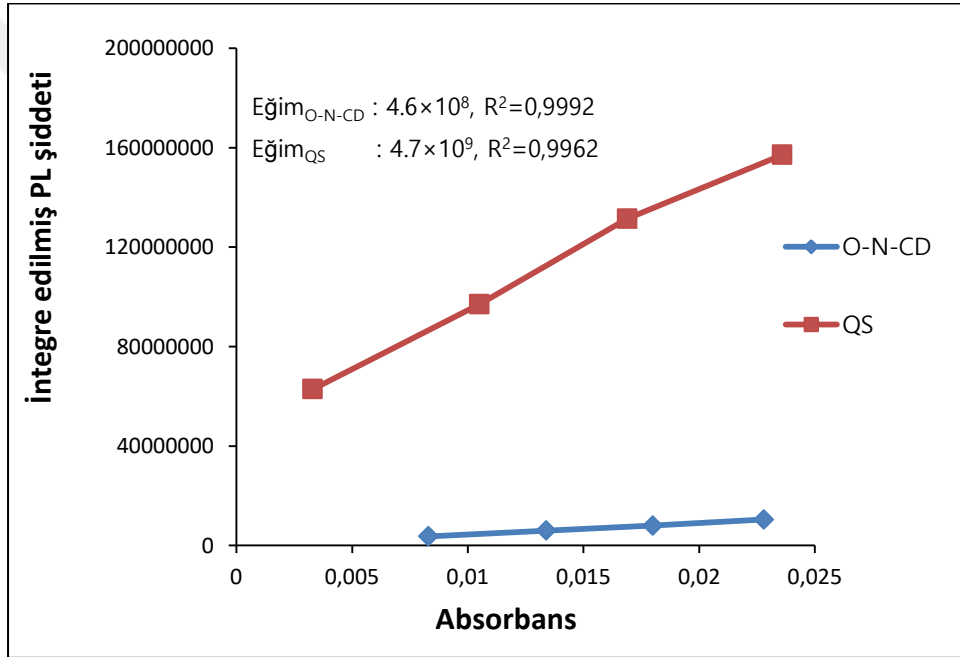
Şekil 27. Uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak maksimum emisyon değerleri için Stokes kayması

Şekil 28, uyarıcı dalga boyunun değişmesiyle maksimum emisyon şiddetindeki değişikliği göstermektedir. Bu grafikte görüldüğü gibi, emisyon şiddeti 350 nm'ye kadar olan uyarılmalar için düzenli olarak artar ve 350 nm'den daha yüksek dalga boyları ile uyarılmalarda düzenli olarak azalır. Bu sonuçlar O-N-CD'lerin dalga boyuna bağlı floresan karakterleri gösterdiğini belirtmektedir.



Şekil 28. Uyarıcı dalga boyuna bağlı olarak gözlenen maksimum floresans şiddetlerindeki değişim

CD'lerin sentez şartları, yapıya dope olan heteroatomların türleri ve tanecik boyutu gibi faktörlere bağlı olarak değişen floresans kuantum verimleri gösterdiği bilinmektedir. Bu çalışmada hazırlanan O-N-CD'lerin floresans kuvantum verimleri de hesaplandı. Bunun için kinin sülfat standart referans maddesi kullanıldı. Bu amaçla literatürde bildirilen bir yöntem kullanıldı (Gong ve ark., 2014). Şekil 29'da bu ölçümlerde kullanılan kinin sülfata ve O-N-CD'lere ait ilgili grafikler verilmiştir. Her iki grafiğin eğimlerinin oranından O-N-CD'lerin floresans kuantum verimi % 5,3 olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde bildirilen CD'ler için belirlenmiş floresans kuvantum verimleri ile mukayese edilebilir bir değerdir (Zhu ve ark., 2009; Zuo ve ark., 2016; Yao ve ark., 2014)



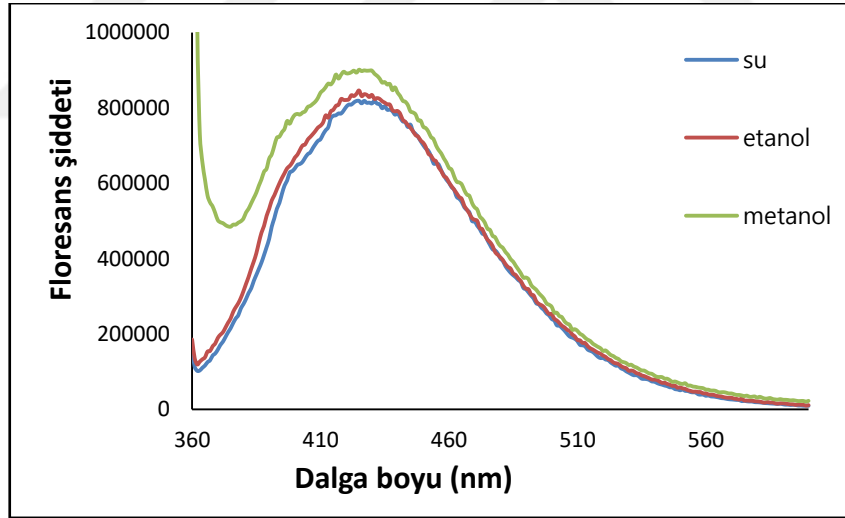
Şekil 29. Kuantum veriminin belirlenmesinde kullanılan O-N-CD'lerin ve kinin sülfatın 350 nm uyarıcı dalga boyunda (QS) absorbanası ve floresans şiddetinin integrali

4.3. O-N-CD'lerle Yapılan Analitik Çalışmalar

O-N-CD'lerin PL özellikleri belirlendikten sonra Sudan boyalarının tayini için yöntem geliştirmek üzere analitik çalışmalar yapıldı.

4.3.1. O-N-CD'ler İçin Çözücü Tespiti

Sudan boyalarının sudaki çözünürlüklerinin iyi olmaması ve O-N-CD'lerin sulu çözeltileri ile karıştırıldıklarında çökmemesi için Sudan boyalarının etanol ve metanol gibi organik çözücülerdeki çözeltileri çözücü olarak denendi. Bu bağlamda O-N-CD'lerin sulu çözeltileri ile çalışıldığında çökmeler gözlemlendiğinden O-N-CD'lerin de çözücüsünün etanol veya metanol olmasının daha uygun olacağı düşünülerek bu çözücülerdeki floresans spektrumları kaydedildi. İlgili floresans spektrumları Şekil 30'da verilmiştir.

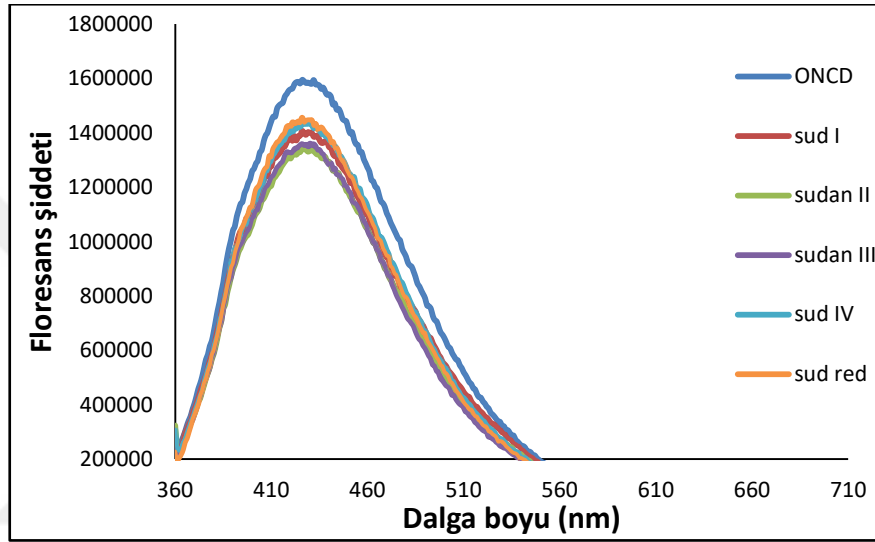


Şekil 30. O-N-CD'lerin farklı çözücülerdeki floresans spektrumları

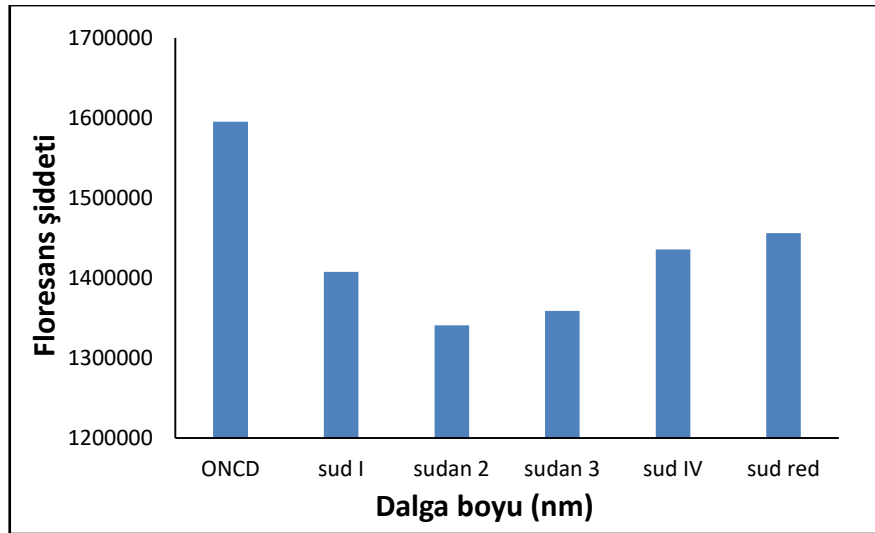
Şekil 30'dan görüldüğü gibi su, etanol ve metanol arasında çok fark olmamakla birlikte metanol en yüksek floresans şiddeti sağlamıştır. Bu nedenle analitik çalışmalarda O-N-CD'lerin metanoldeki çözeltisi kullanılmıştır.

4.3.2. O-N-CD'lerin Emisyon Spektrumlarına Sudan Boyalarının Etkisinin Belirlenmesi

O-N-CD'lerin tek başına ve Sudan boyalarını 2 ppm konsantrasyonda içeren çözeltilerin 350 nm uyarıcı dalga boyunda gösterdiği emisyon şiddetleri Şekil 31'de gösterilmiştir. O-N-CD'lerin emisyon spektrumlarına Sudan Boyalarının etkisinin 426 nm'deki karşılaştırılması Şekil 32'de görülmektedir.



Şekil 31. O-N-CD'lerin emisyon spektrumlarına Sudan Boyalarının etkisi

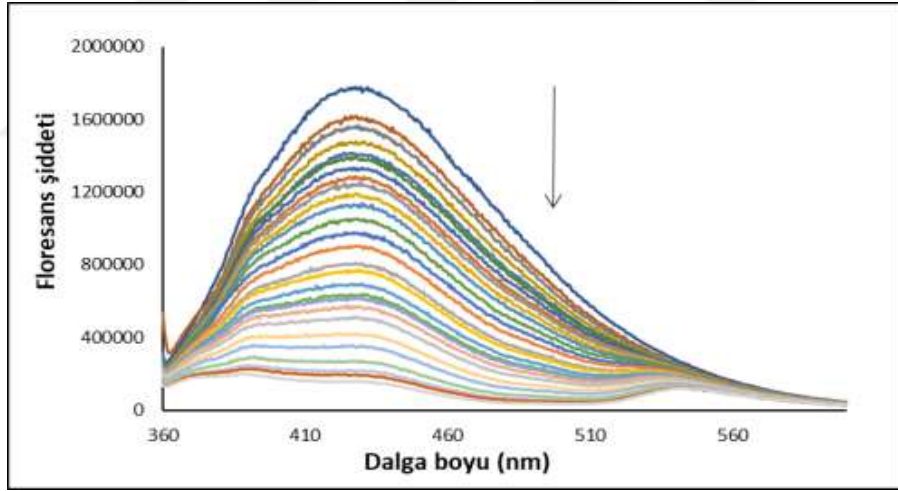


Şekil 32. O-N-CD'lerin emisyon spektrumlarına Sudan boyalarının etkisinin 426 nm'deki karşılaştırılması

Şekil 32'den incelenen Sudan boyalarının tümünün O-N-CD'lerin 426 nm'deki floresans şiddetinde azalmaya sebep olduğu dolayısıyla bu etkileşimin seçimli olmadığı görülmektedir. Yine Şekil 32'den en fazla sönüme sebep olan boyanın Sudan II boyası olduğu da görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak tüm Sudan boyaları ile spektrofotometrik titrasyon çalışmaları yapıldı. Böylece bu boyaların artan konsantrasyonu ile O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki sönümün doğrusal olarak ilişkili olup olmadığının belirlenmesi amaçlandı.

