

Suda Çözünen İyonik Türlerin Tespiti İçin Kuantum Nanokristaller İle Floresans Temelli Optik Kimyasal Sensörlerin Geliştirilmesi

Development of Fluorescence-Based Optical Chemical Sensors for Detecting of Ionic Species Soluble In Water By Using Quantum Nanocrystals

Canan BAŞLAK*

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 42075, Konya

• Geliş tarihi / Received: 16.01.2018 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 04.07.2018 • Kabul tarihi / Accepted: 22.07.2018

Öz

Bu çalışmada kuantum nanokristaller olarak bilinen CdTeS yapıları suda dağılılabilen şekilde kolloidal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen nanokristallerin analizleri ve karakterizasyonu UV-vis ve floresans spektrofotometrisi, TEM (transmission electron microscope-geçirimsiz elektron mikroskobu), XRD (X-ray diffractometer-X ışını kristalografisi), teknikleri ile yapılmıştır. Elektronik ve biyolojik amaçlı birçok alanda uygulama imkânı sağlayan bu parçacıklar, sensör uygulamaları ile bazı suda bulunan kirletici maddelerin tayini için kullanılmıştır. Elde edilen CdTeS nanokristallerinin floresans özellik göstermeleri ve ortamdaki maddelerle etkileşimleri sonucunda spektroskopik özelliklerinin değişmesi sayesinde, Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Sr^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metalleri tayini için optik sensör geliştirilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen bulgulara göre en yüksek floresans sönümlenmesi Mg^{2+} iyonları için gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: CdTeS, Kuantum nanokristaller, Optik sensörler

Abstract

In this study, CdTeS (nanocrystals) which are known as quantum dots were colloidal synthesized in form of water-dispersible. Analysis and characterization of obtained nanocrystals were carried out by UV-vis and fluorescence spectrophotometry, TEM and XRD techniques. These particles that have been facility of application in electronic and biological areas were used to detect some pollutants with sensor applications. Because of that the obtained CdTeS nanocrystals have fluorescence properties and their spectroscopic properties have been changed by interaction with materials around them, they were used to detect alkaline and alkaline earth metal ions such as Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Sr^{2+} in development of optic sensor. According to the obtained results, the highest fluorescence quenching was observed for Mg^{2+} ions.

Keywords: CdTeS, Quantum dots (nanocrystals), Optic sensors

* Canan BAŞLAK; cananbaslak@gmail.com; cbaslak@selcuk.edu.tr; Tel: (0332) 223 38 98; orcid.org/0000-0003-1444-1272

1. Giriş

Nanokristaller periyodik tablonun II-VI, III-V veya IV-VI grubu elementlerinin birleşmesi sonucu oluşan nano boyutlu malzemelerdir. Boyutları yaklaşık 2-10 nm ya da 10-50 atom kadardır. Özellikle yarıiletken özellikte olanları çok özel ve eşsiz malzemeler olarak bilinmektedir (Jiang, 2008; Jamieson vd., 2007; Xing vd., 2008).

Kuantum nanokristallerin lüminesans karakteristikleri ve yüksek kuantum verimi gibi pek çok optik özellikleri, partikül büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir (Steigerwald ve Brus, 1990; Regulacio ve Han, 2010). Nanokristaller UV ışıkla uyarıldığı zaman görünür bölgede emisyon yaparlar ve boyutlarına bağlı olarak farklı renkte görünürler (Liao vd., 2011).

Kompozisyon, partikül büyüklüğü ve yüzey aktif madde değişimine bağlı olarak kuantum nokta parçacıkların floresans özellikleri ayarlanabilmektedir (Jin vd., 2004; Pons vd., 2009; Wang vd., 2009). Yarı iletken özellik ve farklı parçacık büyüklüğü sayesinde farklı optik ve elektronik özelliğe sahip olan bu kristaller, nanoelektroniklerde, biyoteknoloji alanında, optoelektronik devrelerde ve biyoışaretleme işlemlerinde tercihen kullanılmaktadırlar (Mansur, 2010; Al-Salim vd., 2007; Liang vd., 2009).

Özellikle, ayarlanabilir floresans özellikleri sayesinde bu parçacıkları, kuantum nanokristal temelli optik sensör problemler (Hu vd., 2011; Priyam vd., 2009; Li vd., 2012), biyolojik uygulamalar (Rosenthal vd., 2011) gibi pek çok alanda kullanmak da mümkündür. Kuantum nanokristallerin sensör uygulamaları içerisinde metal iyonları için yapılan tayinler oldukça çok dikkat çekmektedir (Li vd., 2011; Han vd., 2014). Özellikle de sulara mevcut olan ve insan vücudu için önem arz eden Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , bazı alkali ve toprak alkali metallerin tayin edilebilmeleri oldukça önemlidir (Liu vd., 2016).

