



NANOPARTİKÜL TEMELLİ OPTİK SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI

Fatma Betül BAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2018

Fatma Betül BAL tarafından hazırlanan “NANOPARTİKÜL TEMELLİ OPTİK SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Elif LOĞOĞLU

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan: Prof. Dr. Handan YAVUZ ALAGÖZ

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Servet ÇETE

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 21/05/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Fatma Betül BAL
21/05/2018

NANOPARTİKÜL TEMELLİ OPTİK SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Fatma Betül BAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2018

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında Hg^{+2} 'nin tayinine yönelik karbon nanopartiküllerle modifiye edilmiş altın nanopartikül hazırlanarak optik temelli sensörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hg^{+2} 'nin hızlı, seçici, hassas ve ucuz bir şekilde tayini oldukça önemlidir. Bu nedenle, tez çalışması kapsamında hazırlanması oldukça basit olan altın nanopartiküllerin kullanımına başvurulmuştur. Hazırlanan altın nanopartiküllere seçicilik ve hassasiyet özelliğinin kazandırılması için karbon nanopartiküllerle modifiye edilmiştir. Böylece elde edilen konjugatlar hem seçici hemde hassas bir şekilde Hg^{+2} 'nin hızlı ve basit tayinine olanak sağlamıştır. Çalışma kapsamında kullanılacak olan altın ve karbon nanopartikül oranları belirlenmiş ve seçicilik dahil olmak üzere diğer tüm deneylerle belirlenen optimum oranlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanmış olan partiküllerin ve konjugatın karakterizasyonu için TEM, XPS, XRD, FTIR, UV ölçümleri kullanılmıştır. Ayrıca hazırlanmış olan sensör sisteminin sürdürülebilirliği gerçek örnek ile test edilmiştir.

Bilim Kodu : 20115

Anahtar Kelimeler : Altın nanopartikül, karbon nanopartikül, Hg^{2+} , sensör

Sayfa Adedi : 47

Danışman : Prof. Dr. Elif LOĞOĞLU

PREPARATION OF NANOPARTICLE BASED OPTICAL SENSORS

(M. Sc. Thesis)

Fatma Betül BAL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2018

ABSTRACT

In this thesis, it is aimed to develop optically based sensors by preparing gold nanoparticles modified with carbon nanoparticles for the determination of Hg^{+2} . It is very important that Hg^{+2} is fast, selective, sensitive and cheap. For this reason, the use of gold nanoparticles, which are quite simple to prepare within the scope of the thesis work, has been applied. The prepared gold nanoparticles were modified with carbon nanoparticles to provide selectivity and sensitivity. The conjugates thus obtained enable a rapid and simple determination of Hg^{+2} both selectively and sensitively. The gold and carbon nanoparticle ratios to be used in the study were determined and optimized ratios determined by all other experiments including selectivity. TEM, XPS, XRD, UV, FTIR values were used for characterization of the prepared particles and conjugat. In addition, the sustainability of the prepared sensor system has been tested with real examples. The selectivity of the sensor system has been tested in the presence of competitor molecules at two different concentrations.

Science Code : 20115

Key Words : Carbon nanoparticles, gold nanoparticles, Hg^{2+} , sensor

Page Number : 47

Supervisor : Prof. Dr. Elif LOĞOĞLU

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca değerli önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, bilgi ve tecrübeleri ile ufkumu genişleten, her konuda yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Elif LOĞOĞLU'na,

Tezimin ilerlemesinde ve tamamlanmasında bilgi ve desteklerini benden esirgemeyen, değerli hocam Sayın Dr. Esmâ SARI ve Sayın Dr. Recep ÜZEK'e,

Hayatımın her anında bana destek olan annem ve babam ' a,

İyi günde, kötü günde, hastalıkta sağlıkta her zaman yanımda olan, bana moral veren değerli eşim Mustafa BAL' a,

Yaşından büyük olgunlukla bana destek olan, anlayışla ve sabırla yüksek lisansımın bitmesini bekleyen, varlığıyla bana güç veren, hayatımın anlamı biricik oğlum Akın Muaz BAL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Altın Nanopartikül	3
2.1.1. Altın nanopartikül tarihi	3
2.1.2. Altın nanopartiküllerin sentezi	4
2.2. Karbon Nanopartikül	11
2.2.1. Karbon nanopartiküllerin tarihi	12
2.2.2. Karbon nanopartiküllerin sentez yöntemleri	13
2.3. Metal İyonların Toksisitesi	14
2.4. Metal Nanopartiküllerin Kullanıldığı Metal İyonların Tayini	15
2.4.1. Ağır metal iyonlarının saptanması	16
2.4.2. Diğer metal iyonların tespiti.....	17
2.4.3. Çoklu metal iyonların seçiciliğinin saptanması	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Malzemeler ve Cihazlar	19
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	19

	Sayfa
3.1.2. Kullanılan laboratuvar ekipmanları.....	19
3.2. Yöntem	19
3.2.1. Altın nanopartiküllerin hazırlanması.....	19
3.2.2. Karbon nanopartiküllerin hazırlanması.....	20
3.2.3. Altın nanopartikül – karbon nanopartikül konjugatlarının hazırlanması ...	21
3.2.4. Nanopartiküllerin karakterizasyonu	21
3.2.5. Altın nanopartikül – karbon nanopartikül konjugatlarıyla analizlerin gerçekleştirilmesi.....	22
3.2.6. Hg ⁺² nin derişim taraması.....	23
3.2.7. Hazırlanmış olan sensör sisteminin seçiciliğinin belirlenmesi	23
3.2.8. Sensör sisteminin gerçek örneklerle kinetik analizlerinin gerçekleştirilmesi.....	24
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	25
4.1. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....	25
4.2. Altın Nanopartikül – Karbon Nanopartikül Konjugatlarının Hazırlanması	28
4.3. Hg ⁺² nin Derişim Taraması	32
4.4. Hazırlanmış Olan Sensör Sisteminin Seçicilik Testleri.....	32
4.5. Sensör Sisteminin Gerçek Örneklerle Kinetik Analizlerinin Gerçekleştirilmesi	34
5. YORUM	37
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	47

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. 50 nM ve 100 nM derişimlerdeki yarışmacı metal iyonları için hesaplanan seçicilik katsayıları	34



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Farklı miktarlarda sodyum sitrat kullanılarak hazırlanmış sitrat kaplı AuNP'lerin TEM görüntüleri. Sodyum sitrat miktarının azaltılması parçacık boyutunu arttırmıştır	5
Şekil 2.2. (a) Brust-Schiffrin yöntemine göre hazırlanmış küçük AuNP'lerin düşük büyütme ve (b) yüksek büyütme TEM görüntüleri	6
Şekil 2.3. Farklı boy oranları ile AuNRs TEM görüntüleri	7
Şekil 2.4. (a) SEM, (b) ve (c) Yıldız şekilli trombosit benzeri asimetric AuNP'lerin TEM görüntüleri. (A) eki plakaların enine kesitini gösterir	8
Şekil 2.5. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak hazırlanan (a) kısa ve (b) uzun AuNR'lerin TEM görüntüleri	9
Şekil 2.6. Au nano kemerlerin TEM görüntüleri farklı büyütmelerde	10
Şekil 2.7. (a) AAO şablonunun kesitsel SEM görüntüsü. Au birikmiş AAO şablonunun (b) SEM görüntüsü. Şablon kaldırıldıktan sonra Au nanotüpler (c, d) SEM görüntüleri. (e) Au nanotüplerin TEM görüntüsü	11
Şekil 4.1. Nanopartiküllerin XPS analizleri.....	25
Şekil 4.2. Nanopartiküllerinin FTIR-ATR spektrumları; CNP-AuNP konjugatı (siyah pik), CNP (kırmızı pik), AuNP (mavi pik)	26
Şekil 4.3. Nanopartiküllerinin XRD spektrumları	27
Şekil 4.4. AuNP (A), CNP (B), AuNP-CNP (C) ve AuNP-CNP (D) nanopartiküllerinin TEM görüntüleri	28
Şekil 4.5. 10 nM Hg ⁺² için optimum AuNP miktarının belirlenmesi	29
Şekil 4.6. 10 nM Hg ⁺² için optimum CNP miktarının belirlenmesi	29
Şekil 4.7. 100 nM Hg ⁺² için optimum AuNP miktarının belirlenmesi	30
Şekil 4.8. 100 nM Hg ⁺² için optimum CNP miktarının belirlenmesi	30
Şekil 4.9. 500 nM Hg ⁺² için optimum AuNP miktarının belirlenmesi	31
Şekil 4.10. 500 nM Hg ⁺² için optimum CNP miktarının belirlenmesi	31
Şekil 4.11. Hg ⁺² 'nin düşük ve yüksek derişimlerde derişim taraması	32
Şekil 4.12. 50 nM da metal iyonlarının UV spektrofotometre sonuçları ile seçiciliklerinin karşılaştırılması.....	33

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. 100 nM da metal iyonlarının UV spektrofotometre sonuçları ile seçiciliklerinin karşılaştırılması.....	33
Şekil 4.14. Gerçek örnekte Hg ⁺² derişim taraması	35



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. SWKNTler'in saflaştırıldıktan sonra farklı yapılarda sentezlenmiştir	13
Resim 2.2. Karbon nanopartiküllerin sentezinde kullanılan farklı yöntemler	14
Resim 2.3. Metal iyonları kullanılarak kaplanmış AuNP'lerin şematik gösterimi	17
Resim 2.4. Hg ²⁺ veya Ag ⁺ 'yi, askorbik asit (AA) yardımıyla stabilize edilmiş AuNP'ler	18
Resim 3.1. Sentezlenen altın nanopartiküllerin görüntüsü	20
Resim 3.2. Sentezlenen karbon nanopartiküllerin deneysel düzeneği	20
Resim 3.3. AuNP-CNP konjugatı ve AuNP-CNP konjugatının Hg ⁺² ile etkileştirilmiş görüntüleri	23

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler Açıklamalar

°C	Derece Celcius
µl	Mikrolitre
A	Absorbans
c	Kontrol
cm	Santimetre
g	Gram
k	Seçicilik katsayısı
m	Metre
mL	Mililitre
nm	Nanometre
nM	Nanomolar
µm	Mikrometre
µM	Mikromolar

Kısaltmalar Açıklamalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AuNp	Altın Nanopartikül
CNP	Karbon Nanopartikül
CTAB	Askorbikasinsetiltriemonyumbromid
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
Glu	L-glutamik Asit
HAuCl ₄	Kloroaurik Asit
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

Kısaltmalar	Açıklamalar
SERS	Yüzey Geliştirilmiş Raman Saçılması
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TOAB	Tetraoktilamonyumbromid
TTA	Triazol-asetat
UV	Ultraviyole
XPS	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınımı Yöntemi
XRF	X-Işını Floresan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Suyun toksik metal iyonları (örn. , cıva, gümüş ve kurşun) ile kirlenmesi, biyolojik organizmaların akut ve / veya kronik toksisiteleri nedeniyle ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına neden olabilir [1, 2]. Mesela, sudaki cıvanın en yaygın ve kararlı formu enzim aktivitesinde bozulmaya sebep olmaktadır [3, 4]. Bu nedenle, atık yönetimi, çevre analizi, toksikoloji, su güvenliği ve su kalitesi açısından sudaki (içme, deniz, göl, vb.) toksik metal iyon düzeylerinin izlenmesi çok önemlidir [5].

Metal iyonlarının saptanması için kullanılan yaygın yöntemler, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve X-ışını floresan spektroskopisi (XRF) gibi kromatografik ve spektroskopik tekniklere dayanmaktadır [6].

Her ne kadar bu yöntemler oldukça hassas olsa da, karmaşık prosedürleri nedeniyle yoğun teknik eğitim gerektirmektedir dolayısıyla bunlar pahalı ve zaman alıcıdır. Ayrıca, suda metal iyonlarının saptanması için birçok elektrokimyasal ve membran bazlı yöntem bulunmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemler genellikle gerçek dünyadaki uygulamalar için duyarlılık açısından yetersizdir. Bu nedenle, metal iyonu tespiti için düşük maliyetli, basit, hızlı ve taşınabilir yöntemler hala çok arzu edilmektedir

Bu bağlamda, kolorimetrik ve optik yöntemler (boyalara veya yüzey modifiye metal nanopartiküllere dayanarak) sadelikleri, maliyet etkinliği ve hızlı tespit süreleri nedeniyle çok ümit vericidir. Bu sensörlerin optik yanıtı çıplak gözle veya UV spektrofotometre ile herhangi bir karmaşık enstrümana ihtiyaç duymadan kolayca izlenebilir [7, 8].

Metal (çoğunlukla altın ve gümüş) nanopartiküller, boyut ve şekil bağımlı optik özellikleri ve büyük absorpsiyon katsayıları nedeniyle büyük ilgi çekmiştir [9, 10].

Son zamanlarda, toksik metal iyonu tespiti için metal nanopartikül bazlı analizler yukarıda belirtilen temel yöntemlerin basit ve düşük maliyetli bir alternatifi olarak ortaya çıkmıştır [10, 11].

Bu deneyler, metal iyonların varlığında, metal nanopartiküllerin (aptamerler, peptidler, proteinler, küçük organik moleküller vb.) modifiye edilmiş yüzeyinin kontrollü agregasyonuna dayanmaktadır [12-17].

Metal nanopartiküllerin analit iyonları varlığında toplanması nanopartiküllerin rengini değiştirir. Bu nedenle, herhangi bir ekipmana ihtiyaç duymadan basit bir UV absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak metal iyonlarının hızlı ve hassas bir şekilde saptanması sağlanabilir.

Bu tezde, toksik metal iyonu tespiti için altın nanopartikül (AuNP) ve karbon nanopartikül (CNP) bazlı optik sensörlerin hazırlanmasına odaklanılmıştır. Bu tez kapsamında, sularda ağır metal tayinine yönelik optik sensörler hazırlanmış ve bu optik sensörlerde altın ve karbon nanopartiküller biyotanıma ajanı olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, altın ve karbon nanopartiküller sentezlenmiş daha sonra altın ve karbon nanopartiküller belli bir pH da etkileştirilerek birbirine tutundurulmuştur ve santrifüj cihazında çöktürölüp sonra çözölerek florometrik özelliklerine bakılmıştır. Altın ve karbon nanopartiküller ile etkileştirilmek üzere ağır metal çözeltileri hazırlanmış ve her bir ağır metali 50 nM ve 100 nM da etkileştirerek seçicilik testleri gerçekleştirilmiştir. UV spektrofotometresi sonucu ölçölen altın ve karbon nanopartiküllerin dalga boyu ve absorbans sonucuna göre en iyi cevabı Hg^{+2} metaline karşı verdiği belirlenmiştir. Altın nanopartikül çekirdekte olmak üzere Hg^{+2} metali ve karbon nanopartikül ile kaplanarak optimize edilmiş ve etkileşimde en iyi pik veren miktar belirlenmiştir. Bu miktar gerçek örnekte de denenmiş ve sonuçların aynı olduğu görölmüştür. Son olarak altın nanopartikül, karbon nanopartikül ve altın – karbon nanopartikül konjugatının TEM, XPS, XRD, FTIR, UV ölçümleri yapılarak karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Altın Nanopartikül

Ortalama çapı 100 nM'den daha düşük olan nanopartiküller altın nanopartikül (AuNP) olarak tanımlanır [18]. Altın nanopartiküllerin algılama ve görüntüleme gibi özellikleri vardır. Bunun yanında altın nanopartiküllerin ayarlanabilir optik özellikleri en kapsamlı ve hala araştırılan özellikleri arasındadır. Araştırma alanındaki diğer bir özellik ise biyolojik algılama ajanı olarak geliştirilmesidir [19, 20].

Altın nanopartiküller (AuNP) farklı boyut ve şekillerde (küre, çubuk, kabuk, tabaka vb.) sentezlenebilir ve yüzey kimyasal modifikasyonu kolay ve iyi kurulmuştur. Daha da önemlisi, optik algılama uygulamaları için onları güçlü bir aday yapacak boyuta ve şekle bağlı özelliklere sahiptirler [10].

2.1.1. Altın nanopartikül tarihi

Tarihte altın nanopartiküller koloidal altın ismi verilmiştir. Koloidal altın, günümüzde de kullanılmaya devam etmektedir. Kullanım alanı ise kırmızı renk cam yapımı ve seramiğin renklendirilmesidir [21]. Altın nanopartikül kullanımına yönelik verilebilecek en iyi örnek Lycurgus Kupasıdır [22].

