

661.249:681.7.068

NR 10 16958

A 862 f



TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

1997-1060

FİBER OPTİK KİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ VE  
ATMOSFERDE HİDROJEN SÜLFÜR  
DERİŞİMİNİN ÖLÇÜLMESİ

PROJE NO: TBAG-1038

TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA  
KURUMU KURUMU

Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

4954

661.249 : 681.7.068

A 862 f

1997-1060

**FİBER OPTİK KİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ VE  
ATMOSFERDE HİDROJEN SÜLFÜR  
DERİŞİMİNİN ÖLÇÜLMESİ**

**PROJE NO: TBAG-1038**

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA  
KURUMU KÜTÜPHANESİ**

**PROF.DR. O. YAVUZ ATAMAN  
ARAŞ.GÖR. AHMET EMİN EROĞLU**

**OCAK 1994  
ANKARA**

ODTÜ  
Kimya B1  
S-51  
R-10

18953

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın kökleri, proje yürütücüsünün doktora çalışmalarına dayanmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri, Cincinnati Üniversitesi'nde başlayan çalışmalarda sulu ortamlarda amonyum iyonunu iyon değiştirme yoluyla AAA türü zeolit üzerinde zenginleştiren O.Y. Ataman, katı yüzeyde IR spektrometrisi ile tayine dayalı bir yöntem geliştirmişti. O.Y. Ataman'ın ABD'den ayrılarak yurda dönmesinden sonra Cincinnati grubunda benzeri zeolitler üzerinde zenginleştirme çalışmaları sürdürüldü. İyon değiştirme yöntemiyle yüzeyi kadmiyum iyonlarıyla zenginleştirilen zeolit, atmosferden hidrojen sülfürün toplanarak daha sonra spektrofotometrik yöntemlerle tayinine dayalı bir yöntemde kullanıldı. Daha sonra bu grup içinde zeolit yerine filtre kağıdı kullanılmaya başlandı. Bu deneyler sırasında Cd(II) tuzları ile işleme sokulmuş filtre kağıdında hidrojen sülfür ile tepkime sonrası lüminesant özellikler gözlemlendi. 1986-88 yıllarında 7. yıl izni için tekrar Cincinnati'ye giden O.Y. Ataman bu çalışmalara aktif olarak katıldı. Ancak geliştirilen kimyasal sistemin ayrıntılı incelenmesi ve bir fiber optik kablolu analiz cihazında kullanımı gerçekleştirilmeden Ataman tekrar yurda döndü. 1988-1992 arası Cincinnati Üniversitesi Kimya Bölümü'nde dersler vermek ve araştırmalar yapmak üzere yaz aylarında anılan üniversiteye giden Ataman, bu tür çalışmalar için TÜBİTAK'dan istediği proje desteği kabul edilince Araştırma Görevlisi Ahmet Emin Eroğlu ile birlikte bu konuda çalışmaya başladı. 1992 yazında proje desteği ile ısmarlanan bazı cihaz ve malzeme Ankara'ya ulaşmadan önce Ataman ve Eroğlu yaz aylarında 90 günlük bir süreyi Cincinnati'deki laboratuvarında geçirdiler. Bu süre içinde Perkin-Elmer LS 5 spektrometresi ve Dynacalibrator Gaz Kalibrasyon sistemi ile deneyler yapıldı. Yurda dönüşlerinden az sonra TBAG-1038 desteğiyle sağlanan Dynacalibrator cihazı ve İslam Kalkınma Bankası kredisiyle temin edilen Perkin-Elmer LS 50B spektrometresi çalışmaya alındı ve deneylerin önemli bölümü ODTÜ'deki laboratuvarında anılan bu cihazlarla gerçekleştirildi. Ataman ve Eroğlu bu çalışmalar sırasında başta AEE'ye ABD yolculuğu için destek veren TÜBİTAK-Bilim Adamı Yetiştirme Grubu, Bilkent Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Şefik Süzer, Meteksan Şirketi'nden Doç. Dr. Arif Derman, Cincinnati Üniversitesi'nden Prof. Dr. Harry B. Mark, Jr., ODTÜ Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Erdal Bayramlı ve Doç. Dr. Mürvet Volkan olmak üzere cömert yardımlarını esirgemeyen tüm meslekdaşları ve kurumlarına teşekkürlerini sunarlar. Kanımızca proje çalışması ülkemizde fiber optik esaslı kimyasal sensör çalışmaları arasında öncü bir işlev görmüştür.



## ÖZET

Cd(II) tuzlarının sulu çözeltileri ile işleme sokulmuş filitre kağıdı ve benzeri yüzeylerin  $H_2S$  içeren gaza maruz kalması sonucu oluşan lüminesans sinyali,  $H_2S$  tayini için bir analitik yöntemin aslını oluşturmaktadır. Bu sinyalin oluşmasına etki eden parametreler incelendi. Bu analitik sistemin fiber optik kablolu bir prob ile birlikte kullanılması için deneyler yapıldı. Spektrometreden uzak konumda bulunan filitre kağıtlı sistemde nüve kısmı  $940 \mu m$  olan bir kuvars fiber optik kablo ile uyarılan ve yine aynı türden bir kablo ile emisyon sinyali taşınan prob sistemi için gözlenebilme sınırı 7.8 ppb olarak saptandı.



## ABSTRACT

As a basis of analytical system to determine  $H_2S$ , filter paper and similar surfaces treated with aqueous solutions of  $Cd(II)$  salts formed a luminescence signal. The parameters affecting the formation of this luminescent spot were investigated. Experiments were carried out to use this system as coupled with a fiber optic probe. A quartz optical fiber having a core with a diameter of  $940 \mu m$  was employed to excite a remote paper surface and another fiber of the same sort was used to collect the emission signal. The detection limit of this fiber optic probe system was found to be 7.8 ppb.

- 2.1.2.1. Filtre Kağıdı Kurulumu
- 2.1.2.2. Filtre Kağıdı Kurulumu
- 2.1.2.3. Örnek Gazın Reaksiyon Kağıdı
- 2.1.2.4. Kaumimum Tuzun Detayları
- 2.1.2.5. Kaumimum Tuzun Detayları
- 2.1.2.6. Oksijen ve Azotun Etkileri
- 2.1.2.7. Aqueous Etkileri
- 2.1.2.8. Bazı Gazların Girişim Etkileri
- 2.1.2.9. Değişik Anımlı  $Cd(II)$  Tuzlarının Etkileri
- 2.1.3. Oluşan Yüzey Tünelinin Ayımlarını Deneyler
- 2.1.4. Değişik Tuzların Yüzeylerle Yapımı
- 2.1.5. Fiber Optik Probi Üzerine Çalışmalar

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Önsöz	i
Özet	ii
Abstract	iii
İçindekiler	iv
Şekillerin listesi	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen Sülfür, Özellikleri ve Kimyasal Tayini	1
1.2. Fiber Optik Kimyasal Sensörler	2
2. GELİŞME	12
2.1. Deneysel Ayrıntılar.	12
2.1.1. Kullanılan Cihazlar.	12
2.1.2. Standart Filtre Kağıtlarının Hazırlanması	14
2.1.2.1. Bağıl Nem Çözeltilisinin Etkisi.	14
2.1.2.2. Filtre Kağıdı Türünün Etkisi.	15
2.1.2.3. Örnek Gazın Reaksiyon Kabında Dağılımı.	15
2.1.2.4. Kadmiyum Tuzu Derişiminin Etkisi.	15
2.1.2.5. Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması.	15
2.1.2.6. Oksijen ve Azotun Etkileri.	16
2.1.2.7. Ağır Atom Etkisi.	16
2.1.2.8. Bazı Gazların Girişim Etkileri.	16
2.1.2.9. Değişik Anyonlu Cd(II) Tuzlarının Etkisi.	16
2.1.3. Oluşan Yüzey Türlerinin Aydınlatılması Üzerine Deneyler.	17
2.1.4. Değişik Tutucu Yüzeylerle Yapılan Çalışmalar.	17
2.1.5. Fiber Optik Prob Üzerine Çalışmalar.	17

2.2. Sonuçlar ve Tartışma.	20
2.2.1. Standart Filtre Kağıtlarının Hazırlanması.	20
2.2.1.1. Bağlı Nem Çözeltilisinin Etkisi.	22
2.2.1.2. Filtre Kağıdı Türünün Etkisi.	23
2.2.1.3. Örnek Gazın Reaksiyon Kabında Dağılımı.	24
2.2.1.4. Kadmiyum Tuzu Derişiminin Etkisi.	24
2.2.1.5. Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması.	24
2.2.1.6. Oksijen ve Azotun Etkileri.	24
2.2.1.7. Ağır Atom Etkisi.	29
2.2.1.8. Bazı Gazların Girişim Etkileri.	29
2.2.1.9. Değişik Anyonlu Cd(II) Tuzlarının Etkisi.	29
2.2.1.9.1. Uyarılma ve Emisyon Spektrumları.	29
2.2.1.9.2. Lüminesansın Bozunma Eğrisi.	33
2.2.2. Oluşan Yüzey Türlerinin Yapılarının Aydınlatılması Üzerine Deneyler.	37
2.2.3. Değişik Tutucu Yüzeylerde Yapılan Çalışmalar.	41
2.2.4. Fiber Optik Prob ile Alınan Sonuçlar.	45
3. SONUÇ	50
REFERANSLAR	51

Yarış 2.6.	Reaksiyon Kabındaki Bağlı Nemın Floresans Sinyaline Etkisi.	22
Yarış 2.7.	Hidrojen Sülfürün Taşıyıcı Gazla Birlikte Reaksiyon Kabındaki Dağılımı.	23
Yarış 2.8.	Filtre Kağıtlarının Daldırıldığı Çözeltide CdCl <sub>2</sub> Derişiminin Lüminesans Sinyaline Etkisi.	24
Yarış 2.9.	Hidrojen Sülfür için Kalibrasyon Eğrisi.	24
Yarış 2.10.	Oksijenin Lüminesans Sinyaline Etkisi.	24
Yarış 2.11.	Ağır Atom Etkisi.	29
Yarış 2.12.	Bazı Gazların H <sub>2</sub> S Sinyali Üzerindeki Girişim Etkisi.	29



## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Fiber Optik Kablonun Şematik Gösterimi.	5
Şekil 1.2. Uzaktan Algılamalı Fiber Optik Sensörün Çalışma Şeması.	6
Şekil 1.3. Dik Açıyla Floresans Ölçümü İçin Geliştirilmiş Çıplak Uçlu Fiber Optik Sensörün Şeması.	8
Şekil 1.4. İndikatör Fazlı Sensörlerin Değişik Türleri.	9
Şekil 1.5. Rezervuar Sensörünün Şeması.	10
Şekil 1.6. Reaktif Fazın Nüve Etrafına İnce Bir Tabaka Şeklinde Kaplanmış Olduğu Bir Fiber Optik Sensör Şeması.	11
Şekil 2.1. Standart Gaz Örneklerinin Hazırlanması İçin Kullanılan Düzenegın Akış Şeması.	13
Şekil 2.2. Fosforesans Modunda Emisyon Sinyalinin Bozunma Eğrisi.	13
Şekil 2.3. Kullanılan Fiber Optif Kabloyı Oluşturan Tabakaların Şeması.	18
Şekil 2.4. Kullanılan Fiber Optik Problar.	19
Şekil 2.5. Uyarma Işığı ile Yüzey Arasındaki Açının Ölçümlere Etkisi.	21
Şekil 2.6. Reaksiyon Kabındaki Bağlı Nemin Floresans Sinyaline Etkisi.	22
Şekil 2.7. Hidrojen Sülfürün Taşıyıcı Gazla Birlikte Reaksiyon Kabındaki Dağılımı.	25
Şekil 2.8. Filtre Kağıtlarının Daldırıldığı Çözeltide $CdCl_2$ Derişiminin Lüminesans Sinyaline Etkisi.	26
Şekil 2.9. Hidrojen Sülfür için Kalibrasyon Eğrisi.	27
Şekil 2.10. Oksijenin Lüminesans Sinyaline Etkisi.	28
Şekil 2.11. Ağır Atom Etkisi.	30
Şekil 2.12. Bazı Gazların $H_2S$ Sinyali Üzerindeki Girişim Etkileri.	31

Şekil 2.13.	Değişik Cd(II) Tuzlarının Emisyon Spektrumlarına Etkisi.	32
Şekil 2.14.	Değişik Cd(II) Tuzlarının Uyarılma Spektrumlarına Etkisi.	34
Şekil 2.15.	Şekil 2.13 ve 2.14'de Verilen CdCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S'lü Kağıdın Geciktirme Süresi Değiştirilerek Elde Edilen Emisyon Spektrumları.	35
Şekil 2.16.	Değişik Cd(II) Tuzlarıyla İşleme Sokulmuş ve H <sub>2</sub> S'e Maruz Bırakılmış Kağıtlarda Lüminesans Bozunma Eğrileri.	36
Şekil 2.17.	Saf CdS'ün KBr Peleti Halinde IR Spektrumu.	38
Şekil 2.18.	Filtre Kağıdının Elektron Mikroskobu ile Alınmış Fotoğrafı.	39
Şekil 2.19.	Filtre Kağıdının Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi ile Alınmış Enerji Spektrumu.	40
Şekil 2.20.	Filtre Kağıdının ESCA Spektrumu.	42
Şekil 2.21.	Filtre Kağıdı ve TLC Tabakasından Alınan Floresans Spektrumları.	43
Şekil 2.22.	Selüloz Asetat ile Kaplanmış Ölen Dalga Probonun Kablo Dışı Uyarma ile Emisyon Spektrumu.	44
Şekil 2.23.	Çıplak Uçlu Prob ile Alınan Spektrumlar.	46
Şekil 2.24.	Çıplak Uçlu Prob Ölçümlerinde Kağıt Yüzeyinde Farklı Noktalarda Alınan Spektrumlar.	47
Şekil 2.25.	Çıplak Uçlu Prob Ölçümlerinde Kağıt Yüzeyinde Aynı Noktada Alınan Spektrumlar.	48
Şekil 2.26.	Çıplak Uçlu Prob ile Kalibrasyon Eğrisi.	49



## 1. GİRİŞ

Son yıllarda birçok alanda optik sinyallerle ölçüm yapan kimyasal sensörlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu sensörlerin genel özelliği, üzerlerine kimyasal bir maddenin veya fazın tutturulmuş (immobilized) olmasıdır; bu fazın optik özelliklerinin analit ile etkileştiğinde değişikliğe uğraması sonucu oluşan optik sinyaller kimyasal analizin temelini oluşturur. Bu çalışmanın amacı, lüminesans, yani floresans veya fosforesans ölçümüne dayalı olarak çalışan ve fiber optik kablo ile eşleşmiş olarak atmosferdeki hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) derişimlerini uzaktan algılama ile ölçebilen bir kimyasal analiz sistemi geliştirmektir.

### 1.1. Hidrojen Sülfür, Özellikleri ve Kimyasal Tayini

Hidrojen sülfür, kötü kokusu ve zehirliliğiyle atmosferdeki önemli kirleticilerden birisidir. Boğucu ve tahriş edici bir gazdır. Endüstriyel maruziyet için maksimum sınır (TLV, threshold limit value) 10 ppm'dir. Gazın derişimi 300 ppm'in üstünde ise gözlerin tahriş olmasına, yaşlanmasına ve ışığa karşı aşırı duyarlı hale gelmesine neden olur. Bu değer in üstündeki derişimine uzun süreli maruz kalınırsa solunum sistemi felç olur (NIOSH, 1985).

Hidrojen sülfür, doğada organik maddelerin çürümesiyle açığa çıkar. Doğalgaz, petrol ve volkanik gazların bileşenlerinden birisidir. Bunlar atmosferdeki hidrojen sülfür derişiminin yaklaşık % 90'ını oluşturmaktadır. Geriye kalan % 10'u ise deri tabaklama, sentetik fiber ve kağıt üretimi gibi endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşur. Doğadaki  $H_2S$  derişimi biyolojik yaşama direkt etkili olabilecek düzeyde değildir. Ama, özellikle bazı endüstriyel ortamlarda gazın derişiminin sürekli olarak izlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla birçok teknik kullanılmaktadır. Gaz kromatografisi ancak bir seri kolon kullanılırsa başvurulabilecek bir tekniktir; laboratuvar da kullanılmakla birlikte, laboratuvar dışındaki  $H_2S$  ile kirlenmiş alanlarda (in situ) yaygın kullanıma sahip değildir. IR spektroskopisi ise  $H_2S$ 'e fazla seçici olmadığı için yaygın olarak kullanılmaz; çünkü bütün sülfürler aynı IR dalgaboyunda absorplarlar. Günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemlerde ise örneklenen gaz genellikle yıkama şişesi (impinger) içindeki bir çözeltiden ya da çözelti ile işleme sokulmuş katı bir tutucu yüzey üzerinden geçirilir ve böylece çözünmüş gaz, metal-sülfür çökeltisi oluşturur. Çözeltiden geri alma işleminden sonra gerekli reaktiflerin



katkısıyla,  $H_2S$ , fotometrik olarak ölçülür. Oldukça duyarlı sonuçlar vermesine karşın, bu yöntemin en önemli dezavantajı, diğer sülfürlerden, merkaptanlardan,  $NO_2$ ,  $SO_2$  vb.'den etkilenmesi ve zaman almasıdır. Katı bir yüzey üzerinde toplayarak tayin etme yönteminde ise örneklenen gaz, daha önce bir metalin tuzuyla ( $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$  gibi) işleme sokulmuş kağıt ya da herhangi bir diğer katı yüzey üzerinden geçirilir ve metal-sülfür lekesi oluşturulur. Bu leke daha sonra gözle ya da yansıma teknikleriyle ölçülür. Basit ve az masraflı olması, kısa sürmesi bu yöntemin önemli avantajlarıdır. Bununla birlikte sülfürlerden, merkaptanlardan kaynaklanan girişimler en önemli dezavantajdır. Anılan analitik yöntemlerle ilgili karşılaştırmalar bir makalede geniş olarak anlatılmaktadır (Bethea, 1973).