Bu çalışmada suda çözünebilir, alaşım yapısında nanokristallerin sentezleri yapılmıştır. Elde edilen kristallerin optik ve yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve suda çözünebilir katyon türlerinin tayini için optik sensör uygulamaları yapılmıştır.

Kuantum nanokristallerle floresans sönümlenmesi çalışmaları için kullanılan Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Sr^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal iyonlarının standart çözeltileri ile çalışılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kimyasallar

Kadmiyum klorür ($CdCl_2 \cdot 5/2 H_2O$, %99,9), 3-merkaptopropiyonik asit (MPA, $\geq 99\%$), Toz tellüryum (Te, 200 mesh %99.5), sodyum bor hidrit ($NaBH_4$ -sodyum bor tetra hidrür, %99.99), tiyöre (CH_4N_2S , $> 99\%$), potasyum hidroksit (KOH), etanol (%99.5), propanol (%99.9) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir.

Floresans sensörü için kullanılan metaller; kalsiyum nitrat ($Ca(NO_3)_2$), potasyum nitrat (KNO_3), lityum nitrat ($LiNO_3$), baryum klorür ($BaCl_2$), magnezyum klorür ($MgCl_2$), sodyum klorür ($NaCl$) ve stronsiyum klorür ($SrCl_2$) tuzları şeklinde Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde 10-100 μL , 100-1000 μL ve 20-200 μL ayarlanabilen mikropipetler ve pH ayarlama sırasında karıştırma amacıyla WiseStir marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

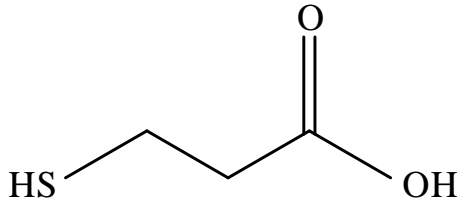
Elde edilen nanokristallerin karakterizasyon çalışmalarında TEM, XRD, UV ve floresans spektrofotometresi gibi cihazlar kullanılmıştır. Kristallerin yapısal karakterizasyonu için Bruker New Advance D8 ve Rigaku marka X ışınları Difraktometresi-Küçük Açılı X ışınları Saçılması (XRD-SAXS), nanokristallerin büyüklük ve şekillerinin tespiti için Jeol Marka Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılmıştır.

Nanokristalleri uyararak bunların floresans emisyonunu göstermek için 365 nm dalga boylu UV lamba kullanılmıştır. Optik absorpsiyon ölçümleri Biochrom Libra S22 marka UV-vis spektrofotometresinde ve fotolüminesans ölçüm ve sensör çalışmaları ise HITACHI F-7000 marka floresans spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir.

2.3. Nanokristallerin Sentezi

Kristal sentezleri literatürde daha önceden verilen metoda dayanarak gerçekleştirilmiştir (Piven vd., 2008; Başlak vd., 2014). Bu reaksiyonlarda yüzey aktif madde olarak Şekil 1'de yapısı görülen 3-merkaptopropiyonik asit (MPA) kullanılmıştır. Kadmiyum kaynağı olarak da kadmiyumun suda çözünebilir klorür tuzu kullanılmıştır. Nanokristallerin elde edilmesi için kullanılan sentez prosedüründe, 1.0 mmol $CdCl_2 \cdot 5/2 H_2O$ ve

2.0 mmol MPA 200 mL suda çözdürüldükten sonra 1.0 mol/L KOH çözeltisi ile pH 12'ye ayarlanır. Hazırlanan çözelti 30 dakika boyunca N₂ gazına doyurulmuş ve 100 °C sıcaklıkta ısıtılır. Telleryum (Te) ve kükürt (S) kaynağı olarak NaHTe ve tiyoüre kullanılmıştır. 0.5 mmol NaBH₄ ve 0.2 mmol Te toz karışımı N₂ gazına iyice doyurulduktan sonra yaklaşık 10 mL suda ve 80 °C su banyosunda mor renk gözleninceye kadar karıştırılarak bekletilir. S kaynağı için 0.2 mmol tiyoüre N₂ gazına doyurulduktan sonra üzerine yaklaşık 2 mL su ilave edilir. NaHTe ve tiyoüre çözelti karışımları ayrı enjektörler yardımıyla eş zamanlı olarak karışmakta olan Cd-MPA çözeltisi üzerine hızlı bir şekilde ilave edilir. Reaksiyon çözeltisi N₂ gazı ile 100 °C'de reflaks edilir. Elde edilen nanokristaller 2-propanol ile çöktürülür ve yıkanır. Kırmızı-kahverengi renkteki katı gece boyu oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.



Şekil 1. 3-Merkaptopropiyonik Asitin (MPA) yapısı.

