

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**^{99m}Tc İLE İŞARETLİ CdSe/ZnS KUANTUM
DOTLARIN ENDÜSTRİDE TAHRİBATSIZ
MUAYENE YÖNTEMİ OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Hasan Sezer SEZGİN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fazilet Zümrüt BİBER MÜFTÜLER

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 622.02.01

Sunuş Tarihi: 5 Ocak 2012

Bornova - İZMİR

2012

Sayın **Hasan Sezer SEZGİN** tarafından **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak sunulan **“^{99m}Tc ile işaretli CdSe/ZnS kuantum dotların endüstride tahribatsız muayene yöntemi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi”** başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 05 Ocak 2012 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Perihan ÜNAK

Raportör Üye : Doç. Dr. F. Zümrüt BİBER MÜFTÜLER

Üye : Doç. Dr. Hüseyin ENGİNAR

ÖZET**^{99m}Tc İLE İŞARETLİ CdSe/ZnS KUANTUM DOTLARIN
ENDÜSTRİDE TAHRİBATSIZ MUAYENE YÖNTEMİ
OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

SEZGİN, Hasan Sezer

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. F. Zümrüt BİBER MÜFTÜLER

Ocak 2012, 38 sayfa

Dünyada nanoteknoloji de mevcut yeni gelişmeler, özellikle sanayi ve endüstride kuantum dotların (Qdotların) kullanımı ile kendini göstermektedir. Nanoteknoloji ile endüstride kullanılan özellikle tahribatsız muayene tekniklerinin birleştirilmesi, endüstriyel alana farklı bakış açıları kazandıracığı düşünülmektedir. Qdotlar, molekül boyutları nanometre mertebesinde olup, optik ve elektronik özellikleri olan yarıiletken nanokristallerdir. Ancak sanayi ve endüstriyel alanda radyoışaretleli Qdotların tahribatsız muayene yöntemi olarak kullanımına ait hiç bir çalışma mevcut değildir.

Bu bağlamda bu çalışmanın amacı, endüstride tahribatsız muayene yöntemi olarak malzeme yüzey hasar tespitinde kullanılacak, ZnS ile kaplı CdSe Qdotların (CdSe/ZnS) sentezi, teknesyum-99m (^{99m}Tc) ile radyoışaretleme ve radyoışaretleli ürünlerin önceden test edilmiş hasarlı malzemeler üzerindeki davranışlarının incelenmesidir. İşaretleme çalışmaları neticesinde, ^{99m}Tc ile işaretleli Qdotların bağlanma verimi %95'in üzerinde belirlenmiştir. Yüzey kusuru bilinen hasarlı malzemeye uygulanan radyoışaretleli Qdotların yüzey tutulum oranlarının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Tüm deneysel çalışmalar sonucu, endüstriyel alana hasarlı malzeme tespitinde kullanılacak hazırlanımı kolay, yüksek kararlılıkta radyoışaretleli Qdotların kazandırılacağı düşünülmektedir.

Anahtar sözcükler: Kuantum Dot (Qdot), ^{99m}Tc, CdSe/ZnS, Tahribatsız Muayene.

ABSTRACT**INVESTIGATION OF USABILITY RADIOLABELED
CdSe/ZnS QUANTUM DOTS WITH ^{99m}Tc AS A
METHOD OF NONDESTRUCTIVE TEST IN
INDUSTRY**

SEZGIN, Hasan Sezer

MSc in Nuclear Science.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fazilet Zümrüt BİBER MÜFTÜLER

January 2012, 38 pages

New developments in nanotechnology, particularly in industry, quantum dots (Qdots) is manifested by the use. Nanotechnology is used in industry, especially with the combination of non-destructive test techniques, suggests that industrial area will gain different perspectives. Qdots, the molecules are nanometer-size, having optical and electronic properties of semiconductor nanocrystals. However, in the industrial area to use as a method of nondestructive testing with radiolabelled Qdots studies are not available.

In this context the purpose of this study is, to develop a method for nondestructive testing of materials and determination of surface damage with ZnS coated CdSe Qdots (CdSe / ZnS) was synthesized, radiolabelled with technetium-99m (^{99m}Tc) and this radiolabeled Qdots are used to investigate the behavior of pre-tested surface damaged materials. Result of radiolabeling studies was found over 95% efficiency. Result of this application, the surface absorption of Qdots is very high on damaged surface. All experimental studies have shown that, easy preparation and high stability Qdots can be used in the determination of radiolabeled industrial area of damaged material. All experimental studies have shown that, high stability radiolabeled Qdots, can be used to detection of surface damaged material.

Keywords: Quantum Dots (Qdots), ^{99m}Tc, CdSe/ZnS, Nondestructive Test.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince her türlü yardımlarını ve bilgisini esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. F. Zümrüt BİBER MÜFTÜLER'e, Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü ve Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Perihan ÜNAK'a, malzeme temini konusunda yardımlarından dolayı Havatek A.Ő şirketine, her konuda yardımcı olan AraŐ. Gör. Dr. Çiğdem İÇHEDEF, AraŐ. Gör. Ayfer YURT KILÇAR ve Öğr. Gör. Dr. Emin İlker MEDİNE'ye, her zaman beni destekleyerek yanımda olan çok değerli arkadaşım Arzu Mezhun TEPE'ye ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hasan Sezer SEZGİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1 Nanoteknoloji	3
2.2 Kuantum Dot (Qdot) Nanoparçacıkları	4
2.2.1 Qdotların fiziksel özellikleri	4
2.2.2 Qdotların kimyasal özellikleri	6
2.2.3 Qdotların kullanım alanları	7
2.3 Etilen Diamin Tetra Asetik Asit (EDTA)	8
2.4 Teknesyum-99m (^{99m} Tc)	9

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5 İnaktif ve Radyoaktif Qdotların Kalite Kontrolünde Kullanılan Yöntemler ...	9
2.5.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC).....	10
2.5.2 İnce tabaka radyo kromatografisi (TLRC).....	10
2.6 Qdotların Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	11
2.6.1 Floresan mikroskopu.....	11
2.6.2 Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	12
3. MATERYAL METOD	13
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	13
3.1.1 Kullanılan kimyasallar	13
3.1.2 Kullanılan cihazlar	13
3.2 Kimyasal Sentez Basamakları.....	14
3.2.1 CdSe Qdot nanoparçacıkların sentezlenmesi.....	14
3.2.2 CdSe/ZnS Qdot nanoparçacıkların sentezlenmesi	14
3.3 İnaktif ve Radyoaktif Qdotların Kalite Kontrolü.....	15
3.3.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC).....	15
3.3.2 İnce tabaka radyo kromatografisi (TLRC).....	16

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4. İnaktif Qdotların Karakterizasyonu	17
3.4.1 Floresan mikroskobu	17
3.4.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	17
3.5 Yüzey Hasarlı Malzemelerin Temini.....	17
3.6 CdSe/ZnS Qdotların Hasarlı Malzemeler Üzerindeki Davranışlarının İncelenmesi	18
3.6.1 Hasarlı malzemeler üzerinde CdSe/ZnS Qdotların ^{99m} Tc ile direkt etkileşimi.....	18
3.6.2 Hasarlı malzemeler yüzeylerine ^{99m} Tc-CdSe/ZnS ve ^{99m} Tc-CdSe/ZnS- EDTA uygulaması	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
4.1 İnaktif ve Radyoaktif Bileşenlerin Kalite Kontrol Sonuçları	19
4.1.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) sonuçları.....	19
4.1.2 İnce tabaka radyo kromatografisi (TLRC) sonuçları.....	20
4.2 İnaktif Qdotların Karakterizasyon Sonuçları.....	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.1 Floresan spektroskopisi sonuçları	23
4.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları	25
4.3 CdSe/ZnS Qdotların Hasarlı Malzemeler Üzerindeki Davranışı	26
4.3.1 CdSe/ZnS Qdotların az hasarlı malzeme üzerindeki davranışı.....	26
4.3.2 CdSe/ZnS Qdotların çok hasarlı malzeme üzerindeki davranışı	29
5. YORUMLAR VE ÖNERİLER	32
KAYNAKLAR DİZİNİ	33
ÖZGEÇMİŞ	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Parçacıkların Boyutlarına Göre Şematik Gösterimi	3
2.2 Kaplama Yapılmış Qdotların Enerji Bantlarının Şematik Gösterimi	5
2.3 CdSe/ZnS Qdotların UV Lamba Altında Maviden Kırmızıya Olan Emisyonları (2nm – 6nm)	5
2.4 Etilen Diamin Tetra Asetik Asitin Yapı Formülü	8
2.5 ⁹⁹ Mo'in Radyoaktif Bozunum Şeması.....	9
2.6 TLC'ye ait örnek uygulaması [Damlatılan Örnek (solda), Damlatıldıktan 10dak sonra (sağda)].....	10
4.1 CdSe Qdotlarına Ait Floresan Detektöründen Alınan HPLC Kromatogramı.....	19
4.2 CdSe/ZnS Qdotlarına Ait Floresan Detektöründen Alınan HPLC Kromatogramı.....	19
4.3 ^{99m} TcO ₄ ⁻ ait TLRC Kromatogramı.....	20
4.4 İndirgenmiş ^{99m} TcO ₄ ⁻ ait TLRC Kromatogramı.....	21
4.5 ^{99m} Tc-CdSe Qdotlarına Ait TLRC Kromatogramı	21
4.6 ^{99m} Tc-CdSe/ZnS Qdotlarına Ait TLRC Kromatogramı	21
4.7 ^{99m} Tc-CdSe-EDTA Qdotlarına Ait TLRC Kromatogramı	22

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA Qdotlarına Ait TLRC Kromatogramı	22
4.9 CdSe Qdotlarına Ait Floresan Spektroskopisi Sonucu	23
4.10 CdSe Qdotlarına Ait Absorbsiyon Spektroskopisi Sonucu.....	24
4.11 CdSe/ZnS Qdotlarına Ait Floresan Spektroskopisi Sonucu	24
4.12 CdSe/ZnS Qdotlarına Ait Absorbsiyon Spektroskopisi Sonucu.....	24
4.13 CdSe Qdotların 1000 Büyütmede SEM Görüntüsü	25
4.14 CdSe/ZnS Qdotların 2500 Büyütmede SEM Görüntüsü	25
4.15 Qdotların Uygulandığı Az Hasarlı Malzemenin Resmi ve Uygulama Bölümleri	26
4.16 Az Hasarlı Malzemenin Uygulama Bölümlerinden Alınan ^{99m}Tc Sayımları	27
4.17 Az Hasarlı Malzemenin Uygulama Bölümlerinden Alınan ^{99m}Tc - CdSe/ZnS Bileşiğine Ait Sayımlar	27
4.18 Az Hasarlı Malzemenin Uygulama Bölümlerinden Alınan ^{99m}Tc - ^{99m}Tc -CdSe/ZnS EDTA Bileşiğine Ait Sayımlar	28
4.19 Qdotların Uygulandığı Çok Hasarlı Malzemenin Resmi ve Uygulama Bölümleri	29

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.20 Çok Hasarlı Malzemenin D1, D2, E1, E2, F1, F2 Uygulama Bölümlerinden Alınan ^{99m}Tc Sayımları	29
4.21 Çok Hasarlı Malzemenin D1, D2, E1, E2, F1, F2 Uygulama Bölümlerinden Alınan $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS}$ Bileşiğine Ait Sayımlar	30
4.22 Çok Hasarlı Malzemenin D1, D2, E1, E2, F1, F2 Uygulama Bölümlerinden Alınan $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS-EDTA}$ Bileşiğine Ait Sayımlar	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 CdSe ve CdSe/ZnS Qdotları İçin Uygulanan HPLC Koşulları.....	16
4.1 $^{99m}\text{TcO}_4^-$, İnd. $^{99m}\text{TcO}_4^-$, $^{99m}\text{Tc-CdSe}$, $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS}$, $^{99m}\text{Tc-CdSe-EDTA}$ ve $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS-EDTA}$ bileşiklerine ait R_f değerleri.....	20
4.2 ^{99m}Tc ile İşaretli Qdotların % Bağlanma Verimi	23

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Qdot	: Kuantum Dot
keV	: Kilo Elektron Volt
UV lamba	: Ultraviyole Lamba
PEG	: Polietilen Glikol
DOTA	: 1,4,7,10 tetraazacyclododecene – 1,4,7,10 tetra asetik asit
PET	: Pozitron Emisyon Tomografisi
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
TLRC	: İnce Tabaka Radyo Kromatografisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SF	: Serum Fizyolojik
ACD	: Asit Sitrat Dekstroz
R _t	: Alıkonma Zamanı
R _f	: İlerleme Mesafesi
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
mg	: miligram
mL	: mililitre
µL	: mikrolitre

1. GİRİŞ

Günümüzde sanayi ve endüstrinin gereksinimleri giderek arttığından, bu alanlar için değişim ve yenilik kavramları vazgeçilmez bir unsurdur. Yeni teknolojik gelişmeler özellikle nanoteknolojiye paralel bir şekilde ilerlemekte ve sanayi, endüstri ve tıp gibi önemli alanlarda yerini almaktadır. Bu gelişmeler ışığında yarıiletken nanokristaller olan kuantum dotlar (Qdotlar) olarak bilinen kuantum noktaları, bilim dünyasının odak noktasını oluşturmaktadır. Qdotlar, optik ve elektronik özellikleri olan yarıiletken malzemelerdir. Bu özellikleri, Qdotların molekül boyutlarının kontrol edilebilmesi neticesinde istenilen kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir (Alivisatos, 1996). Emisyon efektlerinin görülebilmesi için Qdotların molekül boyutlarının nanometre mertebesinde olması gerekmektedir. Qdotlar, ayarlanabilir ölçekte floresan ışık kaynağı olduklarından biyoloji, optoelektronik ve biyoanalitik alanlarında sayısız uygulamalara olanak sağlamaktadır (Colvin, 1994). Bu uygulamaların çoğu fonksiyonel ligandları ile ilgili uzmanlık gerektirmektedir. Bu nedenle, kontrollü fizikokimyasal özellikleri ile işlevsel olan Qdotların elde edilebilme yöntemleri önemli bir araştırma alanıdır.

