NANO BOYUTLU KRİSTAL YAPILI KOLOİTLERİN METAL İYONU OPTİK SENSÖR YAPIMINDA KULLANILMASI

Can Serkan KESKİN, Abdil ÖZDEMİR

Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü -Sakarya
abdilo@sakarya.edu.tr, ckeskin@sakarya.edu.tr

ÖZET

Kristal koloitler son zamanlarda optik sensör yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Sahip oldukları kristal örgü yapısı sayesinde görünür bölge ışığını kırmaları sensör yapımında kullanılmalarının önünü açmıştır. Bu kristal yapılı koloitlerin polimer ağ içerisine hapsedilmesiyle, serbest gruplara sahip hidrojeller oluşturulmaktadır. Böylece görünür bölge ışığını kırabilen, sahip olduğu serbest gruplar sayesinde modifiye edilebilen polimer yapılar elde edilmiş olur. Bu yapılara hedef analite göre tanıyıcı moleküllerin tutturulması ile de anorganik ve organik madde sensörleri oluşturulmaktadır. Görünür bölge ışığını kırmalarıyla ile de optik sensör özelliği kazanırlar. Bu çalışmada alkali metallerle kompleks yapma yeteneğine sahip 4-aminobenzo-15-crown-5 (4AB15C5) taç eteri hidrojel yapıya bağlanarak, yapının metal iyonu optik sensör özelliği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metal iyonu optik sensörü, Kristal koloit, Hidrojel, Taç eter

FABRICATION of METAL ION OPTIC SENSOR by USING NANO DIMENSIONAL CRYSTALLINE COLLOIDS

ABSTRACT

Crystalline colloids arrays recently used for fabricating optic sensors. Due to crystalline structure, these materials can diffract the visible light and this property allows them to be able to used as a sensor material. Via crystalline colloids embedded into the polymer network, hydrogel, having free groups can be fabricated. Thus, a polymer structure diffract visible light and modifiable by their free groups can be obtained. Inorganic and organic material sensor can be fabricated by attaching recognition molecules to the free groups of polymer. Because of their visible light diffraction property, they can be used as an optic sensor. In this work, metal ion sensor property of 4-aminobenzo-15-crown-5 (4AB15C5) which has the complex formation ability with the alkaline metals by attaching to the hydrogel structure has been investigated.

Keywords: Metal ion optic sensor, Crystalline colloids, Hydrogel, Crown ether

I. GİRİŞ

Sulardaki metal katyon içeriğinin belirlenmesi tüm dünyada önemli bir çalışma alanıdır [1, 2]. Artan sanayileşme, var olan su kaynaklarında bulanan metal iyonu içeriğini her gün artırmaktadır. Sularda bulunan metal iyon içeriğinin belirlenmesinde birçok enstrumental yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) [3, 4] ve indüktif eşlemiş plazma (ICP) [5, 6] en popüler olanlarıdır.

Bu cihazlar laboratuar ortamı ihtiyacı ve artan maliyetler gibi dezavantajlara sahiptirler. Bu sebepten dolayı daha ucuz ve etkili yöntemler araştırılmaktadır. Sensörler basit, hızlı ve kesin sonuçlar verebildikleri için kullanım alanları hızla artmaktadır. İyon seçici elektrotlar [7],

floresansa dayanan [8] veya polimer bazlı [9] sensörler kullanım alanı bulan sensörlerdendir.

Nano boyutlu kristal koloitler (crystalline colloidal array, CCA) [10] kendiliğinden örgü yapısı oluşturabilen yüksek yüzey yüküne sahip parçacıklardır. Bu yapılar en düşük enerji düzeyine sahip olmak için, yüzey merkezli kübik yapıyı tercih ederek kendiliğinden düzenlenme içine girerler. Çoğunlukla yüzey merkezli kübik sistemi tercih etseler de hacim merkezli kübik sistem içinde de bulunabilirler. Görünür bölge ışığını Bragg (1) kanununa göre yüzey merkezli kübik sistemin (111) düzleminden kırarak yansıtırlar [11]. Görünür bölge ışığının yanında infrared ve yakın infrared bölge ışığını da yine Bragg kanununa göre kırarlar.

$$\lambda_0 = 2nd\sin\theta \qquad (1)$$

λ_0; difraksiyona uğratılan ışığın dalga boyu, n; kristalin kırma indisi, d; düzlemler arası uzaklık, θ bragg saçılma açısıdır.

CCA'lerin akrilamit/bisakrilamit polimer ağının içerisine hapsedilmesiyle de serbest amit gruplarına sahip polimer yapılar (polymerized crystalline colloidal array, PCCA) [12] elde edilir. PCCA'lerin üzerinde bulunan bu serbest amit grupları, uygun moleküllerin hidrojele bağlanmasına olanak sağlar. Ayrıca serbest amit gruplarının hidrolize edilmesi ile de iyonik ortam ve pH sensörleri yapılabilmektedir. Hidroliz sonucu amit grupları karboksil gruplarına dönüşür. Karboksil gruplarındaki –OH grupları sulu ortamda iyonlaşarak, iyonik polimerlerin oluşmasına neden olur. Bu değişim daha kararlı olan PCCA'in çevresel faktörlere, yapacağı iyonik etkileşimler nedeniyle daha duyarlı olmasını sağlamaktadır.

Hedef analite göre hidrojele tanıyıcı moleküllerin bağlanması ile akıllı polimerler elde edilir (intelligent crystalline colloidal array, IPCCA) [13]. Tanıyıcı moleküllerin bağlanmasıyla, hidrojel hedef analitin bulunduğu ortamlardaki değişmelere duyarlı hale gelir. Oluşturulan polimer yapı Donnan potansiyeline göre büzülme ve şişme yeteneğine sahiptir. Buna göre polimer yapı dışında iyon miktarı arttıkça ortamın Donnan potansiyeli artar ve polimer içerisinde osmotik basıncın düşmesine neden olarak jelin büzülmesine yol açar. Polimer içerisinde iyon miktarı arttıkça ise osmotik basınç artar ve jel şişmeye başlar. Bu şişme ve büzülme işlemleri sırasında hidrojel içerisine hapsedilmiş olan kristal koloit yapının örgü boşlukları da değişir. Böylece hidrojelin şişmesiyle difraksiyon dalga boyu kırmızıya kayma gösterirken, büzülmeyle ile de maviye kayma gösterir. Bu özelliği nedeniyle bu yapılar optik sensör olarak kullanılabilmektedirler.

4AB15C5 taç eteri alkali metaller ile kompleks oluşturabilmektedir. Taç eterin oyuk çapı ve hidratize katyon çaplarının uyumlu olması halinde güçlü kompleksler ortaya çıkmaktadır. 4AB15C5 yapısının K^+, Na^+, Li^+, Rb^+, Cs^+ katyonları ile kompleks verdiği bilinmektedir [14].

Bu çalışmada 4AB15C5 tanıyıcı molekül olarak polimer yapıya bağlanarak, yapının K^+, Na^+, Li^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} katyonlarına karşı sensör özelliği incelenmiştir.