Sentezlenen ve çalışmada kullanılan CdTeS nanokristallerinin öncelikle stok olarak 10 mg/mL çözeltisi koloidal olarak saf su içerisinde dağıtılarak hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden 0.05 mg/mL CdTeS nanokristal çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmış ve çalışmada kullanılmıştır (Başlak, 2018).

2.4. Deneysel Çalışma

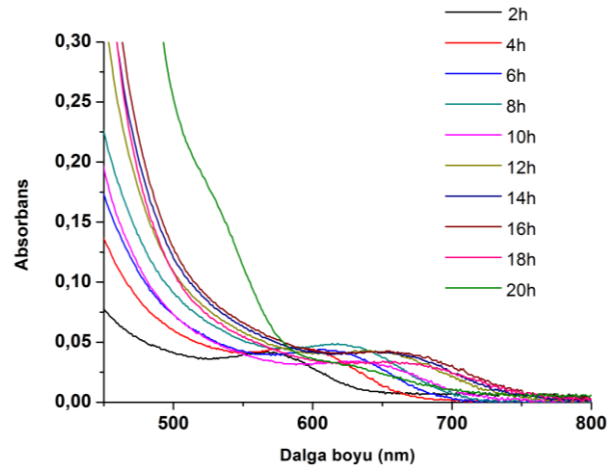
Kuantum nanokristallerle floresans sönümlenmesi çalışmaları için Ba²⁺, Ca²⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Na⁺, Sr²⁺ gibi alkali ve toprak alkali metal iyonlarının standart çözeltileri tayin edilmeye çalışılmıştır. Bu iyonların her birinin tuzlarından 10⁻³ M stok standart çözeltileri saf su içerisinde hazırlanmıştır.

CdTeS nanokristallerinin üzerine farklı hacim miktarlarında (100-1000 µL) sönümleyici eklenmiş ve nanokristallerin floresans şiddetindeki değişimler gözlenmiştir. Bütün çalışmalar oda sıcaklığında (25±1 °C) gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

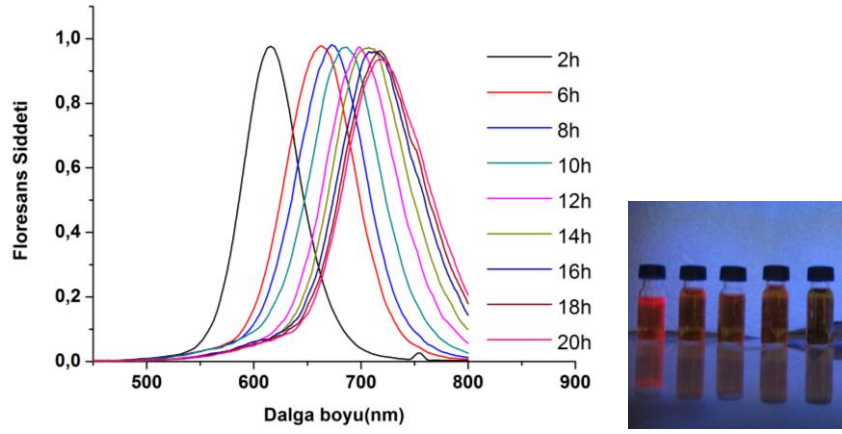
3.1. Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu Analizleri

Şekil 2'de farklı kaynatma saatlerinde reaksiyon ortamından alınan MPA kaplı CdTeS alaşım kuantum nanokristallerinin absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Reaksiyon süresi 2 saatten 20 saate ilerledikçe elde edilen kristallerin absorpsiyon dalga boyları yaklaşık 560 nm'den 680-700 nm aralığındaki değerlere artışlar göstermiştir. Buradan anlaşıldığı gibi kristallerin partikül büyüklüğü artmıştır. Şekil 3'te ise elde edilen CdTeS alaşım nanokristallerinin sulu çözeltilerinin floresans spektrumu ve UV lambası ile uyarıldıklarında meydana gelen emisyon renkleri görülmektedir. Reaksiyon süresi ilerledikçe elde edilen parçacıkların emisyonları 600 nm'den 750 nm'ye yakın infrared bölgeye doğru kayma göstermiştir (Başlak, 2018).



Şekil 2. CdTeS alaşım nanokristallerinin optik absorpsiyon spektrumları

2 saatlik sentezde floresans pik yarı dalga genişliği 50 nm civarında hatta 50 nm'den daha dar iken, ilerleyen reaksiyon süresi ile birlikte floresans piklerinin yarı dalga pik genişliği de küçük bir miktar artış göstermiştir ve pikler oldukça simetrik ve keskin olarak elde edilmiştir. Alaşım yapıları kuantum nanokristalleri kendisini oluşturan ikili çekirdek partiküllere göre daha yüksek dalga boylarına kadar büyümek mümkündür. Şekil 2 ve 3'ten anlaşıldığı üzere MPA kaplı nanokristallerin uzun dalga boylarına kayan geniş bantlar verdiği görülmektedir. Bu tarz geniş bantların nedeni kristal yüzeyinde bulunan yüzey aktif maddelerin zincir uzunluğu ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Genellikle floresans spektrumunda geniş bantların oluşmasına kristallerin yüzeyinde oluşan atom boşluklarının sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. MPA kaplı CdTeS alaşım nanokristallerinin optik floresans spektrumları ve UV lamba altındaki emisyon renkleri.

