

**KARBON DİOKSİT TAYİNİNDE  
KULLANILMAK ÜZERE İNDİKATÖRLERİN  
MODİFİKASYONU VE ÇEŞİTLİ POLİMER  
MATRİKSLERDE DENENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı**

**Sibel DERİNKUYU**

**Temmuz, 2006  
İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Sibel DERİNKUYU tarafından Doç. Dr. Kadriye ERTEKİN yönetiminde hazırlanan “KARBON DİOKSİT TAYİNİNDE KULLANILMAK ÜZERE İNDİKATÖRLERİN MODİFİKASYONU VE ÇEŞİTLİ POLİMER MATRİKSLERDE DENENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş olup, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

---

Doç. Dr. Kadriye ERTEKİN

---

Yönetici

---

Prof. Dr. Serap ALP

---

Jüri Üyesi

---

Yrd. Doç. Dr. Kenan DOST

---

Jüri Üyesi

---

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmam boyunca her konuda benden yardım ve desteğini esirgemeyen, çalışmamda beni yönlendiren tez danışmanım Doç. Dr. Kadriye ERTEKİN'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan, her konuda desteğini aldığım Arş. Gör. Özlem ÖTER'e de teşekkür ederim. Sayın Prof. Dr. Serap ALP ve Doç. Dr. Yavuz ERGÜN'e de yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca arkadaşım Sevinç YILDIZ'a da bana gösterdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden sevgisini ve desteğini esirgemeyen, çalışmalarım esnasında beni her zaman destekleyen aileme de sonsuz teşekkürler.

## MODIFICATION OF INDICATORS FOR CARBON DIOXIDE DETERMINATION AND APPLICATION IN SOME POLIMER MATRICES

### ABSTRACT

In most of the common designs, pH optodes rely on weak acidic dyes whose dissociated and undissociated forms have different absorption or emission maxima. In this work dimethylamino bearing modified fluorescent rich Schiff bases Schiff base  $N^1, N^2$ -bis{(E,2E)-3-[4-dimethylamino]phenyl}-2-propenylidene}-1,2-ethanediamine (**SB-I**),  $N^1$ {(E,2E)-3-[4-dimethylamino]phenyl}-2-propenylidene}- $N^4, N^4$ -dimethyl-1,4-benzene-diamine (**SB-II**), 4-[(1E, 3E)-3-[(4-cholorphenyl)imino]-1-propenyl]-N,N-dimethylaniline (**CPIPA**) and N,N-dimethyl-4-[(1E,3E)-3-[(4-nitrophenyl)imino]-1-propenyl]aniline (**NPIPA**) have been used for pH sensing in the solid matrices of ethyl cellulose (EC) and plasticized PVC. Spectral characterization, quantum yield and acidity constant ( $pK_a$ ) calculations of the Schiff bases were performed in the conventional solvents or in the solid matrices of PVC and EC. The immobilized Schiff bases SB-I ( $pK_a$ = 4.27 in PVC), SB-II ( $pK_a$ = 10.68 in PVC), CPIPA ( $pK_a$ = 10.32 in PVC) and NPIPA ( $pK_a$ = 8.8 in PVC) exhibited absorption and emission based optical response to proton in the pH range of 2.0-7.0, 8.0-12.0, 7.0-12.0 and 8.0-12.0 respectively. Immobilization of the dye effectively enhanced the fluorescence of these materials compared to solution. Responses of the sensor slides were fully reversible within the dynamic working range and the response times were less than 1 min. Also, NPIPA was tested for CO<sub>2</sub> determinations in ethyl cellulose matrix. The response of the sensor composition to gaseous CO<sub>2</sub> has been evaluated in the absence and presence of the PFC and TBAOH.

**Keywords:** Fiber optic pH sensor, fluorescent pH indicator, Schiff base, carbon dioxide

# KARBON DİOKSİT TAYİNİNDE KULLANILMAK ÜZERE İNDİKATÖRLERİN MODİFİKASYONU VE ÇEŞİTLİ POLİMER MATRİKSLERDE DENENMESİ

## ÖZ

Genel sensör tasarımlarının çoğunda, dissosiyasyona uğramış veya uğramamış halleri farklı absorpsiyon ve emisyon maksimumu gösteren zayıf asidik yapıdaki pH indikatörleri kullanılır. Bu çalışmada, pH ölçümleri için dimetilamino grupları içeren modifiye floresans Schiff bazları  $N^1, N^2$ -bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino]fenil]-2-propeniliden}-1,2-etandiamin (**SB-I**),  $N^1$ {(E,2E)-3-[4-dimetilamino]fenil]-2-propeniliden }- $N^4, N^4$ -dimetil-1,4-benzen-diamin (**SB-II**), 4-{(1E, 3E)-3-[(4-klorofenil)imino]-1-propenil}-N,N-dimetilanilin (**CPIPA**) ve N,N-dimetil-4-{(1E,3E)-3-[(4-nitrofenil)imino]-1-propenil}anilin (**NPIPA**) etilselüloz (EC) ve polivinilklorür (PVC) katı fazlarında kullanılmıştır. Bu Schiff bazlarının spektral karakterizasyonu, kuantum verimi ve asitlik sabiti ( $pK_a$ ) hesaplamaları çözgen, PVC ve EC katı matrislerinde gerçekleştirilmiştir. İmmobilize Schiff bazları SB-I ( $pK_a$ = 4.25 PVC’de), SB-II ( $pK_a$ = 10.68 PVC’de), CPIPA ( $pK_a$ = 10.32 PVC’de) ve NPIPA ( $pK_a$ = 8.8 PVC’de) sırasıyla 2.0–7.0, 8.0–12.0, 7.0–12.0 ve 8.0–12.0 pH aralıklarında protona absorpsiyon ve emisyon şiddetindeki değişmelere dayalı optik yanıt vermiştir. Çözelti fazı ile karşılaştırıldığında boyaların immobilizasyonun bu materyallerin floresansını arttırdığı görülmüştür. Sensör filmlerin yanıtları çalışma aralığında tamamen tersinirdir ve yanıt süreleri 1 dk’dan azdır. İncelenen modifiye indikatörlerden NPIPA’nın  $CO_2$  denemelerinde kullanılabileceği belirlenmiş ve EC matrikste gaz fazında  $CO_2$  yanıtı test edilmiştir. Sensör bileşimlerinin gaz fazında  $CO_2$ ’e yanıtı PFA ve TBAOH varlığında ve yokluğunda incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fiber optik pH sensörü, floresans pH indikatörü, Schiff bazı, karbon dioksit

## İÇERİK

### Sayfa

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| TEZ SINAVI SONUÇ FORMU..... | ii  |
| TEŞEKKÜR.....               | iii |
| ABSTRACT.....               | iv  |
| ÖZ.....                     | v   |

## BÖLÜM 1-GİRİŞ .....1

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 Optik Sensörler.....                                    | 1  |
| 1.1.1 Optik Algılamanın Temel İlkesi.....                   | 1  |
| 1.1.2 Kimyasal Optik Sensörlerin Gelişimi.....              | 4  |
| 1.2 Sensörlerin Analitik Yönü ve Sınıflandırılması.....     | 5  |
| 1.3 Floresans Spektroskopisi.....                           | 7  |
| 1.3.1 Floresans Ölçüm Cihazları.....                        | 8  |
| 1.3.2 Kuantum Verimi.....                                   | 10 |
| 1.4 Optik Fiberler.....                                     | 10 |
| 1.4.1 Fiber Optik Sensörlerin Kullanım Alanları.....        | 15 |
| 1.4.2 Fiber Optik Kimyasal Sensörlerde Enstrümantasyon..... | 15 |
| 1.5 Ölçüm Teknikleri.....                                   | 18 |
| 1.5.1 Direk Ölçümler.....                                   | 18 |
| 1.5.2 Referanslama Tekniği.....                             | 18 |
| 1.6 Sensör Türleri.....                                     | 19 |
| 1.6.1 Oksijen Sensörleri.....                               | 19 |
| 1.6.2 Karbon dioksit Sensörleri.....                        | 20 |
| 1.6.3 İyon Sensörleri.....                                  | 20 |
| 1.6.4 Katyon Sensörleri.....                                | 21 |

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1.6.5 Anyon Sensörleri.....                             | 21 |
| 1.6.6 pH Sensörleri.....                                | 21 |
| 1.6.7 Optik Biyosensörler.....                          | 22 |
| 1.7 Polimerik Desteklerin Genel Özellikleri.....        | 22 |
| 1.7.1 Silikonlar.....                                   | 23 |
| 1.7.2 Hidrofobik Materyaller.....                       | 24 |
| 1.7.3 Silika Materyalleri.....                          | 25 |
| 1.7.4 Hidrofilik Destekler (Hidrojeller).....           | 26 |
| 1.7.5 Hidrofilik/Hidrofobik Materyallerin Karışımı..... | 27 |
| 1.8 İmmobilizasyon Teknikleri.....                      | 28 |
| 1.8.1 Mekanik İmmobilizasyon.....                       | 29 |
| 1.8.2 Elektrostatik İmmobilizasyon.....                 | 29 |
| 1.8.3 Kimyasal (kovalent) İmmobilizasyon.....           | 30 |

## **BÖLÜM 2-Karbon Dioksit.....32**

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Karbon Dioksit.....                                                | 32 |
| 2.2 Suda CO <sub>2</sub> Dengeleri.....                                | 36 |
| 2.3 Karbonik Asit Çözeltisinin [H <sup>+</sup> ]’nin Hesaplanması..... | 40 |
| 2.4 Karbonik Asit Titrasyonu.....                                      | 43 |
| 2.5 Karbon Dioksit Ölçüm Teknikleri.....                               | 47 |
| 2.5.1 Infrared (IR) Esaslı CO <sub>2</sub> Tayini.....                 | 47 |
| 2.5.2 Severinghaus Elektrodu İle CO <sub>2</sub> Tayini.....           | 49 |
| 2.5.3 Optik Sensörler ile CO <sub>2</sub> Tayini.....                  | 50 |

## **BÖLÜM 3-DENEYSEL METOT VE MATERYAL.....54**

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 3.1 Enstrümantasyon.....             | 54 |
| 3.2 Reaktifler.....                  | 55 |
| 3.3 PVC Membran Hazırlanışı.....     | 57 |
| 3.4 EC Membran Hazırlanışı.....      | 58 |
| 3.5 İndikatör ve Matriks Seçimi..... | 58 |

## **BÖLÜM 4-SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....60**

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 4.1 SB-I ve SB-II için Spektrofotometrik Ölçümler.....        | 60 |
| 4.2 SB-I ve SB-II İçin Spektroflorimetrik Ölçümler.....       | 63 |
| 4.3 SB-I ve SB-II'nin Floresans Kuantum Verimi.....           | 65 |
| 4.4 SB-I ve SB-II Schiff Bazlarının Asit-Baz Davranışı.....   | 70 |
| 4.5 SB-I ve SB-II'nin PVC Matrikste pKa Hesaplamaları.....    | 72 |
| 4.6 SB-I ve SB-II'nin EC Matrikste pKa Hesaplamaları.....     | 77 |
| 4.7 SB-I ve SB-II'nin Çalışma Aralığı ve Sensör Yanıtı.....   | 81 |
| 4.8 CPIPA ve NPIPA İçin Spektrofotometrik Ölçümler.....       | 83 |
| 4.9 CPIPA ve NPIPA İçin Spektroflorimetrik Ölçümler.....      | 86 |
| 4.10 CPIPA ve NPIPA'nın Floresans Kuantum Verimi.....         | 88 |
| 4.11 CPIPA ve NPIPA Schiff Bazlarının Asit-Baz Davranışı..... | 91 |
| 4.12 CPIPA ve NPIPA'nın PVC Matrikste pKa Hesaplamaları.....  | 93 |
| 4.13 CPIPA ve NPIPA'nın Çalışma Aralığı ve Sensör Yanıtı..... | 96 |
| 4.14 NPIPA'nın Gaz Fazdaki CO <sub>2</sub> 'e Yanıtı.....     | 98 |
| 4.14.1 Absorpsiyon Esaslı Sensör Performansı.....             | 98 |

|                                                                                              |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.14.2 Sensör Materyaline Gaz Fazdaki CO <sub>2</sub> 'in Etkisi ve Kalibrasyon Grafiği..... | 100        |
| 4.14.3 Sensör Materyalin Rejenerasyon Performansı.....                                       | 101        |
| <b>BÖLÜM 5-SONUÇLAR.....</b>                                                                 | <b>102</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                                        | <b>103</b> |

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

#### 1.1 Optik Sensörler

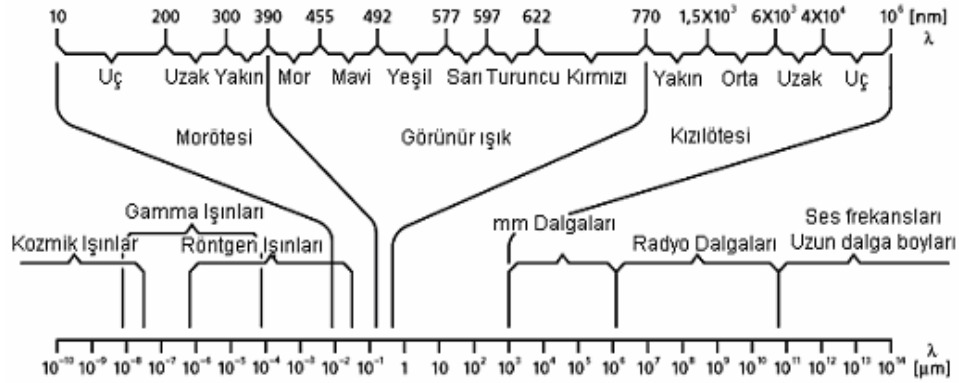
İndüktif ve kapasitif sensörlere ek olarak, günümüz otomasyon teknolojisinde optoelektronik sensörler gittikçe daha önemli olmaktadır. Bunlar, dokunmasız makine hareketlerini algılama ve daha önemlisi makinelerde ve fabrikalarda farklı ürünleri emniyetli olarak algılama olanağı sağlar.

Optik sensörler konusundaki çalışmalar, sensörlerin yüksek performansları ve gittikçe küçülen tasarımları nedeni ile ivme kazanmaktadır. Çünkü büyük olmalarından dolayı indüktif ve kapasitif sensörlerle çözümlenemeyen uygulamalarda kullanılabilirler.

Büyük indüktif ve kapasitif sensörlerde, sensörle hedef cisim arasındaki en uzun mesafe 60–100 mm dolaylarındadır. Fakat optik sensörler küçük boyutlarda bile birkaç metrelik alanı kontrol edebilir.

##### *1.1.1 Optik Algılamanın Temel İlkesi*

Tam olarak optoelektronik ne demektir? Bu optik ve elektronik kelimelerinin birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Anlamı, dokunmaksızın bir cismi ışık (optik) yardımıyla algılama, sonra elektronik olarak değerlendirme ve sinyale dönüştürme demektir. Optoelektronikte kullanılan aralık ultraviyole ışık, görülebilir ışık (insan gözü ile) ve infrared ışık bölgelerine ayrılmıştır (Şekil1.1).

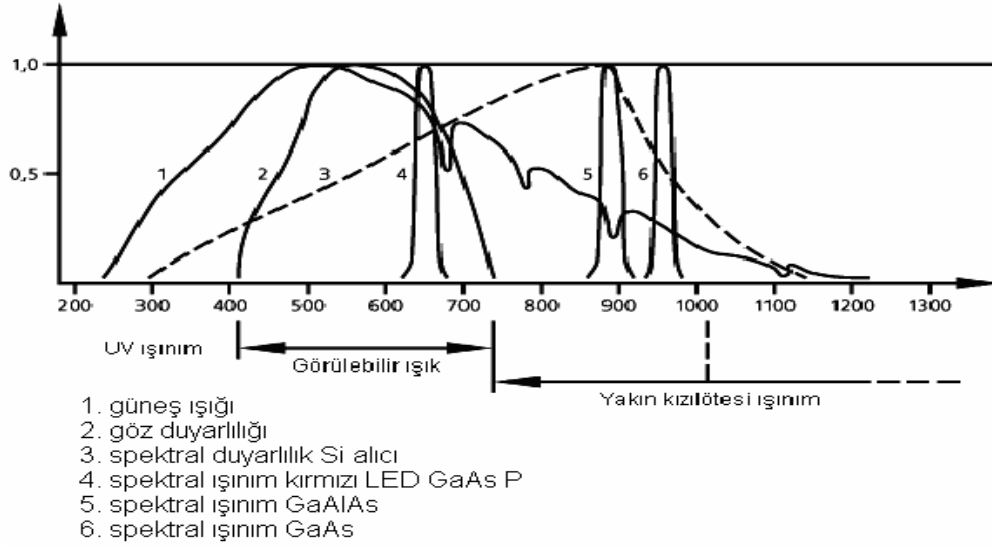


Şekil 1.1 Elektromanyetik ışıma dağılımı (Spektrum).

Tablo 1.1 Optik spektrum sınıflandırması.

| Dalga boyu aralığı          | Işınım tanımlama |
|-----------------------------|------------------|
| 100 nm - 280 nm             | UV - C           |
| 280 nm - 315 nm             | UV - B           |
| 315 nm - 380 nm             | UV - A           |
| 380 nm - 440 nm             | Açık mor         |
| 440 nm - 495 nm             | Açık mavi        |
| 495 nm - 558 nm             | Açık yeşil       |
| 558 nm - 640 nm             | Açık sarı        |
| 640 nm - 750 nm             | Açık kırmızı     |
| 750 nm - 1400 nm            | IR - A           |
| 1,4 mm - 3,0 $\mu\text{m}$  | IR - B           |
| 3,0 mm - 1000 $\mu\text{m}$ | IR - C           |

Bölgeler arasındaki geçiş ve görülebilir ışığın renkleri arasındaki geçiş süreklidir (gökkuşağı). Optoelektronikte genellikle ışık kaynağı olarak dalga boyu 880 nm olan kızıl ötesi (infrared) ışık ve 660 nm olan kırmızı ışık kullanılır (Tablo 1.1, şekil 1.2).



Şekil 1.2 Spektral dağılım (standartlaştırılmış).

Optik sensör tasarımlarında kızıl ötesi ışık olası dış kaynakların etkilerine karşı olabildiğince çok bağımsızlık kazandırmak için çeşitli nedenlerle kullanılır. Birincisi, alıcı olarak kullanılan transistörün en yüksek duyarlılığa kızıl ötesi ışıktaki sahip olmasıdır. İkincisi, çok küçük toz parçalarının çapından bile daha uzun dalga boyu olan ışığın hiçbir sorunla karşılaşmadan bu parçacıkları geçebilmesidir. Kirlenme ve toza karşı koruma sağlamada uzun dalga boylu ışınım (UV değil IR) kullanımının nedeni budur. Üçüncüsü, kızıl ötesi ışık kullanımıyla sensörler görülebilir aralıktaki dış ışık kaynaklarından daha az etkilenir. Kimyasal optik sensörler, optik sensörlerin bazı bileşenlerinden yararlanır.

### ***1.1.2 Kimyasal Optik Sensörlerin Gelişimi***

Kimyasal optik sensörler hızla gelişen bir araştırma alanıdır. Optik ölçümler için önerilen sensör ve kimyasallar oldukça çeşitlidir.

Literatürde sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

“Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör, analizörün gerekli bir bileşenidir. Sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir.

Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir:

A- reseptör kısmı

B- transducer kısmı.

Bazı sensörler, bir membran ayraç (separator) içerebilir. Bir sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transducer tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transducer kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transducer seçimlilik göstermez”.

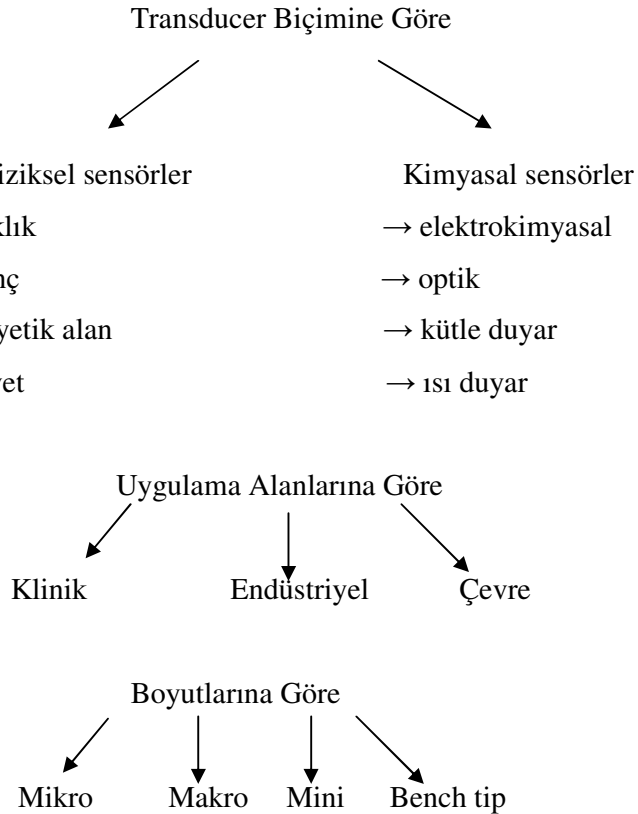
Wolfbeis’e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün konsantrasyonunu kantitatif ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliği vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğin içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir.

## 1.2 Sensörlerin Analitik Yönü ve Sınıflandırılması

Günümüzde doğal iyonoforlar ve sentetik iyonoforların çok gelişmesi, yeni kromoiyonoforların sentezlenmesi, bunların polimer membrana immobilizasyonu, iyon seçimli tanıma sayesinde  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Rb^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NCS^-$  ve  $HCO_3^-$  iyonlarının tayinleri (aktivite ölçümleri) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bunun yanısıra  $CO_2$ ,  $O_2$  vb. gazlar, glikoz,  $H_2O_2$  vb. moleküler yapılar da tayin edilebilmektedir.

Sensörler pek çok yönden sınıflandırılabilir. Transducer'in çalışma prensibine göre fiziksel ve kimyasal sensörler olarak iki ana grupta toplanabilirler.

Boyutları ya da uygulamaları açısından ya da tersinir ya da tersinir olmayan olarak da sınıflandırılmaları mümkündür.



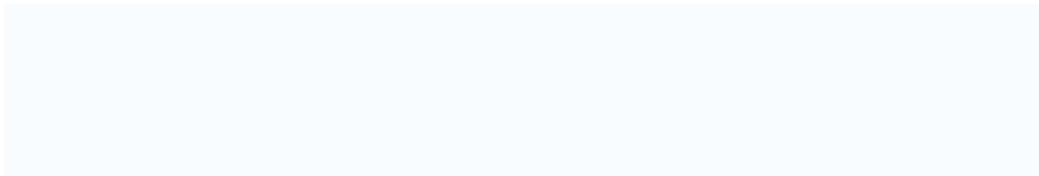
Literatür incelemeleri mevcut optik ve elektrokimyasal sensörlerin, sınıflandırmada yer alan sensörlerin ana bölümünü oluşturduklarını göstermektedir.

Optik sensörler analitik kimyanın pek çok alanında önemli bir rol oynamaktadır. Bu sensörlerde reseptör ile analitin etkileşimi optik bilgiye dönüştürülür. Analitik sinyal olarak kullanılabilen optik özellikler; absorbans, yansıma, luminesans (floresans ve fosforesans), refraktif indeks, ışık saçılması, polarizasyon ve optotermal etkileri içermektedir. Optik sensörler; sinyalin merkezini gösteren ve optik elektrod yaklaşımı ile “optrodes” ya da “optodes” olarak isimlendirilirler. Bu ifade temel bilginin elektriksel olmaktan çok optik olduğunu vurgulamaktadır.

Optik sensörlerin tarihi, pH'a duyarlı indikatörlerin selüloza immobilize edilmesiyle pH-indikatör şeritlerinin geliştirilmesine kadar izlenebilir. 1930'larda Kautsky ve Hirsch oksijenin düşük seviyelerinin tayini için bir metot önermiştir. Bergman, polisiklik aromatik hidrokarbonların floresansında oksijenin sönmeme (quenching) etkisini ilk kez açıklamıştır. Lübbers ve Opitz oksijenin algılanması için pirenbutirik asit kullanmış ve Bergman da karbon dioksit için ilk optik ölçüm tasarımını sunmuştur.

Önemli bir gelişme geleneksel ölçüm teknikleri fiber optiklere birleştirildiğinde gerçekleştirilmiştir. İlk kez Hesse kimyasal türler için bir fiber optik sensörü tanımlamıştır. Oksijen ve iyodür için geliştirilen sensörler patent ile sonuçlanmış ve hem fiber bandı hem de tek fiber yaklaşımları ile açıklanmıştır.

Seitz kemiluminesansa dayalı olan optik sensörlerin gelişimini başlatmıştır. Bu başlangıç faaliyetlerinin ardından gelen son 10 yılda fiber optik kimyasal sensör teknolojisinde büyük bir gelişme görülmüştür.



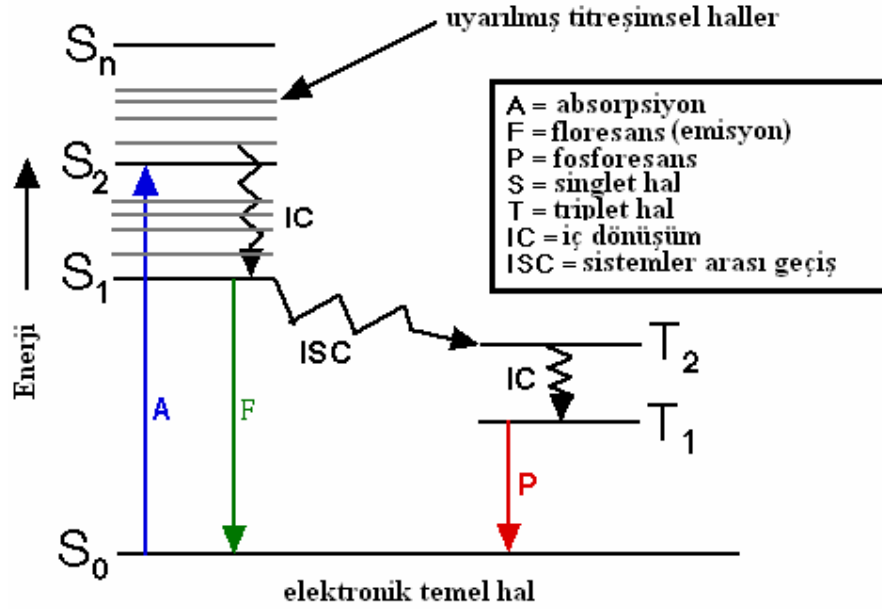
### 1.3 Floresans Spektroskopisi

Optik sensör tasarımlarında çok kullanılan tekniklerden biri emisyon ölçümüdür. Emisyon ölçümünün ilk temelleri konvensiyonel floresans spektroskopisine dayanır. Floresans spektroskopisi veya florimetri elektromanyetik spektroskopinin türlerinden biridir. UV veya görünür ışık ile bazı moleküllerdeki elektronları uyararak daha düşük enerjili ışık yaymalarına neden olur. Absorpsiyon spektroskopisi bu tekniğin tamamlayıcısı gibi düşünülebilir.

Moleküllerin çeşitli enerji düzeylerine sahip olduğu düşünülmektedir. Floresans spektroskopisi elektronik haller ve titreşim düzeyleri üzerine kuruludur. Genellikle çalışılan molekülün temel enerji düzeyinde olduğu ve bir foton absorplayarak daha yüksek bir enerji düzeyinin herhangi bir titreşim seviyesine uyarıldığı düşünülür.

Molekül tekrar temel haldeki elektronik düzeyin titreşim seviyelerinden birine düşerken bir foton yayar. Bu fotonlar farklı enerji ve frekanslara sahiptir. Uyarılmış bir molekülün yaydığı fotonlar Gaus tipi eğrilere uyan bir dağılım gösterirler.

Floresans spektroskopisi, bu eğrilerin analizlenmesi ve titreşim seviyelerinin yapılarının anlaşılmasında kullanılır. Şekil 1.3’de floresans spektroskopisine temel olan Jablonski Diyagramı gösterilmiştir.  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_n$  temel ve uyarılmış singlet enerji düzeylerini gösterirken,  $T_1$  ve  $T_2$  temel ve uyarılmış triplet halleri göstermektedir.



Şekil 1.3 Jablonski Diyagramı.

Floresans ışımının ömrü  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  s aralığındadır. Floresans ışınları genel olarak  $\pi^* \rightarrow \pi$  ve  $\pi^* \rightarrow n$  elektronik geçişlerinden meydana gelir. Bu geçişlerden meydana gelen floresans şiddetlidir. Bu tür geçişler yapan maddelerin kuantum verimleri yüksek olur.

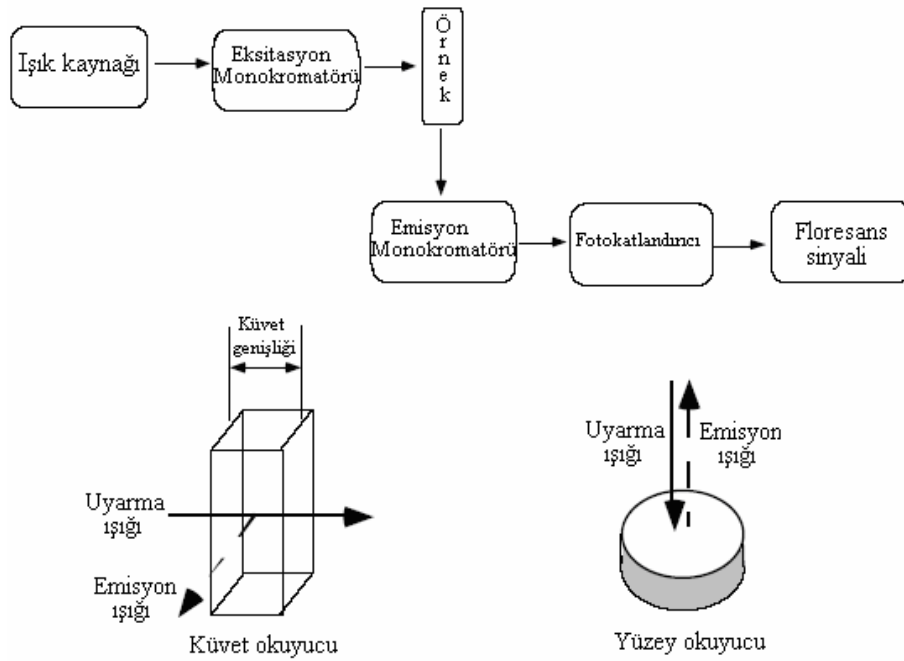
Floresans spektroskopisi Lambert-Beer yasasına uyar. Ancak oldukça düşük derişimlerde çalışılmalıdır. Yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapma, maddenin kendi kendini söndürmesi (self-quenching), maddenin kendi emisyonunu absorplaması, iki uyarılmış molekülün çarpışması sonucu moleküllerin enerjisini ısı şeklinde çözelti ortamına vermesi gibi olaylar gerçekleşebilir. Floresans spektroskopisi absorpsiyon spektroskopisinden yaklaşık 1000 kez daha duyar bir yöntemdir.

### 1.3.1 Floresans Ölçüm Cihazları

Bir floresans ölçüm cihazının şematik yapısı aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.4). Floresans ölçüm cihazlarının UV-Görünür Bölge spektrometresi ile ortak yönleri olmakla beraber gelen ışın demeti ile emisyon kaynaklı ışın demeti arasındaki açı 90

derecedir. Bu cihazlarda uyarma ve emisyon monokromatörü olmak üzere 2 adet monokromatör bulunmaktadır. Işık kaynağı olarak en çok düşük basınçlı civa ark lambası ve yüksek basınçlı ksenon ark lambası kullanılır. Son zamanlarda geliştirilen spektrofotometrik cihazlarda küvetin yerini fiber optik probalar almaya başlamıştır. Bu cihaz bileşenleri ölçüm kuvvetleri ile dönüşümlü olarak kullanılabilir.