## 1.2. Fiber Optik Kimyasal Sensörler

Daha önce de belirtildiği gibi bu çalışmanın amacı  $H_2S$  tayininde kullanılacak bir kimyasal sensör geliştirmektir. Bu projenin yürütücüsünün de içinde bulunduğu diğer bir çalışma gurubu, önceki yıllarda atmosferdeki  $H_2S$  tayini için bazı yöntemler geliştirmiştir. Bunların ilkinde, örnekleme işleminde  $Cd(II)$  formundaki AAA tipi zeolit kullanılmış ve geri kazanma işlemine gerek olmaksızın örnek, IR ve fotoakustik spektrometreleri ile direkt olarak ölçülmüştür (Street, 1985). Daha sonraki çalışmalarda spiral şeklinde bir örnekleme geliştirilmiş ve örneklenen gazdaki  $H_2S$ 'in kağıt üzerinde bıraktığı izin uzunluğundan derişim tayini yapılmıştır. Bu iz, kağıt  $CdCl_2$  ile işleme sokulmuş ise lüminesans,  $PbCl_2$  ile işleme sokulmuş ise oluşan siyah bileşiğin gözle görülmesiyle ölçülmüştür (LaRue, 1987). Bundan sonraki çalışmada ise  $H_2S$  gazının, yine  $CdCl_2$  ile işleme sokulmuş filtre kağıdının üzerinde oluşturduğu yüzey bileşiğinin lüminesans şiddeti ölçülmüş ve kağıt, standartlara karşı bir dozimetre olarak kullanılmıştır (Hayes, 1990). Bu çalışma, benzeri sistemlerde lüminesans ölçümüne dayalı ilk  $H_2S$  tayinini önermiştir (Wolfbeis, 1988).

Filtre kağıdı, katı yüzey lüminesans ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan tutucu yüzeydir. Kullanımının basit ve düşük giderli oluşu, çok çeşitli analizlerde kullanılabilmesi gibi özellikleri en önemli avantajlarıdır. Filtre kağıdı dışında, reaktifleri tutucu ortam olarak silika jel, sodyum asetat, selüloz ve değişik polimer karışımları da kullanılmaktadır. Katı yüzey lüminesansı ile çözelti lüminesansı arasındaki en önemli fark, birincisinde, lüminesans veren molekülün bir yüzey üzerinde

tutunmuş olmasıdır; diğerinde ise molekül uygun bir çözen içinde çözülmüştür. Çözeltilerle çalışırken lüminesansın söndürme (quenching) yoluyla kaybolmasını önlemek amacıyla, ölçüm hücresi çoğu zaman sıvı azot içerisine daldırılmaktadır. Bu sayede lüminesant moleküllerin birbirleriyle ve çözen molekülleriyle çarpışması ve lüminesansı öldürmeleri önlenmektedir. Oysa, katı yüzey lüminesans çalışmaları oda sıcaklığında yapılmaktadır (Solid Surface Room Temperature Luminescence). Moleküller, yüzeyde belirli noktalarda hareketsiz hale geldiklerinden dolayı (immobilized) zaten birbirleriyle etkileşmemektedir.

Son yıllarda katı yüzey lüminesansı ile ilgili çalışmaların sayısı oldukça artmıştır. Konuyla ilgili ayrıntılı bilgi için belirtilen kaynak kitaplar kullanılabilir (Vo-Dinh, 1984; Hurtubise, 1990).

Genel olarak kimyasal analiz yöntemleri, örneğin bulunduğu yerden alınıp laboratuvara getirilmesi ve burada analiz edilmesi esasına dayanır. Örnek, örneklemin yapıldığı bölge ile laboratuvar arasında özelliklerini yitirmeden taşınmalıdır. Ancak bazı durumlarda taşıma işleminden kaçınmak gerekmekte ya da taşıma işlemi zaten mümkün olmamaktadır. Örneğin, doğal suların pH'ları taşıma sırasında veya laboratuvarında değişebileceğinden, *yerinde* ölçülmelidir. Zehirli gazlarla dolu bir yere girmek ve örnekleme yapmak oldukça zahmetli ve hatta çoğu zaman olanaksızdır. Ayrıca bazı durumlarda, belirli aralıklarla değil sürekli olarak ölçüm yapmak gerekmektedir. Bu gibi analizler ya portatif cihazlarla *yerinde (in situ)* yapılabilir, ya da analitten alınan sinyal elektriksel veya optik olarak laboratuvara taşınabilir. Bu tip analizleri yapabilecek tipteki sistemlere genel olarak *sensör* denilmektedir. Doğru tanımıyla sensör, bir analitin ya da fiziksel bir parametrenin derişimini *sürekli* ve *tersinir* (reversible) şekilde gösteren cihazlara denilmektedir. Sadece bir kez kullanılan ölçüm sistemlerine ise sensör yerine *prob* demek daha doğrudur (Wolfbeis, 1988).

Kimyasal sensörlerde genellikle elektrokimyasal ve optik sinyaller kullanılmaktadır. Optik temele dayalı sistemler absorpsiyon, yansıma, saçılma, lüminesans (floresans, fosforesans, kemilüminesans, biyolüminesans) ilkelerinden birisini veya birkaçını kullanıyor olabilirler. Bu sistemlerde, sinyalin oluştuğu bölge ile ölçümün yapıldığı cihaz arasındaki ışık sinyali iletişimi fiber optik kablolarla gerçekleştirilebilir. Bunlar *Fiber Optik Sensör* olarak adlandırılmaktadır. Fiber optik sensörler, taşınan sinyallerin elektrik ve manyetik

alanlardan etkilenmemeleri, referans sensöre gerek duyulmaması gibi özellikleri sayesinde elektrokimyasal sensörlerden daha üstün kabul edilmektedirler (Wolfbeis, 1988; Seitz, 1988).

Fiber optik kabloların çalışma prensibi, ışığın kablo içinde iç yansımalar sayesinde taşınmasına dayanmaktadır. Optik fiberler üç ana kısımdan oluşmaktadır; *nüve* (core), *iç kılıf* (cladding) ve *koruyucu ceket* (Şekil 1.1.). Burada nüvenin kırılma indisi iç kılıfından büyüktür ( $n_1 > n_2$ ). Işığın geliş açısı kritik açıdan büyük ise artık kırılmamakta, içeriye yansımaktadır. Ayrıca sadece *kabul konisi* (acceptance cone) içinde kalan açılarla gelen ışık taşınabilmektedir. Kabul açısının yarısı (acceptance cone half-angle),  $\alpha$ , nüve ve iç kılıfın olduğu kadar havanın kırılma indisine de ( $n_0$ ) bağlıdır.



$$\sin \alpha = (n_1^2 - n_2^2)^{\frac{1}{2}} / n_0$$

$n_1$  : nüvenin kırılma indisi

$n_2$  : iç kılıfın kırılma indisi

$n_0$  : havanın kırılma indisi

Fiber optik kablonun kabul edebileceği açılar *sayısal apertür* (numerical aperture, NA) ya da *f/sayı* (f/number) ile açıklanmaktadır.

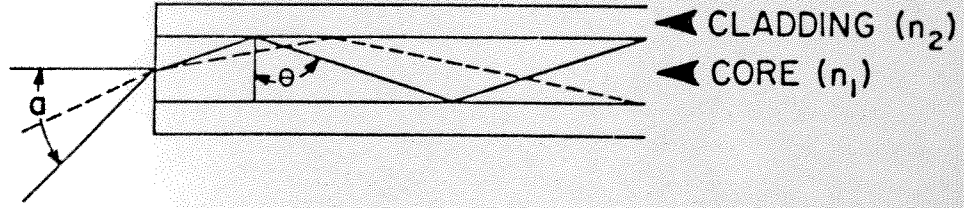
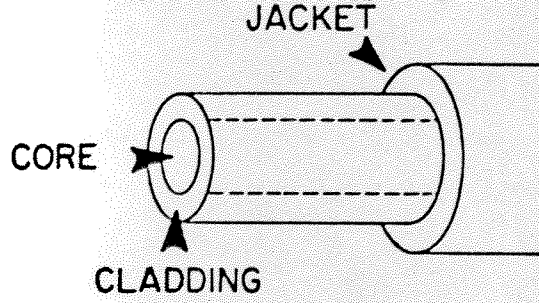
$$NA = n_0 \sin \alpha$$

Şekil 1.1. Fiber Optik Kabloların Şematik Gösterimi.

f/number = 1/2 Tan  $\alpha$  Kabul açısı,  $n_1$  ve  $n_2$  sırasıyla nüve ve iç kılıfın kırılma indisleri. (Seitz, 1988)

Uzaktan algılamalı bir fiber optik sensörün çalışma şeması Şekil 1.2.'de verilmektedir. Burada ışık fiber optik kablo ile sensör kısmına taşınmakta ve oluşan sinyal ölçülmektedir.



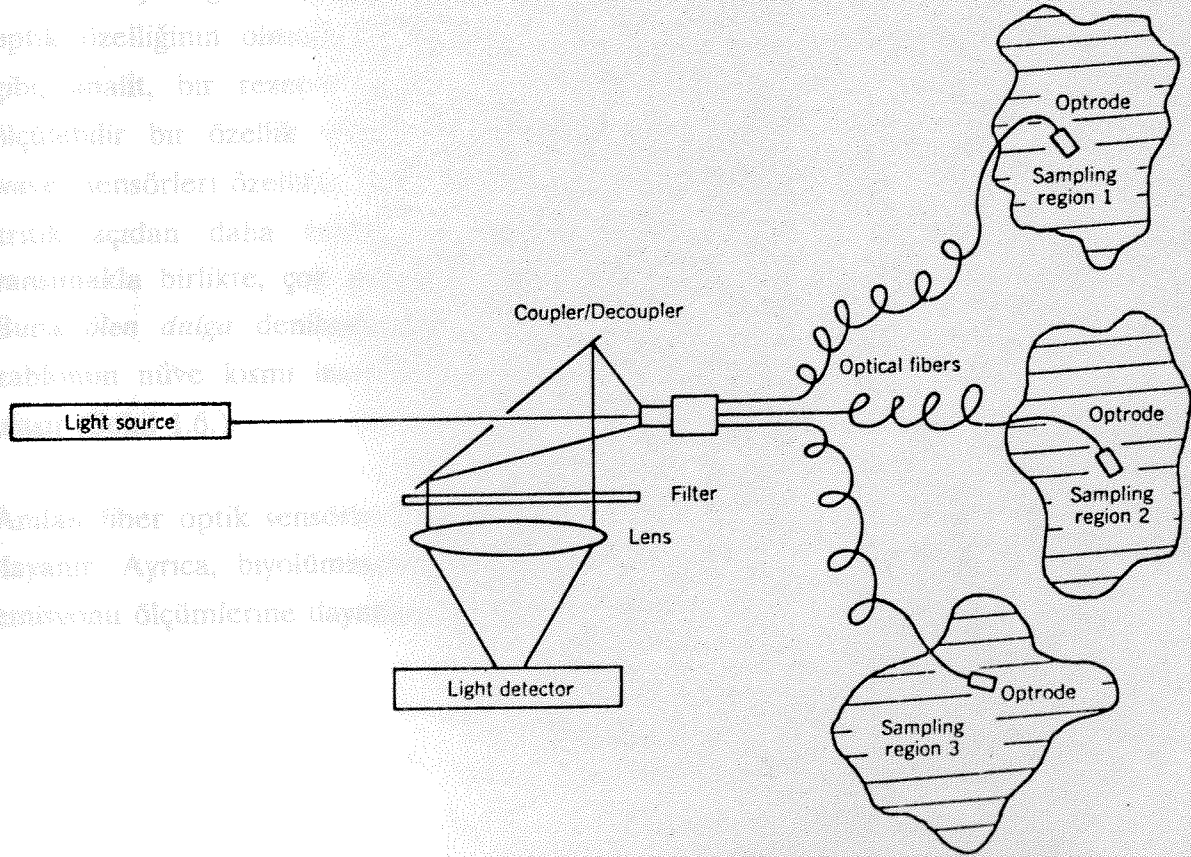


Şekil 1.1. Fiber Optik Kablonun Şematik Gösterimi.  
 $\alpha$  = Kabul açısı;  $n_1$  ve  $n_2$ , sırasıyla nüve ve iç kılıfın kırılma indeksleri.  $\theta$  = Geliş açısı (Seitz, 1988).

Şekil 1.2.

Fiber optik sensörler (bare-ended) fiber optik sensörler aynı veya diğer bir tür optik özelliklerini keşfetmek için bir fazlı sensörlerdir. 1.4. Anadit ile etkileşim ana bir değişimi gözlemleyerek optik özelliğinin olmasını sağlar. gibi anadit, bir sensör ölçmektedir bir özellik wave sensörleri özellikleri için büyük ölçüde daha fazla gereksinimle birlikte, çok büyük ölçekte dalgıç deniz altındaki nüfuz kısmı için

Anadit fiber optik sensörlerdir. Ayrıca, binyüzyıla kadar sensörleri ölçümlerine dayalı



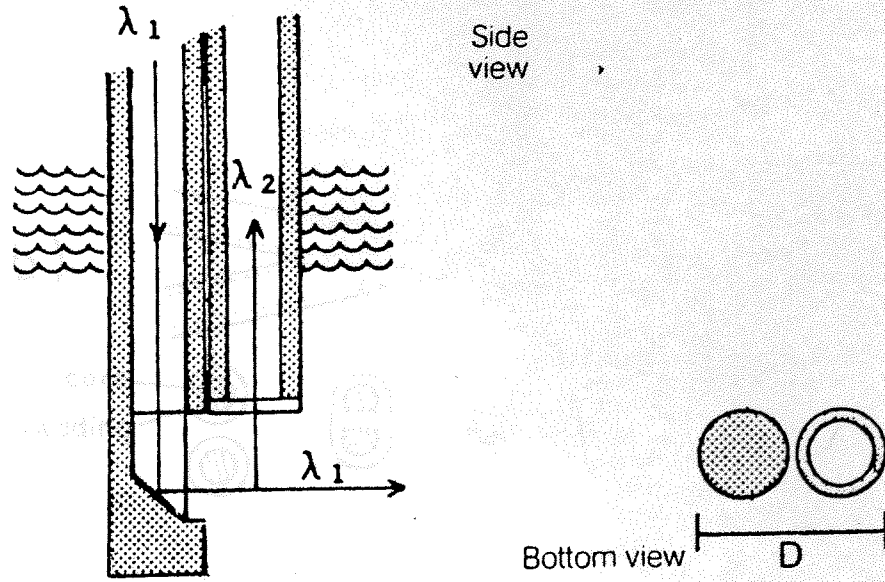
Şekil 1.2. Uzaktan Algılamalı bir Fiber Optik Sensörün Çalışma Şeması (Wolfbeis, 1988).



Fiber optik sensörler çalışma prensiplerine göre birkaç bölümde toplanabilir; *çıplak uçlu* (bare-ended) fiber sensörlerde uyarma ışığı örnek üzerine gönderilir ve oluşan sinyal aynı veya diğer bir fiber optik kablo ile toplanıp ölçülür. Bu tür sensörler analitin kendi optik özelliklerini kullanırlar; kablonun ucunda herhangi bir reaktif faz yoktur (Şekil 1.3.). *İndikatör fazlı* sensörlerde reaktif faz kablo üzerine tutturulmuştur (immobilized) (Şekil 1.4.). Analit ile etkileşime girdiğinde indikatör fazın optik özelliği değişmekte ve bu sayede analit derişimi gözlenebilmektedir. *Rezervuar* sensörleri, analitin direkt olarak ölçülebilir optik özelliğinin olmadığı durumlarda kullanılmaktadır. Şekil 1.5.'te de görülebileceği gibi, analit, bir rezervuar içindeki indikatör çözeltisi ile etkileştirilmekte ve analite ölçülebilir bir özellik (örneğin floresans) kazandırılmaktadır. *Ölen dalga* (evanescent wave) sensörleri özellikle absorpsiyon ve floresans ölçümlerinde kullanılmaktadır. Burada kritik açıdan daha büyük açıyla gelen ışık, kırılma indisi küçük olan yüzeyden yansımakla birlikte, çok az da olsa içeri girmekte ve şiddeti üstel olarak azalmaktadır. Buna *ölen dalga* denilmektedir. Ölen dalga ilkesi ile çalışan fiber optik sensörlerde kablonun nüve kısmı ince bir tabaka ile kaplanır ve ışık iç yansımalar ile dedektöre ulaşır (Şekil 1.6.).

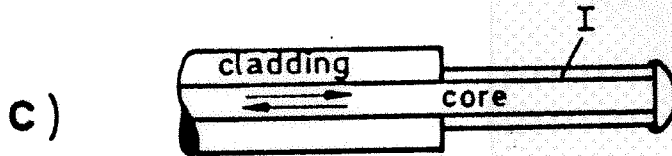
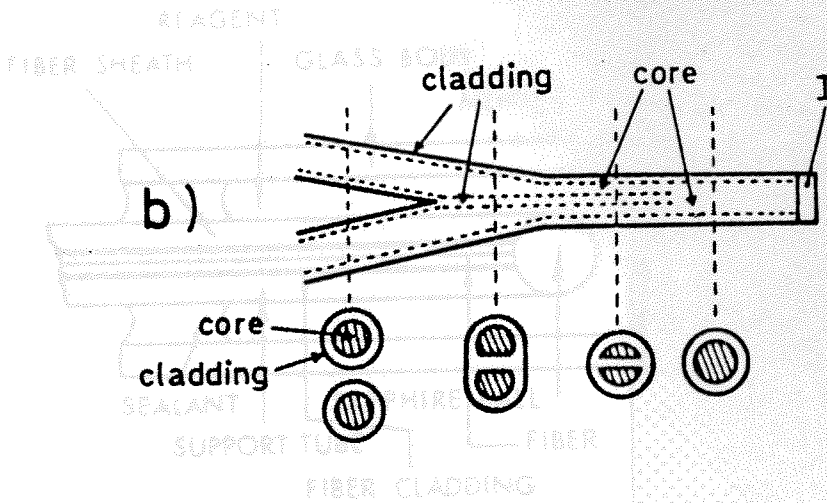
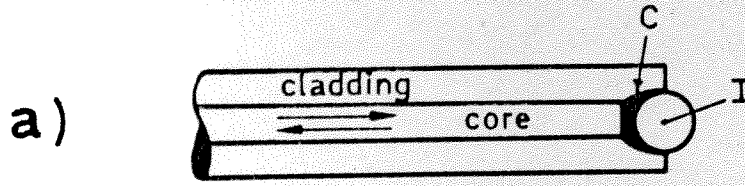
Anılan fiber optik sensörlerin tamamı absorpsiyon, floresans veya fosforesans ölçümüne dayanır. Ayrıca, biyoluminesans, kemilüminesans, yansıma, saçılma, kırınım ve Raman emisyonu ölçümlerine dayanan sensörler de yaygın olarak kullanılmaktadır.