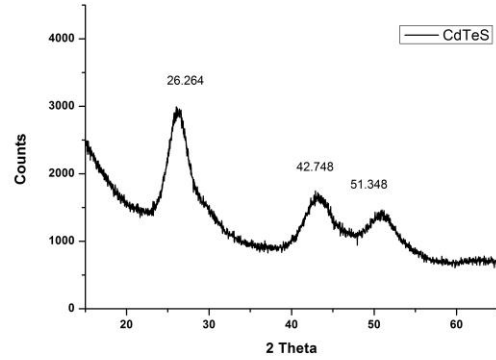
Yüzeyde oluşan atom boşlukları absorpsiyon spektrumunda belirli olmamakla birlikte floresans spektrumunda kolayca fark edilebilmektedir. Kullanılan yüzey aktif maddeler oluşan kristallerin yüzey yapılarından, kristal şekli ve çözünürlüklerine kadar pek çok özelliklerinden sorumludur. 3-merkaptopropiyonik asit kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde yaklaşık 2 saat içerisinde kristal oluşumu 600 nm civarındaki elde edilen emisyon pikinden anlaşılmaktadır (Sperling ve Parak, 2010; Başlak, 2018).

3.2. Cdtes Nanokristallerinin Yapısal Analizleri

XRD piklerinden toplanan kristal kafesi parametrelerine göre, 3 tane birbirinden ayrı ve farklı piklerin pozisyonlarına göre elde edilen CdTeS kristalleri literatüre de uygun olduğu anlaşılmaktadır (Kunzman vd., 2018; Başlak, 2018).

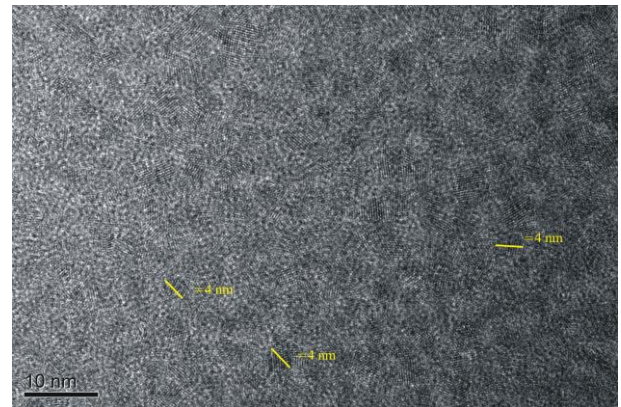
CdTeS alaşım kuantum nanokristallerinin XRD diyagramları kendini oluşturan ikili kristallerin yapısına çok benzemektedir ve bu önceden literatürde rapor edilmiştir (Kunzman vd., 2018). Alaşım veya çekirdek yapısına sahip kristallerin arasında karşılaştırma yapıldığı zaman CdTe nanokristallerinin yapısı içine S elementi dahil oldukça X ışınları saçılması daha büyük açılara kayacaktır. Yani Te veya S konsantrasyonunun baskın olmasına göre XRD spektrumu CdTe veya CdS'e doğru bir kayma gözlenir. Alaşım yapıları kuantum nanokristallerin XRD spektrumu karakteristik tiyol kaplı suda çözünebilir nanokristallerde olduğu gibi, bu yapının kübik (zinc-blende) olduğunu doğrulamaktadır (Piven vd., 2008). Ayrıca, Şekil 4'te görüldüğü gibi alaşım partiküllerinin büyüklüğünün artması ile XRD tepe noktası genişliğinde literatürle uyumlu olarak önemli bir miktarda daralma gözlenmiştir

(Başlak, 2018). Elde edilen kristaller mono dağılıma sahiptir.



Şekil 4. Elde edilen CdTeS alaşım nanokristallerinin X ışınları difraksiyonu diyagramı.

Şekil 5'te görüldüğü gibi elde edilen kristallerin büyük dağılımı oldukça yüksek bir homojenlik göstermektedir ve yaklaşık 4 nm civarında büyüklüğe sahip kristaller başarı ile elde edilmiştir (Başlak, 2018).



Şekil 5. CdTeS nanokristallerinin TEM görüntüleri.