Floresans spektroskopisi konjuge çift bağlar içeren organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizinde, uygun kromofor bulunması durumunda kation ya da anyonların kantitatif tayininde kullanılabilir. Örneğin, alüminyum-morin kompleksi oluşturularak alüminyumun direk kantitatif tayini veya alüminyum-alizarin garnet A şelat kompleksi oluşturulup üzerine florür çözeltisi eklenerek florürün kantitatif tayini gerçekleştirilebilir. Günümüzde çok sayıda kation veya anyonun kantitatif tayinine yönelik floresans özellikte probalar geliştirilmiştir.



Şekil 1.4 Bir floresans spektroskopisi cihazının şematik gösterimi.

### **1.3.2 Kuantum Verimi**

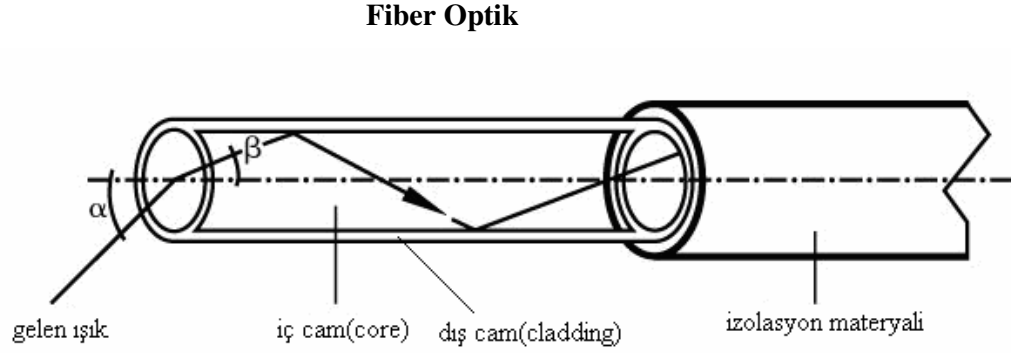
Kavramsal olarak kuantum verimi ( $\theta_F$ ) , yayılan fotonların absorplanan fotonlara oranı olarak tanımlanabilir. Kuantum veriminin 1 olması durumunda absorplanan ışığın tamamının emisyon şeklinde geri verildiği varsayılır. Kuantum verimi hesaplamada birçok yaklaşım vardır. Tüm yaklaşımlardaki ortak nokta kuantum verimi bilinen bir referans madde ile bilinmeyen maddenin spektral performansını karşılaştırmaktır. Kuantum verimleri referans ve analit açısından tek nokta için yapılan ölçümlerle hesaplanabileceği gibi referans ve analit için belirli derişim aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranından da hesaplanabilir. Bu çalışmada eğim oranları yöntemi tercih edilmiştir.

### **1.4 Optik Fiberler**

Fiberler iletişim endüstrisinin gelişen bir bileşenidir. Optik fiberler, elektrik iletiminde kullanılan ve bakır teller içeren kablolarla benzetilebilir. Ancak optik fiberlerde bakır teller optik materyaller ile yer değiştirmiştir. Bu optik materyaller pulslu ya da pulsluz ışığın transferinde kullanılır.

Bir optik fiber, kırma indisleri birbirinden farklı iki materyalden yapılmış iç içe geçmiş iki cam boru gibi düşünülebilir. Optik fiberler toplam iç yansıma olayına dayalıdır. Işık bir seri iç yansımayla kırma indisleri birbirinden farklı iki saydam materyal boyunca ilerleyebilir. İlk fiberlerde (1950'ler) ışık şiddetinde kayıplar görülmüştür. 1970 ve 1980'lerde hızla gelişen cam fiberler ve yüksek saflıkta materyal kullanılmaya başlanması optik geçirme (iletme) kayıplarını minimuma indirmiştir.

Aşağıdaki şekilde bir optik fiberin yapısı görülmektedir (Şekil 1.5):



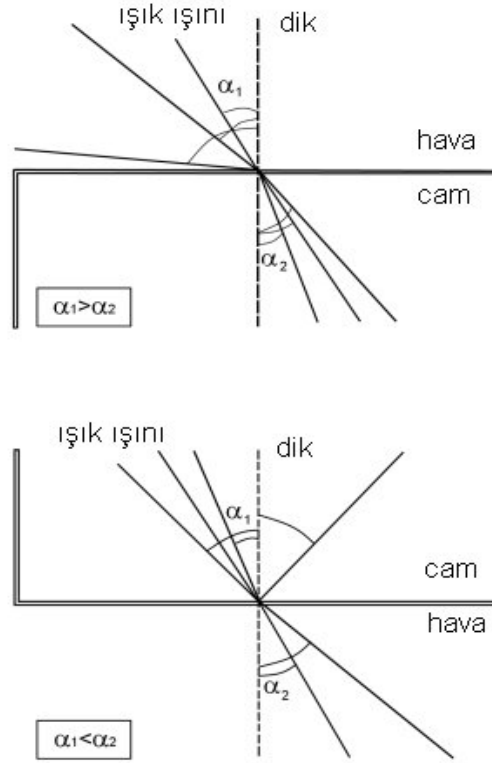
Şekil 1.5 Bir optik fiberin yapısı.

Optik fiberin çalışmasında temel olan toplam yansımayla ilgili daha detaylı bilgi aşağıda verilmiştir. Kırma indisi farklı bir ortamdan başka bir ortama geçen ışık ışını, kırılma yasalarına uygun olarak kırılır:

$$n_1/n_2 = \sin \theta_2 / \sin \theta_1$$

Yani, ışın artık doğrusal değildir ( $n_1$  ve  $n_2$ , materyale ve dalga boyuna bağlı olan ortamın kırılma katsayısıdır.)

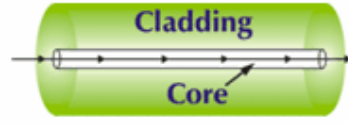
Kırılma, aynı zamanda geliş açısına bağlı olmakla birlikte ışınlar sürekli olarak normale (temas noktasında ortam sınır yüzeyine dik çizgi ) doğru kırılır (Şekil 1.6).



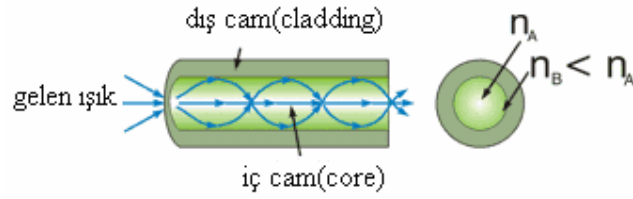
Şekil 1.6 Şeffaf bir ortamdan daha mat bir ortama geçen ışık ışınının kırılması.

Esas olarak multimode ve single mode fiberler olarak isimlendirilen iki çeşit fiber bulunmaktadır. Bir multimode fiber, step index ve graded index fiber olmak üzere iki türlü yapılandırılabilir. Benzer şekilde bir single mode optik fiber de step index ve graded index olarak tasarlanabilir (Şekil 1.7, şekil 1.8, şekil 1.9).

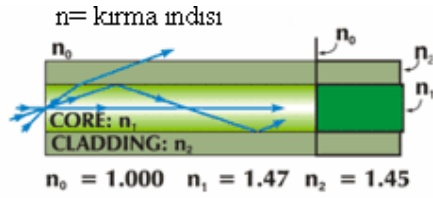
Multimode optik fiberler; birden çok modda gelen ışığı iletilebilir. Single mode optik fiber ise bir modda gelen ışığı iletilebilir. Step index fiberlerde core boyunca materyalin kırma indisi sabitken graded index fiberlerde cladding bölgesine yaklaştıkça azalır.



Şekil 1.7 Single mode step index fiberin şematik gösterilişi.

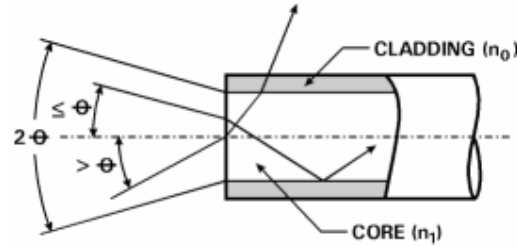


Şekil 1.8 Multimode graded index fiberin şematik gösterilişi.



Şekil 1.9 Multimode step index fiberin şematik gösterilişi.

Bir optik fibere ışık girişini kabul açısı (numerical aperture, NA) belirler (Şekil 1.10). Kabul açısı, optik fiberin core ve cladding bölgelerinin kırma indislerinin oranıdır. Optik fibere NA'dan daha büyük bir açı ile gelen ışın fiber içerisinde ilerleyemez.



Şekil 1.10 Fiber optiğe ışık girişinin şematik gösterilişi.

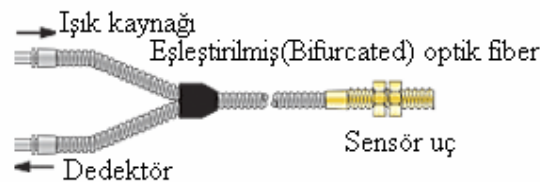
$$NA = \sin \theta (n_1 - n_0)^{1/2}$$

Optik fiberlerin materyale bağlı ışığı geçirme karakteristiklikleri tablo 1.2’de verilmektedir (Çağlar, 1998).

Tablo 1.2 Geniş çapta kullanılan optik fiberler ve geçirme karakteristikleri tabloda gösterilmektedir.

| Fiberler ve Geçirme Karakteristikleri |              |                                 |                         |
|---------------------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|
| Materyal                              | Tip          | Geçirmenin dalgaboyu, $\lambda$ | Nominal çap             |
| Plastik                               | Tekli, demet | 500-900 nm                      | > 600 $\mu\text{m}$     |
| Silika                                | Tekli, demet | 600-1800 nm                     | > 150 $\mu\text{m}$     |
| Kuartz                                | Tekli, demet | 200-1800 nm                     | 200 $\mu\text{m}$ -3 mm |
| Florür Fiberler                       | Tekli        | 220-IR. Reg                     | > 300 $\mu\text{m}$     |

Fiber optik sensör tasarımlarında iki temel teknoloji vardır. Birinci türde sensör ajan optik fibere ya da fiber bandına tutturulur. Sensör yüzeyleri genel olarak cam, selüloz ya da poliestere gibi destek üzerinde üretilir. İkinci teknikte, sensör ajan fiber core üzerinde oluşturulur (Wolfbeis, 1995).



Şekil 1.11 Eşleştirilmiş fiber optik.

Fiber optik sensör tasarımlarında eşleştirilmiş (bifurcated) optik fiber bir ucundan ışık kaynağı ile yüzyüze getirilmelidir (Şekil 1.11). Yaygın olarak kullanılan ışık kaynakları ışık yayan diyotlar (light emitting diodes, LEDs) ile lazerlerdir. Lazerler istenilen dalga boyunda monokromatik ışık verirken LED'ler 450 - >1000nm aralığında yaklaşık olarak 20 nm band genişliğine sahip ışığı üretebilmektedir. Sensör tasarımlarında dedektör olarak ise fotokatlandırıcı tüpler (PMT) ve amplifikatörler kullanılmaktadır.

#### ***1.4.1 Fiber Optik Sensörlerin Kullanım Alanları***

Optik fiberler en çok iletişim, bilgisayar, sinyal iletimi, endüstriyel ortamlarda kontrol ve telemetri (uzaktan algılama, ölçme ve nakletme) için ve görüntüleme amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Fiber optik sensörlerin en önemli avantajı elektriksel gürültülerden bağımsız olmasıdır. Kıvılcım saçma olasılığı olmadığından rafinerilerde, madencilikte, eczacılıkta ve kimyasal işlemlerde güvenle kullanılabilir.

#### ***1.4.2 Fiber Optik Kimyasal Sensörlerde Enstrümantasyon***

Fiber optik kimyasal sensörler (FOKS) için kullanılan enstrümantasyon geleneksel spektroskopik sistemlerden çok farklı değildir. FOKS enstrümantasyonu beş ana kısım içerir.

- (1) Bir ışık kaynağı
- (2) bir veya daha fazla optik fiber veya fiber topluluğu
- (3) hedef kimyasal türlerin derişimini ölçülebilir ışık bileşenine dönüştürmek için sinyal dönüştürücü (transducer)
- (4) sinyal işleme ünitesi
- (5) bilgisayar çıkışı.

Kaynaktan gelen ışık, optik fiber ile yüzleştirilir. Işık kaynağı bir LED lamba ise fiber sistemlerinin bağlantıları ve bir ışık doğrultucu aparat (collimator), lazer lamba ise bir grating yardımıyla fiberin içine gönderilir ve optik özelliğın etkileneceğı sensör ajanın bulunduğı bölgeye yönlendirilir. Bu tür sistemlerde genellikle floresans şiddetindeki değışmeler ölçüldüğünden gelen uyarıcı ışık ile yeni oluşan ve değıerlendirilmesi gereken bir floresans sinyali söz konusudur. Fiber optik sistemlerle ölçüm yapabilmek için gelen ışık ile oluşan floresans emisyonunun dalga boyu arasında en az 30 nm’lik bir fark olması istenir. Aynı fiber üzerinden geri dönen modifiye edilmiş ışık bir fotokatlandırıcı tüp (PMT) üzerine gönderilip amplifiye edildikten sonra toplanır ve sinyal işleme ünitesine yönlendirilir.

FOKS içeren enstrümantasyon sistemleri çevredeki ışığın gürültüsünü önlemek için kaynak modülasyonunu kullanır. Modülasyon pulsarı kare dalga elektronik osilatörü, sinyal jeneratörü ya da lock-in amplifier aracılığı ile sağlanır. Bu teknik çevredeki ışık etkisinden kaçınmak için dönüştürücü (transducer) ve kimyasal türleri ışıktan izole edilmiş bir ortama koymayı gerektirmez.

Kullanılan ışık kaynakları klasik spektroskopik cihazlarda olduğı gibi akkor lambalar (tungsten, tungsten-halojen veya xsenon ve kuarz-halojen lambalar) veya lazerler (argon-iyon, He-Ne, diyot, Nd-YAG ve boya-lazerler) ve ışık yayan diyotlar (Light Emitting Diodes, LED’s) (Wolfbeis ve Taib) olabilir.

Yarı iletkenlerden oluşan LED’ler yüksek kararlılık ve düşük güç tüketimi, güvenilirlik, küçük boyut, sağlamlık gibi avantajlar sağlar ve genel olarak optik bağlantı veya monokromatör gerektirmez. Şu anda 480nm’den IR bölgeye kadar dalga boyu aralığı sunan pek çok LED türü bulunmaktadır. LED’ler elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine ait dalga boylarında ve daha çok dar bantlı kaynaklar (20–40nm) halinde bulunabilir. LED’lerin genlik ve frekans spektrumları hem sıcaklık hem de eskime ile kayıp göstermektedir. Bazı LED’lerin çalışma dalga boyları tablo 1.3’te verilmektedir.

Tablo 1.3 Bazı LED'lerin çalışma dalga boyları.

| <u>LED</u> | <u>Çalışma dalga boyu <math>\lambda</math> (nm)</u> |
|------------|-----------------------------------------------------|
| Sarı       | 580                                                 |
| Mavi       | 450–480                                             |
| Yeşil      | 565–570                                             |
| Kırmızı    | 635–700                                             |
| IR         | 935                                                 |

FOKS sistemlerinde LED'leri kullanan pek çok teknik tablo 1.4'te verilmektedir. Kullanılan ölçüm teknikleri floresans, absorpsiyon, yansıma, refraktif indeks ve renktir. Burada kullanılan üç ana elektronik sinyal işleme tekniği vardır: analog sistem, analog ve dijital sistem karışımı ve bilgisayar destekli analog veya analog/dijital sistemler. Gerekli sinyali türetmek için kullanılan metotlar direk ölçümleri, direk referanslamayı ve lock-in ya da kesikli (pulsu) referanslamayı içermektedir. Ölçüm tekniklerine ve uygun sinyal işlemlerine göre sınıflandırılan bazı LED esaslı enstrümanlar tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 1.4 Pek çok çalışma FOKS enstrümanında LED'leri kullanır.

| LED     | Pik           | Ölçüm            |                |                             |                          |
|---------|---------------|------------------|----------------|-----------------------------|--------------------------|
|         |               | Optik            | Kimyasal       | Teknik                      |                          |
| Renk    | $\lambda$ /nm | Açıklama         |                |                             |                          |
| Kırmızı | 635           | Yansıma          | pH             | Dijital metre               | Analog işlem             |
| IR      | 860           | Refraktif indeks | Sıcaklık       | Referanslama                | Bilgisayar destekli      |
| Sarı    | 580           | Absorpsiyon      | Buhar değişimi | Referanslama                | Tüm analog dedektörleri  |
| Mavi    | 480           | Fluoresans       | Oksijen        | Lock-in                     | Modülasyon kullanımı     |
| Yeşil   | 565           | Absorpsiyon      | Azot pH        | 2 dedektör ile referanslama | Modülasyon kullanımı yok |

Transducer; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren kısımdır. Optik dönüştürücü (transducer), normal olarak analite özgü olan immobilize edilmiş kimyasal belirteçleri içerir ve bu belirteç sistemleri çoğunlukla katı fazda kullanılır. Belirteç faz, fiberin ucuna dip-coating tekniği ile polimerik membranla hapsedilmiş olarak tutturulur. Bunun yanında optik fiberler silanlama gibi tekniklerle modifiye edilebilir ve belirteç kovalent bağlarla fiberin ucuna ya da belirli bir bölgesine tutturulabilir.

## **1.5 Ölçüm Teknikleri**

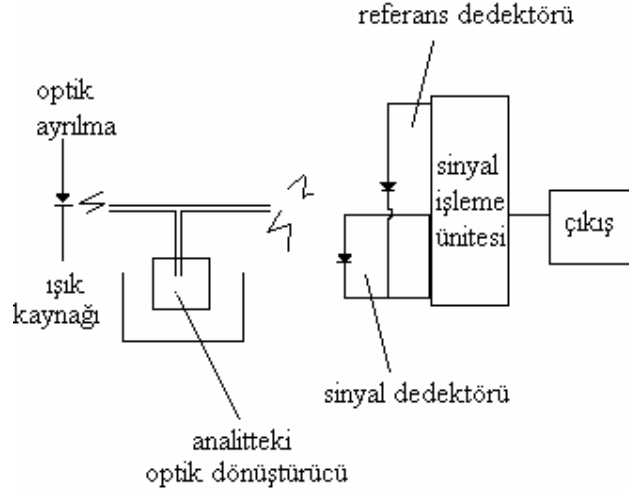
Ölçüm teknikleri iki ana grupta sınıflandırılabilir; direk ölçümler ve referanslama teknikleri.

### ***1.5.1 Direk Ölçümler***

Direk ölçüm tekniği küçük ve taşınabilir cihazlarda uygulanabilecek en basit ve en ucuz metottur. Direk ölçüm metotlarında sinyal, ya optik modülasyondan ya da sürekli kaynak veya ayarlanan kaynakların optik modülasyonundan gelen pulsların birleştirilmesiyle doğrudan elde edilir.

### ***1.5.2 Referanslama Tekniği***

Bu teknikte bir veya daha fazla kaynaktan gelen iki eşdeğer ışık demeti kullanır. Bunlardan biri ölçüm için kullanılırken diğeri direk olarak dedektöre kıyaslama amacıyla yönlendirilir. Tek bir ışık kaynağı olması durumunda optik fiber ayırma (splitting) tekniği kaynaktan gelen ışığı bölmek için kullanılır. Şekil 1.12 basit bir referanslama tekniğini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 1.12 Basit bir referanslama tekniği.

## 1.6 Sensör Türleri

### 1.6.1 Oksijen Sensörleri

Oksijen, optik sensörlerde en yaygın şekilde lüminesansın sönümlenmesi aracılığıyla ölçülebilir. Oksijen geçirgenliği yüksek bir polimere oksijen duyar boyanın immobilize edilmesi ve bu kısmın optik sistemin uygun yerine yerleştirilmesi gerekir. Oksijen sensörü tasarımlarında kullanılan çoğu indikatör kovalent bağlanma için uygun fonksiyonel gruplara sahip değildir, bu yüzden genel olarak fiziksel immobilizasyon ya da iyon bağlayan membranlarda immobilizasyon tercih edilir.

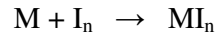
Lipofilik oksijen indikatörlerini immobilize etmek için basit bir yol, PVC veya silikon gibi hidrofobik polimerlerde çözmektir. Silikon oldukça iyi oksijen geçirgenliğine ve çözünürlüğüne sahiptir, fakat çoğu boya için zayıf bir çözücüdür.

### 1.6.2 Karbon dioksit Sensörleri

Genel olarak, gaz fazdaki karbon dioksit IR esaslı sensörlerle incelenmiştir. Çözünmüş karbon dioksiti ölçmek için en çok tercih edilen metot, elektrokimyasal metottur. Karbon dioksiti geçiren fakat protonu geçirmeyen seçimli geçirgen polimerden oluşan bir membrandan geçen CO<sub>2</sub> elektrodun içerisindeki tampon çözeltinin pH'ında değişmelere neden olur. Bu tasarım elektrokimyasal yaklaşıma benzerliğiyle çalışır. Diğer sensörler proton geçirmeyen bir polimere (tamponsuz) hapsedilen hidratlanmış pH indikatörüne dayanır. Karbon dioksit duyar membran, boyanın mikroçevresinde karbon dioksit'e bağlı pH değişikliğinden dolayı pH indikatörünün renk değiştirmesine neden olur.

### 1.6.3 İyon Sensörleri

Prensipte iyon algılama, metale seçimli indikatörün bir katı faza immobilizasyonunu gerektirir. Burada, indikatör ile metal iyonu birleştiği zaman immobilize indikatörün optik özellikleri değişir:



Yanıt aralığı metal-indikatör reaksiyonu için denge sabiti,  $K_f$  ile tanımlanır

$$K_f = [MI_n] / [M] [I_n]$$

ve kabaca  $pM = \log K_f + 1$ 'e uymaktadır. Bu eşitlik immobilize pH indikatörü için gözlenen  $pH = pK_a \pm 1$ 'in yanıt aralığına benzer.  $pM < \log K_f - 1$  olduğunda indikatörün metal iyonu ile doyurulması gerekir.  $pM > \log K_f - 1$  olduğunda çoğu indikatör metal ile birleşmemiş durumdadır.

Optik sensörler ile anyon tayini en az katyon ölçümleri kadar çok ilgi görmüştür. Ligand değişim reaksiyonları ligandlar olarak rol oynayan bu anyonların seçimli tayinine olanak verir. Bununla birlikte, seçimlilik ve belirli bir uygulamada denge sabiti uygun bir sistem bulmak problemdir.

#### ***1.6.4 Katyon Sensörleri***

Günümüzde birçok katyon için seçimli ve düşük tayin limitlerinde analize olanak veren kromoiyonoforlar geliştirilmiştir. Bu kromoiyonoforlar polimer ya da camsı matrikslere immobilize edilerek absorpsiyon ya da emisyon ölçümüne dayalı tayinler gerçekleştirilir. Çoğu geçiş metal iyonları UV/Görünür/Yakın IR de d-d geçişlerinden dolayı absorpsiyon bandlarına sahiptir. Molar absorptivite bu geçişlerde düşük olduğu için, 10–100 L/mol.cm, bu geçişler sadece metal iyonu derişimi yüksekse yerinde ölçümler için faydalıdır.

#### ***1.6.5 Anyon Sensörleri***

Anyon seçimli indikatörlerin gelişimi oldukça güç olmuştur. Anyon seçimliliğinde pek çok anyonun floresansı sönmüleyebilme farklılıklarının avantajından yararlanılır. Özellikle paramanyetik ve yüksek atom numaralı anyonlar iyi sönmüleyici olma eğilimindedir. İndirgeyici ya da yükseltgeyici etmen olarak rol oynayan anyonlar renkli boyalar üzerindeki etkilerinden ölçülebilir. Daha genel bir yaklaşım anyonları seçimli bağlayan maddelerin tayinine dayalı olandır. Anyonları seçimli bağlayan iyonoforlar geliştirilmektedir, fakat bu alan katyon seçimli iyonoforların gelişiminin ardından yavaş ilerlemektedir.

#### ***1.6.6 pH Sensörleri***

Optik pH sensörleri belirli indikatör moleküllerinin absorbans veya lüminesansının pH'a bağlı değişmesine dayalıdır. Optik sensörlerde böyle indikatörler katı desteğe kimyasal ya da fiziksel olarak immobilize edilir ve ince bir yüzey olarak yayılır ya da kaplanır. Bilgi taşıyıcı olarak floresans özelliğine sahip pH optodları ilk kez

selülozda kovalent bağlı immobilize fluoreseinamini kullanarak fizyolojik pH ölçümleri için sensörler tanımlayan Seitz ve yardımcısı tarafından kullanıldı. Bu arada, selüloz, cam, poliakrilamid ve hatta polistiren içeren diğer pek çok materyal indikatörlerin immobilizasyonu açısından değerlendirilmiştir. Son zamanlarda, sol-jel camları optik saydamlığı, esnekliği, mekanik ve kimyasal kararlılığından dolayı kimyasal olarak duyar optik materyaller için matriks olarak büyük ilgi görmektedir. Bu nedenle, sol-jeller  $H^+$ , metal iyonları, inorganik anyonlar, glukoz, oksijen ve amonyak gibi analitlerin kimyasal ölçümlere uygulanması açısından yaygın bir şekilde çalışılmıştır.

### **1.6.7 Optik Biyosensörler**

Optik biyosensörler alanındaki araştırmalar glukoz, üre, laktat, amino asit, sakkaroz, hidrojen peroksit, toksik metal iyonları ve pestisitler gibi birçok türün tayinine olanak verir. Bunlar immobilize enzimlerin kullanımına ve optik tayinine dayalıdır. Bu alandaki mevcut çalışmalar; belirli ve immobilize edilmiş enzimleri, substratları, indirgeyici reaktifleri içerir. Genellikle enzimatik reaksiyon sonucu meydana gelen kimyasal ya da fizikokimyasal değişimin ölçülmesini esas alır. Absorpsiyon, floresans ve biyoluminesans esaslı birçok sensör tanımlanmıştır.

## **1.7 Polimerik Desteklerin Genel Özellikleri**

Polimer kimyası optik sensör teknolojisinin oldukça önemli bir kısmıdır. Polimer seçimi, polimerin analite geçirgenliği, kararlılığı ve kullanılabilirliği, boya immobilizasyonu için uygunluğu, optrodların yapılışında kullanılan diğer materyallerle ve incelenecek olan örneklerle uyumluluğu açısından önemlidir.

Optrodlarda kullanılan polimerler aşağıdaki özelliklerin bir ya da daha fazlasına sahip olabilir.

- İmmobilize edilen boya (kromoiyonofor) için katı bir destek olarak rol oynar.
- İmmobilize edilecek materyal için bir çözgen ya da hapsedilecek yer olarak rol oynar.

- Çoğu polimerin yarı geçirgenlik avantajından dolayı belirli türler için seçimlilik sağlar.
- Polimerik kaplamalar hassas çalışmalar için koruyucu olarak kullanılır.
- Optrodun optik sistemine giriş yapabilecek çevredeki ışığı izole etmek için optik yalıtkan olarak hizmet eder (örneğin, siyah PTFE).

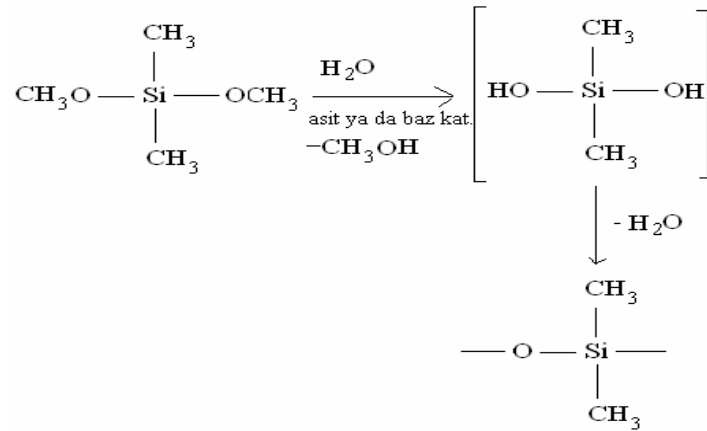
Polimer materyalinin seçimi sensör performansında önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin yanıt süresi, gazların veya sıvıların difüzyon katsayıları ve polimerde gazın çözünürlüğünden dolayı söndürme etkisi materyal seçiminde belirleyici olur.

Polistiren ve polietilenler gibi bazı polimerler UV uyarması altında içsel floresans gösterebilir. Diğer yandan polivinil klorürler, polivinil alkoller ve polisiloksanlar 300nm altında uyarıldıklarında spektral açıdan temizdir. Bununla birlikte çoğu organik polimerin yumuşak ve daha geçirgen yapılması için plastikleştirici eklenir (Wolfbeis, 1995, Vol. I).

Polimerik destek olarak kullanılan polimerler beş ana grupta sınıflandırılabilir; silikonlar, hidrofobik materyaller, silika materyalleri, hidrofilik/hidrofobik materyal karışımları ve hidrofilik destekler (hidrojeller).

### **1.7.1 Silikonlar**

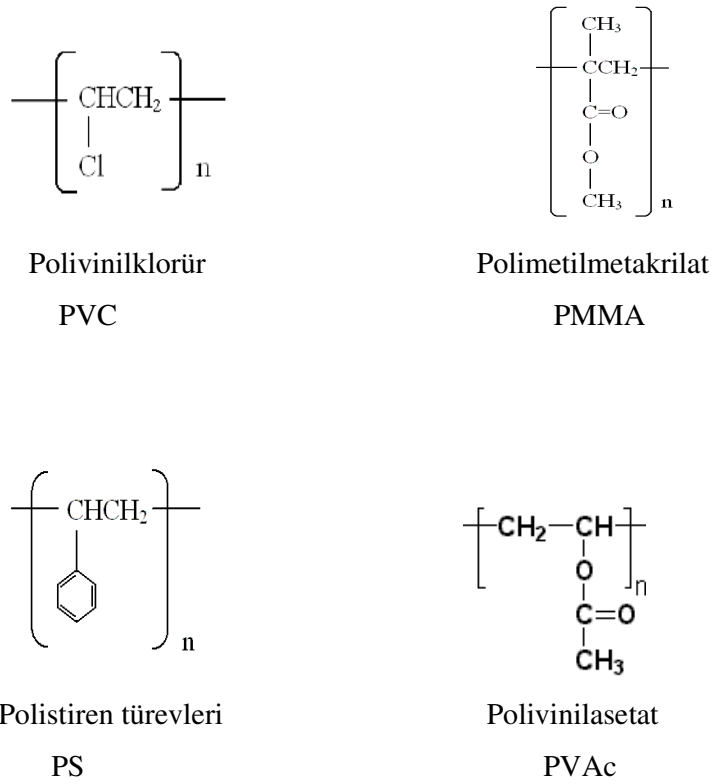
Test edilen çok çeşitli polimerler arasından silikonlar ( $R_2Si-O-R_2Si-O$ )<sub>n</sub> diğer polimerlere göre birçok gaz için yüksek geçirgenliğe ve aynı zamanda oksijen ve karbon dioksit için de yüksek çözünürlüğe sahiptir. Su buharı bile içinde hızlıca çözünür ve silikon membranda ilerler. Silikonlar oldukça iyi optik ve mekanik gaz geçirgenliğine sahip olan polimerlerdir. Diğer yandan silikonların bazı dezavantajları da vardır. Modifikasyon yüzeyine kolayca yayılmazlar. Diğer polimerlerle sınırlı uyumluluğa sahiptirler ve diğer materyallerin üzerine yapışmaları zordur. Son olarak silikonlar, birçok florofor için zayıf çözücüdür (Wolfbeis, 1995, Vol. I). Şekil 1.13'te silikonun yapısı görülmektedir.