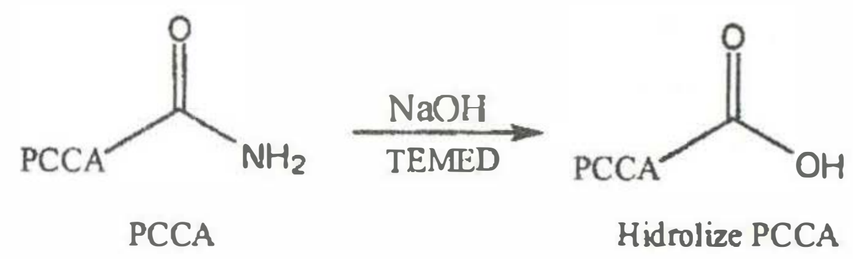
II. MATERYAL VE METOT

II.1 PCCA Sentezi

PCCA benzer çalışmalarda yapıldığı gibi radikalik polimerizasyon ile hazırlanmıştır [15]. Monomer olarak akrilamit, çapraz bağlayıcı olarak ise N,N'-metilenbisakrilamit kullanılmıştır. Akrilamit (0.10 g, Sigma), N,N'-metilenbisakrilamit (0.05 g, Fluka), ultra saf su içerisinde bulunan polistiren koloit süspansiyon (2.00 g, 115-nm çaplı) , koloit yapıyı bozacak iyonik kirlilikleri uzaklaştırmak amacıyla AG501-X8 iyon değiştirici reçine (0.1 g, Bio-Rad) ve 10% DEAP (10 µL, DEAP, dietoksiasetofenon; Aldrich) – DMSO (Fisher) karışımı ağzı kapaklı 5 mL'lik cam şişe içerisine konulmuştur. Karışım 5 dk süreyle vortekslendikten sonra parafilm ile sınırları belirlenmiş olan kuartz diskler arasına enjekte edilerek 90 dk boyunca civa lambası (Blak Ray) ile UV ışığına maruz tutulmuştur. Süre sonunda diskler yavaşça açılarak oluşan jel ultra saf suya bırakılmıştır. Hazırlanan jel ultra saf su ile iyice yıkanarak senteze katılmayan kimyasalların fazlasından ve iyonik kirliliklerden uzaklaştırılmıştır.

II.2 PCCA'in Hidrolizi

PCCA tanıyıcı molekül olan 4AB15C5'in bağlanabilmesi için hidrolize edilmiştir. Hidroliz ile hidrojel üzerinde var olan serbest amit grupları, karboksil gruplarına dönüştürülerek nükleofilik saldırı merkezi haline getirilmiştir (Şekil 1).

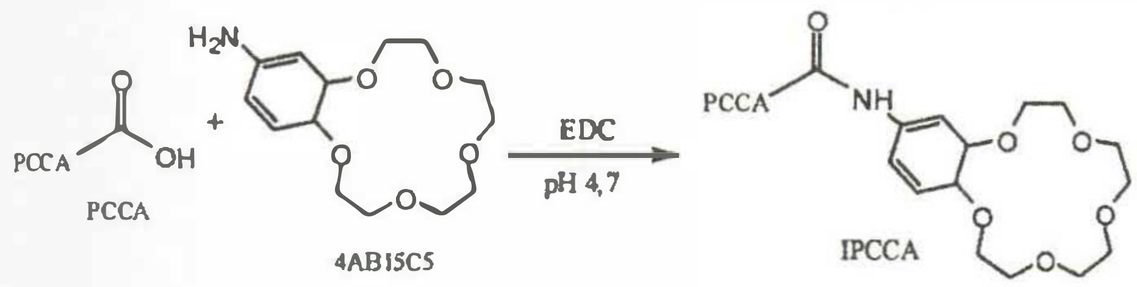


Şekil 1. PCCA'in hidrolizi

0,1 g NaOH (Merck) ve 2,5 mL N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED, Fluka) 25 mL ultra saf su içerisinde çözülmüştür. PCCA hazırlanan bu çözelti içine bırakılarak 90 dk hidroliz edilmiştir. Süre sonunda jel ultra saf su ile yıkanarak, reaksiyona girmeyen maddelerden ve iyonik kirliliklerden temizlenmiştir.

II.3 Tanıyıcı Molekülün Bağlanması

0,025 g 4AB15C5 (Aldrich), 0,2 g N-(3-Dimetilaminopropil)-N′-etilkarbodiimit hidroklorit EDC (Fluka), 0,1 M 25 mL 4-morfolinetansülfonik asit (MES, Fluka) çözeltisi (pH 4,7) içinde çözülmüştür. Hidrolize jel bu çözelti içine bırakılarak 30 dk reaksiyona tabi tutulmuştur. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 2'de gösterilmiştir. Reaksiyon sonunda hidrojel, reaksiyona girmemiş maddelerden ve iyonik kirliliklerden uzaklaştırmak için bolca ultra saf su ile yıkanmıştır.



Şekil 2. 4AB15C5'in hidrolize PCCA'a bağlanması

II.4 Stok Çözeltiler

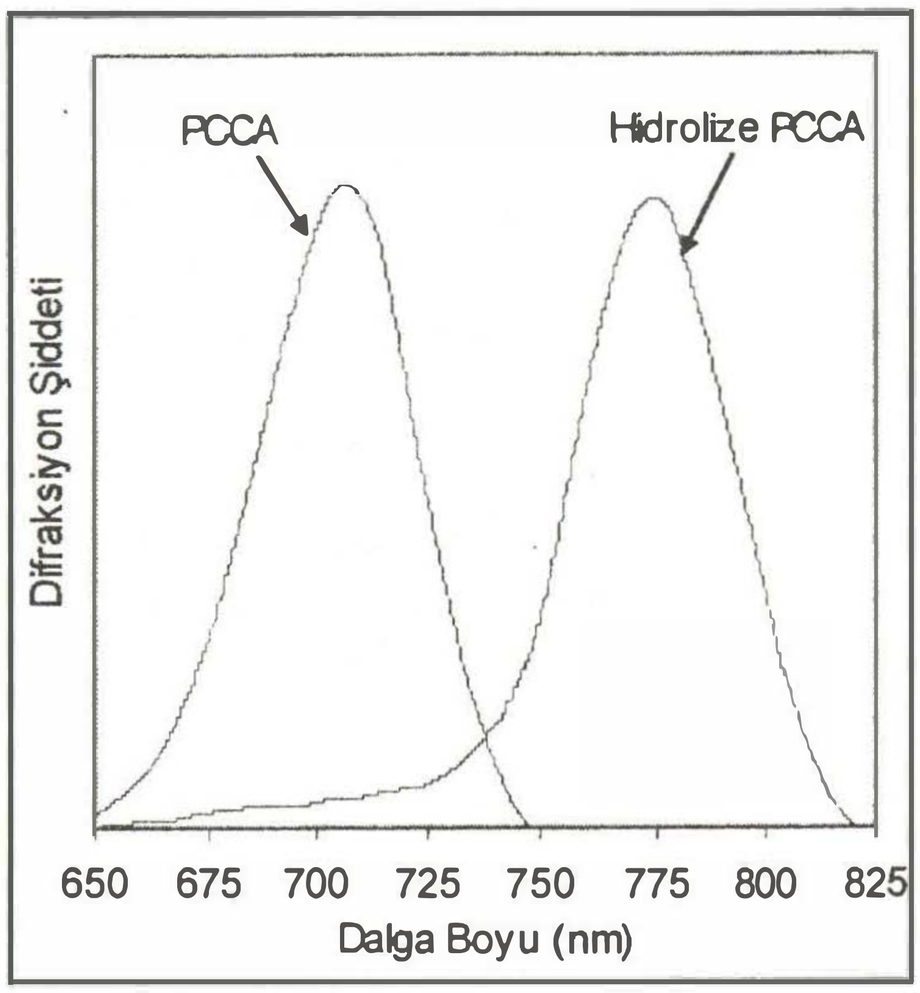
2,5'ar g KCl (Merck), NaCl (Merck), $Ba(NO_3)_2$ (Lachema), $CaCl_2$ (Merck), LiCl (Merck) maddeleri 250 mL ultra saf su içerisinde çözülerek stok çözeltiler hazırlanmıştır.

II.5 Difraksiyon Ölçümleri

Difraksiyon ölçümleri USB 2000 Minyatür Fiber Optik Spektrometre (Ocean Optics) ile yapılmıştır. Her bir katyona ait çözeltiler arka arkaya eklenerek ölçümler alınmıştır. Her bir denemede 20 dk dengenin oluşması için beklenmiştir. Denemeler sonrasında IPCCA ultra saf su içerisinde yıkanarak polistiren kapta saklanmıştır.