Xiaodong ve arkadaşları (Xiaodong et al., 2011) silikon kaplı Qdotları güneş pili verimini arttırmak için kullanmışlardır. Bir başka çalışmada Wang ve arkadaşları (Wang et al., 2011) güneş pillerindeki enerji aktarım verimini arttırmak için CdSe ve CdTe Qdotlarını kullanmışlardır. CdSe/ZnS Qdotlarının paraokson dedeksiyonu için biyosensör olarak kullanmışlardır. (Xiaojun et al., 2005; Frasco et al., 2009). Vasudevanpillai ve arkadaşları (Vasudevanpillai et al., 2010) CdSe/Zns Qdotları, biokonjügasyon için konjugasyona uygun kaplama denemelerinde kullanılmıştır. Başka bir çalışmada Mulder ve arkadaşları, (Mulder et al., 2006) paramanyetik özellik kazandırılan CdSe/ZnS Qdotları manyetik rezonans görüntüleme tekniğinde kullanılmıştır. Literatürde ayrıca Nükleer Tıp alanında görüntüleme ve terapi amaçlı radyoışaretli Qdotlara dair birçok çalışma mevcuttur (Michalet et al., 2005; Schipper et al., 2007; Akça, 2010; Kara, 2011).

Dünyada nanoteknolojide mevcut yeni gelişmeler, özellikle sanayi ve endüstride de Qdotların kullanımı ile kendini göstermektedir. Günümüzde

endüstrinin ihtiyaçları giderek artmakta ve yeni bakış açılarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda nanoteknoloji ile endüstride kullanılan özellikle tahribatsız muayene tekniklerinin birleştirip geliştirilebilmesi farklı bakış açılarının kazanılacağını düşündürmektedir.

Tahribatsız muayene, incelenen malzemelere herhangi bir zarar vermeden, dinamik ve statik yapıları hakkında bilgi edinilen korozyon veya aşınma, içyapıda oluşan boşluk, kesit azalması gibi hataların tümünü içeren yöntemlerdir (Ekinci,2009). Ancak sanayi ve endüstriyel alanda radyoışaretli Qdotların tahribatsız muayene yöntemi olarak kullanımına ait hiç bir literatüre rastlanılmamıştır.

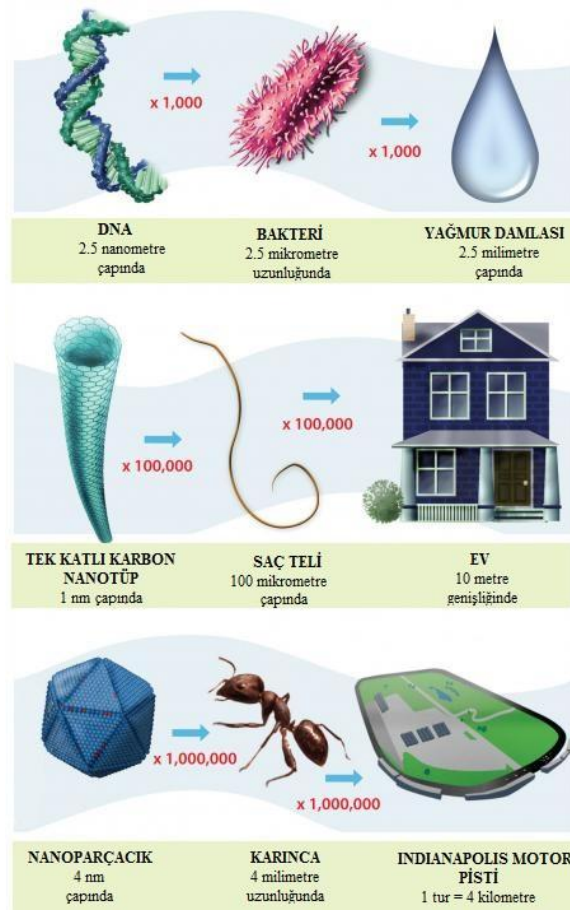
Bu çalışmanın amacı, endüstride tahribatsız muayene yöntemi olarak malzeme yüzey hasar tespitinde kullanılabilecek, floresan özelliği yüksek ZnS ile kaplı CdSe Qdotların (CdSe/ZnS) sentezi ve radyoışaretlenmesidir. Tez çalışmamızın radyonüklid ile işaretleme kısmında, sanayi ve endüstriyel alanda kullanılabilirliği düşünülerek, 6.02 saatlik yarıömür ve 142 keV'lik gama enerjisine sahip teknesyum-99m (^{99m}Tc) ile yapılmıştır. Sentezi yapılan radyoışaretli Qdotların kalite kontrolü, yüzey hatası mevcut tahribatsız muayene yöntemleri ile önceden test edilmiş olan endüstriyel malzemeler üzerine uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Literatürde ^{99m}Tc radyonüklidinin sanayi ve endüstriyel alanda kullanımını içeren çalışmalar mevcut olmamakla birlikte, çeşitli ticari deterjanların temizleme etkinliklerinin kalite kontrolünün ^{99m}Tc ile ölçüldüğü Ekim ve arkadaşlarının (Ekim vd., 2011) yaptıkları çalışmaya rastlanılmıştır. Sunulan bu tez çalışmasının en büyük çıktısının endüstriyel alana malzeme kusurunun erken tespitinde kullanılabilecek hazırlanımı kolay, yüksek kararlılıktaki Qdotlar ve radyoışaretli Qdotların kazandırılması şeklinde olduğu düşünülmektedir. Endüstride önceden hasar tespitinin yapılmasının, malzemenin kullanımı ile doğabilecek hataların önüne geçilmesi yansıra, zaman ve ekonomik kazançları da beraberinde getireceğine inanılmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Nanoteknoloji

"Nano" Yunancadan ve Latineden alınmış bir sözcük olup, anlamı cüce demektir. Ayrıca kısaltma olarak milyarda bir olarak da kullanılmakta ve nano metrik sistemin içinde bir metrenin milyarda biri veya bir milimetrenin milyonda biridir. Şekil 2.1’de parçacık boyutlarının şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Parçacıkların boyutlarına göre şematik gösterimi (<http://www.nano.gov/nanotech-101/what/nano-size>).

Nanoteknoloji, atom ve molekül ölçeğinde özel yöntem ve tekniklerle yapıların, materyallerin ve araçların inşa edilmesini; bu ölçekte ölçme, tahmin etme, izleme ve bu ölçeğin bazı temel özelliklerinden yararlanmayı kapsamaktadır. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim dalı olup, mühendislik, tıp, biyoloji, kimya ve fizik bilimlerini içermektedir. Nanoteknoloji ile moleküler tanı ve spesifik tedavi yöntemleri özellikle sağlık alanında geniş bir uygulama

sahası bulmuştur. Temel mantığı, kullanılan nanoparçacık olan Qdotlar veya demir oksit gibi nanokristallerin optik, manyetik ve yapısal özelliklerinden yararlanmaktır (Shuming et al., 2007). Nanopartiküller, vücut içerisinde uzun dolaşım sürelerinden dolayı moleküler görüntüleme ve hücresel algılama süreçlerinde kontrast ajanlar olarak kullanımları yaygın hale gelmiştir (David et al., 2008). Günümüzde nanoteknoloji ve bilim, sanayi, tüketici ve biyomedikal uygulamalarda çeşitli mikro ve nano aygıtlar ile sistemlerin oluşması aşamasında ilerlemeye devam etmektedir (Bhushan, 2010).

2.2 Kuantum Dot (Qdot) Nanoparçacıkları

2.2.1 Qdotların fiziksel özellikleri

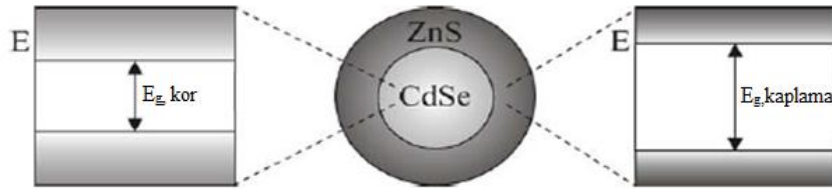
Kuantum dotlar, optik ve elektronik özellikleri olan yarıiletken malzemelerdir (Alivisatos, 1996). Geniş emisyonları, dar ve simetrik emisyon spektrumları, kuantum verimi yüksek ve nano ölçekli fotolüminesans özellikleri bilinmektedir (Trindade, 2001). Qdotlar nano ölçekli hibrit malzemeler olarak tasarım ve mühendislik için uygundur (Huynh et al., 2002; Rosi et al., 2005).

Son zamanlarda Qdotlar için yeni organik kaplamalar, sulu dispersiyonlar Qdotları kararlı hale getirmek için sentezlenmiştir. Ayrıca, yüzey kimyasal türevlendirme için prosesler geliştirilmiştir. Bu prosesler çift Qdot yüzeyine çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanabilmesi için uygundur (Querner et al., 2004).

Bütün yarıiletkenler gibi Qdotlarda da valans ve iletim bantları arasında boşluk bulunmaktadır. Yasak enerji bandından daha yüksek bir enerji ile uyarılan Qdotların valans bandındaki elektronu iletim bandına geçiş yapar ve valans bandında bir boşluk meydana gelir. Qdotların yapıları, yasak bant aralıklı ve boyut bağımlı olduklarından, bu durumlardan biri veya ikisi değiştirilerek, farklı dalga boylarında emisyon yapan Qdot kor yapıları elde etmek mümkündür (Dorokhin, 2010). Burada seçici olan durum, Qdotların kullanılacağı alanın gereksinimlerine uygun olmasıdır. Bu durum Qdotların kullanımını genişletmekte ve çok özel bir hale getirmektedir. Genel olarak yaygın bir şekilde kullanılan Qdotlar; CdSe, PbSe, CdS, ZnO, InAs, InSb, GaAs olarak bilinmektedir.

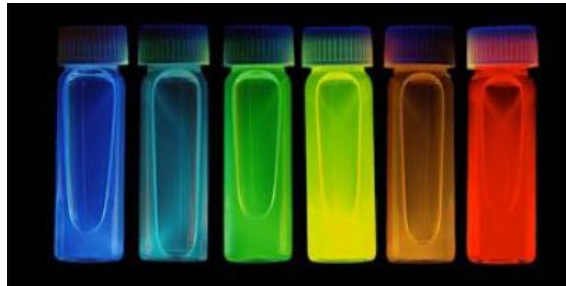
Qdot kaplamaları, Qdotların optik özelliklerini kontrol edebilmek ve iyileştirmek açısından yararlıdır. Bu nedenle üretim ve kaplama aşamasını kontrol edilebilmesi, kullanılacak Qdotların verimliliği açısından önemlidir (Raymo et al, 2007; Somers et al., 2007). Bu durumda yüzey modifikasyonunda kullanılacak malzemenin dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekmektedir. Uygun olmayan malzeme seçiminde Qdotun yayınlamış olduğu dalga boyu kaplama malzemesi tarafından absorblanabilir ve sonuç elde edilemeye bilmektedir. Bu nedenle, seçilen kaplama malzemesinin korun yayınladığı dalga boyuna duyarsız olması ve bu dalga boyunun yoğunluğunu artırıcı yönde eğilim göstermesi gerekmektedir.

Bu tezin içeriğinde kullanılan Qdot; CdSe koru üzerine ZnS kaplamalı CdSe/ZnS kor/kaplama yapısıdır. Şekil 2.2’de kaplama yapılmış CdSe/ZnS Qdotların enerji bantları gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Kaplama yapılmış Qdotların enerji bantlarının şematik gösterimi (Dorokhin, 2010).

2 nm ile 6 nm arasında değişen molekül büyüklükleri ile Qdotlar farklı lüminesans verirler. Bu boyut aralığı için kor/kaplama yapılmış Qdotlar elektromanyetik spektrum aralığında mavi (2 nm Qdot) ile kırmızı (6 nm Qdot) lüminesans yayınlarlar. Şekil 2.3’de farklı emisyon değerlerine sahip Qdotların UV lamba altında görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 2.3. CdSe/ZnS Qdotların UV lamba altında maviden kırmızıya olan emisyonları. (2nm-6nm) (Dorokhin, 2010).

2.2.2 Qdotların kimyasal özellikleri

CdSe/ZnS Qdotların sentezi genellikle, partikül boyutlarının kontrollü büyümesini sağlayan koordine bir çözücü varlığında termal bozunma ile sağlanmaktadır. Böyle bir prosedür nedeniyle büyüme yavaş olur ancak homojen bir çekirdeğe sahip nanokristaller elde edilmesine olanak sağlar (Murray et al., 1993). Yıllar boyunca sentez basamaklarını iyileştirme ve geliştirmek için organometalik ligandlar ile denemeler yapılmıştır.

Qdot kaplamaları, daha geniş bir bant boşluğuna sahip olan yarı iletken ZnS ile gerçekleştirildiğinde lüminesans kuantum verimi 50 – 100 oranında bir gelişme ile CdSe/ZnS kor/kaplama yapıları elde edilmektedir (Hines and Guyot-Sionnest, 1996; Peng et al., 1997). En çok tercih edilen Qdot olan CdSe/ZnS'ün yanı sıra, CdSe/ZnS gibi yüksek kararlılık çift kat kaplamalı Qdot nanokristalleri elde edilmiştir (Mokari et al., 2003; Kwak et al., 2007).