Şekil 1.13 Silikonun yapısı.

### 1.7.2 Hidrofobik Materyaller

Polivinilklorür (PVC), polietilen, politetrafluoroetilen (PTFE) ve polistiren hidrofobik materyallerdir. Polistiren haricinde kimyasal olarak modifiye edilmeleri zordur, bu nedenle fonksiyonları, polimere nüfuz eden indikatörler için bir çözgen ya da gaz geçirgen tabaka olarak sınırlanır. Bununla birlikte böyle membranlarda membran içinden analitlerin difüzyonu ve gazların çözünürlüğü belirgin derecede azdır ve bu da oldukça sınırlı sönümleme sabitleriyle sonuçlanır. PVC ve polistiren, yüklü olmayan indikatörler için silikon kauçuktan daha iyi çözgendir. Buna karşılık PTFE silikonlar gibi zayıf çözgendir, aynı zamanda büyük moleküller için az geçirgenliğe sahiptir. Şekil 1.14'te bazı hidrofobik polimerlerin yapısı görülmektedir.



Şekil 1.14 Bazı hidrofobik polimerlerin yapıları.

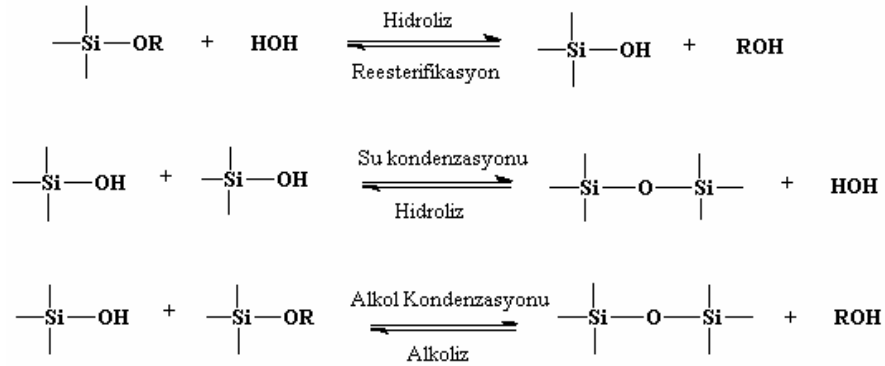
### 1.7.3 Silika Materyalleri

Birçok analite karşı geçirgen olmadığı için camın fonksiyonu, kimyasal anlamda yüzeyi modifiye edilen katı bir destek olmaktır. Camın çok kullanılmasının nedenlerinden biri kimyasal işleme tabi tutularak yüzeyinin hem hidrofilik hem de hidrofobik yapılabilmesidir. Cam şişmez ve tutulması oldukça kolaydır. Yüzey alanı küçük olmasına rağmen düz formda kullanılır. Materyale geniş bir yüzey sağlamak için düz cam destekleri üzerinde cam yataklar (glass beds) sinterlenebilir.

İlginç bir materyal olan sol-jel camları, gözenekliliği polimerizasyon kondenzasyonlarıyla belirgin derecede çeşitlendirilebilen oldukça inert inorganik camsı materyallerdir. Şekil 1.15'te sol-jel camın oluşumu ve yapısı görülmektedir. Si(OEt)<sub>4</sub>'ün kontrollü hidrolitik polikondenzasyonu ile elde edilirler. Organik boya

molekülleri bu camsı matrikslere birleştirilebilirler. Bu sol-jel camları oda sıcaklığında oluşturulurlar, enzimler ve proteinler gibi biyoaktif moleküllerin immobilizasyonunda kullanılabilirler. Bu materyal UV ve görünür bölge yakınında absorpsiyona sahip olmadığı için spektral çalışmalarda güvenle kullanılabilir.

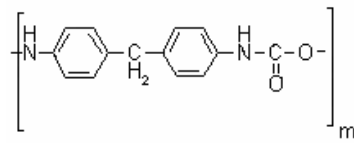
Eğer silikon atomu tetraalkoksisilan formundaysa hidroliz-kondenzasyon reaksiyonu  $\text{SiO}_2$  genel formülündeki materyal oluşumuyla sonuçlanır. Bu sol-jel reaksiyonu olarak bilinir ve cam yüzeyinde ince filmleri oluşturmak için yaygın olarak kullanılan bir metottur. Asit ve baz katalizli olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. (Plueddemann, 1982; Leyden, 1987; Knobbe, 1989; Kaufman, 1988).



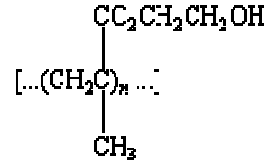
Şekil 1.15 Sol-jel camın oluşumu ve yapısı.

#### 1.7.4 Hidrofilik Destekler (Hidrojeller)

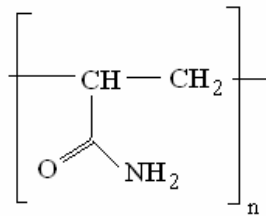
Hidrofilik destek materyalleri, -OH ve -NH gibi hidrojen köprüleme ya da polimer zincirinde  $\text{—COO}^-$  veya  $\text{—SO}_3^-$  gibi gruplarla karakterize edilir. Tipik örnekleri poliüretanlar, polisakkaritler (selülozlar), poliakrilatlar, poliakrilamidler, poliglikoller, poliiminler ve bunun gibi pek çok hidrojellerdir. Polimerizasyon ve çapraz bağlanmanın derecesine bağlı olarak suda çözünürler ya da şişerler. Genel olarak sulu çözeltiyle uyumlu oldukları halde hidrofobik polimerler ile uyumluluğu sınırlıdır (Wolfbeis, 1995, Vol I). Şekil 1.16'da bazı hidrofilik destek materyallerinin yapıları görülmektedir.



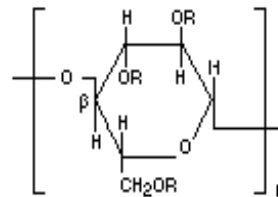
Poliüretan  
PU



Poli(2-hidroksietilmetakrilat)  
PHMA



Poliakrilamid  
PAA



Etilselüloz  
EC

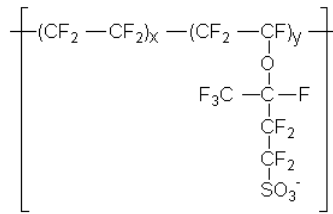
Şekil 1.16 Bazı hidrofilik destek materyallerinin yapıları.

### 1.7.5 Hidrofilik/Hidrofobik Materyallerin Karışımı

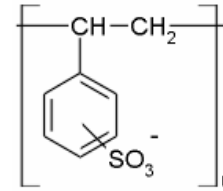
Hidrofobik polimerin yüzeyi yüklü fonksiyonel gruplarla ya da hidrofilik polimer yüzeyi apolar gruplarla modifiye edildiğinde yeni materyaller elde edilir. İndikatör için katı bir destek olarak rol oynamak ve seçimli geçirgenlik gibi avantajları vardır. Tipik örnekleri iyon değiştirici materyallerdir. Yüksek kimyasal dirence sahip iyon değiştirici membranlar polistiren/poliizopren/polistiren (SIS) tipi blok kopolimerler olup ikinci adımda yüzeyine  $\text{SO}_3^-$  grupları tutturulabilir.

Diğer katyon değiştirici materyaller hemodiyaliz ve ultrafiltrasyonda kullanılan poli(akrilonitril/metalsülfonat) kopolimer, hiperfiltrasyonda kullanılan polisülfonlar, sülfolanmış nafyon ve kısmen florlanmış polietilen olarak sıralanabilir (Dupont). Bir başka tipik zayıf anyon değiştirici materyal polietilen üzerinde metakrilik asittir.

Anyon değiştiriciler, vinilpiridin'in PTFE üzerine bağlanmasıyla ya da trimetilamonyum gruplarının polistiren yzeyei üzerine birleştirilmesiyle elde edilir. Yüklü indikatörler organik indikatörlere zıt yüklü bir çözeltilde iyon değiştirici polistiren tanelerinin ıslatılmasıyla kolayca immobilize edilir. İyon değiştirici taneciklerin küçük boyutlarından dolayı analitler ve küçük indikatör molekülleri iyon değiştirici materyalin iç kısımlarına doğru kolayca difüzlenebilirler. Proteinler, polisakkaritler hatta hücreler gibi büyük moleküller bağlanmasıyla olacağı uca ulaşamazlar. Diğer çeşitli polaritedeki polimerler kimyasal olarak modifiye edilmiş selüloz, hidrofobik ve hidrofilik monomerlerin kopolimerleri ve modifiye karboksi lateks olarak sıralanabilir (Pusch, 1984; Zhujun, 1984; Bangs, 1985; Jian, 1990). şekil 1.17'de bazı iyonik polimerlerin yapıları görölmektedir.



Nafion™



Polistiren sülfonatlar

şekil 1.17 Bazı iyonik polimerlerin yapıları.

### 1.8 İmmobilizasyon Teknikleri

İndikatör ve polimerik desteğin seğiminin ardından bir sonraki adım destek üzerine boyanın immobilizasyonudur. Algılayıcı materyalin hazırlanması için mekanik, elektrostatik ve kimyasal immobilizasyon olarak isimlendirilen üç metot vardır. Floresans indikatörler polimerlere azo-bağlamayla kovalent olarak bağlanmamalıdır, çünkü orto-hidroksi azo bileşiklerinin belirli metal kompleksleri hariç çoğu azo boyası floresans değildir. Çoğu boyanın immobilizasyonu spektral özelliklerinde küçük değişikliklerle sonuçlanır. Ayrıca pKa değerlerinde, bağlanma sabitlerinde ve özellikle dinamik sönümlenme sabitlerinde sık sık değişiklik meydana gelmektedir. Değişiklikler komşu boya molekülleri ve polimer

yüzeyi arasındaki çeşitli etkileşimleri ve aynı zamanda kovalent bağlardaki elektronik etkileri yansıtmaktadır.

### ***1.8.1 Mekanik İmmobilizasyon***

Mekanik (fiziksel) immobilizasyon, moleküllerin ayrılamadıkları bir alanda hapsedilmesini veya adsorpsiyonunu içermektedir. Hapsetme (kapsülasyon) metodu genel olarak membrana nüfuz edebilen düşük molekül ağırlıklı analitler ile tepkime veren büyük moleküllerle gerçekleştirilir. Başka deyişle, analite seçimli büyük molekül, polimer matrikse hapsedilerek analitin moleküle doğru difüzyonuna olanak verilir. Adsorpsiyon ile immobilizasyon gaz örnekler durumunda tercih edilen bir yoldur.

### ***1.8.2 Elektrostatik İmmobilizasyon***

Katı bir desteğin yüzeyine sülfon ya da kuaterner amonyum grupları gibi yüklü gruplar yerleştirildiğinde, materyal karşıt yüke sahip olan iyonları bağlamaya yatkın olmaktadır. Örneğin; sülfolanmış polistiren değişiklik gösteren bağ kuvvetleri ile katyonları bağlar. Bu etki bir çözeltiden anyonları veya katyonları uzaklaştırmak ve iyonların eser miktarlarını zenginleştirmek için kullanılır. Kuvvetli asit ya da baz ile katı fazdan uzaklaştırılabilirler. Polimer yüzeyindeki yüklü fonksiyonel gruplar aynı zamanda karşıt yüklü indikatörlerle bağlanmaya da yatkındır. Pek çok iyon değiştirici materyal ticari olarak mevcuttur ve “kuvvetli” veya “zayıf” iyon değiştiriciler olarak sınıflandırılabilir. Bu, materyalin katyon ve anyona ayrı ayrı bağlanma kuvvetiyle ilgilidir. Elektrostatik immobilizasyonun ana avantajı işlemin kolay olması ve tekrarlanabilirliğidir. Yükleme immobilizasyon zamanıyla kolayca yönlendirilebilir.

### 1.8.3 Kimyasal (kovalent) İmmobilizasyon

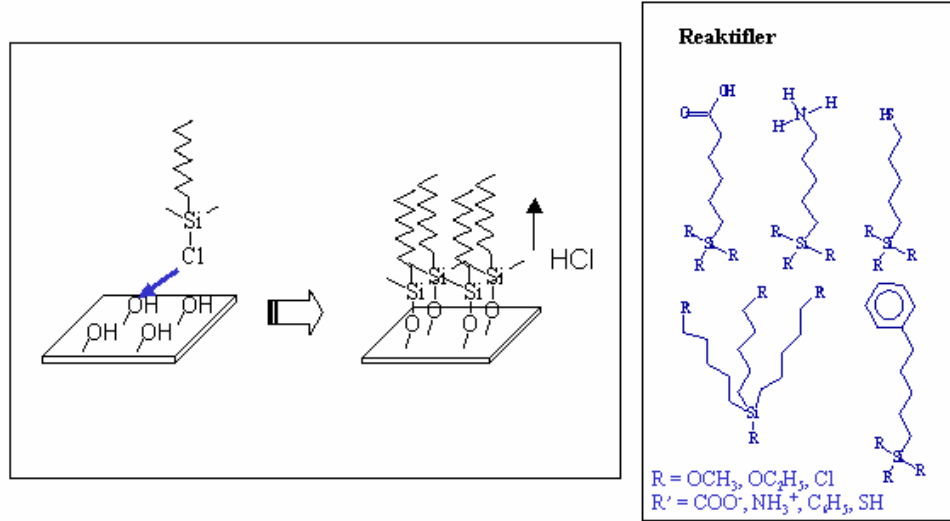
Kimyasal immobilizasyon, indikatör ve polimer yüzeyi arasında kovalent bağ oluşturulmasıyla gerçekleştirilebilir. İndikatörü polimer yüzeye kovalent bağla bağlamak için genellikle bir ya da iki aktivasyon basamağı gereklidir. Birinci adım, indikatörü yeteri kadar reaktif fonksiyonla elde etmek için polimerin modifikasyonunu içermektedir. Benzer işlem indikatör, immobilizasyon için uygun kimyasal fonksiyonlara sahip olmadığı zaman gerekli olabilir. Polimerlerin yüzey modifikasyonunun pek çok metodu vardır fakat önceden de belirtildiği gibi floresans indikatörler birkaç istisna ile azo-bağlama yoluyla polimere kovalent olarak bağlanmamalıdır.

Kuartz, kiseljel, silikajel, konvensiyonel cam, demir ve platin gibi metallerin kimyasal yüzey modifikasyonu  $(RO)_3Si-R'$  ( $R$ =etil ya da metil,  $R'$ =aminopropil, 3-kloropropil, 3-glisidoksil, vinil ya da uzun zincirli amin) gibi reaktiflerle gerçekleştirilir. Şekil 1.18'de silan modifikasyonu ve kullanılan reaktifler gösterilmektedir.

Selüloz uzun zincirli diaminle muamelenin ardından siyanojen bromürle reaksiyon sonucu modifiye edilir.

Karboksimetil selüloz (CMS) ve aminoetil selüloz ticari olarak mevcuttur. Poliakrilamidin (PAA) reaktivitesi düşüktür, fakat kuvvetli alkali hidroksit ile yüzey sabunlaşması yolu ile aktive edilebilir. İzleyen asitleme aminlere kovalent bağlanmaya eğilimli olan karboksi gruplarına sahip olan bir materyal oluşumuna yol açar. Modifiye karboksi poliakrilamid, çapraz bağlı poliakrilik asit ve modifiye karboksi PVC ticari olarak mevcuttur ve amin tipindeki indikatörlere bağlanmaya eğilimlidir.

Polivinil alkoller, poliglikoller ya da kuvvetli bazik polietilen gibi polimerler bazı alternatifler sunar fakat suda çözünme veya şişmeye yatkındırlar (Wolfbeis, 1995, Vol I).



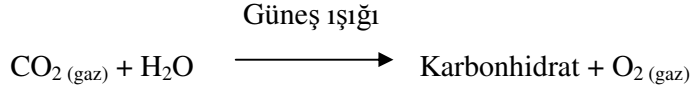
Şekil 1.18 Silan modifikasyonu ve kullanılan reaktifler.

## BÖLÜM 2

### Karbon Dioksit

#### 2.1 Karbon Dioksit

Karbon dioksit atmosferde bulunan, ekosistem açısından önemli rol oynayan gazlardan biridir. Atmosferdeki karbon dioksit düzeyi yaklaşık 330 ppm ya da % 0,033'tür (Shakhashiri, b.t.). Yaşam döngüsünde önemli bir role sahiptir. Bitkiler karbon dioksit alırlar ve bunu fotosentezde kullanarak besine dönüştürürler.



Karbon dioksitin diğer bir özelliği de güneşten gelen ışınların değişmeden yeryüzüne ulaşmasını sağlamasıdır. Ancak bu sırada yeryüzüne gelen uzun dalga radyasyonunun bir kısmını absorblar.

Uzun yıllar önce, karbon dioksitin yeryüzünde meydana getirdiği sera etkisi ve buna bağlı olarak gelişen iklim değişikliklerine neden olduğu tespit edilmiştir. Atmosferde daha önceden 280 ppm olarak tespit edilen karbon dioksit miktarı, fosil kökenli yakıtların kullanımının artması ile bugün 350 ppm'e kadar yükselmiştir (Shakhashiri, b.t.). Karbon dioksit doğal veya yapay olarak yanma veya oksidasyon sonucunda oluşur.

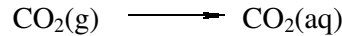
Çeşitli tepkimeler ile atmosfere verilen karbon monoksit, hidroksit radikalleri ile oksitlenerek karbon dioksit'e dönüşür. Ancak bu oksitlenme uzun zaman aralığında gerçekleşen bir reaksiyonla olur.

Karbon dioksitin kendisi toksik bir gaz değildir. Normal atmosfer şartlarında % 0,03 - % 0,06 arasında değişen konsantrasyonlarda gaz halde, okyanus sularında ve kaynak sularında çözülmüş halde bulunur (Shakhashiri, b.t.).

Atmosferde bulunan karbon dioksit konsantrasyonu fosil kaynaklı yakıtların yanması sonucunda her yıl 2,3 ppm kadar artmaktadır. Bunun üçte biri okyanus veya derin su kaynaklarınca ve bitkiler tarafından alınarak atmosferden uzaklaştırılmaktadır. Geri kalan 1,5 ppm ise atmosferdeki karbon dioksit konsantrasyonuna ilave olmaktadır (Shakhashiri, b.t.). Bu miktar da atmosferin aşırı ısınmasına neden olarak sera etkisini her geçen gün biraz daha arttırmaktadır.

Atmosferde biriken karbon dioksit adeta bir cam fanus görevini yapar. Güneşten gelen kısa dalga boylu ışınlar atmosferi kolaylıkla geçmektedir. Lineer yapıdaki karbon dioksit molekülünün bağlarının titreşim frekansı güneşten gelen IR ışığı absorblamaya çok uygundur. IR ışığı absorblayan karbon dioksit molekülleri daha enerjetik olurlar ve bu etkileşim sonucunda; dünya ortalama ısısında yükselme meydana gelir. Bu ısı artışı doğadaki denge ve dönüşümler üzerinde de etkisini göstermektedir.

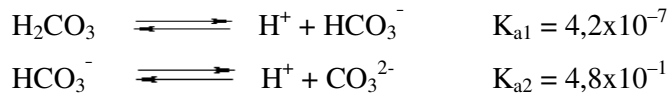
Atmosferdeki bir bileşen olmasının yanı sıra karbon dioksit aynı zamanda deniz suyunda çözünür. Sulu çözeltide karbon dioksit çeşitli formlarda bulunur. İlk olarak basitçe çözünür,



Daha sonra, çözülmüş  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , karbonik asit arasında bir denge kurulur.



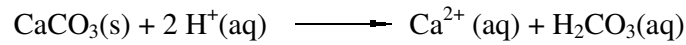
Çözülmüş  $\text{CO}_2$ 'in sadece yaklaşık % 1'i  $\text{H}_2\text{CO}_3$  olarak bulunur. Karbonik asit iki basamakta ayrışan zayıf bir asittir (Shakhashiri, b.t., Mortimer, 1999).



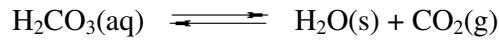
$\text{CO}_2$  deniz suyunda çözüldüğü için alkali ortamlarda karbonat iyonu,  $\text{CO}_3^{2-}$  içeren bir denge kurulur. Karbonat anyonu deniz suyundaki katyonlarla etkileşebilir. Çözünürlük kurallarına göre tüm karbonatlar amonyak ve IA grubu katyonları dışındaki katyonlarla suda çözünmeyen bileşikler oluştururlar.

Bu nedenle, karbonat iyonları belirli iyonların çökmesine neden olur. Örneğin;  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonları suyun büyük miktarlarından karbonatları olarak çöker. Kireçtaşı ( $\text{CaCO}_3$ ) ve  $\text{CaCO}_3$  ile  $\text{MgCO}_3$  karışımının aşırı tortuları bu şekilde oluşturulur. Kalsiyum karbonat aynı zamanda mermer, kireçtaşı, inci, mercanın ana bileşenidir.

Suda çözünmez olmasına rağmen, kalsiyum karbonat asidik çözeltilerde çözünür. Karbonat iyonu Bronsted bazı olarak davranır.



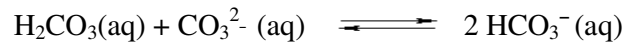
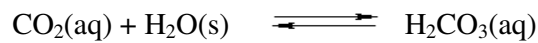
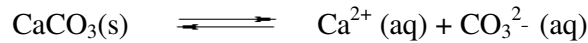
Sulu karbonik asit  $\text{CO}_2$  gazı açığa çıkarak ayrışır:



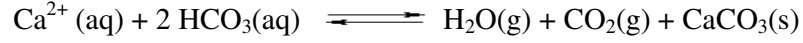
Doğada, yüzey suları genellikle içinde çözünen atmosferik  $\text{CO}_2$  den dolayı asidik olmaya başlar. Bu asidik su kireçtaşı çözebilir.



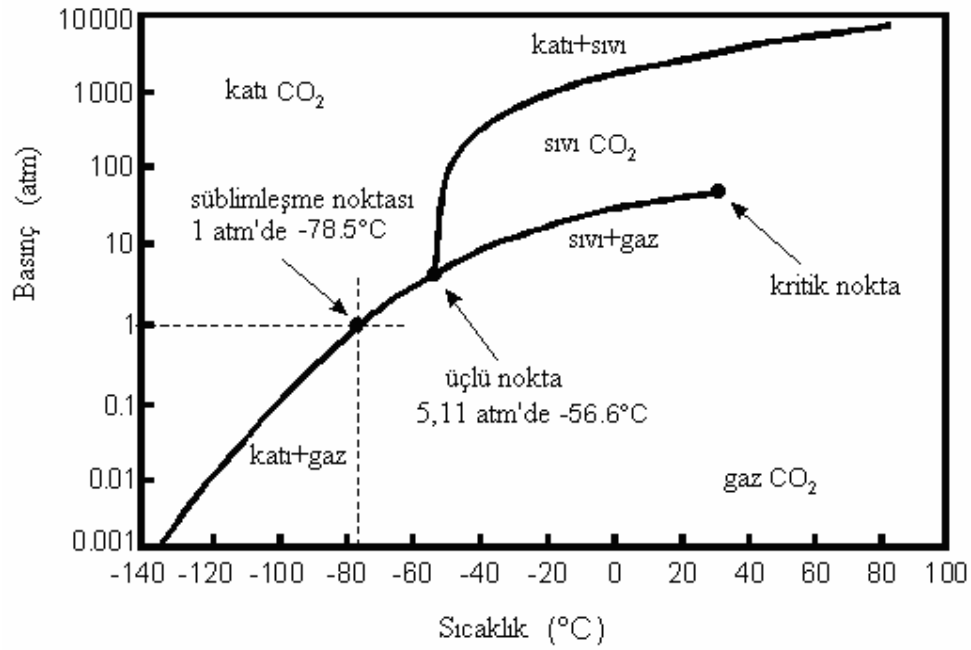
Bu reaksiyon üç basamakta meydana gelir:



Üçüncü basamakta, karbonat iyonları karbonik asitten hidrojen iyonları kabul eder. Bu reaksiyon genellikle yağmur suyu kireçtaşı yüzeyi boyunca  $\text{CO}_2$  sızıntılarıyla doymun hale geldiğinde yeraltında meydana gelir.

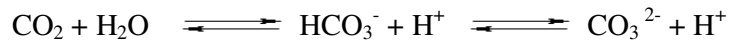


Aşağıdaki şekilde (şekil 2.1)  $\text{CO}_2$ 'e ait basınç-sıcaklık diyagramı verilmektedir.



Şekil 2.1  $\text{CO}_2$ 'in Basınç-Sıcaklık Diyagramı (Shakhashiri, b.t., Mortimer, 1999).

Sudaki çözünmüş karbon dioksit, genellikle organik maddelerin aerobik veya anaerobik bozunmalarından ve suda yaşayan hayvan ve bitkilerin solunumlarından kaynaklanır. Suyun asitlerle kirlenmesi, varolan karbonat, bikarbonat ve karbon dioksit dengesini bozar ve serbest karbon dioksit meydana gelmesine neden olur.



Hava ile dengede bulunan su içerisinde 0,07 mg/L kadar karbon dioksit vardır.

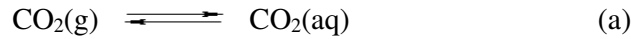
Karbon dioksit kokusuz, renksiz, hafif asit tadında bir gazdır. Havadan daha ağırdır, boğucu bir gazdır. Alevi ve her çeşit yanmayı söndürür, engeller (Yangın tüpünde kullanma nedeni). Karbon dioksitin 165 mg/L (veya 3,8 mol/L) konsantrasyonu 5–10 dakika solunduğunda ölüme sebebiyet verir. 9,0 mg/L (veya 2,0 mg/mol) konsantrasyonundaki karbon dioksit ise 0,5–1 saat solunduğunda etkisi tehlikeli olur (Shakhashiri, b.t.).

Doğal kaynakları; volkanik patlamalar, andropojenik kaynaklı yanmalar (yangınlar, fırınlar), mayalanma (şarap mayalama fıçısı), insanların ve hayvanların solunumudur (Soluk verirken karbon dioksitle birlikte su buharı ve azot çıkarılır).

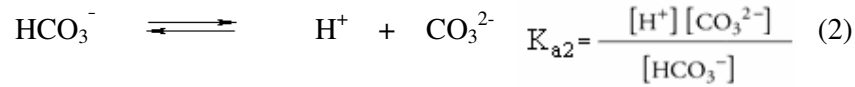
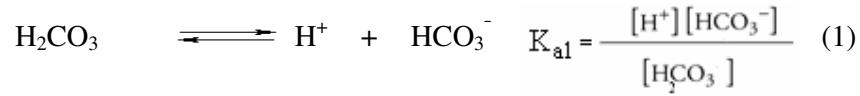
Akciğer hava keseciklerindeki havada bulunan CO<sub>2</sub> yoğunluğunun artması, kanda bulunan karbon dioksit gazının kısmi basıncında bir artışa yol açar. Bu olay, kanda CO<sub>2</sub> artışı sonucu akut (ivegen) ya da kanda oksijen azalmasıyla birlikte kronik (süreğen) bir boğulmaya neden olur. Çok geçmeden kanın pH'ının hızla asitlik yönünde (pH 7,40'dan küçük) değişmesine yol açar. Bu durum başlangıçta böbreklerin karbonatları bedenden atmasıyla dengelenir. Ancak kritik karbon dioksit düzeyinin üzerinde ölümlerle sonuçlanan durumlar görülür (Shakhashiri, b.t., Mortimer, 1999).

## 2.2 Suda CO<sub>2</sub> Dengeleri

CO<sub>2</sub> suda çözündüğünde a ve b denge tepkimeleri gereğince H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'i oluşturur.



H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün analitik derişimi C<sub>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> ve asitlik sabitleri K<sub>a1</sub>, K<sub>a2</sub> olsun. Derişimi bilinen bir karbonik asit çözeltisinde dengedeki [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] ve [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] değerleri aşağıdaki gibi gösterilebilir.



dengelerinin varlığı düşünülerek,

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

şeklinde kütle denkliği eşitliği yazılabilir. Önce  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  eşitliği bulunacak olursa, eşitlik (3) deki  $[\text{HCO}_3^-]$  ve  $[\text{CO}_3^{2-}]$  yerine, aranan  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  ve bilinen  $[\text{H}^+]$  ve  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  cinsinden değerleri yazılarak aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (4)$$

(1) ve (2) eşitliği  $[\text{HCO}_3^-]$  ve  $[\text{CO}_3^{2-}]$  için tekrar düzenlenirse sırasıyla,

$$[\text{HCO}_3^-] = K_{a1} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}$$

şeklinde bulunur ve (3) eşitliğinde yerine konulup düzenleme yapılırsa,

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + K_{a1} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} + K_{a1} K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3] \left[ 1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right] \quad (5)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}} \quad (6)$$

elde edilir. Buradaki

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}} = \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (7)$$

şeklinde gösterilirse,

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (8)$$

olur.

$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ :  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 'in kesri olup, tanım olarak

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (9)$$

ya eşittir.

Benzer işlemler  $[\text{HCO}_3^-]$  için yapılabilir. O zaman  $[\text{HCO}_3^-]$  değeri,  $[\text{H}^+]$  ve  $C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 'ye bağlı olarak yazılmak istendiğinde, önce (3) eşitliğindeki  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  ve  $[\text{CO}_3^{2-}]$  değerleri  $[\text{HCO}_3^-]$  cinsinden yazılır.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}} + [\text{HCO}_3^-] + K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{HCO}_3^-] \left[ \frac{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} [\text{H}^+]} \right] \quad (10)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} \frac{K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}} \quad (11)$$

Buradaki

$$\frac{K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}} = \alpha_{\text{HCO}_3^-} \quad (12)$$

denirse, (11) eşitliği,

$$[\text{HCO}_3^-] = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} \alpha_{\text{HCO}_3^-} \quad (13)$$

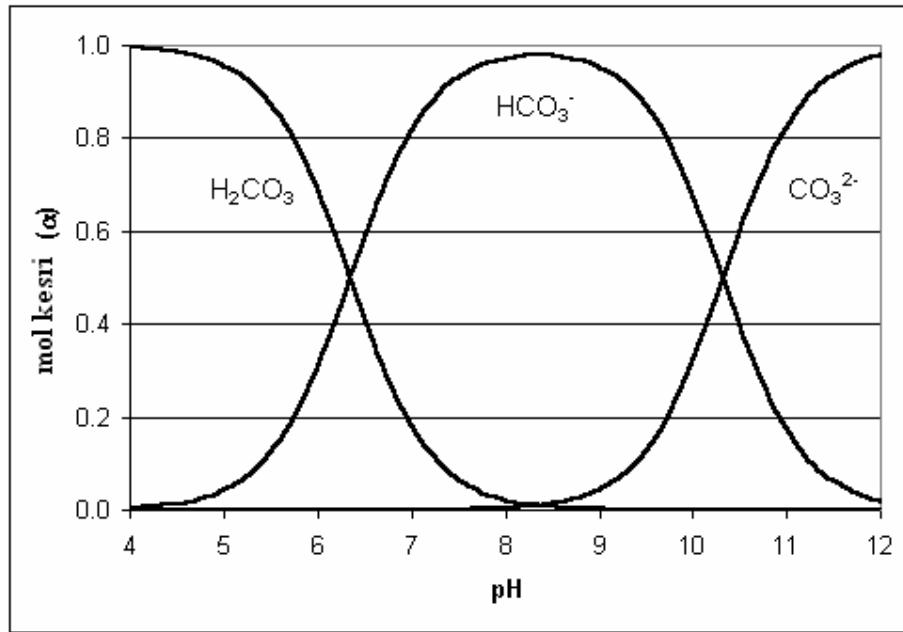
şeklinde olur.