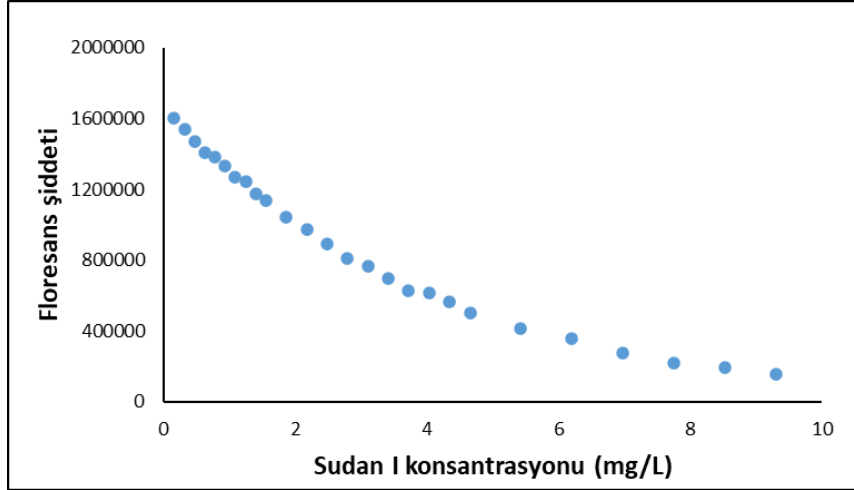
4.3.3. Sudan Boyalarının Titrasyonu

Artan Sudan I konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 33'te gösterilmektedir. Bu çalışmada kullanılan Sudan I'in konsantrasyon aralığı 0-9 mg/L'dir.



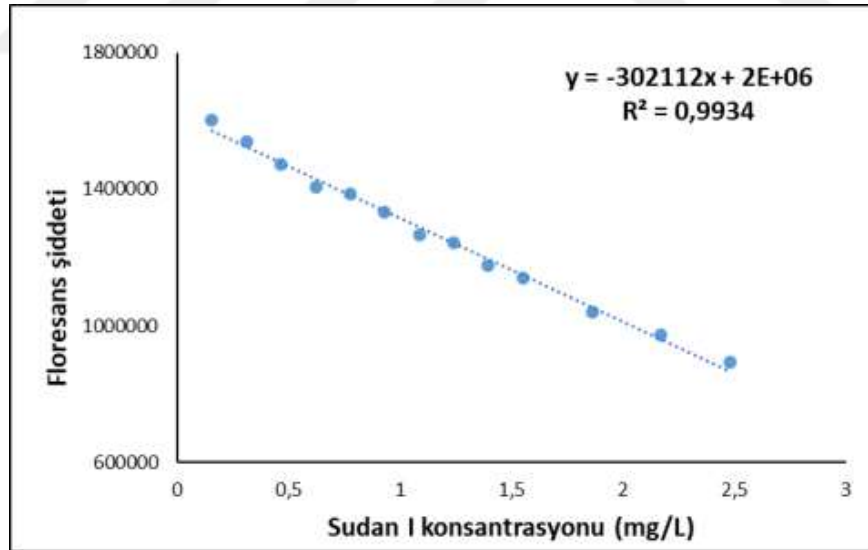
Şekil 33. Sudan I boyası için titrasyon grafiği (0-9 mg/L)

Şekil 33'ten görülen konsantrasyon aralığında artan Sudan I konsantrasyonu O-N-CD'lerin floresans spektrumunda düzenli sönüme sebep olmuştur. 430 nm'deki bu sönümün Sudan I konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 34'te verilmiştir.



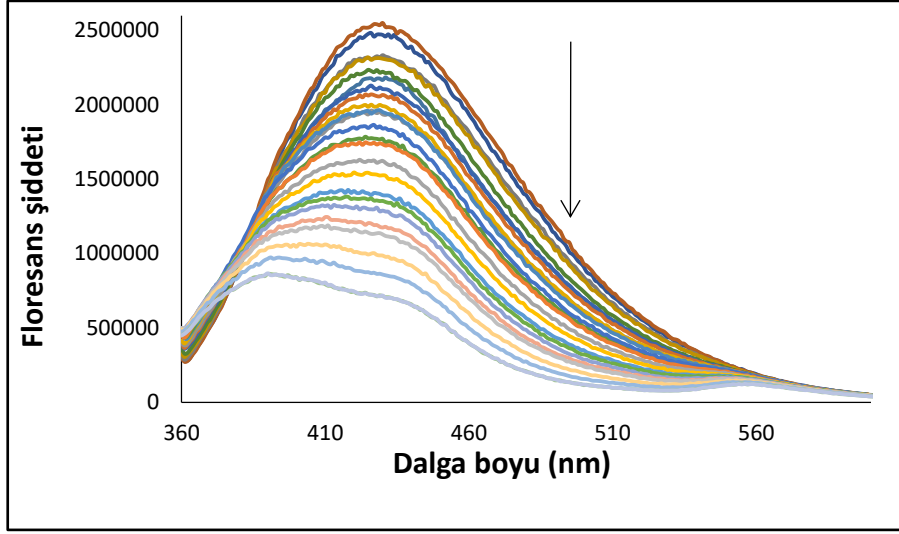
Şekil 34. Sudan I boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Şekil 34'ten görüldüğü gibi 2,5 mg/L'ye kadar düzenli bir sönüm varken bu konsantrasyondan sonra Beer Kanunu'ndan sapma görülmüştür. 0-2,5 mg/L arasında Sudan I boyası için doğrusal aralığın gösterildiği grafik Şekil 35'te verilmiştir.



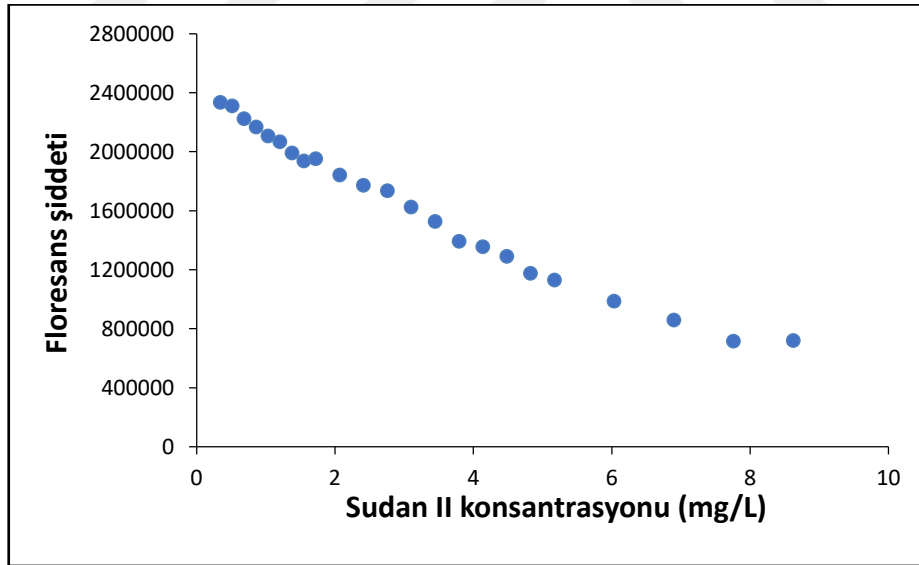
Şekil 35. Sudan I boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Sudan II boyasının artan konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 36'da gösterilmektedir. Çalışmadaki Sudan II konsantrasyon aralığı 0-9 mg/L'dir. Şekil 36'dan görüldüğü gibi bu aralıkta artan Sudan II konsantrasyonu ile O-N-CD'lerin floresans spektrumunda düzenli azalma vardır.



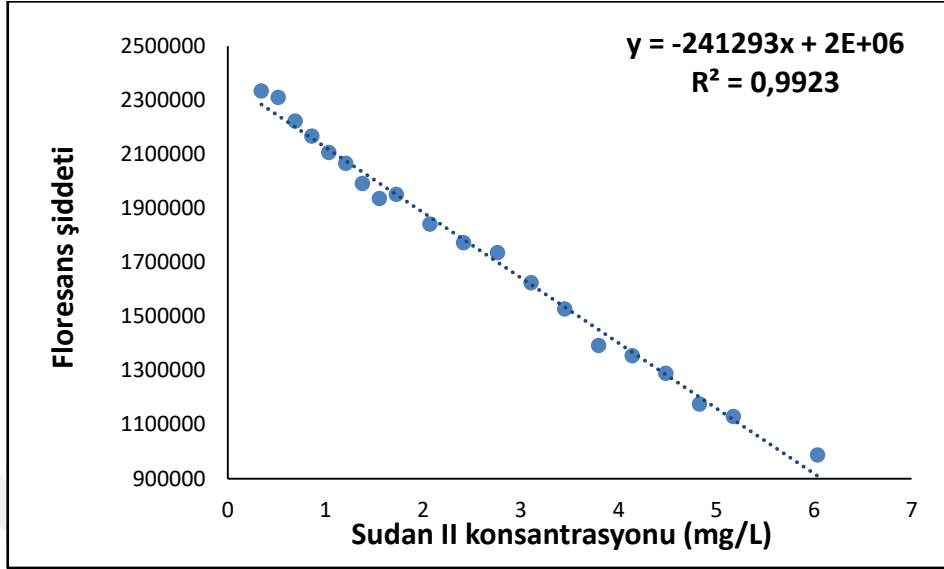
Şekil 36. Sudan II boyası için titrasyon grafiği (0-9 mg/L)

430 nm'de 0,3-6,0 mg/L bu düzenli azalma ve Beer Kanunu'ndan sapma Şekil 37'de verilmiştir.



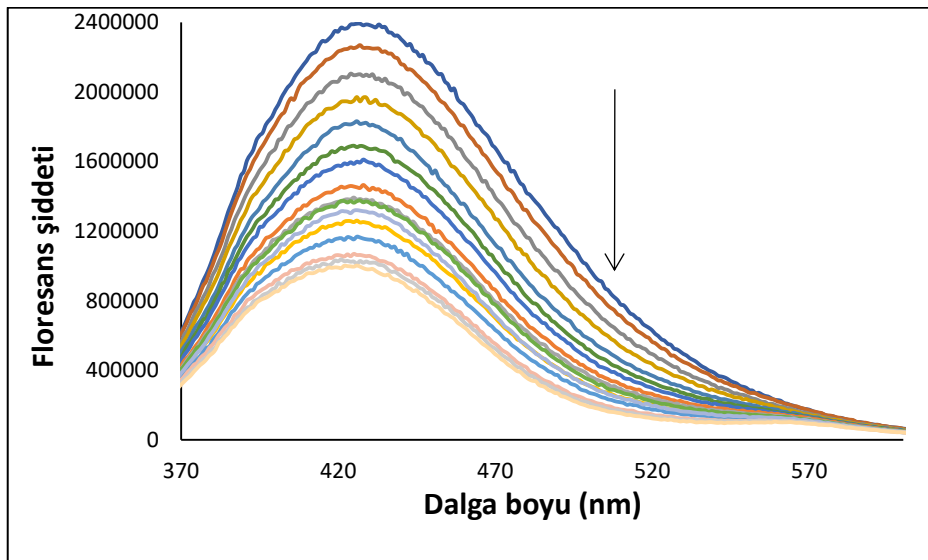
Şekil 37. Sudan II boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Sudan II boyası için doğrusal aralığın gösterildiği grafik Şekil 38’de verilmiştir.