Şekil 1.3. Dik Açıyla Floresans Ölçümü İçün Geliştirilmiş Çıplak Uçlu Fiber Optik Sensörün Şeması.

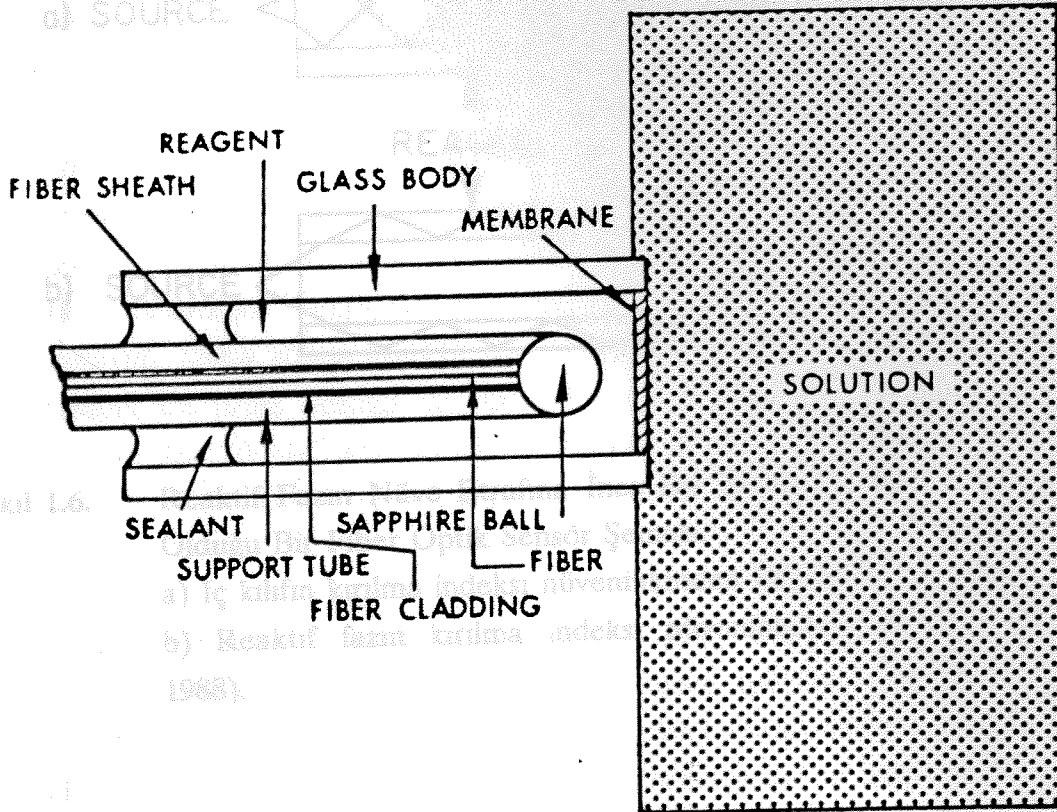
Uyarma ışığı ( $\lambda_1$ ), birinci fiber optik kablo ile örneğe yollanır; oluşan emisyon sinyali ( $\lambda_2$ ) ikinci kablo ile detektöre taşınır (Wolfbeis, 1988).



Şekil 1.5. Bir Rezervuar Sensöründe Çamur Reaktif İzolasyonu İçin Kullanılan İndikatör Fazlı Sensörlerin Değişik Türleri.

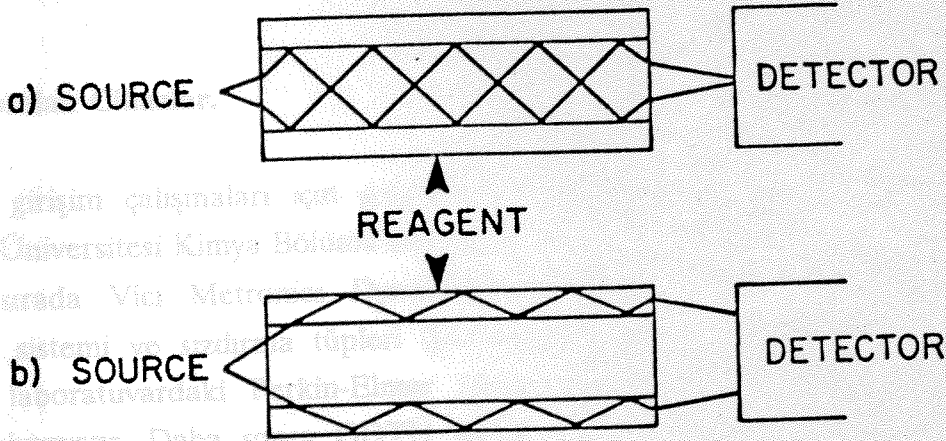
Şekil 1.4.

a) Yüzeğine indikatör faz tutturulmuş cam küre fiber optik kablunun ucuna monte edilir. b) Çiftleştirilmiş (bifurcated) fiber optik kablunun ucuna indikatör fazı tutturulur. c) İndikatör faz direkt olarak fiber optik kablunun nüvesinin üzerine tutturulur (immobilized) (Wolfbeis, 1988).



Şekil 1.5. Bir Rezervuar Sensörünün Şeması. Reaktif çözelti ile örnek çözelti aralarındaki zar aracılığıyla etkileşmektedirler. Safir top ise toplayıcı mercek görevi yüklenmektedir. (Wolfbeis, 1988).





Şekil 1.6. Reaktif Fazın Nüve Etrafına İnce Bir Tabaka Şeklinde Kaplanmış Olduğu Bir Fiber Optik Sensör Şeması.

a) İç kılıfın kırılma indeksi nüveninkinden küçüktür.

b) Reaktif fazın kırılma indeksi nüveninkinden büyüktür (Seitz, 1988).

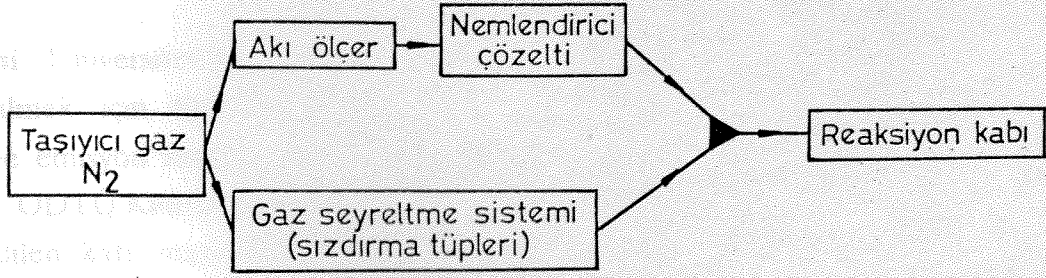
## 2. GELİŞME

### 2.1. Deneysel Ayrıntılar.

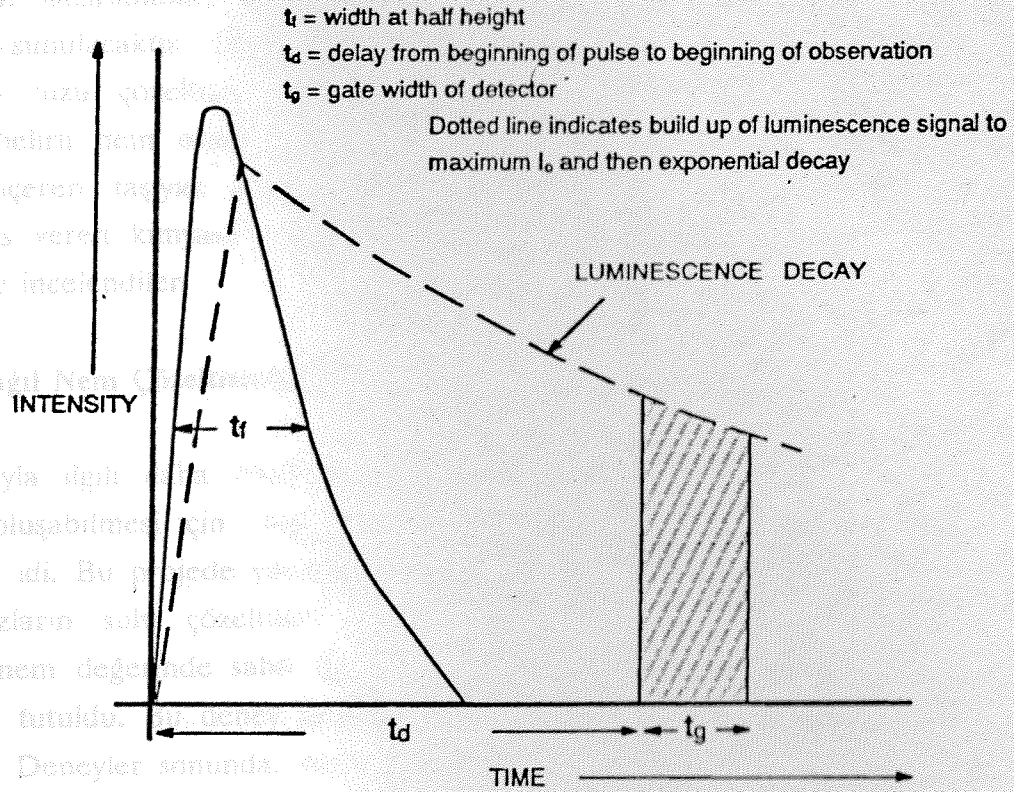
#### 2.1.1. Kullanılan Cihazlar.

Ölçüm ve girişim çalışmaları için gerekli gaz örnekleri, Amerika Birleşik Devletleri, Cincinnati Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Harry B. Mark Jr.'un laboratuvarında çalışıldığı sırada Vici Metronics Dynacalibrator Model 230-50-Z gaz seyreltme ve örnekleme sistemi ve sızdırma tüpleri (permeation tubes) kullanılarak hazırlanmış ve yine aynı laboratuvardaki Perkin-Elmer Model LS 5 lüminesans spektrometresi ile ölçümler alınmıştır. Daha sonra ODTÜ Kimya Bölümü'ndeki çalışmalar sırasında ise TBAG-1038 sayılı bu proje desteği ile yine Vici Metronics firmasından temin edilen Dynacalibrator Model 230-14-C kullanılmış ve örnekler Perkin Elmer LS 50B luminesans spektrometresi ile ölçülmüştür. Örneklerin hazırlanması sırasında kullanılan düzenek Şekil 2.1.'de verilmektedir.

Reaksiyon kabından çıkan gazın bağıl nemi Fisher Scientific nem ölçer ile saptanmıştır. Hazırlanan örnek kağıt yüzeyleri, lüminesans spektrometresi ile ölçümden önce Camag 29000 taşınabilir UV lambası altında görsel olarak incelenmiştir. Çalışma süresince kullanılan LS 5 ve LS 50B lüminesans spektrometreleri ile hem fotolüminesans (floresans ve fosforesans) hem de kemilüminesans ve biyolüminesans türü sinyaller ölçülebilmektedir. Fosforesans modu kullanıldığında ışık kaynağının uyarma pulsu sonrası geciktirme süresi (delay time) ve detektörün okuma süresi (gate time) değiştirilebilmektedir. Burada ışık kaynağı, Xe boşalım lambası, elektronik olarak modüle edilmekte ve ışık pulslar halinde örneğe yollanmaktadır. Işık ile örnek etkileşiminden sonra geciktirme süresi ayarlanarak lüminesans sinyalinin istenilen kısmı, detektörün ölçüm süresi de ayarlandıktan sonra ölçülebilmektedir. Uyarma ışığının örneğe gönderilmesinden sonraki olaylar (lüminesansın bozunma eğrisi) Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.1: Standart Gaz Örneklerinin Hazırlanması İçin Kullanılan Düzeneğin Akış Şeması.



Şekil 2.2. Fosforesans Modunda Emisyon Sinyalinin Bozunma Eğrisi. (Perkin-Elmer LS50B lüminesans spektrometresinin kullanma el kitabından alınmıştır).



Cincinnati Üniversitesi'ndeki deneyler sırasında, kağıt yüzeyindeki sinyali daha iyi gözleyebilmek için bir katı yüzey aksesuarı geliştirildi. Bu aksesuarda uyarıcı ışık demeti ve emisyon monokromatörüne göre kağıt düzeyinin açısını değiştirmek mümkün olmuştur. ODTÜ Kimya Bölümü'ndeki deneylerde ise lüminesans spektrometresi ile birlikte temin edilen katı yüzey aksesuarı kullanılmıştır ( Perkin-Elmer Part No. 5212 3130). Aksi belirtilmediği takdirde uyarıcı ışık için 300 nm dalgaboyu kullanıldı.

### 2.1.2. Standart Filtre Kağıtlarının Hazırlanması.

Bu bölümde hidrojen sülfür gazı ile temas ettiğinde luminesant bir yüzey oluşturacak filtre kağıtlarının hazırlanması ve irdelenen ilgili parametreler üzerine yapılan deneylerin ayrıntıları sunulacaktır. Genel yöntemine göre filtre kağıtları belli derişimdeki bir sulu kadmiyum tuzu çözeltisine daldırılıp kurutulularak aktif hale getirildiler. Bu filtre kağıtları belirli nem oranı içeren reaksiyon kabı içerisinde belirli sürede sabit  $H_2S$  derişimi içeren taşıyıcı azot gazına maruz bırakıldılar. Daha sonra yüzeylerinde lüminesans veren kimyasal maddenin oluştuğu bu kağıtlar lüminesans spektrometresi yardımı ile incelendiler.

#### 2.1.2.1. Bağlı Nem Çözeltisinin Etkisi.

Araştırmayla ilgili daha önceki deneylerde (Hayes, 1990) filtre kağıdında floresant bileşimin oluşabilmesi için taşıyıcı gazın nemlendirici bir çözeltiden geçirmesi gerektiği saptanmış idi. Bu projede yürütülen çalışmada da taşıyıcı gazın içinden geçirilmesi için çeşitli tuzların sulu çözeltileri kullanıldı; böylece reaksiyon kabındaki bağlı nem istenilen nem değerinde sabit tutuldu. Deneylerde Hidrojen sülfür derişimi 2.80 ppm değerinde tutuldu. Bu deney serisinde reaksiyon süresi aksi belirtilmediği takdirde 60 dakikadır. Deneyler sonunda, daha sonraki bölümlerde de görüleceği gibi  $Pb(NO_3)_2$ 'nin sulu çözeltisi seçildi ve taşıyıcı gaz bu tuzun doygun çözeltisi içerisinde geçirildi.

## 2.1.2.2. Filtre Kağıdı Türünün Etkisi.

### 2.1.2.2. Filtre Kağıdı Türünün Etkisi.

Kullanılan filtre kağıdının yüzey yapısı ve homojenliği elde dileyen sinyalin niteliği ve niceliğini etkileyeceği için, değişik filtre kağıtları ile deneyler yapıldı. Bu amaçla, Whatman 41, Whatman 1Chr (rulo ve tabaka türleri), Whatman Ion-Exchange, S&S (589<sup>1</sup>), S&S (589<sup>2</sup>), S&S (589<sup>3</sup>), filtre kağıtları, Millipore Nylon, Millipore Polycarbonate, Millipore Cellulose Acetate filtreleri 1.0M CdCl<sub>2</sub> çözeltisine daldırıldı ve yüzeyleri kadmiyum tuzu ile kaplandı. Kağıtlar kurutulduktan sonra reaksiyon kabına yerleştirildi ve üzerlerinden 60 dakika süre ile 1.77 ppm H<sub>2</sub>S gazı geçirildi. Bu işlemler sırasında reaksiyon kabında bağıl nem % 70 olarak sabit tutuldu.

### 2.1.2.3. Örnek Gazın Reaksiyon Kabında Dağılımı.

Hidrojen Sülfür'ün taşıyıcı gaz ile karıştırıldıktan sonra reaksiyon kabında homojen olarak dağılıp dağılmadığını belirlemek için 0.5 M CdCl<sub>2</sub> ile işleme sokulmuş filtre kağıtlarının bir bölümü reaksiyon kabı içinde çamaşır gibi asıldı, bir bölümü ise yatay olarak yerleştirildi. Kabın içindeki nem % 70 olarak sağlandıktan sonra kağıtlar 2.09 ppm H<sub>2</sub>S'e maruz bırakıldı.

### 2.1.2.4. Kadmiyum Tuzu Derişiminin Etkisi.

Kağıt yüzeyini kaplamakta kullanılacak en uygun CdCl<sub>2</sub> derişimini belirlemek için, 0.001 ile 2.5 M arasında değişen tuz derişimi değerleri kullanılarak deneyler yapıldı. Bu deneylerde 2.08 ppm H<sub>2</sub>S ve % 70 bağıl nem kullanıldı.