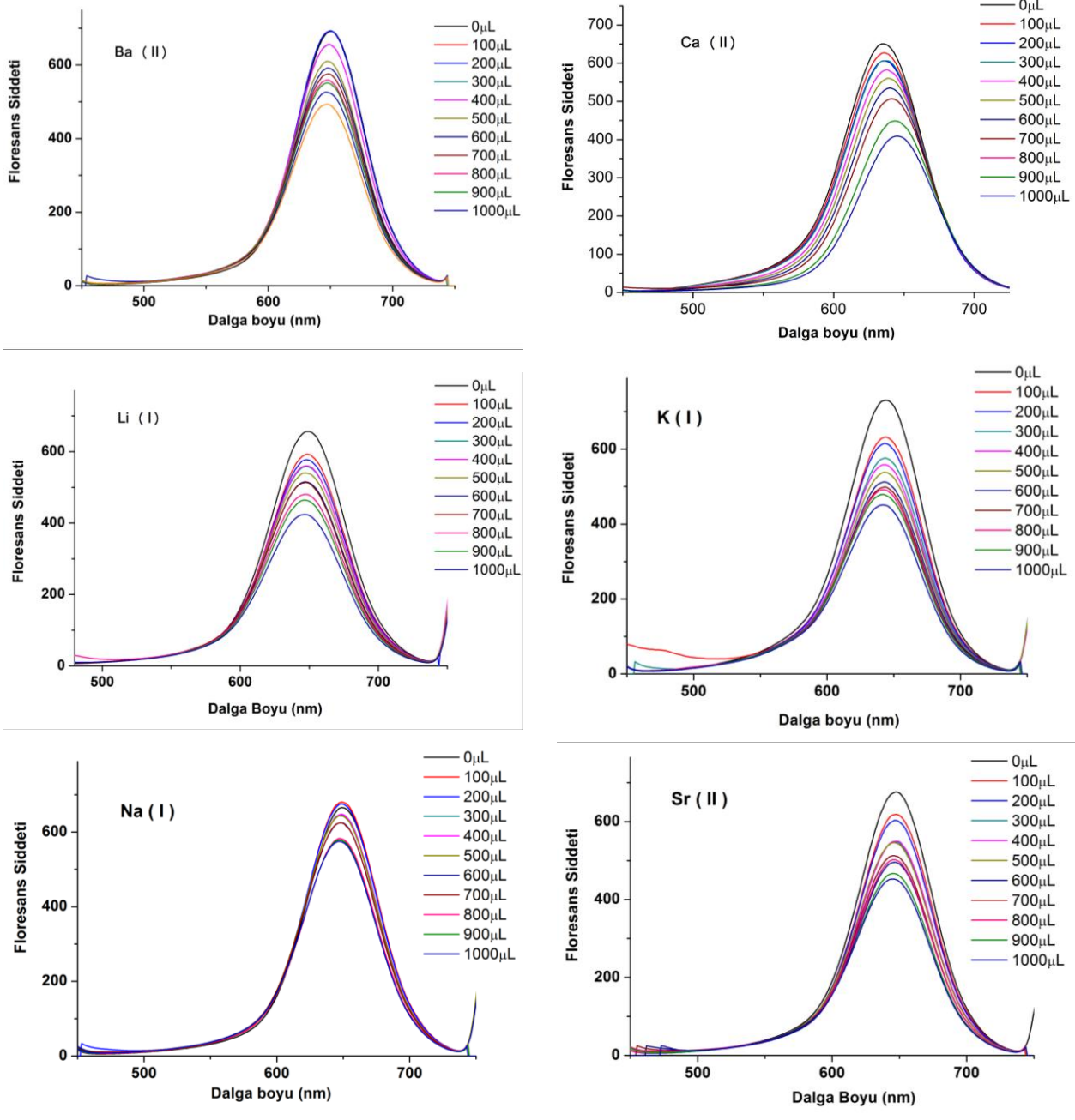
3.3. Floresans Sensörü Çalışması

Elde edilen bulgulara göre Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Na^+ , Sr^{2+} metal iyonlarında benzer oranda sönümlenme meydana gelmiş ve meydana gelen sönümlenme piki tamamen sonlandırmamıştır (Şekil 6). Bu çalışmada sulu ortamda en şiddetli sönümlenme Mg^{2+} iyonları için elde edilmiştir. Bir seri alkali ve toprak alkali metal iyonları içerisinde sadece Mg^{2+} iyonlarında seçicilik tespit edilmiştir (Şekil 7).