$[\text{CO}_3^{2-}]$  için aynı işlemler yinelenildiğinde;

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}} = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (14)$$

elde edilir.

Şekil 2.2’de suda  $\text{CO}_2$  dengelerine ilişkin bir grafik gösterilmektedir.



$$\alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{[H_2CO_3]}{\text{top. } CO_2(aq)}$$

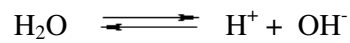
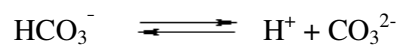
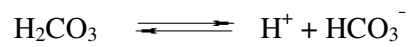
$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[H^+]K_{a1}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{[HCO_3^-]}{\text{top. } CO_2(aq)}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{\text{top. } CO_2(aq)}$$

Şekil 2.2 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dengeleri.

### 2.3 Karbonik Asit Çözeltisinin [H<sup>+</sup>]'nin Hesaplanması

Bir karbonik asit, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisindeki,



dengelerine göre yük denklği eşitliği,

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (15)$$

olarak yazılır. Buradaki her bir iyonun derişimleri  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $C_{H_2CO_3}$  ve  $[H^+]$  cinsinden,

$$[HCO_3^-] = C_{H_2CO_3} \alpha_{HCO_3^-} = C_{H_2CO_3} \frac{K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

$$[CO_3^{2-}] = C_{H_2CO_3} \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

$$[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H^+]}$$

şeklinde yazılıp (15) de yerine konulabilir.

O zaman,

$$[H^+] = C_{H_2CO_3} \left( \frac{K_{a1} [H^+] + 2 K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} \right) + \frac{K_{su}}{[H^+]} \quad (16)$$

şeklinde  $[H^+]$  ne bağılı dördüncü dereceden genel bir eşitlik elde edilir. Bu eşitlik, çözümü daha kolay eşitlikler haline getirilebilir. Örneğin bir asit çözeltisi olduğu için, yük denkliği, (15), eşitliğinde  $[H^+]$  yanındaki  $[OH^-]$  terimi terk edilebilir. O zaman,

$$[H^+] = C_{H_2CO_3} \left( \frac{K_{a1} [H^+] + 2 K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} \right) \quad (17)$$

üçüncü derece eşitliği elde edilir. Bunun da çözümü çok kolay olmayacağı için, karbonik asidi monoasit gibi düşünme yollarının olup olmayacağı aranır. Bunun için karbonik asidi monoasit gibi dikkate alabilme koşulları nedir?

(15) deki yük denkliği eşitliğinde  $[H^+] \cong [HCO_3^-]$  alınabilmesi için, karbonik asidin ikinci asitlik dengesinin dikkate alınmaması gerekir. Bunun sağlanabilmesi için, eşitlikte

$$[HCO_3^-] \gg 2 [CO_3^{2-}]$$

olması gerekir. Yani,

$$C_{H_2CO_3} \frac{K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} \gg 2 C_{H_2CO_3} \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} \quad (18)$$

olmalı, bir bakıma  $[H^+] \gg 2 K_{a2}$  ya da  $\pm \% 1$ 'lik hesap yanılığı ile

$$\frac{2 K_{a2}}{[H^+]} < 10^{-2} \quad (19)$$

olmalıdır. Bu koşullarda karbonik asit monoasit gibi davranacağı için,

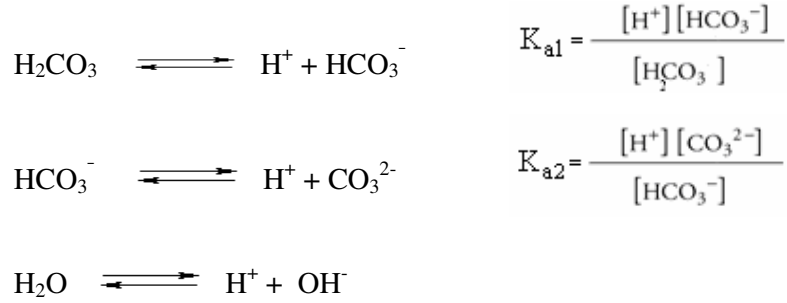
$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} C_{H_2CO_3}} \quad (20)$$

olacağından,

$$K_{a1} C_{H_2CO_3} > 4 \cdot 10^4 (K_{a2})^2 \quad \text{ya da} \quad \frac{4 (K_{a2})^2}{K_{a1} C_{H_2CO_3}} \leq 10^{-4} \quad (21)$$

olmalıdır. Böylece bir karbonik asit çözeltisinin  $[H^+]$  ni bulurken, önce monoasitler için verilen (20) eşitliğiyle bir değer bulunur. Bu değer (19) koşulunu sağlayıp sağlamadığı kontrol edilir. Sağlıyorsa doğru kabul edilir, değilse üçüncü dereceden denklem ( (17) eşitliği) ya da dördüncü dereceden denklem ( (16) eşitliği) çözümlerine başvurulur.

## 2.4 Karbonik Asit Titrasyonu



Karbonik asidin kuvvetli bir baz (örneğin NaOH) ile titrasyonu boyunca çözeltinin pH'larını sırasıyla  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , birinci eşdeğerlik öncesi  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  tamponu, birinci eşdeğerlikte  $\text{HCO}_3^-$  asidik amfoliti, ikinci eşdeğerlik öncesi  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  tamponu, ikinci eşdeğerlikte  $\text{CO}_3^{2-}$  dibazı ve ikinci eşdeğerlikten sonra  $\text{CO}_3^{2-}$  dibazı ile NaOH kuvvetli bazı karışımı belirler.

- Başlangıçta  $[\text{H}^+]$  derişimini ortamda NaOH olmadığı için  $\text{H}_2\text{CO}_3$  derişimi belirler.

Meydana gelebilecek yukarıdaki üç denge için yük denkliğini yazarsak,

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

olur. Buradan,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{K_{a1} K_{a2}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{su}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \left( 1 + \frac{2 K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right)$$

Bu eşitliği iki koşulda değerlendirebiliriz;

1) 2. asitlik 1. asitliğin yanında ihmal edilirse,

İhmal edebilme koşulu aşağıdaki gibidir:

$$\frac{2 K_{a2}}{[H^+]} \leq 10^{-2}$$

Bu eşitliğin sağlanması durumunda % 1'den az hata ile 2. asitlik 1. asitliğin yanında ihmal edilebilir. Dolayısıyla

$$[H^+] = \frac{K_{a1} [H_2CO_3]}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} C_{H_2CO_3}}$$

eşitliğinden derişim ve pH değerleri hesaplanabilir.

2) Eğer çözelti seyreltik bir çözelti ise eşitlik şu şekilde düzenlenir;

$$[H^+]^2 = K_{a1} (C_{H_2CO_3} - [H^+])$$

$$[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] - K_{a1} C_{H_2CO_3} = 0$$

Bu iki bilinmeyenli eşitliği,

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

denkleminde yararlanarak çözersek

$$[H^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4 K_{a1} C_{H_2CO_3}}}{2}$$

elde edilir.

- Birinci eşdeğerlikten önce NaOH ilave edildiğinde çözelti  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  tamponudur.

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}^+] = K_{a1} \frac{C_{\text{H}_2\text{CO}_3} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_{\text{HCO}_3^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

Sudan gelen  $[\text{OH}^-]$  derişimi ihmal edildiğinde

$$[\text{H}^+] = K_{a1} \frac{C_{\text{H}_2\text{CO}_3} - [\text{H}^+]}{C_{\text{HCO}_3^-} + [\text{H}^+]}$$

eşitliğinden  $[\text{H}^+]$  derişimi bulunur.

- Birinci eşdeğerlik noktasında çözelti  $\text{HCO}_3^-$  asidik amfolitidir.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} C_{\text{HCO}_3^-} + K_{a1} K_{su}}{K_{a1} C_{\text{HCO}_3^-}}}$$

eşitliğinden  $[\text{H}^+]$  derişimi bulunur.

- Birinci eşdeğerlik noktasından sonra NaOH ilave edildiğinde çözelti  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  tamponudur.

$$[H^+] = K_{a2} \frac{C_{HCO_3^-} - [H^+] + [OH^-]}{C_{CO_3^{2-}} + [H^+] - [OH^-]}$$

eşitliğinden  $[H^+]$  derişimi bulunur.

- İkinci eşdeğerlik noktasında çözelti  $CO_3^{2-}$  dibazıdır.

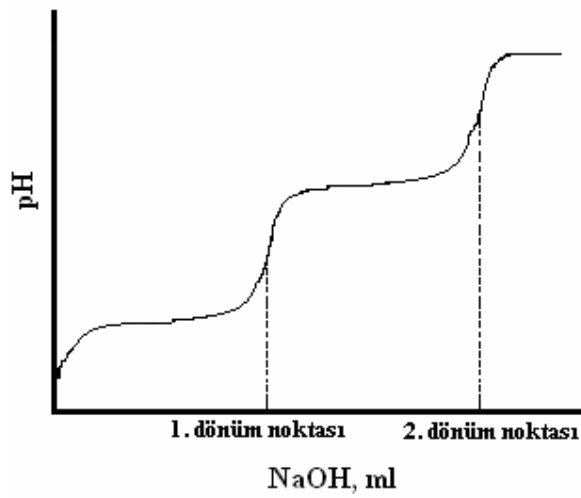
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{su}}{K_{a2}} (C_{CO_3^{2-}} - [OH^-])}$$

eşitliğinden önce  $[OH^-]$  derişimi sonra da  $[H^+]$  derişimi hesaplanır.

- İkinci eşdeğerlik noktasından sonra çözelti  $CO_3^{2-}$  dibazı ve aşırı NaOH karışımıdır.

Aşırı katılan NaOH derişiminden  $[OH^-]$  derişimi sonra da  $[H^+]$  derişimi hesaplanır.

Şekil 2.3'te karbonik asitin titrasyonu sonucu oluşan eğri gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Karbonik asitin tipik titrasyon eğrisi.

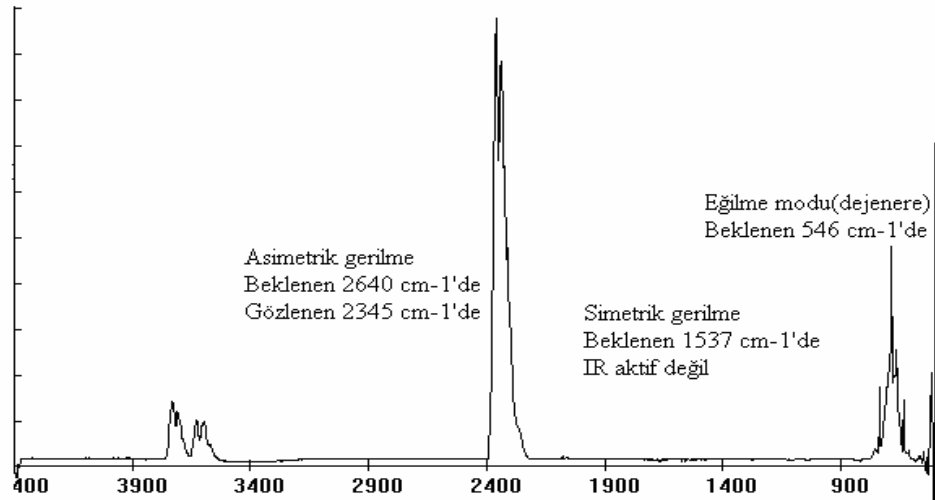
## 2.5 Karbon Dioksit Ölçüm Teknikleri

Günümüzde gaz haldeki ya da çözünmüş  $\text{CO}_2$  düzeylerinin ölçümünde kullanılan teknikler infrared (IR) esaslı, elektrokimyasal esaslı (Severinghaus elektrodu) sensörler ile optik sensörler olarak sınıflandırılabilir.

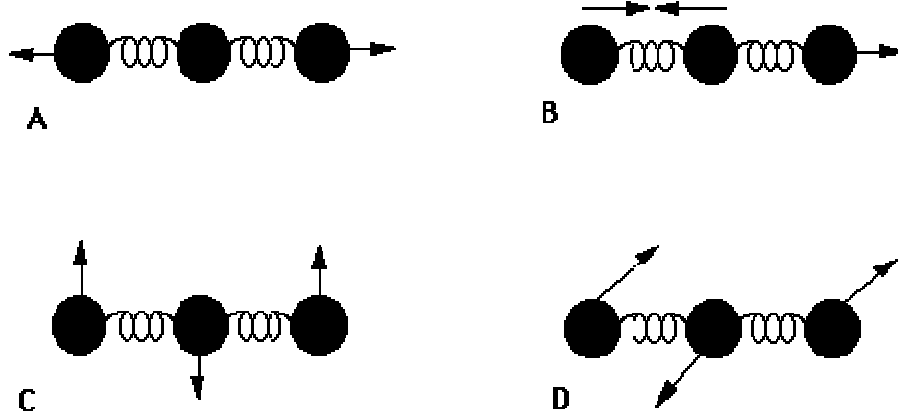
### 2.5.1 Infrared (IR) Esaslı $\text{CO}_2$ Tayini

$\text{CO}_2$  molekülü lineer yapısı gereği ikiden fazla atoma sahip olduğu için değişik sıklıklarda çok farklı şekillerde titreşebilir.  $\text{CO}_2$  molekülünün titreşim frekansı IR ışığın titreşim frekansı ile örtüştüğünden IR ışığı güçlü bir şekilde absorblar.  $\text{CO}_2$  molekülünün titreşim hareketlerinin sıklıkları, atomların kütesine ve bağların kuvvetine bağlı olarak hesaplanabilir.

$\text{CO}_2$  in IR spektrumu (4 kPa toplam basınç) aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.4):



Şekil 2.4 Karbon dioksitin İnfrared Spektrumu.



Şekil 2.5 CO<sub>2</sub>'in Titreşimleri.

A-Simetrik gerilme B-Asimetrik gerilme C-Dikey bükülme D-Yatay bükülme

Şekil 2.5'te gösterilen CO<sub>2</sub>'in titreşimlerinde A'daki simetrik gerilme IR aktif değildir ve dolayısıyla bu titreşim CO<sub>2</sub>'in infrared spektrumunda gözlenmez. B'deki asimetrik gerilme IR aktif olduğu için 2349 cm<sup>-1</sup> (4,26 µm) deki infrared ışıınımı bu özel titreşimde gerçekleşmektedir. CO<sub>2</sub>'deki iki eşit enerjili bükülme titreşimleri ( C ve D) hemen hemen benzerdir fakat bir bükülme şekli sayfa düzlemindeyken diğeri sayfa düzlemi dışındadır. 667 cm<sup>-1</sup> (15,00 µm)'deki infrared ışıınımı bu titreşimlerde meydana gelir (Van Bramer, 1996).

CO<sub>2</sub>'in 4200 den 4400 nm ye kadar uzanan şiddetli IR absorpsiyon bandına dayalı IR esaslı optik CO<sub>2</sub> sensörleri geliştirilmiştir. Bununla birlikte, oldukça duyar IR absorpsiyon sensörleri su buharının girişiminden etkilenir ve pahalı bir sistemlerdir.

Zhang ve Wu (2004) ölçüm aralığı % 0–3 pCO<sub>2</sub>; yanıt süresi <215 s olan ve hava pompası içermeyen IR absorpsiyonuna dayalı CO<sub>2</sub> gaz analizörü tasarlamıştır. IR esaslı CO<sub>2</sub> analizörleri yüksek doğruluk, küçük hacim, taşınabilirlik ve düşük enerji tüketimi gibi avantajlara sahiptir.

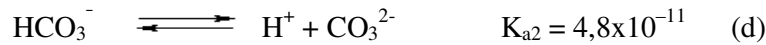
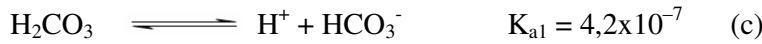
Frank ve Meixner (2001) oda havası ortamında patlayıcı gazlar ve CO<sub>2</sub>'in eşzamanlı izlenmesi için bir sensör sistemi geliştirmiştir. Bu optik gaz sensörü ile

küçük çapraz-duyarlılıklar ile 1000 ppm (% 10) düzeyinde CO<sub>2</sub>'in tayini mümkündür.

Maeda, Takahashi ve Kuwano (1990) infrared spektroskopisi ile yükseltile sıcaklıkta gaz bileşenlerin yerinde tayini için optik bir ölçüm tekniği geliştirmiştir. CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'nun içeriği bu teknikle 800–1600°C de ölçülmektedir.

### 2.5.2 Severinghaus Elektrodu İle CO<sub>2</sub> Tayini

Çözülmüş karbon dioksitin rutin analizleri karbon dioksiti geçiren fakat iyon geçirmeyen bir membrana hapsedilen sulu sodyum bikarbonat çözeltisinin yüzeyi ile temas halinde olan Severinghaus elektrodu (pH elektrodu) ile gerçekleştirilebilir. Karbon dioksit suya geçtiği zaman aşağıdaki tepkimeler gereğince karbonik asit ve buna bağlı pH değişikliği olur.



Oluşan pH değişikliği aracılığıyla CO<sub>2</sub>'in kısmi basıncı izlenebilir. Bununla birlikte, Severinghaus elektrodu pek çok dezavantaja da sahiptir. Bu elektrot; büyüktür, oldukça pahalıdır, elektrokimyasal ve kimyasal girişimlere karşı dayanıksızdır. Bu dezavantajlardan dolayı, son 20 yılda karbon dioksit için optik sensörlerin gelişiminde bir artış söz konusudur.

Uttamlal ve Walt (1995) çözülmüş karbon dioksit tayini için fiber optik kimyasal sensör geliştirmiştir. Sensör 0–0,25 atm pCO<sub>2</sub> çalışma aralığında tersinirdir ve kalibrasyonunu etkilemeden sterilize edilebilir (otoklavlanabilir).

Ramírez-Salgado ve Fabry (2003) potansiyometrik esaslı CO<sub>2</sub> elektrotlarına dayalı bir araştırma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada katı elektrolit olarak yeni bir kompozit materyal olan NASICON kullanılmış potansiyometrik karbon dioksit sensörleri 150–500 °C sıcaklık aralığı ve 10<sup>-6</sup>–0,1 atm pCO<sub>2</sub> aralığındaki kısmi basınçlarda test edilmiştir.

### **2.5.3 Optik Sensörler ile CO<sub>2</sub> Tayini**

Son 20 yılda, pH indikatörlerinin absorbans ya da floresans değişikliklerine dayalı olan optik CO<sub>2</sub> sensörleri geliştirilmiştir. Bu optik CO<sub>2</sub> sensörleri elektriksel izolasyon, azaltılmış gürültü girişimi, minyatürizasyona uygunluğu ve uzaktan ölçüm imkanlarını içeren pek çok ilginç alternatif sunmaktadır.

Neurauter, Klimant ve Wolfbeis (1999) çözünmüş ya da gaz haldeki CO<sub>2</sub>'in ölçümü için ışıma süresi esaslı bir optik sensör geliştirmiştir. Bu sensörün çalışma ilkesi rutenyum(II)-4,4-difenil-2,2-bipiridil'den timol mavisine doğru gerçekleşen enerji transferine dayalıdır. Sözü edilen sensör floroforun bozulma zamanındaki 0,38–1,05 µs arasındaki zaman aralığına karşılık pCO<sub>2</sub>'in 0–30 hPa aralığındaki derişimlerini ölçer. Çözünmüş karbondioksitin tayin sınırı 22 ppb ve yanıt süresi ise 15 s olarak belirlenmiştir.

Nivens, Schiza ve Angel (2002) pH ölçümleri için tek katmanlı, CO<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> ölçümleri için çok katmanlı, baz katalizli, organo-silika sol jel membranlar ve hidroksipirentrisülfonik asit (HPTS) indikatörü kullanarak oldukça kararlı, kuru ya da tampon çözelti içerisinde saklanabilen, sensör ömrü 12 aya kadar devam edebilen, sensör yanıt süresi ise literatürdeki değerlerle yarışabilecek kısıklıkta olan sensörler tasarlamıştır.

Segawa, Ohnishi, Arai ve Yoshida (2003) dip-coating (daldırma) yöntemine göre hazırlanmış ve timol mavisi indikatörü içeren sol-jel bazlı fiber optik CO<sub>2</sub> sensörleri hazırlamış ve karakterize etmiştir. Sensör duyarlılığı, indikatör miktarının

arttırılmasıyla artmakta ve bağıl nemlilik, film kompozisyonu sensör cevabını büyük oranda etkilemektedir.

Ge, Kostov ve Rao (2003) yüksek kararlılıkta, sızdırmaz, HPTS indikatörü kullanılarak sterilize edilebilen (otoklavlanabilen), kuru optik CO<sub>2</sub> sensörü geliştirmiştir. Duyar filmin tayin limiti yaklaşık % 0,03'tür. Ortalama yanıt ve rejenerasyon süreleri sırasıyla 0,66 ve 1,94 dk'dır. 0–0,2 M aralığında tuz konsantrasyonuna ve 5,6–8,0 aralığında pH'a çapraz-duyarlılık göstermemekte, ayrıca duyarlılığını kaybetmeden pek çok kez sterilize edilebilmektedir.

Amao ve Nakamura (2004)  $\alpha$ -naftolftalein ve iç referans olarak kullanılan floresans özellikteki porfirin boyasını birleştirerek optik CO<sub>2</sub> sensörü geliştirmiştir. Etil selüloz yüzeyinde  $\alpha$ -naftolftalein ve polistiren yüzeyde trifenil porfirin (TPP)'den oluşan duyar filmlerin  $I_{100}/I_0$  oranı sırasıyla % 100 N<sub>2</sub> ve % 100 CO<sub>2</sub>'e karşı denendiğinde 53,9 olarak bulunmuştur. Sensör filmlerin yanıt ve rejenerasyon süreleri 5 s'den azdır.

Bültzingslöwen, McEvoy, McDonagh ve MacCraith (2003) gaz fazında karbon dioksitin yüksek seviyelerinin ölçümü için rutenyum polipiridil kompleksi ve pH-aktif diazo boyası Sudan III arasında floresans rezonans enerji tranferine dayalı bir optik sensör geliştirmiştir. Akseptör olarak Sudan III'ün kullanımı % 100 CO<sub>2</sub>'e kadar dinamik çalışma aralığı sağlamaktadır.

Wolfbeis, Kovács, Goswami ve Klainer (1998) çevresel izleme için fiber optik karbon dioksit sensörü geliştirmiştir. Fiber optik sensörler 0–900 ppm aralığında su örneklerindeki çözünmüş karbon dioksit tayini için denenmiştir. Aminoselülozun kullanımı sensörün kararlılığını, ömrünü ve aynı zamanda saçılma merkezleri olarak rol oynayan taneciklerden dolayı sensör membranının floresansını arttırmıştır. Sensörün karakteristiklikleri; dinamik çalışma aralığı, tekrarlanabilirliği, uzun süre kararlılığı ve sıcaklık olarak tanımlanmıştır.

Kawabata, Kamichika, Imasaka ve Ishibashi (1989) karbon dioksit tayini için polietilen glikol membranda dağılan pH indikatörü ile fiber optik sensör geliştirmiştir. % 0,1 tayin limitiyle karbon dioksit için yanıt aralığı % 0–28 (v/v)'dir. Yanıt süresi 10 s olarak bulunmuş ve fluoreseinin optimum konsantrasyonu  $5 \times 10^{-7}$  mol g<sup>-1</sup> olarak belirtilmiştir.

Baldini, Falai, Gaudio, Landi, Lueger, Mencaglia, Scherr ve Trettnak (2003) gastrik karbon dioksitin sürekli izlenmesi için bir fiber optik sensör tanımlamıştır. Sensörün ölçüm aralığı 0–150 hPa, kesinliği  $\pm 2,5$  hPa ve yanıt süresi 1 dk'dan daha az olup klinik uygulamalarda hekimlerin gereksinimlerini tatmin etmektedir.

Marazuela, Bondi ve Orellana (1995) gaz fazdaki karbon dioksit için hızlı yanıt veren ve optimum pH, enzimatik aktivite ve çalışma sıcaklığı gibi parametreleri sırasıyla 8,5, 4500 U ml<sup>-1</sup> ve 20–25 °C olarak belirlenen bir lüminesans sensörü geliştirmiştir. Bu koşullar altında, fiber optik sensör % 0 – 100 CO<sub>2</sub> konsantrasyonu değişikliğine 40 s ( $t_{90}$ )'de yanıt verebilmektedir.

Nakamura ve Amao (2003) timol blue ve europium(III) kompleks karışımının kullanımıyla CO<sub>2</sub> tayini için optik sensör geliştirmiştir. 613 nm'de [(Eu(tta)<sub>3</sub>)], tris(tenoiltrifluoroasetonato) europium(III) dihidrat'dan gözlenen lüminesans şiddeti CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Duyar filmin yanıt süresi N<sub>2</sub>'den CO<sub>2</sub>'e olan değişim için 4 s ve CO<sub>2</sub>'den N<sub>2</sub>'a olan değişim için 36 s'dir. Sinyal değişiklikleri tamamen tersinirdir.

Ertekin ve Alp (2006), gaz karbon dioksit ve çözünmüş karbon dioksit için perfluorokimyasalların(PFCs) ilk kez etil selüloz matrikste kullanılmasıyla emisyon bazlı basit ve hızlı bir metot önermiştir. Perfluorokarbonlarda karbon dioksitin çözünürlüğünün hidrokarbonlarda ya da suda gözlenenden 10–20 kez daha iyi olduğu ve bir kere sensör filme doplandığında indikatörün yanıtını büyük ölçüde arttırdığı belirtilmiştir.

Wang, Wang, Cai, Liu (2002) atmosfer ve doğal sulardaki karbon dioksit kısmi basıncını ölçmek için ilk uzun kablolu fiber optik esaslı sensör sistemi tanımlamıştır. Düşük indikatör konsantrasyonlarıyla ( $10 \mu\text{M}$ ) 18 cm hücre kullanılarak oluşturulan bu sistem  $200\text{--}500 \mu\text{atm}$   $\text{pCO}_2$ 'ında  $\pm 2 - 3 \mu\text{atm}$  doğruluk ve kesinlikle çalışmaktadır. Sensör aynı zamanda 2 dk yanıt süresi ( $\tau_{99}$ ) göstermektedir.

Weigl ve Wolfbeis (1995) karbon dioksit optik olarak duyar olan hidroforik polimer materyaller önermektedir. İyon çifti çeşitli silikon kauçuklarda çözünmektedir ve oluşan materyaller  $0\text{--}100 \text{ hPa}$  ( $0\text{--}76 \text{ Torr}$ ,  $0\text{--}100 \text{ mbar}$ ) kısmi basınç aralığında optik olarak karbon dioksit ölçümünde kullanılabilir. Tayin limiti yaklaşık olarak  $0,3 \text{ hPa}$  olup silikon kauçuk esaslı sensörler hem gaz fazında ( $\tau_{90}=1 \text{ s}$  yanıt veren) hem de sulu çözeltilerde ( $2\text{--}8 \text{ dk}$  arasında yanıt veren) karbon dioksit ölçümünü gerçekleştirebilmektedir. Polimer destek olarak silikon kauçuğun kullanımından dolayı pH  $5\text{--}9$  aralığında pH'a karşı çapraz-duyarlılık göstermemektedir.

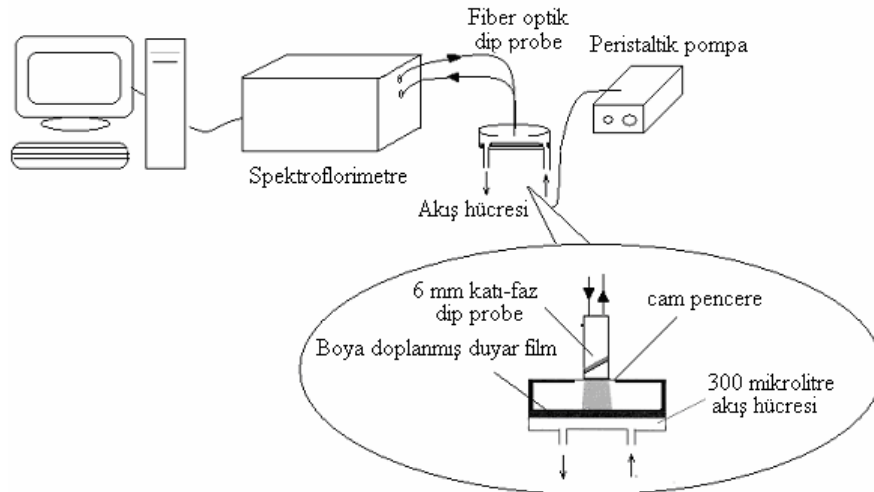
Satienperakul, Cardwell, Cattrall, McKelvie, Taylor ve Kolev (2004) gaz örneklerde karbon dioksitin tayini için gaz difüzyon-akış enjeksiyon sistemi geliştirmiştir. Akseptör akışın absorbansı  $554 \text{ nm}$  olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi;  $28 \text{ h}^{-1}$  ve  $\%3,2 \text{ R.S.D}$  ( $[\text{CO}_2]=2,37 \times 10^3 \mu\text{l l}^{-1}$ ,  $n=12$ ) örnek girişi ile  $5,00 \times 10^2\text{--}1,27 \times 10^4 \mu\text{l l}^{-1}$  aralığında doğrusal olup tayin limiti  $2,50 \times 10^2 \mu\text{l l}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL METOT VE MATERYAL

#### 3.1 Enstrümantasyon

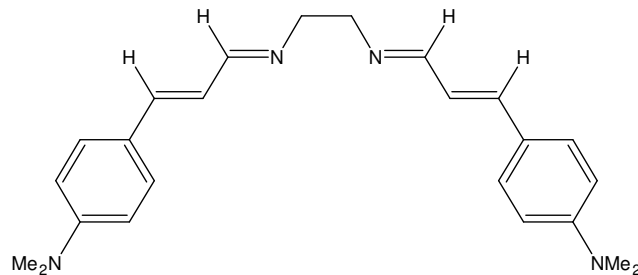
Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV 1601 UV-Visible spektrofotometresiyle ölçüldü. Floresans emisyon ve eksitasyon (uyarma) spektrumları ise Varian Cary Eclipse spektrofluorimetresi ile kaydedildi. pH ölçümleri WTW pH metresiyle, pH yanıtı ölçümleri ise fiber optik prob ile gerçekleştirildi. Kullanılan optik fiber spektrofluorimetrenin ticari olarak satılan aksesuarı olup cihazın üzerindeki yazılım ile uyumlu çalışabilmektedir. Fiber optik prob (2 m uzunluğunda) ve katı örnek uç girişleri spektrofluorimetreye bağlandı. Akışkan sistemdeki ölçümler sırasında dört kanallı Ismatec Reglo Analog peristaltik pompadan yararlanıldı ve peristaltik pompanın akış hızı  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$  olarak ayarlandı. Flow-cell 300  $\mu\text{L}$  iç hacme sahip olup siyah PTFE'den yapılmıştır (Flow-cell Ege Üniversitesi mekanik atölyelerinde yaptırılmıştır). Gaz denemelerinde kullanılan gaz karışımları SONIMIX 7000A Melangeur De Gaz / Gas Blending System cihazı ile hazırlandı. Çalışmalarımızda kullandığımız deney düzeneği şekil 3.1'de gösterilmektedir.



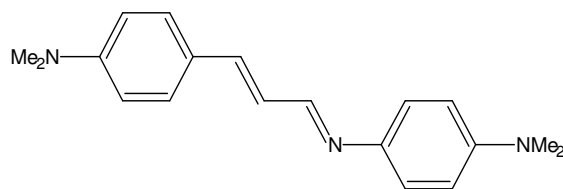
Şekil 3.1 Boya doplanmış ince film çalışması için kullanılan enstrümantal kurulum.