### 2.1.2.5. Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması.

Yüzeydeki lüminesans emisyonunun örnek gaz içerisindeki H<sub>2</sub>S derişimi ile derişimini incelemek için yapılan deneylerde 0.031 ile 40.0 ppm arasında değişen derişim değerleri kullanıldı. Diğer parametreler ise, 0.5 M CdCl<sub>2</sub>, % 70 bağıl nem ve 60 dakika süre idi.



#### 2.1.2.6. Oksijen ve Azotun Etkileri.

Oksijen molekülünün lüminesans sinyalini soğuttuğu bilinen bir husustur. Bu etkiyi kullanılan sistemde de irdelemek için yüzeyinde luminesans bulunan filitre kağıdının spektrumları örnek çevresinde oluşturulan azot ceketini ile ve bu olmaksızın hava ortamında karşılaştırıldı.

#### 2.1.2.7. Ağır Atom Etkisi.

Çözelti veya katı yüzey çalışmalarında, ağır atomların (iyon olarak) varlığının floresans sinyalini soğuttuğu (quenching) bilinmektedir. Deneyler sırasında  $I^-$  iyonunun varlığının sonuçları nasıl etkilediği araştırıldı. Bu deney yapılırken  $CdCl_2$  derişimi sabit tutuldu,  $I^-$  derişimi ise  $NaI$  çözeltisi eklenerek artırıldı. Daha sonra filitre kağıtları hazırlanan çözeltilere daldırıldı. Bu şekilde yüzeyleri hazırlanmış olan filitre kağıtları % 70 nem içeren reaksiyon kabına yerleştirildi ve üzerlerinden 1.22 ppm  $H_2S$  gazı geçirildi.

#### 2.1.2.8. Bazı Gazların Girişim Etkileri.

Hidrojen Sülfür ile aynı ortamlarda bulunabilecek bazı gazların analitik girişim etkisinde bulunup bulunmadığını belirlemek için yapılan deneylerde  $H_2S$  derişimi 1.89 ppm olarak tutuldu ve her bir deneyde ayrı ayrı olmak üzere  $H_2S$  ile birlikte 0.62 ppm metilmerkaptan, 1.23 ppm dimetil sülfür, 0.41 ppm dimetilsülfür, 1.11 ppm etilmerkaptan, 1.40 ppm karbonil sülfür, 2.86 ppm azot dioksit ve 0.49 ppm kükürt dioksit kullanıldı. Deneyler sırasında  $H_2S$  ve girişim yapan gazın sızdırma tüpleri birlikte kullanılarak anılan derişimler sağlandı. Bağıl nem, % 70 olarak sabit tutuldu.

#### 2.1.2.9. Değişik Anyonlu Cd(II) Tuzlarının Etkisi.

Değişik Cd(II) tuzlarının lüminesans sinyaline etkisini incelemek amacıyla filitre kağıtları  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $Cd(Ac)_2$ ,  $CdSO_4$ ,  $CdI_2$  ve  $Cd(NO_3)_2$  tuzlarının 0.5 M'lık sulu çözeltilerine daldırıldı ve kurutma işleminden sonra 2.86 ppm  $H_2S$ ' e maruz bırakıldı. Yüzeyden alınan uyarma (excitation) ve emisyon (emission) spektrumları karşılaştırıldı. Değişik tuzlarla elde edilen sinyallerin bozunma eğrileri çizildi.



### 2.1.3. Oluşan Yüzey Türlerinin Aydınlatılması Üzerine Deneyler.

Kadmiyum(II) klorür ile işleme sokulmuş kağıt yüzeyinde oluşması beklenen moleküllerden birisi CdS'dür. Tepkime sonucunda basit bir iyon değiştirme sonunda CdS mü yoksa hidrojen sülfürün asıl yapısının korunduğu bir yüzey türünün mü oluştuğunu araştırmak için deneyler yapıldı. Saf CdS KBr peleti ile örneklendi ve IR spektrumu alındı. Ayrıca, üzerlerinden H<sub>2</sub>S geçirilmiş filitre kağıtları, ATR (attenuated total reflectance) IR aksesuarı kullanılarak incelendi. Benzer nitelikte kağıtlar dağılmış yansıma (diffused reflectance) IR tekniği ile de ölçüldüler. Ayrıca yüzey incelemelerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) teknikleri de kullanıldı.

### 2.1.4. Değişik Tutucu Yüzeylerle Yapılan Çalışmalar.

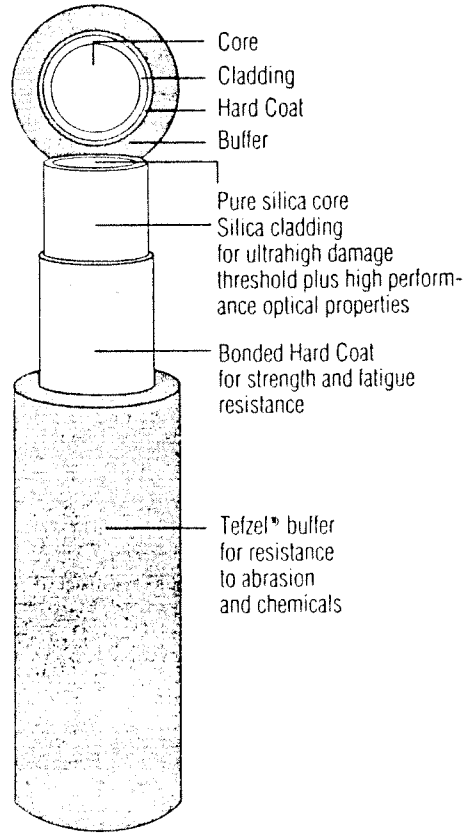
Katı yüzey lüminesans spektroskopisinde en çok kullanılan materyal filitre kağıdıdır. Bu çalışmada da ağırlıklı olarak filitre kağıdı kullanıldı. İnce tabaka kromatografisinde kullanılan silika jel yüzeyi ve selüloz nitrat yüzeyleriyle de benzer deneyler yapıldı. Sonuçta amaçlanan fiber optikli sistemde uyarma ışığı kuvars ya da cam kablo ile gönderileceğinden, cam lameller oldukları gibi, veya yüzeyleri silanlandıktan ve yüzey aktif madde ile kaplandıktan sonra kullanıldılar. Ayrıca tutucu yüzey olarak bazı polimerik maddeler oluşturuldu ve denendiler.

### 2.1.5. Fiber Optik Prob Üzerine Çalışmalar.

Bu çalışmada kullanılacak fiber optik kalınlı probun yapıldığı ve aşağıdaki tür problemler üzerine deneyler yapıldı:

Bu çalışma süresince kullanılan fiber optik kablonun tabakaları Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Tabaka kalınlıkları, nüve için 940  $\mu\text{m}$ , iç kılıf için 1000  $\mu\text{m}$ , sertleştirici tabaka için 1035  $\mu\text{m}$  ve koruyucu ceket için ise 1400  $\mu\text{m}$ 'dir. Daha önceki deneysel bölümlerde anlatılan deneylerden sonra anılan fiber optik kablonun iç kılıf tabakası derişik HF-HNO<sub>3</sub> karışımı (1+1) ile sıyırıldı ve oluşan kablo bu hali ile 0.5 M CdCl<sub>2</sub> ile işleme sokularak hazırlandı. H<sub>2</sub>S içeren gaz akışına maruz bırakıldıktan sonra da bu prob spektrometrenin ölçüm hücreğine yerleştirildi ve dış yüzeyine LS 50B'nin uyarma ışık demeti düşürüldü.

Çalıştırılarak sinyallerin ekle çalışması yapıldı.



TEKNIK  
KURUMU KUTUPHANESİ

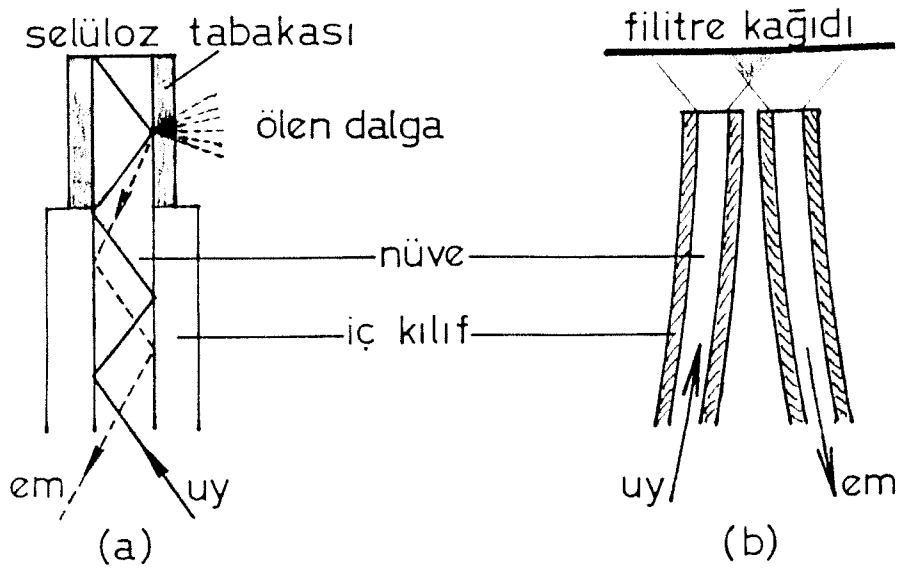
Şekil 2.3. Kullanılan Fiber Optik Kabloyu Oluşturan Tabakaların Şeması. Nüve (core) ve iç kılıf (cladding) silikadan yapılmıştır.

Gerçek anlamda *sensör* terimi tersinir (reversible) sistemler için kullanıldığından, bu çalışmada kullanılacak fiber optik kablolu sisteme *prob* denilmesi daha doğru olacaktır. Aşağıdaki tür problemler üzerine deneyler yapıldı:

**Ölen Dalga Probu.** Bu çalışmada fiber optik kablonun ucundan kesilmiş 1.5 cm'lik bir bölüm HF+HNO<sub>3</sub> karışımı ile aşındırıldı. Nüve tabakasının yüzeyi, ayrı deneylerde aseton içinde çözünmüş selüloz nitrat ile ve yine aseton içinde çözünmüş selüloz asetat çözeltilerine daldırıldı ve asetonun buharlaştırılmasından sonra bu maddelerden oluşan ince tabaka ile kaplandı. Problemler CdCl<sub>2</sub> çözeltisi ile işleme sokulup H<sub>2</sub>S'e maruz bırakıldıktan sonra lüminesans özellikleri 254 ve 336 nm dalgaboylarında kullanılan taşınabilir UV lambası altında incelendi. Ayrıca bu problemler, fiber optik kablo ile eşleştirilerek sinyallerin elde edilmesine çalışıldı.

Çıplak Uçlu Prob. Burada, 300 nm dalgaboyunda uyarma ışığı bir kuvars fiber optik kablo ile yüzeyinde lüminesans sinyali oluşabilecek filtre kağıdının üzerine düşürülmüş, böylece uyarılma ile oluşan emisyon sinyali ise diğer bir fiber optik kablo ile emisyon monokromatörüne gönderilmiştir.

Yukarıda açıklanan prob türleri Şekil 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.4. Kullanılan Fiber Optik Problar.

- Ölen dalga ilkesiyle çalışan prob,
- Çıplak uçlu fiber optik prob.



## 2.2. Sonuçlar ve Tartışma.

Daha önce de belirtildiği gibi deneylerin ilk bölümünü katı yüzey lüminesans çalışmaları oluşturmaktadır. Filtre kağıdı ya da başka bir tutucu yüzey Cd(II) tuzu zltisi ile etkileştirilip kurutulduktan sonra H<sub>2</sub>S'e maruz bırakılırsa, yüzeyde lüminesant bir bileşik oluşmaktadır. Bu bileşiğin oluşması bazı parametrelere bağlıdır. Reaksiyon kabındaki bağıl nem oranı, tutucu yüzeyin türü, gazın reaksiyon kabındaki dağılımlı, ölçüm sırasında oksijenin veya azotun derişimi, ağır atomların varlığı, değişik anyonlu Cd(II) tuzlarının kullanılması, yüzeyden alınan sinyali etkilemektedirler. Çalışmada, bu parametreler için optimum koşul ve değerler belirlenmiştir.

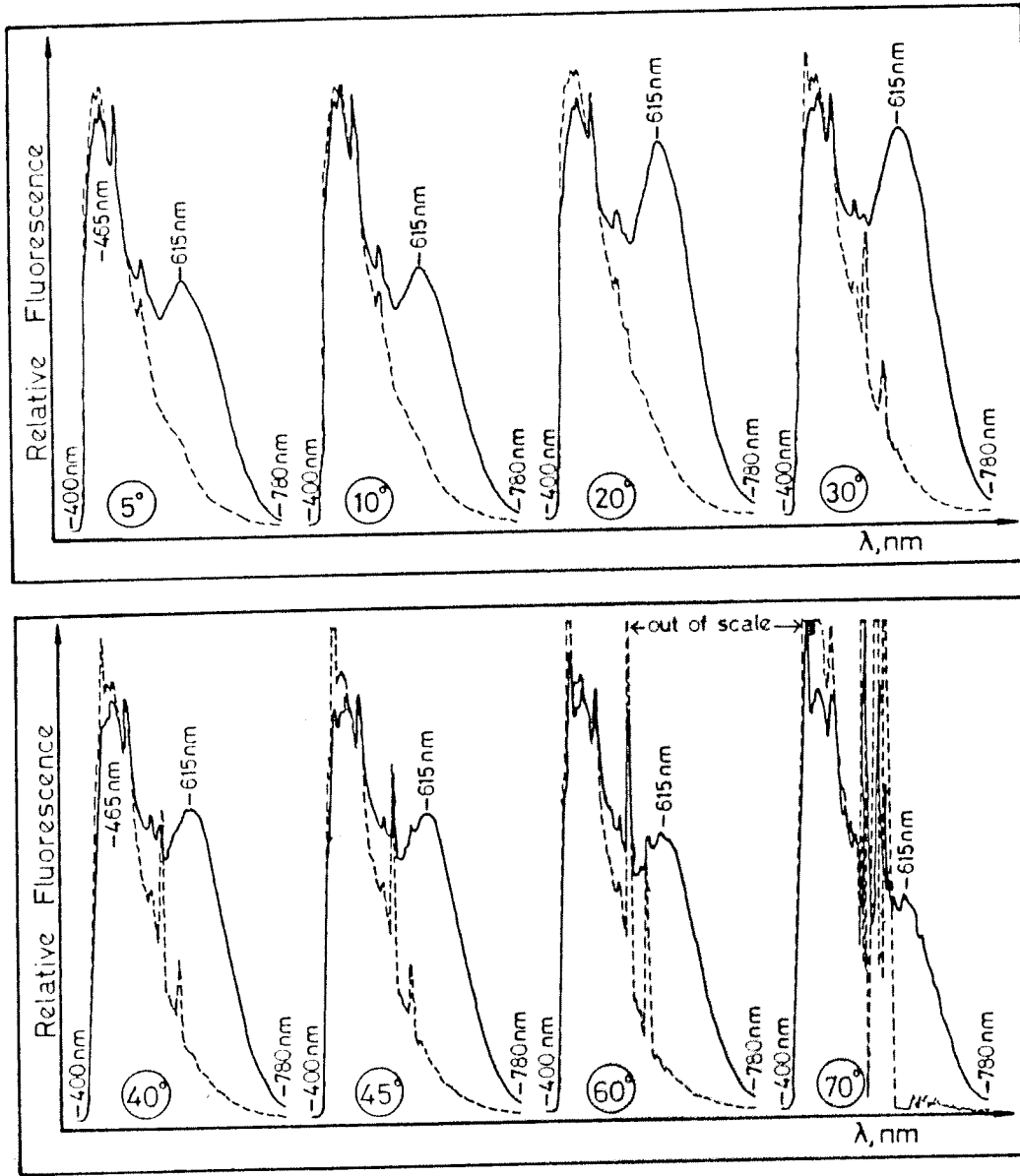
Deneylerin başında, yüzeyinde analit sinyali oluşturulan bir filtre kağıdı ile uyarma işiğinin yüzey ile yaptığı aının etkisi araştırılmış (şekil 2.5) ve daha sonraki deneylerde aynı aı kullanılmıştır.

Katı yüzey deneylerinden sonra yüzeydeki lüminesant bileşiğin yapısının aydınlatılması amacıyla bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneyler, yüzey türleri hakkında kesin bir sonuç vermemekle birlikte yine de oldukça yararlı bilgiler sağlamıştır.

Fiber Optik Prob yapımı için yapılan çalışmalar ise sonuca ulaşmış, filtre kağıdı üzerinde oluşan sinyal kantitatif olarak lüminesans spektrometresine taşınmıştır.