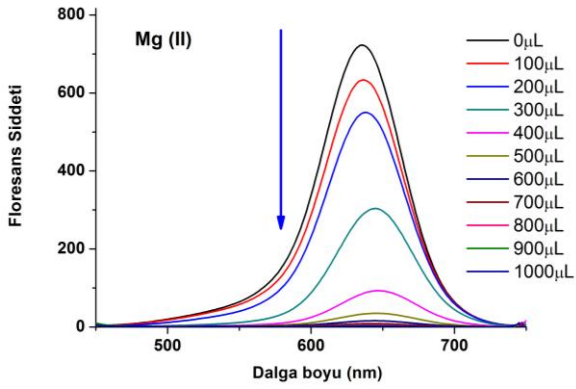
Çalışmada sönümlenme sabitinin hesaplanması için aşağıda gösterilen Stern-Volmer denklemi kullanılmıştır (Eşitlik 1):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[C] \quad (1)$$

I_0 ve I sırasıyla sönümleyici yokken ve varken floresans şiddetini, K_{SV} Stern-Volmer sönümlenme sabitini, $[C]$ ise sönümleyici konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 6. 0.05 mg/mL CdTeS Nanokristallerinin üzerine Ba (II), Ca (II), Li (I), K (I), Na (I), Sr (II) alkali ve toprak alkali metal iyonlarının 10^{-3} M çözeltilerinin ((a) 100 µL, (b) 200 µL, (c) 300 µL, (d) 400 µL, (e) 500 µL, (f) 600 µL, (g) 700 µL, (h) 800 µL, (i) 900 µL, (j) 1000 µL) miktarlarda ilavesi ile elde edilen floresans spektrumları.

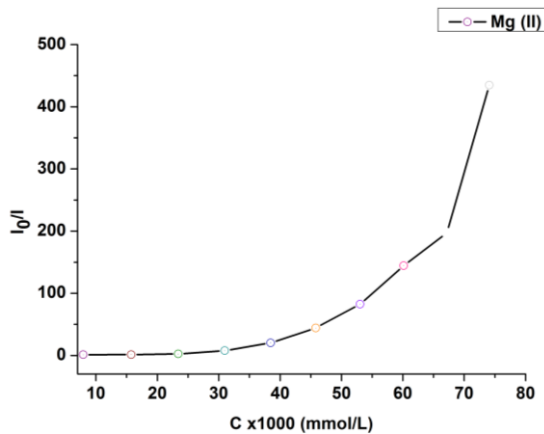


Şekil 7. CdTeS Nanokristallerinin floresans şiddeti üzerine Mg (II) iyonlarının etkisi.

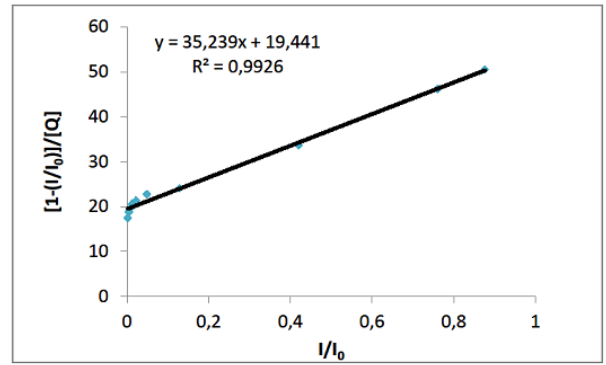
Eşitlik 1'e göre Mg^{2+} iyonu için çizilen Stern-Volmer grafiği incelendiğinde lineer olmayan bir artış meydana gelmiştir (Şekil 8). Bilindiği gibi sadece çarpışma sönümlenmesi meydana geldiği zaman, Stern-Volmer grafikleri lineer bir özellik gösterir. Bununla birlikte hem statik hem de dinamik sönümlenme eş zamanlı meydana geldiği zaman, lineer olmayan bir eğri gözlenir (Han vd., 2014; Başlak vd., 2014). Böyle durumlarda, yeni durumu açıklamak için genişletilmiş Stern-Volmer eğrileri kullanılabilir. Genişletilmiş Stern-Volmer eşitliği şu şekilde ifade edilebilir (Hanagodimatha vd., 2008; Kumar vd., 2009):

$$\frac{1 - (I/I_0)}{[Q]} = K_{SV}^D \left(\frac{I}{I_0}\right) + V \quad (2)$$

Eşitlik 2 kullanılarak Şekil 9'da görüldüğü gibi $[1 - (I/I_0)] / [Q]$ karşılık I/I_0 lineer grafiği çizilmiştir. Bu grafikler sırasıyla 0.9926'lık değerde korelasyon katsayısı ile lineer bir grafik. K_{SV}^D değeri statik sönümlenme sabitidir ve bu grafiklerin eğiminden bulunur. V ise eğrinin eksenini kestiği noktadan hesaplanır. $[Q]$ sönümleyici konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 8. 0.05 mg/mL CdTeS üzerine farklı miktarlarda Mg (II) eklendiğinde elde edilen Stern-Volmer grafiği.