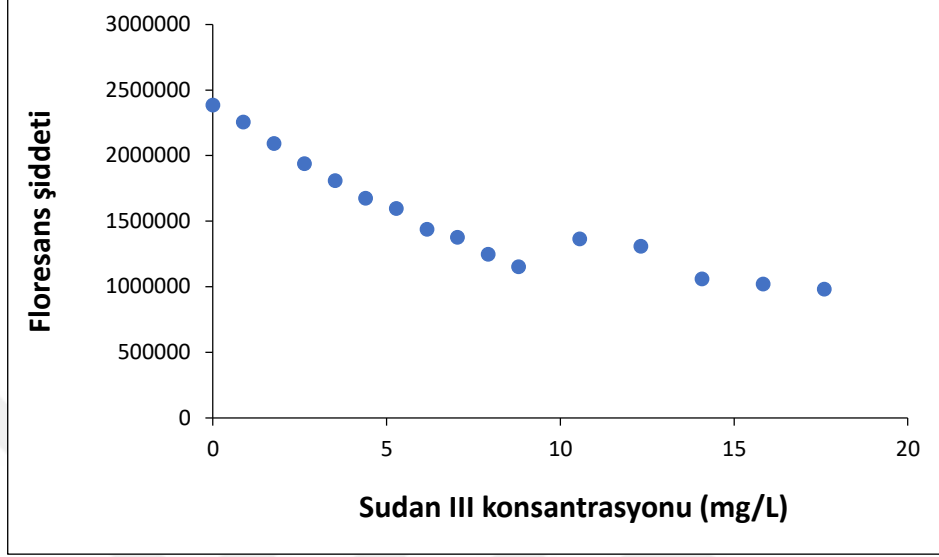
Şekil 38. Sudan II boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Sudan III boyasının artan konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 39'da gösterilmiştir. Bu çalışmada kullanılan konsantrasyon aralığı 0-18 mg/L'dir. Şekil 39'dan görüldüğü gibi artan Sudan III konsantrasyonu ile O-N-CD'lerin floresans şiddetinde azalma gözlenmektedir.



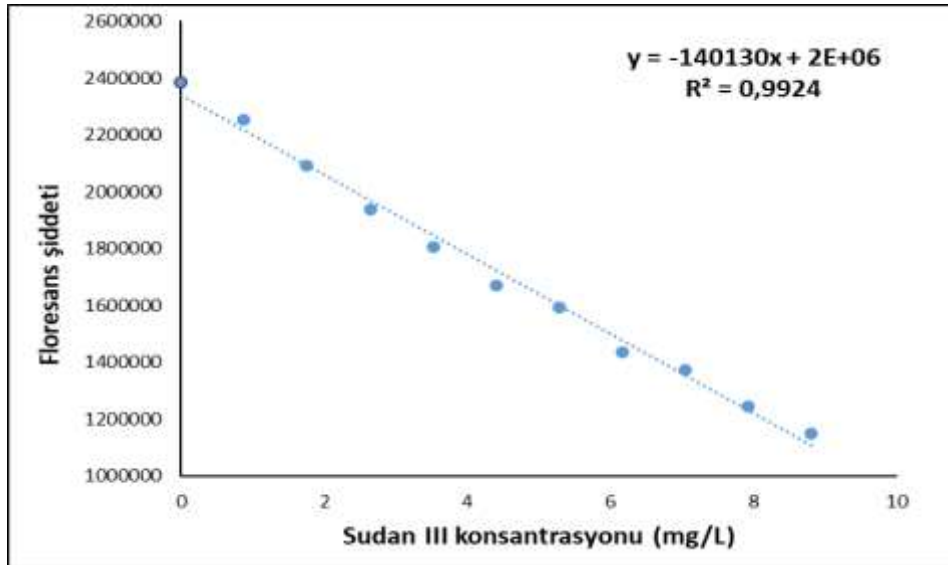
Şekil 39. Sudan III boyası için titrasyon grafiği (0-18 mg/L)

Sudan III boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği Şekil 40'da gösterilmiştir. Şekil 40'tan görüldüğü gibi 9 mg/L'den sonra doğrusallıktan sapma gözlenmiştir.



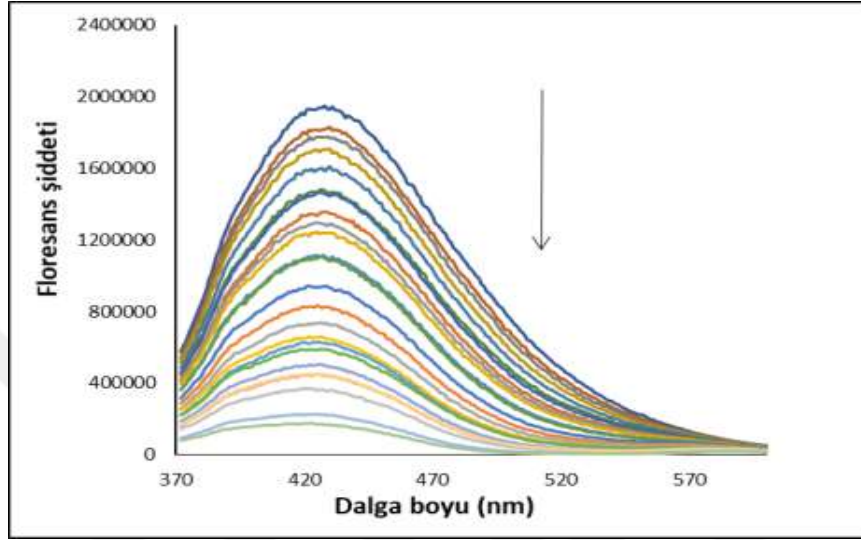
Şekil 40. Sudan III boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Sudan III boyası için doğrusal aralık grafiği Şekil 41'de gösterilmiştir.



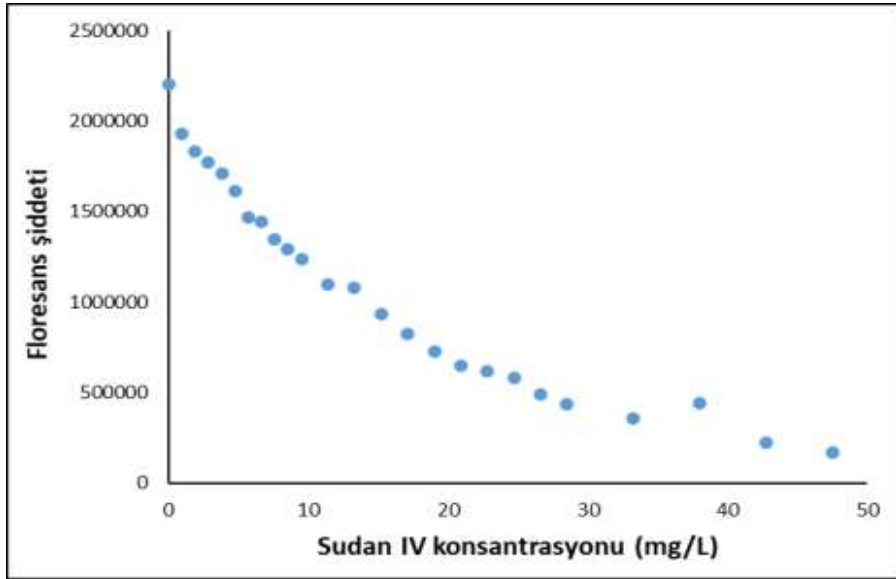
Şekil 41. Sudan III boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Sudan IV boyasının artan konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 42'de gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan konsantrasyon aralığı 0-47 mg/L'dir. Şekil 42'den görüldüğü gibi artan Sudan IV konsantrasyonu ile O-N-CD'lerin floresans şiddetinde azalma gözlenmektedir.



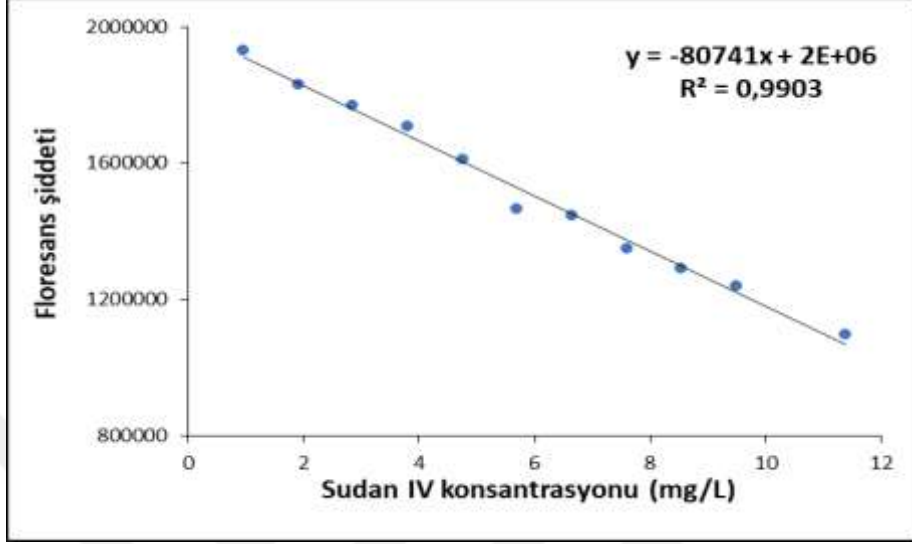
Şekil 42. Sudan IV boyası için titrasyon grafiği (0-47 mg/L)

Sudan IV boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği Şekil 43'te gösterilmiştir.



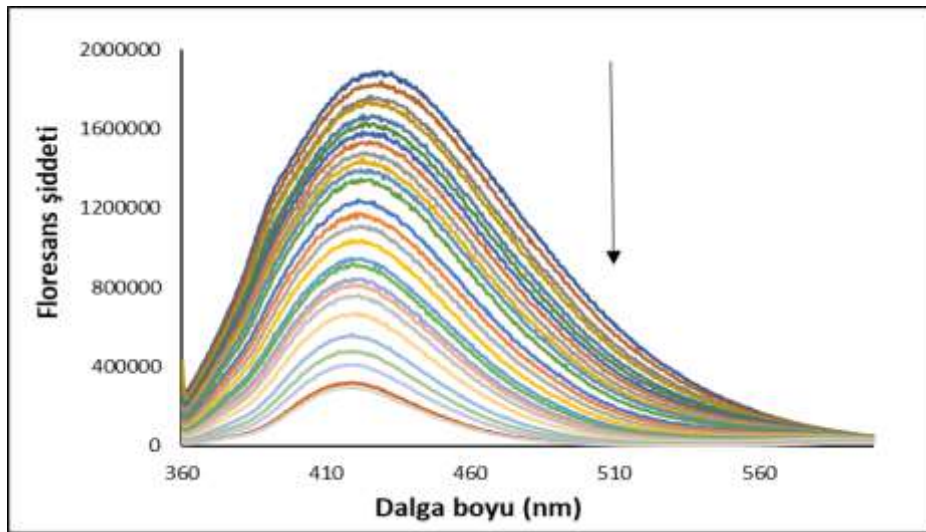
Şekil 43. Sudan IV boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Şekil 43'ten görüldüğü gibi 11 mg/L'den sonra doğrusallıktan sapma gözlenmiştir. Sudan IV boyası için doğrusal aralık grafiği Şekil 44'te gösterilmiştir.



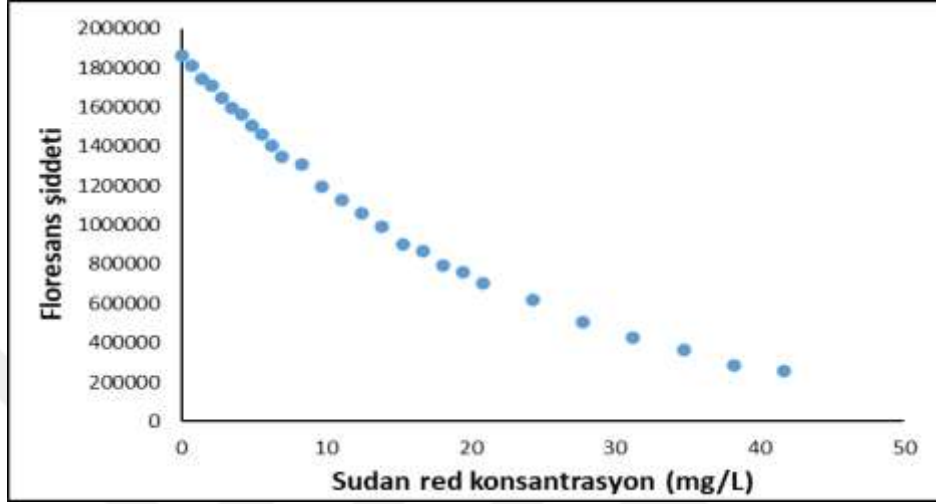
Şekil 44. Sudan IV boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Sudan Red boyasının artan konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans şiddetindeki değişim Şekil 45'te gösterilmiştir. Bu çalışmada kullanılan konsantrasyon aralığı 0-42 mg/L'dir. Şekil 45'ten görüldüğü gibi artan Sudan Red konsantrasyonu ile O-N-CD'lerin floresans şiddetinde azalma gözlenmektedir.