Kolloidal Qdot çözeltilerinin yüzey modifikasyonları yapılırken, geniş yüzey alanları nedeniyle uygun ligand seçimleri yapılmalıdır. Yüzey modifikasyonu için kullanılacak ligand, yüzey nanokristallerinin etkileşimi yanı sıra, Qdotların lüminesans özelliklerini de etkiler. Bu nedenle kaplama ligand seçimi oldukça önemlidir. Aynı zamanda yüzey kaplama ligandları, Qdotların stabilizasyonlarını sağlamaktadır. Qdotların yüzey kaplama ligandları, nanoparçacıkların sentezi sırasında nanokristallerin büyümesini kontrol etmektedir. Genel olarak stabilize ligand seçimi, çözücüye ve Qdotların molekül büyüklükleri ile yüzey kimyasına bağlı olarak değişmektedir. İstenilen işlevselliğe sahip Qdotlar elde etmekte veya Qdotların kararlılıklarını arttırabilmek için bağlanan orijinal yüzey ligandları uygun solventler altında değiştirilebilir ve verim arttırılabilmektedir.

Reaksiyonlar, genellikle orta sıcaklık seviyelerinde gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon süresi, yüzeyde bağlı olarak bulunan ligand ile değişim yapılacak ligandın affinite ve büyüklüğüne bağlıdır. Bu liganlarda genellikle, tiyol grupları nanokristal yüzeyleri için düşünülebilecek en yüksek afiniteye sahip gruplardır (Querner et al., 2004).

CdSe/ZnS Qdot yapıları genellikle tri-n-oktilfosfin (TOP) veya tercihen nanokristal yüzeye Cd ve Zn atomlarını bağlayan tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO) ligandları ile normalize edilir. Toluen ve kloroform gibi alkil zincirlerine sahip çözücüler Qdotları stabilize hale getirirler. Kullanılan TOPO kimyasal yapıdaki diğer ligandlar ile kolay bir şekilde yer değiştirebilmektedir. Yeni ligand seçimi, Qdotun kullanılacağı uygulamalar ve dispersiyon ortamına göre değişmektedir (Dorokhin, 2010).

2.2.3 Qdotların kullanım alanları

Qdotlar, optoelektronik, güneş pilleri, biyoloji, tıp ve sanayi alanlarında uygulama alanı bulmaktadır. Bu uygulamalar, Qdotların molekül boyutu bağımlı elektronik ve optik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Kuantum verimi artırılmış kor/kaplama yapıları Qdotların, biyoışaretleme verimlerinde değişimler ve yüksek fotoluminesans verimleri göz önünde bulundurularak görüntüleme çalışmalarındaki Qdot kullanımını arttırmıştır. Ayrıca Qdotlar, optoelektronik özellikleri ile ışık saçan diyot (LED) transistörler, güneş pillerinde verim artırma çalışmalarında da kendisine kullanım alanı bulabilmektedir.

Xiaodong ve arkadaşları (Xiaodong et al., 2011) silikon kaplı Qdotların güneş pili verimini arttırmak için kullanmışlardır. Bir başka çalışmada Wang ve arkadaşları (Wang et al., 2011) güneş pillerindeki enerji aktarım verimini arttırmak için CdSe ve CdTe Qdotlarını kullanmışlardır. CdSe/ZnS Qdotlarının paraokson dedeksiyonu için biyosensör olarak kullanmışlardır (Xiaojun et al., 2005; Frasco et al., 2009). Literatürde Chan ve arkadaşları (Chan et al., 2002) spesifik tümör görüntülemelerinde fareler üzerinde streptavidin bağlı CdSe/ZnS Qdotların kullanımını bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada Gao ve arkadaşları polietilen glikol (PEG) ile konjuge edilmiş Qdotların prostat kanseri için kullanılabilirliğini göstermişlerdir (Gao et al., 2004).

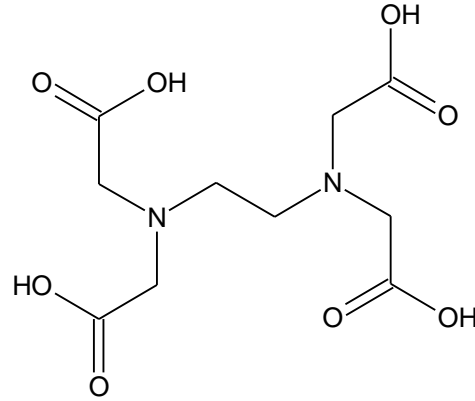
Qdotlar ile yapılan birçok çalışmanın neticesinde Nükleer Tıp alanında görüntüleme ve terapi amaçlı bazı radyonüklid işaretli Qdotlar hazırlanmıştır

1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10 tetra asetik asit (DOTA) ve PEG ile yüzey modifikasyonu sağlanan CdSe Qdotların Cu-64 ile işaretlenerek, fareye enjekte edilmesinden sonra belirli sürelerde mikropET görüntüleri alınmıştır

(Michalet et al., 2005). Ayrıca Schipper ve arkadaşlarının Cu-64 işaretli CdSe Qdotların mikroPET/CT ile karaciğer metastazlarının görüntülenmesinde kullanılabilirliği incelenmiştir (Schipper et al., 2007). Literatürde ayrıca CdSe/CdS Qdot nanoparçıkları kullanılarak lektin karbonhidrat ilişkisi iyod-125 radyonüklidi kullanılarak değerlendirilmiştir (Kara, 2011). Diğer bir çalışmada ise radyoiyot işaretli CdSe Qdotların biyoaffiniteleri *in vivo* ve *in vitro* yöntemler ile incelenmiştir (Akça, 2010).

2.3 Etilen Diamin Tetra Asetik Asit (EDTA)

R-N (CH₂-COOH)₂ genel formülü ile gösterilip amino polikarboksilli asitler olarak bilinen kompleks yapıcı bileşiklerden biri etilen diamintetra asetik asittir (EDTA). Şekil 2.4'de EDTA'nın kimyasal yapısı gösterilmektedir.



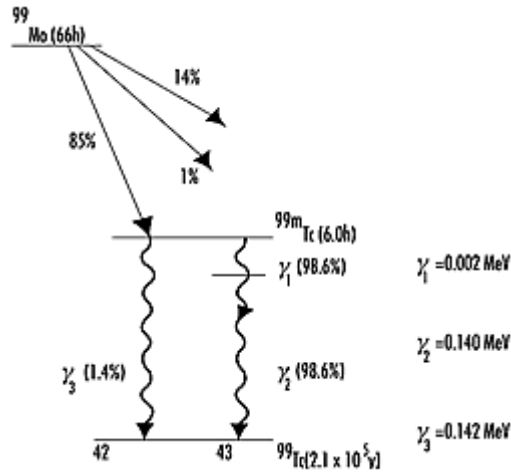
Şekil 2.4 Etilen diamin tetra asetik asitin yapı formülü.

EDTA endüstriyel temizlik, nükleer sanayi, ilaç, deri ve kauçuk imalatında kullanılan yaygın bir şelat ajanıdır (Pirkanniemi, 2007; Sillanpää, 1997). EDTA, metal katyonları ile verdiği şelatlar, kompleks yapıcı uçların fazlalığı, komplekslerin N ve O gibi atomlar vasıtası ile yapılması, meydana gelen halkaların beş üyeli olmasından dolayı oldukça sağlamdır (Gülensoy ve Avcı, 1974).

EDTA bileşik ajanı, hasarlı malzemeye nüfus ettirildiğinde, uygulanan hasarlı malzemenin yüzeyindeki süreksizliklere Qdotların girme olasılığını arttırmakta ve aynı zamanda süreksizliklere taşınımını kolaylaştırmaktadır (Wang et al., 2011). Bu tez çalışmasında da, bu bilgi doğrultusunda sentezlenen CdSe/ZnS Qdotlar EDTA ile muamele edilerek ^{99m}Tc ile işaretlenmiştir.

2.4 Teknesyum-99m

Teknesyum elementi, nükleer görüntüleme de kullanılan temel radyonüklidlerin başında gelmektedir. Teknesyumun yaygın olarak kullanılan ^{99g}Tc ve ^{99m}Tc olmak üzere iki izotopu vardır. ^{99m}Tc ; ^{99}Mo 'un bozunumu sonucu üretilmektedir. Bu işlem, ^{99}Mo emdirilmiş alüminyum kolonlardan %0.9'luk salina çözeltisi geçirilerek gerçekleştirilir. Eluantta toplam ^{99m}Tc konsantrasyonu değişebilir fakat genel olarak konsantrasyon $10^{-8} - 10^{-6}$ M arasında değişmektedir. Şekil 2.5'de ^{99}Mo 'e ait bozunum şeması verilmiştir.



Şekil 2.5 ^{99}Mo 'in radyoaktif bozunum şeması (Lawson, 1999).

^{99m}Tc 'in yarı ömrü 6.02 saat olup ve bozunumu sonucu 142 keV'lik gama ışını açığa çıkar (Nosco, 1999). Tez çalışmamızın radyonüklid ile işaretleme kısmında, uygun yarıömür ve gama enerjisi nedeniyle sanayi ve endüstriyel alanda kullanılabilirliği düşünülerek ^{99m}Tc tercih edilmiştir.

2.5 İnaktif ve Radyoaktif Qdotların Kalite Kontrolünde Kullanılan Yöntemler

Tez çalışmasında, CdSe ve CdSe/ZnS Qdot nanoparçacıkları ve ^{99m}Tc ile işaretli CdSe ve CdSe/ZnS Qdotların kalite kontrolünde kullanılan yöntemler, yüksek performanslı sıvı (HPLC) ve ince tabaka radyo kromatografisi (TLRC) kromatografisidir.

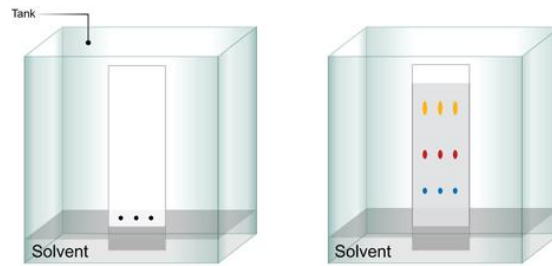
2.5.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, günümüzde çok yaygın olarak kullanılan ve özellikle de gaz kromatografisinde ayrılmayan uçucu olmayan bileşenlerin ayrılmasında en çok tercih edilen kromatografik ayırma yöntemlerinde birisidir (West et al., 1991).

Bu yöntemde; bir sıvı içerisinde çözülmüş karışım, sabit fazın katı olduğu kolonlara enjekte edilir ve bir pompa yardımıyla kolondan hareketli faz olarak bir çözücü veya çözücü karışımı geçirilir. Böylece kullanılan çözücü ile katı sabit faz arasındaki yarış sonucu karışımdaki bileşenler hızlı bir şekilde birbirinden ayrılır. HPLC cihazlarında, ayrılan bileşenleri tanımlamak üzere çok farklı detektörler kullanılabilir. Böylece HPLC ile çok farklı türde maddeler hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir. Bu yöntem ile; amino asitler, proteinler, nükleik asitler, aromatik hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar ve çeşitli inorganik bileşikler kolaylıkla analiz edilebilmektedir (Hür, 2009).

2.5.2 İnce tabaka radyo kromatografisi (TLRC)

Kromatografi, kristallendirme ve destilasyon gibi klasik ayırma yöntemleriyle ayrılması mümkün olmayan karışımları ayırmak amacı ile kullanılan bir yöntemdir. Hareketli bir faz ile sabit bir faz arasında maddenin dağılım oranlarının farklı olması ilkesine dayanmaktadır. Ayrımı istenen karışım hareketli faz yardımıyla sabit faz üzerinden geçirilir. Karışımı oluşturan bileşikler sabit bir faz tarafından farklı ölçüde tutulması nedeniyle her bir bileşik sistemi farklı zamanlarda terk eder. Böylece bileşikler birbirinden ayrılabilir ve tanımlanabilir (Sarıkahya vd., 1989). Şekil 2.6'da TLC'ye ait örnek uygulaması gösterilmektedir.



Şekil 2.6 TLC'ye ait örnek uygulaması [damlatılan örnek (solda), damlatıldıktan 10dk sonra (sağda)].

Analizi yapılacak madde çözeltilisinden ince cam kapiler ile bir miktar alınıp, istenilen ebatta kesilen kromatografi kâğıdının altından küçük lekeler halinde damlatılır. Kâğıda hareketli fazın ilerleme sınırı işaretlenir. Hareketli faz çözücüsü karışımdaki maddelerin yapısına ve tecrübelerle dayanılarak seçilir. Kâğıt çözücüyü emer ve çözücü kâğıt üzerinde ilerlerken lekenin içerdiği farklı bileşikler farklı yerlere kadar taşır. Maddeler renkliyse, lekeler kolaylıkla görülür. Ayrılan maddeler görülür hale getirildikten sonra çözücü yardımıyla madde içerisindeki farklı bileşiklerin belli noktalara ilerlediği gözlenir. Her maddenin hareketli faz ile sürüklenmeleri farklıdır. Böylece her madde için uygulanan koşullar belirtilerek karakteristik değerler verilebilir. Buna sürüklenme derecesi veya alıkonma faktörü denir ve R_f ile gösterilir.

$$R_f = \text{Maddenin ilerlediği uzaklık(cm)} / \text{Çözücünün ilerlediği uzaklık(cm)} = a / b$$

R_f , bir madde için aynı sabit faz ve aynı çözücü için sabittir. Önceden belirlenen R_f değerleri ile bilinmeyen çözeltili içerisinde hangi maddelerin bulunduğu belirlenebilir (Theobald, 1989).