### 2.2.1. Standart Filtre Kağıtlarının Hazırlanması.

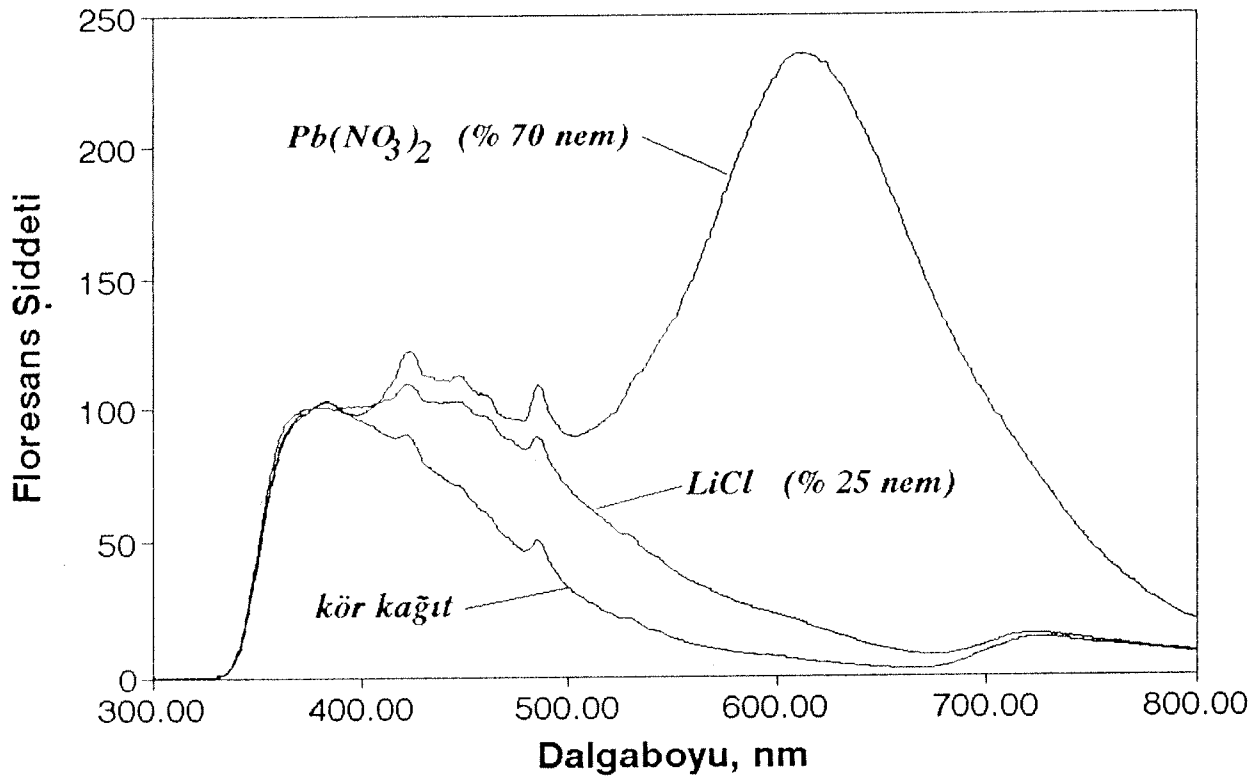
Deneysel bölümde (2.1.2) anlatılan yöntemin sonucuna etki eden parametreler yine anılan bölümdeki deneySEL ayrıntılar göz önüne alınarak irdelenmiş, ve aşağıda verilen sonuçlar alınmıştır. Her bir deney setinde diğer deneylerde en iyi olarak bulunan parametreler kullanılmıştır.



Şekil 2.5. Uyarma Işığı ile Yüzey Arasındaki Açının Ölçümlere Etkisi.  
Uyarma, 300 nm.

### 2.2.1.1. Bağıl Nem Çözeltisinin Etkisi.

Daha önceki çalışmalarda (Hayes, 1990) lüminesant yapının oluşması için reaksiyon kabındaki bağıl nem oranının % 60 dolaylarında olması gerektiği saptanmıştı. Bu çalışmada bağıl nem oranının etkisi daha ayrıntılı olarak irdelendi. Diğer parametreler sabit ve aynı tutulurken yalnızca taşıyıcı gazın ( $N_2$ ) içinden geçirildiği nemlendirici çözelti değiştirildi. Elde edilen spektrumlar Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Reaksiyon kabındaki bağıl nem oranı % 60'ın üzerinde ise yüzey sinyali başarılı bir şekilde oluşurken düşük nem oranı veren tuzlar için, örneğin LiCl kullanıldığında yüzeyde floresans yapı sağlanamadı. En iyi sinyaller, taşıyıcı gazın doymun  $Pb(NO_3)_2$  çözeltisinden geçirildiği deneylerde görüldü. Bu nedenle, daha sonraki deneylerde nemlendirici çözelti olarak doymun  $Pb(NO_3)_2$  kullanıldı. Burada bahsedilen nem, örneklerin hazırlanması sırasında reaksiyon kabında gerekli olan nemdir. Lüminesans ölçümü yapılırken ise kağıdın ıslak görünüm kazanacak derecede nemli olduğu durumlarda sinyalin soğutulduğu (quenching) izlendi.



Şekil 2.6. Reaksiyon Kabındaki Bağıl Nemin Floresans Sinyaline Etkisi.  
0.5 M  $CdCl_2$ , 2.80 ppm  $H_2S$ , 60 dakika, 300 nm uyarma dalgaboyu.



### 2.2.1.2. Filtre Kağıdı Türünün Etkisi.

Katı yüzey lüminesans çalışmalarında, filtre kağıdı en sık kullanılan yüzeydir. Yüzey homojenliği, tutucu yüzey seçimindeki en önemli parametredir. En uygun filtre kağıdını belirlemek için 2.1.2.2'de açıklanan deneyler yapıldı. Tüm örnek kağıtlar önce taşınabilir bir UV lambası altında görsel olarak incelendi ve daha sonra bu örnekler LS 50B spektrometresi ile ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 2.1'de verilmektedir. 610 nm'deki analit sinyali en iyi ve homojen şekilde Whatman 1Chr (tabaka), S&S (589<sup>1</sup>)(siyah bant) ve naylon filtreler üzerinde görüldü. Buna ek olarak, bu örnekler UV lambası altında göz ile incelendiklerinde en homojen görünümü sergilediler ve bu yüzeyler en tekrarlanabilir sinyalleri oluşturdular. Katı yüzey çalışmaları sırasında diğer deneylerde Whatman 1Chr (tabaka) kullanıldı.

Çizelge 2.1. Değişik Filtre Kağıtları ile Lüminesans Değerleri

Filtre Kağıdının Tanımı	Bağlı Sinyal, ortalama $\pm$ s ( % bağıl ss)
Whatman 1Chr (tabaka)	104 $\pm$ 8 (%8)
Whatman 1Chr (rulo)	86 $\pm$ 26 (%30)
Whatman 41	62 $\pm$ 4 (%6)
S & S (589 <sup>1</sup> ) siyah bant	112 $\pm$ 13 (%12)
S & S (589 <sup>2</sup> ) beyaz bant	93 $\pm$ 33 (%35)
S & S (589 <sup>3</sup> ) mavi bant	91 $\pm$ 17 (%19)
Nylon	93 $\pm$ 12 (%13)
Polikarbonat	50 $\pm$ 24 (%48)

### 2.2.1.3. Örnek Gazın Reaksiyon Kabında Dağılımı.

Bütün örnek hazırlama işlemlerinin biribiriyle tutarlı olması için kağıtlar reaksiyon kabında benzer konumlarda durmalıdırlar. Bölüm 2.1.2.3.'de anlatılan deneyde, çamaşır gibi asılan kağıtlardan elde edilen sinyalin tekrarlanabilirliği, yatay olarak yerleştirilenlere göre daha düşüktür; bağıl standard sapmalar sırasıyla % 15 ve % 3 olarak bulunmuştur (Şekil 2.7). Bu nedenle, daha sonraki deneylerde kağıtlar reaksiyon odacığında yatay şekilde yerleştirildi.

### 2.2.1.4. Kadmiyum Tuzu Derişiminin Etkisi.

Filtre kağıtlarının daldırıldığı  $CdCl_2$  çözeltisinin derişimi sinyali doğrudan etkilemektedir (Şekil 2.8). 0.5 M derişime kadar sinyal doğrusal olarak artmakta, daha yüksek derişimlerde ise kendinden soğutma (self-quenching) etkisinden dolayı azalmaktadır. Bunun nedeni, yüzeydeki lüminesant kimyasal yapı merkezlerinin çok artması sonucu aralarında etkileşim olasılığının yükselmesidir. Sonraki deneylerde, aksi belirtilmedikçe 0.5 M  $CdCl_2$  kullanıldı.

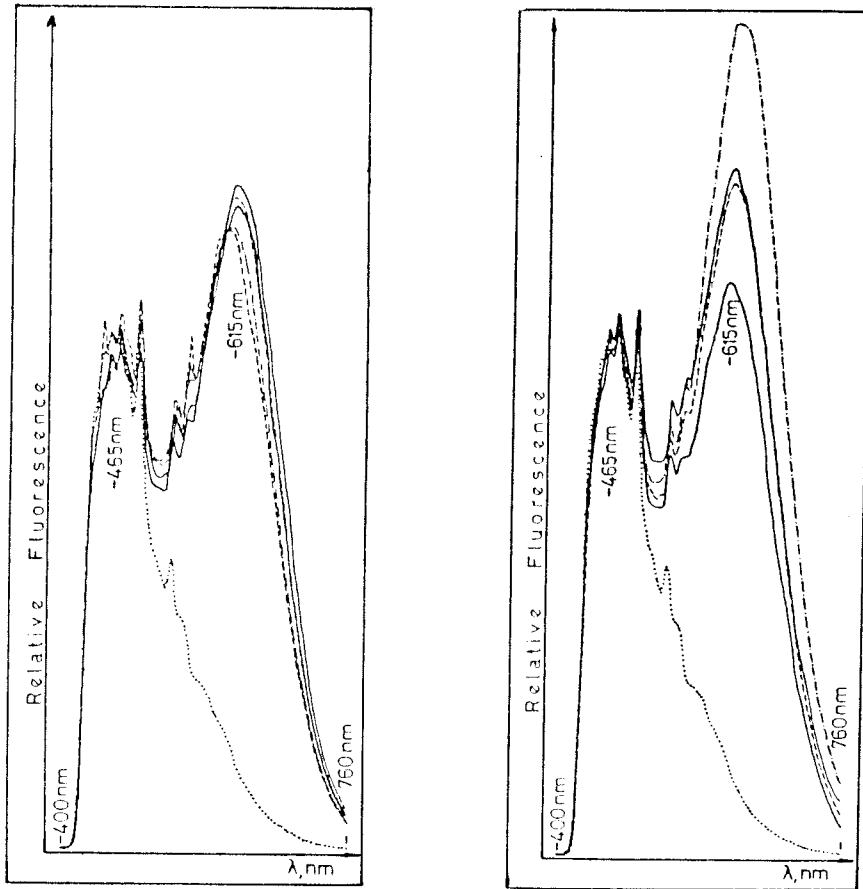
### 2.2.1.5. Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması.

Lüminesans ölçümlerindeki genel davranış, sinyal şiddetinin analit derişimiyle birlikte artması, ama belli bir noktadan sonra kalibrasyon doğrusundaki eğimin azalıp kalibrasyon doğrusunun eğilmesidir. Bölüm 2.2.1.5'de de verildiği gibi,  $H_2S$  derişimi 0.030 ppm ile 3.00 ppm arasında ise sinyal doğrusal olarak artmakta, 3.00 ppm'den sonra ise yüzey analit ile doymakta ve bu da emisyonu soğutmaktadır (Şekil 2.9). Daha sonraki çalışmalarda aksi gerekmedikçe analit derişimleri için 3.00 ppm'in üzerine çıkılmadı.

### 2.2.1.6. Oksijen ve Azotun Etkileri.

Ölçüm sırasında nem oranının artması sinyalin düşmesine neden olmaktadır. Nem iki şekilde sinyali öldürmektedir. Birincisi, filtre kağıdında yüzey yapısının bozulması, ikincisi ise nemin varlığında oksijenin yüzey yapısına daha etkili olarak soğutmaya neden olmasıdır (Purdy, 1992). Basit bir deney, saf azot varlığındaki sinyal artışını göstermektedir (Şekil 2.10). Bu çalışmada, örnek hücresi hava ile ve saf azot ile dolu iken

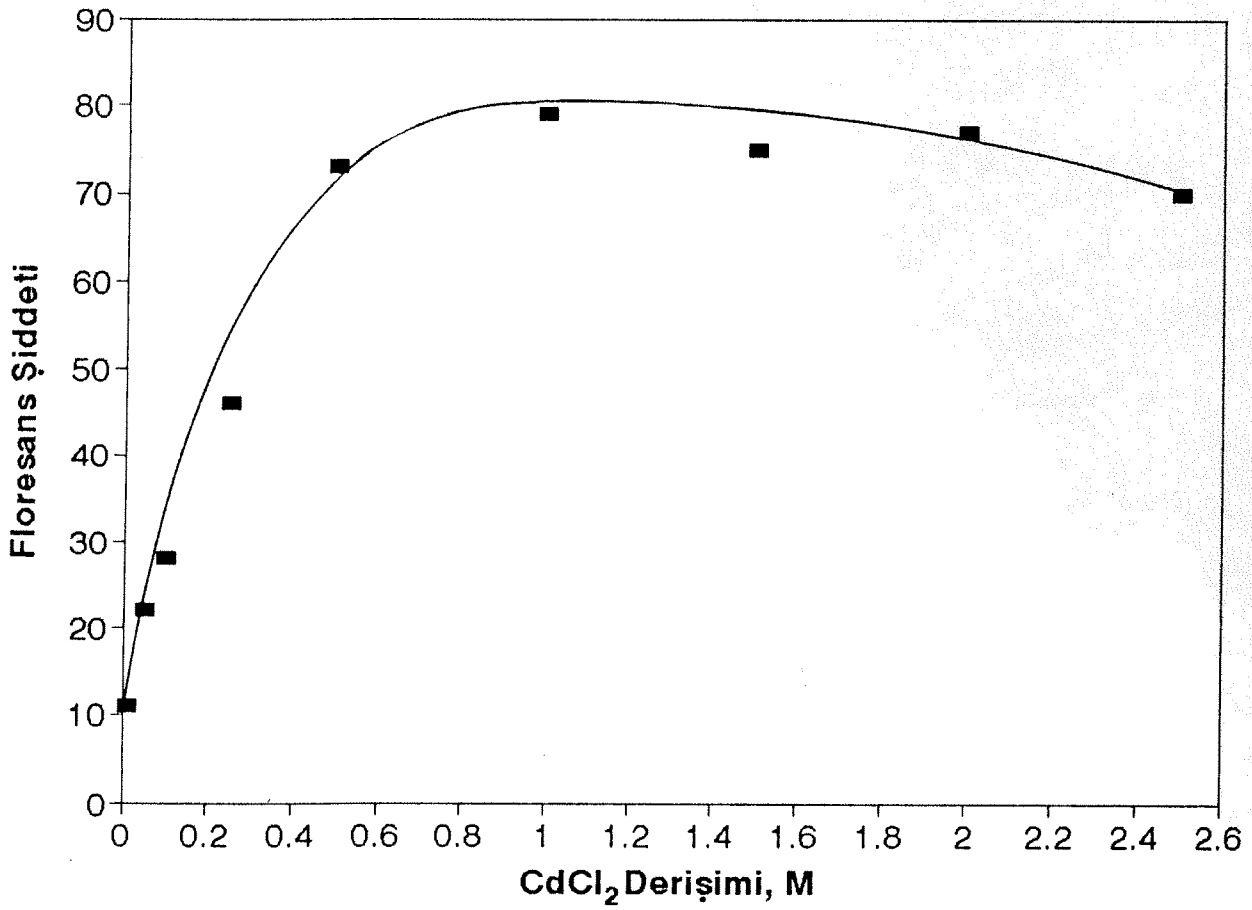
ayrı ayrı spektrumlar alındı. Saf azot kullanıldığında ortamdaki oksijen etkin olarak uzaklaştırıldığı için sinyalde tekrarlanabilir şekilde artış gözlemlendi.



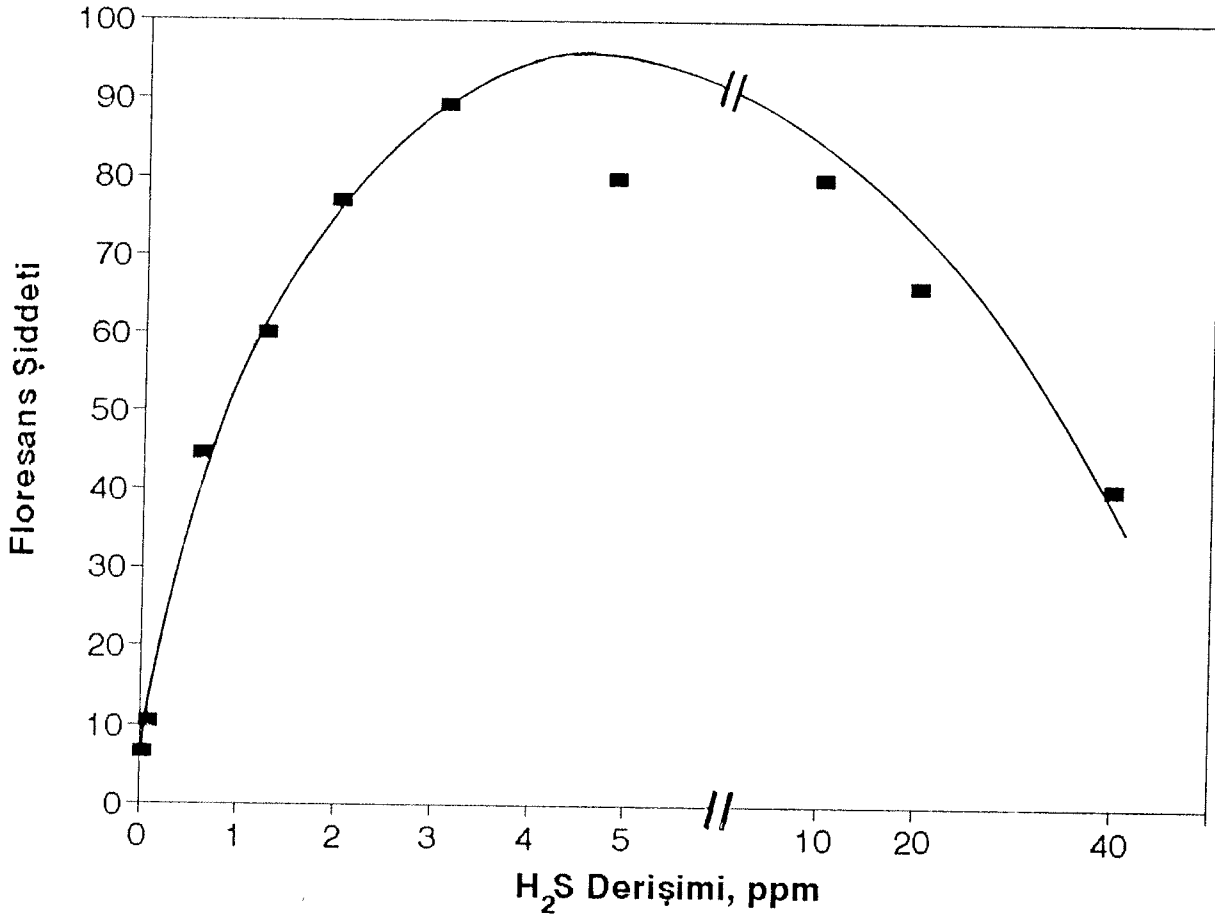
Şekil 2.7. Hidrojen Sülfürün Taşıyıcı Gazla Birlikte Reaksiyon Kabındaki Dağılımı.