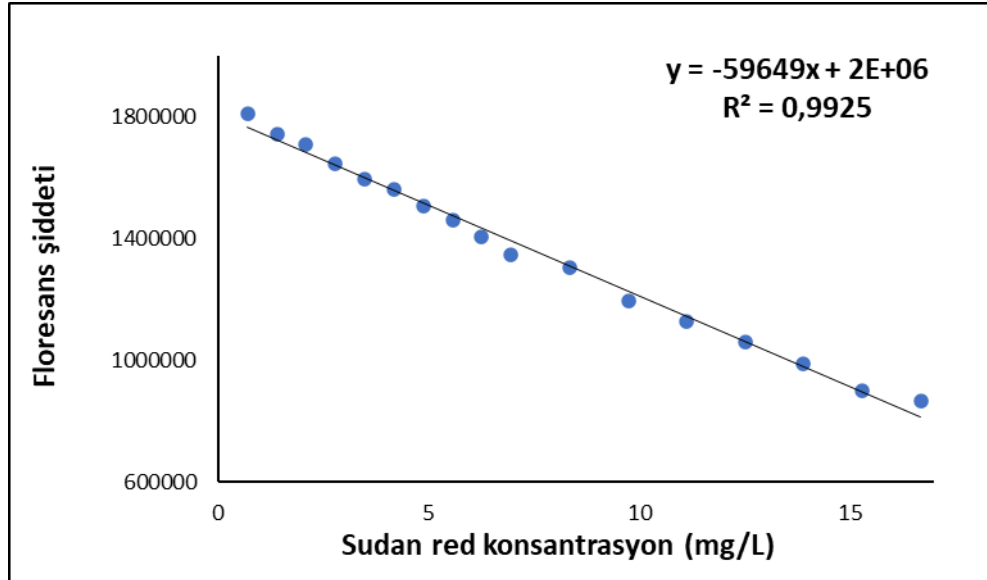
Şekil 45. Sudan Red boyası için titrasyon grafiği (0-42 mg/L)

Sudan Red boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği Şekil 46'da gösterilmiştir. Şekil 46'dan görüldüğü gibi yaklaşık 16 mg/L'den sonra doğrusallıktan sapma gözlenmiştir.



Şekil 46. Sudan Red boyası için Beer Kanunu'ndan sapma grafiği (430 nm)

Sudan Red boyası için doğrusal aralık grafiği Şekil 47'de gösterilmiştir.



Şekil 47. Sudan Red boyası için doğrusal aralık grafiği (430 nm)

Tablo 2 Sudan boyaları için belirlenen doğrusal aralıkları, doğru denklemlerini ve R^2 değerlerini özetlemektedir.

Tablo 2. Sudan boyaları için belirlenen doğrusal aralıklar, doğru denklemleri ve R^2 değerleri

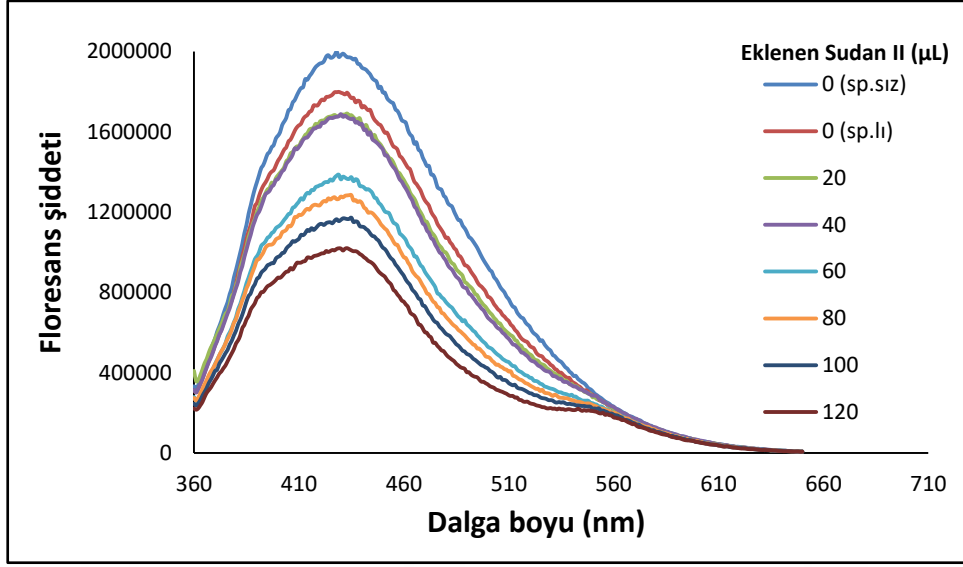
Boya	Doğrusal aralık (mg/L)	Doğru denklemi	R^2
Sudan I	0,2-2,5	$y = -302112x + 2E+06$	0,9934
Sudan II	0,3-6,0	$y = -241293x + 2E+06$	0,9923
Sudan III	0-8,8	$y = -140130x + 2E+06$	0,9924
Sudan IV	0,9-11,4	$y = -80741x + 2E+06$	0,9903
Sudan Red	0,7-16,7	$y = -59649x + 2E+06$	0,9925

Tablo 2’den görüldüğü gibi en geniş doğrusal aralık Sudan III için tespit edilmiştir. Bununla birlikte en düşük eğim de Sudan III için belirlenmiştir. Yine Tablo 2’den en yüksek eğim Sudan I için tespit edilmiştir. Ancak en düşük doğrusal aralık da yine Sudan I için belirlenmiştir. Sudan I’den sonra en yüksek eğim Sudan II için belirlendiğinden ve Sudan I için belirlenen doğrusal aralıktan daha geniş olduğu için Sudan II tayini için metot geliştirme çalışmalarına devam edilmiştir. Şekil 31 verilen Sudan boyalarının O-N-CD’lerin floresans spektrumuna etkisinden ve Şekil 32’de verilen 430 nm’deki bu sönümün miktarının en fazla olduğu boyanın Sudan II olması da bu karar da etkili olmuştur.

4.4. Pul Biber ve Tatlı Kırmızı Biber Numunelerinde Sudan II Boyasının Tayinini

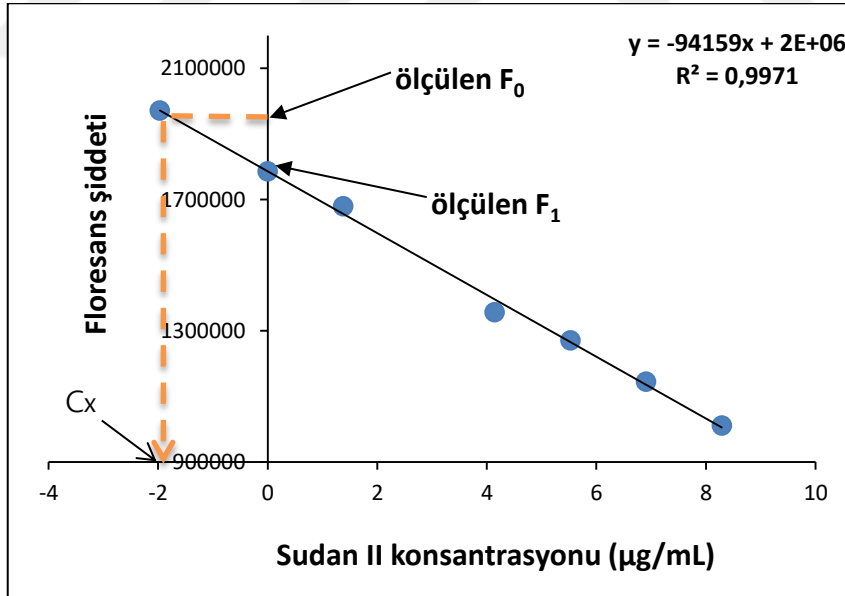
4.4.1. Pul Biber Numunesinde Sudan II Boyasının Tayini

Şekil 10’daki gibi hazırlanan tüplere, 2 ppm boyayı tayin etmek üzere spayklı örnek çözeltiden 80 μ L, spayksız örnek çözeltiden de 80 μ L eklenerek optimizasyon yapılmıştır. Kullanılan yöntemle 350 nm uyarıcı dalga boyunda elde edilen emisyon değerleri Şekil 48’de gösterilmiştir. Kullanılan yöntemde pul biber için Sudan II boyası konsantrasyonunun 1,7 -8,3 μ g/L aralığında doğrusallık ($R^2=0,9971$) elde edilmiştir (Şekil 49).



Şekil 48. Pul biberde artan Sudan II konsantrasyonlarına karşı floresans şiddetleri

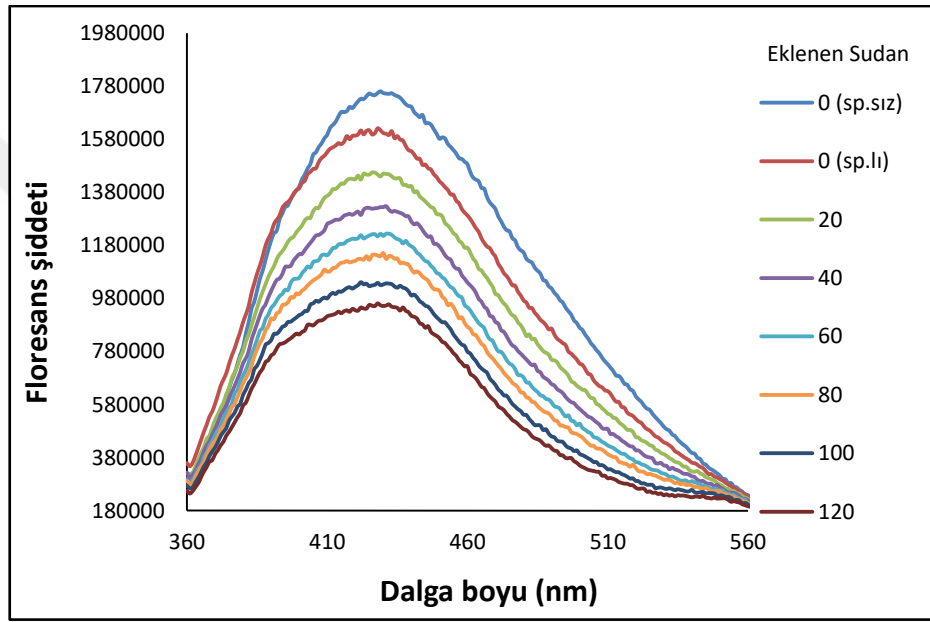
Sudan II'nin artan konsantrasyonlarına karşı 426 nm dalga boyunda floresans şiddetlerindeki azalma Şekil 49'da gösterilmiştir.