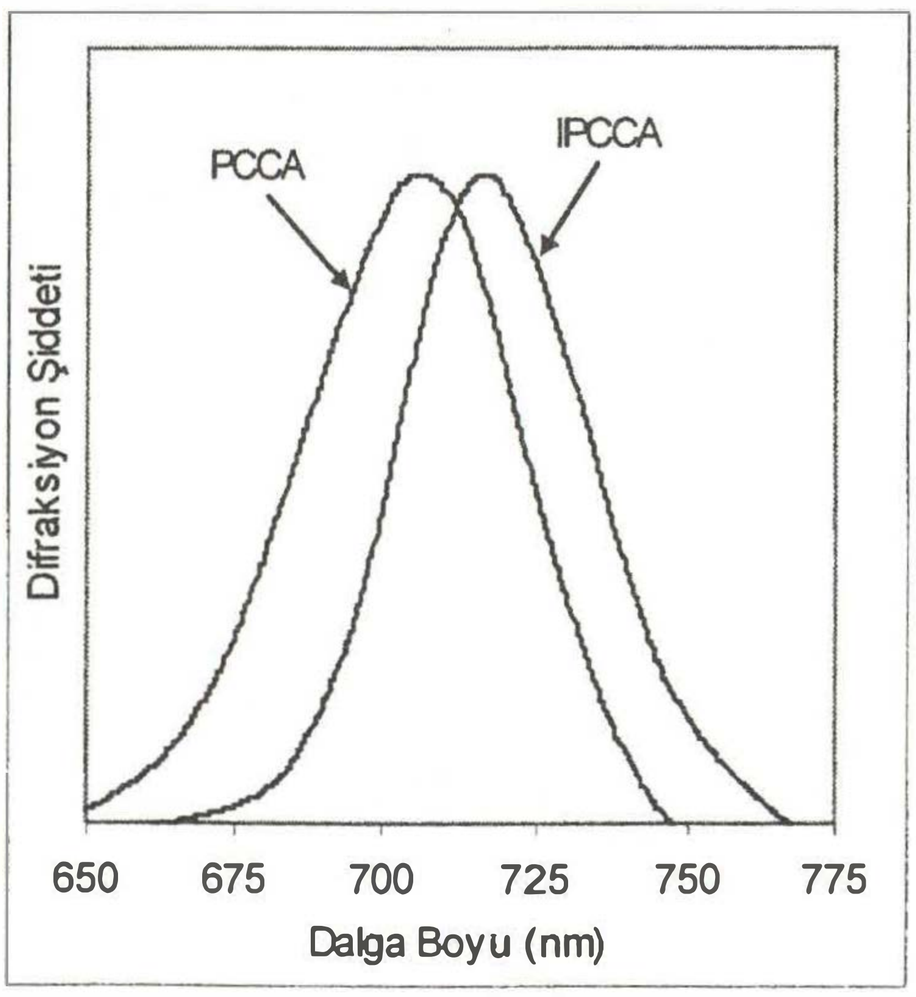
III. SONUÇLAR

İçine kristal koloitler gömülü PCCA'in difraksiyon yaptığı dalga boyu ölçüldüğünde ~706 nm bulunmuştur. Hidrolize PCCA'in difraksiyon verdiği dalga boyu ise ~774 nm ölçülmüştür (Şekil 3). Bu kırmızıya kaymanın nedeni hidroliz sonucu oluşan karboksil gruplarındaki –OH gruplarının suda iyonlaşmaya uğramasıdır.



Şekil 3. PCCA ve hidrolize PCCA'in difraksiyon ölçümleri

İyonlaşma hidrojelin içindeki osmotik basıncı artırmış ve dolayısıyla hidrojel şişmiştir. Şişme sonucu kristal koloitlerin örgü boşlukları artmıştır. Hidrolize jel yıkama sonrası maksimum hacme ulaşmıştır. Yıkama sonrası jele 4AB15C5 tanıyıcı molekülünün bağlanması sonrası, IPCCA'in difraksiyon dalga boyu ~717 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4). İyonize halin ortadan kalkması ile hidrojel içindeki osmotik basınç düşmüş ve büzülme gerçekleşerek difraksiyon dalga boyu PCCA'in difraksiyon dalga boyuna yaklaşmıştır. İkisi arasındaki ~11 nm'lik fark 4AB15C5 molekülünün bağlanması ile hidrojel yapısının büyümesinden kaynaklanmaktadır.



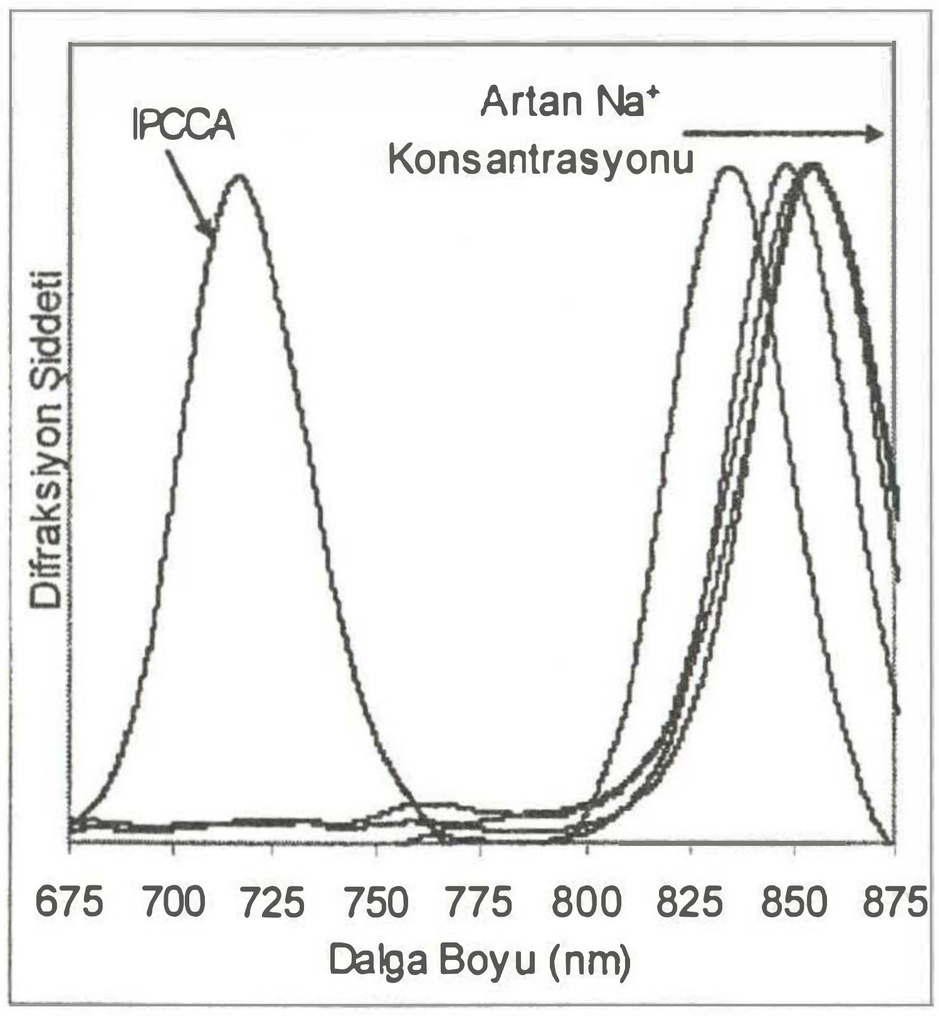
Şekil 4. PCCA ve IPCCA'in difraksiyon ölçümleri