- Filtre kağıtları yatay olarak yerleştirildi.
- Filtre kağıtları çamaşır gibi düşey asıldı.  
0.5 M  $\text{CdCl}_2$ , 2.09 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , 60 dakika, 300 nm uyarma dalgaboyu.

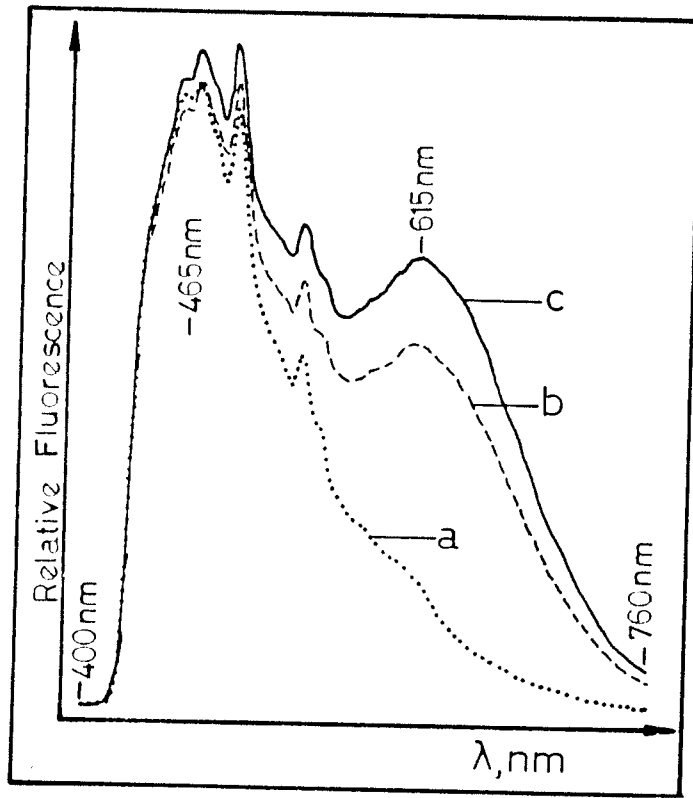




Şekil 2.8. Filtre Kağıtlarının Daldırıldığı Çözeltide CdCl<sub>2</sub> Derişiminin Lüminesans Sinyaline Etkisi.  
2.08 ppm H<sub>2</sub>S, 60 dakika, 300 nm uyarma dalgaboyu.



Şekil 2.9. Hidrojen Sulfür için Kalibrasyon Eğrisi.  
0.5 M CdCl<sub>2</sub>, 60 dakika, 300 nm uyarma dalgaboyu.



Şekil 2.10. Oksijenin Lüminesans Sinyaline Etkisi.

- 0.5 M  $\text{CdCl}_2$  çözeltisine daldırılmış filtre kağıdı (kör),
- 1.21 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  geçirildikten sonra, havada oksijenin varlığında alınan spektrum.
- Aynı kağıdın (a) yüzeyi azot ile kaplı iken alınan spektrum.

### 2.2.1.7. Ağır Atom Etkisi.

Ağır atomların çevredeki varlığı spin-orbit eşleşmesini (coupling) bazı durumlarda arttırdığı için genellikle fosforesansın artmasına neden olur. Bu çalışmada iyodür iyonunun varlığına karşın fosforesans gözlenemedi; ancak, iyodür derişimi 0.001 M'in üzerine çıktığında floresans sinyali azalmaktadır (Şekil 2.11).

### 2.2.1.8. Bazı Gazların Girişim Etkileri.

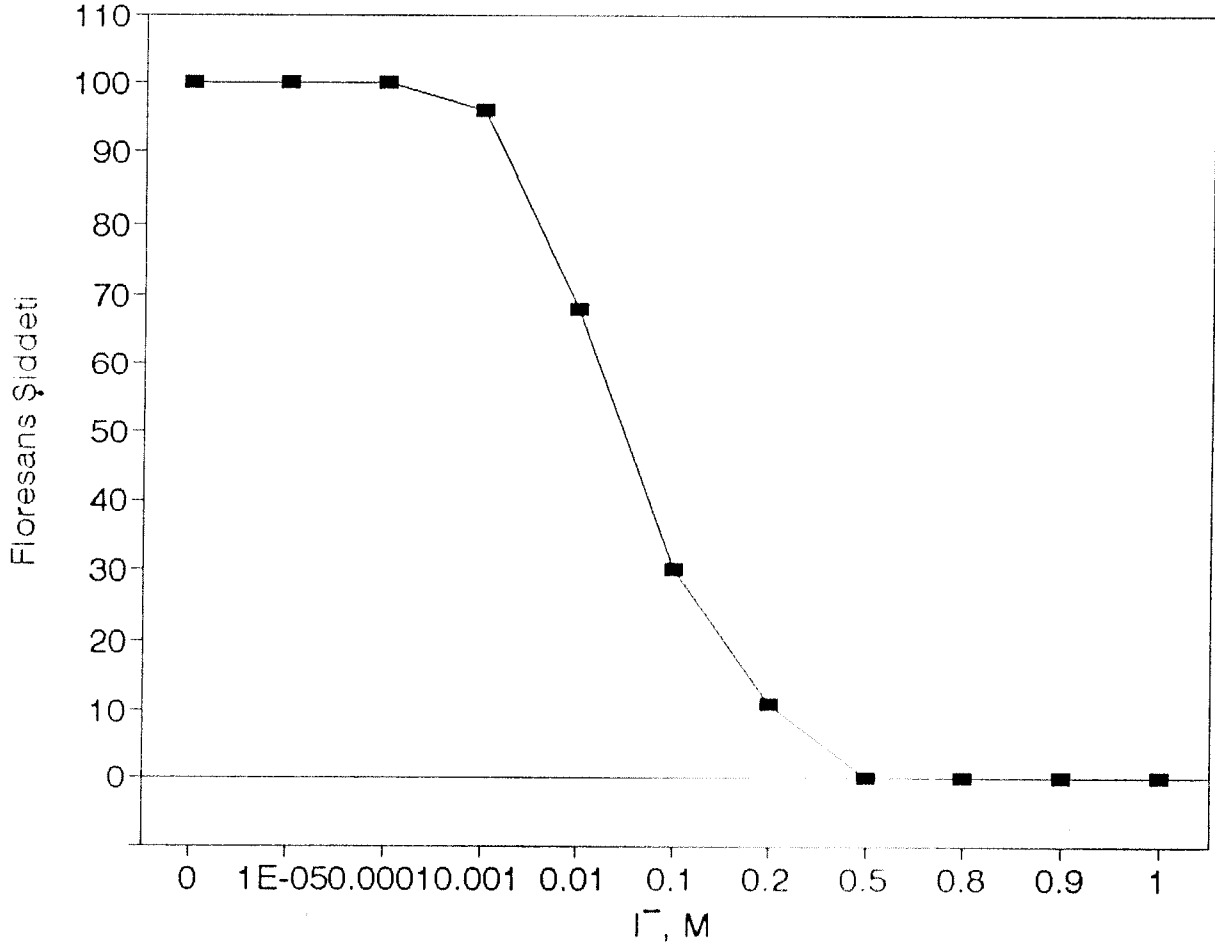
Bölüm 2.1.2.5'de anlatıldığı gibi bazı gazların girişim etkileri incelenmiştir. Alınan spektrumlar Şekil 2.12'de verilmektedir. Burada  $H_2S$  ve girişim yapması sözkonusu olan gaz, reaksiyon kabına birlikte gönderildiği için girişim etkisinin gaz fazında meydana gelen tepkimeler sonucu oluşması da olasıdır. Bu ise geliştirilmesi düşünülen prob için bir dezavantaj oluşturmamaktadır. Çünkü önemli olan, analitin proba ulaşmadan önce bazı etkileşimler ile derişiminin artması veya azalması değil, doğru ölçülmesi gereken andaki gerçek derişimidir. Bununla birlikte girişim yüzeyde meydana gelen gerçek bir girişim de olabilir. Girişimin gaz fazında mı yoksa prob yüzeyinde mi oluştuğu ayrıca incelenebilecek bir sorundur.

### 2.2.1.9. Değişik Anyonlu Cd(II) Tuzlarının Etkisi.

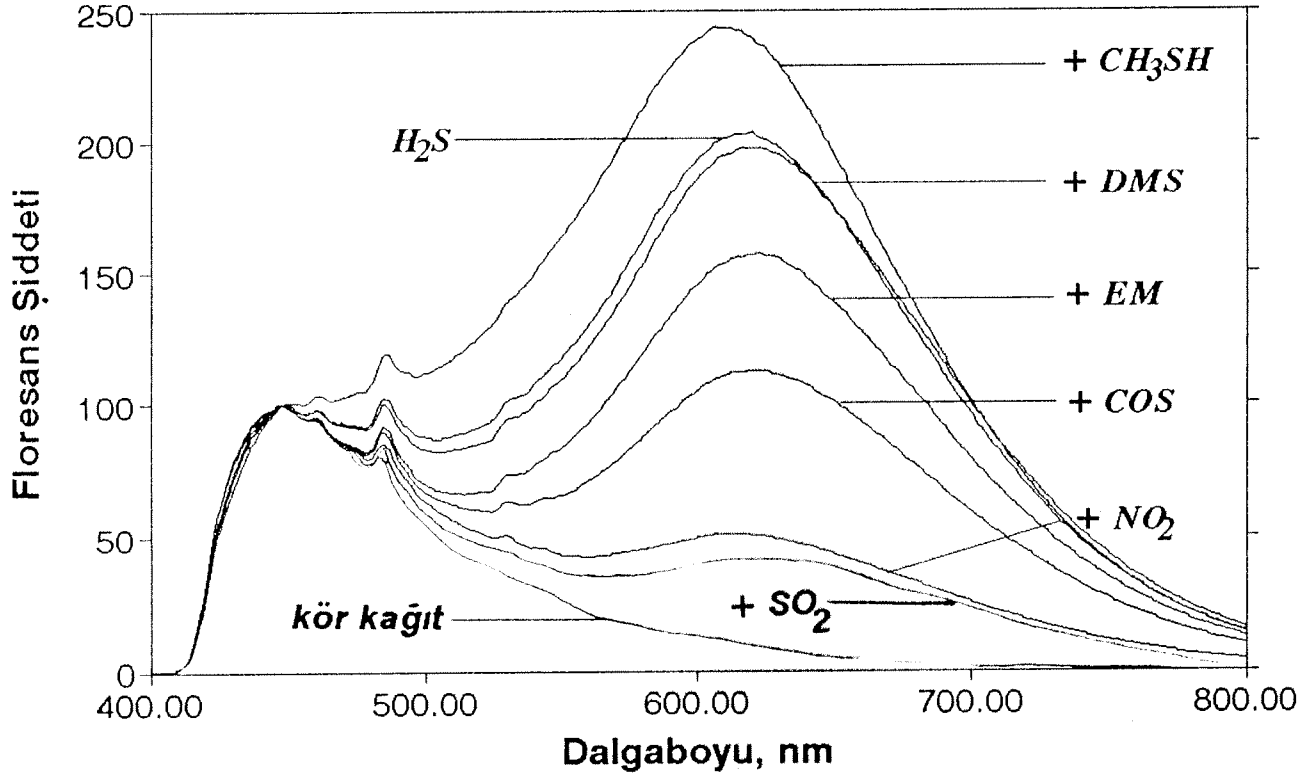
#### 2.2.1.9.1. Uyarılma ve Emisyon Spektrumları.

Değişik Cd(II) tuzlarının sinyale etkisini görmek için bölüm 2.1.2.9'daki deneyler gerçekleştirildi.  $CdSO_4$ ,  $Cd(NO_3)_2$  ve  $CdI_2$  çözeltileriyle işleme sokulmuş filitre kağıtları,  $H_2S$ 'e maruz bırakıldıktan sonra 300 nm'de uyarılma durumunda güçlü sinyaller vermediler (Şekil 2.13). Anılan tuzlardan ilk ikisi için sinyal alınamama nedeni büyük olasılıkla yüzeyde oluşan yapının nitrat ve sülfat iyonları tarafından yükseltgenmesidir.  $CdI_2$  içeren kağıtlar için ise bu davranışın nedeni ağır iyon etkisidir. Deneylerin çoğunda  $CdCl_2$  ile işleme sokulmuş filitre kağıtları kullanılmakla birlikte  $CdBr_2$  içeren kağıtlar denendiğinde yaklaşık iki kat sinyal artışı izlenmiştir.  $CdCl_2$  ve  $CdBr_2$  ile işleme sokulmuş kağıtların  $H_2S$ 'e maruz bırakıldıktan sonraki emisyon spektrumlarında sinyal maksimumları sırasıyla 620 ve 590 nm dolaylarındadır.  $Cd(Ac)_2$  içeren kağıtlar ise





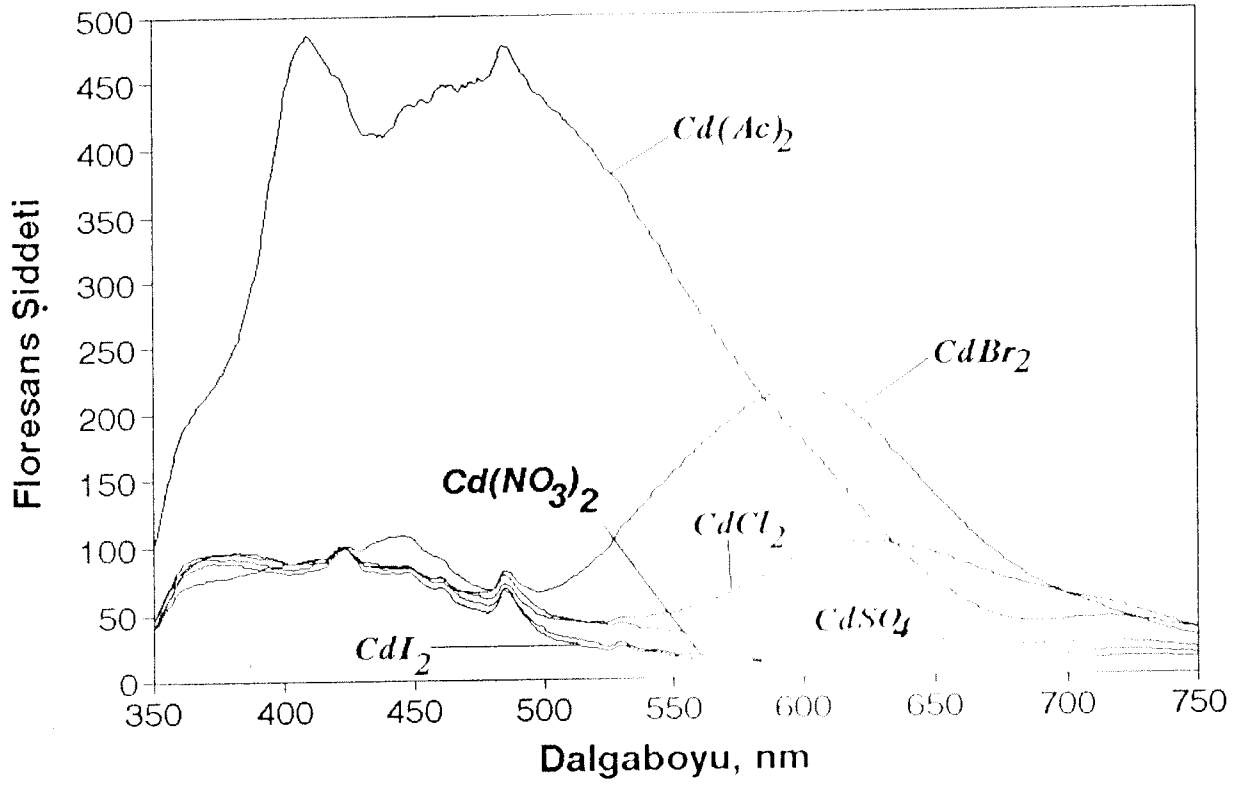
Şekil 2.11. Ağır Atom Etkisi.  
0.5 M  $CdCl_2$ , sabit derişim iken  $NaI$  derişimi arttırıldı.



Şekil 2.12. Bazı Gazların H<sub>2</sub>S Sinyali Üzerindeki Girişim Etkileri. 1.89 ppm H<sub>2</sub>S.