Radyonüklid işaretli örneklerin, kalite kontrolünde ise bir gama detektörü kullanılarak zamana karşılık sayım değerleri elde edilir. Bu tez kapsamında, radyoişaretli bileşenlere ait sayım değerleri Radyo TLC (Bioscan 2000) (Ege Üni. Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı) detektörü kullanılarak bulunmuştur.

2.6 Qdotların Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.6.1 Floresan mikroskopu

Beyaz ışık, elektromanyetik dalga spektrumun gözümüzün görebildiği 400 – 800 nm arasındaki kısmına karşılık gelmektedir. Görünebilir spektrumdan daha küçük dalga boyundaki ışık ışını ultraviyole, daha büyük dalga boyundaki ise infrared spektrumunda yer alır. Farklı maksatlarda tüm bu dalga spektrumlarının seçilmiş bir bandı veya tek dalga boyuna sahip ışık ışınları kullanılmaktadır. Bazı maddeler dalga boyu kısa, yüksek enerjili ışınlar ile aydınlatılırsa daha büyük dalga boylarında floresan ışını yayarlar (Aydal, 1990). Numuneden spesifik görüntü veya sinyal almak için floresan mikroskopi yöntemi geliştirilmiştir. Floresan prensibi, temel seviyedeki bir elektronun eksternal enerji ile uyarılarak

bir üst seviyeye yükseltilmesi ve bu seviyede olan elektronun tekrar temel seviyeye dönerken spesifik bir dalga boyunda ışıma yapması şeklinde açıklanabilir. Eğer uyarı enerjisi bir ışık kaynağı ise buna uyarı ışığı, geri dönüşte yayılan ışığa da emisyon denir. Bazı moleküller (örneğin Qdotlar) floresan vasıfları daha etkindir, belli bir dalga boyunda uyarıldığında stabil olarak başka bir dalga boyunda ışıma yaparlar (Puralı, 2004).

2.6.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), moleküllerin yüzey yapılarının araştırılmasında kullanılan güçlü bir yöntemdir. Bu teknik, örnek üzerinde geniş bir alan derinliği sağlamaktadır (Flegler et al., 1993). SEM, mikrometreden nanometre ölçeğine kadar geniş bir ölçekte organik ve inorganik maddelerin yapılarını incelemeye olanak sağlar. SEM görüntülenmesinin avantajlarından bir diğeri ise, klasik mikroskoplara göre odak derinliğinin ayarlanabilmesi neticesinde, görüntülerdeki netliğin ayarlanabilmesidir. Materyal üzerine gönderilen hızlandırılmış elektronların yapmış oldukları farklı girişimlerin neticesinde, elde edilen soğurma oranlarına göre görüntü oluşumu sağlanır. Günümüzde gelişen teknoloji görüntüler direkt olarak bilgisayar ekranına verilebilmektedir. Buradan gelen elektron çığı ile görüntü ayırım gücü, odak derinliği ve analiz işlemlerindeki kolaylık sağlamaktadır. Modern elektron mikroskoplarında ayırım gücü 0.05 nm'ye kadar inmiştir (Goldstein et al., 2007).

3. MATERYAL METOD

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan materyal ve metotlar yer almaktadır.

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Aşağıda çalışmada kullanılan kimyasallar ve cihazlar verilmiştir.

3.1.1 Kullanılan kimyasallar

Kadmiyum asetat hidrat formu ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma), Selenyum tozu (Se tozu) (Sigma), Tri-n-oktilfosfin ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{P}$) (TOP) (Sigma), Tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO) (Fluka), Oleik asit ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), Dodesilamin ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) (DDA) (Sigma), 1-octadecene ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$) (ODE) (Sigma), Etilen diamin tetra asetik asit ($(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2)_2$) (EDTA), Kalay (II) Klorür hidrat ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Merck), $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Bornova Şifa Hastanesi), Serum Fizyolojik (SF) (%0.9 NaCl çözeltisi), Asit Sitrat Dekstroz (ACD), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Metanol (CH_3OH) (Merck), Hekzan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) (Merck), Kloroform (CHCl_3) (Merck), Aseton (CH_3COCH_3) (Merck), Toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) (Merck), Dietilzink (ZnEt_2) (Sigma), Hekzametil-disilathiane ($(\text{TMS})_2\text{S}$) (Sigma), Argon gazı (Habaş), İnce Tabaka Sıvı Kromatografi Kağıdı ITLC-SG (Merck-5554)

3.1.2 Kullanılan cihazlar

Radyo TLC (Bioscan 2000) (E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı), RAD-501 Cd(Te) tek kanallı gama sayım sistemi (E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı), TLC küvetleri (Sigma) (E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı), HPLC Shimadzu (LC-10A tvp quaterner pompalı, SPD-10AV UV detektörlü, FRC-10A fraksiyonlama kolektörü) (E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı), UV lamba (G15T8 15W Germicidal Lamp UV-C) (E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı), Varian floresan spektrometresi (floresancell 10 mm) (E.Ü. Fen Fak. Biyokimya Bölümü), Vorteks (IkaGenius), Santrifüj (Ependorf 5413), Liyofilizator (Labconco Free Zone 2,5 770).

3.2 Kimyasal Sentez Basamakları

3.2.1 CdSe Qdot nanoparçacıklarının sentezlenmesi

CdSe Qdotları, Norhayati ve arkadaşlarının makalesinde (Norhayati et al., 2008) yer alan metot ile sentezlenmiştir.

1. Basamak

30 mg selenyum tozu tartılıp bir tüp içerisine konularak üzerine 0.4 mL TOP ve 5 mL DDA eklendi. Sıcaklık kontrollü bir şekilde 300 °C ye çıkartıldı. 300 °C de argon gazı altında, çözelti içerisindeki selenyum, çözünene kadar (~45 dakika) kontrollü bir şekilde tutuldu. Çözünme sona erdikten sonra elde edilen TOP-Se çözeltisi oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı.

2. Basamak

27 mg kadmiyum asetat hidrat ve 1.5 g TOPO tartılıp 3 boyunlu balona konularak üzerine 0.6 mL oleik asit ve 10 mL DDA eklendi. Sıcaklık kontrollü bir şekilde 350 °C ye çıkartıldı.

3. Basamak

350 °C de çözünme gerçekleştikten sonra sıcaklık 300 °C ye düşürüldü. Soğuma gerçekleştikten sonra, oda sıcaklığında bulunan TOP-Se çözeltisinden 1 mL alınarak 300 °C de tutulan kadmiyum asetat çözeltisine hızlıca enjekte edilerek reaksiyon başlatıldı.

4. Basamak

Reaksiyon esnasında CdSe Qdotların fotoluminesans şiddetlerine bakılabilmesi için 1-2 mL arası örnekler alındı.

3.2.2 CdSe/ZnS Qdot nanoparçacıklarının sentezlenmesi

CdSe Qdot kor yapıların kaplaması, Nguyen'in yaptığı çalışmada (Nguyen, 2010) yer alan sentez prosedürü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

1. Basamak

CdSe Qdot çözeltisine 5 mL hekzan eklenerek reaksiyon durdurularak, çözelti oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı.

2. Basamak

Oda sıcaklığında bulunan Qdot çözeltisi çözelti opak hale gelinceye kadar aseton (~20 mL) eklendi. Çözelti santrifüj tüplerine alınarak 5000 rpm'de 20 dakika santrifüj edildi. Santrifüj işleminden sonra supernatant kısım atıldı. Tüplerde kalan CdSe katısı hekzan ile çözülerek tekrar üç boyunlu balon içerisine konuldu.

3. Basamak

Üç boyunlu balondaki çözelti içerisine 2 mL metanol ve 2 mL kloroform eklenerek sıcaklık kontrollü bir şekilde 150 °C'ye çıkartıldı. Metanol ve kloroform karışımı içerisindeki CdSe çözeltisi üzerine, TOP/ZnEt₂ (2.2:0.3) ve TOP/(TMS)₂S (2.1:0.4) karışımları yavaş bir şekilde enjekte edilerek, CdSe Qdot koru üzerine ZnS kaplama reaksiyonu başlatıldı. Metanol kloroform karışımı içerisindeki CdSe/ZnS Qdotlarını içeren cam tüpün ağzı açık bırakılarak çözelti karışımı uçuruldu. Kalan çökelek kısım 1 mL hekzan içerisinde çözüldü. Floresan mikroskopunda fotoluminesans yoğunlukları bakılmak üzere CdSe/ZnS Qdot örnekleri alınmıştır.

3.3 İnaktif ve Radyoaktif Qdotların Kalite Kontrolü

3.3.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi analizleri, Shimadzu LC-10Atp dörtlü pompa ve UV-VIS(SPD-10AV) detektörüne sahip HPLC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. CdSe ve CdSe/ZnS Qdotları için uygulanan HPLC koşulları Çizelge3.1'de yer almaktadır. Elde edilen HPLC kromatogramları Bölüm 4.1.1'de yer almaktadır.

Kolon	Analitik deneyler için: Nucleodur 100-5 C18 RP-C18 (250 x 4.6 mm I.D.) (Macharey – Nagel)
Akış hızı	1.0 mL/dak
Enjeksiyon hacmi	100 µL
Dalga Boyu	Eksitasyon: 250 nm Emisyon: 550 nm
Mobil faz	% 100 Asetonitril
Sıcaklık	30°C

Çizelge 3.1 CdSe ve CdSe/ZnS Qdotları için uygulanan HPLC koşulları.

3.3.2 İnce tabaka radyo kromatografisi (TLRC)

3.3.2.1 CdSe ve CdSe/ZnS Qdotların ^{99m}Tc ile İşaretlenmesi (^{99m}Tc -CdSe, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS)

1 mg SnCl_2 1 mL bidistile suda çözüldü. 100'er µL hekzan içerisinde bulunan Qdot örnekleri üzerine, hazırlanan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stok çözeltisinden 20 µL eklenerek 5 dakika inkübe edilerek 10 µL 1 mCi (37 MBq) ^{99m}Tc eklenip 1 saat oda sıcaklığında inkübe edilmiştir.

3.3.2.2 EDTA ile konjuge edilmiş CdSe ve CdSe/ZnS Qdotların ^{99m}Tc ile işaretlenmesi (^{99m}Tc -CdSe-EDTA, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA)

10 mg EDTA 1 mL bidistile su ile çözümlenip stok çözeltisi hazırlanmıştır. Alüminyum folyo ile sarılı tüplerde yer alan 100'er µL hekzan içerisinde bulunan CdSe ve CdSe/ZnS örneklerine $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stok çözeltisinden 20 µL eklendi. Daha sonra 500'er µL EDTA stok çözeltisinden CdSe ve CdSe/ZnS Qdotlarına eklenerek 5 dakika oda sıcaklığında inkübe edilerek 55 µL 1 mCi (37 MBq) ^{99m}Tc eklenip 1 saat oda sıcaklığında inkübe edildi.

^{99m}Tc -CdSe, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS, ^{99m}Tc -CdSe-EDTA ve ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA bileşikleri hazırlandıktan sonra radyo işaretleme verimini belirlemek üzere TLRC yapılmıştır. TLRC yönteminde, silikajel kaplı alüminyum plakalar sabit faz olarak kullanılmıştır. Aynı ayrı plakalar üzerine, $^{99m}\text{TcO}_4^-$, indirgenmiş $^{99m}\text{TcO}_4^-$ (İnd. $^{99m}\text{TcO}_4^-$), ^{99m}Tc -CdSe, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS, ^{99m}Tc -CdSe-EDTA ve

^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA kapiler boru yardımıyla damlatılmıştır. Bu plakalar daha önceden hazırlanmış buhar fazıyla denge haline gelmiş olan serum fizyolojik (SF) ve asit sitrat dekstroz (ACD) tanklarına konularak plaka boyunca yürümesi beklenmiştir. Yürüme mesafesini tamamlandıktan sonra plakalar tanklar içerisinden çıkarılarak yürüme mesafeleri işaretlenmiş ve kurumaya bırakılmışlardır. Plakalar kuruduktan sonra kontaminasyonu önlemek amacıyla bantlanarak verim hesabı yapmak ve R_f değerlerini bulmak üzere TLRC Scanner (Bioscan) cihazında sayılmıştır. Uygulama sonuçları Bölüm 4.1.2'de yer almaktadır.

3.4 İnaktif Qdotların Karakterizasyonu

3.4.1 Floresan mikroskobu

Floresan mikroskopu analizleri Varian Floresan Spektrometresi (Floresan cell 10 mm) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz için örnekler; 250 μL CdSe ve CdSe/ZnS Qdotları üzerine 750 μL hekzan eklenerek hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.1'de yer almaktadır.

3.4.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM analizi için CdSe ve CdSe/ZnS Qdot örnekleri Liyofilizatörde (Labconco Free Zone 2,5 770) kurutulduktan sonra Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkez'ine gönderilmiştir. Bölüm 4.2.2'de bu bölüme ait sonuçlar yer almaktadır.

3.5 Yüzey Hasarlı Malzemelerin Temini

Kalite kontrolü yapılmış olan çelik döküm malzemeler Havatek Makine ve Sanayi Ticaret Anonim Şirketinden temin edilmiştir. İki adet hasarlı malzeme sağlanmış olup, kullanılan malzemelerin hasar durumlarının eğme deneyi sonucunda oluşan kaynak kırılmalarından oluştuğu malzemelere ait rapordan bilinmektedir. Enstitümüz Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Nükleer Kimya laboratuvarında yapılan göz ile muayene sonucu, malzemeler sahip oldukları kaynak kırılmalarına göre az hasarlı ve çok hasarlı olarak adlandırılmışlardır.