### 3.2 Reaktifler

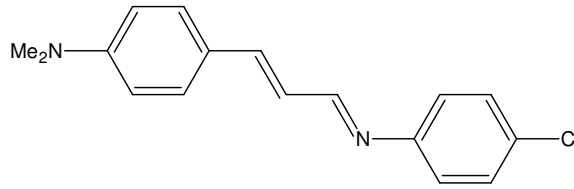
Bu çalışmada sensör amaçlı olarak kullanılan modifiye ya da yeni sentezlenmiş reaktifler Ege Üniversitesi'nden Prof. Dr. Engin Çetinkaya'dan temin edilmiştir. Kullanılan Schiff bazlarının yapısı şekil 3.2'de verilmektedir.



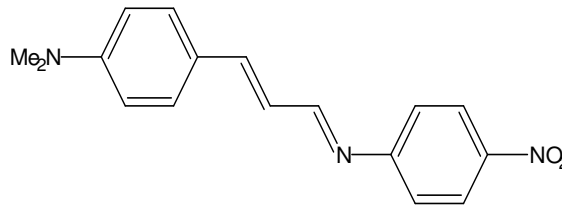
N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino]fenil]-2 propeniliden}-1,2-etandiamin (SB-I).



N<sup>1</sup>{(E,2E)-3-[4-dimetilamino]fenil]-2- propeniliden }-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dimetil-1,4-benzen-diamin (SB-II).



4-[(1E,3E)-3-[(4-klorofenil)imino]-1-propenil]-N,N-dimetilanilin (CPIPA).



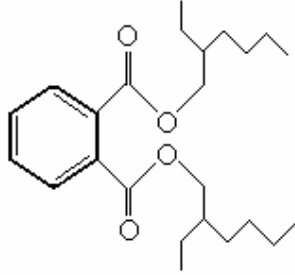
N,N-dimetil-4-[(1E,3E)-3-[(4-nitrofenil)imino]-1-propenil]anilin (NPIPA).

Şekil 3.2 SB-I, SB-II, CPIPA ve NPIPA'nın yapıları.

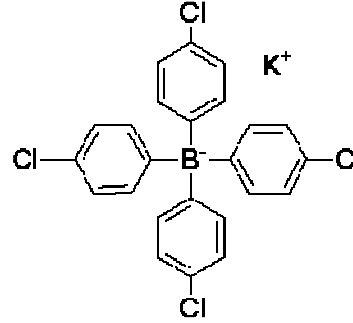
Polimer membran bileşenleri polivinil klorür (PVC) (yüksek molekül ağırlıklı) ve etil selüloz (% 46 etoksi içeriğiyle) Merck ve Aldrich'den temin edildi. PVC ve EC'un yapıları sırasıyla şekil 1.9 ve 1.11'de gösterilmektedir. Plastikleştirici, bis-(2-etilhegzil)ftalat (DOP) Fluka'dan ve potasyum tetrakis-(4-klorofenil)borat (PTCPB) Aldrich'den temin edildi. DOP ve PTCPB yapıları sırasıyla şekil 3.3 ve 3.4'de gösterilmektedir.

Çözgenler; etanol (EtOH), tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM) ve toluen analitik saflıktadır. Tampon çözeltilerin derişimi 0,005 M olacak şekilde; borik asit/borat tampon çözeltisi pH 7–12, fosfat tamponu  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  pH 5–9,5,  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  tamponu pH 10–12 aralığında ve asetik asit/asetat tamponu da pH 5,5–2,5 aralığında saf suda hazırlandı. Tampon çözeltilerini istenilen pH'a ayarlamak için 1 M sodyum hidroksit ve 1 M hidroklorik asit çözeltisi kullanıldı. Bütün kimyasallar

analitik saflıktadır. Asit çözeltileri ve tamponlar Millipore ultra saf su cihazından elde edilen saf suyla hazırlandı. Mylar tip poliester destek Du Pont'tan sağlandı.



Şekil 3.3 Plastikleştiricinin yapısı, DOP.

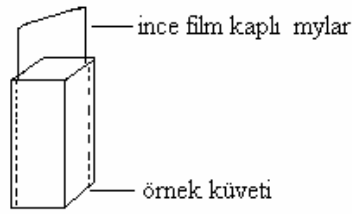


Şekil 3.4 PTCB'nin yapısı

### 3.3 PVC Membran Hazırlanışı

Optod membranlar 120 mg PVC, 240 mg plastikleştirici, 1 mg boya, 1,49 mg potasyum tetrakis-(4-klorofenil)borat ve 1,5 ml THF karışımından hazırlandı.

Hazırlanan kokteyller uygun bir yayma aracı ile 125  $\mu\text{m}$  Mylar tip poliester destek üzerine yayıldı. Poliester film tamamıyla saydam, iyon geçirmeyen ve PVC'ye iyi tutunma özelliği gösterebilen şekildedir. Poliesterin en önemli fonksiyonu ince PVC filmler yumuşak olduğu için mekanik bir destek olarak rol oynamasıdır. Filmler kurduğunda suda çözünmez, kolayca 1,2 cm genişliğinde kesilebilir ve THF içeren desikatörde karanlıkta saklanabilir. Bu yolla membranın fotokararlılığı sağlanmış olur ve laboratuvar havasından gelebilecek zararlardan korunmuş olur. Membranların kalınlığı yaklaşık 10  $\mu\text{m}$ 'dir. Aynı tekniklerle hazırlanmış olan membranlar Leitz ortopcan polarize mikroskopuyla ölçüldüğünde membranların kalınlığı 10  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur (Ertekin, 2001). Membranlar örnek küvetine köşegenlerine gelecek şekilde yerleştirildi (Şekil 3.5) Bu şekilde bir yerleştirme ölçümlerin tekrarlanabilirliğini arttırmaktadır.



Şekil 3.5 Örnek küvetindeki filmin şematik gösterimi.

### 3.4 EC Membran Hazırlanışı

Optod membranlar 100 mg EC, 200 mg plastikleştirici, 1 mg boya, 1,49 mg potasyum tetrakis-(4-klorofenil) borat ve 1,5 ml THF karışımından hazırlandı.

Hazırlanan kokteyller uygun bir yayma aracı ile 125  $\mu\text{m}$  Mylar tip poliester destek üzerine yayıldı. Poliester film tamamıyla saydam, iyon geçirmeyen ve EC'a iyi tutunma özelliği gösterebilen şekildedir. Poliesterin en önemli fonksiyonu ince EC filmler esnek olduğu için mekanik bir destek olarak rol oynamasıdır. Filmler kurduğunda suda çözünmez, kolayca 1,2 cm genişliğinde kesilebilir ve THF içeren desikatörde karanlıkta saklanabilir.

### 3.5 İndikatör ve Matriks Seçimi

Yeni sentezlenen ya da modifiye Schiff bazları, SB-I, SB-II, CPIPA ve NPIPA yapılarında proton saldırıları için aktif merkezler içermektedir ve bu nedenle pH duyar maddelerdir. Organik çözenlerde kolayca çözünmektedirler. Yapılan deneyler çözen fazında bu Schiff bazlarının absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının pH'a bağlı olduğunu göstermiştir.

Bu Schiff bazlarının doplandığı polimer filmler analitik sinyal olarak kullanılan absorpsiyon ya da emisyon şiddetinde protonlara artan bir yanıt vermektedir.

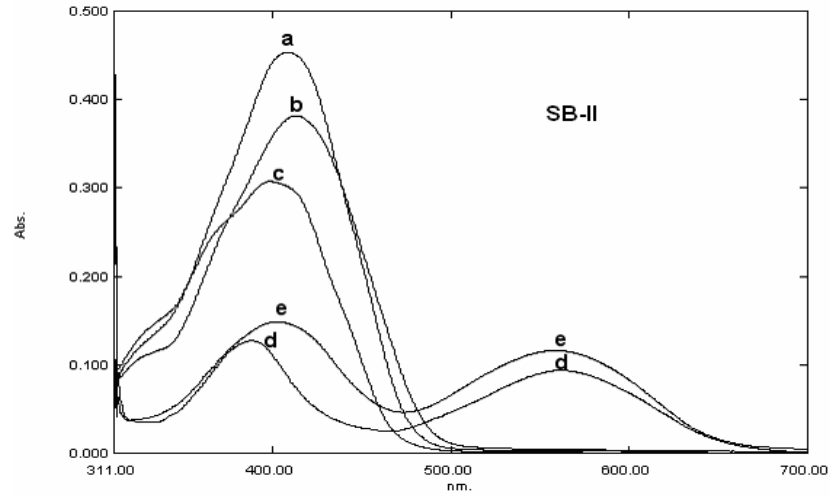
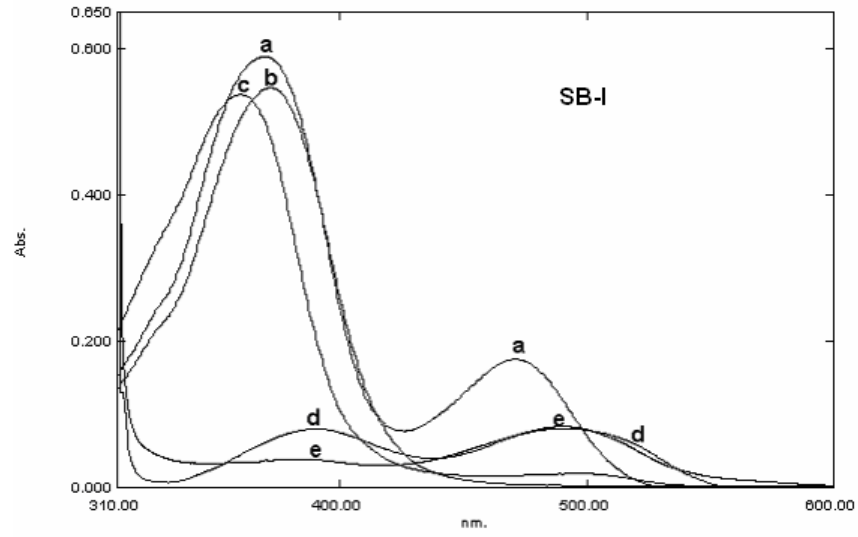
SB-I ve SB-II sensör boyaları PVC ve EC matrikslerde oldukça iyi çözünürlük ve kararlılık göstermiştir. PVC ve EC'un optik saydamlıkları, iyi mekanik özellikleri ve homojenlikleri nedeniyle analitik uygulamalar için kullanılabilir matriks materyalleri olduğu düşünülmüş, bu nedenle SB-I ve SB-II için matriks materyalleri olarak seçilmiştir. Fakat CPIPA ve NPIPA EC matrikste iyi tutunma özelliği gösteremediğinden boyanın aktığı gözlenmiş ve daha sonraki çalışmalar da PVC matriks materyali olarak seçilmiştir.

## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 4.1 SB-I ve SB-II İçin Spektrofotometrik Ölçümler

SB-I ve SB-II'nin absorpsiyon spektrumları  $10^{-5}$  M derişimde EtOH, DCM, THF ve toluen / etanol (80:20) çözgenlerinde ve PVC ile EC katı fazlarında kaydedilmiştir. Şekil 4.1'de bu Schiff bazlarının farklı çözgenler ve katı fazlardaki UV-Visible spektrumları görölmektedir. Tablo 4.1'de ise spektrofotometrik veriler, absorpsiyon maksimumu;  $\lambda_{\text{Abs}}$  ve molar absorptivite katsayısı;  $\epsilon$  gösterilmektedir.



Şekil 4.1 SB-I ve SB-II boyaalarının UV spektrumları ( $10^{-5}$  M boya veya 2 mM boya/kg polimer).

SB-I: a: EtOH, b: Toluen / Etanol (80:20), c: DCM, d: PVC, e: EC.

SB-II: a: DCM, b: Toluen / Etanol (80:20), c: THF, d: PVC, e: EC.

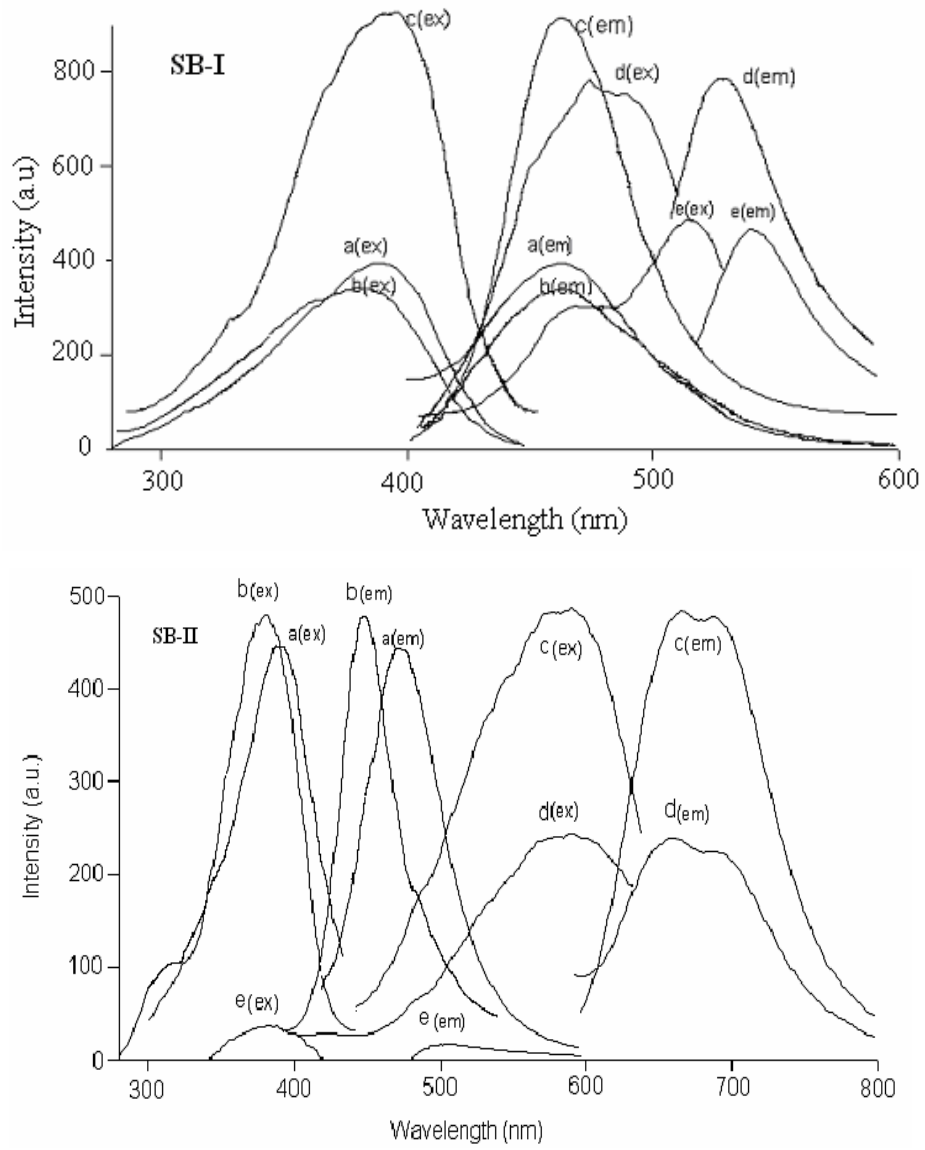
Tablo 4.1 SB-I ve SB-II'nin EtOH, DCM, THF ve toluen / etanol (80:20) çözenlerindeki, PVC ve EC katı fazlarındaki UV-Vis spektrumlarına ilişkin veriler.

| Bileşik | Çözgen/Matriks | n<br>(refraktif<br>indeks) | $\lambda_{abs}^1$ | $\lambda_{abs}^2$ | $\epsilon_{max}$<br>( $\lambda_{abs}^1$ ) | $\epsilon_{max}$<br>( $\lambda_{abs}^2$ ) |
|---------|----------------|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| SB-I    | EtOH           | 1,3590                     | 370               | 472               | 58900                                     | 17500                                     |
| SB-I    | DCM            | 1,4241                     | 360               | -                 | 53500                                     | -                                         |
| SB-I    | THF            | 1,4070                     | -                 | -                 | -                                         | -                                         |
| SB-I    | To:EtOH        | 1,4694                     | 372               | -                 | 54200                                     | -                                         |
| SB-I    | PVC            | 1,5200                     | 379               | 495               | $1,2 \times 10^8$                         | $1,3 \times 10^8$                         |
| SB-I    | EC             | 1,4790                     | 390               | 490               | $1,9 \times 10^8$                         | $2,1 \times 10^8$                         |
| SB-II   | EtOH           | 1,3590                     | -                 | -                 | -                                         | -                                         |
| SB-II   | DCM            | 1,4241                     | 400               | -                 | 30700                                     | -                                         |
| SB-II   | THF            | 1,4070                     | 405               | -                 | 45500                                     | -                                         |
| SB-II   | To:EtOH        | 1,4694                     | 416               | -                 | 38100                                     | -                                         |
| SB-II   | PVC            | 1,5200                     | 426               | 563               | $9,1 \times 10^7$                         | $2,9 \times 10^8$                         |
| SB-II   | EC             | 1,4790                     | 413               | 560               | $1,04 \times 10^8$                        | $8,2 \times 10^7$                         |

SB-I ve SB-II kullanılan tüm çözenler ve katı matrikslerde 400 nm ve 500 nm civarında çok iyi absorpsiyon ve yüksek molar absorptivite katsayıları göstermiştir. SB-I ve SB-II'nin polimer matrikslerdeki molar absorptivite katsayıları ( $\epsilon_{max}$ ) çözeltideki değerleriyle karşılaştırıldığında 3500 kat daha fazladır. SB-I ve SB-II için  $\epsilon_{max}^{EC} / \epsilon_{max}^{DCM}$  oranı sırasıyla 3551 ve 3388'dir (Tablo 4.1). Bu veriler SB-I ve SB-II moleküllerinin immobilize edilmiş EC ya da PVC matrikslerde daha iyi absorpsiyon yaptığının kanıtıdır.

#### 4.2 SB-I ve SB-II İçin Spektroflorimetrik lümler

Kullanılan tüm özgenlerde (EtOH, DCM, THF ve To:EtOH) alışılan Schiff bazları 400 nm civarında uyarılmış ve emisyon / eksitasyon spektrumları kaydedilmiştir. Tablo 4.3'te çözgen fazındaki uyarma dalga boyları gösterilmektedir. Yine SB-I ve SB-II'nin PVC ve EC fazındaki spektral karakterizasyonları için ince filmlerin eksitasyon ve emisyon spektrumları kaydedildi. SB-I ve SB-II sırasıyla PVC ve EC'da 510 / 500 ve 570 / 595 nm'de uyarıldı (Şekil 4.2, tablo 4.3).



Şekil 4.2 SB-I ve SB-II boyaalarının eksitasyon ve emisyon spektrumları ( $10^{-5}$  M boya veya 2 mM boya/kg polimer).

SB-I: a: Toluen / Etanol (80:20), b: EtOH, c: DCM, d: EC, e: PVC.

SB-II: a: Toluen / Etanol (80:20), b: DCM, c: EC, d: PVC, e: THF.

### 4.3 SB-I ve SB-II'nin Floresans Kuantum Verimi

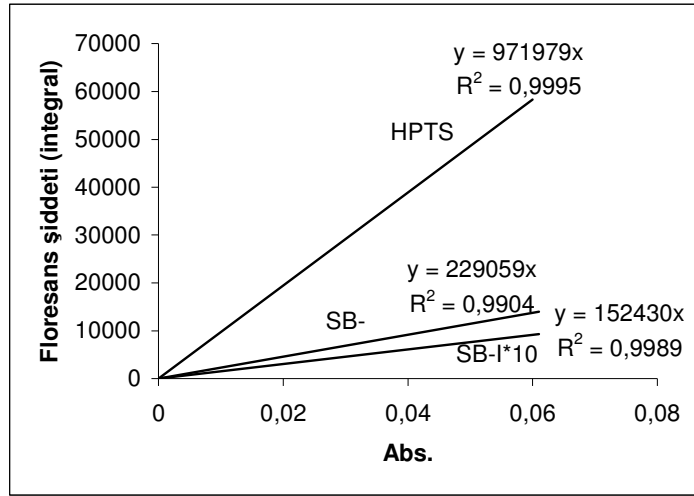
Floresans kuantum verimi ölçümleri SB-I, SB-II için sırasıyla DCM ve EtOH çözenlerinde HPTS referans maddesine; PVC ve EC katı fazında ise rose bengal referans maddesine karşı yapıldı. Literatürde HPTS'nin sudaki  $\theta_F$  değeri 1, rose bengalin etanoldeki  $\theta_F$  değeri ise 0,11 olarak belirtilmiştir (Lakowicz, 1999).

HPTS ve rose bengal'in maksimum eksitasyon/emisyon dalga boyları sırasıyla 454/511 ve 532/575 nm'dir.

Floresans kuantum verimi değerleri ( $\theta_F$ ), kuantum verimi değerleri bilinen iyi karakterize edilmiş standartlar ile karşılaştırılarak William's methoduyla hesaplandı. Bu amaçla, Schiff bazlarının ve referans maddelerinin farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları kaydedildi. Referans standardı ve SB-I, SB-II boyalarının çözen ve katı faz için floresans spektrumlarının integraline karşılık absorpsiyon değerleri grafiğe geçirildi (Grafik 1). Kuantum verimi ( $\theta_F$ ) değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı.  $ST$  ve  $X$ 'in sırasıyla standart ve örneği,  $Grad$  eğridaki eğimi ve  $n$  çözen ya da polimer matriks materyalinin kırılma indisini göstermektedir. Tablo 4.2'de kalibrasyon eğrisi eğim ve denklemleri görülmektedir.

Tablo 4.2 Kuantum verimi hesapları için Schiff bazları ve kalibrasyon eğrisi eğim ve denklemleri.

| Bileşik/Referans | Çözen/Matriks | Kalibrasyon eğrisi eğim ve denklemi |
|------------------|---------------|-------------------------------------|
| SB-I             | DCM           | $y=15243x \quad R^2=0,9989$         |
| HPTS             | Su            | $y=971979x \quad R^2=0,9995$        |
| SB-I             | PVC           | $y=79824x \quad R^2=0,9941$         |
| Rose bengal      | EtOH          | $y=47286x \quad R^2=0,9974$         |
| SB-I             | EC            | $y=32000x \quad R^2=0,9985$         |
| Rose bengal      | EtOH          | $y=47286x \quad R^2=0,9974$         |
| SB-II            | To:EtOH       | $y=2290,6x \quad R^2=0,9904$        |
| HPTS             | Su            | $y=971979x \quad R^2=0,9995$        |
| SB-II            | PVC           | $y=53843x \quad R^2=0,9957$         |
| Rose bengal      | EtOH          | $y=549880x \quad R^2=0,9983$        |
| SB-II            | EC            | $y=33050x \quad R^2=0,9982$         |
| Rose bengal      | EtOH          | $y=549880x \quad R^2=0,9983$        |



Grafik 1. SB-I ve SB-II'nin çözgen fazında kuantum verimi hesaplamalarında esas alınan absorpsiyon şiddetlerine karşı floresans spektrumlarının integrallerinin değişimi.

#### SB-I'in DCM da kuantum verimi;

SB-I için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=15243x$   $R^2=0,9989$

HPTS için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=971979x$   $R^2=0,9995$

$$\theta_x = \theta_{st} \left( \frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \left( \frac{n_x^2}{n_{ST}^2} \right)$$

$$\theta_{F\ SB-I} = \theta_{F\ HPTS} (Grad_{SB-I} / Grad_{HPTS}) (n_{DCM}^2 / n_{su}^2)$$

$$\theta_{F\ SB-I} = 1 \times (15243/971979) (1,4241^2 / 1,33026^2)$$

$$\theta_{F\ SB-I} = 0,0179$$

PVC de kuantum verimi:

SB-I için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=79824x$   $R^2=0,9941$

Rose bengal için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=47286x$   $R^2=0,9974$

$$\theta_{F\text{ SB-I}} = \theta_{F\text{ rose bengal}} (\text{Grad}_{\text{SB-I}} / \text{Grad}_{\text{rose bengal}}) (n_{\text{PVC}}^2 / n_{\text{EtOH}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-I}} = 0,11x(79824/47286)(1,5200^2/1,3590^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-I}} = 0,232$$

EC da kuantum verimi:

SB-I için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=32000x$   $R^2=0,9985$

Rose bengal için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=47286x$   $R^2=0,9974$

$$\theta_{F\text{ SB-I}} = \theta_{F\text{ rose bengal}} (\text{Grad}_{\text{SB-I}} / \text{Grad}_{\text{rose bengal}}) (n_{\text{EC}}^2 / n_{\text{EtOH}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-I}} = 0,11x(32000/47286)(1,4790^2/1,3590^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-I}} = 0,088$$

SB-II'nin To:EtOH de kuantum verimi:

SB-II için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=2290,6x$   $R^2=0,9904$

HPTS için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=971979x$   $R^2=0,9995$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = \theta_{F\text{ HPTS}} (\text{Grad}_{\text{SB-II}} / \text{Grad}_{\text{HPTS}}) (n_{\text{To:EtOH}}^2 / n_{\text{su}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = 1x(2290,6/971979)(1,4694^2/1,33026^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = 0,0029$$

PVC de kuantum verimi:

SB-II için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=53843x$   $R^2=0,9957$

Rose bengal için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=549880x$   $R^2=0,9983$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = \theta_{F\text{ rose bengal}} (\text{Grad}_{\text{SB-II}} / \text{Grad}_{\text{rose bengal}}) (n_{\text{PVC}}^2 / n_{\text{EtOH}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = 0,11x(53843/549880)(1,5200^2/1,3590^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = 0,013$$

EC da kuantum verimi:

SB-II için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=33050x$   $R^2=0,9982$

Rose bengal için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=549880x$   $R^2=0,9983$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = \theta_{F\text{ rose bengal}} (\text{Grad}_{\text{SB-II}} / \text{Grad}_{\text{rose bengal}}) (n_{\text{EC}}^2 / n_{\text{EtOH}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = 0,11 \times (33050/549880) (1,4790^2/1,3590^2)$$

$$\theta_{F\text{ SB-II}} = 0,0078$$

SB-I'in EC ortamındaki kuantum verimi değeri ( $\theta_F=0,088$ ) PVC filmle karşılaştırıldığında PVC'de kuantum verimi ( $\theta_F=0,2320$ ) değerinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır (Tablo 4.3). Floresans özellik gösteren maddeler için Stoks kayması değerleri önemlidir. Floroforun eksitasyon ve emisyon maksimumu arasındaki fark Stoks kayması olarak bilinir. Tablo 4.3'te SB-I ve SB-II için çözgen ve katı fazdaki Stoks kaymaları gösterilmiştir.

SB-I için EtOH, To:EtOH (80:20), DCM çözeltileri, PVC ve EC filmde Stoks kaymaları ( $\Delta\lambda_{st}$ ), sırasıyla 79, 71, 63, 30 ve 35 nm'dir. Çözgen fazından katı faza geçildiğinde gözlenen bu azalma titreşim ve dönme hareketlerinin sınırlandırılmasının bir kanıtıdır. PVC filmdeki Stoks kayması 30 nm iken EC filmde 35 nm'dir. SB-I ve SB-II'nin absorpsiyon ve emisyonunun kırmızıya kayması immobilize edilen polimerde molekülün titreşim ve dönme hareketlerinin engellenmesiyle artan konjugasyonla açıklanabilir. Fakat SB-II'de SB-I'in tersine en fazla Stoks kayması PVC'dedir. SB-II'nin asimetric molekül yapısı SB-I'in simetric yapısıyla karşılaştırıldığında çözgen fazındaki titreşim ve dönme hareketlerinin SB-I de SB-II'ninkine göre daha az olduğu görülebilir. Bu nedenle SB-II'deki tek bağ etrafındaki dönme hareketleri SB-I'e göre daha fazla olacağından PVC fazındaki Stoks kayması çözelti fazına yakın ya da biraz fazladır.

EtOH ve DCM çözeltilerinin Stoks kaymasındaki farklılık çözgen polaritelerindeki farklılıkla ilişkilendirilebilir, fakat polimer filmdeki Stoks kaymasının azalması immobilize fazda temel ve uyarılmış hal arasındaki denge geometrilerinin ve enerji düzeyi farkının azalmış olmasından kaynaklanmaktadır.

SB-I ve SB-II'nin PVC'deki floresans kuantum verimi değerleri ( $\theta_F=0,2320$  ve  $0,0130$ ) çözeltilerdeki kuantum verimi değerleriyle karşılaştırıldığında ( $\theta_F=0,017$  ve  $0,0029$ ) 13 ve 4,5 kat arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle SB-I ve SB-II Schiff bazlarının immobilize PVC matrikste daha iyi floresans özellik gösterdiği söylenebilir.