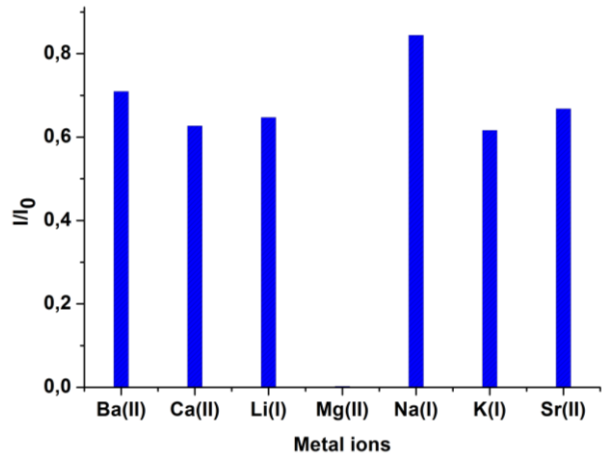


Şekil 9. 0.05 mg/mL CdTeS üzerine farklı miktarlarda Mg (II) eklendiğinde elde edilen genişletilmiş Stern-Volmer eşitliğinden elde edilen $[1 - (I/I_0)] / [Q]$ karşılık I/I_0 grafiği.

Bu çalışmada Mg^{2+} iyonları için statik sönümlenme sabiti (K_{SV}^D) 35.24 ve V ise 19.441 olarak bulunmuştur.

4. Sonuç

Bu grafiklerden de anlaşıldığı üzere en fazla sönümlenme ve floresans şiddeti değişimi Mg^{2+} iyonları için meydana gelmektedir (Şekil 10). Eşitlik 4.1'e göre Mg^{2+} iyonu için çizilen Stern-Volmer grafiği incelendiğinde lineer olmayan bir artış meydana gelmiştir (Şekil 8).



Şekil 10. Metal iyonları türü ile floresans şiddeti değişimleri.

Hem statik hem de dinamik sönümlenme eş zamanlı meydana geldiği zaman, lineer olmayan Stern-volmer eğrisi gözlenir. Bu durumu açıklamak için genişletilmiş Stern-Volmer eğrisi çizilmiştir. Genişletilmiş Stern-Volmer eğrisinden Mg^{2+} iyonları için elde edilen statik sönümlenme sabiti (K_{SV}^D) 35.24 ve V ise 19.441'dir. Sonuçlardan açıkça anlaşıldığı gibi Stern-volmer

eğrilerine göre Mg^{2+} kullanıldığı zaman hem statik hem de dinamik sönümlenme eş zamanlı olarak meydana gelmektedir. Statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisinin gözlemlendiği proseslerde Mg^{2+} iyonları nanokristallerle statik sönümlenmeyle sonuçlanan kompleks oluşumuna yol açmaktadır. Bu çalışma, CdTeS nanokristalleri kullanılarak suda bulunan farklı alkali ve toprak alkali metal iyonlarının tespitlerinin yapılması üzerinedir (Şekil 10). En fazla sönümlenme ve floresans şiddeti değişimi Mg^{2+} iyonları için meydana geldiğinden dolayı Mg^{2+} iyonları için tespit limiti $LOD=3\alpha/\text{eğim}$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. α standart sapmayı göstermektedir, eğim değeri olarak lineer grafiğin eğimi kullanılmıştır ve tespit limiti (the limit of detection-LOD) değeri $2.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: BAP-15401113