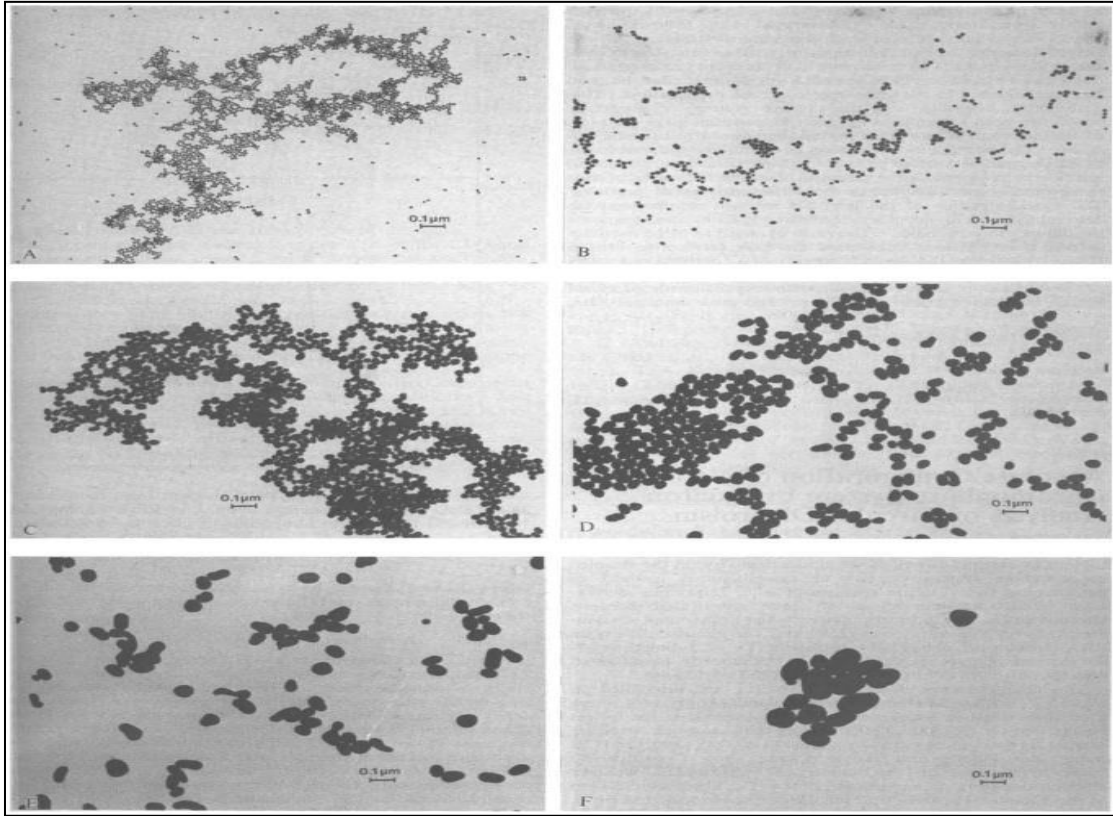
Ayrıca altın nanopartiküller (AuNP), antik Roma dönemlerine dayanan, kimya alanında zengin bir tarihe sahiptir. AuNP sentezinin modern dönemi, koloidal altın solüsyonlarının toplu altınlardan farklı özelliklere sahip olduğunu gözlemleyen Michael Faraday'ın çalışmasıyla 150 yıl önce başlamıştır [23, 24]. Sentez için güvenilir ve yüksek verimli yöntemler küresel ve küre olmayan şekiller de dahil olmak üzere AuNP'ler son yarım yüzyılda geliştirilmiştir [21]. Sonuçta ortaya çıkan AuNP'ler, boyuta ve şekle bağlı optik ve elektronik özelliklere sahip, tiyoller, fosfinler ve aminler gibi işlevsel gruplar içeren, altın yüzeyler için afinite sergileyen ligandlarla kolaylıkla modifiye edilebilen yüzeylerdir [3]. Ligandları sabitlemek için bu fonksiyonel grupları kullanarak, oligonükleotidler, proteinler ve antikorlar gibi ilave parçalar daha da fazla işlevsellik kazandırmak için kullanılmıştır [21, 25, 26].

Son yıllarda, altın nanopartiküller ve özellikleri, biyoloji ve tıpta muazzam potansiyele sahip yeni ve heyecan verici gelişmelere yol açmıştır. Bu araştırmalar, elektron mikroskopisi için etiketler olarak altın nanopartiküllerin daha köklü kullanımından büyük ölçüde sapmış yeni bir yönü temsil etmektedir [27].

2.1.2. Altın nanopartiküllerin sentezi

Sitrat esaslı yöntemler

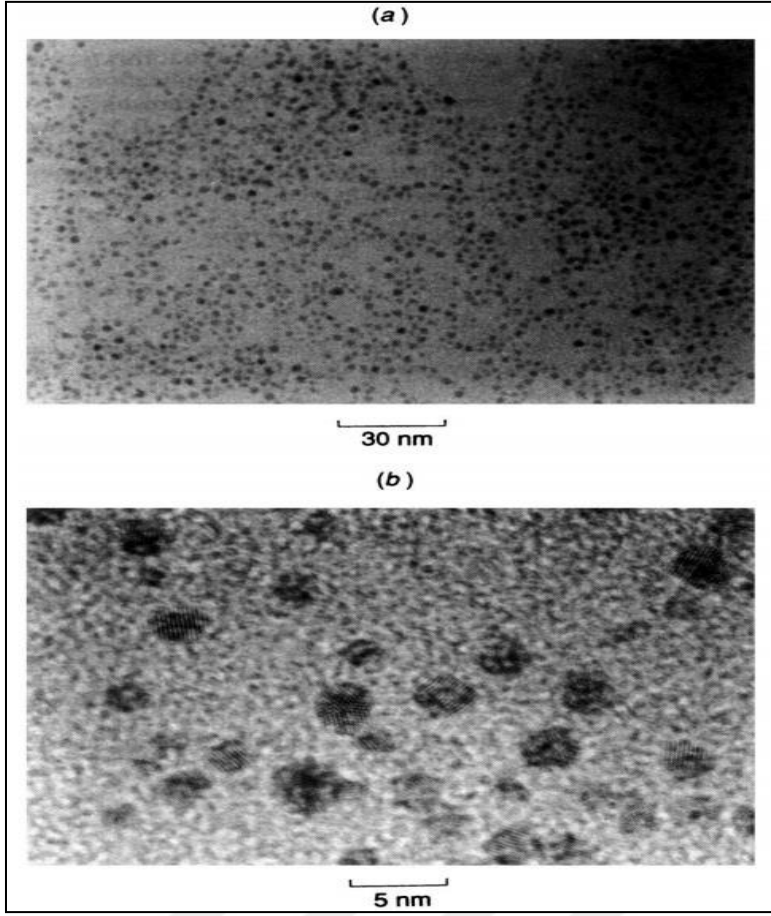
1857'de Micheal Faraday, karbon disülfürde çözülmüş fosforla klorürü çözeltinin indirgenmesi ile kolloidal altın hidrosolleri sentezlemiştir [28]. Bu çalışma, kolloidal altın sentezinin ilk gösterisi olarak kabul edilmiştir. Neredeyse bir asır sonra, 1951'de Turkevich, HAuCl_4 (kloroaurik asit) tuzunun sodyum sitrat kullanılarak Au^0 'a indirgendiği suda AuNP'leri sentezlemek için kolay bir yöntem geliştirmiştir [29]. Bu yaklaşım AuNP'leri elde etmek için en yaygın kullanılan yöntem haline gelmiştir. Bu yöntemde, önceden ısıtılmış sodyum sitrat çözeltisi, Au^{3+} iyonlarını metalik Au^0 'ya indirmek için HAuCl_4 tuzu içeren kaynar suya eklemiştir. Bu reaksiyonda, sitrat ayrıca oluşan AuNP'leri yüzeylerini örterek stabilize etmiştir. Daha sonra Frens, çözeltideki sodyum sitrat miktarını değiştirerek AuNP'lerin boyutunu (16 ila 150 nm arasında) kontrol etmek için değiştirmiştir (Şekil2.1) [30].



Şekil 2.1. Farklı miktarlarda sodyum sitrat kullanılarak hazırlanmış sitrat kaplı AuNP'lerin TEM görüntüleri. Sodyum sitrat miktarının azaltılması parçacık boyutunu arttırmıştır (A-F) [4]

Brust-schiffrin yöntemi

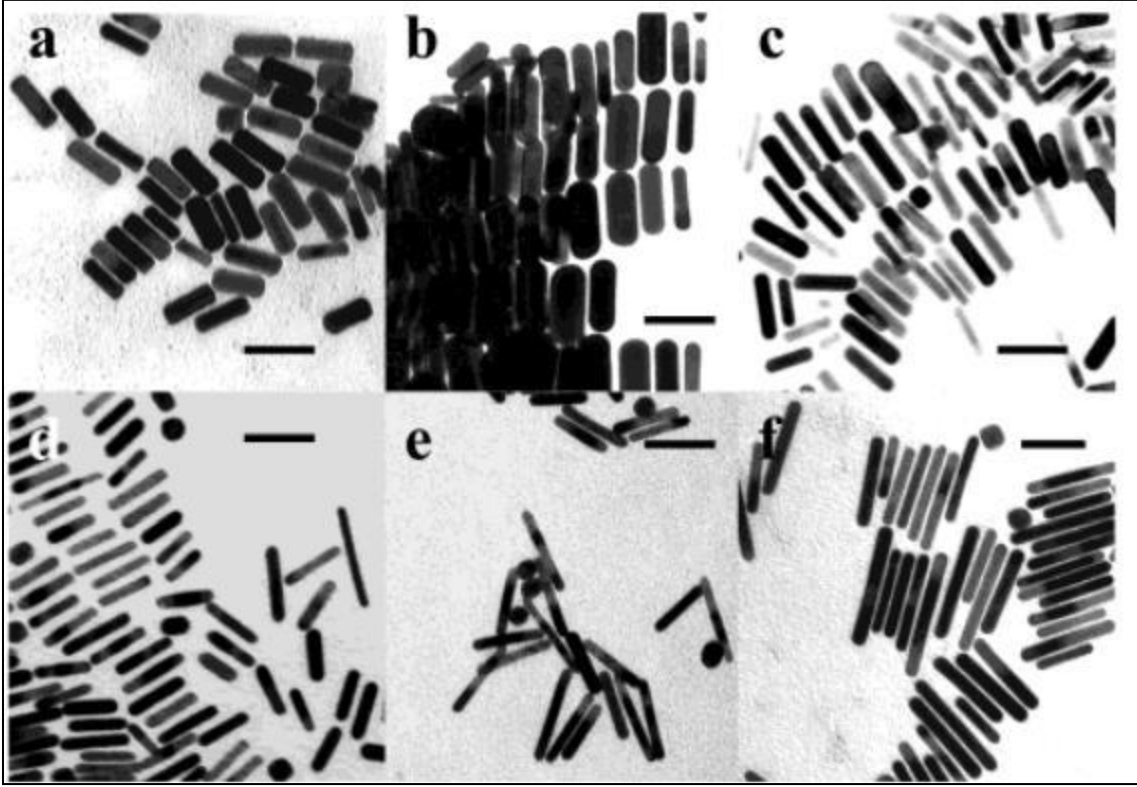
1994'te Brust ve Schiffrin, ultra-küçük AuNP'leri stabilize etmek için güçlü tiyol-altın etkileşimi kullanmıştır (Şekil 2.2). Bu yöntemde, tetraoktilamonyumbromid (TOAB) yüzey aktif cismi sayesinde $AuCl_4$ sulu fazdan toluene girer ve altın iyonları, dodekantiol varlığında sodyum borohidrit ($NaBH_4$) ile indirgenir. Bundan sonra portakaldan kahverengiye bir renk değişikliği görülür [31]. Yöntem, AuNP çapının kontrol edilmesini sağlamış ve reaksiyon koşullarının değişimi ile de (altın / tiyol oranı, indirgeme hızı ve sıcaklık) 1.5 ila 5 nm aralığında değişmiştir. Elde edilen AuNP'ler, güçlü tiyol-altın etkileşimi nedeniyle çok kararludur. Daha sonra, $NaBH_4$ yerine süperhidrit [32] ve glutatyon [33] gibi diğer indirgeyici ajanlar da kullanılmıştır.



Şekil 2.2. (a) Brust-Schiffrin yöntemine göre hazırlanmış küçük AuNP'lerin düşük büyütme ve (b) yüksek büyütme TEM görüntüleri [5]

Tohum-aracılı yöntemler

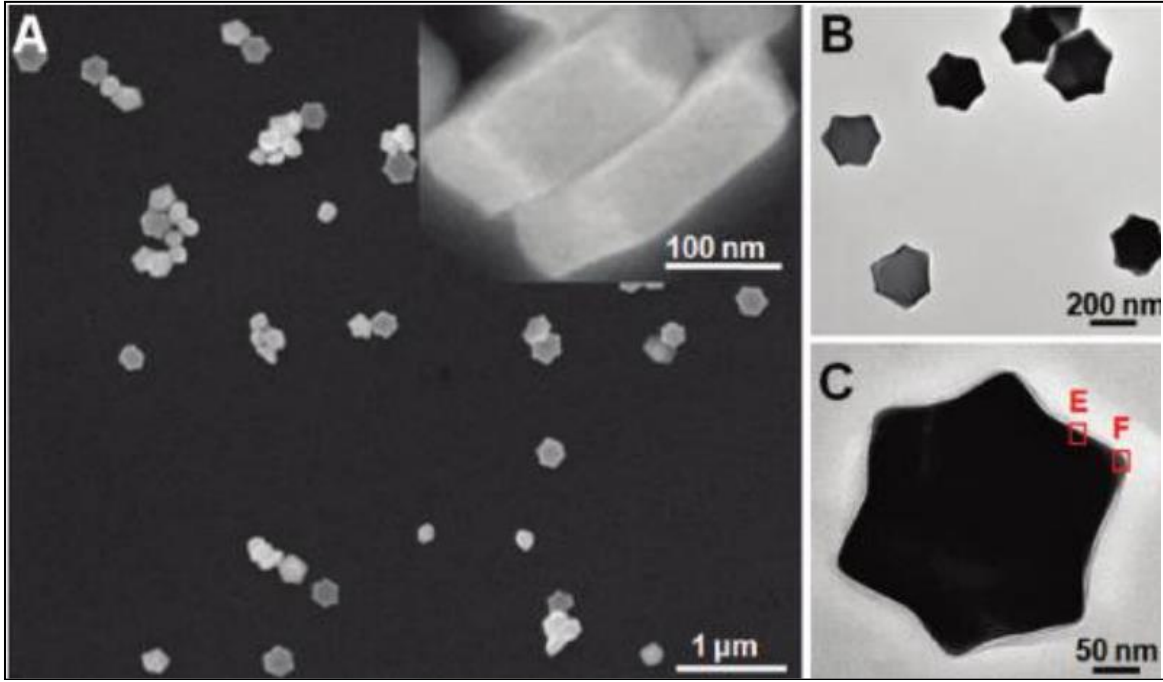
Parçacık boyutu büyüdükçe, tek adımlı sitrat bazlı yöntemlerde, partiküller çok paylı hale gelir. Daha da önemlisi, şekil kontrolü tek adımlı yöntemlerde çok sınırlıdır. Bu yöntem, çeşitli ebat ve şekillerde çeşitli AuNP'lerin hazırlanmasını sağlar. Tohum büyümesi genel olarak iki basamak içerir. İlk adımda, küçük AuNP tohumları hazırlanır ve bir 'büyüme' çözeltisine eklenir. Büyüme çözeltisi aynı zamanda HAuCl_4 , stabilize edici ve indirgeyici ajanlar içerir. Böylelikle, büyük AuNP'ler, tohum yüzeyi üzerinde azaltılmış Au^0 büyümesi ile oluşturulabilir. İndirgeyici maddenin miktarı ve niteliği, stabilizatörü ve Au prekürsörüne oranı, tohum büyüme sentezinde büyüklük, şekil ve yüzey özelliklerini kontrol etmeyi sağlar [34]. Murphy'nin grubu, sitrat kaplı küresel AuNP'ler HAuCl_2 çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra, askorbikasitsetiltriambromid (CTAB) ve AgNO_3 varlığında HAuCl_4 'yi HAuCl_2 'ye indirdiği tohum aracılı büyüme metodu kullanarak altın nanorodları (AuNR'ler) sentezleyen bir prosedür bildirmiştir [35].



Şekil 2.3. Farklı boy oranları ile AuNRs TEM görüntüleri [36]

Fotokimyasal yöntem

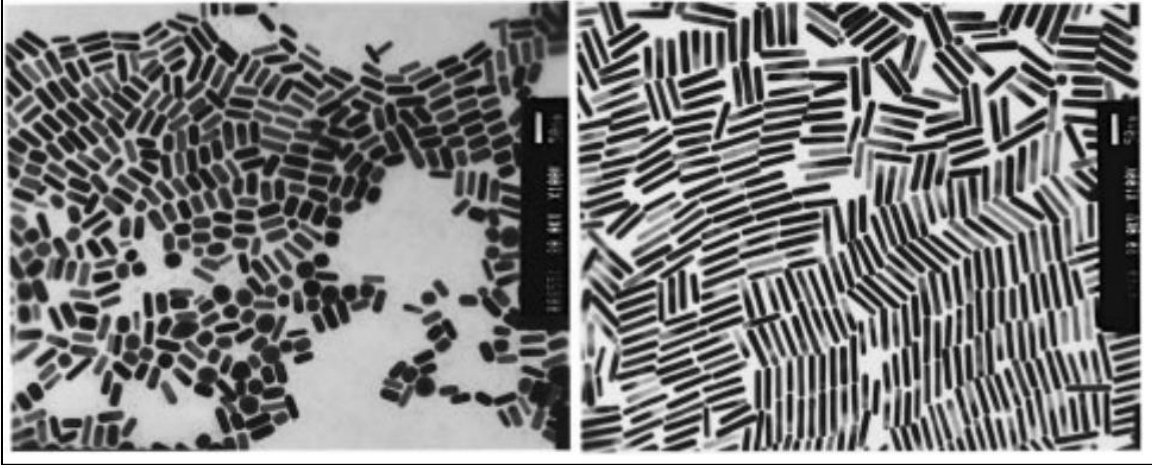
AuNP'leri sentezlemek için bir başka yöntem de fotokimyasal yöntemdir. UV ışığı, AuNP'leri oluşturmak için HAuCl_4 'ü ve çubuk şeklindeki katyonik misellerin varlığında azaltabilir [37, 38]. Belirli bir kristal yüz, tohum büyütme prosedüründe olduğu gibi, misel, yüzey aktif cismi tarafından stabilize edilir. Bu yöntem için, AuNP'lerin en-boy oranındaki artış, tohum büyüme sürecine benzer şekilde NaCl [11] ve ayrıca Ag^+ iyonları [39] varlığında gözlenmiştir.