Şekil 49. Pul biberde standart ekleme metodu ile Sudan II (2,0 mg/L) tayini

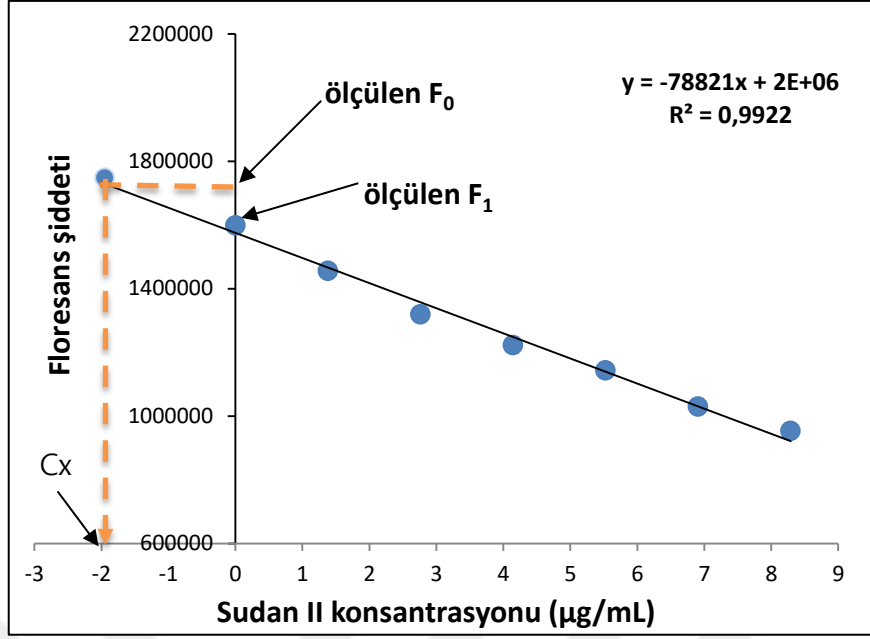
4.4.2. Tatlı Kırmızı Biber Numunesinde Sudan II Boyasının Tayini

Şekil 10'daki gibi hazırlanan tüplere, 2 ppm boyayı tayin etmek üzere spaykly örnek çözeltiden 80 µL, spayksız örnek çözeltiden de 20 µL eklenerek optimizasyon yapılmıştır. Uygulanan yöntemle 350 nm uyarıcı dalga boyunda elde edilen emisyon değerleri Şekil 50'de gösterilmiştir. Kullanılan yöntemde tatlı kırmızı biber için 1,8-8,3 µg/L aralığında doğrusallık ($R^2=0,9922$) elde edilmiştir (Şekil 51).



Şekil 50. Tatlı kırmızı biberde artan Sudan II konsantrasyonuna karşı floresans şiddetleri

Sudan II'nin artan konsantrasyonlarına karşı 426 nm dalga boyunda floresans şiddetlerindeki azalma Şekil 51'de gösterilmiştir.



Şekil 51. Tatlı kırmızı biberde standart ekleme metodu ile Sudan II (2,0 mg/L)

4.5. Sudan II Tayini için Metot Validasyonu

4.5.1. Doğrusal Aralık

Kullanılan standart ekleme yönteminde Sudan II konsantrasyonunun pul biber için 1,7 -8,3 µg/L aralığında, tatlı kırmızı biber için ise 1,8-8,3 µg/L aralığında doğrusal olduğu tespit edilmiştir. R^2 değerlerinin pul biber için 0,9971, tatlı kırmızı biber için ise 0,9922 olması doğrusallığın iyi olduğunu göstermiştir.

4.5.2. Gözlenebilme Sınırı (GS, LOD) ve Tayin Sınırı (TS, LOQ)

Her numune için 11 adet tanık çözeltinin floresans şiddetinin (F_0) standart sapmasının üç katı kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünerek LOD değeri hesaplanmıştır. Bu değer üç katı alınarak LOQ değeri hesaplanmıştır.

4.5.3. Doğruluk

Yöntemin doğruluğu, spayklı baharat numunelerinin analizi ile doğrulanmıştır. Tablo 3'te görüldüğü gibi, pul biber ve kırmızı tatlı biber örnekleri için yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Sonuçlar, önerilen yöntemin baharatlarda yasaklanmış Sudan II boyasının belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir. Numuneler için üç paralel (n=3) çalışma yapılmıştır. Geri kazanım değerleri pul biberde %96,7 ve tatlı kırmızı biberde %99,4 olarak belirlenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Baharat örneklerinde Sudan II'nin geri kazanımı

Numune	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L ± % BSS)	Geri kazanım (%)
Pul biber	2,0	1,9±3	96,7
Tatlı kırmızı biber	2,0	2,0±4	99,4
% BSS: % Bağlı standart sapma			

4.5.4. Kesinlik

Kullanılan yöntemin kesinliği için numune matriksleri ile gün içi ve günler arası ölçümler yapılarak kesinlik % BSS olarak hesaplandı. 2 µg/L Sudan II içeren pul biber için gün içi kesinlik %3,09, günler arası kesinlik ise %3,13 olarak belirlendi. 2 µg/L Sudan II içeren kırmızı tatlı biber için gün içi kesinlik %2,83 ve günler arası kesinlik ise %3,68 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, Sudan II'nin tayini için geliştirilen yöntemin analitik parametreleri Tablo 4'te gösterilmiştir. Bu yöntemle pul biber ve kırmızı tatlı biber numunelerinde aynı uyarıcı dalga boyu ve emisyon dalga boylarında tayin yapılabilmektedir.

Tablo 4. O-N-CD'ler ile Sudan II tayini için önerilen yöntemin analitik parametreleri

Parametreler	Pul biber	Tatlı kırmızı biber
Uyarma dalga boyu (nm)	350	350
Emisyon dalga boyu (nm)	426	426
Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g/L}$)	0,57	0,60
Tayin sınırı ($\mu\text{g/L}$)	1,7	1,8
Tayin aralığı ($\mu\text{g/L}$)	1,7- 8,3	1,8- 8,3
Toplam hacim (mL)	4,0	4,0
Çözücü ortamı	metanol	metanol
Tayin katsayısı (R^2)	0,9971	0,9922
Gün içi kesinlik (% BSS, N=3)	3,1	2,8
Günler arası kesinlik (% BSS, N=3)	3,1	3,4

Sudan II'nin belirlenmesi için literatürde bildirilen bazı yöntemlerin karşılaştırılması Tablo 5'te verilmiştir. Ertaş ve ark. (2007) örnekleri asetonitril, metanol ve diklorometan ile 30 dk. karıştırarak süzme, yıkama ve sonra kurutma işlemi yapmıştır. Bu işlemler 40 °C de gerçekleştirilmiştir. HPLC yöntemi ile yapılan çalışmada LOD değeri 3,9 $\mu\text{g/L}$ iken LOQ değeri 13,9 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. Alim-Un-Nisa ve ark. (2015) baharatları kloroformla 30dk. karıştırıp süzmüş ve kurutup tekrar kloroform ile çözmüştür. TLC yöntemi kullandıkları çalışmada tespit ve tayin sınırı belirtilmemiştir. Schummer ve ark. (2013) baharatlardan pul biber ve köri ile çalışma yapmış ve UPLC-MS/MS yöntemi ile yapılan çalışmada LOD değerlerini sırasıyla 100 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$, LOQ değerlerini ise 100 $\mu\text{g/L}$, 40 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit etmişlerdir. Bu yöntemde numuneleri hazırlama aşaması kolay ve kısa sürede yapılmasına karşın tespit ve tayin sınırları oldukça yüksektir. Yiğit ve İnanc (2017) pul biber ile yaptıkları çalışmada numune hazırlama işlemi zaman alıcı olan bir HPLC yöntemi kullanmışlardır. LOQ değerini 0,8 $\mu\text{g/L}$ olarak bildirmişlerdir. Cornet ve ark. (2006) numune hazırlama işleminde asetonitril ile 1 saat karıştırma ve 10 dk. santrifüj yapmıştır. HPLC-PAD yöntemi ile yapılan çalışma sonunda LOD değeri 1,5 $\mu\text{g/L}$, LOQ değeri 3 $\mu\text{g/L}$ olarak belirtilmiştir.

4.6. Literatürdeki Sudan II Tayin Yöntemleriyle Karşılaştırma

Tablo 5. literatürdeki bazı Sudan II tayin yöntemlerinin özetini vermektedir.

Tablo 5. Literatürde baharatlarda Sudan II tayininde kullanılan yöntemler ile önerilen yöntemin karşılaştırılması

Method	Numune	Numune hazırlama	Doğrusal aralık	LOD-LOQ	Ref.
HPLC	Şili biberi	Aseton,metanol ve diklorometan ile 30dk. 5 daikada 1 vortekslenerek 40°Cde bekletilir. Süzülür, yıkanır ve 40°Cde kurutulur.	0,01-5 mg/L	3,9-13,0 µg/kg	Ertaş ve ark. (2007)
HPLC	Şili biberi	Susuz sodyum sülfat ve asetonitril ile karıştırılır ve santrifüjlenir. Su eklenip kartuştan geçirerek temizlenir. Asetonitril/aseton karışımı ile geri alınır. Azot gazı altında kuruluğa kadar uçurma işlemi yapılır ve asetonitril ile seyreltilir.	0,25-100 mg/kg	0,86 mg/kg (LOQ)	Yiğt ve İnanç (2017)
UPLC-MS/MS	Şili biberi Köri Şili sosu	Asetonitril ile 10dk sonra 10 dk su ile çalkalanır. Santrifüj sonrası süzülür.	2-500 µg/mL	100-200 µg/kg 20-40 µg/kg 5-10 µg/kg	Schummer ve ark. (2013)
HPLC-PAD	Şili biberi, köri	Asetonitril vortex ile karıştırılıp 1saat döner karıştırıcıda karıştırılır 4 °C'de 10 dak. Santrifüj edilir.	0-20 mg/kg	1,5-3 mg/kg	Cornet ve ark. (2006)
Amperometri	Acı Şili sosu	n-hegzan ile ultrasonic banyoda bekletilir, süzülür.	1×10^{-5} - 1×10^{-3} M	$8,8 \times 10^{-7}$ M	Liu ve ark. (2007)
FL	Şili tozu	National Standard of the People's Republic of China (2005)'deki metoda göre	0,1-30 µM	70 nM	Ling ve ark. (2014)
FL	Şili tozu	Heksan ilave edilip 5 dakika vortekslenir ve 15 dakika ultrasonic banyoda bekletilir. Süzülür.	0,5-60 µM	0,26 µM	Li ve ark. (2017)
FL	Pul biber, Tatlı kırmızı biber	Metanol ile 30dk. karıştırılır, süzülür.	0-8 mg/L	0,6-1,8 mg/L	Bu metot

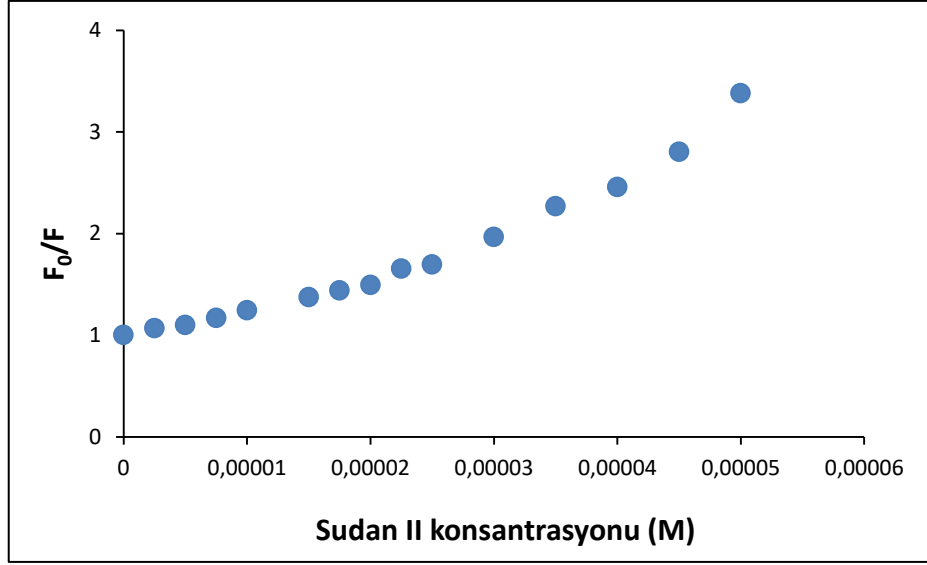
Tablo 5'te görüldüğü gibi, baharatlardaki Sudan II boyası genellikle kromatografik yöntemlerle belirlenmektedir (Ertaş ve ark., 2007; Yiğit ve İnanç, 2017; Schummer ve ark., 2013; Cornet ve ark., 2006). Bununla birlikte, kromatografik yöntemler yüksek hassasiyete sahip olmalarına rağmen pahalı ve zaman alıcı yöntemlerdir. Ayrıca tayinden önce zaman alıcı bazı ön işlemler gerektirmektedir. Baharatlarda Sudan II'yi belirlemek için birkaç amperometrik yöntem de önerilmiştir (Liu ve ark., 2007). Yöntem, katyon değişim süreçlerinin çok zaman alıcı bir numune hazırlık aşamasını içermektedir (Liu ve ark., 2007). Baharatlarda Sudan II'nin belirlenmesi için sınırlı sayıda floresans yöntemi de bildirilmiştir (Ling ve ark., 2014; Li ve ark., 2017). Bu yöntemler duyarlı olmalarına rağmen, kullanılan floresan malzemeleri hazırlamak çok zaman alıcıdır (Ling ve ark., 2014; Li ve ark., 2017). Dolayısıyla tayin süresi de uzundur. Oysa sunulan çalışmada önerilen yöntem, baharatlarda Sudan II'nin belirlenmesi için basit, hızlı ve ucuz bir yöntemdir.