Tablo 4.3 SB-I ve SB-II boyalarının spektral karakterizasyonu (  $\lambda_{ex}^{em}$  :eksitasyon dalga boyu, nm;

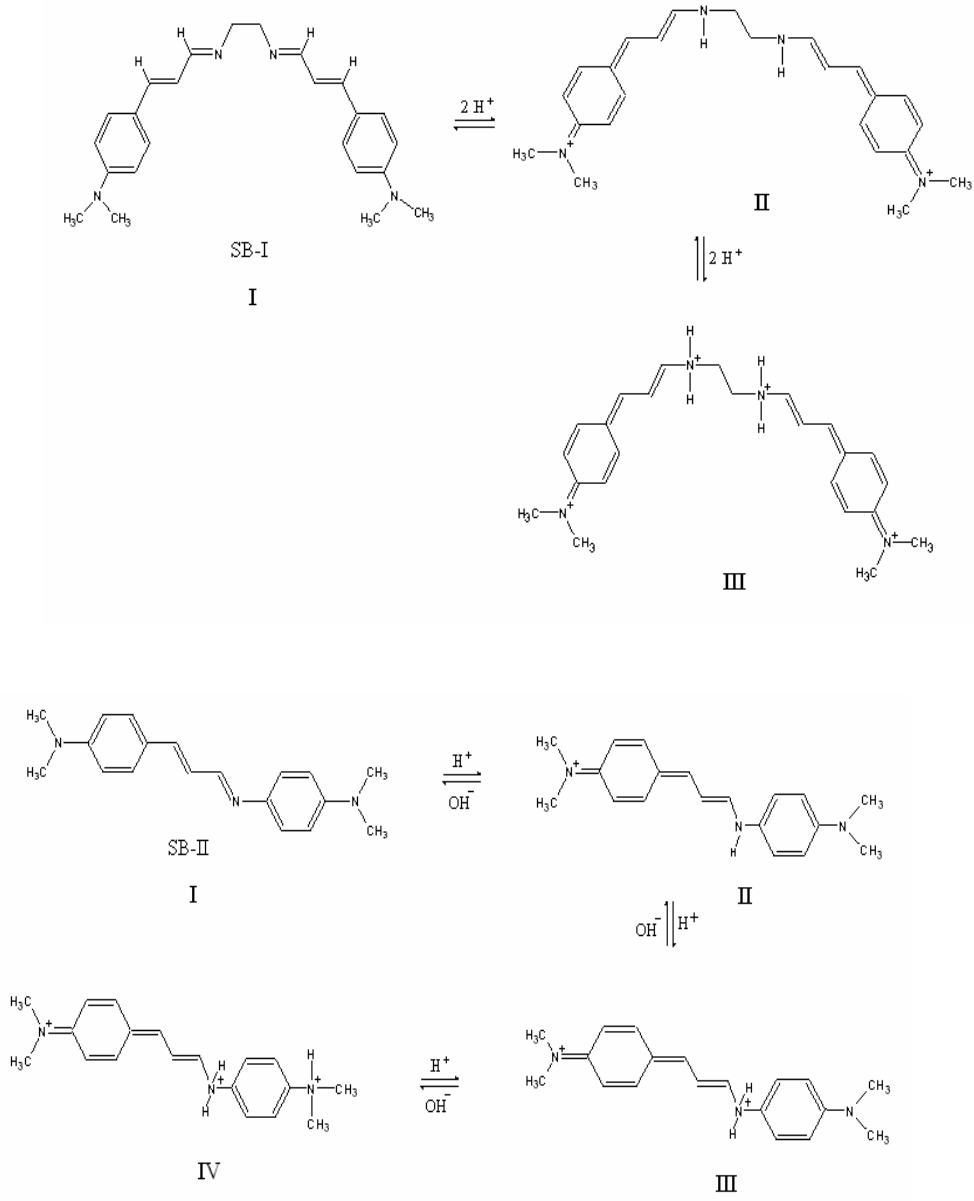
$\lambda_{ex}^{ex}$  :emisyon dalga boyu, nm;  $\lambda_{max}^{em}$  : maksimum emisyon dalga boyu, nm;  $\lambda_{max}^{ex}$  : maksimum

eksitasyon dalga boyu, nm;  $\Delta\lambda_{ST}$  : Stoks kayması ve  $\theta_F$ : Kuantum verimi).

| Bileşik | Çözgen/Matriks | $\lambda_{ex}^{em}$<br>(emisyon için<br>uyarma<br>dalga boyu,<br>nm) | $\lambda_{ex}^{ex}$<br>(eksitasyon için<br>uyarma dalga boyu,<br>nm) | $\lambda_{max}^{em}$ | $\lambda_{max}^{ex}$ | $\Delta\lambda_{ST}$<br>(Stoks<br>kayması) | $\theta_F$<br>(Kuantum<br>verimi) |
|---------|----------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| SB-I    | EtOH           | 385                                                                  | 464                                                                  | 464                  | 385                  | 79                                         | 0,0179<br>DCM da                  |
| SB-I    | DCM            | 390                                                                  | 453                                                                  | 453                  | 390                  | 63                                         |                                   |
| SB-I    | THF            | --                                                                   | --                                                                   | --                   | --                   | --                                         |                                   |
| SB-I    | To:EtOH        | 390                                                                  | 461                                                                  | 461                  | 390                  | 71                                         |                                   |
| SB-I    | PVC            | 510                                                                  | 540                                                                  | 540                  | 510                  | 30                                         | 0,2320                            |
| SB-I    | EC             | 500                                                                  | 535                                                                  | 535                  | 500                  | 35                                         | 0,0880                            |
| SB-II   | EtOH           | ---                                                                  | --                                                                   | ---                  | --                   | --                                         | 0,0029<br>To:EtOH<br>de           |
| SB-II   | DCM            | 386                                                                  | 460                                                                  | 460                  | 386                  | 74                                         |                                   |
| SB-II   | THF            | 420                                                                  | 479                                                                  | 479                  | 420                  | 59                                         |                                   |
| SB-II   | To:EtOH        | 390                                                                  | 474                                                                  | 474                  | 390                  | 84                                         |                                   |
| SB-II   | PVC            | 570                                                                  | 665                                                                  | 665                  | 570                  | 95                                         | 0,0130                            |
| SB-II   | EC             | 595                                                                  | 656                                                                  | 656                  | 595                  | 61                                         | 0,0078                            |

#### 4.4 SB-I ve SB-II Schiff Bazlarının Asit-Baz Davranışı

İncelenen floresans Schiff bazlarının protonasyon-deprotonasyon eşitliği şekil 4.3’de gösterilmektedir. Kullanılan her iki Schiff bazı da proton saldırıları için aktif merkezler içermektedir ve pH probu olarak kullanılmaya uygundur. N,N-dimetilamino grubunun kuvvetli elektron verici etkisi nedeniyle uyarılması durumunda  $N^1$  ve  $N^2$  azot atomlarına elektron akışı ve buna bağlı molekül içi yük transferi gerçekleşecektir. Bu nedenle, simetrik Schiff bazı olan  $N^1,N^2$ -bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino)fenil]-2-propeniliden}-1,2-etandiamin’in (SB-I) asit-baz davranışı  $N^1$  ve  $N^2$  azot atomlarının protonasyonu ile açıklanabilir. Uyarılmış Schiff bazlarının protonasyonu düşük pH’larda floresans şiddetlerinde bir artışla sonuçlanmaktadır. Benzer şekilde, simetrik olmayan Schiff bazı  $N^1\{(E,2E)-3-[4-dimetilamino)fenil]-2-propeniliden\}-N^4,N^4$ -dimetil-1,4-benzen-diamin (SB-II)’nin asit-baz davranışı sırasıyla  $N^1$  ve  $N^4$  azotlarının ardışık protonasyonu ile açıklanmaktadır. Asit duyar merkezlerin ardışık protonasyonundan sonra sırasıyla SB-I ve SB-II için renk açık kırmızıdan turuncuya ve sarıdan mora dönmektedir. Aşağıda protonasyon-deprotonasyon sırasında olabilecek birkaç rezonans yapısı gösterilmiştir. Bununla beraber SB-I’e ait III no’lu şekil çok sayıda rezonans yapısının bir hibritidir.



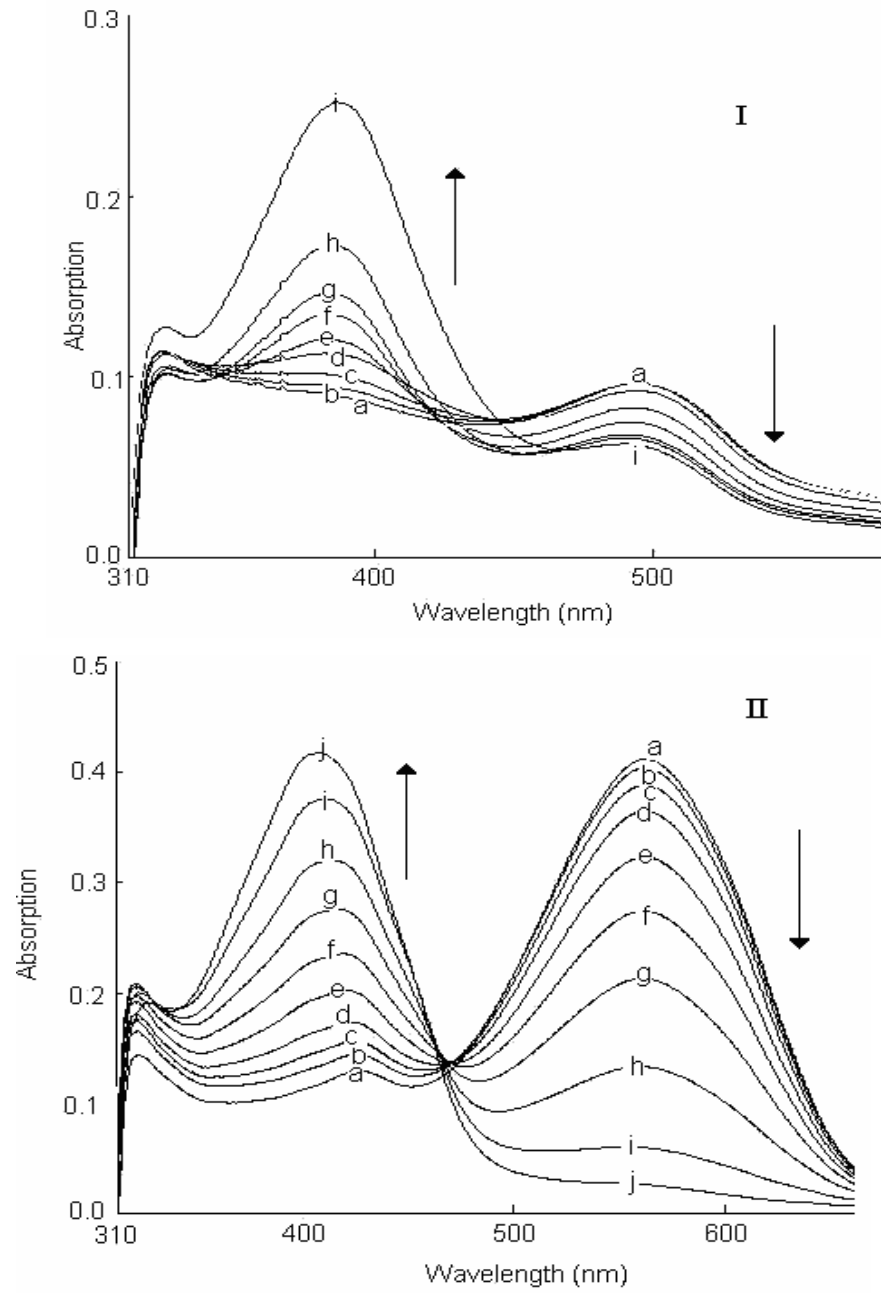
Şekil 4.3 Schiff bazları;  $N^1,N^2$ -bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino]fenil}-2-propeniliden}-1,2-etandiamin (SB-I) ve  $N^1$ {(E,2E)-3-[4-dimetilamino]fenil}-2-propeniliden}- $N^4,N^4$ -dimetil-1,4-benzendiamin (SB-II)'nin muhtemel protonasyon-deprotonasyon mekanizmaları.

#### 4.5 SB-I ve SB-II'nin PVC Matrikste pKa Hesaplamaları

SB-I ve SB-II'nin asitlik sabitinin ( $pK_a$ ) bilinmesi indikatör boyalarının kimyasal reaktivite aralığı hakkında bilgi edinmek için önem taşımaktadır. SB-I ve SB-II moleküllerinin sensör amaçlı kullanılabilirliğini değerlendirmek için asitlik sabitlerinin tayini gerçekleştirilmiştir.

Sensör membranları  $H^+$  iyonlarına tersinir olarak yanıt vermiştir. SB-I ve SB-II'nin absorpsiyon spektrumlarının bağıl sinyal değişiklikleri farklı pH'larda tampon çözeltilerinin ilave edilmesiyle elde edilmiştir. İmmobilize SB-II farklı pH'lardaki asit çözeltilerine pH= 8,5–12,0 arasında ve absorpsiyon spektrumunda 563 nm'de sinyal şiddetinde azalan yönde en iyi yanıt verdi. 483 nm'de izobestik noktanın varlığından dolayı SB-II boyası PVC ve EC matrikslerde absorpsiyon esaslı orantısal ölçümleri sağlamaktadır (Şekil 4.4). Bununla birlikte, SB-I'de izobestik nokta belirgin olmamaya başlamaktadır. SB-I boyası da pH=2,0–7,0 aralığında çalışmaktadır.

pH değerleri 2,0–7,0 arasında değişen çözeltilerin eklenmesi ile SB-I boyası absorpsiyon şiddetinde azalan yönde % 79 bağıl sinyal değişikliği göstermiştir. SB-II'nin absorpsiyon esaslı bağıl sinyal değişikliği ise pH=8,5–12,0 arasında ve % 96'dır.

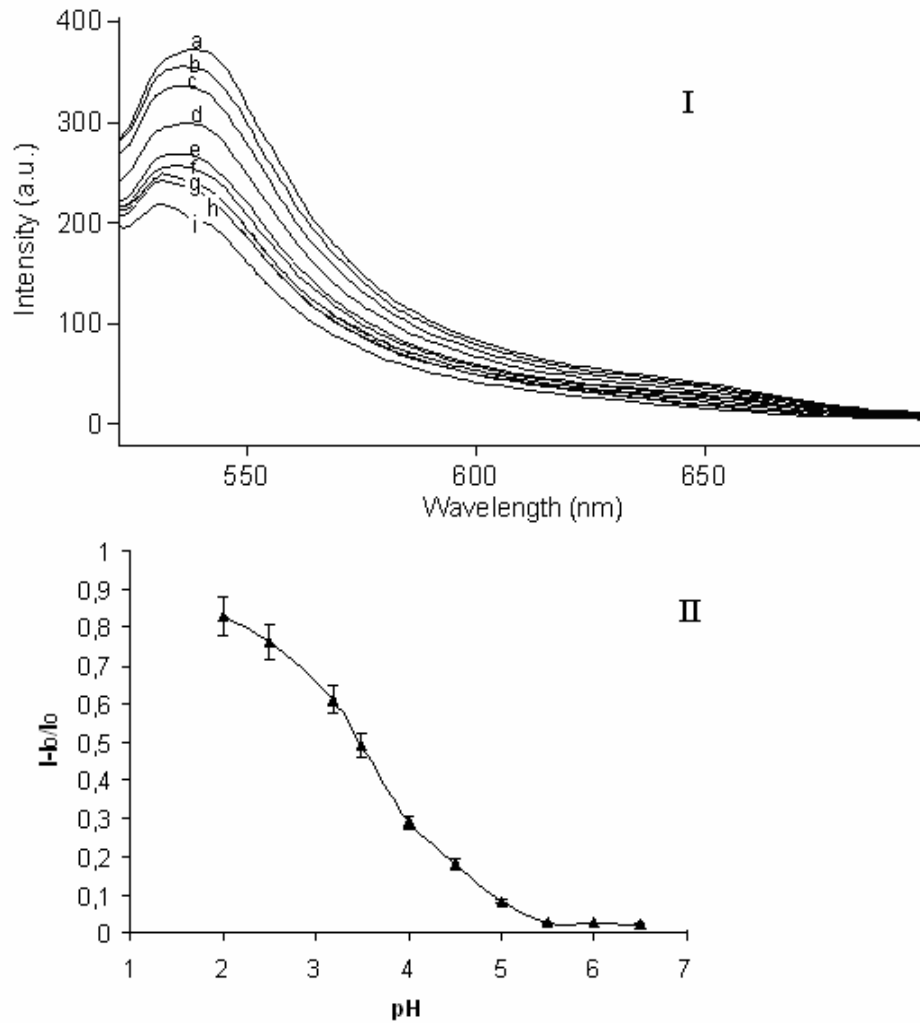


Şekil 4.4 SB-I ve SB-II'nin PVC'de pH 2,0-7,0 ve 8,5-12,0 aralığında asit çözeltilerinin eklenmesinden sonra absorpsiyon spektrumu.

**I-pH=** (a)2,0, (b) 3,0, (c) 3,5, (d) 4,0, (e)4,5 ,(f) 5,0, (g) 5,5, (h) 6,0, i) 7,0.

**II-pH=** (a) 8,0, (b) 8,5, (c)9,0 ,(d) 9,5, (e)10,0, (f)10,5, (g)11,0, (h)11,5, (i)12,0, (j)12,5.

Şekil 4.5 ve şekil 4.6 SB-I ve SB-II'nin PVC fazda sırasıyla 2,0-7,0 ve 8,0-12,5 pH aralığındaki emisyon esaslı spektral yanıtını göstermektedir. İmmobilize SB-I ve SB-II sırasıyla 540 ve 665 nm'de asit çözeltilerinin eklenmesinden sonra sinyal şiddetinde bir azalma göstermektedir.



Şekil 4.5 I: SB-I'nin PVC'de 2,0-7,0 pH aralığında pH'a bağlı emisyon esaslı spektral yanıtı.

(a)2,0, (b) 2.5, (c) 3.0, (d)3.5, (e)4.0 ,(f) 4.5, (g) 5.0, 5.5 , (h) 6.0, 6.5, (i)7.0.

II: SB-I'in pH'a emisyon esaslı sigmoidal yanıtı.

Her iki boya için, pH'a karşı absorpsiyon ya da emisyon şiddetleri pH'a karşı grafiğe geçirildiğinde tipik “S” şeklinde bir dönüm noktası veren kalibrasyon eğrisi oluşmaktadır. pKa değerleri

$$pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

eşitliği ile hesaplanmıştır.

$I_a$  ve  $I_b$ : asidik ve bazik halin emisyon şiddetleri

$I_x$  : pKa'ya yakın bir pH'ta emisyon şiddeti

SB-I için pKa değeri:

$$1- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 4 + \log(372 - 268) / (268 - 209)$$

$$pK_a = 4,25$$

$$2- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 4 + \log(160 - 114) / (114 - 88)$$

$$pK_a = 4,25$$

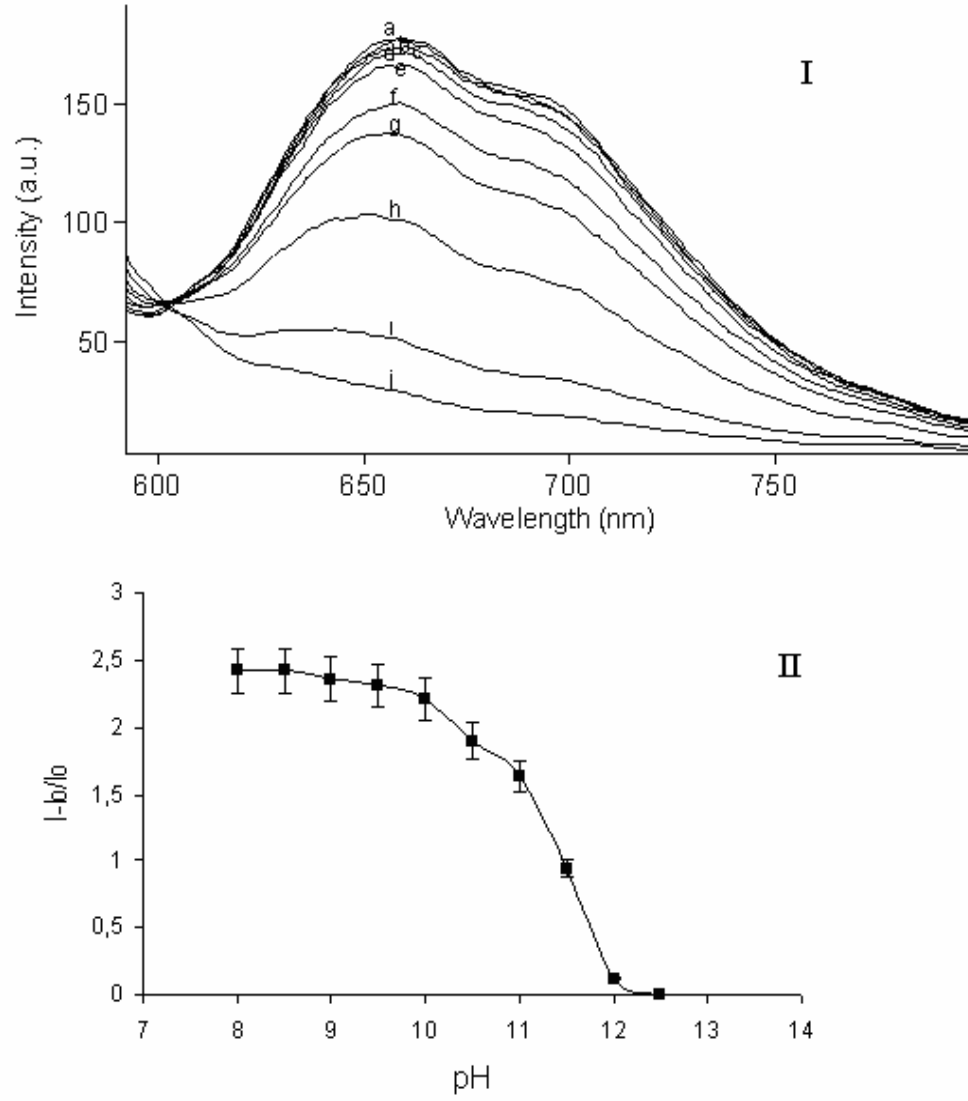
$$3- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 4 + \log(100 - 71) / (71 - 56)$$

$$pK_a = 4,29$$

$$pK_{a_{ort}} = (4,25 + 4,25 + 4,29) / 3$$

$$pK_{a_{ort}} = 4,27$$



Şekil 4.6 **I**: SB-II'nin PVC'de 8,0-12,5 pH aralığında pH'a bağlı emisyon esaslı spektral yanıtı.

pH: (a) 8,0, (b) 8,5, (c) 9,0, (d) 9,5, (e) 10,0, (f) 10,5, (g) 11,0, (h) 11,5, (i) 12,0, (j) 12,5.

**II**: SB-II'in 8,0-12,5 arasında pH'a emisyon esaslı sigmoidal yanıtı.

SB-II için  $pK_a$  değeri:

$$pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

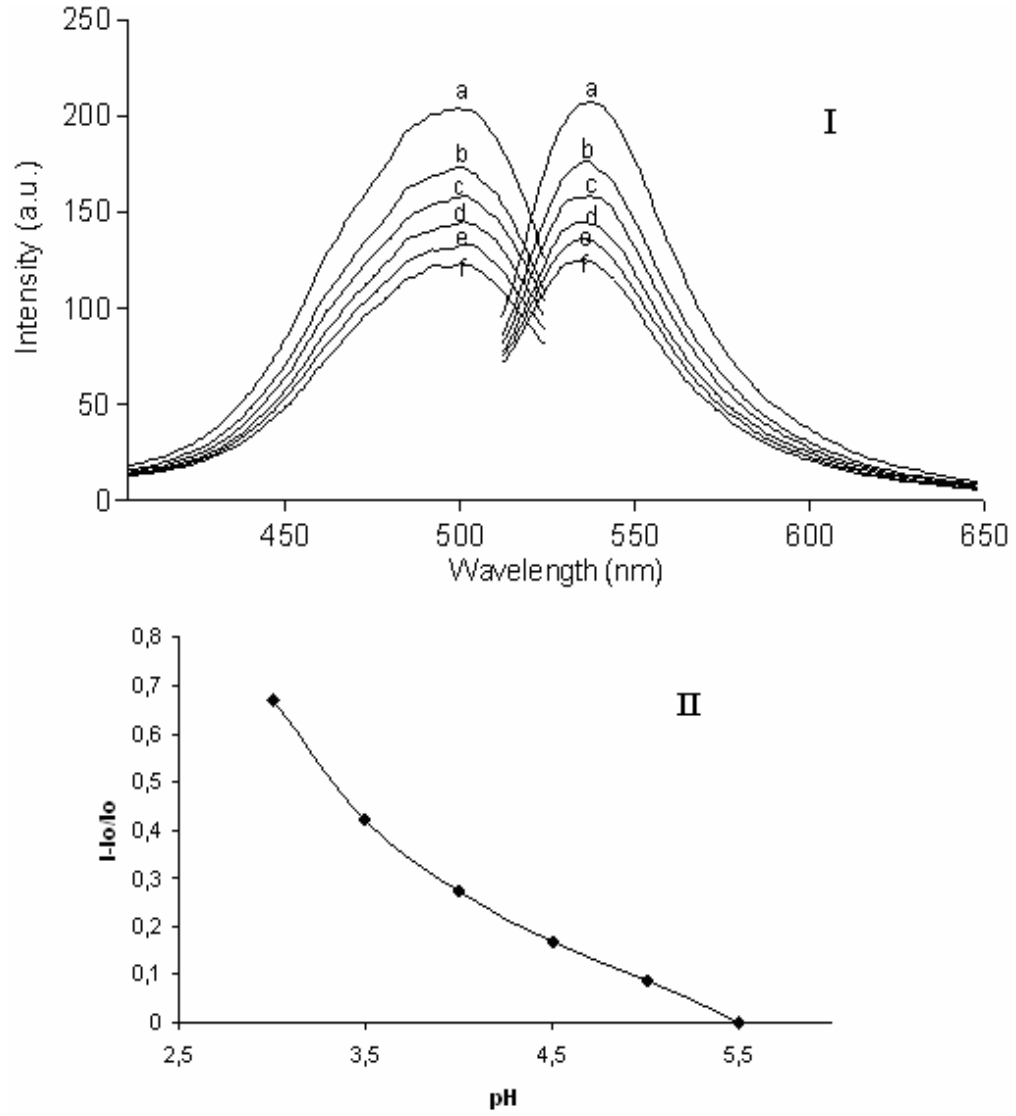
$$pK_a = 11 + \log(178-137)/(137-52)$$

$$pK_a = 10,68$$

Sonuç olarak;  $pK_a$  değerleri SB-I ve SB-II için sırasıyla 4,27 ve 10,68 olarak bulunmuştur.

#### **4.6 SB-I ve SB-II'nin EC Matrikste $pK_a$ Hesaplamaları**

EC matrikste SB-I ve SB-II'nin asitlik sabiti ( $pK_a$ ) yukarıdaki eşitliğe göre emisyon / eksitasyon esaslı ölçümlerden hesaplanmıştır. EC matrikse immobilize edilen SB-I ve SB-II sırasıyla  $pH=3,0-5,5$  ve  $pH=8,0-12,0$  arasında farklı  $pH$ 'larda asit çözeltilerinin ilave edilmesiyle hem emisyon hem de eksitasyon şiddetlerinde paralel bir düşme göstermiştir. SB-I ve SB-II'nin EC filmlerindeki  $pK_a$  değerleri sırasıyla 3,87 ve 9,38 olarak bulunmuştur. Şekil 4.7 ve 4.8 SB-I ve SB-II'nin EC matriksteki  $pH=3,0-5,5$  ve  $pH=8,0-12,0$  arasında  $pH$ 'a bağlı emisyon / eksitasyon esaslı yanıtlarını göstermektedir.



Şekil 4.7 SB-I'in EC matriksteki pH=3,0–5,5 arasında pH'a bağlı emisyon/eksitasyon esaslı yanıtları.

**I:** pH: a)3 b) 3,5 c) 4 d) 4,5 e) 5 f) 5,5.

**II:** SB-I'in 3,0–5,5 arasında pH'a emisyon esaslı sigmoidal yanıtı.

SB-I için  $pK_a$  değeri:

$$1- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 4 + \log(207-158)/(158-124)$$

$$pK_a = 4,16$$

$$2- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 4 + \log(226-185)/(185-151)$$

$$pK_a = 4,08$$

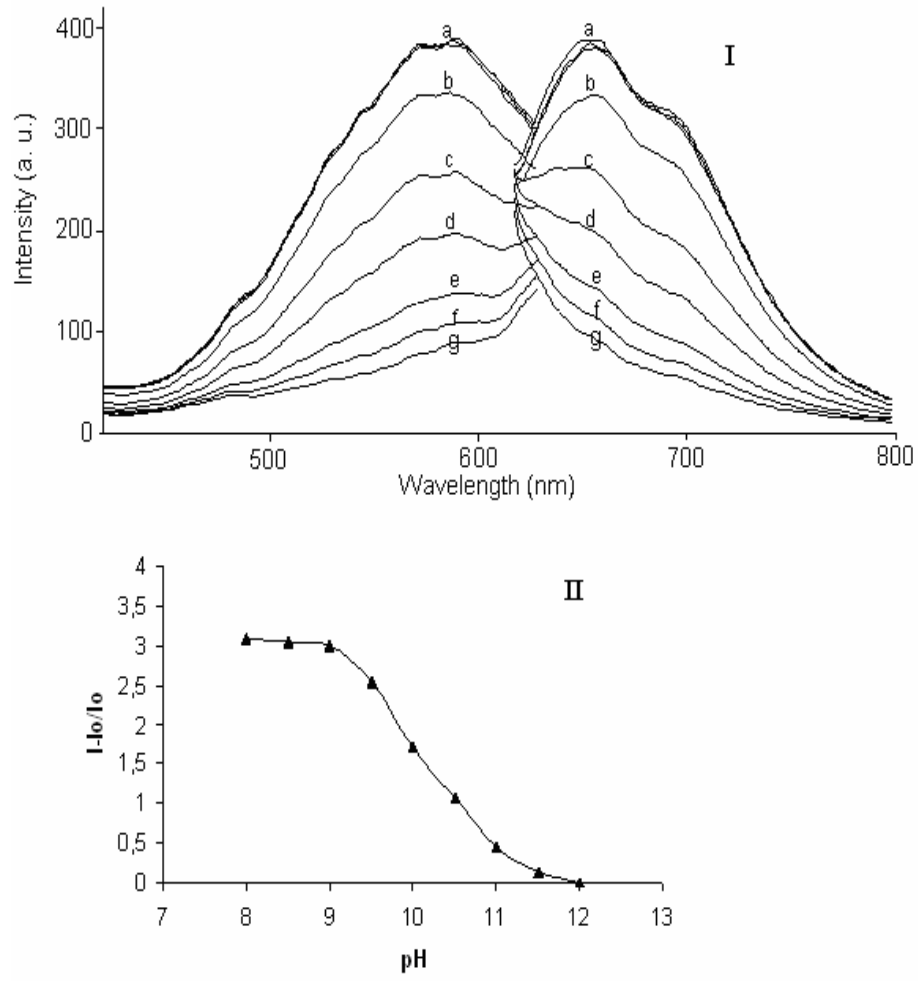
$$3- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 3,5 + \log(735-593)/(593-406)$$

$$pK_a = 3,38$$

$$pK_{a \text{ ort}} = 4,16 + 4,08 + 3,38 / 3$$

$$pK_{a \text{ ort}} = 3,87$$



Şekil 4.8 SB-II'nin EC matriksteki pH=8,0–12,0 arasında pH'a bağlı emisyon/eksitasyon eşaslı yanıtları.