Diğer gazların derişimleri ve girişim etkileri:

0.62 ppm metil merkaptan	(MM)	% 14 (+)
1.23 ppm dimetilsülfür	(DMS)	% 3 (-)
1.11 ppm etil merkaptan	(EM)	% 27 (-)
1.40 ppm karbonil sülfür	(COS)	% 47 (-)
2.86 ppm azot dioksit	(NO <sub>2</sub> )	% 84 (-)
0.49 ppm kükürt dioksit	(SO <sub>2</sub> )	% 86 (-)



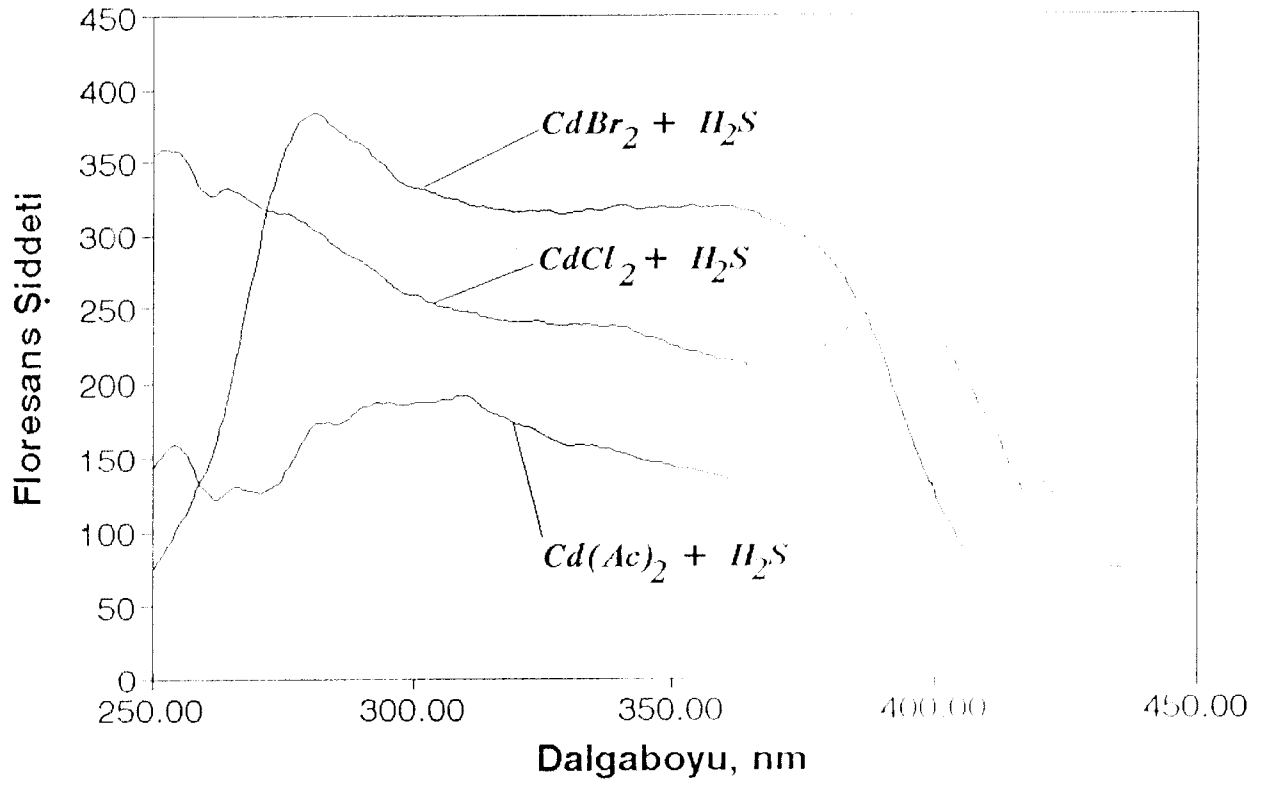
Şekil 2.13. Değişik Cd(II) Tuzlarının Emisyon Spektrumlarına Etkisi.  
 0.5 M Cd(II) çözeltisi, 2.86 ppm  $H_2S$ , 60 dakika, uyarma dalgaboyu  
 300 nm.

oldukça farklı bir emisyon spektrumu sergilemektedirler (sinyal maksimumu, 485 nm).  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  ile elde edilen lüminesans, diğer  $\text{Cd}(\text{II})$  tuzlarına göre önemli derecede yüksektir. Aynı örnek kağıtlardan elde edilen uyarılma spektrumları Şekil 2.14'de verilmektedir. Burada izleme kolaylığı sağlamak için spektrumlar birbirilerine göre normalize edilmişlerdir. Tüm kağıtlarda 300-350 nm arasında kalan bölge benzerlikler göstermektedir. Farklılık, 250 nm dolaylarında ve 350 nm'den daha uzun dalgaboylarında izlenmektedir. Özellikle  $\text{CdCl}_2$  içeren kağıdın analit ile işleme sokulduktan sonra 400 nm'de uyarılma ile emisyon verebilme özelliği önemlidir; çünkü bu durumda fiber optik kablo çalışmalarında kuvars yerine daha az giderle temin edilebilecek cam, hatta plastik kablo kullanılabilmesi mümkün olabilecektir.

#### 2.2.1.9.2. Lüminesansın Bozunma Eğrisi.

DeneySEL bölümde de verildiği gibi, kullanılan LS 50B spektrometresi ile fosforesans modunda lüminesansın bozunması izlenebilmektedir.  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  ve  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  içeren kağıtların analite maruz bırakıldıktan sonra değişik geciktirme sürelerinde spektrumları alındı.  $\text{CdCl}_2$  ile işlem görmüş kağıdın sinyalindeki azalma Şekil 2.15'de verilmektedir. Şekil 2.16'da ise yukarıdaki üç kağıt örneğiyle birlikte kör kağıt örneğinin bozunma eğrisi de gösterilmektedir. Kör ve  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  içeren kağıtların lüminesans ömür süreleri (lifetime) birbirine çok yakındır. Emisyon şiddetleri 0.05 ms'den yüksek geciktirme sürelerinde ölçülemez düzeye düşmektedir. Genel çalışmada  $\text{Cd}(\text{II})$  tuzlarından klorür ve bromürün tercih edilme nedenlerinden birisi de asetat tuzunun kullanıldığı durumlarda çalışma aralığının göreceli olarak dar olması, yüzeyin daha düşük analit derişimlerinde doygunluğa erişmesi ve sararmasıdır. Bu sararma aslında dinamik aralığın üstünde analit içeren tüm deneylerde görülmüş olup, sarı renkli  $\text{CdS}$  oluşmasına bağlanabilir.  $\text{CdCl}_2$  ve  $\text{CdBr}_2$  içeren kağıtlarda ise lüminesans çok geniş bir geciktirme süresi aralığında izlenebilmektedir. Bu eğrilerden yararlanarak kağıttan kaynaklanan zemin sinyalinin sönmesi beklenebilir ve klorür veya bromür içeren kağıtların spektrumlarının daha arınmış biçimde elde edilmesi sağlanabilir.

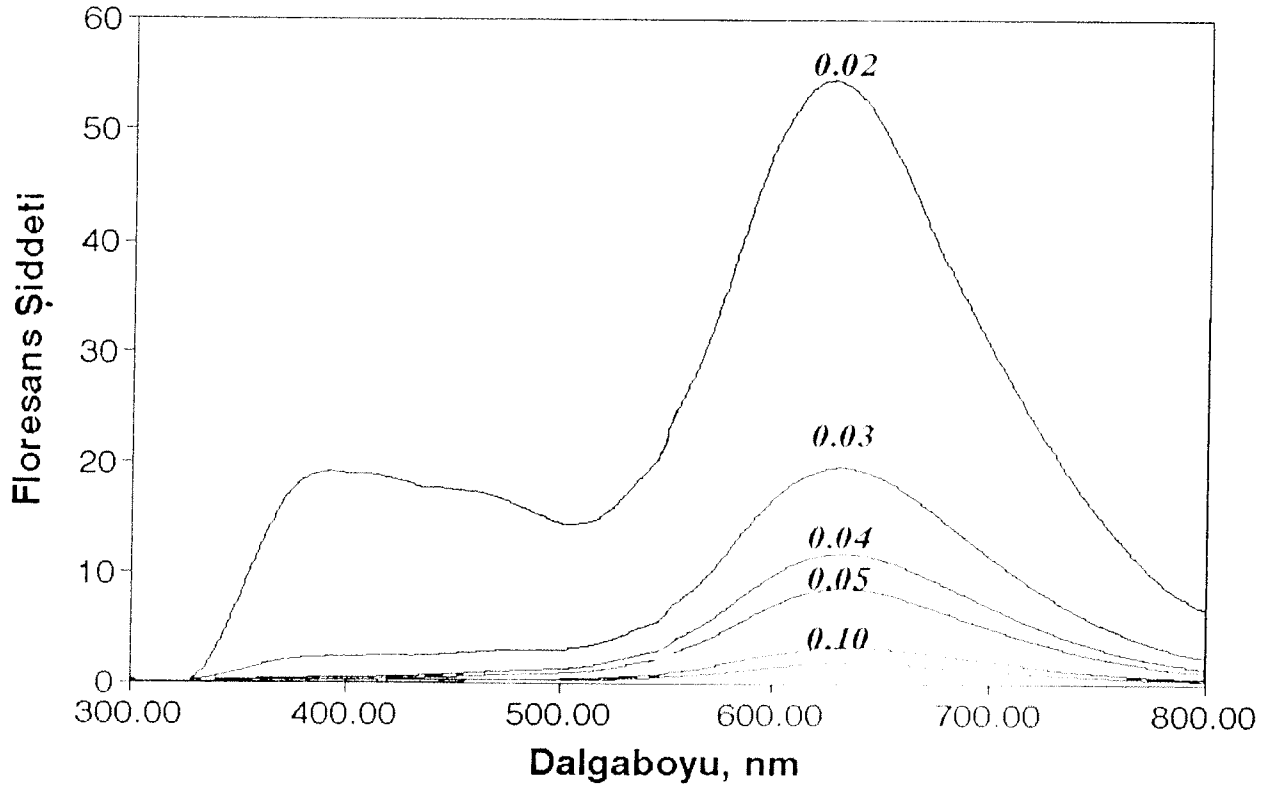




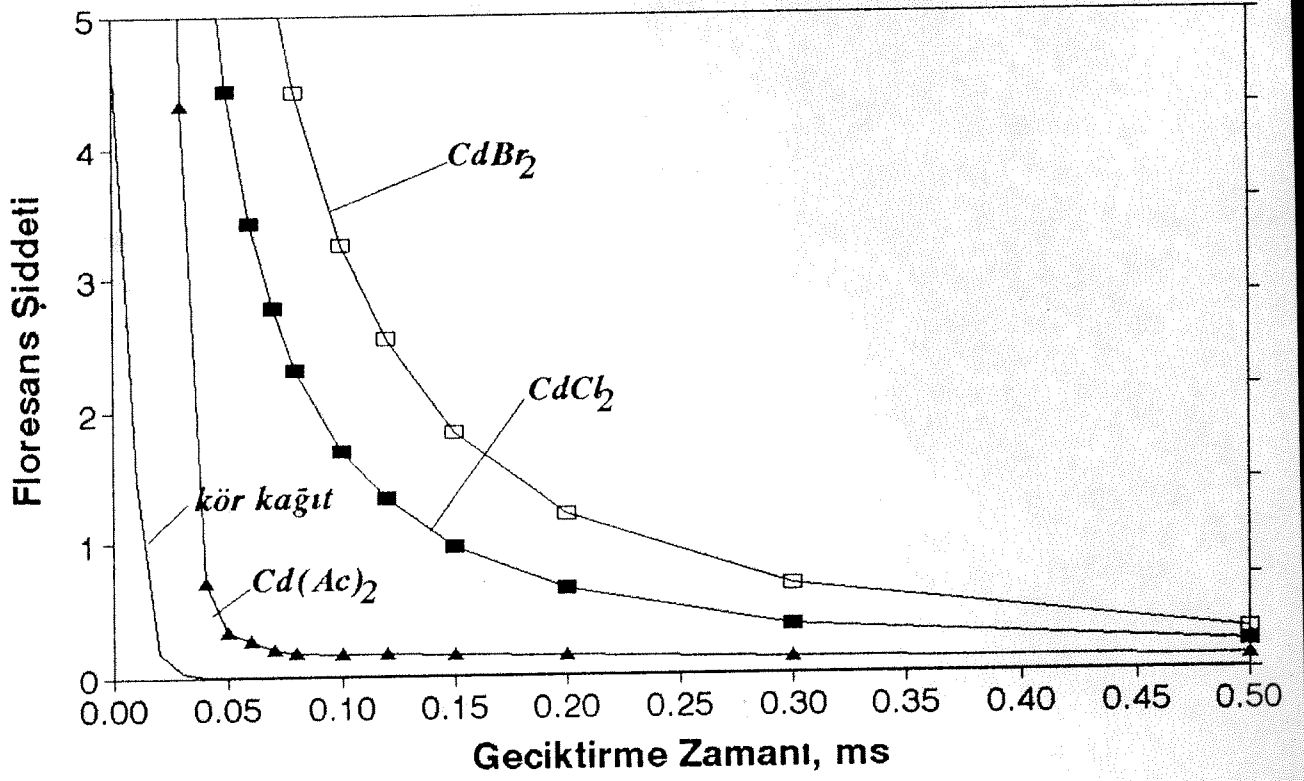
Şekil 2.14.

Değişik Cd(II) Tuzlarının Uyarılma Spektrumlarına Etkisi.

0.5 M Cd(II) çözeltisi; 2.86 ppm  $H_2S$ , 60 dakika; emisyon dalgaboyları  $CdCl_2 + H_2S$  620 nm,  $CdBr_2 + H_2S$  590 nm,  $Cd(Ac)_2 + H_2S$  485 nm.



Şekil 2.15. Şekil 2.13 ve 2.14'de Verilen  $CdCl_2 + H_2S$ 'li Kağıdın Geciktirme Süresi Değiştirilerek Elde Edilen Emisyon Spektrumları. Şekil içindeki sayılar milisaniye birimyle geciktirme süresini göstermektedirler.



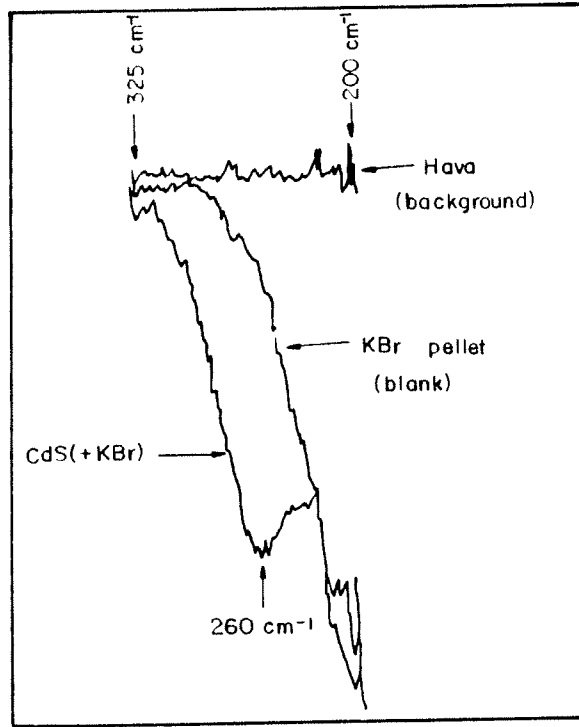
Şekil 2.16. Değişik Cd(II) Tuzlarıyla İşleme Sokulmuş ve H<sub>2</sub>S'e Maruz Bırakılmış Kağıtlarda Lüminesans Bozunma Eğrileri.

### 2.2.2. Oluşan Yüzey Türlerinin Yapılarının Aydınlatılması Üzerine Deneyler.

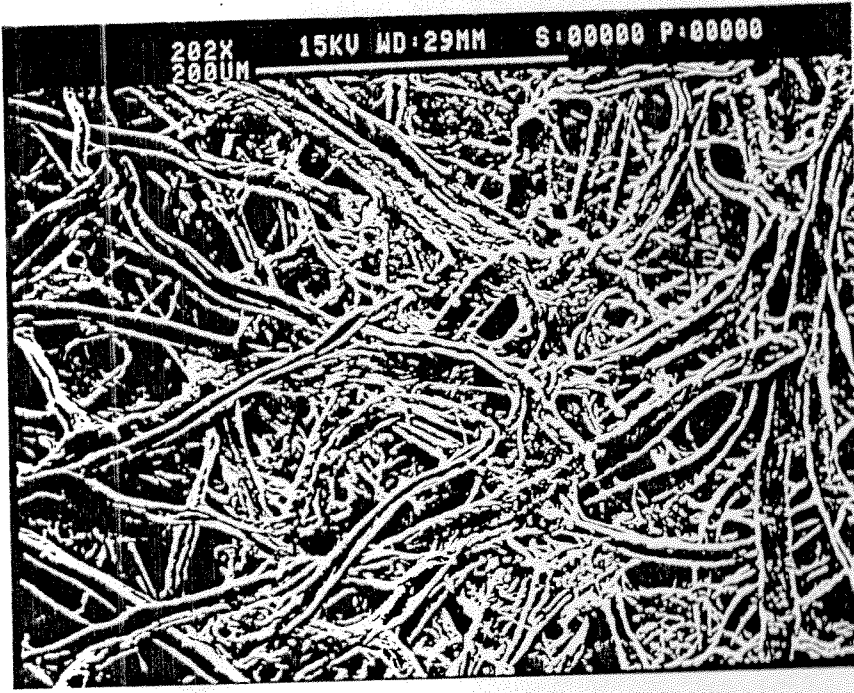
Cd(II) ile işleme sokulmuş filitre kağıtlarının yüzeyinde oluşması beklenen moleküllerden birisi, CdS'dür. KBr pelet yöntemi ile hazırlanmış saf CdS'ün infrared spektrumu Şekil 2.17'de gösterilmektedir. Kağıt yüzeyinde CdS oluşup oluşmadığını görebilmek için örnek filitre kağıtlarının IR spektrumları ATR (attenuated total reflectance) aksesuarı ve grating içeren bir spektrometre yardımıyla alınmış, ancak herhangi bir anlamlı sinyal gözlenememiştir. Aynı örnekler, bir kez de Bilkent Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Şefik Süzer'in laboratuvarında dağılmış yansıma (diffused reflectance) aksesuarı ve Fourier Transform IR (FTIR) cihazı kullanılarak denenmiş, ancak yine sonuç alınamamıştır. Anlamlı bir lüminesans sinyalinin oluşması için çok düşük miktarlarda analitin birikmesi gerekmektedir. Daha önce de gösterildiği gibi, bu birikimin artması yüzeyde doyumluk nedeniyle sararmaya yolaçmakta ve kalibrasyon eğrilerinin eğimi düşerek eğrilme izlenmektedir. Öte yandan IR spektrometrisi ise anlamlı sonuçlar alabilmek için en azından mikrogram düzeyinde analiz gerekmektedir. Bu nedenle IR, lüminesans sinyalinin arzulanır düzeyde olduğu örneklerdeki kükürt bağlarını izleyebilecek duyarlılıktan yoksundur.