4.7. Sönüm Mekanizması

Stern-Volmer ilişkisi, Sudan II varlığında O-N-CD'lerin floresans sönümünü açıklamak için araştırılmıştır. Formül 3'te verilen Stern-Volmer denkleminde K_{sv} , Stern-Volmer söndürme sabitidir. F_0 ve F , sırasıyla söndürücünün (Sudan II) yokluğunda ve varlığındaki floresans şiddetidir. $[Q]$ Söndürücünün molar konsantrasyonunu sembolize etmektedir.

$$F_0 / F = 1 + K_{sv} [Q] \quad (3)$$

Söndürücünün molar konsantrasyonuna karşı F_0 / F grafiği, söndürme mekanizması Stern-Volmer ilişkisine uyduğunda y eksenini 1'de kesen doğrusal bir grafik olur. Bu durumda doğrunun eğimi stern-Volmer sabiti olan K_{sv} 'dir. Şekil 52 Sudan II varlığında O-N-CD'lerin floresans sönümünü açıklamak için çizilen Stern-Volmer grafiğidir ve y eksenini 1'de kesmektedir. Yani sönüm mekanizması Stern-Volmer ilişkisiyle uyumludur.



Şekil 52. Artan Sudan II konsantrasyonuna karşı O-N-CD'lerin floresans sönümü için Stern-Volmer grafiği

Floresans sönümü genellikle statik ve dinamik sönüm denen iki mekanizma ile açıklanır. Her iki mekanizma durumunda da Stern-Volmer denklemi geçerlidir. Bununla birlikte statik söndürme mekanizması, söndürücünün florofor ile temel halde kompleksleşmesine dayanırken, dinamik söndürme genellikle uyarılmış haldeki çarpışma ile ilişkilidir (Şatana, 2019). Bazı durumlarda, sistemde hem dinamik hem de statik söndürme birlikte oluşmaktadır. Bu durumda Stern-Volmer grafiğinde yukarı doğru bir sapma gözlenir (Başoğlu ve ark, 2015). Şekil 52'den görüldüğü gibi F_0 / F değerleri, artan Sudan II konsantrasyonu ile $2,0 \times 10^{-5} M$ 'ye kadar lineer olarak artmıştır. Bununla birlikte, bu konsantrasyondan sonra yukarı doğru bir sapma gözlenmiştir. Bu sonuç sistemde hem statik hem de dinamik söndürmenin birlikte olduğunu göstermektedir (Başoğlu ve ark, 2015).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sudan boyaları, kimya endüstrisinde hidrokarbon çözücüleri, yağları ve mumları renklendirmek amacıyla kullanıldığı gibi gıdalarda da katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan fenil-azoik boyalardır. Sudanlar insan için kanserojen ve mutajen olarak belgelenmiştir ve hem Gıda Standartları Ajansı hem de Avrupa Birliği'ne göre gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılmasına izin verilmemektedir. Gıdalarda Sudan boyalarının belirlenmesinde kullanılan analitik yöntemlerin çoğu kromatografiye ve kütle spektrumuna dayanmakla beraber son yıllarda enzime bağlı immün yöntem (ELISA) ve moleküler baskılama yöntemi de geliştirilmiştir. Fakat bu yöntemlerin çoğu kapsamlı cihazlar gerektirdiği için pahalıdır. Floresans ölçümüne dayalı analizler ise, izlenen analitin tespit edilmesi ve ölçülmesi için hızlı, oldukça hassas ve düşük maliyetli yöntemlerdir (Ye ve ark., 2014). Sudan II boyası özellikle baharatlarda renklendirici olarak kullanılmakta ve insan sağlığını tehdit edici miktarlarda kullanılabilir. Bu nedenle boyanın tespit ve tayini önemlidir (Federal Institute, 2003).

Bu çalışmada düşük maliyetle, tek adımda ve kısa sürede sentezlenmiş karbon noktalar olan O-N-CD'ler, Sudan II analizinde floresent reaktifler olarak kullanılmıştır. Sentezlenen O-N-CD'lerin floresan özellik gösterdiği belirlenmiş ve Sudan II'nin artan konsantrasyonlarında sönümlenmenin artmasından yola çıkılarak boyanın tayini için analitik bir yöntem geliştirilmiştir.

Çalışmada son yıllarda floresan özelliklerinden dolayı ilgi çekici hale gelen CD'ler tek adımda kısa ve düşük maliyetli bir yolla sentezlenmiş ve yasaklı gıda boyalarından olan ve baharatlarda illegal yollarla kullanılan Sudan II boyasının tayininde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sudan boyalarının tayininde CD'lerin kullanımına dair literatürde çok az bilgi olduğundan yapılan çalışma bu alandaki boşluğu dolduracaktır. Ayrıca yeni hazırlanacak CD'lerin kullanım alanlarının genişlemesine katkı sağlayacaktır. Sunulan çalışma sentez yöntemlerine bağlı olarak hazırlanacak olan başka CD'lerin gıda boyalarından hangileri ile etkileştiği konusundaki çalışmalara zemin oluşturabilir.

6. KAYNAKLAR

- Alim-Un-Nisa, N. Z. ve Akhlaq, F., 2015. Detection of Sudan dyes in different spices, Pakistan Journal of Food Sciences, 25, 3, 144-149.
- Angamuthu, R., Rajendran, R. ve Vairamuthu, R., 2018. Quick microwave assisted synthesis and in vitro imaging application of oxygen doped fluorescent carbon dots, J. Fluoresc., 28, 959–966.
- Anmei, S., Qingmei, Z., Yuye, C. ve Yilin, W., 2018. Preparation of carbon quantum dots from cigarette filters and its application for fluorescence detection of Sudan I, Analytica chimica acta, 1023, 115-120.
- Arul, V. ve Sethuraman, M. G., 2019. Hydrothermally green synthesized nitrogen-doped carbon dots from phyllanthus emblica and their catalytic ability in the detoxification of textile effluents, ACS Omega, 4, 3449–3457.
- Atlı, B., 2010. Gıda boyaları., Yüksek lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Basabe-Desmonts, L., Reinhoudt, D. N. ve Crego-Calama, M., 2007. Design of fluorescent materials for chemical sensing, Chem. Soc. Rev., 36, 6, 993–1017.
- Başoğlu, A., Tosun, G., Ocak, M., Alp, H., Yaylı, N. ve Ocak, Ü., 2015. Simple time-saving method for iron determination based on fluorescence quenching of an azaflavanon-3-ol compound, J. Agric. Food Chem., 63, 2654–2659.
- Başoğlu, A., Ocak, Ü. ve Gümrükçüoğlu, A., 2020. Synthesis of Microwave-Assisted Fluorescence Carbon Quantum Dots Using Roasted–Chickpeas and its Applications for Sensitive and Selective Detection of Fe³⁺ Ions, Journal of Fluorescence, 1-12.
- Bazregar, M., Rajabi, M., Yamini, Y., Arghavani-Beydokhti, S. ve Asghari, A., 2018. Centrifugeless dispersive liquid-liquid microextraction based on salting-out phenomenon followed by high performance liquid chromatography for determination of Sudan dyes in different species, Food chemistry, 244, 1-6.
- Bhaisare, ML., Talib, A., Khan, MS, Pandey, S. ve Wu HF., 2015. Synthesis of fluorescent carbon dots via microwave carbonization of citric acid in presence of tetraoctylammonium ion, and their application to cellular bioimaging, Microchimica Acta, 182, 13–14, 2173-2181.
- Calderon, H. A., Okonkwo, A., Estrada-Guel, I., Hadjiev, V. G., Alvarez-Ramírez, F. ve Robles Hernández, F. C., 2016. HRTEM low dose: the unfold of the morphed graphene, from amorphous carbon to morphed graphenes, Adv. Struct. Chem. Imag., 2, 10.

- Cao, L., Wang, X., Meziani, M.J., Lu, F. ve Wang, H., et al., 2007. Carbon dots for multiphoton bioimaging, Journal of the American Chemical Society, 129 , 37, 11318-11319.
- Chen, Z., Wu, Y., Wang, Q., Wang, Z., He, L., Lei, Y. ve Wang, Z., 2017. Oxygen-rich carbon-nitrogen quantum dots as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ nanofibers, Prog. Nat. Sci., 27, 333–337.
- Choi, Y., Choi, Y., Kwon, O. H. ve Kim, B.S., 2018. Carbon dots: bottom-up syntheses, properties, and light-harvesting applications, Chem. Asian J., 13, 586–598.
- Cornet, V., Govaert, Y., Moens, G., Van Loco, J. ve Degroot, J. M., 2006. Development of a fast analytical method for the determination of sudan dyes in chili-and curry-containing foodstuffs by high-performance liquid chromatography– photodiode array detection, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 3, 639-644.
- Cui, L., Pu, T., Fang, X., Song, J., Li, S., Wang, J., ... ve Kang, S., 2018. Graphitic carbon nitride sputtered with silver nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of rhodamine B dye, Int J Electrochem Sci, 13, 5, 4981-4990.
- Çağılıcı, O. C., Gümrükçüoğlu, A., Alp, H., Vanlı, E., Ocak, Ü. ve Ocak, M., 2017. Baharatlarda Sudan I boyası'nın tayini için basit bir spektrofotometrik yöntem, Karadeniz Chemical Science and Technology, 1, 16-21.
- Çalışır, Z. E. ve Çalışkan, D., 2003. Gıda katkı maddeleri ve insan sağlığı üzerine etkileri, Ankara Ecz. Fak. Derg. (J. Fac. Pharm, Ankara), 32, 3, 193-206.
- Dai, H., Gao, X., Liu, E., Yang, Y., Hou, W., Kang, L. ve Hu, X., 2013. Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition, Diamond and Related Materials, 38, 109-117.
- Das, Rb, Bandyopadhyay, R. ve Pramanik, P., 2018. Carbon quantum dots from natural resource: a review, Materials, Today Chemistry, 8: 96-109.
- De, B. ve Karak, N., 2013. A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice, Rsc Advances, 3, 22, 8286-8290.
- Demchenko, A. P. ve Dekaliuk, M. O., 2013. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging, Methods and applications in fluorescence, 1, 4, 042001.
- Dinç, S.A., 2016. Simple and green extraction of carbon dots from sugar beet molasses : biosensor applications a simple and green extraction of carbon dots from sugar beet molasses : biosensor applications, Sugar Industry, 9, 560-564.
- Dinç, S. ve Günhan, R. S., 2020. Carbon dots applications in electrochemical and electrochemiluminescence sensors: Some examples of pathogen sensors, Turk. J. Anal. Chem, 2, 47–54.