**I:** pH: (a) 8,0, 8,5, 9,0 (b) 9,5 (c) 10,0 (d) 10,5 (e) 11,0 (f) 11,5 (g) 12,0.

**II:** SB-II'in 8,0–12,0 arasında pH'a bağlı emisyon eşaslı sigmoidal yanıtı.

SB-II için  $pK_a$  değeri:

$$1- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 10 + \log(388 - 260) / (260 - 95)$$

$$pK_a = 9,89$$

$$2- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 9,5 + \log(376 - 278) / (278 - 96)$$

$$pK_a = 9,23$$

$$3- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 9,5 + \log(340 - 267) / (267 - 48)$$

$$pK_a = 9,02$$

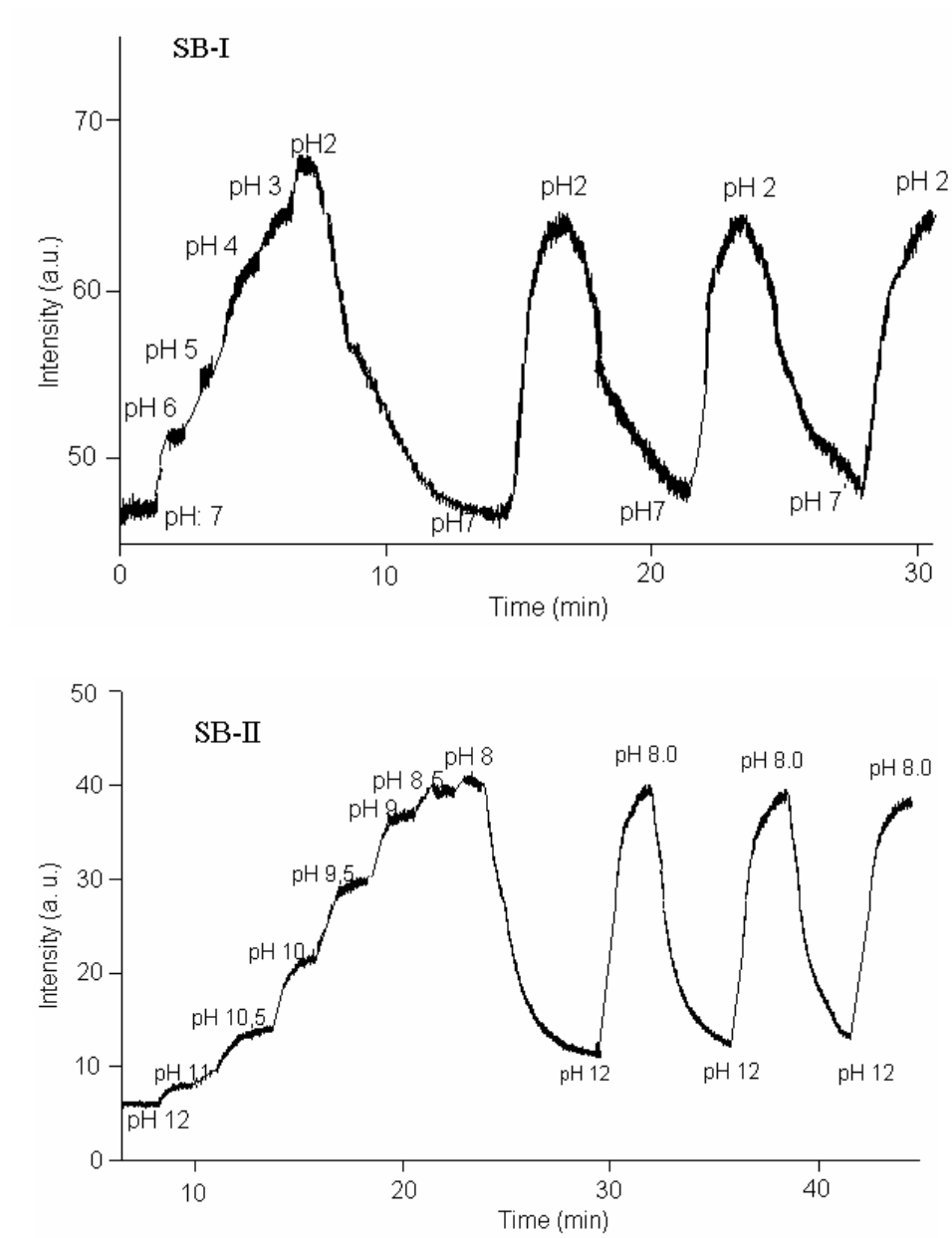
$$pK_{a \text{ ort}} = 9,23 + 9,89 + 9,02 / 3$$

$$pK_{a \text{ ort}} = 9,38$$

#### 4.7 SB-I ve SB-II'nin Çalışma Aralığı ve Sensör Yanıtı

Çalışma aralığında pH değiştirildiğinde absorpsiyon ve floresans emisyonu ölçümlerinde sensör filmlerinin tekrarlanabilir sonuçlar verdiği bulundu. SB-I ve SB-II'nin pH'a yanıtı tampon çözeltilerde incelendi. Rejenerasyon karşıt pH'lardaki tampon çözeltilerle yapıldı. Şekil 4.9 SB-I ve SB-II'nin PVC fazdaki bağlı sinyal değişikliklerini ve tersinirliklerini göstermektedir. Schiff bazlarının 80 s ve 3,2 dk aralığında % 90 ( $\tau_{90}$ ) sinyal şiddetine ulaştığı bulunmuştur. İyon bağlanma süreleri rejenerasyon sürecinden daha hızlı gerçekleşmektedir. Tüm sensörler için rejenerasyon süresi tampon çözeltilerde yaklaşık 15–20 dk olarak bulundu. Sensör filmlerin yanıt süreleri film kalınlığı, çalışılan çözelti hacmi sistemin akışkan ya da kesikli olması gibi parametrelere bağlıdır. Dolayısıyla yanıt süresi daha da

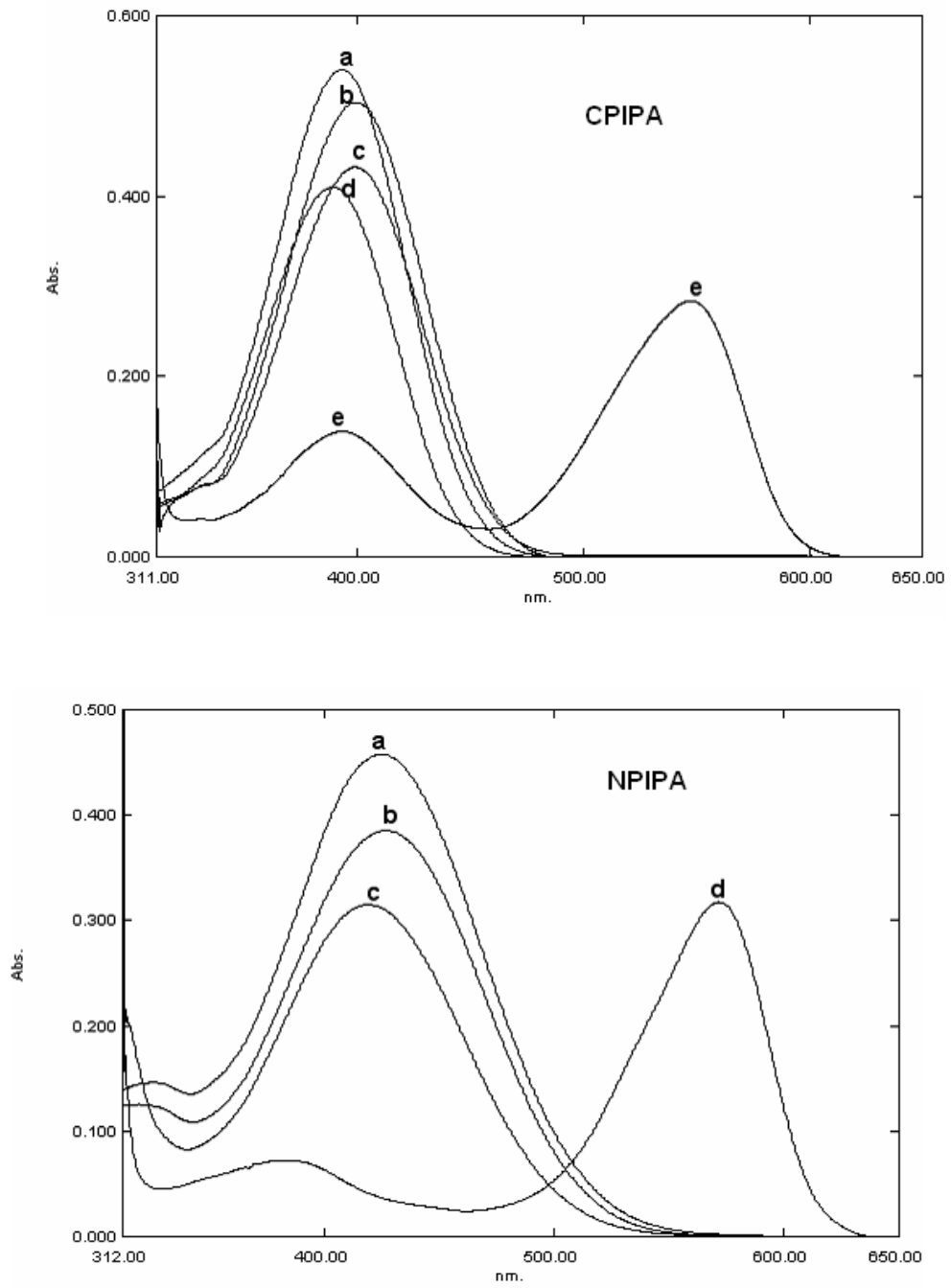
kısaltılabilir. Çalıştığımız durumda film kalınlıkları yaklaşık 5  $\mu\text{m}$ 'dir ki bu daha da azaltılabilir, böylece daha kısa yanıt süresine ulaşılmış olur.



Şekil 4.9 SB-I ve SB-II'nin PVC fazdaki yanıt eğrisi ve rejenerasyonu. Veriler flow sistemle birleştirilen fiber optik ile elde edilmiştir.

#### 4.8 CPIPA ve NPIPA İçin Spektrofotometrik lmler

CPIPA ve NPIPA'nın absorpsiyon spektrumları  $10^{-5}$  M derişimde EtOH, DCM, THF ve toluen / etanol özgenlerinde, PVC matrikslerde elde edilmiştir. Şekil 4.10'da bu Schiff bazlarının farklı çözgenler ve katı fazlardaki UV-Visible spektrumları görlmektedir. Tablo 4.4'de ise spektrofotometrik veriler, absorpsiyon maksimumu;  $\lambda_{Abs}$  ve molar absorptivite katsayısı;  $\epsilon$  gösterilmektedir.



Şekil 4.10 CPIPA ve NPIPA boyalarının UV spektrumları ( $10^{-5}$  M boya veya 2 mM boya/kg polimer)

CPIPA: a: DCM, b: Etanol (80:20), c: Toluen / Etanol, d: THF, e: PVC

NPIPA: a: DCM, b: Toluen / Etanol (80:20), c: THF, d: PVC

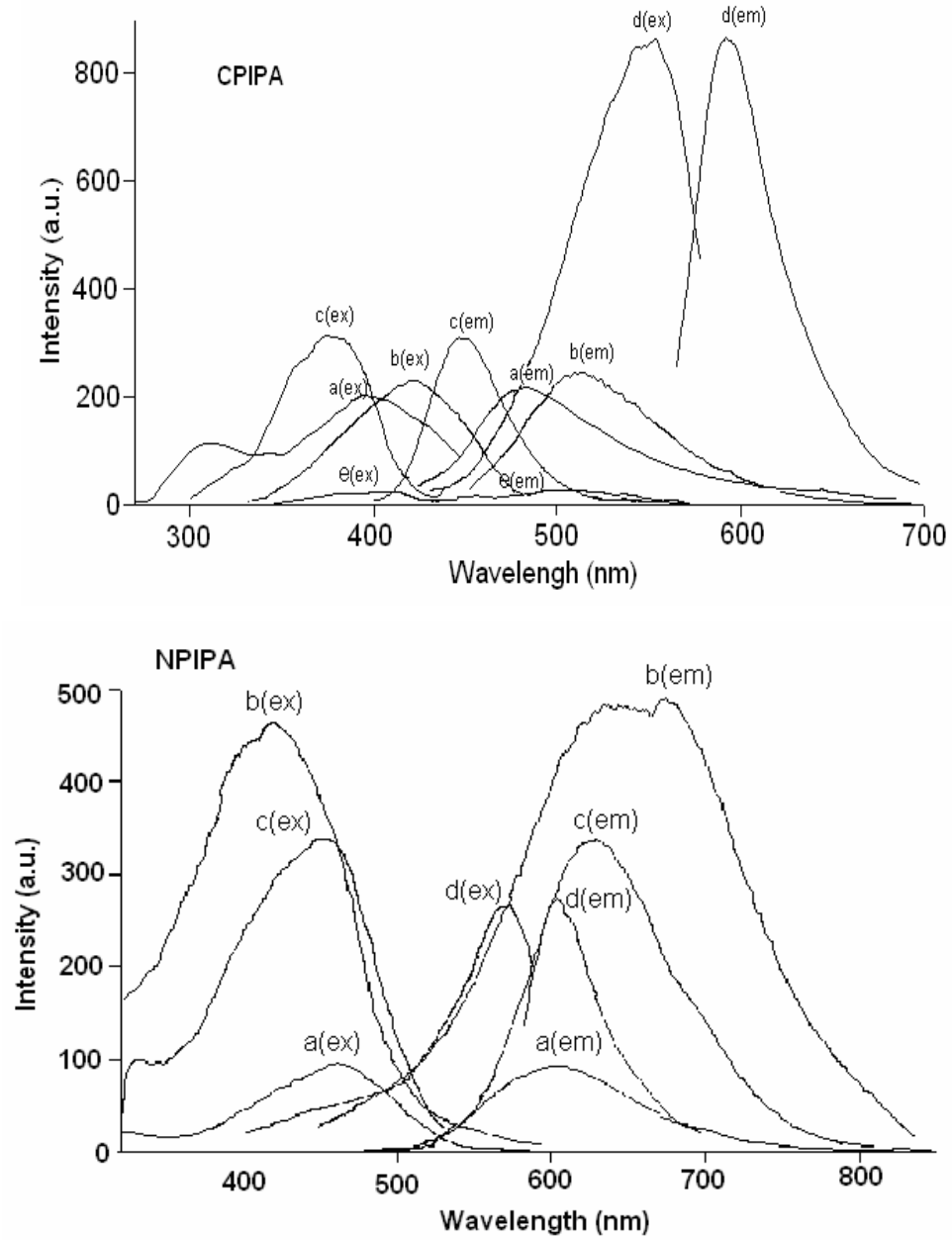
Tablo 4.4 CPIPA ve NPIPA'nın EtOH, DCM, THF ve toluen / etanol (80:20) çözümlerindeki, PVC katı fazındaki UV-Vis spektrumlarına ilişkin veriler.

| Bileşik | Çözgen/Matriks | n<br>(refraktif<br>indeks) | $\lambda_{abs}^1$ | $\lambda_{abs}^2$ | $\epsilon_{max}$<br>( $\lambda_{abs}^1$ ) | $\epsilon_{max}$<br>( $\lambda_{abs}^2$ ) |
|---------|----------------|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| CPIPA   | EtOH           | 1,3590                     | 400               | --                | 50300                                     | --                                        |
| CPIPA   | DCM            | 1,4241                     | 394               | --                | 54000                                     | --                                        |
| CPIPA   | THF            | 1,4070                     | 389               | --                | 41000                                     | --                                        |
| CPIPA   | To: EtOH       | 1,4694                     | 400               | --                | 43100                                     | --                                        |
| CPIPA   | PVC            | 1,5200                     | 389               | 547               | $11 \times 10^7$                          | $8,7 \times 10^7$                         |
| NPIPA   | EtOH           | 1,3590                     | --                | --                | --                                        | --                                        |
| NPIPA   | DCM            | 1,4241                     | 424               | --                | 45500                                     | --                                        |
| NPIPA   | THF            | 1,4070                     | 420               | --                | 31400                                     | --                                        |
| NPIPA   | To: EtOH       | 1,4694                     | 427               | --                | 38600                                     | --                                        |
| NPIPA   | PVC            | 1,5200                     | 387               | 571               | $38 \times 10^8$                          | $10^8$                                    |

CPIPA ve NPIPA'nın PVC'deki molar absorptivite katsayıları ( $\epsilon_{max}$ ) çözümlerdeki değerleriyle karşılaştırıldığında 3500 kat daha fazladır. CPIPA ve NPIPA için  $\epsilon_{max}^{PVC} / \epsilon_{max}^{DCM}$  oranı sırasıyla 2037 ve 83516'dır (Tablo 4.4). Bu veriler CPIPA ve NPIPA moleküllerinin immobilize edilmiş PVC matrikste daha iyi absorpsiyon yaptığının kanıtıdır.

#### 4.9 CPIPA ve NPIPA İçin Spektroflorimetrik lümler

Kullanılan tüm özgenlerde (EtOH, DCM, THF ve To:EtOH) alışılan Schiff bazları 400 nm civarında uyarılmış ve emisyon / eksitasyon spektrumları kaydedilmiştir. Tablo 4.3'te çözgen fazındaki uyarma dalga boyları gösterilmektedir. Yine SB-I ve SB-II'nin PVC ve EC fazındaki spektral karakterizasyonları için ince filmlerin eksitasyon ve emisyon spektrumları kaydedildi. CPIPA ve NPIPA sırasıyla PVC'de sırasıyla 556 / 593 ve 570 / 603 nm'de uyarıldı (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 CPIPA ve NPIPA boyalarının eksitasyon ve emisyon spektrumları ( $10^{-5}$  M boya veya 2 mM boya/kg polimer).

CPIPA: a: Toluen / Etanol (80:20), b: EtOH, c: DCM, d: PVC, e: THF

NPIPA: a: Toluen / Etanol (80:20), b: DCM, c: THF, d: PVC

#### 4.10 CPIPA ve NPIPA'nın Floresans Kuantum Verimi

Floresans kuantum verimi ölçümleri CPIPA ve NPIPA için sırasıyla DCM ve THF çözügenlerinde HPTS ve floresein referans maddelerine karşı; PVC'de ise rose bengal referans maddesine karşı yapıldı. HPTS'nin sudaki  $\theta_F$  değeri 1, fluoreseinin NaOH çözeltisindeki  $\theta_F$  değeri 0,79, rose bengalin etanoldeki  $\theta_F$  değeri ise 0,11 olarak belirtilmiştir (Lakowicz, 1999).

Referans olarak seçilen HPTS, floresein ve rose bengal'in maksimum eksitasyon/emisyon dalga boyları sırasıyla 454/511, 495/517 ve 532/575 nm olup çalışılan moleküller ile uyumludur.

Floresans kuantum verimi değerleri ( $\theta_F$ ), kuantum verimi değerleri bilinen iyi karakterize edilmiş standartlar ile karşılaştırılarak William's methoduyla hesaplandı. Bu amaçla, Schiff bazlarının ve referans maddelerinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları kaydedildi. Referans standardı ve CPIPA, NPIPA boyalarının çözügen ve katı faz için floresans spektrumlarının integraline karşılık absorbans değerleri grafiğe geçirildi. Kuantum verimi ( $\theta_F$ ) değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı. *ST* ve *X* sırasıyla standart ve örneği, *Grad* eğrideki eğimi ve *n* çözügen ya da polimer matriks materyalinin kırılma indisini göstermektedir. Tablo 4.5'de kalibrasyon eğrisi eğim ve denklemleri görülmektedir.

$$\theta_x = \theta_{st} \left( \frac{Grad_x}{Grad_{st}} \right) \left( \frac{n_x^2}{n_{st}^2} \right)$$

CPIPA'nın DCM da kuantum verimi:

CPIPA için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=6090,7x$   $R^2=0,9973$

HPTS için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=999576x$   $R^2=0,9981$

$$\theta_{F\text{ CPIPA}} = \theta_{F\text{ HPTS}}(\text{Grad}_{\text{CPIPA}} / \text{Grad}_{\text{HPTS}})(n_{\text{DCM}}^2 / n_{\text{su}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ CPIPA}} = 1x(6090,7/999576) (1,4241^2/1,33026^2)$$

$$\theta_{F\text{ CPIPA}} = 0,00694$$

PVC de kuantum verimi:

CPIPA için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=128397x$   $R^2=1$

Rose bengal için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=47286x$   $R^2=0,9974$

$$\theta_{F\text{ CPIPA}} = \theta_{F\text{ rose bengal}}(\text{Grad}_{\text{CPIPA}} / \text{Grad}_{\text{rose bengal}})(n_{\text{PVC}}^2 / n_{\text{EtOH}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ CPIPA}} = 0,11x(128397/47286)(1,5200^2/1,3590^2)$$

$$\theta_{F\text{ CPIPA}} = 0,37400$$

NPIPA'nın THF de kuantum verimi:

NPIPA için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=54283x$   $R^2=0,997$

Floresein için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=407621x$   $R^2=0,9768$

$$\theta_{F\text{ NPIPA}} = \theta_{F\text{ floresein}}(\text{Grad}_{\text{NPIPA}} / \text{Grad}_{\text{floresein}})(n_{\text{THF}}^2 / n_{\text{su}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ NPIPA}} = 0,79x(54283/407621) (1,4070^2/1,33026^2)$$

$$\theta_{F\text{ NPIPA}} = 0,08100$$

PVC de kuantum verimi:

NPIPA için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=54283x$   $R^2=0,997$

Rose bengal için çizilen grafiğin eğimi ve denklemi:  $y=47286x$   $R^2=0,9974$

$$\theta_{F\text{ NPIPA}} = \theta_{F\text{ rose bengal}}(\text{Grad}_{\text{NPIPA}} / \text{Grad}_{\text{rose bengal}})(n_{\text{PVC}}^2 / n_{\text{EtOH}}^2)$$

$$\theta_{F\text{ NPIPA}} = 0,11x(54283/47286)(1,5200^2/1,3590^2)$$

$$\theta_{F\text{ NPIPA}} = 0,15800$$

Tablo 4.5 Kuantum verimi hesapları için Schiff bazları ve kalibrasyon eğrisi eğim ve denklemleri.

| Bileşik/Referans | Çözgen/Matriks | Kalibrasyon eğrisi eğim ve denklemleri |
|------------------|----------------|----------------------------------------|
| CPIPA            | DCM            | $y=6090,7x$ $R^2=0,9973$               |
| HPTS             | Su             | $y=999576x$ $R^2=0,9981$               |
| CPIPA            | PVC            | $y=128397x$ $R^2=1$                    |
| Rose bengal      | EtOH           | $y=47286x$ $R^2=0,9974$                |
| NPIPA            | THF            | $y=37468x$ $R^2=0,9899$                |
| Fluoresein       | NaOH           | $y=407621x$ $R^2=0,9768$               |
| NPIPA            | PVC            | $y=54283x$ $R^2=0,997$                 |
| Rose bengal      | EtOH           | $y=47286x$ $R^2=0,9974$                |

CPIPA'nın PVC matriksteki kuantum verimi ( $\theta_F=0,3740$ ) DCM çözeltisindeki kuantum verimi değerinden ( $\theta_F=0,00694$ ) daha fazladır (Tablo 4.6). DCM'da 75 nm olan Stoks kayması PVC filmde 37 nm'ye düşmektedir. EtOH, To:EtOH (80:20), DCM, THF çözeltilerine kıyasla PVC filmde Stoks kaymasının ( $\Delta\lambda_{st}$ ) azalması (sırasıyla 84, 83, 75, 59 ve 37 nm) katı matrikste titreşim ve dönme hareketlerinin sınırlandırılmasının bir kanıtıdır.

CPIPA'nın absorpsiyon ve emisyonunun PVC matrikste belirgin şekilde kırmızıya kayması immobilize edilen polimerde titreşim ve dönme hareketlerinin engellenmesi sonucu ışımasız geçişlerin azalması ve artan konjugasyonla açıklanabilir. Kırmızıya kayma aynı zamanda immobilize fazda temel ve uyarılmış hal arasındaki denge geometrilerinin ve enerji düzeyi farkının azalmış olmasından kaynaklanmaktadır. CPIPA molekülü yapısı gereği NPIPA molekülünden daha polar olduğu için çözgen polaritesinden ve matriks değişiminden çok daha belirgin biçimde etkilenmiştir. Daha az polar olan NPIPA molekülü için en uygun çözgen DCM olmuştur. En yüksek Stoks kayması ve en iyi spektral çözünürlük DCM'da elde edilmiştir.

CPIPA ve NPIPA'nın PVC'deki floresans kuantum verimi ( $\theta_F=0,37400$  ve  $0,15800$ ) çözeltilerdeki kuantum verimi değerleriyle karşılaştırıldığında yaklaşık 54 ve 2 kat olması nedeniyle CPIPA ve NPIPA Schiff bazlarının immobilize PVC bileşende daha iyi floresans özellikte olduğu söylenebilir.

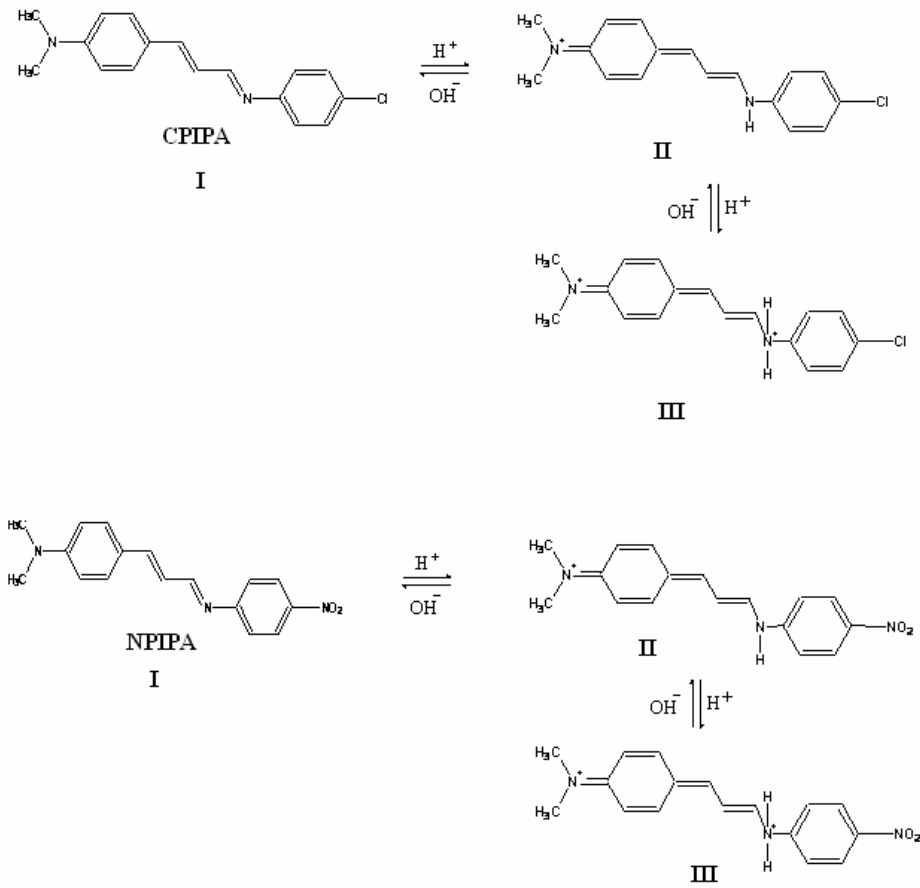
Tablo 4.6 CPIPA ve NPIPA boyalarının spektral karakterizasyonu ( $\lambda_{em}^{ex}$ : emisyon için dalga boyu, nm;  $\lambda_{ex}^{ex}$ : eksitasyon için dalga boyu, nm;  $\lambda_{max}^{em}$ : maksimum emisyon dalga boyu, nm;  $\lambda_{max}^{ex}$ : maksimum eksitasyon dalga boyu, nm;  $\Delta\lambda_{ST}$ : Stoks kayması ve  $\theta_F$ : Kuantum verimi).

| Bileşik | Çözgen/<br>Matriks | $\lambda_{em}^{ex}$<br>(emisyon<br>için uyarma<br>dalga boyu,<br>nm) | $\lambda_{ex}^{ex}$<br>(eksitasyon için<br>uyarma<br>dalga boyu, nm) | $\lambda_{max}^{ex}$ | $\lambda_{max}^{em}$ | $\Delta\lambda_{ST}$<br>(Stoks<br>kayması) | $\theta_F$<br>(Kuantum<br>verimi) |
|---------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| CPIPA   | EtOH               | 420                                                                  | 504                                                                  | 504                  | 420                  | 84                                         | 0,00694<br>DCM da                 |
| CPIPA   | DCM                | 385                                                                  | 460                                                                  | 460                  | 385                  | 75                                         |                                   |
| CPIPA   | THF                | 420                                                                  | 479                                                                  | 479                  | 420                  | 59                                         |                                   |
| CPIPA   | To:EtOH            | 395                                                                  | 478                                                                  | 478                  | 395                  | 83                                         |                                   |
| CPIPA   | PVC                | 556                                                                  | 593                                                                  | 593                  | 556                  | 37                                         | 0,37400                           |
| NPIPA   | EtOH               | --                                                                   | --                                                                   | --                   | --                   | --                                         | 0,08100<br>THF de                 |
| NPIPA   | DCM                | 445                                                                  | 655                                                                  | 655                  | 445                  | 210                                        |                                   |
| NPIPA   | THF                | 460                                                                  | 627                                                                  | 627                  | 460                  | 167                                        |                                   |
| NPIPA   | To:EtOH            | 460                                                                  | 600                                                                  | 600                  | 460                  | 140                                        |                                   |
| NPIPA   | PVC                | 570                                                                  | 603                                                                  | 603                  | 570                  | 33                                         | 0,15800                           |

#### 4.11 CPIPA ve NPIPA Schiff Bazlarının Asit-Baz Davranışı

Schiff bazları 4-{(1E, 3E)-3-[(4-klorofenil)imino]-1-propenil}-N,N-dimetilanilin (CPIPA) ve N,N-dimetil-4-{(1E,3E)-3-[(4-nitrofenil)imino]-1-propenil}anilin (NPIPA) proton saldırıları için elverişli aktif merkezler içermektedir ve pH probu olarak kullanılmaya uygundur. Bu Schiff bazlarının protonasyon-deprotonasyon eşitliği şekil 4.12' de gösterilmektedir. CPIPA ve NPIPA'nın floresansı fenil

halkası üzerinde bulunan elektron verici N,N-dimetilamino grubundan elektron çekici  $-Cl^-$  ve  $-NO_2^-$  gruplarına doğru gerçekleşen molekül içi yük transferine dayalıdır. Bu nedenle, simetrik Schiff bazlarının asit-baz davranışı imino azotunun protonasyonu ile gösterilebilmektedir. Uyarılmış durumdaki Schiff bazlarının deprotonasyonu yüksek pH çözeltilerinde floresans şiddetinde bir azalmayla sonuçlanır.

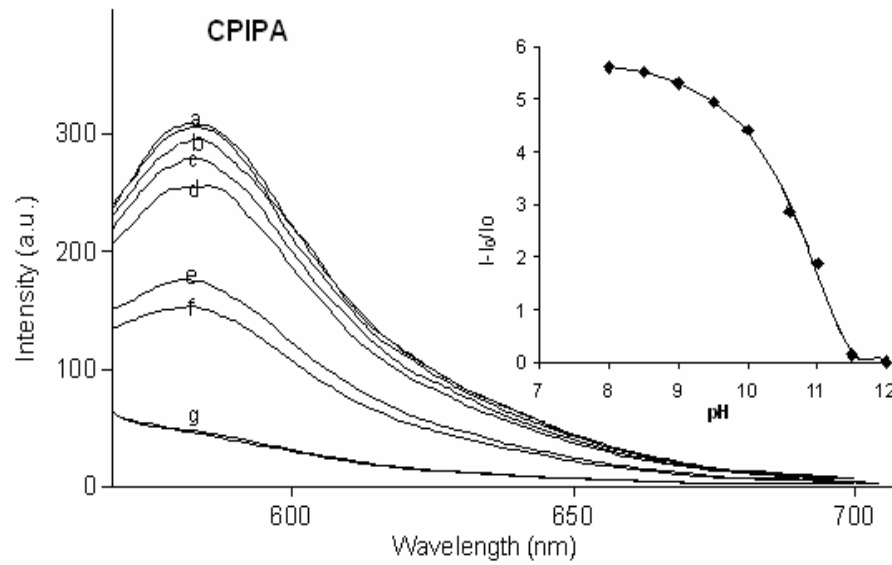


Şekil 4.12 Schiff bazları CPIPA ve NPIPA'nın protonasyon-deprotonasyon eşitlikleri.

#### 4.12 CPIPA ve NPIPA'nın PVC Matrikte pKa Hesaplamaları

CPIPA ve NPIPA'nın asitlik sabitinin ( $pK_a$ ) bilinmesi bu indikatör boyalarının kimyasal reaktivite aralığı hakkında bilgi edinmek için önem taşımaktadır. CPIPA ve NPIPA moleküllerinin sensör amaçlı kullanılabilirliğini değerlendirmek için asitlik sabitlerinin tayini gerçekleştirilmiştir.

Sensör membranları pH'a tersinir olarak yanıt vermiştir. CPIPA ve NPIPA'nın absorpsiyon spektrumlarının bağıl sinyal değişiklikleri farklı pH'larda tampon çözeltilerinin ilave edilmesiyle elde edilmiştir. İmmobilize CPIPA farklı pH'lardaki asit çözeltilerine pH= 8,0–12,0 arasında ve absorpsiyon spektrumunda 593 nm'de sinyal şiddetinde azalan yönde en iyi yanıtı verdi. Uzun emisyon ve uyarma dalga boyundan (556 and 593 nm) dolayı CPIPA boyası katı faz optiklerle, ucuz LED'lerle ve fiber optiklerle birarada uyumlu olarak kullanılabilir. pH 8,0–12,0 arasında çözeltilerin eklenmesi üzerine CPIPA boyası absorbans şiddetinde azalan yönde % 90 bağıl sinyal değişikliği göstermiştir. NPIPA'nın absorpsiyon esaslı bağıl sinyal değişikliği ise pH=7,0–12,0 arasında ve % 95'dir (Şekil 4.13 ve şekil 4.14).



Şekil 4.13 PVC fazda CPIPA'nın (583 nm'de) pH=8,0–12,5 aralığında pH'a bağlı emisyon karakteristiklikleri ve sigmoidal kalibrasyon eğrileri.

CPIPA pH: a)8,0-8,5 b) 9,0 c)9,5 d)10 e)10,5 f) 11,0 g)11,5 h) 12 i) 12,5.