Şekil 2.4. (a) SEM, (b) ve (c) Yıldız şekilli trombosit benzeri asimetric AuNP'lerin TEM görüntüleri. (A) eki plakaların enine kesitini gösterir [40]

Elektrokimyasal yöntem

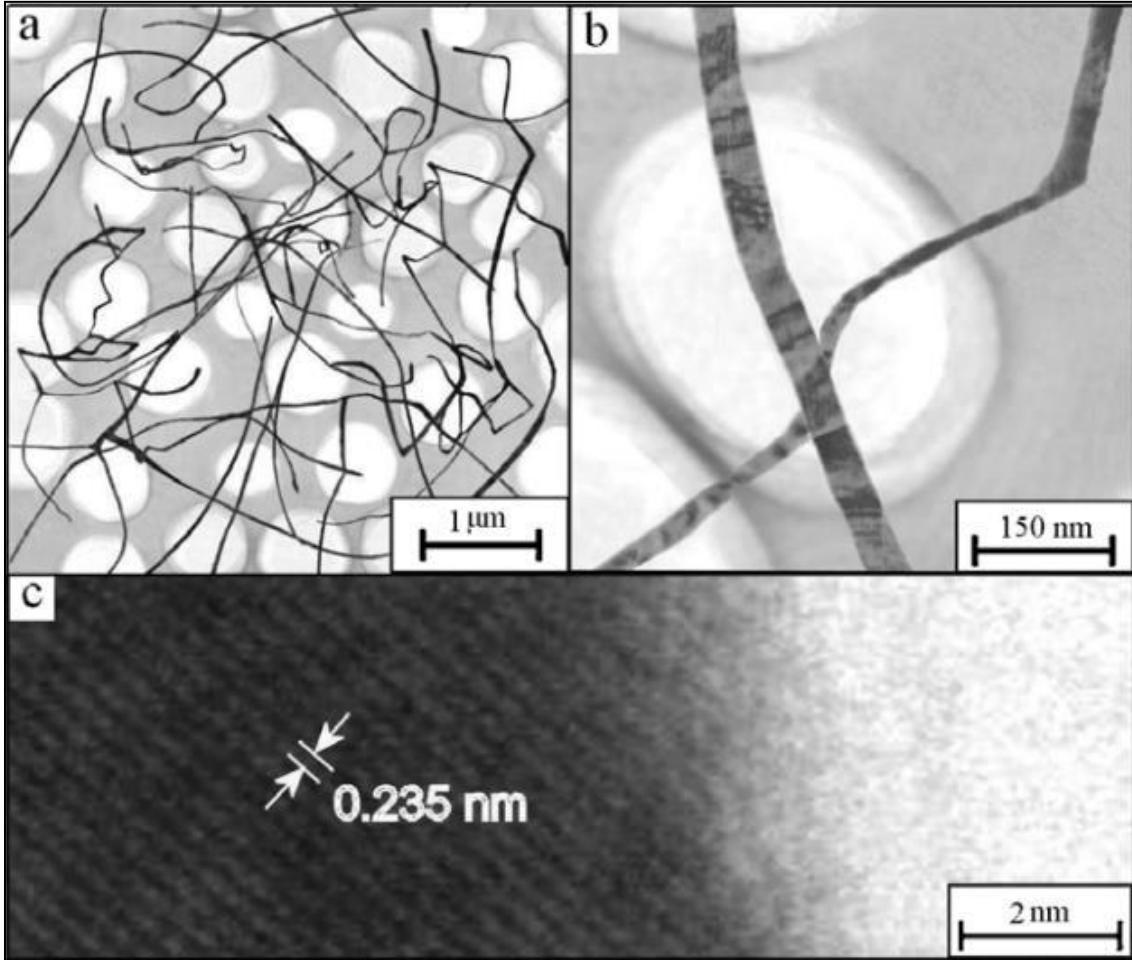
Wang'ın grubu, birlikte yüzey aktif madde olarak CTAB ve tetraoktilamonyumbromid(TOAB) içeren bir elektrolitte bir Au plakalı anot ve bir Pt plakalı katot daldırmıştır. Daha sonra Au anodunun elektrolitik oksidasyonu, AuBr_4^- oluşturmuştur; daha sonra katottan göçe giren ve Au^0 'ya katodik indirgeme uygulayan CTAB miseline bağlanmıştır. Au^{3+} ve bir Ag plakası arasındaki redoks reaksiyonu ile üretilen Ag^+ kanyonları, oluşan AuNR oranını kontrol etmiştir. Sonra ultrasonizasyon işlemi AuNR'leri katottan ayırmıştır [41], [42]. Bu yöntemde AuNR'ler en-boy oranları 2 ile 7 arasında üretilmektedir (Şekil 2.5). Ayrıca bu AuNR'ler yığın hataları, ikizler veya yer değiştirmeler olmaksızın tek kristallerdir.



Şekil 2.5. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak hazırlanan (a) kısa ve (b) uzun AuNR'lerin TEM görüntüleri [14]

Sonokimyasal yöntem

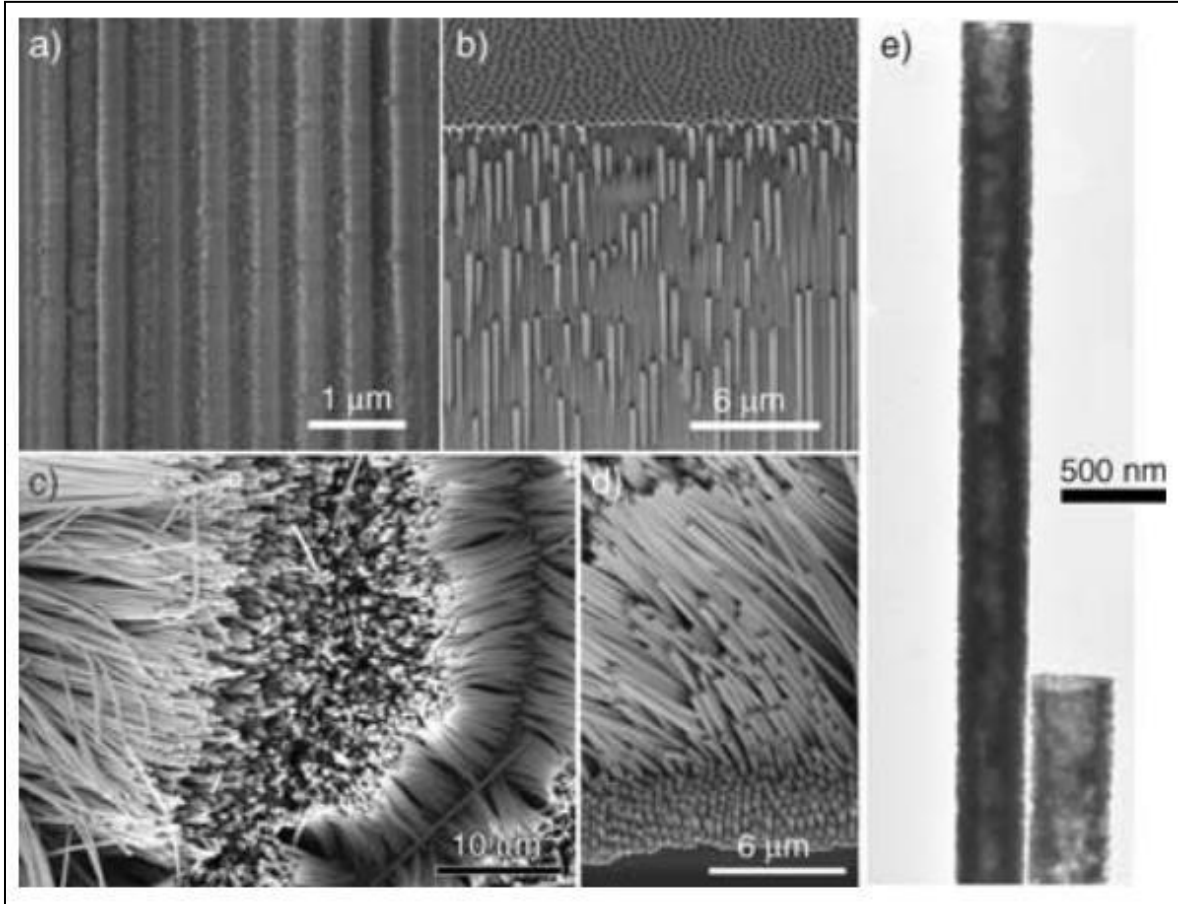
Ultrason yaklaşımını kullanarak, çok küçük AuNP'ler, akustik kaviteasyona bağlı olarak oluşan aşırı yerel sıcaklık ve basınç koşulları sayesinde sentezlenmiştir. Bu yöntemi kullanarak hazırlanan AuNP'ler; Bununla birlikte, geniş boyut ve şekil dağılıma sahiptir [8]. Bu yaklaşımın ilginç bir örneği, 30-50 nm genişliğinde ve Han'ın grubu tarafından sentezlenen birkaç mikrometre uzunluğundaki tek kristalli esnek Au nano kemerlerdir [43].



Şekil 2.6. Au nano kemerlerin TEM görüntüleri farklı büyütmelerde [43]

Şablon tabanlı yöntemler

Küre olmayan AuNP'lerin hazırlanmasına yönelik bir başka yaklaşım, altın tuzlarının uygun şablonlara indirgenmesi ve şablonun çıkartılmasından sonra AuNP'lerin elde edildiği şablona dayalı yöntemlerdir. Bu yöntemde, oluşan AuNP'lerin şekil ve boyutları, gözenek şekli ve uzunluğu gibi kalıp özellikleri ile belirlenmiştir [43]. Gözenekli silis [44] veya silikon membranlar [45], blok kopolimerler [46], nanoparçacıklar [47], karbon nanotüpleri [48], yüzey aktif cismi miselleri [49], virüsler [50] ve DNA [51] gibi çeşitli şablonlar kullanılmıştır. Ayrıca, bazı gruplar, şablona dayalı yöntemlerin fotokimyasal, elektrokimyasal ve sonokimyasal yöntemler gibi diğer yöntemlerle kombinasyon halinde kullanıldığını bildirmektedir. Örneğin, Lee ve arkadaşları Altın tuzların anodize alüminyum oksit (AAO) şablonlarının gözeneklerine elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle altın nanotüpler hazırlanmıştır [52].



Şekil 2.7.(a) AAO şablonunun kesitsel SEM görüntüsü. Au birikmiş AAO şablonunun (b) SEM görüntüsü. Şablon kaldırıldıktan sonra Au nanotüpler (c, d) SEM görüntüleri. (e) Au nanotüplerin TEM görüntüsü [52]

2.2. Karbon Nanopartikül

Karbon nanopartiküller (CNP) boyutları 10 nm'nin aşağısında olan karbon nanomalzemelerin yeni bir sınıfıdır ve ilk olarak 2004 yılında tek katmanlı nanotüplerin elektroforez sonrası saflaştırılması ile elde edilmiştir [53]. Karbon nanopartiküller tehlikesiz olmaları, doğada bol bulunmaları ve ucuz olmaları gibi özellikleri sayesinde nanokarbon malzemeler içinde sıkça tercih edilen yapılar haline gelmişlerdir [54]. Siyah bir malzeme olan karbon yakın zamana kadar suda düşük çözünürlüğe ve zayıf flüoresan özelliğe sahip olduğu kabul edilmiştir [55]. Daha küçük boyutlu karbon nanopartiküllerin son yıllarda dikkat çekmesinin temel nedeni floresan karbon olarak adlandırılmalarını sağlayan güçlü floresan özellikleridir. Nükleer manyetik rezonans (NMR) ölçüleriyle CNP'lerin karbon atomlarının doymuş sp^3 karbon atomları olmaksızın sp^2 hibridize atomlar olduğu gösterilmiştir [56]. Bu CNP'lerin konjuge sistemler olduğunun kanıtıdır. Karbon

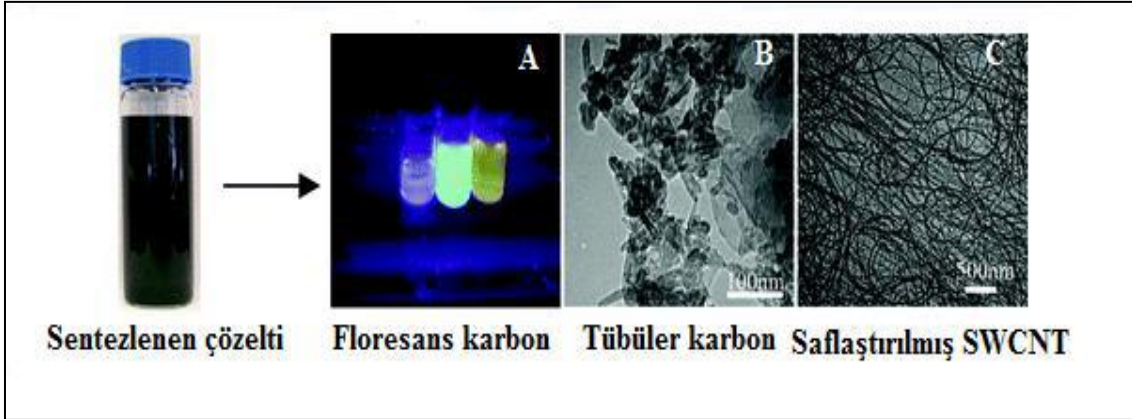
nanopartiküllerin güçlü ve ayarlanabilir fotoluminesans özellikleri sayesinde enerji ve kataliz alanlarında önemli ve geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır [57].

Fotoluminesans karbon parçacıklar suda çözünürlüklerinin yüksek olması, kimyasal kararlılıklarının yüksek olması, kolay bir şekilde fonksiyonelleştirilmesi, foto ağırmaya karşı dirençli olması, düşük toksisiteleri ve iyi biyo uyumlulukları sayesinde geleneksel yarı iletken kuantum noktalar ve organik boyalar ile karşısında üstünlük sağlarlar [58]. Bu özellikleri sayesinde, biyolojik etiketleme, biyolojik görüntüleme ve ilaç salınımı gibi alanlarda da potansiyel uygulamaları dikkat çekmiştir [59]. Karbon nanopartiküller, yakın kızıl ötesi (NIR) ışık uyarımı altında NIR spektral bölgede fotoluminesans emisyon sergileyebilir. NIR uyarımı ile uyarılan CNP'lerin NIR bölgedeki fotoluminesans emisyonlarının vücut dokularındaki görünmezliği biyoteknoloji uygulamalarında oldukça önemli ve yararlıdır [60,61]. Ayrıca CNP'lerin fotoluminesans emisyonları çözeltideki elektron alıcı ve verici moleküller ile sönümlendirilebilir ve bu sayede foto-uyarılmış CNP'ler mükemmel bir elektron alıcısı ve vericisi rolündedir [59, 62, 63]. CNP'lerin bu ilginç foto-uyarıma elektron transferi özellikleri ışık enerjisi dönüşümü, fotovoltaj cihazlar ve ilgili uygulamalarda heyecan verici fırsatlar sunmaktadır [64, 65]. CNP'ler hassas iyon tespiti için nanoprob olarak da kullanılabilir. Yani fotokataliz, biyogörüntüleme, optoelektronik, sensörler ve Yüzey Geliştirilmiş Raman Saçılması (SERS) CNP'lerin potansiyel uygulama alanlarını oluşturmaktadır.

2.2.1. Karbon nanopartiküllerin tarihi

2004 yılında Xu ve arkadaşları deşarjı yöntemini kullanarak grafitin nitrik asit (HNO_3) ile oksidasyonu sonucu tek-duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) sentezi sırasında floresans özellikli karbon nanopartikülleri keşfetmiştir. Bu buluştan sonra bu malzemeler karbon nanopartiküller olarak isimlendirilmiştir.

Floresans özellikli olan karbon nanopartiküllerin (CNP) 2004 yılındaki ilk keşfinden sonra günümüze kadar araştırmacılar CNP'lerin fotofiziksel davranışlarının kökenini anlamak, farklı sentez yöntemleri geliştirmek, yüzeylerini modifiye etmek ve ileri uygulamalarda kullanılmak üzere birçok çalışmalar yapılmıştır [53].



Resim 2.1. SWCNTler'in saflaştırıldıktan sonra farklı yapılarda sentezlenmiştir A) floresans karbonun 365 nm UV ışığı altındaki görüntüsü, B) tübüler karbonun TEM görüntüsü ve C) saflaştırılmış karbon nanotüplerin TEM görüntüsü [53]

2.2.2. Karbon nanopartiküllerin sentez yöntemleri

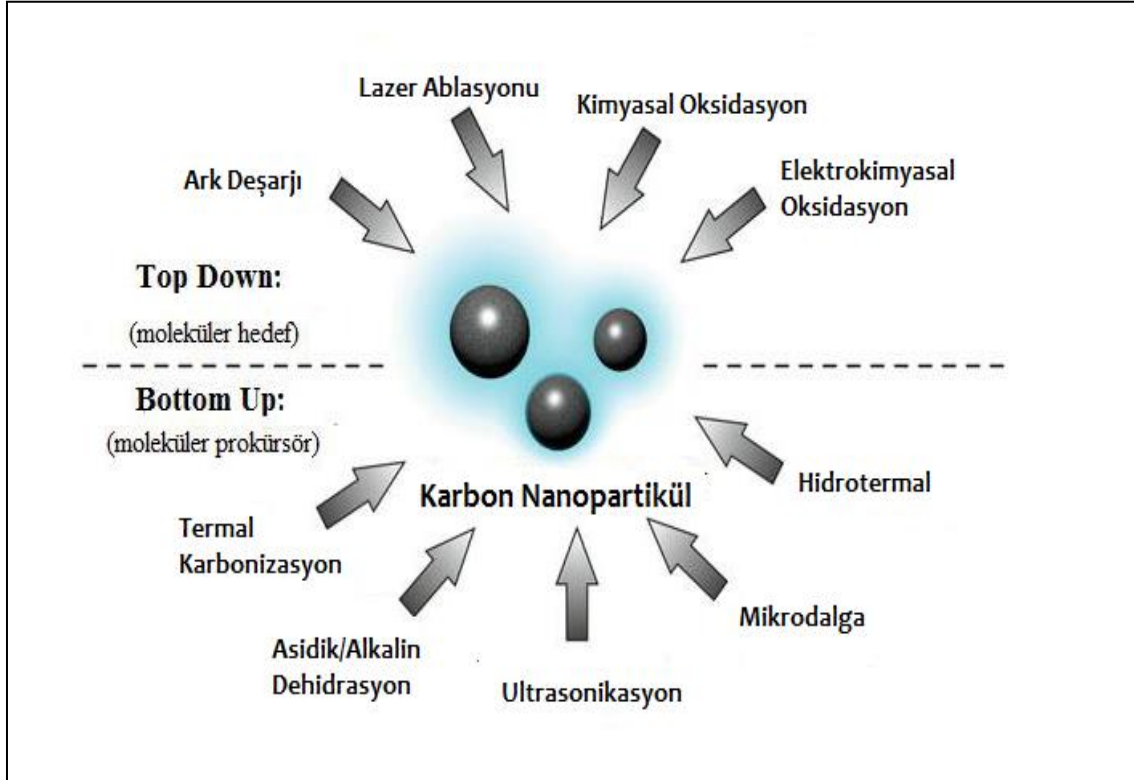
Karbon nanopartiküllerin sentezi için bir dizi yöntem geliştirilmiştir. Genel olarak, yaklaşımlar iki gruba ayrılabilir bunlar yukarıdan aşağı (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) olan yöntemlerdir.

Yukarıdan aşağıya indirme yöntemi, küçük karbon nanopartiküller oluşturmak için karbon nanotüpleri, grafen levhaları ve karbon elyafları gibi büyük karbon malzemelerinin kesilmesine dayanmaktadır. Örneğin Pan ve arkadaşları ön oksitlenmiş bir grafen levha kullanılarak hidrotermal bir yöntemle mavi grafen'leri sentezlemiştir [66]. Zhou ve arkadaşları karbon nanopartiküller üretmek için photo-Fenton reaksiyonu kullanarak bir grafen oksitin C-C bağlarını kırmıştır [67]. Mikrodalgayı bir enerji kaynağı olarak kullanan Li ve arkadaşları asidik koşullar altında bir grafen oksit keserek sentezlenmiş yeşilimsi sarı lüminesan grafen'leri sentezlemiştir [68]. Fakat bu yukarıdan aşağıya yönteminin reaksiyon koşulları ve saflaştırma işlemleri karmaşık ve zaman alıcıdır.