Pek çok kaynakta [16] EDC ile yapılan bağlama reaksiyonlarının süresi 90 dk olarak belirtilmiştir. Bizim yaptığımız denemelerde, hidrolize PCCA 90 dk EDC bağlama işlemine maruz tutulduğunda, reaksiyon sonrası

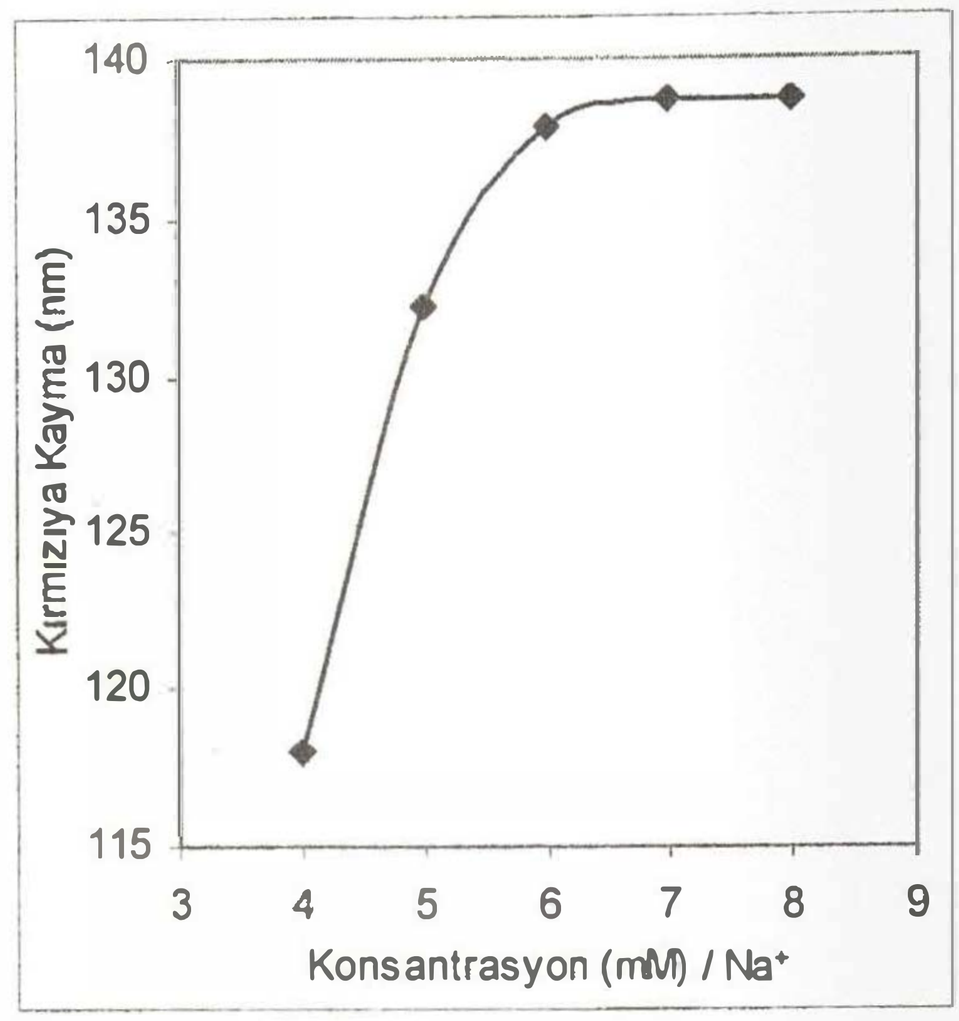
elde edilen hidrojelin difraksiyon dalga boyu PCCA'in verdiği difraksiyon dalga boyundan daha düşük değerde ~699 nm'de çıkmıştır. Bu maviye kayma, 90 dk'lık periyotta reaksiyonun tersine dönmesinin sonucu olarak yorumlanabilir. EDC reaksiyonu ile yarış halinde olan, aktif ara ürünün hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi veya EDC'nin hedef molekül yerine kendi molekülleriyle reaksiyona girip polimerleşmeye başlaması reaksiyonun olumlu sonuçlanmasını engelleyebilmektedir. Reaksiyon süresini 30 dk'ya düşürdüğümüzde ise bahsi geçen olumsuz etkenler reaksiyonu etkilememiş ve EDC bağlama reaksiyonu istenildiği gibi gerçekleşmiştir.

III.1 Sensör Na^+ Etkileşimleri

IPCCA'in 1mM Na^+ çözeltisi ile etkileşiminde difraksiyon dalga boyu maviye kayma göstererek ~525 nm'de ölçülmüştür. Hidrojel dışında ve içinde oluşan yük farkı Donnan potansiyel farkını oluşturmuştur. Hidrojel içerisinde kompleks yapan Na^+ iyonu konsantrasyonu dışarıya göre az olduğu için Donnan potansiyeli düşmüş dolayısıyla osmotik basınç düşmüş ve hidrojel büzülmeye uğramıştır. Maviye kayma 2 mM ve 3 mM Na^+ çözeltilerinde devam ederken, 4 mM Na^+ çözeltisinde kırmızıya kayma başlamıştır, etkileşim sonrası ölçülen difraksiyon dalga boyu ise ~835 nm'dir. Bu sefer hidrojel içerisinde kompleks yapan Na^+ iyon konsantrasyonu dışarıya göre büyük olduğundan Donnan potansiyeli ve osmotik basınç artmış ve sonuç olarak hidrojel şimeye uğramıştır. Kırmızıya kayma 8 mM Na^+ çözeltisine kadar devam etmiştir (Şekil 5a ve 5b). 8 mM'dan sonra ise maviye kayma tekrar başlamıştır.



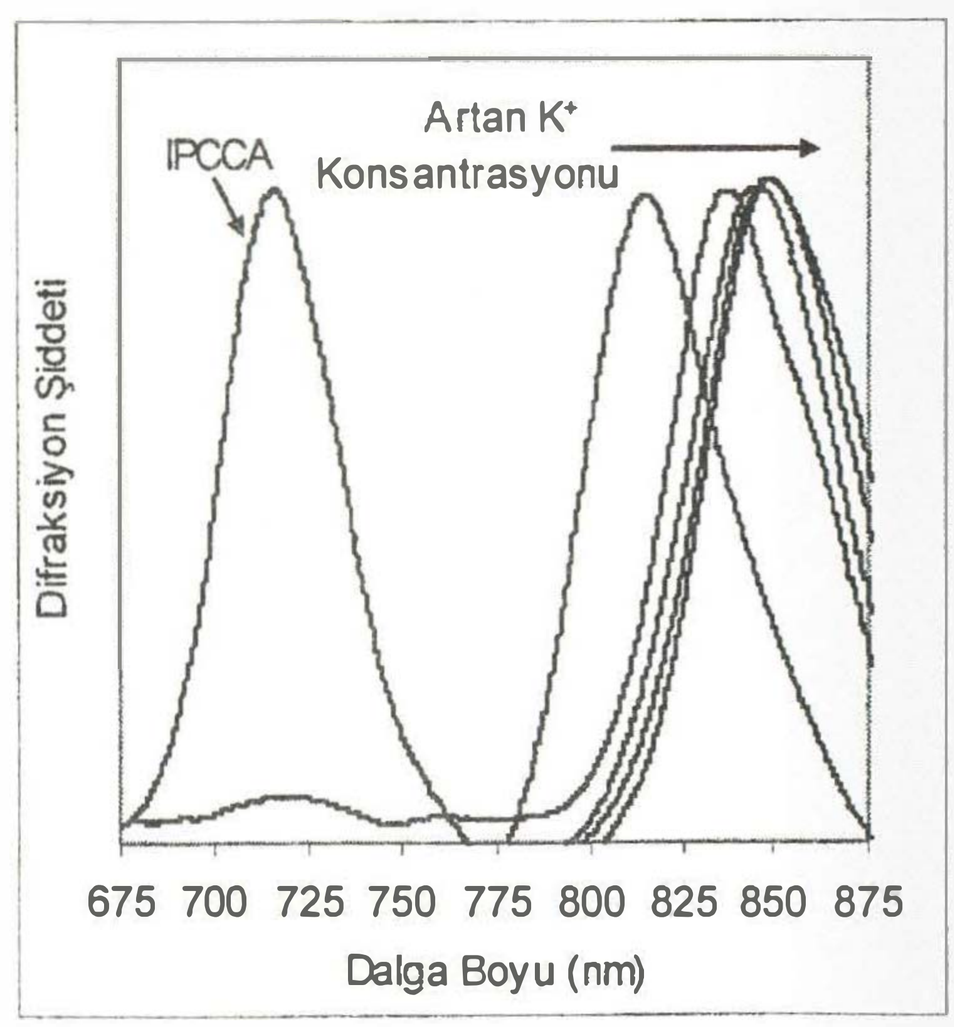
Şekil 5a. IPCCA ve artan Na^+ konsantrasyonlarının difraksiyon ölçümleri