3.6 CdSe/ZnS Qdotların Hasarlı Malzemeler Üzerindeki Davranışlarının İncelenmesi

Sentezlenen Qdotların hasarlı malzeme yüzeylerine uygulanması, Wang ve arkadaşlarının (Wang et al.,2011) çalışmasında yer alan metoda göre gerçekleştirilmiştir. Hasarlı malzemeler yüzeyine üç farklı şekilde Qdotlar muamele edilmiştir.

1. CdSe/ZnS Qdotlar hasarlı malzemelere emdirilip direk ^{99m}Tc ile muamelesi,
2. ^{99m}Tc -CdSe/ZnS bileşiğinin hasarlı malzemelere muamelesi,
3. ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA bileşiğinin hasarlı malzemelere muamelesi.

3.6.1 Hasarlı malzemeler üzerinde CdSe/ZnS Qdotların ^{99m}Tc ile direkt etkileşimi

Malzemelerin yüzeylerindeki kir ve yağ kalıntısının önüne geçilmesi için, malzemeler temizlenmiştir. Temizlenip kurutulan malzemeler üzerine CdSe/ZnS Qdotları damlatılarak muamele edilmiştir. CdSe/ZnS Qdotların malzeme yüzeyine nüfus etmesi beklendikten sonra, yüzey üzerine 1 mCi (37MBq) ^{99m}Tc uygulanmış ve malzemenin yüzeyine eşit olarak dağılması sağlanmıştır. Bu işlem, Wang ve arkadaşlarının (Wang et al.,2011) metoduna göre yapılmıştır. İşlem sonrası her iki malzeme yüzeyi de, değerlendirme kolaylığı açısından bölümlere ayrılıp, zırlama yapılarak Cd(Te) tek kanallı gama detektörü ile sayım alınmıştır. Alınan ölçüm değerleri Bölüm 4.3’de gösterilmektedir.

3.6.2 Hasarlı malzemeler yüzeylerine ^{99m}Tc -CdSe/ZnS ve ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA uygulanması

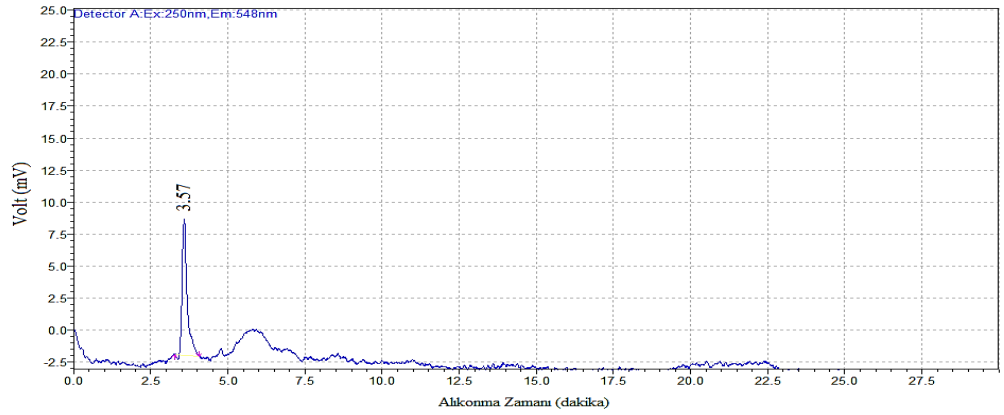
Hasarlı malzeme yüzeylerine ^{99m}Tc -CdSe/ZnS ve ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA Uygulanması Bölüm 3.6.1’de verildiği üzere yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3’de yer almaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

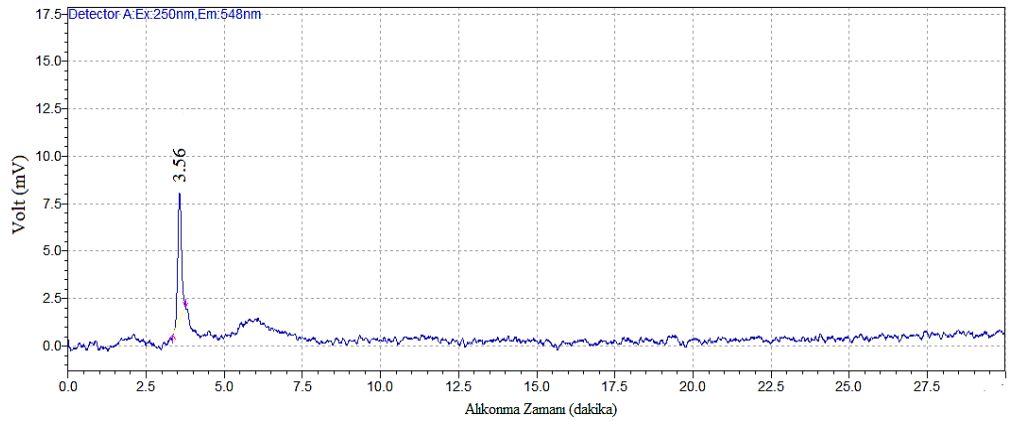
4.1 İnaktif ve Radyoaktif Bileşenlerin Kalite Kontrol Sonuçları

4.1.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) sonuçları

Çizelge 3.1’de belirtilen kromatografik koşullara göre yapılan CdSe ve CdSe/ZnS Qdotlarına ait HPLC analizi sonucunda elde edilen kromatogramlar ve alıkonma zamanları (R_t) Şekil 4.1, 4.2’de yer almaktadır.



Şekil 4.1 CdSe Qdotlarına ait floresan detektöründen alınan HPLC kromatogramı.



Şekil 4.2 CdSe/ZnS Qdotlarına ait floresan detektöründen alınan HPLC kromatogramı.

Şekil 4.1 ve 4.2’de sentez reaksiyonu sonucunda CdSe ve CdSe/ZnS Qdotlarına ait floresan detektöründen alınan HPLC kromatogramları verilmiştir. Alınan HPLC kromatogramlarına göre R_t değerleri sırasıyla 3.57 ve 3.56’dır.

4.1.2 İnce tabaka radyo kromatografi (TLRC) Sonuçları

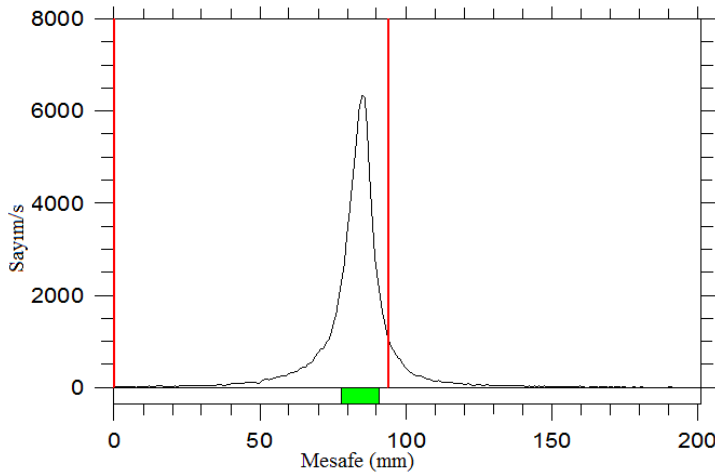
TLRC sonucunda elde edilen $^{99m}\text{TcO}_4^-$, İnd. $^{99m}\text{TcO}_4^-$, $^{99m}\text{Tc-CdSe}$, $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS}$, $^{99m}\text{Tc-CdSe-EDTA}$ ve $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS-EDTA}$ bileşiklerine ait R_f değerleri Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

		$^{99m}\text{TcO}_4^-$	İnd. $^{99m}\text{TcO}_4^-$	$^{99m}\text{Tc-CdSe}$	$^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS}$	$^{99m}\text{Tc-CdSe-EDTA}$	$^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS-EDTA}$
R_f	Banyo çözeltisi 1*	1	1	0.03	0.04	0.04	0.94
	Banyo çözeltisi 2*	0.04	0.90	0.04	0.03	0.04	0.90

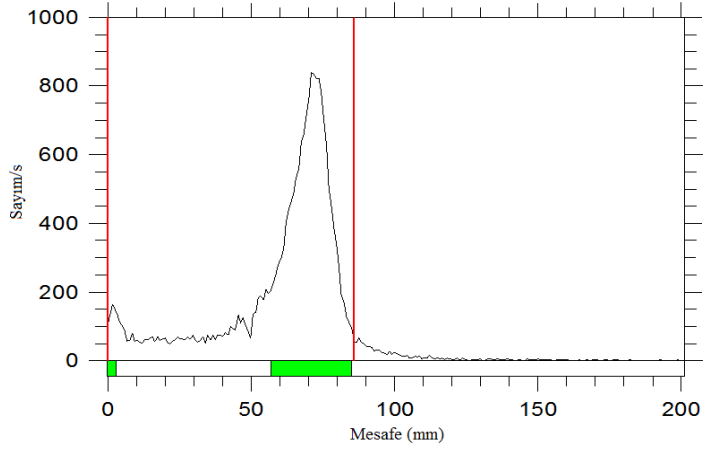
*Banyo Çözeltisi 1: ACD, * Banyo Çözeltisi 2: SF

Çizelge 4.1 $^{99m}\text{TcO}_4^-$, İnd. $^{99m}\text{TcO}_4^-$, $^{99m}\text{Tc-CdSe}$, $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS}$, $^{99m}\text{Tc-CdSe-EDTA}$ ve $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS-EDTA}$ bileşiklerine ait R_f değerleri.

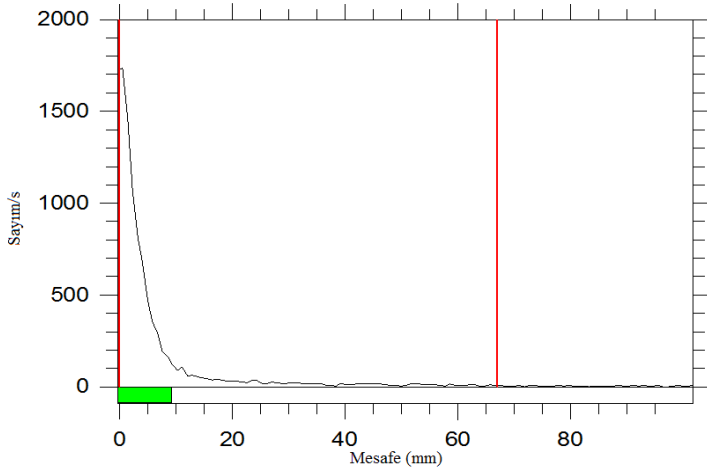
Çizelge 4.1’e göre $^{99m}\text{Tc-CdSe}$, $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS}$, $^{99m}\text{Tc-CdSe-EDTA}$ ve $^{99m}\text{Tc-CdSe/ZnS-EDTA}$ radyoşaretli Qdotlar için en uygun banyo çözeltisi ACD banyosudur. ACD banyosunda alınan TLRC kromatogramları Şekil 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7 ve 4.8’de yer almaktadır.



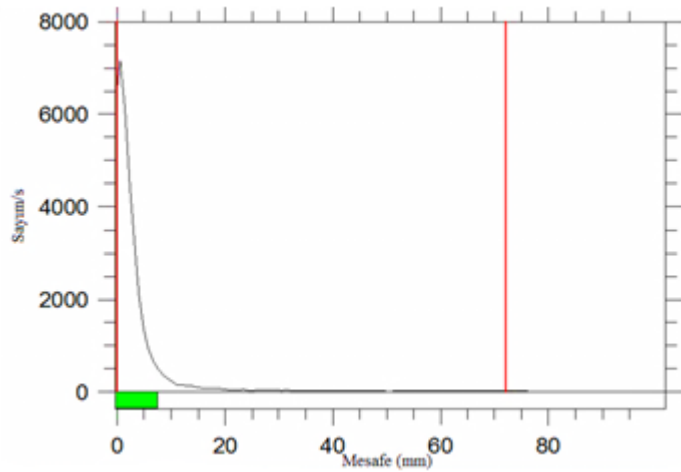
Şekil 4.3 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ait TLRC kromatogramı.



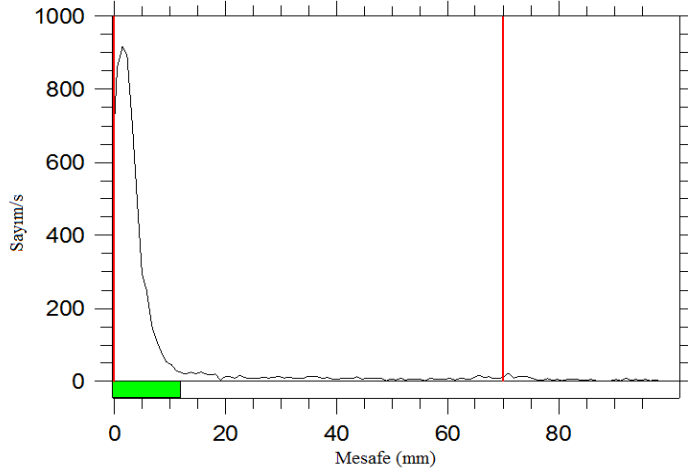
Şekil 4.4 İndirgenmiş $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ait TLRC kromatogramı



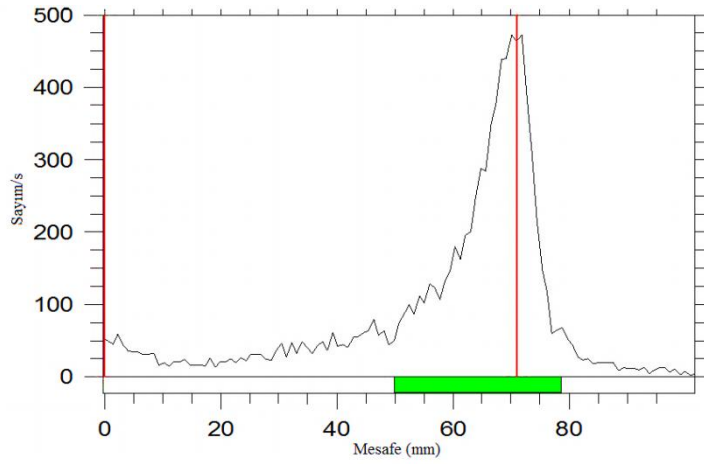
Şekil 4.5 ^{99m}Tc -CdSe Qdotlarına ait TLRC kromatogramı.