Yukarıdan aşağıya doğru yaklaşımın aksine, aşağıdan yukarıya olan yöntem ile iyi kontrol edilebilen karbon nanopartiküller üretilmiştir. Bununla birlikte, zorlu reaksiyon koşullarının üstesinden gelmek için, piroliz için bir ısıtma mantosu olarak kullanılarak ortak bir amino asit olan L-glutamik asit (Glu) 'i karbonize ederek basit ve hızlı bir yöntem olan aşağıdan-yukarıya yöntemi geliştirilmiştir. Bu, basit bir ısıtma işlemi ile yüksek

derecede flüoresan nitrojen katkılı karbon nanopartikül'lerin sentezi için L-glutamik asit kullanılmıştır [69].

Bunlar dışında karbon nanopartiküllerin farklı sentez yöntemleri de aşağıdaki resimde yer almaktadır.



Resim 2.2. Karbon nanopartiküllerin sentezinde kullanılan farklı yöntemler [54]

2.3. Metal İyonların Toksikitesi

Yaşamı sürdürebilmek için, hem içme hem de diğer yaşamsal faaliyetler için (örneğin tarımsal faaliyetler) güvenli ve yeterli suya ihtiyaç vardır. Ayrıca halk sağlığının iyileştirilmesi açısından suyun kalitesi çok önemlidir. Mikrobiyal, kimyasal ve radyolojik yönleri olan içme suyunun kalitesini belirlemek için üç önemli yön vardır. Patojenik bakteriler, virüsler ve helmintler gibi sudaki mikrobiyal kontaminantlar akut etkilere sahiptir ve bunlar da enfeksiyon ve hastalıklara neden olabilmektedir. Diğer taraftan organik bileşikler ve ağır metal iyonları gibi kimyasal kirleticiler genel olarak kronik etkilere sahiptir ve kanser ve Alzheimer hastalığı gibi hastalıklara sebep olmaktadır. Ayrıca, radyoaktif bileşikler gibi radyolojik kirletici maddeler, kanser dahil ciddi hem akut

hem de kronik hastalıklara neden olabilmektedir. Bu nedenle, insanlara güvenli içme suyu sağlamak için, risk faktörlerini belirlemek ve uygun tedavi yöntemlerini belirlemek için içme suyunun hızlı ve güvenilir analizi çok önemli olmaktadır [70].

Metal iyonları, madencilik, fosil yakıtların yanması ve endüstriyel atık gibi endüstriyel faaliyetlerle çevreye yaygın bir şekilde yayılmaktadır. Kurşun, cıva ve kadmiyum, toksik metal iyonları arasında en zehirlileridir ve bunların Avrupa Birliği tarafından elektronik cihazlarda kullanımı yasaklanmıştır [71]. Bu üç metal dışında, bakır, çinko, alüminyum ve gümüş gibi birçok metal iyonları da, insanlar için toksisitesi kanıtlamıştır. Bu metal iyonlarına çok düşük seviyelerde maruz kalma bile ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Örneğin, kurşun, özellikle çocuklarda nörolojik, kardiyovasküler ve gelişimsel bozukluklara neden olabilmektedir [71]. Benzer şekilde, kadmiyumun insan sağlığı üzerinde birçok ciddi etkisi bulunmaktadır. Kadmiyuma kronik maruz kalma kanser, kalp damar hastalıkları ve böbrek yetmezliğine neden olabilmektedir [71]. Öte yandan vücuttaki cıva birikmesi, temel olarak motor bozukluklar ve Minamata hastalığı gibi sinir sistemi ile ilişkili hastalıklara neden olabilmektedir [72].

Alzheimer ve Parkinson hastalıkları gibi nörolojik hastalıklar üzerinde alüminyum, demir, bakır ve çinkonun çok fazla etkisi bulunmaktadır [73, 74].

2.4. Metal Nanopartiküllerin Kullanıldığı Metal İyonların Tayini

Sudaki metal iyonlarının saptanması için geliştirilen en yaygın yöntemler, ICP-MS, AAS, HPLC ve XRF gibi kromatografik ve spektroskopik tekniklere dayanmaktadır. Bu yöntemler, çeşitli metal iyonlarını çok hassas bir şekilde ölçmektedir. Örneğin, Karunasagar ve arkadaşları ICP-MS sistemi ile plazmada 1 ng / lt miktarda Hg^{2+} iyonunu tespit etmişlerdir [38]. Maciel ve arkadaşları AAS [39] kullanarak Cd^{2+} iyonlarının 80 ng / lt saptama sınırına sahip olduğunu saptamışlardır. Her ne kadar bu yöntemler iyi bir duyarlılığa sahip olsa da, karmaşık ve pahalı prosedürlerdir.

Eloksal sıyırma voltametri, sıyırma kronopotansiyometri ve rekabetçi ligand dengeleme-yüzerme katodik sıyırma voltametri gibi elektrokimyasal yöntemler de sulu ortamda metal iyonu tespiti için yaygın olarak uygulanmıştır [75]. Bu yöntemler, çok seçici

olmakla beraber yeterli duyarlılık sağlamak için uzun bir süreye (yaklaşık 20 dakika) ihtiyaç duyulmaktadır [76].

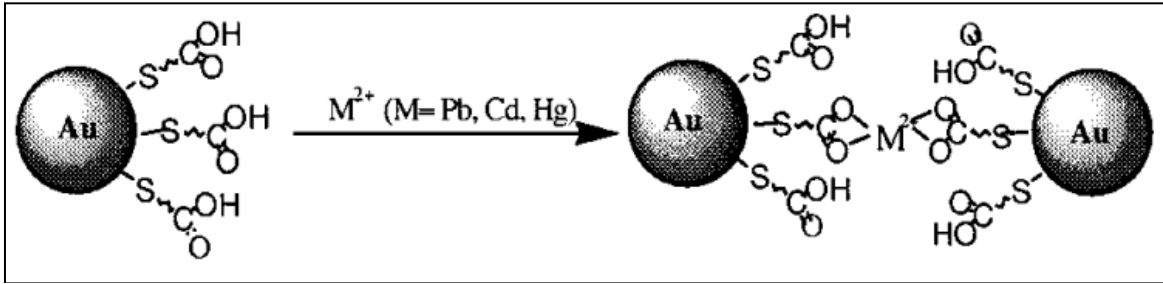
Son zamanlarda, metal nanoparçacık (çoğunlukla altın veya gümüş) kullanılarak toksik metal iyon tespit etmek için ortaya çıkan analizler, yukarıda belirtilen yöntemlere göre basit ve düşük maliyetli bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır [11]. Bu deneyler, metal iyonlarının varlığında modifiye edilmiş yüzey (aptamerler, peptitler vb.) ile metal nanopartiküllerin kontrollü bir şekilde toplanmasına dayanmaktadır. Metal nanopartiküllerin analit iyonları varlığında toplanması nanopartiküllerin rengini değiştirmektedir. Bu nedenle, herhangi bir ekipmana ihtiyaç duymadan (yani, renk değişimlerinin çıplak gözle gözlemlenmesi) basit bir UV absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak metal iyonlarının hızlı ve hassas bir şekilde saptanması sağlanabilmektedir.

Temel kalorimetrik tayinlerden biride nanopartikül yüzeyine şelatlama ajanları kullanılarak metal iyonlarının eklenmesidir. Şelatlama maddesi, metal iyonları ile kompleksler oluşturur ve nanoparçacık agregasyonunu teşvik eder, bu da nanoparçacık solüsyonunda renk değişikliğine neden olmaktadır. Renk değişimi çıplak gözle ve / veya bir UVspektrofotometre kullanılarak kolayca tespit edilebilmektedir. Metal iyonu tespiti için sensörler hazırlamak üzere DNA, aptamerler ve küçük organik moleküller dahil birçok farklı kenetleme maddesi kullanılmıştır.

2.4.1. Ağır metal iyonlarının saptanması

Hupp ve arkadaşları AuNP'ler kullanarak metal iyon tespitini gerçekleştirmişlerdir [6]. Mua ise ilk kez 13 nm boyutunda küresel AuNP'leri metal iyonları ile kaplamıştır. Deneyde Mua, ağır metal iyonlarının fonksiyonelleştirilmiş AuNP'lerin yüzey karboksilatları ile şelatlandırılmasından sonra kırmızı ile mavi renk değişimi yoluyla üç ortak ağır metal (Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Hg^{2+}) saptayabilmiştir (Resim 2.3) [6]. Bununla birlikte, sensörün seçiciliği zayıftır ve pratik uygulamalarını sınırlamıştır, üç metal iyonunun tümü için μM seviyesinde tespit yapabilmektedir. Ayrıca Chen ve arkadaşları [77], karboksilat ile fonksiyonelleştirilmiş AuNP'leri kullanarak Pb^{2+} iyonlarının tespitini bildirmişlerdir. Başlangıçta, fonksiyonelleştirilmiş AuNP'ler, karboksilik asit tortuları arasında hidrojen bağı nedeniyle, metanol içeren su içinde toplanmıştır. Daha sonra, hidrojen bağının kırılmasına bağlı olarak Pb^{2+} iyonlarının eklenmesiyle maviden kırmızıya renk değişimi

gözlenmiştir [77]. Son zamanlarda, Lee ve arkadaşları triazol-asetat fonksiyonelleştirilmiş AuNP'leri (TTA-AuNP'ler) kullanarak Pb^{2+} 'nın çok hassas ve seçici bir şekilde tespit edildiğini bildirmiştir. Pb^{2+} varlığında, karboksil grubu ve triazol aracılığıyla Pb^{2+} ve TTA arasında bir köprü oluşturulmuştur. Bu nedenle, bir AuNP toplanması meydana gelmiş ve kırmızıdan mor renge doğru bir renk değişimi gerçekleşmiştir. Bu sensör 16.7 nM kadar düşük Pb^{2+} iyonunu algılayabilmektedir. Bu hassas sensör suda da denemiştir. Kolorimetrik sensörler kullanarak suda Hg^{+2} tespit etmek için de birçok çaba gösterilmiştir [78].



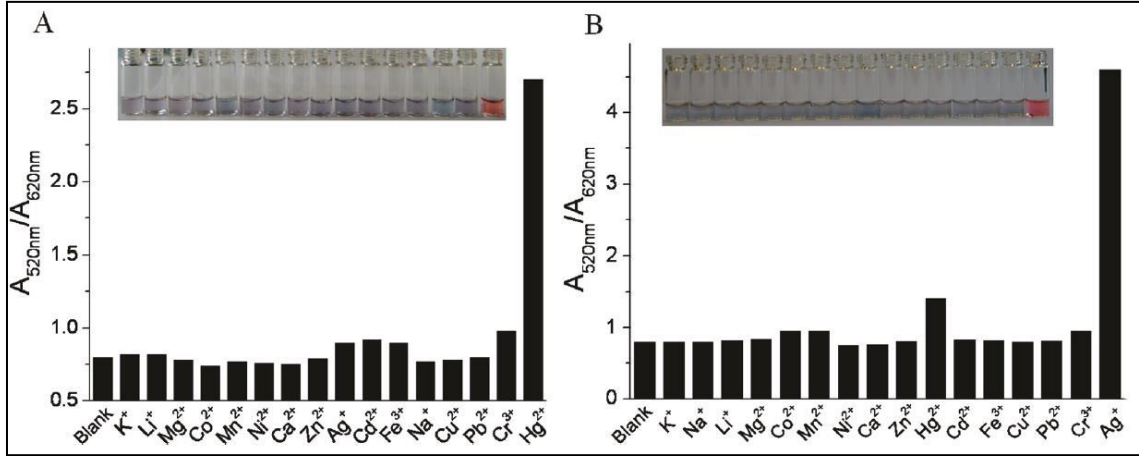
Resim 2.3. Metal iyonları kullanılarak kaplanmış AuNP'lerin şematik gösterimi [6]

2.4.2. Diğer metal iyonların tespiti

Metal olmayan nanopartikül bazlı sensörler kullanılarak da ağır metal iyonları tespit edilmiştir. Örneğin, Lin ve arkadaşları [79], fonksiyonelleştirilmiş AuNP'leri kullanarak K^+ iyonlarının kolorimetrik tespitini bildirmişlerdir. Fonksiyonelleştirilmiş AuNP'ler ve K^+ iyonları bir kompleks oluşturmuş ve AuNP'leri birleştirmiştir; buna göre AuNP'nin kırmızıdan maviye renk değişimi gözlenmiştir.

2.4.3. Çoklu metal iyonların seçiciliğinin saptanması

Pratik uygulamalar için aynı analizi kullanarak birden fazla metal iyonunu tespit etmek çok cazip olmakla beraber analiz için gerekli olan zaman ve maliyeti azaltacaktır. Bu amaçla, Lou ve arkadaşları [80], Hg^{2+} ve Ag^+ iyonlarını eş zamanlı olarak saptamak için basit ve hızlı optik bir tahlil bildirmişlerdir. Hg^{2+} veya Ag^+ 'yı, askorbik asit (AA) yardımıyla stabilize edilmiş AuNP'lere indirmişlerdir.



Resim 2.4. Hg^{2+} veya Ag^+ 'yi, askorbik asit (AA) yardımıyla stabilize edilmiş AuNP'ler

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Tez çalışması kapsamında; kloroaurik asit ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ % 99,9), sodyumsitratdihidrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), L-glutamik asit (Glu), Civa(II)nitrat monohidrat($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bakır(II)sülfat pentahidrat($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), alüminyumsülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), demir(II)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), krom(III)nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), kadmiyumsülfat(CdSO_4) Sigma firmasından temin edilmiştir. Ultra saf su Direct-Q® 3UV-R sisteminden elde edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan laboratuvar ekipmanları

Sulu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su Direct-Q® 3UV-R cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Tüm tartımlarda, DENVER S403-TP214 marka hassas terazi kullanılmıştır. UV-VIS ölçümlerinde Optizen® Spektrofotometre kullanılmıştır. Karıştırma işlemi için, Fisherbrand® VortexWhirlimixer, manyetik ısıtıcı olarak ise; Heidolph 3001 series MR 3001 K kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Altın nanopartiküllerin hazırlanması

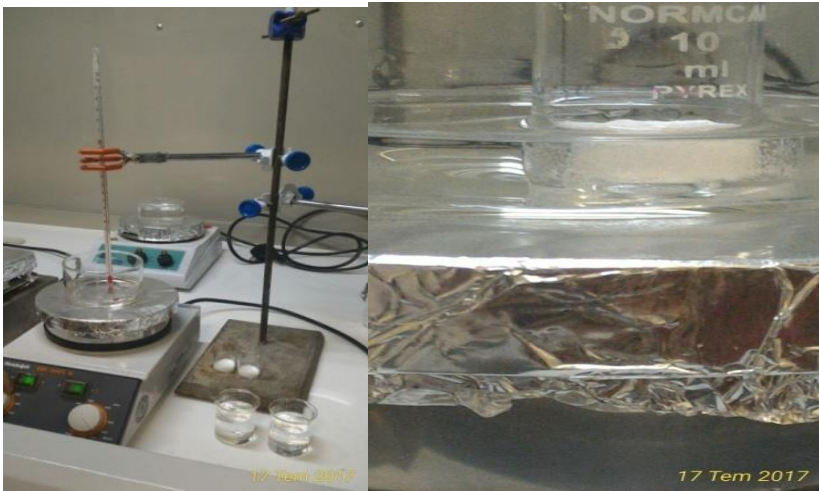
Altın nanopartiküller Turkevich metodu kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak 3:HCl 1:HNO₃ oranında kral suyu hazırlanmıştır. Manyetik balıklar ve tüm cam malzemeler kral suyundan geçirilmiş ve ultra saf su ile yıkanmıştır. % 1'lik HAuCl_4 hazırlanması için 50 mg HAuCl_4 tartılıp 5 ml su içinde çözülmüştür. % 1'lik sitrat çözeltisinin hazırlanması için 25 mg $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2,5 ml saf su ile hazırlanmıştır. Daha sonra 100 ml ultra saf su 300 °C de kaynatılmış ve 5 ml HAuCl_4 çözeltisi eklenmiş ve 1 dakika daha kaynamaya bırakılmıştır. Son olarak koloidal parçacıkların indirgenmesi için üzerine % 1 lik 2,5 ml sitrat çözeltisi ilave edilmiş ve hızlı bir şekilde karışmaya bırakılmıştır. İlk önce rengi mor olan çözeltinin rengi sonrasında tuğla kırmızısına dönmüştür. Bu sayede altın nanopartiküller elde edilmiş ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.



Resim 3.1. Sentezlenen altın nanopartiküllerin görüntüsü

3.2.2. Karbon nanopartiküllerin hazırlanması

Karbon nanopartiküller L-Glutamik asit amino asitinin hidrotermal pirolizi ile hazırlanmıştır. Bunun için 2 g L-glutamik asit tartılmış 10 ml lik behere eklenmiş ve silikon yağı banyosunda 185 °C de ısıtılmıştır. Rengi beyazdan sarıya dönmeye başlayınca alınıp daha önce hazırlanan 25 ml lik saf suyun içerisinde çözülmüş ve yarım saat güneş ışığının altında bekletilmiştir.