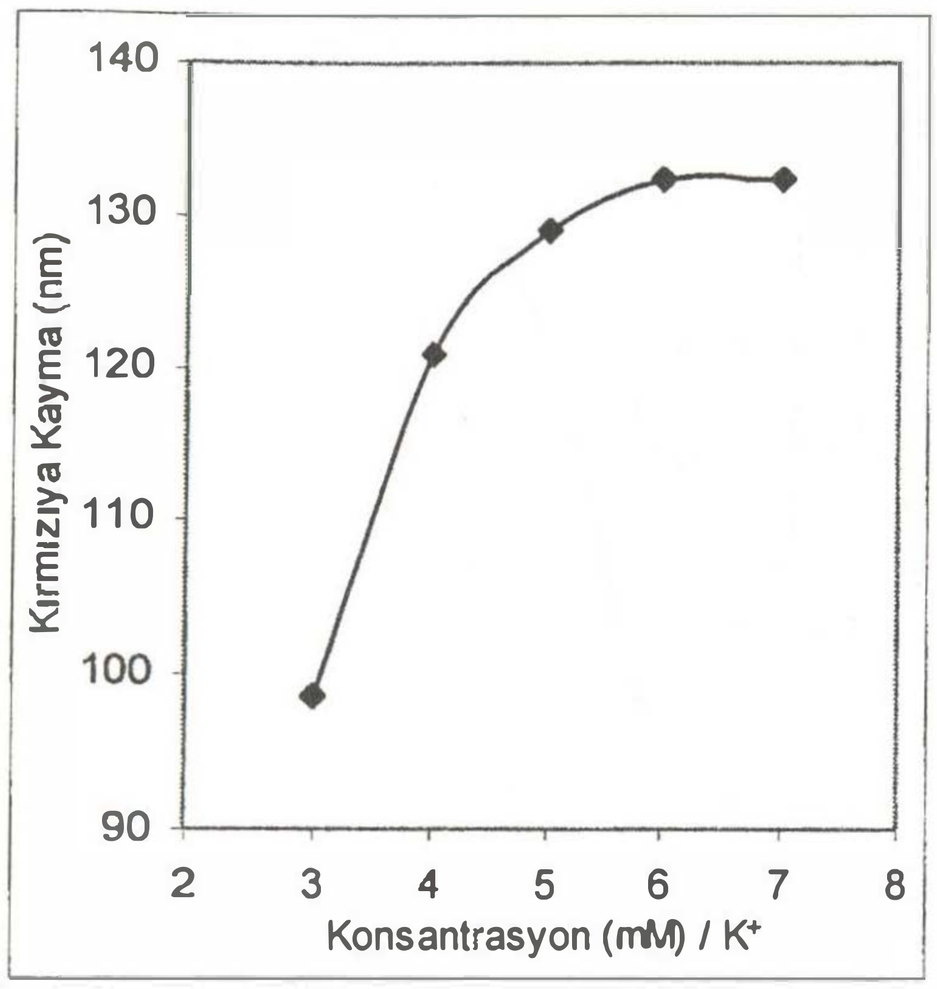
Şekil 5b. Artan Na^+ konsantrasyonlarına göre kırmızıya kayma miktarları

III.2 Sensör K^+ Etkileşimleri

IPCCA 3 mM K^+ çözelti konsantrasyonuna kadar maviye kayma gösterirken, 3 mM'dan sonra difraksiyon dalga boylarında kırmızıya kayma gözlenmiştir. 3 mM K^+ çözelti konsantrasyonunda gözlenen difraksiyon dalga boyu ~815 nm'dir (Şekil 6a ve 6b). 7 mM K^+ çözeltisinden sonra ise tekrar maviye kayma başlamıştır.



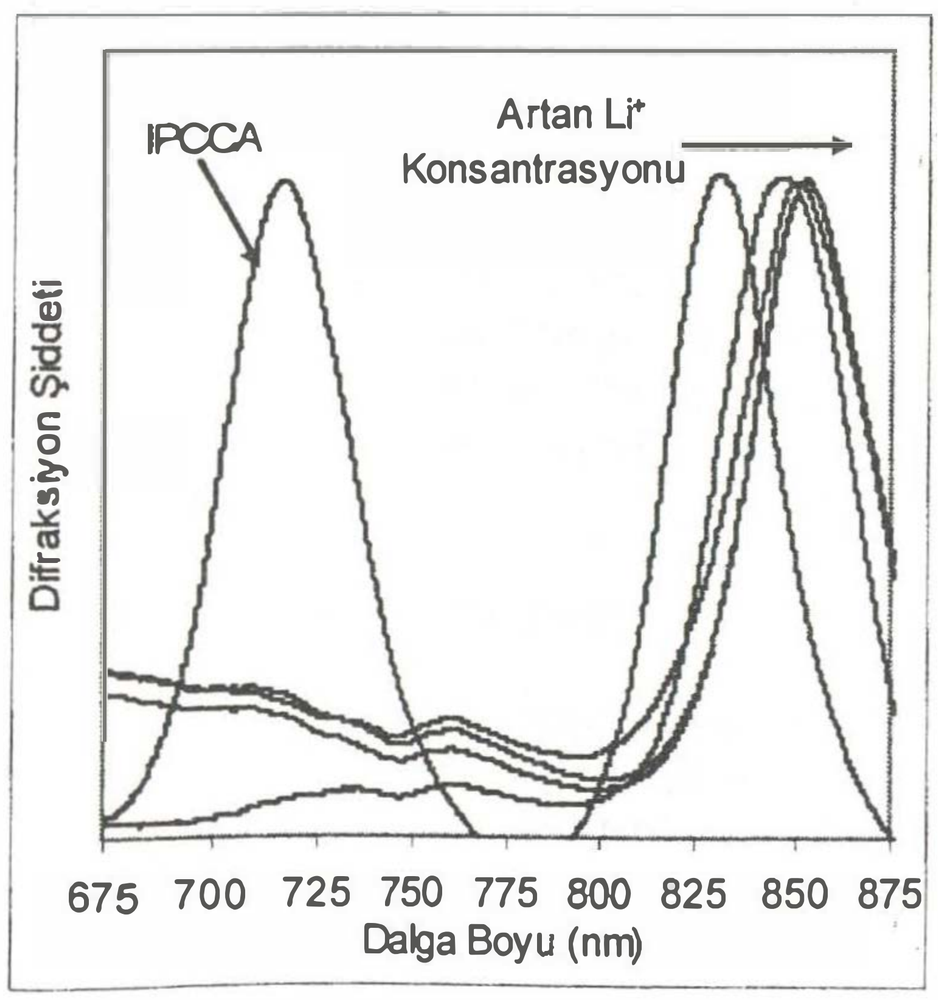
Şekil 6a. IPCCA ve artan K^+ konsantrasyonlarının difraksiyon ölçümleri