- Dinç, S. ve Kara, M., 2018. Synthesis and applications of carbon dots from food and natural products: Review, J. Apither Nature, 1, 33–37.
- Ding, W., Wie, Z., Chen, S., Qi, X, ve Yang, T et al., 2013. Space-confinement-induced synthesis of pyridinic- and pyrrolic-nitrogen- doped graphene for the catalysis of oxygen reduction, Angewandte Chemie International Edition, 52, 45, 11755-11759.
- Dong, Q., Latiff, N. M., Mazánek, V., Rosli, N. F., Chia, H. L. Zdenek, S. ve Pumera, M., 2018. Triazine- and heptazine-based carbon nitrides: Toxicity. ACS Appl., Nano Mater., 1, 4442–4449.
- Dong, Y., Wang, R., Li, G., Chen, C., Chi, Y. ve Chen, G., 2012. Polyamine-functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions, Analytical chemistry, 84, 14, 6220-6224.
- Du, F., Jin, X., Chen, J., Hua, Y., Cao, M., Zhang, L., ... ve Gong, A., 2014. Nitrogen-doped carbon dots as multifunctional fluorescent probes, Journal of nanoparticle research, 16, 11, 2720.
- Ertaş, E., Özer, H. ve Alasalvar, C., 2007. A rapid HPLC method for determination of Sudan dyes and Para Red in red chilli pepper, Food Chemistry, 105, 2, 756-760.
- Federal Institute, 2003. Dyes Sudan I to IV in food.
- Esmeryan, K. D., Castano, C. E., Bressler, A. H., Abolghasemibizaki, M., Fergusson, C. P., Roberts, A. ve Mohammadi, R., 2017. Kinetically driven graphite-like to diamond-like carbon transformation in low temperature laminar diffusion flames, Diam. Relat. Mater., 75, 58–68
- Essner, JB., Laber, CH., Ravula, S., Polo-Parada, L. ve Baker, GA., 2016. Pee-dots: biocompatible fluorescent carbon dots derived from the upcycling of urine, Green Chemistry 18, 1, 243-250.
- Genualdi, S., MacMahon, S., Robbins, K., Farris, S., Shyong, N. ve DeJager, L., 2016. Method development and survey of Sudan I–IV in palm oil and chilli spices in the Washington, DC, area, Food Additives ve Contaminants: Part A, 33, 4, 583-591.
- Gonçalves, H., Jorge, P. A., Fernandes, J. R. A. ve da Silva, J. C. E., 2010. Hg (II) sensing based on functionalized carbon dots obtained by direct laser ablation, Sensors and Actuators B: Chemical, 145, 2, 702-707.
- Gong, J., An, X. ve Yan, X., 2014. A novel rapid and green synthesis of highly luminescence carbon dots with good biocompatibility for cell imaging, New J. Chem., 38, 1376–1379.
- Gong, X., Lu, W., Paau, M. C., Hu, Q., Wu, X., Shuang, S., ... ve Choi, M. M., 2015. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots for Fe³⁺ sensing and cellular imaging, Analytica chimica acta, 861, 74-84.

- Guo, L., Ge, J., Liu, W., Niu, G., Jia, O., Wang, H. ve Wang, P., 2016. Tunable multicolor carbon dots prepared from well-defined polythiophene derivatives and their emission mechanism, Nanoscale, 8, 729–734.
- Gümrükçüoğlu, A., Başoğlu, A., Kolaylı, S., Dinç, S., Kara, M., Ocak, M. ve Ocak, Ü., 2020. Highly sensitive fluorometric method based on nitrogen-doped carbon dot clusters for tartrazine determination in cookies samples, Turkish Journal of Chemistry, 44, 1, 99-111.
- Gümüşdereioğlu, M. ve Kaynak, G., 2012. Mikrodalgalar ve uygulamaları, Bilim ve Teknik Dergisi, Temmuz, 38-42.
- Han, B., Wang W., Wu H., Fang F., Wang, N., Zhang, X. ve Xu, S., 2012. Polyethyleneimine modified fluorescent carbon dots and their application in cell labeling, Colloids Surf B Biointerfaces, 100, 209–214
- Iqbal, A., Iqbal, K., Xu, L., Li, B., Gong, D., Liu, X., Guo, Y., Liu, W., Qin, W. ve Guo, H., 2018. Heterogeneous synthesis of nitrogen-doped carbon dots prepared via anhydrous citric acid and melamine for selective and sensitive turn on-off-on detection of Hg (II), glutathione and its cellular imaging, Sensor Actuat B-Chem., 255, 1130–1138.
- Jain, A., Blum, C. ve Subramaniam, V., 2009. Fluorescence lifetime spectroscopy and imaging of visible fluorescent proteins, In Advances in Biomedical Engineering, Elsevier, 147-176.
- Jiang F., Chen D.Q., Li R.M., Wang Y.C., Zhang G.Q., Li S.M., Zheng J.P., Huang N.Y, Gu Y., Wang C.R. ve Shu C.Y., 2013, Ecofriendly synthesis of size-controllable amine-functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties, Nanoscale, 5, 1137–1142
- Jiang, X., Li, J., Fang, J., Gao, L. Cai, W. Li, X. Xu, A. ve Ruan, X., 2017. The photocatalytic performance of g-C₃N₄ from melamine hydrochloride for dyes degradation with peroxy monosulfate. J. Photochem, Photobiol. A Chem., 336, 54–62.
- Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S. ve Mittal, A., 2007. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, Journal of Environmental Management, 85, 4, 956-964.
- Karagöz, F., Hedef Kimyasala Duyarlı Floresans Malzemelerin Sentezi ve Kimyasal Sensörlerde Kullanımı, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.
- Karataş, A. B., Tokat, İ. E. ve Asan, A. A., 2019. Kırmızı Pul Biberde Bazı Azo Boyaların LC-MS/MS ile Belirlenmesi, Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, 21, 26-39.
- Kelarakis, A., 2014. From highly graphitic to amorphous carbon dots: A critical review, MRS Energy & Sustainability, 1.

- Khazaei, M., Xia, W., Lackner, G., Mendes, R. G., Rummeli, M., Muhler, M. ve Lupascu, D. C., 2016. Dispersibility of vapor phase oxygen and nitrogen functionalized multi-walled carbon nanotubes in various organic solvent, Sci. Rep., 6, 26208.
- Kılınc, E., Çelik, K. S. ve Bilgetekin, H., 2018. γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticle functionalized with carboxylated multi walled carbon nanotube for magnetic solid phase extractions and determinations of Sudan dyes and Para Red in food samples, Food chemistry, 242, 533-537.
- Krishnamoorthy, G., 2003. Fluorescence spectroscopy in molecular description of biological processes, Indian Journal of Biochemistry and Biophysics, 40, 147-159.
- Lakowicz, J. R., Principles of fluorescence spectroscopy, 3.baskı, Springer Science and Business Media, New York, 2013.
- Li, H. T., He, X. D., Kang, Z. H., Huang, H., Liu, Y., Liu, J. L., Lian, S. Y., Tsang, C. H., Yang, X. B. ve Lee, S.-T., 2010. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 4430–4434
- Li, L., Dong, T., 2018. Photoluminescence tuning in carbon dots: surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping, J. Mater. Chem. C, 6, 7944–7970.
- Li, R., Cao, A., Zhang, Y., Li, G., Jiang, F., Li, S., Chen, D., Wang, C., Ge, J. ve Shu, C., 2014. Formation of nitrogen-doped mesoporous graphitic carbon with the help of melamine, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 20574–20578.
- Li, Q., Wang, S., Sun, Z., Tang, Q., Liu, Y., Wang, L., Wang, H. ve Wu, Z., 2019. Enhanced CH₄ selectivity in CO₂ photocatalytic reduction over carbon quantum dots decorated and oxygen doping g-C₃N₄, Nano Res., 12, 2749–2759.
- Li, Y., Wang, A., Bai, Y. ve Wang, S., 2017. Acriflavine-immobilized eggshell membrane as a new solid-state biosensor for Sudan I–IV detection based on fluorescence resonance energy transfer, Food Chem., 237, 966–973.
- Lim, S. Y., Shen, W. ve Gao, Z., 2015. Carbon quantum dots and their applications, Chem. Soc. Rev., 44, 362–381.
- Ling, Y., Li, J. X., Qu, F., Li, N. B. ve Luo, H. Q., 2014. Rapid fluorescence assay for Sudan dyes using polyethyleneimine-coated copper nanoclusters, Microchimica Acta, 181(9-10), 1069-1075.
- Lisi, N., Dikonimos, T., Buonocore, F., Pittori, M., Mazzaro, R., Rizzoli, R., Marras, S. ve Capasso, A., 2017. Contamination-free graphene by chemical vapor deposition in quartz furnaces, Sci. Rep., 7, 9927.
- Liu, B., Liu, Y., Chen, H., Yang, M. ve Li, H., 2017. Oxygen and nitrogen co-doped porous carbon nanosheets derived from *Perilla frutescens* for high volumetric performance supercapacitors, J. Power Sources, 341, 309–317.

- Liu, C., Zhang, P., Tian, F., Li, W., Li, F. ve Liu, W., 2011. One-step synthesis of surface passivated carbon nanodots by microwave assisted pyrolysis for enhanced multicolor photoluminescence and bioimaging, Journal of Materials Chemistry, 21, 35, 13163-13167.
- Liu, J. ve Gong, Z., 2012. Determination of four Sudan dyes in chili oil by high performance liquid chromatography with on-line photochemical derivatization and fluorescence detection, Se pu= Chinese journal of chromatography, 30, 6, 624-629.
- Liu, M., Xu, Y., Niu, F., Gooding, J. J. ve Liu, J., 2016. Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging, Analyst, 141, 9, 2657-2664.
- Liu, S., Liu, R., Xing, X., Yang, C., Xu, Y. ve Wu, D., 2016. Highly photoluminescent nitrogen-rich carbon dots from melamine and citric acid for selective detection of iron(III) ion, RSC Adv., 6, 31884–31888.
- Liu, S., Zhang, X., Lin, X, Wu, X., Fu, F. ve Xie, Z., 2007. Development of a new method for analysis of Sudan dyes by pressurized CEC with amperometric detection, Electrophoresis, 28, 1696–1703.
- Liu, Y., Jiang, L., Li, B., Fan, X., Wang, W., Liu, P., Xu, S. ve Luo, X., 2019. Nitrogen doped carbon dots: mechanism investigation and their application for label free CA125 analysis, J. Mater. Chem. B, 7, 3053–3058.
- Lizumi, Y., Yudasaka, M., Kim, J., Sakakita, H., Takeuchi, T. ve Okazaki, T., 2018. Oxygen-doped carbon nanotubes for near-infrared fluorescent labels and imaging probes, Sci. Rep., 8, 6272.
- Lotsch, B. V. ve Schnick, W., 2007. New light on an old story: formation of melam during thermal condensation of melamine, Chemistry–A European Journal, 13(17), 4956-4968.
- Lu C-H, Yang, H.,H., Zhu, C., L., Chen, X. ve Chen, G.,N., 2009. A graphene platform for sensing biomolecules, Angew. Chem. Int. Edn, 48, 4785–7
- Lu, J., Yang, J. X., Wang, J., Lim, A., Wang, S. ve Loh, K. P., 2009. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids, ACS nano, 3(8), 2367-2375.
- Lyth SM, Ma W, Liu J, Daio T, Sasaki K et al., 2015. Solvothermal synthesis of superhydrophobic hollow carbon nanoparticles from a fluorinated alcohol, Nanoscale, 7: 16087-16093.
- Mejia, E., Ding, Y., Mora, M. F. ve Garcia, C. D., 2007. Determination of banned sudan dyes in chili powder by capillary electrophoresis, Food Chemistry, 102, 4, 1027-1033.