Resim 3.2. Sentezlenen karbon nanopartiküllerin deneysel düzeneği

3.2.3. Altın nanopartikül – karbon nanopartikül konjugatlarının hazırlanması

Hem düşük hemde yüksek derişimlere hitap eden bir sensör hazırlamak istenildiği için, AuNP ve CNP'lerin miktarı 10 nM, 100 nM ve 500 nM Hg⁺² çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. Deneyler sırasında en uygun konjugatın kullanılması için ilk olarak tayin edilecek olan Hg⁺² metalinin 10 nM, 100 nM, 500 nM'lık çözeltileri ile karbon nanopartiküllerin hacmi sabitlenmiştir. Altın nanopartiküllerin hacmi sırası ile arttırılarak (100, 150, 200, 250, 500 µl) ağır metallerle etkileştirilen konjugatların dalga boyu ve absorbans değerleri ölçülmüştür. Sonrasında altın nanopartiküllerin hacmi sabitlenmiş (100 µl) ve 10 nM, 100 nM, 500 nM'lık Hg⁺² çözeltisi için karbon nanopartiküllerin hacmi (100, 150, 200, 250, 500 µl) sırası ile arttırılmıştır. Bu işlem sonrasında konjugatların dalga boyu ve absorbansı ölçülmüştür. Deney sonucunda 10 nM, 100 nM, 500 nM'lık Hg⁺² çözeltisi varlığında en iyi cevap veren konjugatların hazırlanması için altın ve karbon nanopartikül miktarı belirlenmiştir. Kontrol deneyleri ise Hg⁺² metalinin bulunmadığı aynı hacimde saf su çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Sensörün göreceli yanıtı aşağıdaki formüle göre belirlenmiş ve grafiğe geçirilmiştir.

$$\Delta A = [A]_c - [A]_t$$

c : Kontrol deneyleri (Saf su kullanıldığı durumda en yüksek absorbansın dalga boyu)

t : Metal konsantrasyonu varlığında verdiği en yüksek absorbansın dalga boyu

3.2.4. Nanopartiküllerin karakterizasyonu

Elde edilen nanopartiküllerin karakterizasyonu için, geçirgenlik elektron mikroskopi ile boyut analizi (TEM), yapısal analiz (XRD, XPS ve FTIR) ve optik analiz (UV-VIS) gerçekleştirilmiştir.

Geçirgenlik elektron mikroskopi ile boyut analizleri

AuNP, CNP, AuNP-CNP konjugatlarının boyut analizleri için Geçirgenlik Elektron Mikroskop'u (TEM) ölçümlerine başvurulmuştur. Ölçümler Jeol 2100 200 kV TEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. TEM ölçümleri için optimum oranda seyreltilen nanopartikül çözeltileri grid üzerine damlatılmış ve vakum ortamında kurutulmuştur. Daha sonra partiküllerin boyut analizleri optimum açısız büyütme ile görüntülenmiştir.

XRD, XPS ve FTIR ile yapısal analizler

Hazırlanan nanopartiküllerin yapısal analizleri için ilk olarak FTIR-ATR ölçümlerine başvurulmuştur. Bu işlem için hazırlanmış olan nanopartikül çözeltileri FTIR-ATR spektrumlarının eldesi için hücre üzerindeki kristale direk damlatılmış ve 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında taranmıştır.

Daha sonra diğer bir yapısal analiz olan XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin elementel bileşenlerinin analizi için en önemli araştırmalardan biri karbon, hidrojen ve azotun miktarının belirlenmesidir. Bu nedenle nanopartiküllerin yapılarının aydınlatılması için XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Yapının morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için son olarak X- Işını Kırınımı metoduna başvurulmuştur. Bu sayede nanopartiküllerin kristaloğrafik yapısı belirlenmiştir.

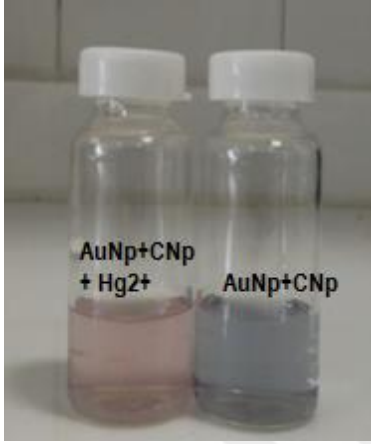
UV spektrofotometre ile optik analizler

Hg^{+2} metalinin varlığının tespiti için UV görünür bölge analizleri gerçekleştirilmiştir. UV analizleri için daha önce 3.2.3'te belirtilmiş olan yöntemle belirlenmiş olan altın ve karbon nanopartikül miktarları kullanılmıştır. İlk olarak altın nanopartikülleri ağır metal çözeltisi ile etkileştirilmiş daha sonra üzerlerine karbon nanopartiküller eklenmiştir. Kontrol deneyleri için içinde ağır metal bulunmayan aynı hacimde saf su çözeltileri altın nanopartiküllerle etkileştirilmiş daha sonra üzerine karbon nanopartiküller eklenmiştir. UV'de 500 ila 650 nm arasında absorbans ölçümü gerçekleştirilmiş ve en yüksek absorbansın yapıldığı nokta belirlenmiştir. Deneyler sırasında absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı ama dalga boyunda bir kayma olduğu gözlenmiştir. Veriler grafiğe geçirilirken kontrol grubunun absorbans değeri örneğin absorbansından çıkarılarak kayma miktarı ile ağır metal konsantrasyonu ilişkilendirilmiştir.

3.2.5. Altın nanopartikül – karbon nanopartikül konjugatlarıyla analizlerin gerçekleştirilmesi

Deney esnasında tüm absorbans ölçümler aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Bu şartlar oda sıcaklığında absorbans için 5 nm de bir 500 ile 650 nm arasında ki absorbans spektrumları kaydedilerek gerçekleştirilmiştir. Gerçek zamanlı absorbans ölçümleri için ultra saf ile 10

kat seyreltirmiş olan 300 µl çözelti (100 µl AuNP - 200µl CNP) kuartz tüplere konularak üzerine 2 ml Hg⁺² çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanmış olan karışımın absorbans yoğunluğu UV spektrofotometre kullanılarak taranmıştır ve sensörün göreceli yanıtı 3.2.3’de belirtildiği üzere grafiğe geçirilmiştir.



Resim 3.3. AuNP-CNP konjugatı ve AuNP-CNP konjugatının Hg⁺² ile etkileştirilmiş görüntüleri

3.2.6. Hg⁺² nin derişim taraması

Hg⁺²'nin derişim taramasında için farklı derişimlerde Hg⁺² çözeltisi (1, 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 500 nM) hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler yukarıdaki yöntemde belirtildiği gibi AuNP-CNP konjugatları ile etkileştirilmiş, 30 sn bekletilmiş ve absorbanslar ölçülmüştür. Absorbans değerlerindeki kayma grafikte gösterilmiştir.

3.2.7. Hazırlanmış olan sensör sisteminin seçiciliğinin belirlenmesi

Atık sularda en çok bulunan ağır metaller, Hg⁺², Fe⁺², Cu⁺², Cd⁺², Cr⁺³, Al⁺³ olduğu için deneysel çalışmalarda bu ağır metaller tercih edilmiştir. Her bir ağır metalin (Hg(NO₃)₂.H₂O, CuSO₄.5H₂O, Al₂(SO₄)₃.18H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, Cr(NO₃)₃. 9H₂O, CdSO₄) kullanılacak konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır.

Konjugatların hangi ağır metal iyonlarına cevap vereceğini belirlemek için; 50 nM ve 100 nM derişimlerde seçicilik testleri gerçekleştirilerek, en iyi cevabı Hg⁺² metalinin verdiği belirlenmiştir. Bunun üzerine her bir metal iyonu için seçicilik katsayısı (k) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$k = \Delta A_{\text{Hg}} / \Delta A_{\text{metal iyonu}}$$

Böylelikle hazırlanmış olan optik sensörün Hg^{+2} ye karşı gösterdiği seçicilik, diğer metal iyonları ile karşılaştırılmıştır.

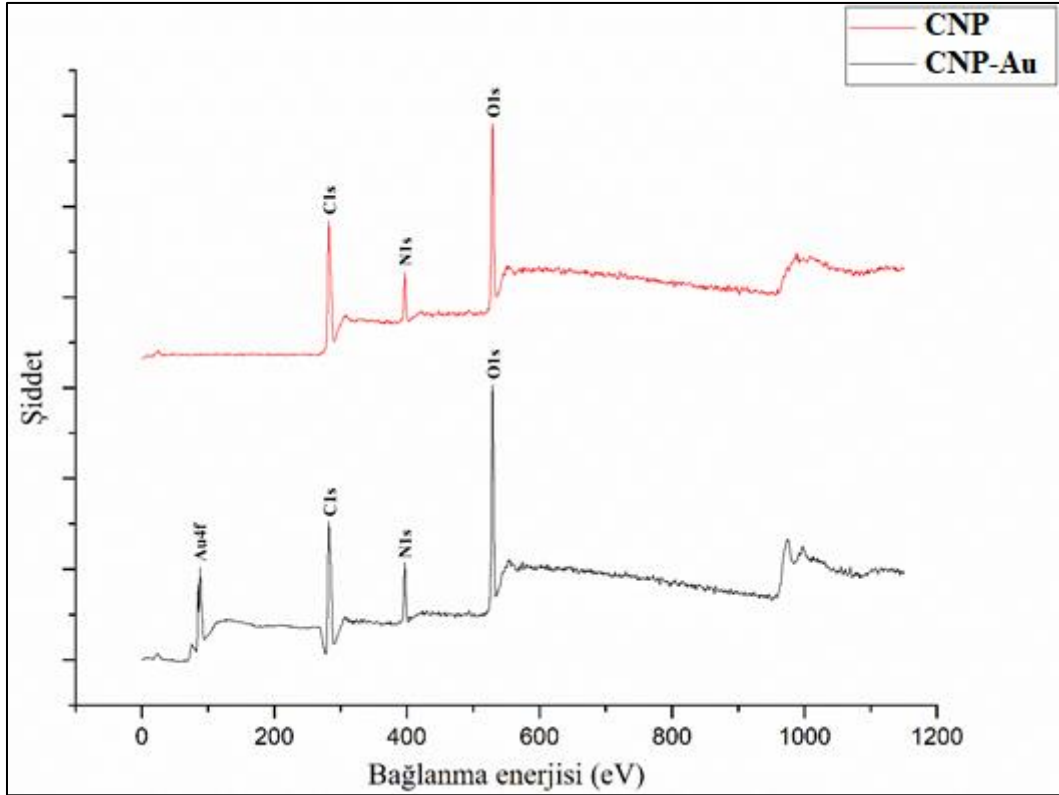
3.2.8. Sensör sisteminin gerçek örneklerle kinetik analizlerinin gerçekleştirilmesi

Hazırlanmış olan optik sensörün doğal kaynaklarda denenmesi için göl suyu kullanılmıştır. Kullanılan göl suyu Ankara Gölbaşı Mogan Gölü'nden alınmıştır. Analiz öncesi göl suyu safsızlıklardan uzaklaştırılması için WhatmanNo 1 cam elyaf kağıdı yardımıyla süzülmüştür. Analizler 3. 2. 6'da belirlenen yöntemle gerçekleştirilmiştir. Ancak gerçek örnekte girişim yapabilecek çok fazla yapı olduğunda derişim taraması ancak yüksek konsantrasyonlarda uygulanmıştır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

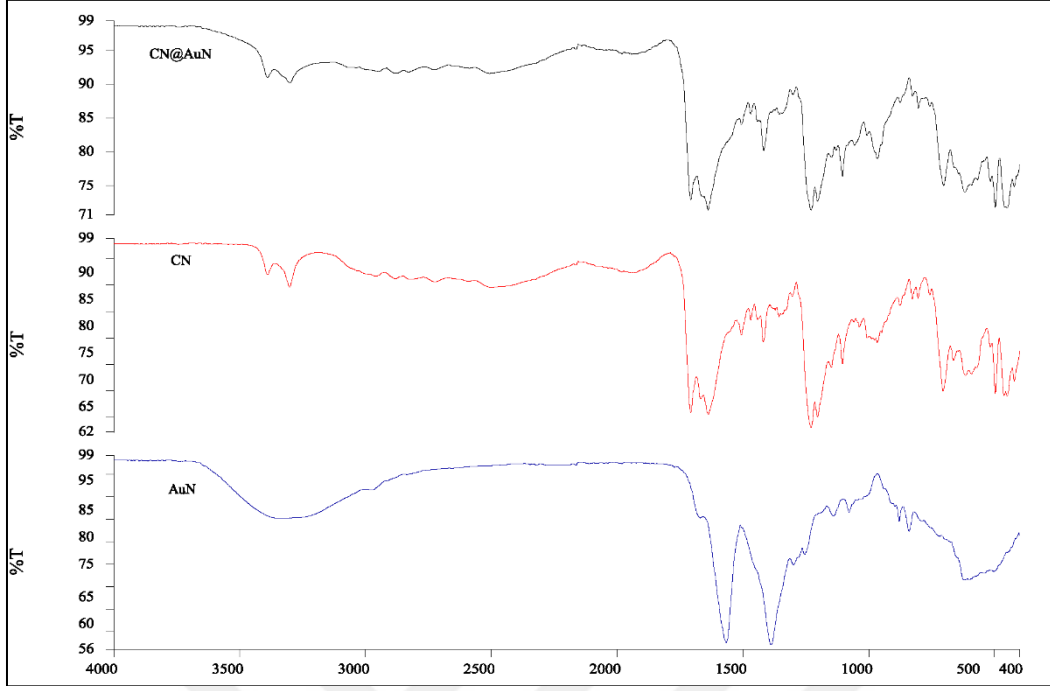
4.1. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Nanopartiküllerin yapısal karakterizasyonunun gerçekleştirilmesinde XPS ve FTIR analiz yöntemleri kullanılmış ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Nanopartiküllerin XPS analizleri

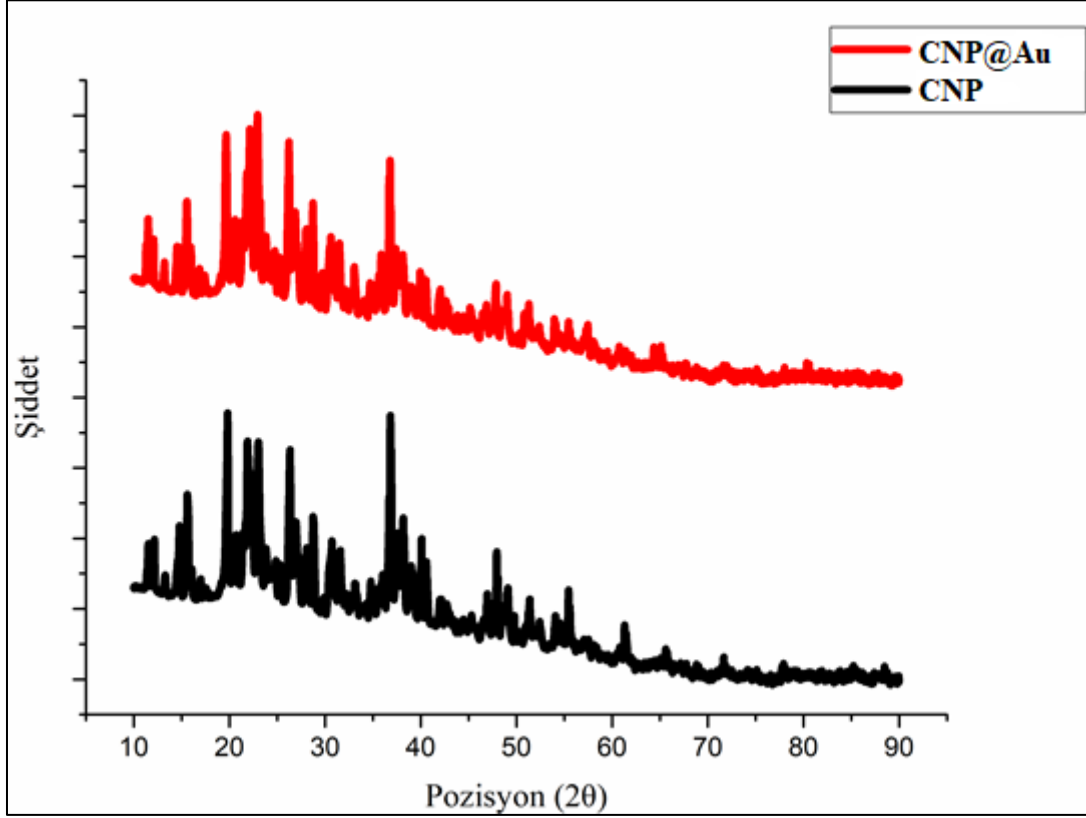
XPS spektrumları incelendiğinde karbon nanopartikül yapısındaki karbon, azot ve oksijenden gelen pikler görülmektedir. İki spektrum karşılaştırıldığında konjugasyon sonrası 88 eV civarında altın nanopartiküllerden kaynaklı Au4f piki görülmektedir.



Şekil 4.2. Nanopartiküllerinin FTIR-ATR spektrumları; CNP-AuNP konjugatı (siyah pik), CNP (kırmızı pik), AuNP (mavi pik)

Nanopartiküllerin kimyasal yapılarının belirlenebilmesi için FTIR spektroskopisi ölçümlerinden yararlanılmıştır. Asimetrik/simetrik 3600 cm^{-1} civarında OH gerilmeleri, COO- gerilmeleri $1590/1370\text{ cm}^{-1}$ civarında, alifatik CH_2 gerilmeleri 2950 cm^{-1} civarında, 1150 cm^{-1} civarında C-O gerilmeleri, 1070 cm^{-1} civarında C-C gerilmeleri altın nanopartiküllerin sitrat immobilizasyonu sonucunda AuNP spektrumunda görülmektedir. CNP'lerden kaynaklanan karbon yapısının oluştuğunun kanıtı olan C=C gerilme bantları 3000 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} 'de pikler halinde gözlenmiştir. 3100 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pik ise karboksilik asidin sahip olduğu O-H gerilmesinden dolayı oluşmuştur. Aynı zamanda 1700 cm^{-1} civarında gözlenen güçlü pik ise karboksilik asitten ve amidten gelen C=O gerilme bantlarının kombinasyonundan kaynaklanmaktadır. Yapıdaki O-H ve C-O gerilme pikleri karboksilik asit varlığını göstermektedir. Amidten kaynaklanan C=O gerilmeleri ve yeni oluşmuş olan amidten gelen N-H gerilme bantları amin ve karboksil grupları arasında oluşan amid bağlarının göstergesidir. Tüm yapılarda gözlenen amin N-H gerilme titreşimleri, L-glutamik asidin ve CNP'lerin sahip olduğu amin gruplarının varlığını göstermektedir. Ancak spektrumlardan da görüldüğü üzere bu gerilme titreşimleri CNP'lerde daha güçlüdür. Oksijen ve azot içeren grupların varlığı yapının suda çözünürlüğünün yüksek olduğunun ve yapının kararlı olduğunun bir ölçüsüdür.