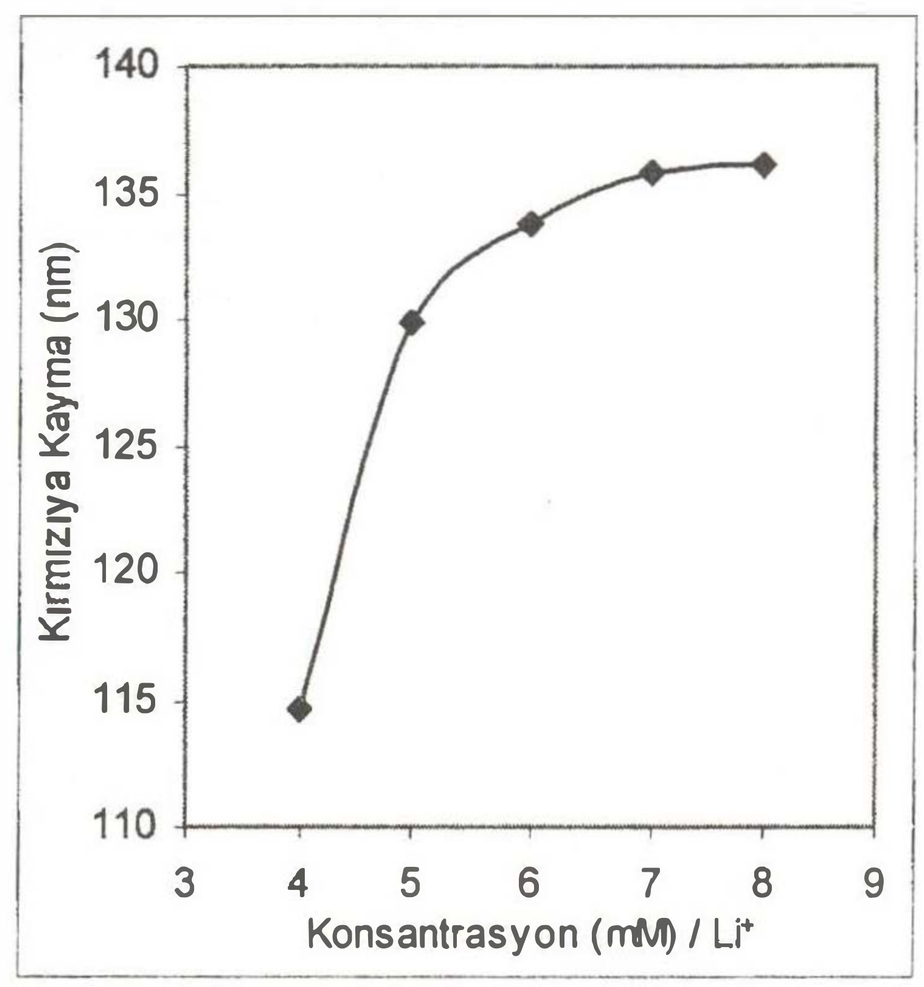
Şekil 6b. Artan K^+ konsantrasyonlarına göre kırmızıya kayma miktarları

III.3 Sensör Li^+ Etkileşimleri

1 mM'dan 4 mM'a kadar olan Li^+ çözelti konsantrasyonlarında difraksiyon dalga boyları maviye kayma göstermiştir. 4 mM çözelti konsantrasyonunda elde edilen difraksiyon dalga boyu ~831 nm'dir. ~115 nm kırmızıya kayma gözlenmiştir (Şekil 7a ve 7b). 8 mM Li^+ çözelti konsantrasyonundan sonra ise tekrar maviye kayma başlamıştır.



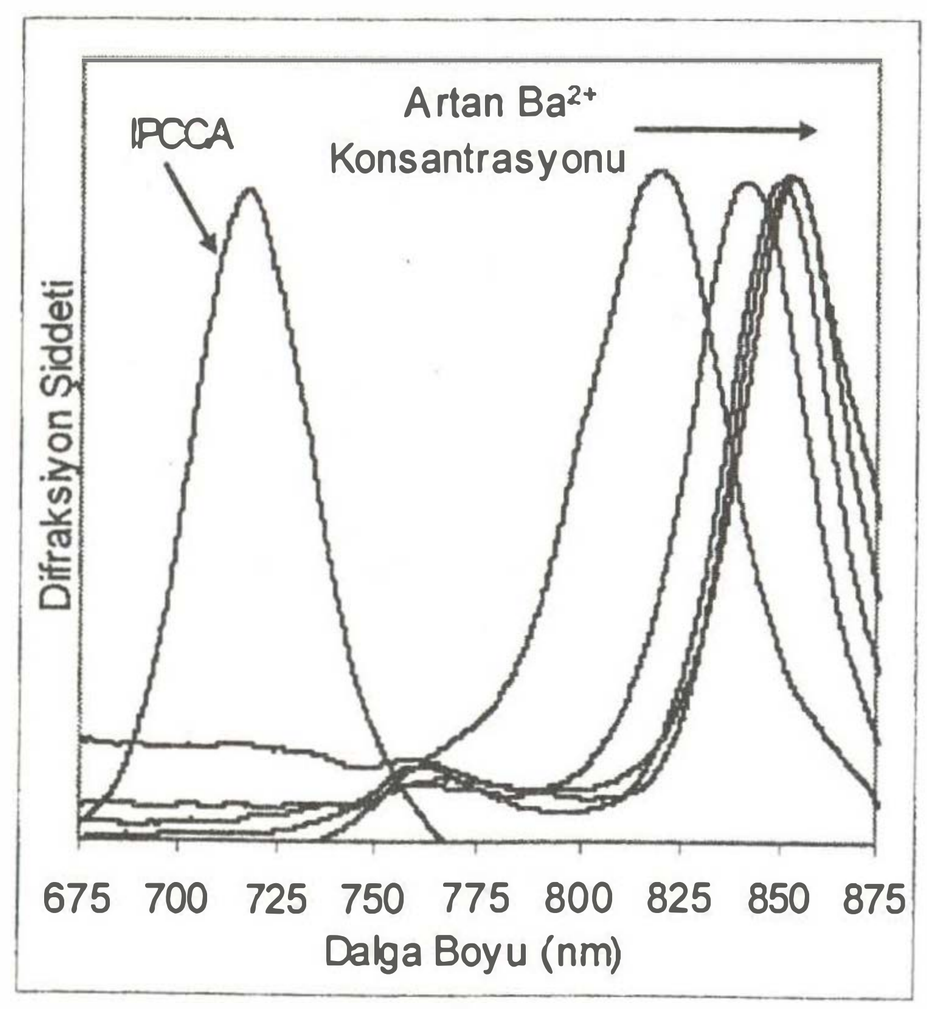
Şekil 7a. IPCCA ve artan Li^+ konsantrasyonlarının difraksiyon ölçümleri