CPIPA için  $pK_a$  değeri:

$$1- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 10,5 + \log(310-177)/(177-47)$$

$$pK_a = 10,50$$

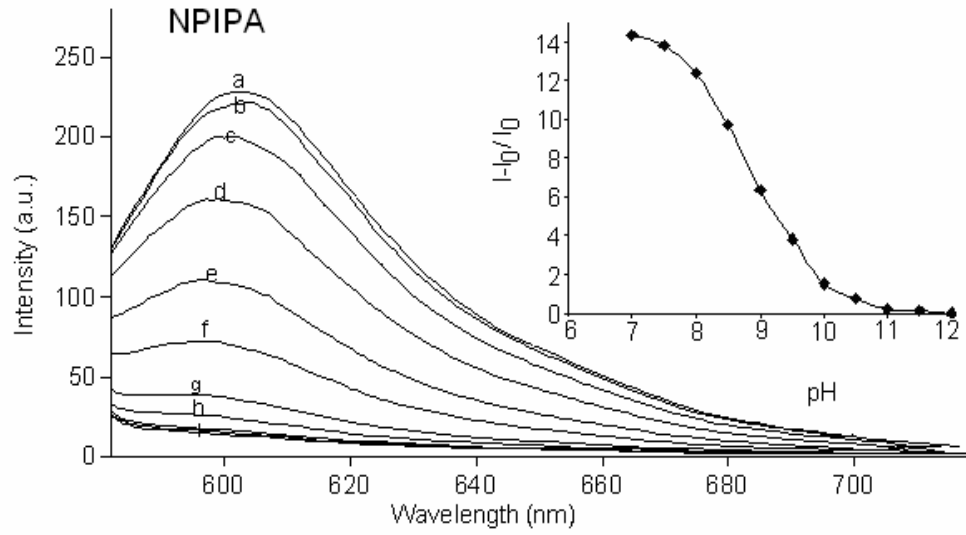
$$2- pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$$

$$pK_a = 10,5 + \log(209-165)/(165-65)$$

$$pK_a = 10,14$$

$$pK_{a \text{ ort}} = 10,50 + 10,14 / 2$$

$$pK_{a \text{ ort}} = 10,32$$



Şekil 4.14 NPIPA'nın (603 nm'de) pH 7,0-12,0 aralığında pH'a bağlı emisyon karakteristiklikleri ve sigmoidal kalibrasyon eğrileri.

NPIPA pH: a)7,0 b)7,5 c)8,0 d)8,5 e)9,0 f)9,5 g)10,0 h)10,5 i) 11-11,5-12,0.

NPIPA için  $pK_a$  değeri:

- 1-  $pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$   
 $pK_a = 9 + \log(220 - 120) / (120 - 15)$   
 $pK_a = 8,97$
- 2-  $pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$   
 $pK_a = 9 + \log(243 - 149) / (149 - 20)$   
 $pK_a = 8,86$
- 3-  $pK_a = pH + \log [(I_a - I_x) / (I_x - I_b)]$   
 $pK_a = 9 + \log(255 - 160) / (160 - 18)$   
 $pK_a = 8,82$

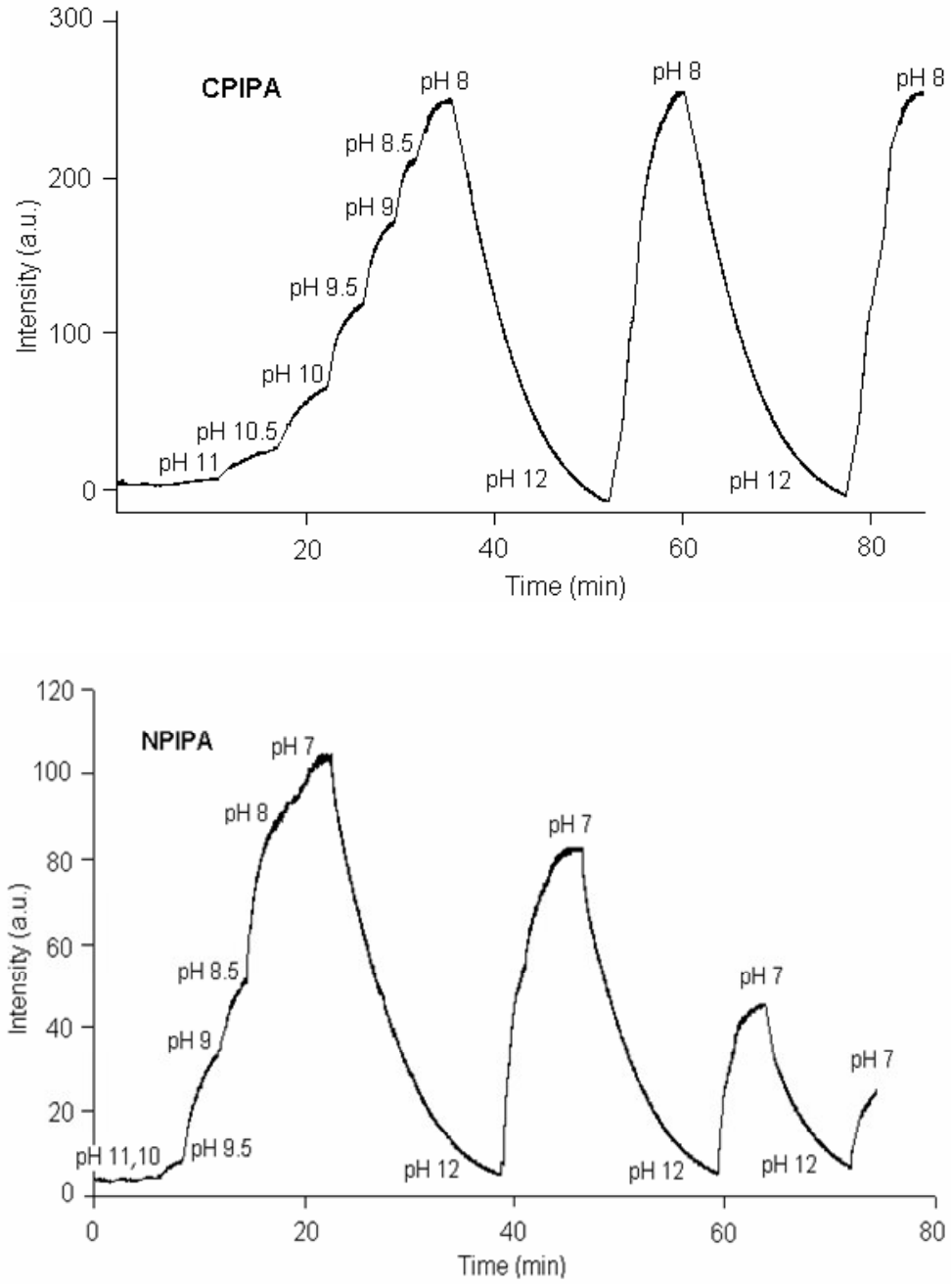
$$pK_{a \text{ ort}} = 8,97 + 8,86 + 8,82 / 3$$

$$pK_{a \text{ ort}} = 8,8$$

Sonuç olarak  $pK_a$  değerleri CPIPA ve NPIPA için sırasıyla 10,32 ve 8,8 olarak bulunmuştur.

#### 4.13 CIPA ve NIPA İçin alışma Aralığı ve Sensör Yanıtı

Çalışma aralığında pH değiştirildiğinde absorpsiyon ve floresans emisyonu ölçümlerinde sensör filmlerinin tekrarlanabilir sonuçlar verdiği bulundu. CIPA ve NIPA'nın pH'a yanıtı tampon çözeltilerde incelendi. Rejenerasyon karşıt pH'lardaki tampon çözeltilerle yapıldı. şekil 4.15 ise CIPA ve NIPA'nın PVC fazdaki bağlı sinyal değişikliklerini ve tersinirliklerini göstermektedir. CIPA'nın 3–13 dk ve NIPA'nın 1,5–4 dk aralığında % 90 ( $\tau_{90}$ ) sinyal şiddetine ulaştığı bulunmuştur. CIPA'nın tekrarlanabilirliği pH=8,0 ve pH=12,0 tampon çözeltilerinin sırasıyla ortama verilmesiyle gerçekleştirildi. Birinci ve üçüncü çevrimlere ilişkin üst sinyalin ortalaması ve standart sapması  $257 \pm 2$  olup oldukça iyi düzeyde bir tekrarlanabilirlik sağlanmıştır. Bununla birlikte, NIPA'nın tekrarlanabilirlik performansı çalışma aralığında tamamıyla tersinir değildir (şekil 4.15).



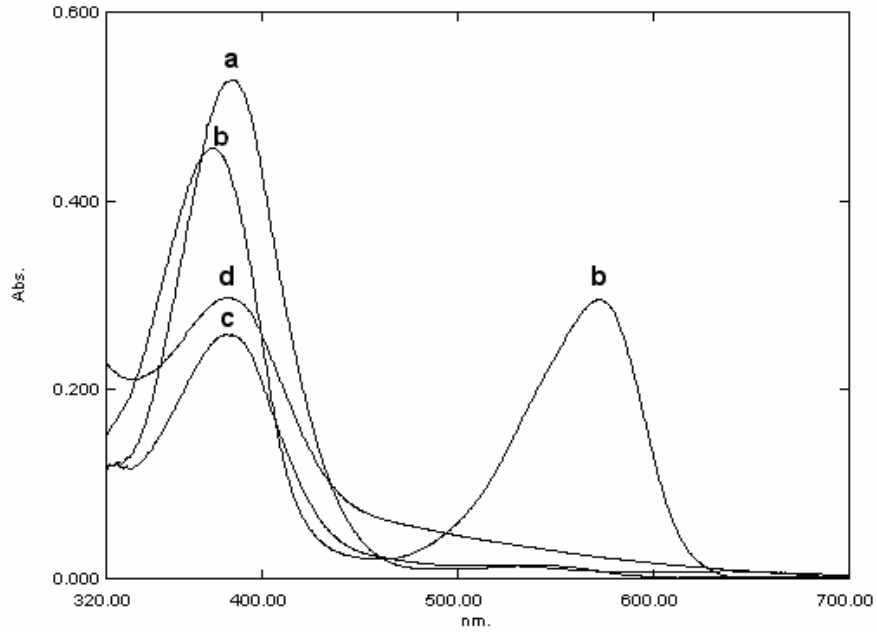
Şekil 4.15 CPIPA ve NPIPA'nın PVC fazdaki yanıt eğrisi ve rejenerasyonu. Veriler flow sistemle birleştirilen fiber optik ile elde edilmiştir.

#### 4.14 NPIPA'nın Gaz Fazdaki CO<sub>2</sub>'e Yanıtı

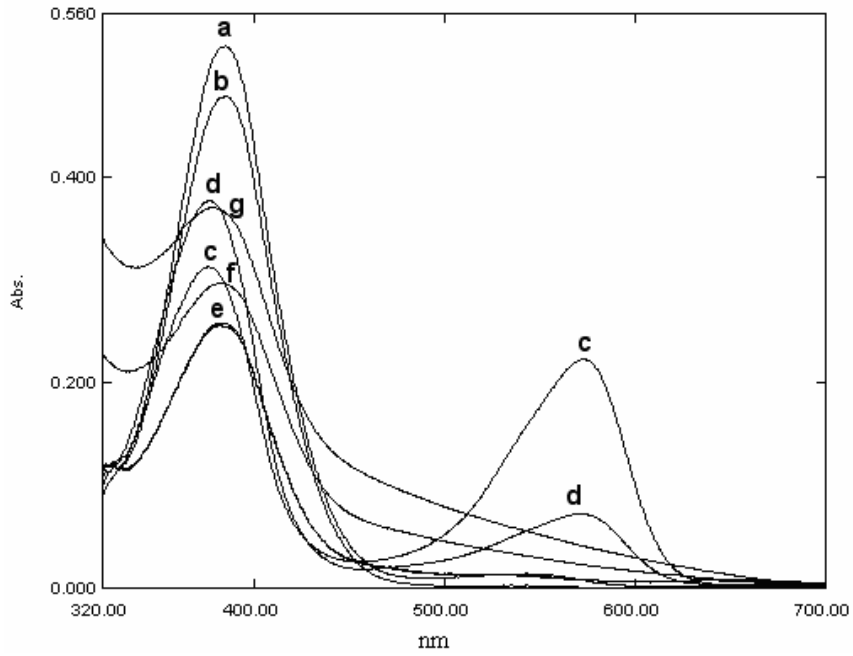
NPIPA'nın PVC matrikste hesaplanan pKa değeri 8,8 olup bu değer NPIPA molekülünün CO<sub>2</sub> analizlerinde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Oldukça yüksek kuantum verimi ve diğer üstün spektral özellikleri nedeniyle NPIPA molekülü gaz fazdaki CO<sub>2</sub> çalışmalarında kullanılmıştır. NPIPA'nın EC matrikse doplanması ile elde edilen farklı bileşimlerdeki sensör materyalleri kullanılarak hazırlanan ince filmlerin, % 0,2-% 60 pCO<sub>2</sub> aralığında gaz haldeki CO<sub>2</sub>'e olan yanıtları absorpsiyon spektrofotometresi ile incelendi.

##### 4.14.1 Absorpsiyon Esaslı Sensör Performansı

Sensör materyaline tetrabutylamonyum hidroksit (TBAOH) ve perfloro asit (PFA) ilavesinin sensör yanıtına etkisi araştırıldı. Şekil 4.16 TBAOH ve PFA varlığında ve yokluğunda kaydedilmiş absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.17'de ise NPIPA'nın TBAOH ve PFA varlığında ve yokluğunda % CO<sub>2</sub>'e karşı gözlenen yanıtlar gösterilmektedir. Sonuç olarak, gaz haldeki CO<sub>2</sub> tayininde % 68'e varan absorpsiyon esaslı bağıl sinyal değişimleri bulundu. TBAOH ilavesinin sensör yanıtını değiştirmedeği, gaz çözünürlüğünü arttıran PFA ilavesinin bağıl sinyal değişimini belirgin düzeyde arttırdığı saptandı.



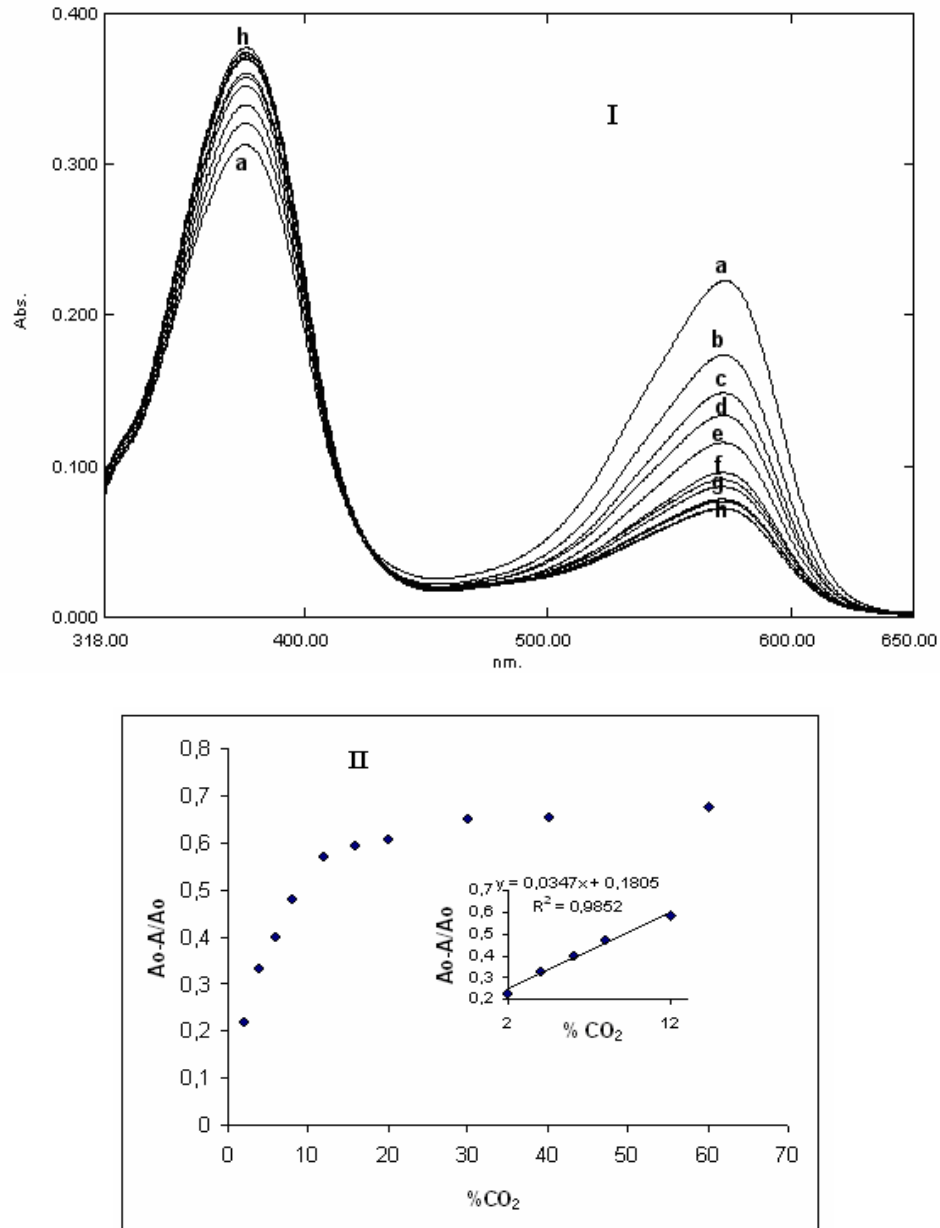
Şekil 4.16 a) NPIPA(EC), b) PFA eklenmiş NPIPA(EC), c) TBAOH eklenmiş NPIPA(EC), d)PFA ve TBAOH eklenmiş NPIPA(EC).



Şekil 4.17 a) NPIPA(EC), b) NPIPA(EC)+% 100 CO<sub>2</sub>; c) PFA eklenmiş NPIPA(EC), d) PFA eklenmiş NPIPA(EC)+%100 CO<sub>2</sub>; e) TBAOH eklenmiş NPIPA(EC), TBAOH eklenmiş NPIPA(EC)+%100 CO<sub>2</sub>; f) PFA ve TBAOH eklenmiş NPIPA(EC), g) PFA ve TBAOH eklenmiş NPIPA(EC)+%100 CO<sub>2</sub>.

#### 4.14.2 Sensör Materyaline Gaz Fazdaki $CO_2$ 'in Etkisi ve Kalibrasyon Grafiği

Doğrusal yanıt aralığı, tayin limiti, yanıt süresi, tekrarlanabilirlik ve rejenerasyon gibi sensör parametreleri belirlendi. Şekil 4.18 % 2- % 60  $pCO_2$  aralığında gaz fazdaki  $CO_2$ 'in sensör materyaline etkisini göstermektedir.



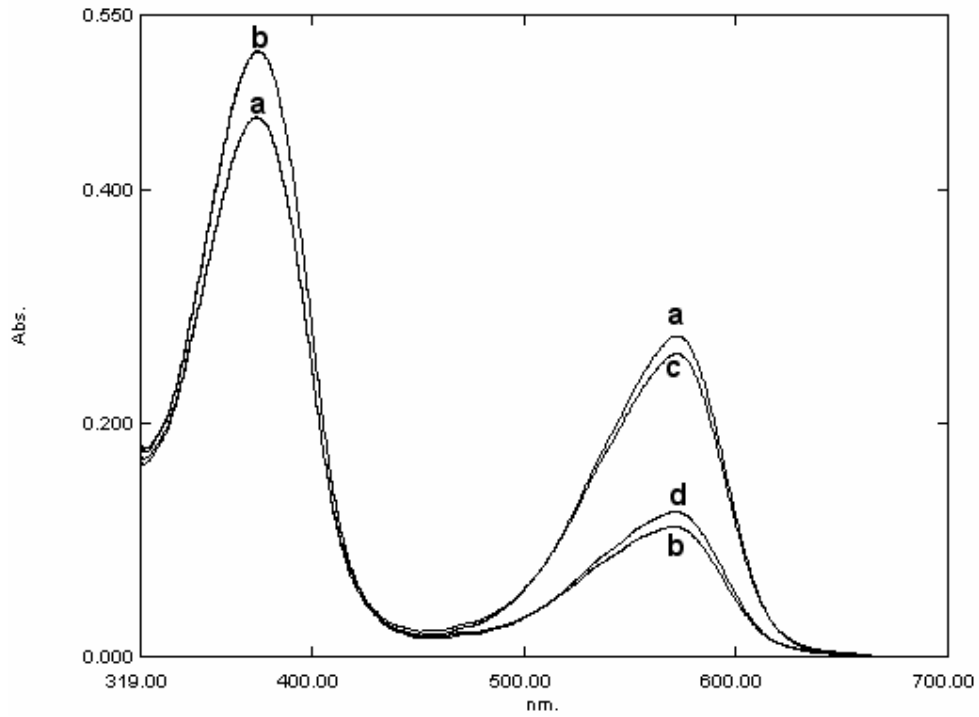
Şekil 4.18 **I:** a) PFA eklenmiş NPIPA (EC); b) % 2; c) % 4; d) % 6; e) % 8; f) % 12; g) % 16-%20; h) % 30-40-60  $CO_2$ .

**II:** Kalibrasyon grafiği.

Gaz fazdaki CO<sub>2</sub> tayini için doğrusal yanıt aralığı % 2–12 pCO<sub>2</sub> (9,73–60,65 Torr=12,97–80,86 hPa) olarak bulundu.

#### 4.14.3 Sensör Materyalin Rejenerasyon Performansı

Sensör membranlar % 20 ve % 0 pCO<sub>2</sub> aralığında dönüşümlü olarak CO<sub>2</sub> gazı ve N<sub>2</sub> gazı akışı altında test edildi (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 a) PFA eklenmiş NPIPA; b) %20 CO<sub>2</sub>; c) % 100 N<sub>2</sub>; d) % 20 CO<sub>2</sub>.

Sensörün N<sub>2</sub> gazı ile rejenerasyonu % 98 oranında gerçekleştirildi. Tekrarlanabilir sonuçlar elde edilirken sensör yanıt süresi yaklaşık 1 dakika, rejenerasyon süresi ise 40 dakika olarak bulundu.

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR

Bu çalışmada modifiye floresans pH indikatörü olma özelliğine sahip dört farklı Schiff bazı;  $N^1, N^2$ -bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino)fenil]-2 propeniliden}-1,2-etandiamin (SB-I),  $N^1$ {(E,2E)-3-[4-dimetilamino)fenil]-2- propeniliden }- $N^4, N^4$ -dimetil-1,4-benzen-diamin (SB-II), 4-{(1E, 3E)-3-[(4-klorofenil)imino]-1-propenil}-N,N-dimetilanilin (CPIPA) ve N,N-dimetil-4-{(1E,3E)-3-[(4-nitrofenil)imino]-1-propenil}anilin (NPIPA) çözenlerde ve katı matrikslerde spektral olarak incelenmiştir. Çalışmalar hem steady-state modunda hem de optik fiberlerle akışkan sistemde gerçekleştirildi.

Mevcut absorpsiyon ve emisyon esaslı çalışmalarda sırasıyla SB-I ve SB-II için çalışma aralığı pH=2,0–7,0 ve 8,0–12,5; CPIPA ve NPIPA için ise pH=8,0–12,0 ve pH=7,0–12,0 olarak belirlendi. SB-I ve SB-II için asitlik sabitleri sırasıyla PVC matrikste 4,25 ve 10,68; EC matrikste ise 3,87 ve 9,38 olarak belirlendi. CPIPA ve NPIPA için PVC matrikste asitlik sabitleri 10,32 ve 8,8 olarak bulundu. NPIPA molekülü gaz fazdaki CO<sub>2</sub> ölçümlerinde değerlendirildi.

Kullanılan Schiff bazlarının tamamı yüksek molar ekstinksiyon katsayısına sahip olup iyi floresans özellik göstermektedir. Uzun dalga boylarında uyarılabilmeleri (özellikle 510–590 nm ve 550–570 nm dalga boyu aralığında) katı faz optik bileşenleri (LED lambalar ve optik fiberler) ile bir arada kullanılabilmelerine olanak sağlar. Farklı matrikslerde benzer çalışmalarımız devam etmektedir.

## KAYNAKLAR

- Amao, Y. & Nakamura, N. (2004). Optical CO<sub>2</sub> sensor with the combination of colorimetric change of  $\alpha$ -naphtholphthalein and internal reference fluorescent porphyrin dye. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100 (3), 347–351.
- Baldini, F., Falai, A., Gaudio, A.R., Landi, D., Lueger, A., Mencaglia, A., Scherr, D., Trettnak, W. (2003). Continuous monitoring of gastric carbon dioxide with optical fibres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 90 (1–3), 132–138.
- Bangs, L.B. (1985). Uniform Latex Particles, Seragen Diagnostics Inc., Indianapolis
- Bültzingsl wen, C., McEvoy, A. K., McDonagh, C. ve MacCraith, B. D. (2003). Lifetime-based optical sensor for high-level pCO<sub>2</sub> detection employing fluorescence resonance energy transfer. *Analytica Chimica Acta*, 480 (2), 275–283.
-  a lar, P. (1998). Private Commuinacations 1<sup>st</sup> Aegean Chemistry Days, International TrainingWorkshop, 261.
- Ertekin, K. (2001). Development of new optical sensors for cation sensing, Institute of Natural and Applied Sciences (Doctoral Thesis), Ege University.
- Ertekin, K. & Alp, S. (2006). Enhanced emission based optical carbon dioxide sensing in presence of perfluorochemicals (PFCs). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115 (2), 672–677.
- Fiber Optikler, (b.t). 05 Ekim 2005,  
[http://www.voltam.com.tr/teori/Ef200/page\\_08.html](http://www.voltam.com.tr/teori/Ef200/page_08.html)

- Frank, J. & Meixner, H. (2001). Sensor system for indoor air monitoring using semiconducting metal oxides and IR-absorption. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78 (1–3), 298–302.
- Ge, X., Kostov, Y. & Rao, G. (2003). High-stability non-invasive autoclavable naked optical CO<sub>2</sub> sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 18 (7), 857–865.
- Jian, C. & Seitz, W.R. (1990). Membrane for in-situ Optical Dedection of Organic Nitro Compounds Based on Fluorescence Quenching. *Analytica Chimica Acta*, 237, 265.
- Kaufman, V.R., Avnir, D., Pines-Rojanski, D. & Huppert, D. (1988). Water Consumption During Early Stages of the Sol-gel Tetramethyl-Ortosilicate Polymerization. *Journal of Non-Crystall Solids*, 99, 379.
- Kawabata, Y., Kamichika, T., Imasaka, T. & Ishibashi, N. (1989). Fiber-optic sensor for carbon dioxide with a ph indicator dispersed in a poly(ethylene glycol) membrane. *Analytica Chimica Acta*, 219, 223–229.
- Knobbe, E.T., Dunn, B. & Gold, M. (1989). Organic Molecules Entrapped in a Silica Host for Use as Biosensor Probe Materials. *Proc. SPIE*, 9006, 39.
- Lakowicz, J. R. (1999). *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (2. Baskı), Kluwer Academic/Plenum Press, New York.
- Leyden, D.E. & Collins, W.T. (1987). *Silylated Surfaces*, Gordon and Breach, New York.
- Maeda, M., Takahashi, N. & Kuwano, Y. (1990). Optical sensing technique for *in situ* determination of gas components at elevated temperature by infrared spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1 (1–6), 215–217.

Marazuela, M. D., Bondi, M. C. & Orellana, G. (1995). Enhanced performance of a fibre-optic luminescence CO<sub>2</sub> sensor using carbonic anhydrase. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 29 (1–3), 126–131.

Mortimer, C. E. (1999). Modern Üniversite Kimyası (3. baskı), Çağlayan Basımevi.

Nakamura, N. & Amao, Y. (2003). An optical sensor for CO<sub>2</sub> using thymol blue and europium(III) complex composite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 92 (1–2), 98–101.

Neurauter, G., Klimant, I. & Wolfbeis, O. S. (1999). Microsecond lifetime-based optical carbon dioxide sensor using luminescence resonance energy transfer. *Analytica Chimica Acta*, 382 (1–2), 67–75.

Nivens, D. A., Schiza M. V. & Angel, S. M. (2002). Multilayer sol–gel membranes for optical sensing applications: single layer pH and dual layer CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> sensors. *Talanta*, 58 (3), 543–550.

Optik Sistemlerle İlgili Önemli Noktalar, (b.t). 05 Ekim 2005, [http://www.voltam.com.tr/teori/Ef200/page\\_02.html](http://www.voltam.com.tr/teori/Ef200/page_02.html)

Opto-Elektrik Sensörler, (b.t). 05 Ekim 2005, [http://www.voltam.com.tr/teori/Ef200/page\\_01.html](http://www.voltam.com.tr/teori/Ef200/page_01.html)

Plueddeman, E.P. (1982). Silane Coupling Agents, Pleum Pres; New York.

Pusch, W. & Walch, A. (1984). Synthetic membranes: Synthesis, structure and applicaitons. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 21, 660.

Ramírez-Salgado, J. & Fabry, P. (2003). Study of CO<sub>2</sub> electrodes in open devices of potentiometric sensors. *Solid State Ionics*, 158 (3–4), 297–308.

- Satienperakul, S., Cardwell, T. J., Cattrall, R. W., McKelvie, I. D., Taylor, D. M. & Kolev, S. D. (2004). Determination of carbon dioxide in gaseous samples by gas diffusion-flow injection. *Talanta*, 62 (3), 631–636.
- Scaiano, J.C. (1989). *Handbook of Organic Photochemistry*, CRC Press.
- Segawa, H., Ohnishi, E., Arai, Y. & Yoshida, K. (2003). Sensitivity of fiber-optic carbon dioxide sensors utilizing indicator dye. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94 (3), 276–281.
- Shakhashiri, B. Z. (b.t.). *Carbon dioxide*. 13 Eylül 2005, <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/CO2/CO2.html>
- UCLA “(b.t.)” *Infrared Spectroscopy*. 13 Ekim 2005, <http://www.wag.caltech.edu/home/jang/genchem/infrared.htm>
- Uttamlal, M. & Walt, D. R. (1995). A Fiber-Optic Carbon Dioxide Sensor for Fermentation Monitoring. *Nature Bio/Technology*, 13, 597–610.
- Van Bramer, S. (1 Mayıs 1996). Carbon Dioxide, CO<sub>2</sub>. 14 Eylül 2005, [http://science.widener.edu/svb/ftir/ir\\_co2.html](http://science.widener.edu/svb/ftir/ir_co2.html)
- Wang, Z., Wang, Y., Cai, W. & Liu, S. (2002). A long pathlength spectrophotometric pCO<sub>2</sub> sensor using a gas-permeable liquid-core waveguide. *Talanta*, 57 (1), 69–80.
- Weigl, B. H. & Wolfbeis, O. S. (1995). New hydrophobic materials for optical carbon dioxide sensors based on ion pairing. *Analytica Chimica Acta*, 302 (2–3), 249–254.
- Wolfbeis, O.S. (1991). *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*, CRC Pres, Volume I, Institute of Organic Chemistry Karl-Franzens University, Austria.

Wolfbeis, O. S., Kovács, B., Goswami, K. & Klainer, S. M. (1998). Fiber-optic fluorescence carbon dioxide sensor for environmental monitoring. *Springer Wien*, 129 (3–4), 181 – 188.

Wolfbeis, O. (2003). Development of Optical Sensors ("Optodes") for Carbon Dioxide and their Application to Modified Atmosphere Packaging (MAP). 28 Ekim 2005, [http://www.opus-bayern.de/uniregensburg/volltexte/2004/243/pdf/Dissertation\\_v\\_B%FCltzingsl%F6wen.pdf](http://www.opus-bayern.de/uniregensburg/volltexte/2004/243/pdf/Dissertation_v_B%FCltzingsl%F6wen.pdf)

Zhang, G. & Wu, X. (2004). A novel CO<sub>2</sub> gas analyzer based on IR absorption. *Optics and Lasers in Engineering*, 42 (2), 219–231.

Zhujun, Z. & Seitz, W.R. (1984). A fluorescence Sensor for Quantifying pH in the range from 6,5 to 8,5, *Analytica Chimica Acta*, 160, 47.