Şekil 4.6 ^{99m}Tc -CdSe/ZnS Qdotlarına ait TLRC kromatogramı.



Şekil 4.7 ^{99m}Tc -CdSe-EDTA Qdotlarına ait TLRC kromatogramı.



Şekil 4.8 ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA Qdotlarına ait TLRC kromatogramı.

Şekil 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7 ve 4.8’de görüldüğü üzere $^{99m}\text{TcO}_4^-$, İnd. $^{99m}\text{TcO}_4^-$, ^{99m}Tc -CdSe, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS, ^{99m}Tc -CdSe-EDTA ve ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA ait R_f değerleri sırasıyla 1, 1, 0.03, 0.04, 0.04 ve 0.94’dür. ^{99m}Tc ile işaretli Qdotların R_f değerlerinin $^{99m}\text{TcO}_4^-$, İnd. $^{99m}\text{TcO}_4^-$ bileşenlerinden farklı olması, radyoışaretlemenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 4.2’de Qdotların bağlanma verimleri verilmektedir.

% Bağlanma Verimi	^{99m} Tc-CdSe	^{99m} Tc-CdSe/ZnS	^{99m} Tc-CdSe-EDTA	^{99m} Tc-CdSe/ZnS-EDTA
Banyo Çözeltisi 1	99.70 ± 0.28	99.79 ± 0.20	96.46 ± 4.50	95.04 ± 5.05

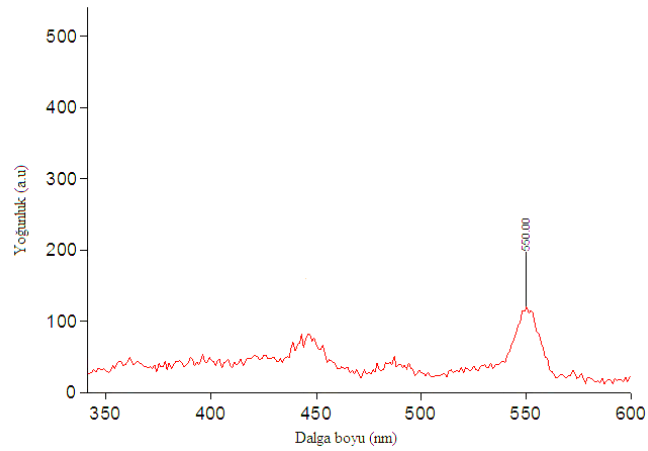
Çizelge 4.2 ^{99m}Tc ile işaretli Qdotların % bağlanma verimi.

Çizelge 4.2’de ^{99m}Tc ile işaretlenmiş CdSe, CdSe/ZnS, EDTA ile konjuge edilmiş CdSe ve CdSe/ZnS Qdotların bağlanma verimleri gösterilmektedir. % bağlanma veriminin tüm bileşikler için %95’in üzerinde olduğu görülmektedir.

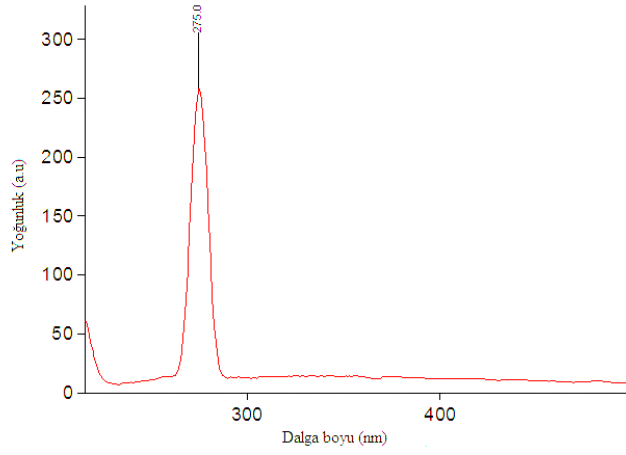
4.2 İnaktif Qdotların Karakterizasyon Sonuçları

4.2.1 Floresan spektroskopisi sonuçları

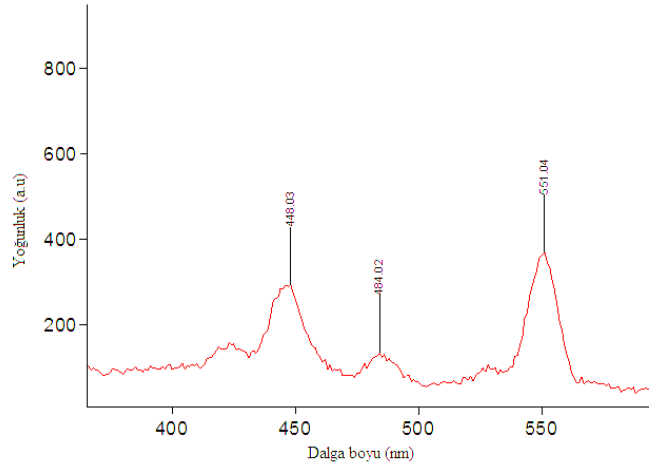
CdSe ve CdSe/ZnS Qdotların Floresan ve absorpsiyon spektroskopisi (Varian Floresan Spektrometresi Floresancell 10 mm) sonuçlarına göre CdSe ve CdSe/ZnS Qdotların 200 nm eksitasyon da 550 nm emisyonu sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de spektroskopi sonuçları yer almaktadır.



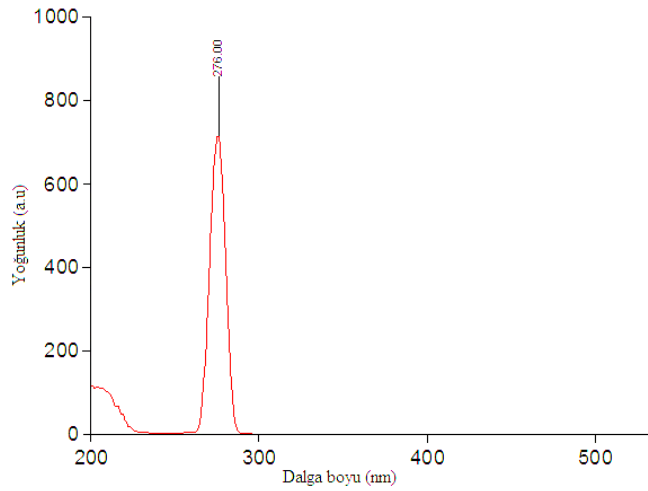
Şekil 4.9 CdSe Qdotlarına ait Floresan Spektroskopisi Sonucu.



Şekil 4.10 CdSe Qdotlarına ait Absorpsiyon Spektroskopisi Sonucu.



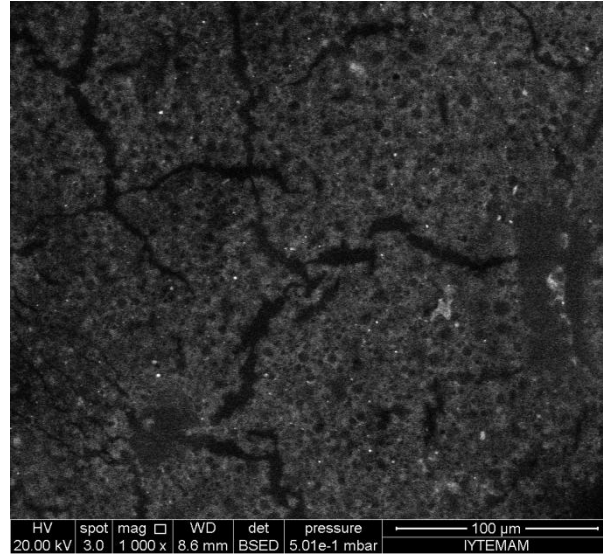
Şekil 4.11 CdSe/ZnS Qdotlarına ait Floresan Spektroskopisi Sonucu.



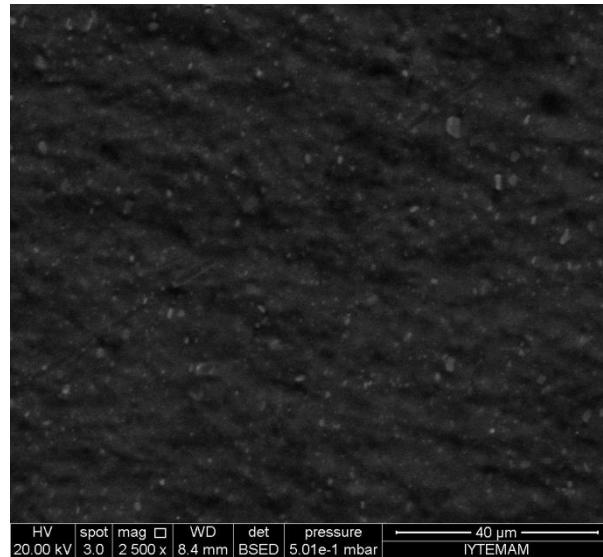
Şekil 4.12 CdSe/ZnS Qdotlarına ait Absorpsiyon Spektroskopisi Sonucu.

4.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

Taramalı elektron mikroskobundan alınan CdSe ve CdSe/ZnS Qdotlarına ait görüntüler Şekil 4.13 ve 4.14'te gösterilmektedir. Qdotlar, SEM mikroskobunda görüntü alınabilmesi için kurutulmuştur. SEM görüntülerinin alınması, neticesinde Qdot yapıların küresel yapıya sahip oldukları ve homojen bir dağılımda oldukları görülmüştür.



Şekil 4.13 CdSe Qdotların 1000 büyütmede SEM görüntüsü.

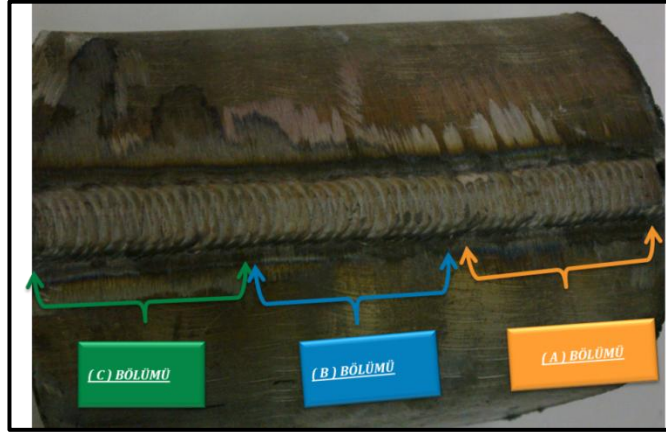


Şekil 4.14 CdSe/ZnS Qdotların 2500 büyütmede SEM görüntüsü.

4.3 CdSe/ZnS Qdotların Hasarlı Malzemeler Üzerindeki Davranışı

4.3.1 CdSe/ZnS Qdotların az hasarlı malzeme üzerindeki davranışı

Az hasarlı malzeme yüzeyi, değerlendirme kolaylığı açısından üç uygulama bölümüne ayrılmış olup, bu bölümler A, B ve C olarak adlandırılmıştır. Şekil 4.15'te Qdotların uygulandığı az hasarlı malzemenin resmi ve uygulama bölümlere yer verilmektedir.

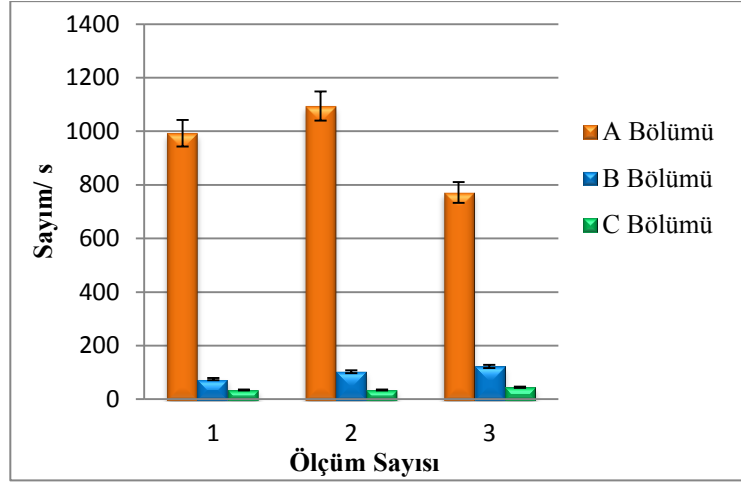


Şekil 4.15 Qdotların uygulandığı az hasarlı malzemenin resmi ve uygulama bölümleri.

Şekil 4.15'te görüldüğü üzere ayrılan bölümler içerisinde A bölümü diğer bölümlere göre daha fazla yüzey süreksizliklerine sahip olup, CdSe/ZnS Qdotların hasarlı yüzey üzerinde bıraktıkları renklenme daha fazladır. B bölümünde renklenme ve hasar yüzeyi A bölümüne göre daha azdır. C bölümünde ise oldukça az bir renklenme oluşmuştur. Bu değerlendirme, hasarlı malzemeye yapılan her üç uygulama içinde aynıdır.