Şekil 7b. Artan Li^+ konsantrasyonlarına göre kırmızıya kayma miktarları

III.4 Sensör Ba^{2+} ve Sensör Ca^{2+} Etkileşimleri

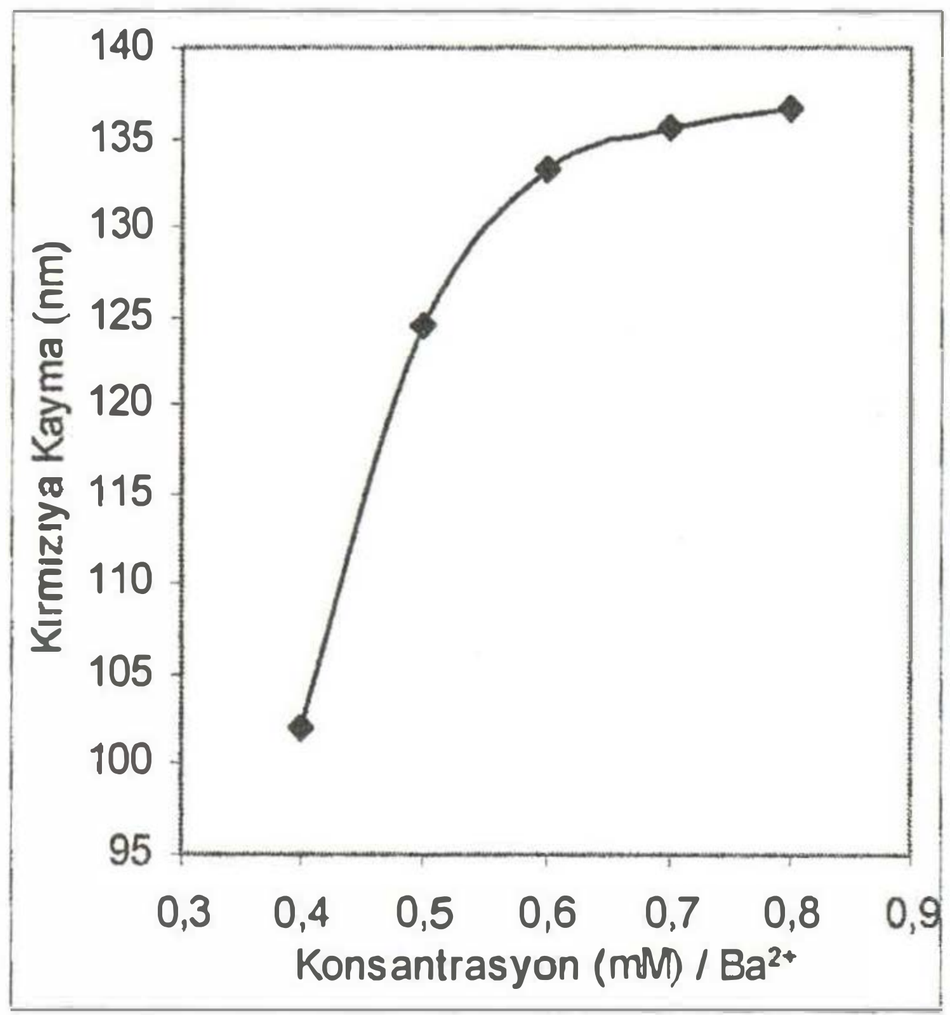
IPCCA Ba^{2+} ve Ca^{2+} çözeltilerine düşük konsantrasyonlarda cevap vermiştir. Ba^{2+} çözeltileri için 0,1 mM'dan başlayan denemelerde 0,4 mM'a kadar difraksiyon dalga boylarında maviye kayma gözlenmiştir. 0,4 mM çözelti konsantrasyonunda ise difraksiyon dalga boyu 819 nm'de gözlenmiştir (Şekil 8a ve 8b). 0,8 mM çözelti kosantrasyonuna kadar kırmızıya kayma devam ederken, bu konsantrasyondan sonra maviye kayma başlamıştır.



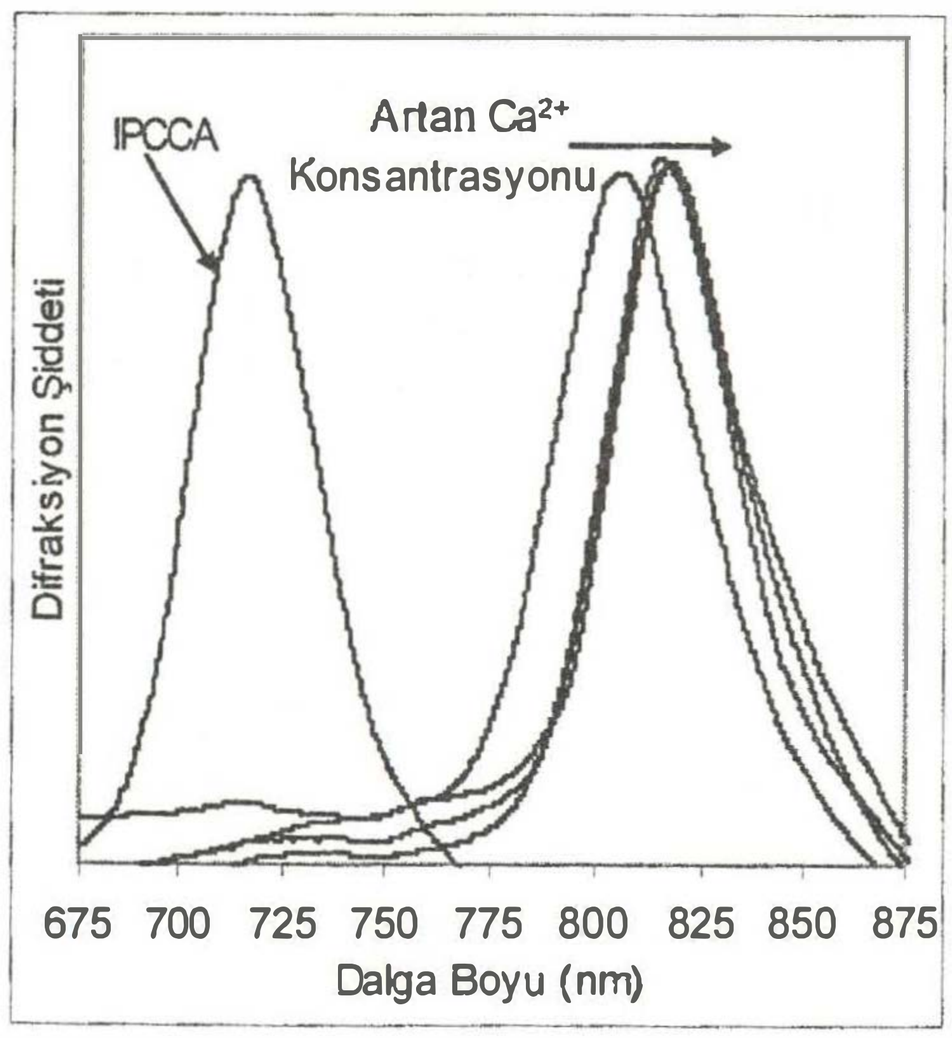
Şekil 8a. IPCCA ve artan Ba^{2+} konsantrasyonlarının difraksiyon ölçümleri

IPCCA 0,8 mM Ca^{2+} konsantrasyonuna kadar difraksiyon dalga boyları maviye kayma gösterirken, 0,8 mM çözelti konsantrasyonunda ~805 nm'de difraksiyon gözlenmiştir (Şekil 7a ve 7b). 1,1 mM çözelti konsantrasyonundan