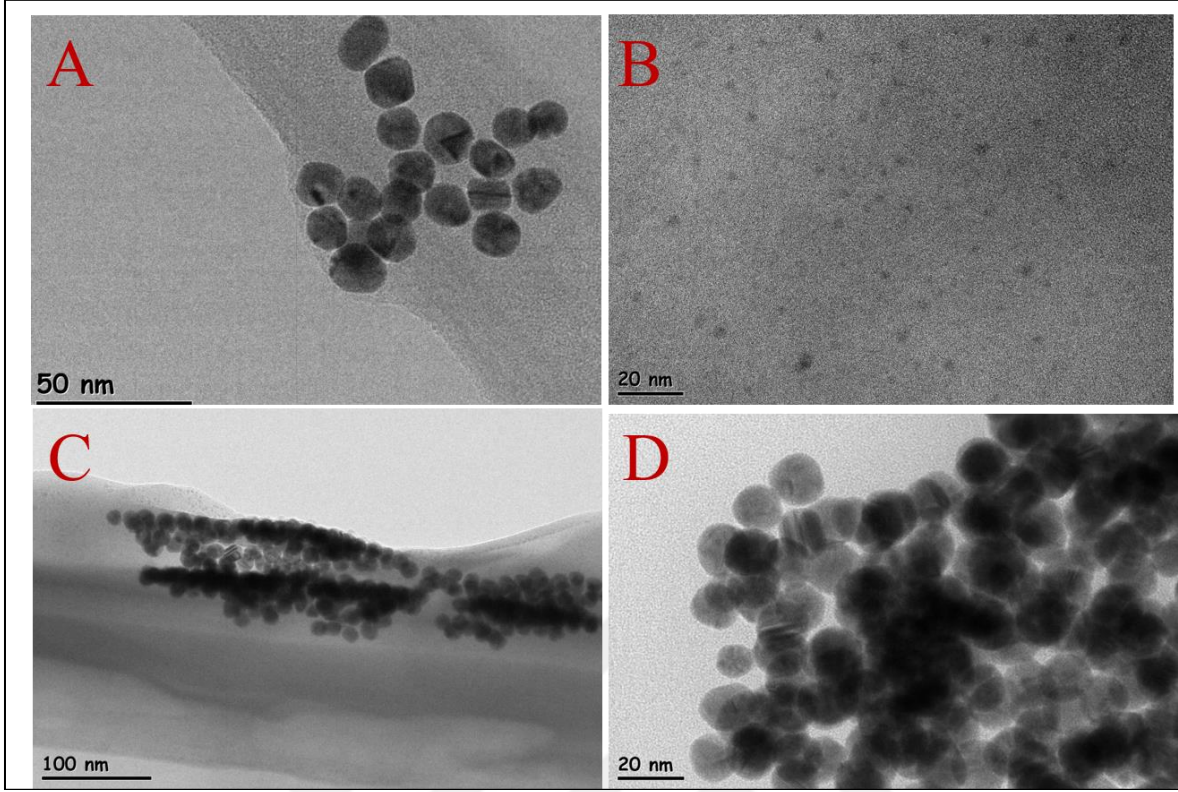
Sentezlenen nanopartiküllerin morfolojik yapısının belirlenmesinde XRD tekniği kullanılmıştır. Nanopartiküllerin XRD spektrumu Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Nanopartiküllerinin XRD spektrumları

Altın nanopartiküller ile karbon nanopartiküllerin kristal yapılarının belirlenmesi için XRD spektrumları alınmış iki spektrum karşılaştırıldığında $2\theta = 25^\circ$ 'de zayıf geniş bantlar CNP kırınım pikine karşılık gelmektedir. Bu, esas olarak, karbonlar arasındaki d-boşluğunu arttıran oksijenli grupların varlığından kaynaklanmaktadır. CNP konjuge altın nanopartiküllerin XRD spektrumunda ise zayıf olmasına karşın 44° , 64° ve 77° 'deki kırınım pikleri altın nanopartiküllerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar nanopartiküllerin kristal yapıda sentezlendiğini ve altın nanopartiküllerin CNP üzerine konjuge olduğunu göstermektedir.

Son olarak nanopartiküllerin yüzey morfolojisinin ve şekillerinin belirlenmesi için TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin farklı büyütme oranlarında alınan TEM görüntüleri Şekil 4.4’de verilmiştir.

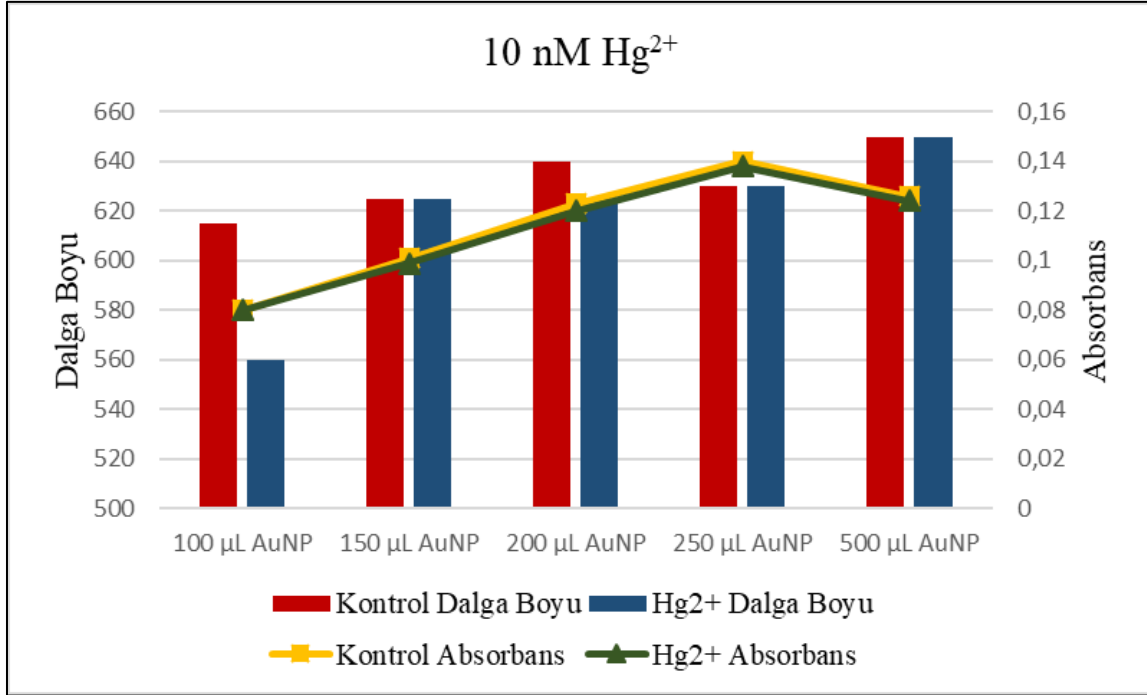


Şekil 4.4. AuNP (A), CNP (B), AuNP-CNP (C) ve AuNP-CNP (D) nanopartiküllerinin TEM görüntüleri

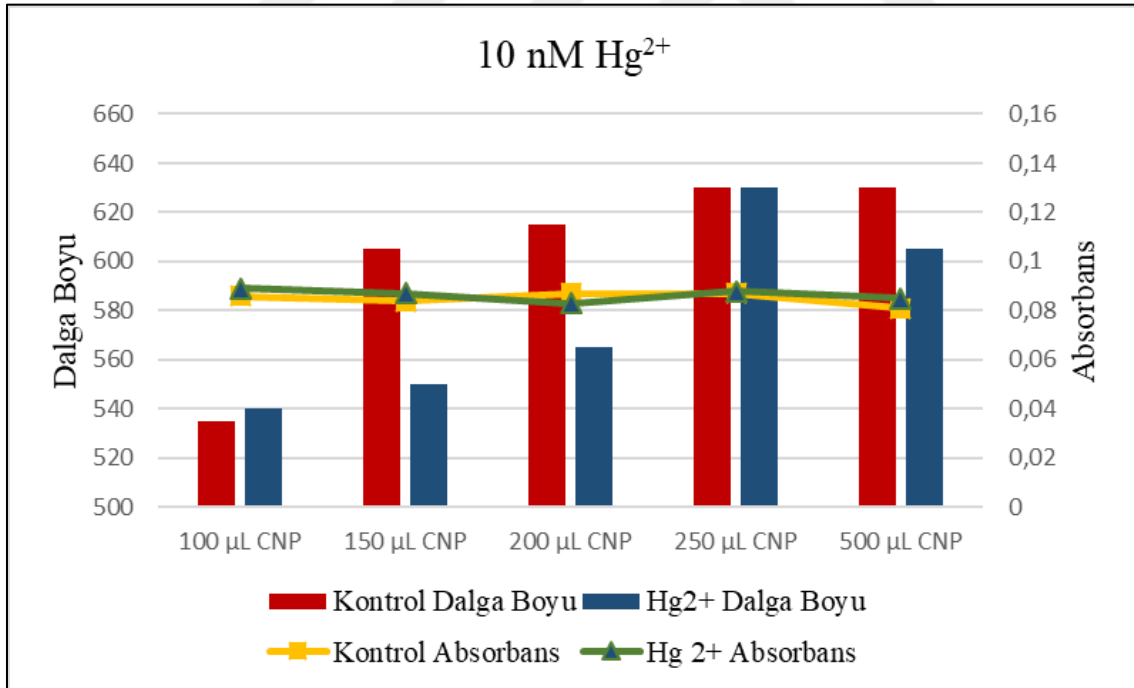
Altın nanopartiküllerin küresel formda ve yaklaşık 40 nm boyutlarında olduğu şekillerden anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 4.4’de küresel formda ve dar boyut dağılımında yaklaşık 5 nm boyutunda karbon nanopartiküllerin başarılı bir şekilde sentezinin gerçekleştiği de görülmektedir. Şekil 4.4’de altın ve karbon nanopartiküllerin beraber oluşturduğu konjugatların TEM görüntüleri incelendiğinde ise görüntülerdeki kontrast farkı konjugatların başarılı bir şekilde birleştirildiğini göstermektedir.

4.2. Altın Nanopartikül – Karbon Nanopartikül Konjugatlarının Hazırlanması

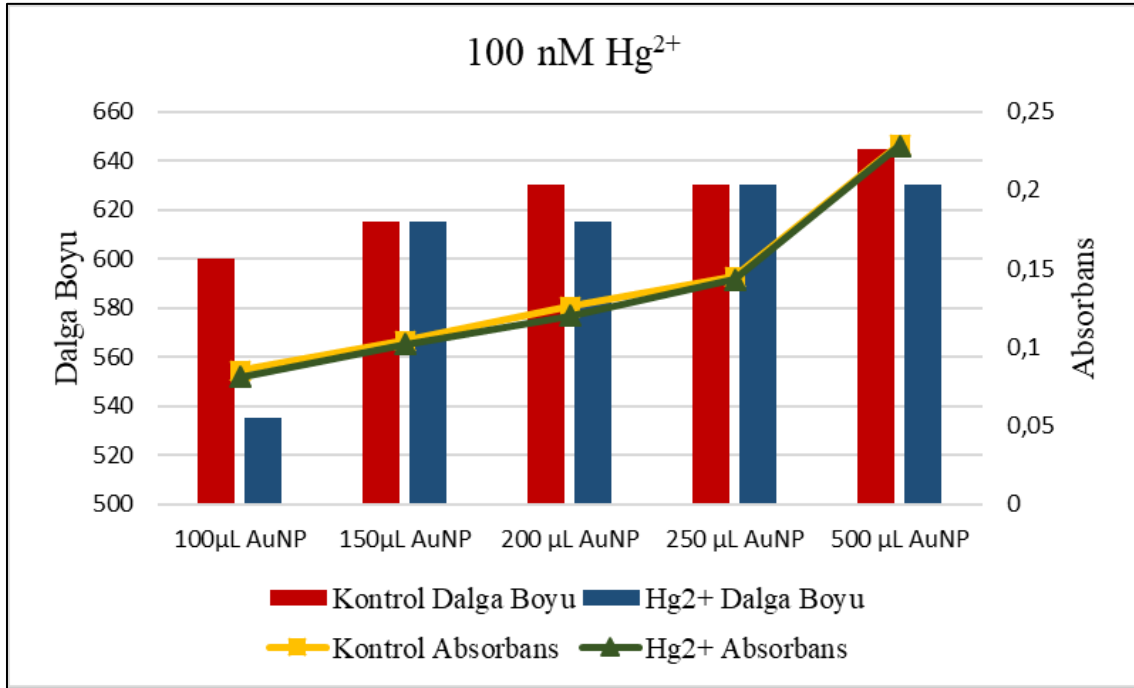
Yöntem 3.2.3’de belirtildiği şekilde analizler esnasında kullanılacak konjugatların hazırlanması için AuNP ve CNP optimize edilmiştir. 10 nM, 100 nM ve 500 nM Hg^{+2} için gerçekleştirilen deneylerde elde edilen veriler aşağıdaki şekilde grafiğe geçirilmiş ve hem yüksek hemde düşük derişimlerde Hg^{+2} için 100 μ L altın ve 200 μ L karbon nanopartikülün kullanılması ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir.



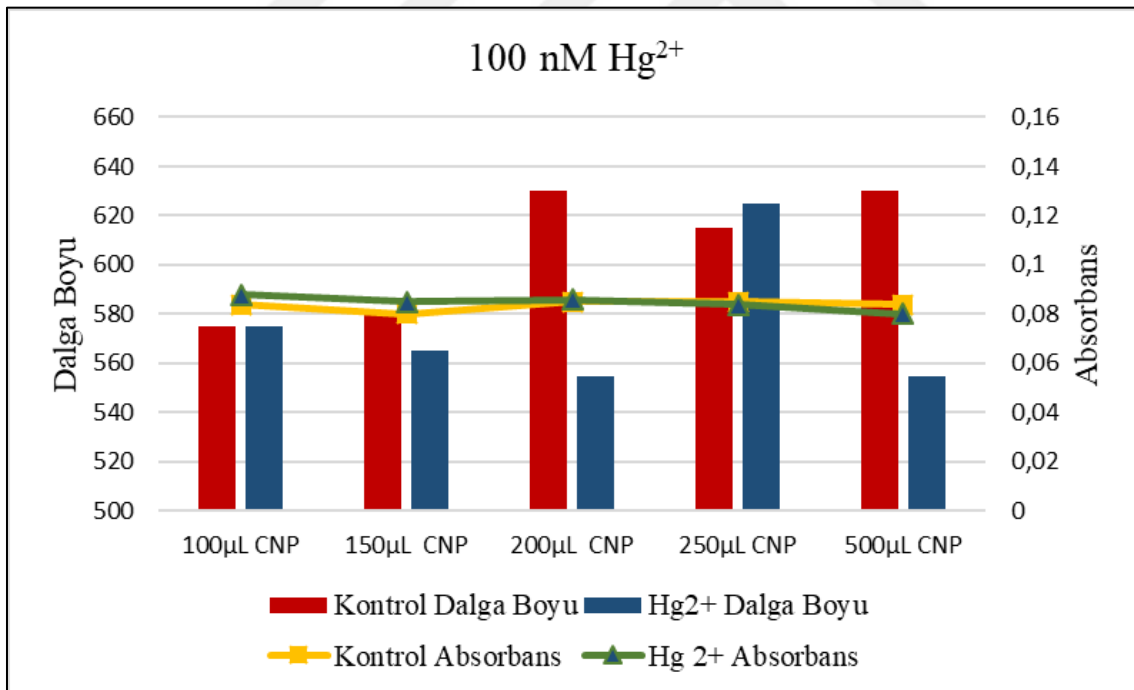
Şekil 4.5. 10 nM Hg²⁺ için optimum AuNP miktarının belirlenmesi



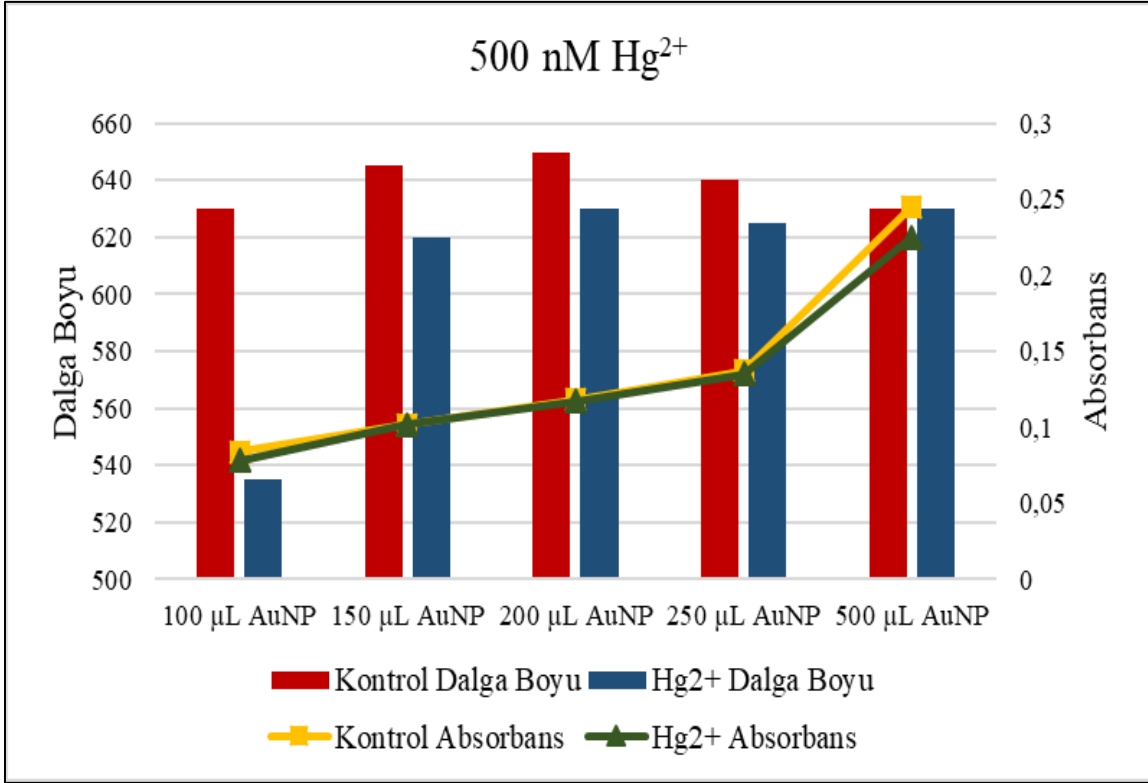
Şekil 4.6. 10 nM Hg²⁺ için optimum CNP miktarının belirlenmesi