4.3.1.1 Az hasarlı malzeme yüzeyindeki CdSe/ZnS Qdotların ^{99m}Tc ile direkt etkileşimine ait sonuçlar

Az hasarlı malzeme üzerine uygulanan CdSe/ZnS Qdotları malzeme yüzeyinde emilim gerçekleştikten sonra, uygulanan ^{99m}Tc ile alınan sayımlar, renklemelerin görüldüğü bölgelerde artış göstermektedir. Bu sonuçlar, Şekil 4.16'da uygulama bölümlerine göre alınan sayımlar yer almaktadır.

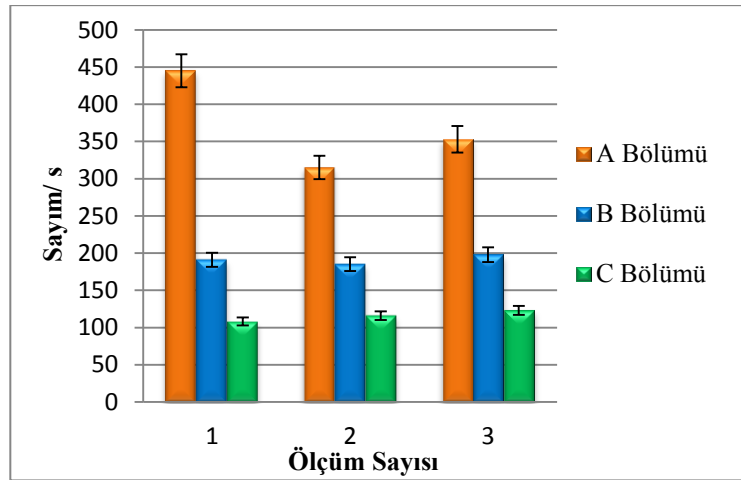


Şekil 4.16 Az hasarlı malzemenin uygulama bölümlerinden alınan ^{99m}Tc sayımları.

A bölümündeki sayımların B ve C bölümlerine oranla fazlalığı görülmektedir. Qdot tutulumunun fazla olduğu A bölümü yüzeyinden, Cd(Te) tek kanallı gama detektörü ile alınan sayım 953 ± 165 sayım/s dir. Bu sayım değeri B bölümünden alınan 100 ± 24 sayım/s ve C bölümünden alınan 38 ± 6 sayım/s değerlerinden fazladır. Sayım değerlerinin A bölümünde fazlalığı yüzey süreksizlikleri ile örtüşmektedir.

4.3.1.2 ^{99m}Tc -CdSe/ZnS Qdotların az hasarlı malzeme yüzeyine uygulama sonuçları

Şekil 4.17’de az hasarlı malzeme yüzeyine ^{99m}Tc -CdSe/ZnS uygulaması sonucu alınan sayım değerleri yer almaktadır.



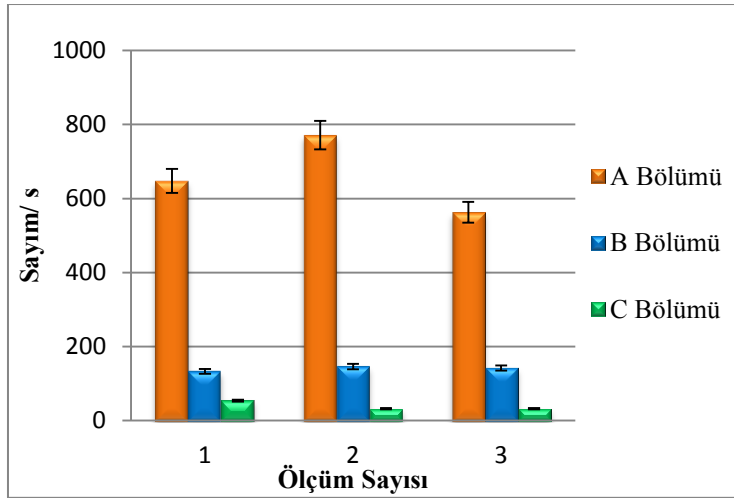
Şekil 4.17 Az hasarlı malzemenin uygulama bölümlerinden alınan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS bileşiğine ait sayımlar.

Malzeme yüzeyinde alınan sayım değerleri, Şekil 4.16' da verilen sayımlar ile paraleldir. A bölümünden elde edilen 371 ± 67 sayım/s değeri, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS Qdotların kaynak kırılmalarındaki tutulumunun diğer bölgelere göre fazla olduğunu göstermektedir.

4.3.1.3 ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA Qdotların az hasarlı malzeme yüzeyine uygulama sonuçları

Az hasarlı malzeme yüzeyine yapılan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA uygulaması sonuçları Şekil 4.18' de gösterilmektedir.

Az hasarlı malzeme yüzeyine uygulanan, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA, Cd(Te) tek kanallı gama detektörü ile alınan sayımlar neticesinde A Bölümünden alınan sayım değerinin 661 ± 105 sayım/s ile en yüksek değer ve renklemenin B ve C Bölümlerine göre daha fazla olduğu göz muayenesi ile belirlenmiş, renklemenin C bölümünde en az olduğu görülmüştür.

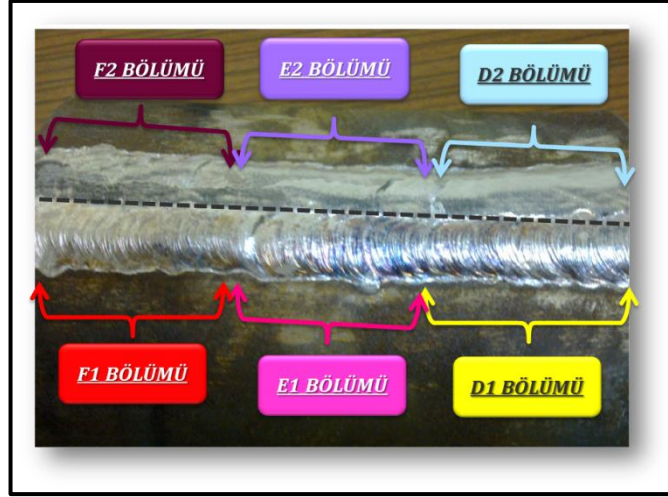


Şekil 4.18 Az hasarlı malzemenin uygulama bölümlerinden alınan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA bileşiğine ait sayımlar.

Sonuç olarak az hasarlı malzemedeki en yüksek tutulum, CdSe/ZnS Qdotların direk ^{99m}Tc ile muamelesi sonucu elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA ve ^{99m}Tc -CdSe/ZnS bileşiklerine aittir.

4.3.2 CdSe/ZnS Qdotların çok hasarlı malzeme üzerindeki davranışı

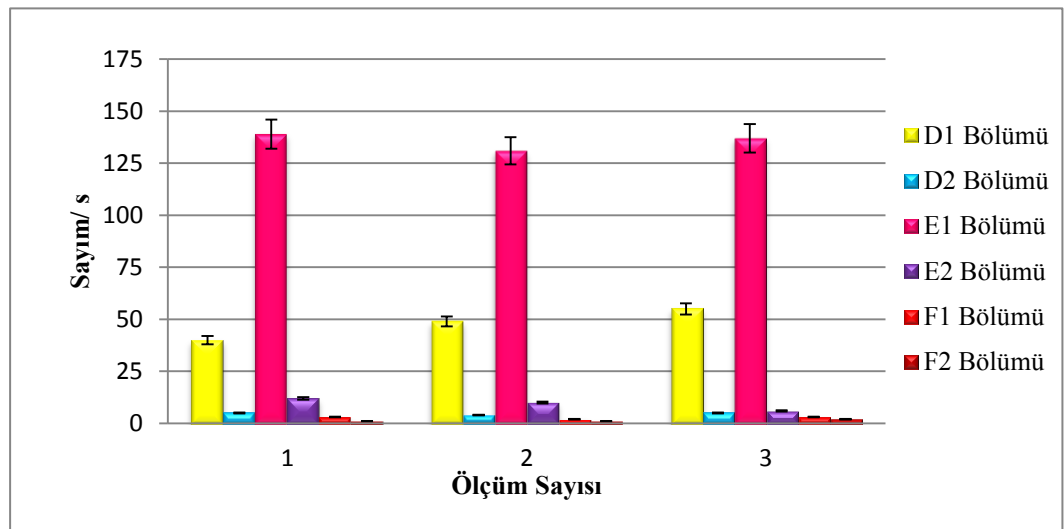
Malzeme yüzeyi, değerlendirme kolaylığı açısından altı uygulama bölümüne ayrılmış olup, bu bölümler D1, E1, F1, D2, E2, F2 olarak adlandırılmıştır. Şekil 4.19' da çok hasarlı malzemenin resmi ve uygulama bölümleri yer almaktadır.



Şekil 4.19 Qdotların uygulandığı çok hasarlı malzemenin resmi ve uygulama bölümleri.

4.3.2.1 Çok hasarlı malzeme yüzeyindeki CdSe/ZnS Qdotların ^{99m}Tc ile direkt etkileşimine ait sonuçlar

Çok hasarlı malzemenin D1, D2, E1, E2, F1, F2 bölümlerine uygulanan CdSe/ZnS Qdotların, ^{99m}Tc ile Direkt Etkileşimine ait sonuçlar Şekil 4.20'de yer almaktadır.

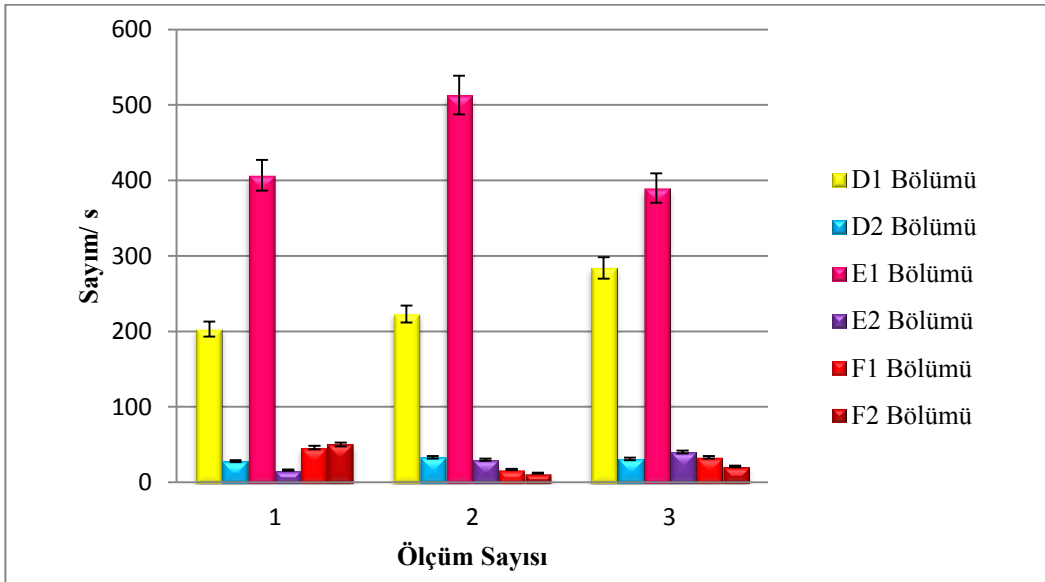


Şekil 4.20 Çok hasarlı malzemenin D1, D2, E1, E2, F1, F2 uygulama bölümlerinden alınan ^{99m}Tc sayımları.

Uygulama neticesinde, CdSe/ZnS Qdotlarının, çok hasarlı malzeme yüzeyinde bulunan, kaynak kırıkları etrafında bıraktıkları renklenmeler ile yüzeye uygulanan ^{99m}Tc aktivite sayımları, E1 bölümünde ortalama 136 ± 4 sayım/s, F2 bölümünden ortalama 8 ± 2 sayım/s olarak çok hasarlı malzeme yüzeyinden alınan en yüksek ve en düşük sayım değerleri oldukları Şekil 4.22’de görülmektedir.

4.3.2.2 Çok hasarlı malzeme yüzeyine uygulanan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS Qdotlara ait sonuçlar

Şekil 4.21’de çok hasarlı malzemenin yüzey bölümlerinden D1, D2, E1, E2, F1, F2 uygulama bölümlerinden alınan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS ait sayım sonuçları yer almaktadır.

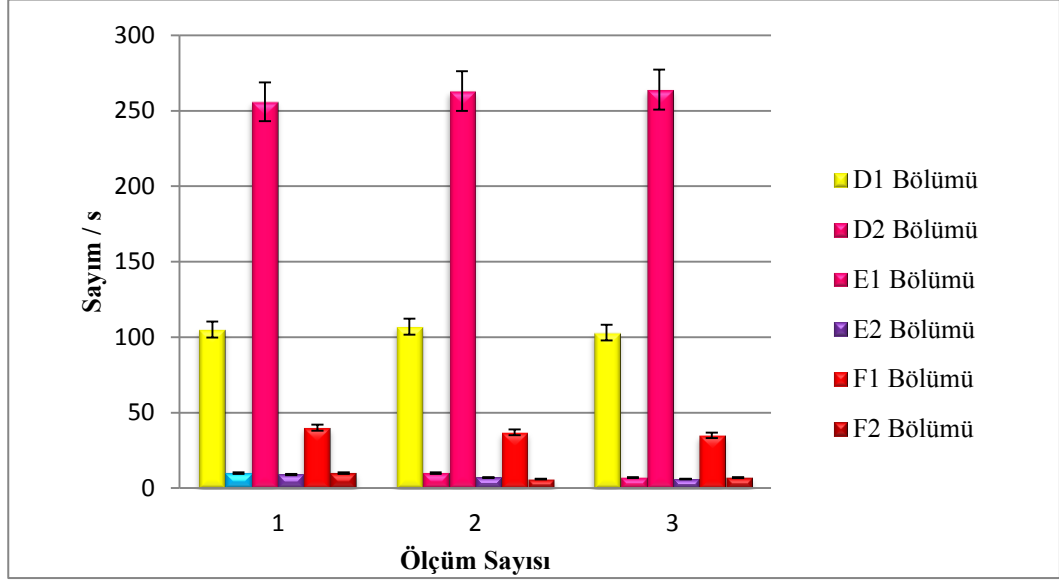


Şekil 4.21 Çok Hasarlı malzemenin D1, D2, E1, E2, F1, F2 uygulama bölümlerinden alınan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS bileşiğine ait sayımlar.