- Miao, S., Liang, K., Zhu, J., Yang, B., Zhao, D. ve Kong, B., 2020. Hetero-atom-doped carbon dots: Doping strategies, properties and applications, Nano Today, 33, 100879.
- Molkenova, A. ve Sh. Atabaev, T., 2019. Phosphorus-doped carbon dots (P-CDs) from dextrose for low-concentration ferric ions sensing in water, Optik, 187, 70–73.
- Niu, W. J., Li, Y., Zhu, R. H., Shan, D., Fan, Y. R. ve Zhang, X. J., 2015. Ethylenediamine-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive biosensing and bioimaging, Sensors and Actuators B: Chemical, 218, 229-236.
- Ocak, M., Ak, T., Aktaş, A., Özbek, N., Çağılıcı, O. C., Gümrükçüoğlu, A., Kantekin, H., Ocak, Ü. ve Alp, H., 2017. Metal complexation properties of Schiff bases containing 1,3,5-triazine derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde in solution. A simple spectrofluorimetric method to determine mercury (II), J. Fluoresc., 27, 59–68.
- Radovic L. R., 2012. Chemistry and Physics of Carbon: vol 31, Boca Raton, FL: CRC Press.
- Rebane, R., Leito, I., Yurchenko, S. ve Herodes, K., 2010. A review of analytical techniques for determination of Sudan I–IV dyes in food matrixes, Journal of Chromatography A, 1217, 17, 2747-2757.
- Rendell, D., Fluorescence and Phosphorescence, David Mowthorp, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London, 1987.
- Samikannua, A., Konwara, L. J., Mäki-Arvelab, P. ve Mikkola, J., P., 2019. Renewable N-doped active carbons as efficient catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂, Appl. Catal. B-Environ., 241, 41–51.
- Schummer, C., Sassel, J., Bonenberger, P. ve Moris, G., 2013. Low-level detections of Sudan I, II, III and IV in spices and chili-containing foodstuffs using UPLC-ESI-MS/MS, Journal of agricultural and food chemistry, 61, 9, 2284-2289.
- Sezgin, A. C. ve Ayyıldız, S., 2019, Çocukların Tükettiği Atıştırmalık Gıdalarda Kullanılan Renklendiricilere İlişkin Bir Araştırma, OPUS Uluslararası Toplum Araştırmaları Dergisi, 11, 18, 877-913.
- Shalom, M., Inal, S., Fettkenhauer, C., Neher, D. ve Antonietti, M., 2013. Improving carbon nitride photocatalysis by supramolecular preorganization of monomers, Journal of the American Chemical Society, 135, 19, 7118-7121.
- Shen, J., Li, Y., Su, Y., Zhu, Y., Jiang, H., Yang, X. ve Li, C., 2015. Photoluminescent carbon-nitrogen quantum dots as efficient electrocatalyst for oxygen reduction, Nanoscale, 7, 2003–2008.

- Shen, P. ve Xia, Y., 2014. Synthesis-modification integration: one-step fabrication of boronic acid functionalized carbon dots for fluorescent blood sugar sensing, Analytical Chemistry, 86, 11, 5323-5329.
- Siddique, A. B., Pramanick, A. K., Chatterjee, S. ve Ray, M., 2018. Amorphous carbon dots and their remarkable ability to detect 2, 4, 6-trinitrophenol, Scientific reports, 8, 1, 1-10.
- Smalley R. E., 2003. Discovering the fullerenes (nobel lecture), Angew. Chem. Int. Edn Engl. 36 1594–601
- Stefanakis, D., Philippidis, A., Sygellou, L., Filippidis, G., Ghanotakis, D. ve Anglos, D., 2014. Synthesis of fluorescent carbon dots by a microwave heating process: structural characterization and cell imaging applications, Journal of nanoparticle research, 16, 10, 2646.
- Sun C, Zhang Y, Wang P, Yang Y, Wang Y et al., 2016. Synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots from garlic for selective detection of Fe³⁺, Nanoscale Research Letters, 11, 1, 1-9.
- Sun, Y. P., Luo P. G., Sahu S, Yang S.T., Sonkar S. K., Wang J., Wang H., LeCroy G. E. ve Cao L., 2013. Carbon ‘Quantum’ dots for optical bioimaging, J. Mater. Chem. B 1 2116–27
- Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. S., Pathak, P. ve Luo, P. G., 2006. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence, Journal of the American Chemical Society, 128, 24, 7756-7757.
- Sun, Y., Li, S., Jovanov, Z. P., Bernsmeier, D., Wang, H., Paul, B., Wang, X., Kehl, S. ve Strasser, P., 2018. Structure, activity, and faradaic efficiency of nitrogen-doped porous carbon catalysts for direct electrochemical hydrogen peroxide production, ChemSusChem, 11, 3388–3395.
- Şatana Kara, H. E., 2019. Novel “turn off-on” sensors for detection of DNA-acrylamide interaction using ZnS quantum dots as a phosphorescent prob., Turk. J. Chem., 43, 125–136.
- Taniguchi, M. ve Lindsey, J. S., 2018. Database of absorption and fluorescence spectra of >300 common compounds for use in photochem CAD, Photochem. Photobiol., 94, 290-327.
- Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J. O., Schögl, R., ve Carlsson, J. M., 2008. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts, J. Mater. Chem., 18, 4893–4908.
- Tuerhong M., Xu Y. ve Yin X. B., 2017. Review on carbon dots and their applications, Chinese Journal of Analytical Chemistry, 45, 1, 139-150.

- Wang, H., Sun, C., Chen, X., Zhang, Y., Colvin, V. L., Rice, Q., Seo, J., Feng, S., Wang, S., Yu ve W. W., 2017. Excitation wavelength independent visible color emission of carbon dots, Nanoscale, 9, 1909–1915.
- Wang, L., Hou, J., Li, H., Zhao, Q., Zhang, F., Zhao, J., Ding, H. ve Ding, L., 2015. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots and its application as sensing probes for serum iron, J. Nanopart. Res., 17, 457.
- Wang, W., Peng, J., Li, F., Su, B., Chen, X. ve Chen, X., 2019. Phosphorus and chlorine co-doped carbon dots with strong photoluminescence as a fluorescent probe for ferric ions, Microchim Acta, 186, 32.
- Wang, Y., Wang, C., Guo, H., Wang, Y. ve Huang, Z., 2017. A nitrogen-doped three-dimensional carbon framework for high performance sodium ion batteries, RSC Adv., 7, 1588–1592.
- Wang, X., Zhou, C., Shi, R., Liu, Q., Waterhouse, G. I., Wu, L., ... ve Zhang, T., 2019. Supramolecular precursor strategy for the synthesis of holey graphitic carbon nitride nanotubes with enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance, Nano Research, 12, 9, 2385-2389.
- Wen, Z.-H. ve Yin, X.-B., 2016. Excitation-independent carbon dots, from photoluminescence mechanism to single-color application, RSC Adv., 6, 27829–27835.
- Xu, J., Zhou, Y., Liu, S., Dong, M. ve Huang, C., 2014. Low-cost synthesis of carbon nanodots from natural products used as a fluorescent probe for the detection of ferrum (III) ions in lake water, Analytical Methods, 6, 7, 2086-2090.
- Xu, X., Ray R., Gu, Y., Ploehn H.J., Gearheart L., Raker K. ve Scrivens W.A., 2004. J. Am. Chem. Soc., 126, pp. 12736-12737
- Yahyazadeh, E. ve Shemirani, F., 2019. Easily synthesized carbon dots for determination of mercury (II) in water samples, Heliyon, 5, 5, e01596.
- Yan, F., Jiang, Y., Sun, X., Wei, J., Chen, L., Zhang, Y., 2020. Multicolor carbon dots with concentration-tunable fluorescence and solvent-affected aggregation states for white light-emitting diodes, Nano Res., 13, 52–60
- Yan, S. C., Li, Z. S., Zou, Z. G., 2009. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine, Langmuir, 25, 10397–10401.
- Yang, H., Li, F., Zou, C. Huang, Q., Chen, D., 2017. Sulfur-doped carbon quantum dots and derived 3D carbon nanoflowers are effective visible to near infrared fluorescent probes for hydrogen peroxide, Microchim Acta, 184, 2055–2062.
- Yang, S., Sun, J., Li, X., Zhou, W., Wang, Z., He, P., ... ve Jiang, M., 2014. Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence

- and sensitive fluorescence detection, Journal of Materials Chemistry A, 2, 23, 8660-8667.
- Yang, Z., Li, Z., Xu, M., Ma, Y., Zhang, J., Su, Y., ... ve Zhang, L., 2013. Controllable synthesis of fluorescent carbon dots and their detection application as nanoprobe, Nano-Micro Letters, 5, 4, 247-259.
- Yang, X., Zhuo, Y., Zhu, S., Luo, Y., Feng, Y. ve Dou, Y., 2014. Novel and green synthesis of high-fluorescent carbon dots originated from honey for sensing and imaging, Biosensors and Bioelectronics, 60, 292-298.
- Yanmaz, M. K., Bor tayini için polimerik esaslı florimetrik sensör geliştirilmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018.
- Yao, S., Hu, Y. ve Li, G., 2014. A one-step sonoelectrochemical preparation method of pure blue fluorescent carbon nanoparticles under a high intensity electric field, Carbon, 66, 77-83.
- Yargı, Ö., Polimer kompozitlerden film oluşumu ve oksijen geçirgenliği, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- Ye, X., Zhang, J., Chen, H., Wang, X. ve Huang, F., 2014. Fluorescent nanomicelles for selective detection of sudan dye in pluronic F127 aqueous media, ACS applied materials & interfaces, 6, 7, 5113-5121.
- Yiğit, H. ve İnanç, A. L., 2017. Açıkta ve Ambalajlı Olarak Satışa Sunulan Kırmızıbiberlerde Sentetik Boya Varlığı, Akademik Gıda, 15, 3, 261-268.
- YÖRÜK, N. G. ve DANYER, E., 2016. Gıda katkı maddeleri genel bilgiler ve tanımlar, Türkiye Klinikleri Food Sciences-Special Topics, 2, 2, 1-10.
- Zhang, H., Huang, Y., Hu, S., Huang, Q., Wei, C., Zhang, W., ... ve Hao, A., 2015. Fluorescent probes for "off-on" sensitive and selective detection of mercury ions and L-cysteine based on graphitic carbon nitride nanosheets, Journal of Materials Chemistry C, 3, 9, 2093-2100.
- Zhang, J. ve Yu, S. H., 2016. Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging, Materials Today, 19, 7, 382-393.
- Zhang, Q., Xie, S., Yang, Y., Wu, Y., Wang, X., Wu, J., Zhang, L., Chen, J. ve Wang, Y., 2018. A facile synthesis of highly nitrogen-doped carbon dots for imaging and detection in biological samples, J. Anal. Methods Chem., 7890937.
- Zhai, X., Zhang, P., Liu, C., Bai, T., Li, W., Dai, L. ve Liu, W., 2012. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis, Chemical Communications, 48, 64, 7955-7957.
- Zhao, D., Liu, X., Zhang, Z., Zhang, R., Liao, L., Xiao, X. ve Cheng, H., 2019. Synthesis of Multicolor Carbon Dots Based on Solvent Control and Its Application in the Detection of Crystal Violet, Nanomaterials, 9, 11, 1556.

- Zhi, B., Yao, X., Cui, Y., Orr, G. ve Haynes, C. L., 2019. Synthesis, applications and potential photoluminescence mechanism of spectrally tunable carbon dots, Nanoscale, 11, 20411–20428.
- Zhou, M., Chen, X., Xu, Y., Qu, J., Jiao, L., Zhang, H. ve Chen, X., 2013. Sensitive determination of Sudan dyes in foodstuffs by Mn–ZnS quantum dots, Dyes and Pigments, 99, 1, 120-126.
- Zhou, Y., Zhang, L., Huang, W., Kong, Q., Fan, X., Wang, M. ve Shi, J., 2016. N-doped graphitic carbon-incorporated g-C₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light, Carbon, 99, 111–117.
- Zhu H., Wang X.L., Li Y.L., Wang Z.J., Yang F. ve Yang X.R., 2009. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties, Chem Commun, 34, 118–5120.
- Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J. ve Yang, B., 2015. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective, Nano research, 8, 2, 355-381.
- Zhuang, Q., Suna, L. ve Nia, Y., 2017. One-step synthesis of graphitic carbon nitride nanosheets with the help of melamine and its application for fluorescence detection of mercuric ions, Talanta, 164, 458–462.
- Zuo, P., Lu, X., Sun, Z., Guo, Y. ve He, H., 2016. A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots, Microchim. Acta, 183, 519-542.

ÖZGEÇMİŞ

9.Temmuz.1979 tarihinde Giresun'un Bulancak ilçesinde doğdu. İlk ve ortaokulu Bulancak'ta, liseyi Giresun Atatürk Lisesi'nde okudu.1996 yılında Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesinde Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 1998 de öğrenimine KTÜ Fatih Eğitim Fakültesinde devam ederek 2000 yılında mezun oldu. 2002 yılında öğretmen olarak göreve başladı. 2017 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda öğrenim görmeye başladı. Halen kimya öğretmeni olarak Trabzon Faruk Başaran Bilim ve Sanat Merkezi'nde görev yapmaktadır.