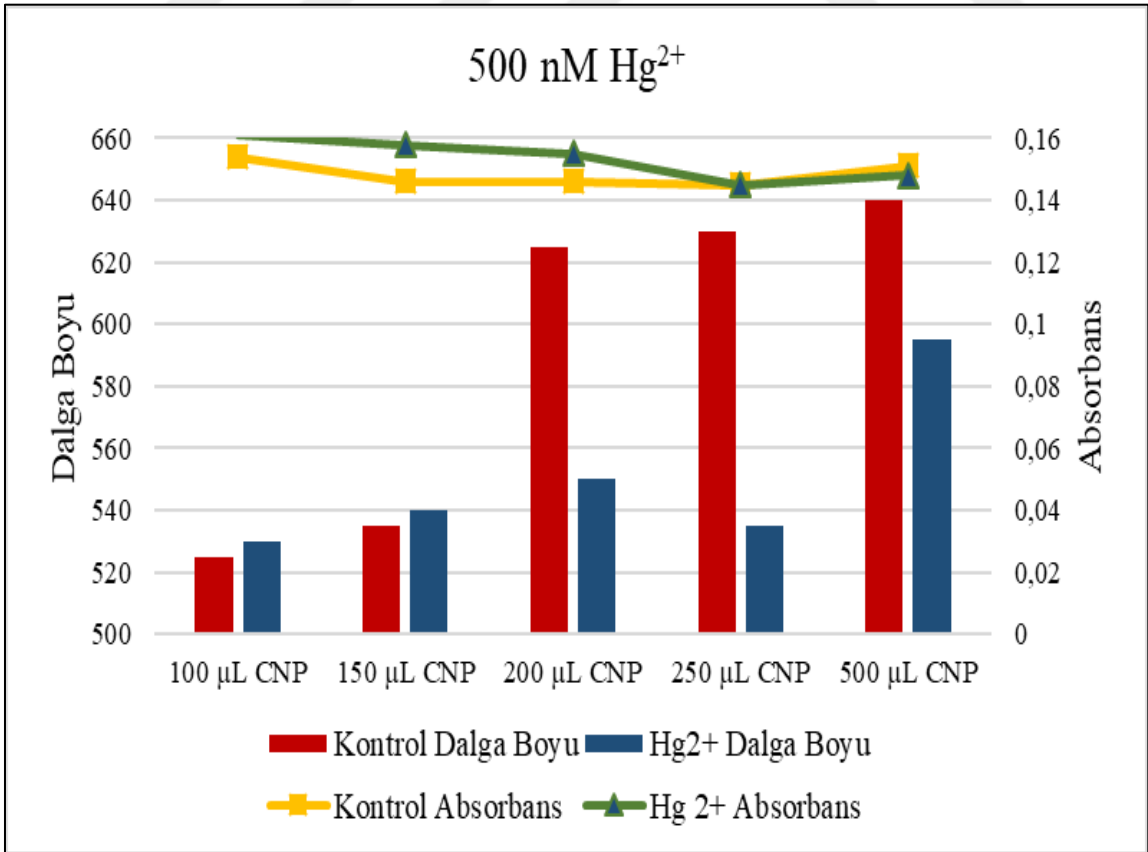
Şekil 4.7. 100 nM Hg²⁺ için optimum AuNP miktarının belirlenmesi



Şekil 4.8. 100 nM Hg²⁺ için optimum CNP miktarının belirlenmesi



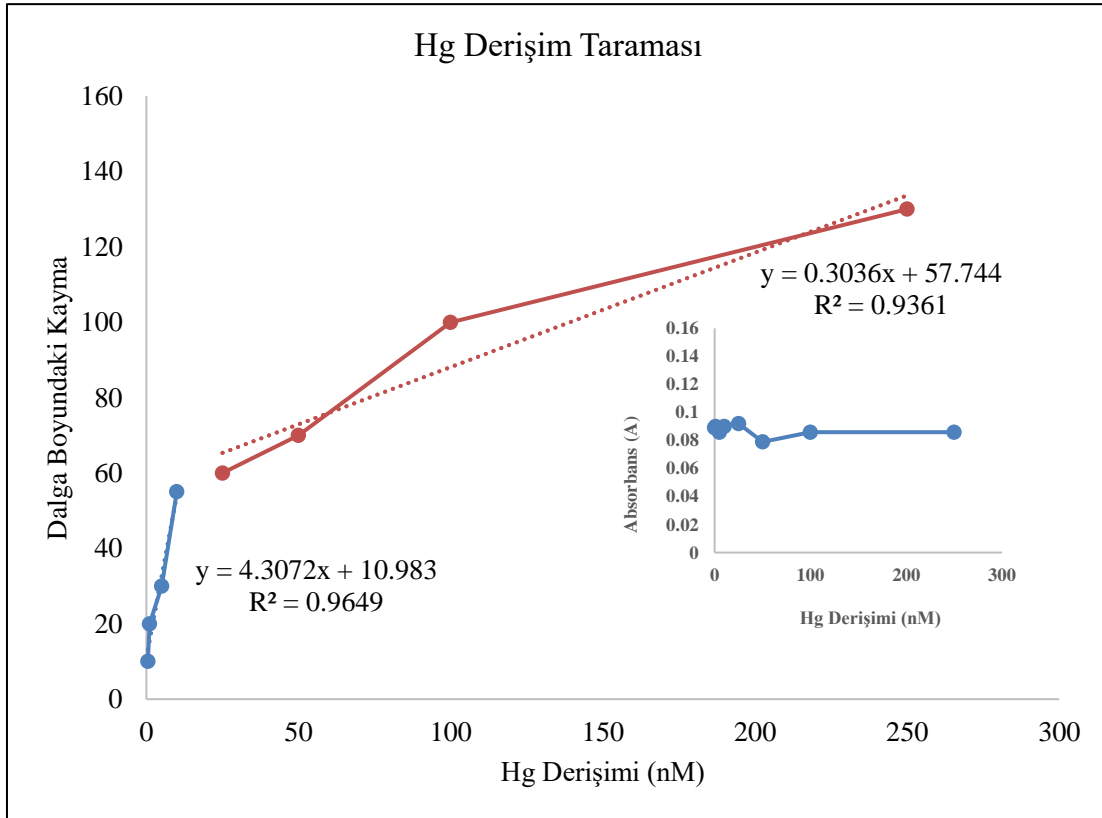
Şekil 4.9. 500 nM Hg²⁺ için optimum AuNP miktarının belirlenmesi



Şekil 4.10. 500 nM Hg²⁺ için optimum CNP miktarının belirlenmesi

4.3. Hg⁺² nin Derişim Taraması

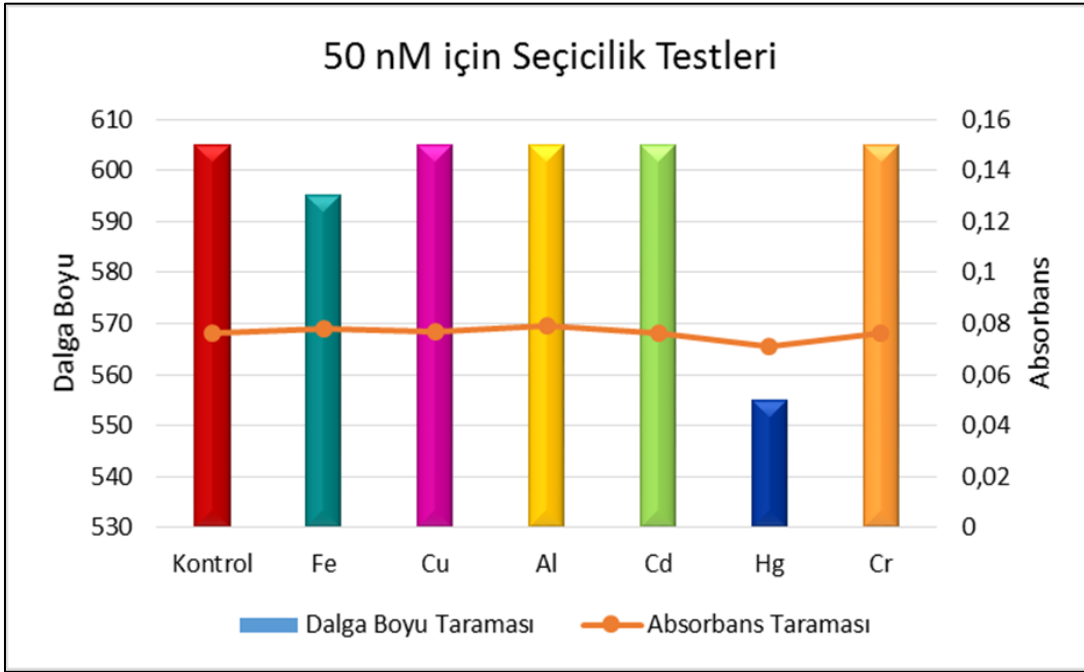
Hg⁺²'nin derişim taraması sonucunda, R² değerleri 0.9361 bulunmuştur. Grafik denkleminin doğrusallığının yüksek olması yöntemimizin doğruluğunun kanıtıdır. Sensörün yüksek derişimlerde ayrı düşük derişimlerde ayrı yanıt verdiği belirlenmiştir. Bu durumun yüksek derişimlerde metal iyonları arasında oluşan yarışmacı bağlanma kinetiğinden kaynaklandığı düşünölmektedir.



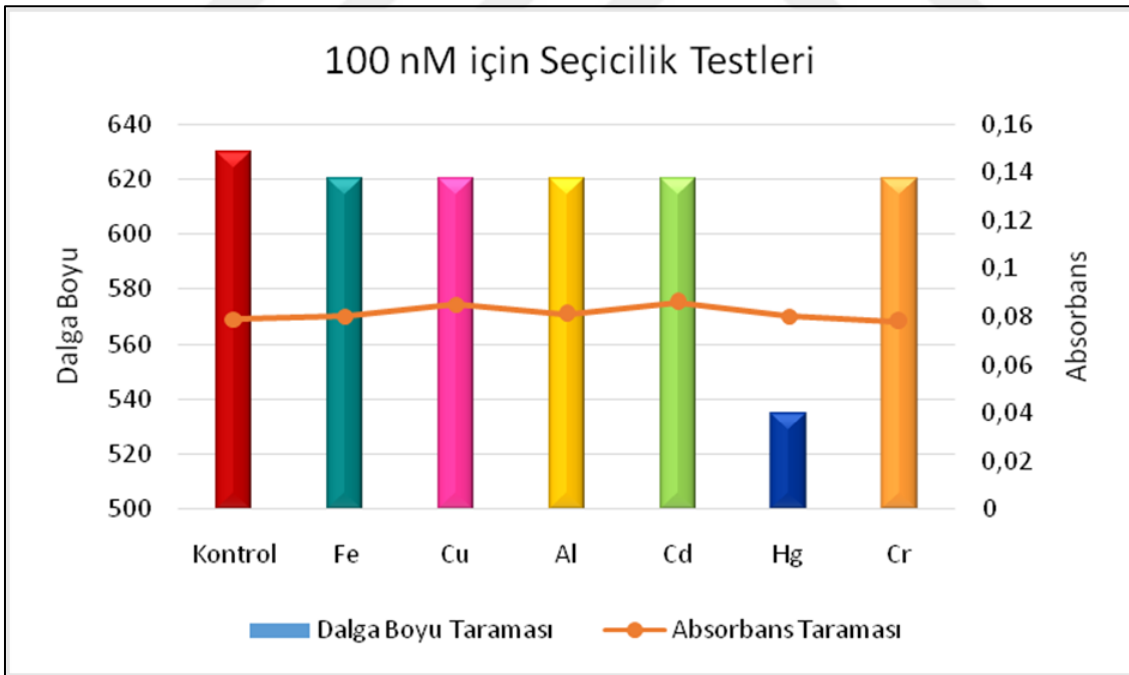
Şekil 4.11. Hg⁺²'nin düşük ve yüksek derişimlerde derişim taraması

4.4. Hazırlanmış Olan Sensör Sisteminin Seçicilik Testleri

Seçicilik testleri 50 nM ve 100 nM konsantrasyonlarda her bir metal iyonu için test edilmiştir. UV spektrofotometre ile dalga boyu ve absorbans değerleri ölçölmüştür. Bulunan değerler aşağıdaki şekilde grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.12. 50 nM da metal iyonlarının UV spektrofotometre sonuçları ile seçiciliklerinin karşılaştırılması



Şekil 4.13. 100 nM da metal iyonlarının UV spektrofotometre sonuçları ile seçiciliklerinin karşılaştırılması

Seçicilik katsayıları ise tayin edilmek istenilen metal kullanıldığı durumda absorbansta meydana getirdiği kayma yarışmacı iyon varlığında absorbansta meydana gelen kaymaya oranlanarak hesaplanmış ve aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. 50 nM ve 100 nM derişimlerindeki yarışmacı metal iyonları için hesaplanan seçicilik katsayıları

Yarışmacı Metal	50 nM için <i>k</i>	100 nM için <i>k</i>
Fe ⁺²	5	9,5
Cu ⁺²	50	9,5
Al ⁺³	50	9,5
Cd ⁺²	50	9,5
Cr ⁺³	50	9,5

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere seçicilik katsayısı değerleri hesaplandığında sensörün 50 nM Fe⁺²’e göre Hg⁺²’yi karşı 5 kat daha fazla seçici tanıdığı, Cu⁺², Al⁺³, Cd⁺², Cr⁺³ varlığında ise 50 nM derişimde Hg⁺²’ya karşı 50 kat daha seçici olduğu görülmüştür.

100 nM’da seçicilik katsayısı değerleri hesaplandığında sensörün Fe⁺², Cu⁺², Al⁺³, Cd⁺², Cr⁺³ e göre Hg⁺²’yi 9.5 kat daha fazla tanıdığı belirlenmiştir.

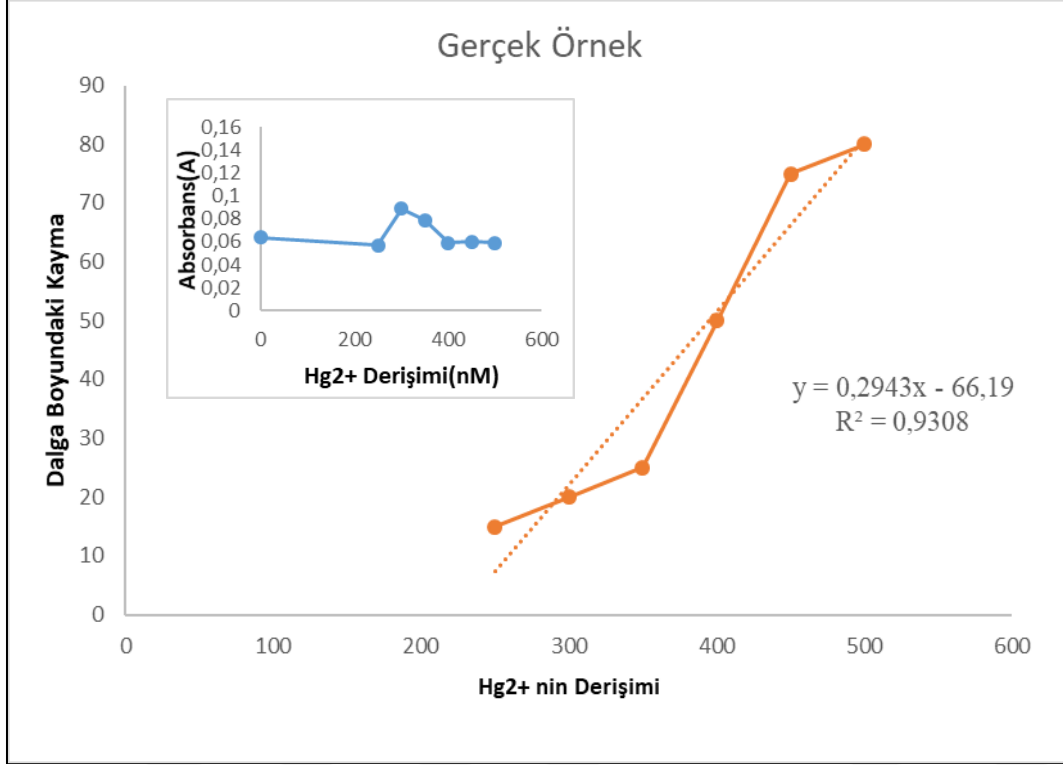
Ayrıca seçicilik katsayısı değerleri incelendiğinde, sensörün iyi bir tanıma hafızasının olduğu, seçiciliğin iyi belirlendiği ve Hg⁺²’ye karşı çok daha seçici olduğu gösterilmiştir.

4.5. Sensör Sisteminin Gerçek Örneklerle Kinetik Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

Optik sensörün gerçek örnekle verdiği cevabın incelenmesi için Mogan Gölü’nden (Ankara) alınan göl su süzülerek kullanılmıştır.

Şekilde gösterildiği gibi ilk önce kontrol grubunun içinde herhangi bir Hg⁺² konsantrasyonu bulunmayan örneğin absorbans ve dalga boyu belirlenmiştir. Daha sonra içerisine farklı miktarlarda (250nM-500nM konsantrasyonlarda) Hg⁺² eklenerek absorbansın dalga boyundaki meydana getirdiği değişiklik gözlenmiştir. Bu değişiklik grafikte belirtilmektedir. Grafiktende görüldüğü gibi artan Hg⁺² değişimiyle beraber absorbansta meydana gelen kaymada artmıştır. Uygulanan işlem aynı koşullarda olmasına rağmen saf su ile çalışılan örneğe göre daha yüksek derişimlerde Hg⁺² miktarı tayin edilmiş ve düşük derişimlere inilememiştir. Bu değişikliğin nedeninin ortam yoğunluğundan

meydana gelen değişiklikten kaynaklandığı düşünölmektedir. Ortamda girişim yapan başka ajanlarda olduğu için saf sudaki derişim alanına inilememiştir.



Şekil 4.14. Gerçek örnekte Hg⁺² derişim taraması



5. YORUM

Bu tezde, toksik metal iyonu tespiti için yeni altın nanopartikül (AuNP) ve karbon nanopartikül (CNP) bazlı optik sensörlerin hazırlanmasına odaklanılmıştır. Bu tez kapsamında sulara ağır metal tayinine yönelik optik sensörler hazırlanmış ve bu optik sensörlerde altın ve karbon nanopartiküller biyotanıma ajanı olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, altın ve karbon nanopartiküller sentezlenmiş daha sonra altın ve karbon nanopartiküller belli bir pH da etkileştirilerek birbirine tutundurulmuştur ve santrifüj cihazında çöktürülüp sonra çözülerek florometrik özelliklerine bakılmıştır. Altın ve karbon nanopartiküller ile etkileştirilmek üzere ağır metal çözeltileri hazırlanmış ve her bir ağır metali 50 nM ve 100 nM da etkileştirerek seçicilik testleri gerçekleştirilmiştir. UV spektrofotometresi sonucu ölçülen altın ve karbon nanopartiküllerin dalga boyu ve absorbans sonucuna göre en iyi cevabı Hg^{+2} metaline karşı verdiği belirlenmiştir. Altın nanopartikül çekirdekte olmak üzere Hg^{+2} metali ve karbon nanopartikül ile kaplanarak optimize edilmiş ve etkileşimde en iyi pik veren miktar belirlenmiştir. Bu miktar gerçek örnekte de denenmiş ve sonuçların aynı olduğu görülmüştür.