E1 bölümü, Şekil 4.21’den görülebileceği üzere uygulama neticesinde farklı renklenmelerin en yoğun olarak görüldüğü kısımdır. Bu kısım üzerine yoğunlaştığında görülen sayım değeri 463 ± 66 sayım/s olup, diğer uygulama bölümlerine kıyasla fark edilebilir bir şekilde fazladır.

4.3.2.3 Çok hasarlı malzeme yüzeyine uygulanan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA Qdotlara ait sonuçlar

^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA Qdotların çok hasarlı malzemenin D1, D2, E1, E2, F1, F2 uygulama bölümlerine ait sonuçlar Şekil 4.22’de gösterilmektedir.



Şekil 4.22 Çok hasarlı malzemenin D1, D2, E1, E2, F1, F2 uygulama bölümlerinden alınan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA bileşiğine ait sayımlar.

Bölgelere göre alınan ölçümlerde, uygulanan ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA hasarlı malzeme yüzeyindeki çatlaklara, hatalara ve süreksizliklerin içerisine geçerek orada tutunmuşlardır. Bu tutulum neticesinde elde edilen renklenme malzemenin yüzeyindeki süreksizliklere ve kaynak kırılmalarına işaret etmektedir. Renklenmenin en çok görüldüğü bölge olan E1 kısmında 261 ± 4 sayım/salınarak paralel sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak çok hasarlı malzemedeki en yüksek tutulum sırasıyla, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS, ^{99m}Tc -CdSe/ZnS-EDTA ve CdSe/ZnS Qdotların direk ^{99m}Tc ile muamelesi sonucu elde edilmiştir. Çok hasarlı malzeme yüzeyindeki Qdotların tutulum değerlerinin, az hasarlı malzeme yüzeyindeki tutulumlarından daha düşük olmasının sebebi, hasarlı malzeme yüzeylerinin, yüzey alanlarının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. YORUMLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, endüstride tahribatsız muayene yöntemi olarak malzeme yüzey hasar tespitinde kullanılacak, floresan özelliği yüksek ZnS ile kaplı CdSe Qdotların (CdSe/ZnS) sentezi ve radyoışaretlenmesi gerçekleştirilmiştir. % 95'in üzerinde bağlanma verimine sahip radyoışaretli Qdotların, hasarlı malzeme yüzeyinde, yüzey hasarına göre yapılan deneysel çalışmaların sonucunda, uygulama yüzey alanlarının farklılığından dolayı, sergiledikleri tutulum davranışlarının da farklı olduğu görülmüştür.

Elde edilen sayım verileri ve Qdotların yüzey tutulumları, malzemeler üzerinde yapılan eğme deneyi sonuçlar ve göz muayenesi ile paralel sonuçlar vermiş olup, çalışma içeriğinde kullanılan CdSe/ZnS Qdotların tahribatsız muayene tekniklerine farklı bir bakış getirebileceği görülmüştür.

Böyle bir çalışmanın endüstriyel alanda erken malzeme kusuru tespitinde kullanılacak, hazırlanımı kolay, yüksek kararlılıkta Qdotlar ve radyoışaretli Qdotları kazandıracığı düşünülmektedir. Endüstride önceden hasar tespitinin yapılmasının, malzemenin kullanımı ile doğabilecek hataların önüne geçilmesi yansıra, zaman ve ekonomik kazançları da beraberinde getireceğine inanılmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akça, Ö.**, 2010, Radyoaktif İşaretli Noktasal Özellikli Cd(Se) Nanoparçacıkların Sentezi ve Biyo-affinitelerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü.*
- Alivisatos, A.P.**, 1996, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, *Science, New Series* (271):5251, 933-937pp.
- Aydal, D.**, 1990, Cevherdeki Toplam Demir Yüzdesinin XRD-Floresan Radyasyon Şiddeti Yardımıyla Kantitatif Olarak Bulunması, *MTA Dergisi*, (111): 133-152s.
- Brushan, B.**, 2007, Springer Handbook of Nanotechnology 2nd Edition.
- Chan, C.W.W., Dustin, J.M., Gao, X., Bailey, E.R., Han, M. and Nie, S.**, 2002, Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging, *Current Opinion in Biotechnology*, (13): 40-46pp.
- Colvin V.L., Schlamp, M.C. and Alivisatos A.P.**, 1994, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Natur.*, (370): 354-357pp.
- David, P.C., Torjus, S., Zahi, A.F. and Willem J.M.M.**, 2008, Nanotechnology in Medical Imaging, Probe Design and Applications, *Molecular Imaging of Cardiovascular Disease.*
- Dorokhin, D.V.**, 2010, Surface Engineered Quantum Dots in Photoelectrochemistry and Supramolecular Assembly, 5-15pp.
- Ekim, S., Ünak, T., Sarıcan G., Çetin, Ç., Ünak, G., Gök, M. ve Şahsuvar, A.**, 2011, A Nuclear measurement technique for comparison of the washing machine detergent qualities used on the market, *3rd International Nuclear Chemistry Congress*, ID No:146.
- Ekinci, Ş.**, 1998, Türkiye Atom Enerji Kurumu Tahribatsız Muayene ve Ultrasonik Kurs Notları.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Flegler, S.L., Heckman, J.W. and Klomparens, K.L.**, 1993, Scanning and Transmission Electron Microscopy: *An Introduction*, Oxford Univ. Press., 251-263pp.
- Frasco, M.F. and Chaniotakis N.**, 2009, Semiconductor Quantum Dots in Chemical Sensors and Biosensors, *Sensors 2009*, (9):7266-7286; DOI:10.3390/s90907266.
- Gao, X., Yang, L., Petros, J.A, Marshall, F.F., Simons, J.W. and Nie, S.**, 2004, *In vivo* molecular and cellular imaging with quantum dots, *Current Opinion in Biotechnology*, 16:63-72pp.
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E, Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. and Micheal, J.**, 2007, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis 1. Edition.
- Gülensoy, A. ve Savcı, H.**, 1974, Solubilities of Some Calcium Minerals and Prepared Calcium Compounds in EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) Solutions, *İstanbul University, Faculty of Chemistry*, 78-79pp.
- Hines, M.A. and Guyot-Sionnest, P.**, 1996, Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, (100): 468-471pp.
- Hür, D.**, 2009, Kimya Laboratuvarı Teknikleri, *T.C Anadolu Üniversitesi yayın no:1960, 10. Ünite* : 211-230s.
- Huynh, W.U., Dittmer, J.J. and Alivisatos, A.P.**, 2002, Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science* (295): 2425-2427pp. DOI: 10.1126/science.1069153
- Kara, A.**,2011, QD Nanoparçacıkları kullanılarak Lektin Karbonhidrat İlişkisinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü*.
- Kwak, W.C., Sung, Y.M., Kim, T.G. and Chae, W.S.**, 2007, Synthesis of Mn-doped blende CdSe Nanocrystals, *Applied Phys. Lett.*, (90): 173111-173111-2, DOI: 10.1063/1.2731682.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lawson, S.R.**, 1999, An Introductiton to Radioactivity, *Nuclear Medicine Department, Manchester Royal Infirmary*, 16pp.
- Michalet, X., Pinaud, F.F., Bentollia, L.A., Tsay, J.M, Doose, S., Li, J.J., Sundaresan, G., Wu, A.M., Gambhir, S.S. and Weiss, S.**, 2005, Quantum Dots for Live Cells, In vivo Imaging, and Diagnostics, *Science* (307): 538, DOI:10.1126/science.1104274.
- Mokari, T. and Banin, U.**, 2003, Synthesis and Properties of CdSe/ZnS core/Shell Nanorods, *Chem. Matter.*, (15): 3955-3960pp.
- Mulder, W.J.M., Rolf, K., Ricardo, J.B., Gert, S., Patrick, T.K.C., Gustav, J.S., Donega, C.M., Nicolay, K. and Arjan W.G.**, 2006, Quantum Dots with a Paramagnetic Coating as a Biomodal Moleculer Imaging Probe, *Nano Letters*, 6(1):1-6pp
- Murray, C.B., Norris, D.J. and Bawendi, M.G.**, 1993, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.*, (115): 8706-8715pp.
- Nosco, D.L. and Beaty-Nosco, J.A.**, 1999, Chemistry of technetium radiopharmaceuticals 1: Chemistry behind the development of technetium-99m compounds to determine kidney function, *Coord. Chem. Reviews* (184): 91-123pp.
- Peng, X., Schlamp, M.C., Kadanavich, A.V. and Alivisatos, A.P.**, 1997, Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility, *J. Am. Chem. Soc.*, (119): 7019-7029pp.
- Pirkannimi, K., Metsarinne, S. and Sillanpää, S.**, 2007, Degradation of EDTA and novel complexing agents in pulp and paper mill process and wastewaters by Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, (147): 556-561pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Puralı, N.**, 2004, Fonksiyonel hücre görüntüleme teknikleri, *Hacettepe Tıp Dergisi*, (35): 107-113s.
- Querner, C., Reiss, P., Bleuse, J. and Pron, A.**, 2004, *J. Am. Chem. Soc.*, (126): 11574–11582pp.
- Raymo, F.M. and Yıldız, I.**, 2007, Luminescent chemosensors based on semiconductor quantum dots, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (9): 2036-2043pp.
- Rosi, N.L. and Mirkin, C.A.**, 2005, Nanostructures in biodiagnostics, *Chem. Rev.* (105): 1547-1562pp.
- Sarıkahya, Y., Güler, Ç. ve Sarıkahya, F.**, 1985, Genel Kimya (SI Birim Sistemi ile) 1. Baskı.
- Schipper, M.L., Cheng, Z., Sheen-Woo, L., Bentolila, L.A., Iyer, G., Rao, J., Xiaoyuan, C., Wu, A.M., Weiss, S. and Gambhir, S.S.**, 2007, microPET-Based Biodistribution of Quantum Dots in Living Mice, *J. Nucl. Med.*, (48): 1511-1518pp.
- Shuming, Y., Hongjun W., Wenhong F. and David, F.K.**, 2007, The synthesis and optical properties of GaSe/InSe core/shell nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (192): 159-165pp.
- Sillanpää, S.**, 1997, Environmental fate of EDTA and DTPA, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, (152): 85-111pp.
- Somers, R.C., Bawendi, G.M. and Nocera, D.G.**, 2007, CdSe nanocrystal based chem-/bio-sensors, *Chem. Soc. Rev* (36): 579-591pp.
- Theobald, A.E.**, 1989, Radipharmaçuticals using radioactive compounds in pharmaceutics and Medicine, *Ellis Horwood Edition*.
- Trindade, T., O'Brien, P. and Pickett, N.L.**, 2001, Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives, *Chem. Mater.*, (13): 3843-3858pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vasudevanpillai, B., Mundayoor, S., Ramakrishnapillai, V.O., Anas, A. and Mitsuru, I.**, 2010, Bioconjugated Quantum dots for cancer research: Present status, prospects and remaining issues, *Nanotechnology Advances*, (28): 199-213pp.
- Wang, S., Chun, I.i. and Gaoquan, S.**, 2008, Photoresponsive properties of multilayers of conductive polymer and CdSe nanoparticles, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (92): 543-549pp.
- Wang, C., Dai, H. and Heidecker, M.**, 2011, Prevention of Quantum Dot Quenching on Metal Surfaces, *United States Patent*, Patent No: US 7.976.726 B2.
- West, S.D. and Mowrey, D.H.**, 1991, Characterization of Reversed-Phase HPLC Solvent Selectivity for the Prediction of Adjusted Retention Indices and Resolution, *J. Chroma. Science*, (29): 497-502pp.
- Xiaodong, P., Qing, L., Dongsheng, L. and Deren, Y.**, 2011, Spin-coating silicon-quantum-dot ink to improve solar cell efficiency, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (95): 2941-2945pp.
- Xiaojun, J., Jiayin, Z., Jianmin, X., Vipin, K.R., Tu-Chen, C., DeFrank, J.J. and Roger, M.L.**, 2005, (CdSe)ZnS Quantum Dots and Organophosphorus Hydrolase Bioconjugate as Biosensors for Detection of Paraoxon, *J. Phys. Chem*, (109): 3793-3799pp.

ÖZGEÇMİŞ

- Adı Soyadı** : Hasan Sezer SEZGİN
- Doğum Yeri** : Fatih/İSTANBUL
- Doğum Yılı** : 02.03.1988
- Eğitim**
- Yüksek Lisans** : Ege Üniversitesi – Nükleer Bilimler Enstitüsü – Nükleer Uygulamalar A.D (2010-2011)
- Üniversite** : Ege Üniversitesi – Fen Fakültesi – Fizik Bölümü- 2006-2010
- Lise** : Orhan Cemal Fersoy Lisesi Yabancı Dil Ağırlıklı- Fen Bilimleri – 2002-2006
- Staj** :Türkiye Atom Enerji Kurumu Çekmece Eğitim ve Araştırma Merkezi (2009)