Kaynaklar

- Al-Salim, N., Young, A.G., Tilley, R.D., McQuillan A.J., ve Xia, J., 2007. Synthesis of CdSeS Nanocrystals in Coordinating and Noncoordinating Solvents: Solvent's Role in Evolution of the Optical and Structural Properties, *Chem. Mater.*, 19, 5185-5193.
- Başlak, C., Kus, M., Cengelöglü, Y. ve Ersoz, M., 2014. A comparative study on fluorescence quenching of CdTe nanocrystals with a series of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Luminescence*, 153, 177–181.
- Başlak, C., 2018. Development of fluorescence-based optical sensors for detection of Cr (III) ions in water by using quantum nanocrystals, *Res. Chem. Intermediat.*, <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3615-6>.
- Han, J., Bu, X., Zhou, D., Zhang, H., ve Yang, B., 2014. Discriminating Cr(III) and Cr(VI) using aqueous CdTe quantum dots with various surface ligands, *RSC Advances*, 4, 32946-32952.
- Hanagodimatha, S.M., Manohara, S.R., Biradar, D.S. ve Hadimani, S.K.B., 2008. Fluorescence Quenching of 2,2"-Dimethyl-P-Terphenyl by Carbon Tetrachloride in Binary Mixtures, *Spectroscopy Letters*, 41, 242-250.
- Hu, D., Zhang, P., Gong, P., Lian, S., Lu, Y., Gao, D., ve Cai, L., 2011. A fast synthesis of near-infrared emitting CdTe/CdSe quantum dots with small hydrodynamic diameter for in vivo imaging probes, *Nanoscale*, 3, 4724-4732.
- Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M. ve Seifalian, A.M., 2007. Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 28, 4717–4732.
- Jiang, W., 2008. Design And Characterization of Novel Nanomaterials For Cancer Imaging And Therapy, Doktora Tezi, University of Toronto, Institute of Biomaterials and Biomedical Engineering, Toronto.
- Jin, W.J., Costa-Fernández, J. M., Pereiro, R., ve Sanz-Medel, A. 2004. Surface-modified CdSe quantum dots as luminescent probes for cyanide determination, *Analytica Chimica Acta*, 522, 1–8.
- Kumar, H.M.S., Kunabenchi, R.S., Nishti, S.V., Biradar, J.S. ve Kadadevarmath, J.S., 2009. Effect of Solvent Polarity on Fluorescence Quenching of New Indole Derivatives by CCl_4 , *Spectroscopy Letters*, 42 (5), 226-234.
- Kunstman, P., Coulon, J., Kolmykov, O., Moussa, H., Balan, L., Medjahdi, G., Lulek, J. ve Schneider, R., 2018. One step synthesis of bright luminescent core/shell $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}/\text{ZnS}$ quantum dots emitting from the visible to the near infrared, *Journal of Luminescence*, 194, 760–767.
- Li, T., Zhou, Y., Sun, J., Tang, D., Guo, S. ve Ding, X., 2011. Ultrasensitive detection of mercury(II) ion using CdTe quantum dots in sol-gel-derived silica spheres coated with calix[6]arene as fluorescent probes, *Microchim Acta*, 175, 113–119.
- Li, T., Zhou, Y., Sun, J. ve Wu, K., 2012. Ultrasensitive Detection of Glyphosate Using CdTe Quantum Dots in Sol-Gel-Derived Silica Spheres Coated with Calix[6]arene as Fluorescent Probes, *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 12-18.

- Liang, G.X., Gu, M.M., Zhang, J.R. ve Zhu, J.J., 2009. Preparation and bioapplication of high-quality, water-soluble, biocompatible, and near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots, *Nanotechnology*, 20, 415103-415112.
- Liao, L., Zhang, H. ve Zhong, X., 2011. Facile synthesis of red-to near-infrared-emitting CdTeSe_{1-x} alloyed quantum dots via an on injection one-pot route, *Journal of Luminescence*, 131, 322–327.
- Liu, S., Wang, H., Cheng, Z. ve Liu, H., 2016. Hexametaphosphate-capped quantum dots as fluorescent probes for detection of calcium ion and fluoride, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 232, 306-312.
- Mansur, H.S., 2010. Quantum dots and nanocomposites, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2 (2), 113-129.
- Piven, N., Susa, A.S., Döblinger, M., Rogach, A.L., 2008. Aqueous Synthesis of Alloyed CdSe_xTe_{1-x} Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 15253-15259.
- Pons, T., Lequeux, N., Mahler, B., Sasnouski, S., Fragola, A., Dubertret, B. 2009, Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots, *Chem. Mater.*, 21, 1418–1424.
- Priyam, A., Chatterjee, A., Bhattacharya, S.C. ve Saha, A. 2009. Conformation and activity dependent interaction of glucose oxidase with CdTe quantum dots: towards developing a nanoparticle based enzymatic assay, *Photochemical Photobiological Sciences*, 8, 362–370.
- Regulacio, M.D. ve Han, M.Y., 2010. Composition-Tunable Alloyed Semiconductor Nanocrystals, *Accounts of Chemical Research*, 43 (5), 621-630.
- Rosenthal, S.J., Chang, J.C., Kovtun, O., McBride, R.J. ve Tomlinson, I.D., 2011. Biocompatible Quantum Dots for Biological Applications, *Chemistry and Biology*, 28, 10-24.
- Sperling, R.A. ve Parak, W.J., 2010, Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368, 1333–1383.
- Steigerwald, M.L. ve Brus, L.E., 1990. Semiconductor crystallites: a class of large molecules, *Accounts of Chemical Research*, 23, 183-188.
- Xing, B., Li, W. ve Sun, K., 2008. A novel synthesis of high quality CdTe quantum dots with good thermal stability, *Materials Letters*, 62, 3178–3180.
- Wang, R., Calvignanello, O., Ratcliffe, C.I., Wu, X., Leek, D.M., Zaman, M.B., Kingston, D., Ripmeester, J.A., ve Yu, K., 2009. Homogeneously-Alloyed CdTeSe Single-Sized Nanocrystals with Bandgap Photoluminescence, *J. Phys. Chem. C*, 113, 3402–3408.