Hem düşük hemde yüksek derişimlere hitap eden bir sensör hazırlamak istenildiği için, AuNP ve CNP'lerin miktarı 10, 100 ve 500 nM Hg^{+2} çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. Deney sonucunda. hem yüksek hemde düşük derişimlerde Hg^{+2} için 100 μ L altın ve 200 μ L karbon nanopartikülün kullanılması ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kontrol deneyleri ise Hg^{+2} metalinin bulunmadığı aynı hacimde saf su çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.

Son olarak altın nanopartikül, karbon nanopartikül ve altın – karbon nanopartikül konjugatının TEM, XPS, XRD, FTIR ve UV ölçümleri yapılarak karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

UV analizleri için belirtilmiş olan yöntemle belirlenmiş olan altın ve karbon nanopartikül miktarları kullanılmıştır. İlk olarak altın nanopartikülleri ağır metal çözeltisi ile etkileştirilmiş daha sonra üzerlerine karbon nanopartiküller eklenmiştir. Kontrol deneyleri için, içinde ağır metal bulunmayan aynı hacimde saf su çözeltileri altın nanopartiküllerle etkileştirilmiş daha sonra üzerine karbon nanopartiküller eklenmiştir.

UV’de 500 ila 650 nm arasında absorbans ölçümü gerçekleştirilmiş ve en yüksek absorbansın yapıldığı nokta belirlenmiştir. Deneysel sırasında absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı ama dalga boyunda bir kayma olduğu gözlenmiştir. Veriler grafiğe geçirilirken kontrol grubunun absorbans değeri örneğin absorbansından çıkarılarak kayma miktarı ile ağır metal konsantrasyonu ilişkilendirilmiştir.

XPS spektrumları incelendiğinde karbon nanopartikül yapısındaki karbon, azot ve oksijenden gelen pikler görülmektedir. İki spektrum karşılaştırıldığında konjugasyon sonrası 88 eV civarında altın nanopartiküllerden kaynaklı Au4f piki görülmektedir. Nanopartiküllerin kimyasal yapılarının belirlenebilmesi için FTIR spektroskopisi ölçümlerinden yararlanılmıştır. Asimetrik/simetrik 3600 cm^{-1} civarında OH gerilmeleri, COO- gerilmeleri 1590/1370 cm^{-1} civarında, alifatik CH₂ gerilmeleri 2950 cm^{-1} civarında, 1150 cm^{-1} civarında C-O gerilmeleri, 1070 cm^{-1} civarında C-C gerilmeleri altın nanopartiküllerin sitrat immobilizasyonu sonucunda AuNP spektrumunda görülmektedir. CNP’lerden kaynaklanan karbon yapısının oluştuğunun kanıtı olan C=C gerilme bantları 3000 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} ‘de pikler halinde gözlenmiştir. 3100 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pik ise karboksilik asidin sahip olduğu O-H gerilmesinden dolayı oluşmuştur. Aynı zamanda 1700 cm^{-1} civarında gözlenen güçlü pik ise karboksilik asitten ve amidten gelen C=O gerilme bantlarının kombinasyonundan kaynaklanmaktadır. Yapıdaki O-H ve C-O gerilme pikleri karboksilik asit varlığını göstermektedir. Amidten kaynaklanan C=O gerilmeleri ve yeni oluşmuş olan amidten gelen N-H gerilme bantları amin ve karboksil grupları arasında oluşan amid bağlarının göstergesidir. Tüm yapılarda gözlenen amin N-H gerilme titreşimleri, L-glutamik asidin ve CNP’lerin sahip olduğu amin gruplarının varlığını göstermektedir. Ancak spektrumlardan da görüldüğü üzere bu gerilme titreşimleri CNP’lerde daha güçlüdür. Oksijen ve azot içeren grupların varlığı yapının suda çözünürlüğünün yüksek olduğunun ve yapının kararlı olduğunun bir ölçüsüdür.

Altın nanopartiküller ile karbon nanopartiküllerin kristal yapılarının belirlenmesi için XRD spektrumları alınmış iki spektrum karşılaştırıldığında $2\theta = 25^\circ$ 'de zayıf geniş bantlar CNP kırınım pikine karşılık gelmektedir. Bu, esas olarak, karbonlar arasındaki d-boşluğunu arttıran oksijenli grupların varlığından kaynaklanmaktadır. CNP konjuge altın nanopartiküllerin XRD spektrumunda ise zayıf olmasına karşın 44° , 64° ve 77° ’deki kırınım pikleri altın nanopartiküllerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar nanopartiküllerin kristal yapıda sentezlendiğini ve altın nanopartiküllerin CNP üzerine konjuge olduğunu

göstermektedir. Son olarak nanopartiküllerin yüzey morfolojisinin ve şekillerinin belirlenmesi için TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Altın nanopartiküllerin küresel formda ve yaklaşık 40 nm boyutlarında olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca küresel formda ve dar boyut dağılımında yaklaşık 5 nm boyutunda karbon nanopartiküllerin başarılı bir şekilde sentezinin gerçekleştiği de görülmektedir. Altın ve karbon nanopartiküllerin beraber oluşturduğu konjugatların TEM görüntüleri incelendiğinde ise görüntülerdeki kontrast farkı konjugatların başarılı bir şekilde birleştirildiğini göstermektedir.

Optik sensörün, gerçek örnekle verdiği cevabın incelenmesi için göl su süzülerek kullanılmıştır. İlk önce kontrol grubunun içinde herhangi bir Hg^{+2} konsantrasyonu bulunmayan örneğin absorbans ve dalga boyu belirlenmiştir. Daha sonra içerisine farklı miktarlarda (250-500 nM konsantrasyonlarda) Hg^{+2} eklenerek absorbansın dalga boyundaki meydana getirdiği değişiklik gözlenmiştir artan Hg^{+2} değişimiyle beraber absorbansta meydana gelen kaymada artmıştır. Uygulanan işlem aynı koşullarda olmasına rağmen saf su ile çalışılan örneğe göre daha yüksek derişimlerde Hg^{+2} miktarı tayin edilmiş ve düşük derişimlere inilememiştir. Bu değişikliğin nedeninin ortam yoğunluğundan meydana gelen değişiklikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Ortamda girişim yapan başka ajanlarda olduğu için saf sudaki derişim alanına inilememiştir.



KAYNAKLAR

1. Clarkson, T.W., Magos, L. and Myers, G.J. (2003). The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349(18), 1731-1737.
2. Uzun, L. (2009). Removal of heavy-metal ions by magnetic beads containing triazole chelating groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(4), 2246-2253.
3. Kim, Y.R. (2009). Highly sensitive gold nanoparticle-based colorimetric sensing of mercury (II) through simple ligand exchange reaction in aqueous media. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(1), 292-295.
4. Du, J. (2012). Highly sensitive and selective chip-based fluorescent sensor for mercuric ion: development and comparison of turn-on and turn-off systems. *Analytical Chemistry*, 84(18), 8060-8066.
5. Chen, L. (2012). Highly sensitive and selective colorimetric sensing of Hg²⁺ based on the morphology transition of silver nanoprisms. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(2), 284-290.
6. Kim, Y., Johnson, R.C. and Hupp, J.T. (2001). Gold nanoparticle-based sensing of “spectroscopically silent” heavy metal ions. *Nano Letters*, 1(4), 165-167.
7. Du, J. (2013). Colorimetric detection of mercury ions based on plasmonic nanoparticles. *Small*, 9(9-10), 1467-1481.
8. Lin, Y.W., Huang, C.C. and Chang, H.T. (2011). Gold nanoparticle probes for the detection of mercury, lead and copper ions. *Analyst*, 136(5), 863-871.
9. Sepúlveda, B. (2009). LSPR-based nanobiosensors. *Nano Today*, 4(3), 244-251.
10. Saha, K. (2012). Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chemical Reviews*, 112(5), 2739.
11. Dang, Y. Q. (2009). Selective detection of trace Cr³⁺ in aqueous solution by using 5, 5'-dithiobis (2-nitrobenzoic acid)-modified gold nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(7), 1533-1538.
12. Lee, J.S., Han, M.S. and Mirkin, C.A. (2007). Colorimetric detection of mercuric ion (Hg²⁺) in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 119(22), 4171-4174.
13. Ye, B.C. and Yin, B.C. (2008). Highly sensitive detection of mercury (II) ions by fluorescence polarization enhanced by gold nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(44), 8386-8389.
14. Lee, J.S. and Mirkin, C.A. (2008). Chip-based scanometric detection of mercuric ion using DNA-functionalized gold nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 80(17), 6805-6808.

15. Li, D., Wieckowska, A. and Willner, I. (2008). Optical analysis of Hg²⁺ ions by oligonucleotide–gold-nanoparticle hybrids and DNA-based machines. *Angewandte Chemie*,120(21),3991-3995.
16. Wang, Y., Yang, F. and Yang, X. (2010). Colorimetric detection of mercury (II) ion using unmodified silver nanoparticles and mercury-specific oligonucleotides. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2(2),339-342.
17. Slocik, J.M. (2008). Colorimetric response of peptide-functionalized gold nanoparticles to metal ions. *Small*,4(5),548-551.
18. Reetz, M.T. and Helbig, W. (1994). Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters. *Journal of the American Chemical Society*,116(16),7401-7402.
19. Chen, H. (2008). Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir*,24(10),5233-5237.
20. Lee, K.S. and El-Sayed, M.A. (2006). Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B*,110(39),19220-19225.
21. Daniel, M.C. and Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev*,104(1),293-346.
22. Haddan, A. and Stubbs, W. (1869). Councils and ecclesiastical documents. London: Clarendon Press.
23. Hayat, M. A. (2012). *Colloidal gold: principles, methods, and applications*. New York: Elsevier.
24. Edwards, P.P. and Thomas, J.M. (2007). Fein verteiltes Gold–Faradays Beitrag zu den heutigen Nanowissenschaften. *Angewandte Chemie*,119(29),5576-5582.
25. Mirkin, C.A. (1996). A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature*,382(6592),607-609.
26. Park, S.Y. (2008). DNA-programmable nanoparticle crystallization. *Nature*,451(7178),553-556.
27. Faulk, W.P. and Taylor, G.M. (1971). Communication to the editors: an immunocolloid method for the electron microscope. *Immunochemistry*,8(11),1081-1083.
28. Faraday, M. (1996). Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Spie Milestone Series Ms*,120,9-27.
29. Turkevich, J., Stevenson, P.C. and Hillier, J. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*,11,55-75.

30. Frens, G.(1973). Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature*,241(105),20-22.
31. Brust, M. (1994). Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7),801-802.
32. Yee, C.K. (1999). Novel one-phase synthesis of thiol-functionalized gold, palladium, and iridium nanoparticles using superhydride. *Langmuir*,15(10),3486-3491.
33. Negishi, Y. (2004). Magic-numbered Au n clusters protected by glutathione monolayers ($n= 18, 21, 25, 28, 32, 39$): isolation and spectroscopic characterization. *Journal of the American Chemical Society*,126(21),6518-6519.
34. Li, N., Zhao, P. and Astruc, D. (2014). Anisotropic gold nanoparticles: synthesis, properties, applications, and toxicity. *Angewandte Chemie International Edition*,53(7),1756-1789.
35. Jana, N.R., Gearheart, L. and Murphy, C.J. (2001). Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*,13(18),1389.
36. Nikoobakht, B. and El-Sayed, M.A. (2003). Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*,15(10),1957-1962.
37. Esumi, K., Matsuhisa, K. and Torigoe, K. (1995). Preparation of rodlike gold particles by UV irradiation using cationic micelles as a template. *Langmuir*,11(9),3285-3287.
38. Leontidis, E. (2002). Gold colloids from cationic surfactant solutions. 1. Mechanisms that control particle morphology. *Langmuir*,18(9),3659-3668.
39. Miranda, O.R. and Ahmadi, T.S. (2005). Effects of intensity and energy of CW UV light on the growth of gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*,109(33),15724-15734.
40. Huang, X. (2010). Photochemically controlled synthesis of anisotropic Au nanostructures: platelet-like Au nanorods and six-star Au nanoparticles. *ACS Nano*,4(10),6196-6202.
41. Yu, Y.Y.(1997). Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*,101(34),6661-6664.
42. Chang, S.S.(1999). The shape transition of gold nanorods. *Langmuir*,15(3),701-709.
43. Burda, C. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*,105(4),1025-1102.
44. Lü, G. (2004). A highly efficient catalyst Au/MCM-41 for selective oxidation cyclohexane using oxygen. *Catalysis Letters*,97(3),115-118.

45. Henzie, J., Kwak, E.S. and Odom, T.W. (2005). Mesoscale metallic pyramids with nanoscale tips. *Nano Letters*, 5(7), 1199-1202.
46. Antonietti, M., Thünemann, A. and Wenz, E. (1996). Synthesis and characterization of non-spherical gold colloids in block-copolymer micelles. *Colloid & Polymer Science*, 274(8), 795-800.
47. Skrabalak, S.E. (2007). Gold nanocages for biomedical applications. *Advanced Materials*, 19(20), 3177-3184.
48. Zhang, Y. and Dai, H. (2000). Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77(19), 3015-3017.
49. El-Sayed, M.A. (2001). Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of Chemical Research*, 34(4), 257-264.
50. Dujardin, E. (2003). Organization of metallic nanoparticles using tobacco mosaic virus templates. *Nano Letters*, 3(3), 413-417.
51. Brown, S., Sarikaya, M. and Johnson, E. (2000). A genetic analysis of crystal growth. *Journal of Molecular Biology*, 299(3), 725-735.
52. Lee, W. (2005). A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes. *Angewandte Chemie*, 117(37), 6204-6208.
53. Xu, X. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736-12737.
54. Baker, S.N. and Baker, G.A. (2010). Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38), 6726-6744.
55. da Silva, J.C.E. and Gonçalves, H.M. (2011). Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(8), 1327-1336.
56. Liu, H., Ye, T. and Mao, C. (2007). Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(34), 6473-6475.
57. Shen, J. (2012). Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chemical Communications*, 48(31), 3686-3699.
58. Ray, S. (2009). Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 18546-18551.
59. Yang, S.T. (2009). Carbon dots for optical imaging in vivo. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32), 11308-11309.
60. Pan, D. (2012). Cutting sp² clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8), 3314-3318.

61. Lim, S.F. (2006). In vivo and scanning electron microscopy imaging of upconverting nanophosphors in *Caenorhabditis elegans*. *Nano Letters*, 6(2),169-174.
62. Yang, S.T.(2009). Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(42),18110-18114.
63. Wang, X. (2009). Photoinduced electron transfers with carbon dots. *Chemical Communications*,(25),3774-3776.
64. Zhou, L. (2012). Carbon nanodots as fluorescence probes for rapid, sensitive, and label-free detection of Hg 2+ and biothiols in complex matrices. *Chemical Communications*,48(8),1147-1149.
65. Liu, L. (2011). One-step synthesis of fluorescent hydroxyls-coated carbon dots with hydrothermal reaction and its application to optical sensing of metal ions. *Science China Chemistry*, 54(8),1342.
66. Pan, D.(2010). Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Advanced Materials*,22(6),734-738.
67. Zhou, X. (2012).Photo-Fenton reaction of graphene oxide: a new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage. *ACS Nano*,6(8),6592-6599.
68. Zhang, Z. (2012).Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond. *Energy & Environmental Science*,5(10),8869-8890.
69. Wu, X. (2013). Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing. *Journal of Materials Chemistry C*,1(31),4676-4684.
70. Edition, F.(2011).Guidelines for drinking-water quality. *WHO chronicle*, 38(4),104-108.
71. Kim, H.N.(2012). Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions.*Chemical Society Reviews*,41(8),3210-3244.
72. Carvalho, C.M.(2008).Inhibition of the human thioredoxin system a molecular mechanism of mercury toxicity. *Journal of Biological Chemistry*,283(18), 11913-11923.
73. Zatta, P.(2009). Alzheimer's disease, metal ions and metal homeostatic therapy. *Trends in Pharmacological Sciences*,30(7),346-355.
74. Uversky, V.N., Li, J. andFink, A.L. (2001). Metal-triggered structural transformations, aggregation, and fibrillation of human α -synuclein a possible molecular link between parkinson' s disease and heavy metal exposure. *Journal of Biological Chemistry*,276(47),44284-44296.
75. Pesavento, M., Alberti, G. and Biesuz, R. (2009). Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: a review. *Analytica Chimica Acta*,631(2),129-141.

76. van Leeuwen, H.P.(2005). Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems. *Environmental Science & Technology*,39(22),8545-8556.
77. Lin, S.Y., Wu,S.H. and Chen, C.H. (2006). A simple strategy for prompt visual sensing by gold nanoparticles: general applications of interparticle hydrogen bonds. *Angewandte Chemie International Edition*,45(30),4948-4951.
78. Lee, I.L., Sung, Y.M. and Wu, S.P.(2014). Triazole-acetate functionalized gold nanoparticles for colorimetric Pb (II) sensing. *RSC Advances*,4(48),25251-25256.
79. Lin, S.Y.(2002). Recognition of potassium ion in water by 15-crown-5 functionalized gold nanoparticles. *Analytical Chemistry*,74(2),330-335.
80. Lou, T.(2011). Blue-to-red colorimetric sensing strategy for Hg²⁺ and Ag⁺ via redox-regulated surface chemistry of gold nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(5),1568-1573.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Fatma Betül BAL
Doğum tarihi ve yeri : 09. 09. 1988, ANKARA
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (553) 541 94 89
e-mail : fatmabetulbal0646@gmail. com



Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya	Devam Ediyor
Lisans	Anadolu Üniversitesi/İşletme/ İşletmecilik	2013
Lisans	Karabük Üniversitesi/Kimya	2012
Lise	Dikmen Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017	E-Life	Proje Araştırmacısı
2012	Genetik Laboratuvarında	Staj

Yabancı Dil

İngilizce



GAZİ GELECEKTİR..