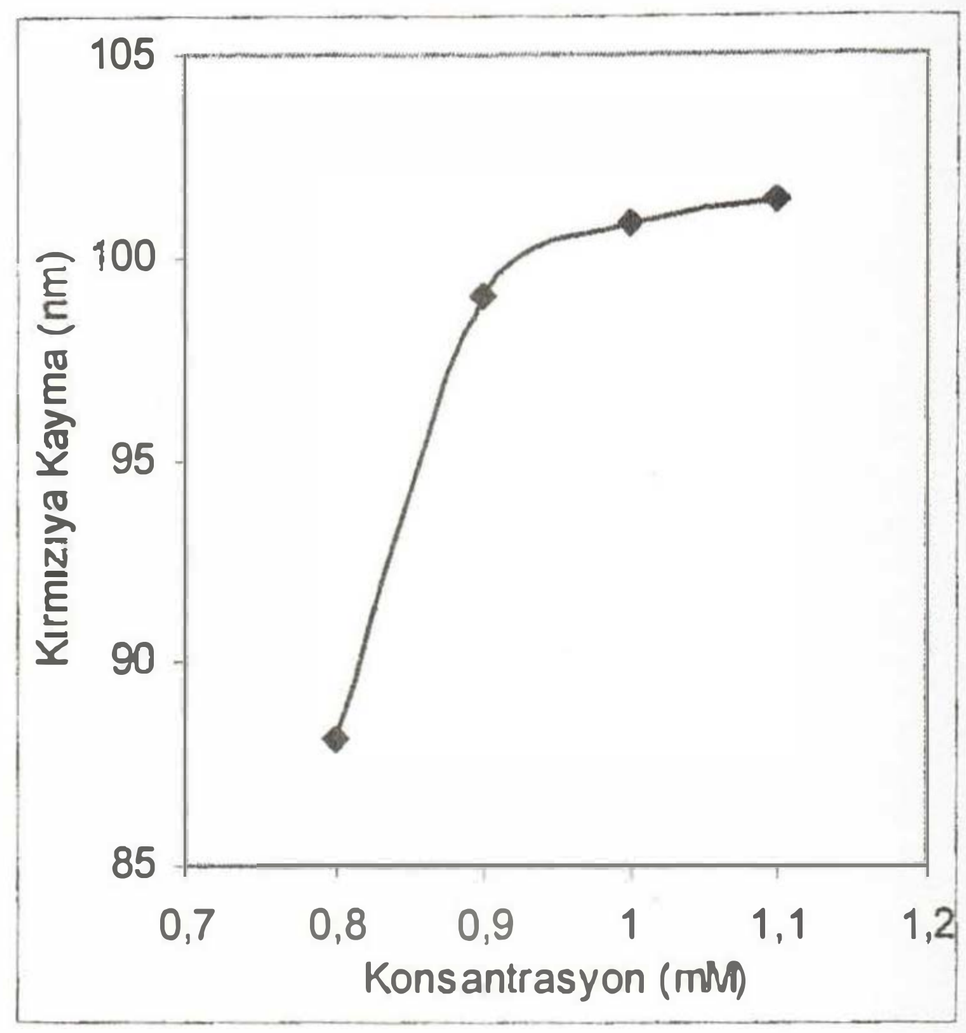
sonra ise difraksiyon dalga boyları maviye kaymaya başlamıştır.



Şekil 8b. Artan Ba^{2+} konsantrasyonlarına göre kırmızıya kayma miktarları



Şekil 9a. IPCCA ve artan Ca^{2+} konsantrasyonlarının difraksiyon ölçümleri



Şekil 9b. Artan Ca^{2+} konsantrasyonlarınaa göre kırmızıya kayma miktarları

IV. TARTIŞMALAR

4AB15C5 molekülünün, içine CCA gömülü hidrojele bağlanmasıyla seçici olmayan optik sensör elde edilmiştir. Elde edilen optik sensörün K^+, Na^+, Li^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} 'ya karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir. K^+'ya 3 – 7 mM arası, Na^+'ya 4 – 8 mM arası, Li^+'ya 4 – 8 mM arası sensörün duyarlı olduğu görülmüştür. Ba^{2+}'ya 0,4 – 0,8 mM arası, Ca^{2+}'ya 0,8 – 1,1 mM arası sensörün duyarlılığı tespit edilmiştir. Bu katyonların yanında Rb^+ ve Cs^+'ya da IPCCA'in duyarlı olması muhtemeldir. IPCCA'a bağlı katyonların ultra saf su ile kolayca uzaklaştırılabilmesi, en fazla 20 dk içinde sistemin dengeye ulaşması ve koloit kararlılığına bağlı olarak 10 yılı aşkın bir süre karalı [17] kalabilmesi incelenen sensör materyalinin önemli özelliklerindendir.

Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2006.50.01.057)

KAYNAKLAR

[1]. Smith R., Bezuidenhout E. M., van Heerden A. M., The use of interference suppressants in the direct flame atomic absorption determination of metals in water Some practical considerations, Water Research, 17, 11, 1483-1489 , 1983

[2]. Tanık A., Beler Baykal B., Gönenç E., Meriç S., Öktem Y., Effect and Control of Pollution in Catchment Area of Lake Sapanca, Turkey, Environmental Management, 22, 3, 407–414, 1998

[3]. Chattopadhyay P., Direct flame atomic absorption spectrophotometric determination of alkalis in geochemical samples, Talanta, 42, 12, 1965-1971, 1995

[4]. Barnett W. B., McLaughlin E.A.Jr., The atomic absorption determination of antimony,arsenic, bismuth, cadmium, lead, and tin in iron, copper,and zinc alloys with the graphite furnace, Analytica Chimica Acta, 80, 2, 285-296, 1975

[5].Hamilton M.A., Rode P.W., Merchant M.E., Sneddon J., Determination and comparison of heavy metals in selected seafood, water, vegetation and sediments by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry from an industrialized and pristine waterway in Southwest Louisiana, Microchemical Journal, Article in Press, 2007

[6]. Xiao Q., Hu B., Duan J., He M., Zu W., Analysis of PBDEs in Soil, Dust, Spiked Lake Water, and Human Serum Samples by Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction Combined with GC-ICP-MS, American Society for Mass Spectrometry, 18, 1740–1748, 2007

[7]. Legin A.V., Kirsanov D.O., Babain V.A., Borovoy A.V., Herbst R.S., Cross-sensitive rare-earth metal sensors based on bidentate neutral organophosphorus compounds and chlorinated cobalt dicarbollide, Analytica Chimica Acta, 572, 243–247, 2006

[8]. Ivo G., Bosch P., McKenna M., Ana N., Synthesis and spectral properties of new green fluorescent poly(propyleneimine) dendrimers modified with 1,8-naphthalimide as sensors for metal cations, Polymer, 48, 6755-6762, 2007

[9]. Singh A.K., Mehtab S., Polymeric membrane sensors based on Cd(II) Schiff base complexes for selective iodide determination in environmental and medicinal samples, Talanta, Article in Press, 2007

[10]. Reese C.E., Guerrero C.D., Weissman J.M., Lee K., Asher S.A., Synthesis of Highly Charged, Monodisperse Polystyrene Colloidal Particles for the Fabrication of Photonic Crystals, Journal of Colloid and Interface Science, 232, 76–80, 2000

[11]. Asher .S.A., Weissman J.M., Tikhonov A., Coalson R.D., K. Rasu, Diffraction in crystalline colloidal-array photonic crystals, Physical Review E, 69, 066619, 2004

[12]. Reese C.E., Guerrero C.D., Weissman J.M., Lee K., Asher S.A., Synthesis of Highly Charged, Monodisperse Polystyrene Colloidal Particles for the Fabrication of Photonic Crystals, Journal of Colloid and Interface Science, 232, 76–80, 2000

[13]. Holtz J.H., Asher S.A., Polymerized colloidal crystal hydrojel films as intelligent chemical sensing materials, Letters to Nature, 389, 829-832, 1997

[14]. Kotaro M., Yamaguchi A., Teramae N., Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition, Journal of Eletroanalytical Chemistry, 563, 249–255, 2004

[15]. Alexeev V.L., Das S., Finegold D.N., Asher S.A., Photonic Crystal Glucose-Sensing Material for Noninvasive Monitoring of Glucose in Tear Fluid, Clinical Chemistry, 50:12, 2353–2360, 2004

[16]. HERMANSON G.T., Bioconjugate Techniques, Academic Press, S. 169-181, 1996

[17]. Asher, S. A., Adventures with Smart Chemical Sensing, S. 145-147