Kullanılan diğer bir teknik ise taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektrometrisidir. Bu teknikte, 0.5 M Cd(Ac)<sub>2</sub> ile işlem görmüş ve üzerinden 4.86 ppm H<sub>2</sub>S geçirilmiş filitre kağıdı incelenmiştir. Kağıt yüzeyinin fotoğrafı Şekil 2.18'de verilmektedir. Görüldüğü gibi, yüzey yapısı her noktada aynı değildir ve belli bir heterojenlik içermektedir. Homojenlikteki bu değişimler, farklı noktalarda farklı lüminesans elde edilmesine neden olmaktadır. Şekil 2.19'da ise aynı kağıdın EDAX (energy dispersive X-ray) cihazı ile alınan spektrumu gösterilmektedir. Bu deneyde yüzeydeki Cd/S atom oranı 8 olarak bulunmuştur. Bu değer, yüzey içeriği bakımından bir fikir vermekle birlikte doğruluk bakımından çok yüksek nitelikli sayılmamalıdır. Çünkü, EDAX ile incelenmeden önce örneğin yüzeyi altın ile kaplanmıştır; ve altın ile kükürtün anılan spektrumdaki enerjileri çok yakın değerlere sahiptir.

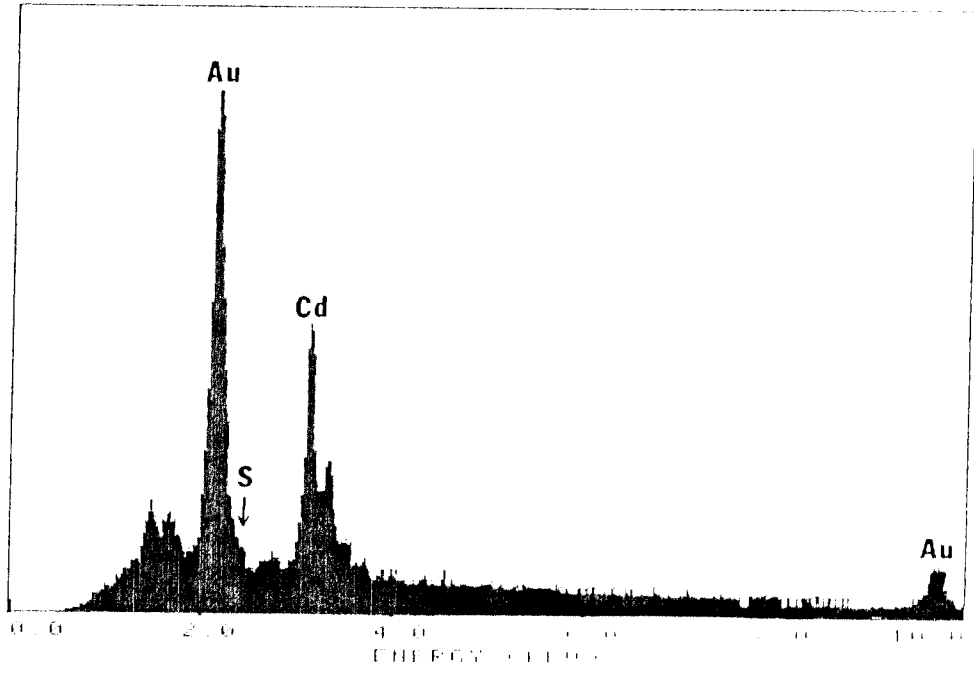




Şekil 2.17. Saf CdS'ün KBr Peleti Halinde IR Spektrumu.



Şekil 2.18. Filtre Kağıdının Elektron Mikroskobu ile Alınmış Fotoğrafi.  
0.5 M  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ , 2.1 ppm  $\text{H}_2\text{S}$



Şekil 2.19. Filtre Kağıdının Enerji Dağılımlı X Işınları Spektrometresi ile Alınmış Enerji Spektrumu.  
1.0 M  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ , 2.1 ppm  $\text{H}_2\text{S}$

Yüzey analizlerinde kullanılan tekniklerden birisi de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)'dır. ESCA ile spektrum alınmadan önce örneğe yüksek vakum uygulandığından, bir deneyde vakumun etkisi araştırılmış ve uygulanan yüksek vakumun yüzey lüminesans özelliğini etkilemediği saptanmıştır. 1.0 M  $CdCl_2$  ile işlem görmüş kağıtlardan 2.1 ppm  $H_2S$ 'e maruz kalmış ve kalmamış olan örneklerin ESCA spektrumları Şekil 2.20'de verilmektedir. Buradaki en önemli bulgu, kör kağıdın yüzeyinde (10-15 nm) Cd/Cl atom oranı 1.0 iken örnek kağıttaki aynı değer 1.3 olmasıdır. Bu veriler, analite maruz bırakıldığı sırada kağıdın yüzeyindeki Cl atomlarıyla S atomlarının yer değiştirdiği şeklinde yorumlanabilir. Bu ise yüzeyde CdS oluşumunun bir göstergesi olabilir. Ancak bu sayılar tek deney sonucu olup tekrarlanabilirlik açısından güvenilir bir durum oluşturamamaktadırlar.

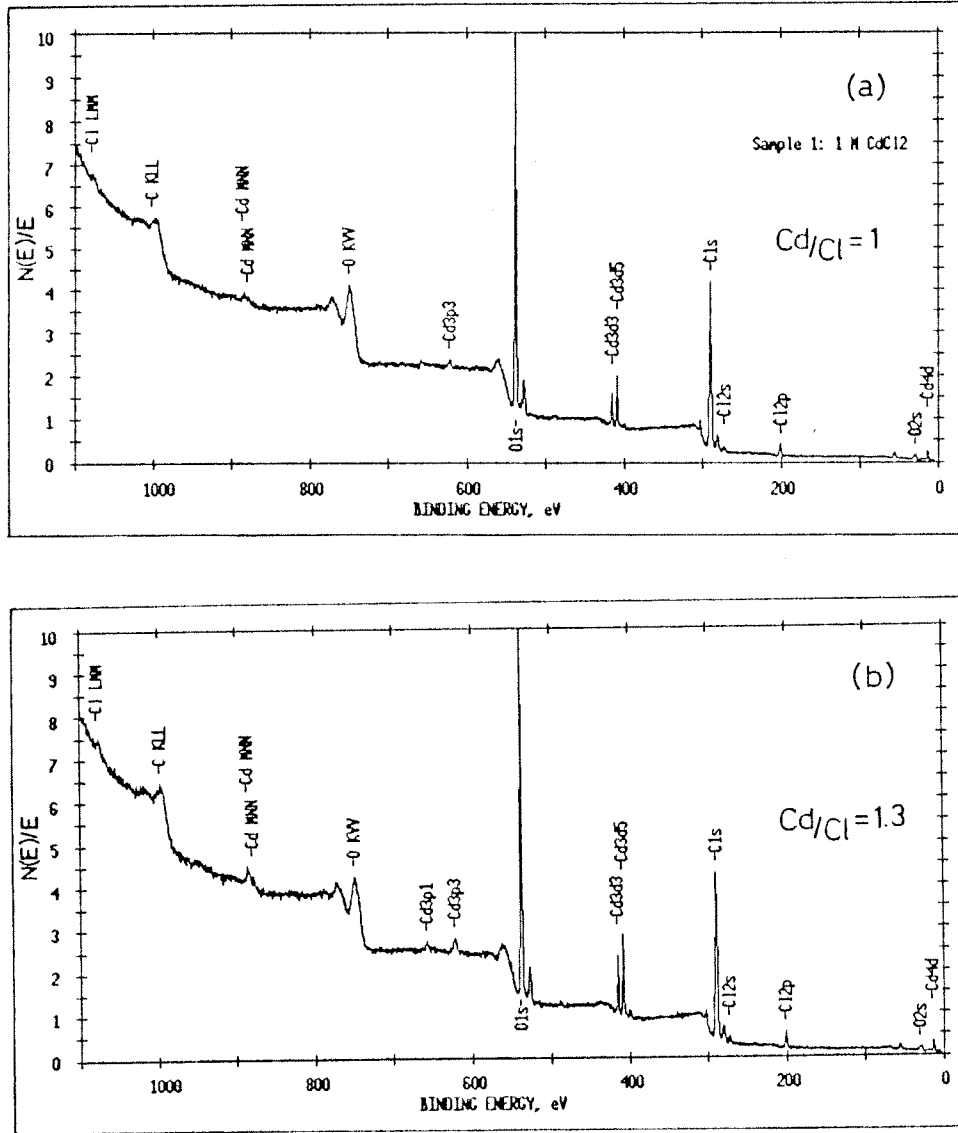
Anlatılan deneyler sonucunda yüzeyde oluşan lüminesant bileşiğin yapısı anlaşılamamıştır. CdS oluşumu en belirgin olasılık olmakla birlikte bu da kanıtlanabilmiş değildir. Değişik Cd(II) tuzlarıyla elde edilen uyarma ve emisyon spektrumlarının farklılıklar göstermesi yüzeyde farklı yapılar da oluştuğunu gösterebilir.

### 2.2.3. Değişik Tutucu Yüzeylerde Yapılan Çalışmalar.

Bu çalışma süresince deneyler ağırlıklı olarak filtre kağıdı üzerinde yoğunlaştırılmıştır. İnce tabaka kromatografide kullanılan silika jel yüzeyi de iyi sonuçlar vermiştir (Şekil 2.21). Selüloz nitrat tabakalarından da tekrarlanabilir sinyaller alınmıştır. Daha sonraki deneylerde ise kuvars fiber optik kablo 1.5 cm boyunda kesilerek problar hazırlanmış ve nüve tabakasının üzerine  $CdCl_2$  kaplanmaya çalışılmıştır. Bunun için fiber optik prob,  $CdCl_2$  çözeltisine daldırıldı ve daha sonra kurutuldu. Bölüm 2.1.5'de anlatıldığı gibi ölçümler alındığında probun yüzeyinde 610 nm dolaylarındaki sinyal gözlenmiştir. Ancak bu kaplama, homojen bir morfoloji sergilememektedir. Daha nitelikli bir kaplama elde etmek için cam lameller  $\gamma$ -mups gibi silanlarla işleme sokulmuştur. Bu cam lamellerden ise kör deneyde kullanılan işlem görmemiş lamellere göre farklı bir sinyal elde edilememiştir. Kaplama işlemini kolaylaştırmak için denenen maddelerden birisi de sodyum dodesil sülfat (SDS)'tir. Ancak, bu yüzey aktif madde de istenilen sonucu sağlayamamıştır. Ayrıca, suda çözünen bazı polimer karışımları da kullanılmıştır. Bunlar arasında polivinilalkol, polietilenoksit, poliakrilat ve poliakrilik asit çözeltileri sayılabilir. Bunlardan da istenilen sinyal elde edilememiştir. Kağıt ve silika jel gibi yüzeyler

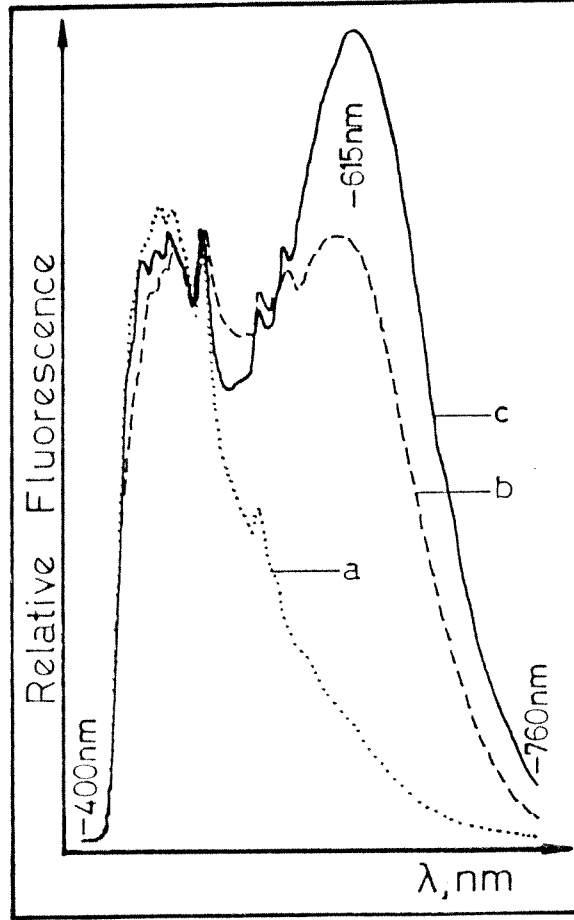


belli nem oranında yüzey yapılarında gerektiği kadar su bulundurabilmekle birlikte, bu durum anılan polimerler için geçerli değildir. Bu nedenle polimer yüzeylerinin kullanılması, lüminesant bileşiğin oluşmasında istenilen başarıyı sağlayamamıştır.



Şekil 2.20. Filtre Kağıdının ESCA Spektrumu.

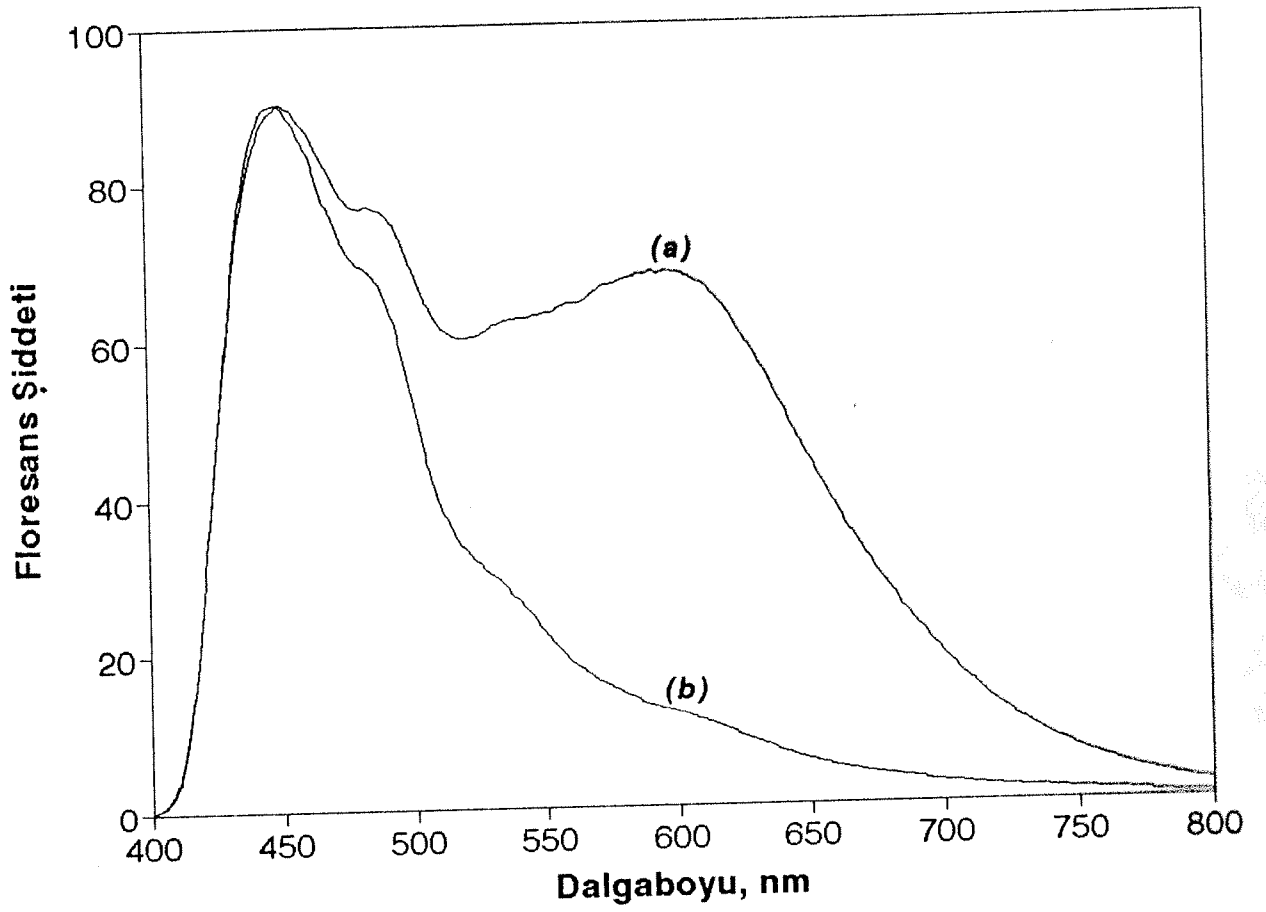
- a) 1.0 M CdCl<sub>2</sub> çözeltisine daldırılmış filtre kağıdı (kör),  
b) 2.1 ppm H<sub>2</sub>S'e maruz bırakılmış CdCl<sub>2</sub>'lü kağıt (örnek).



Şekil 2.21. Filtre Kağıdı ve TLC Tabakasından Alınan Floresans Spektrumları.

0.5 M CdCl<sub>2</sub>, 3.0 ppm H<sub>2</sub>S, 60 dakika, 300 nm uyarma dalgaboyu.

- Kör TLC tabakası,
- H<sub>2</sub>S'e maruz bırakılmış TLC tabakası,
- H<sub>2</sub>S'e maruz bırakılmış filtre kağıdı.



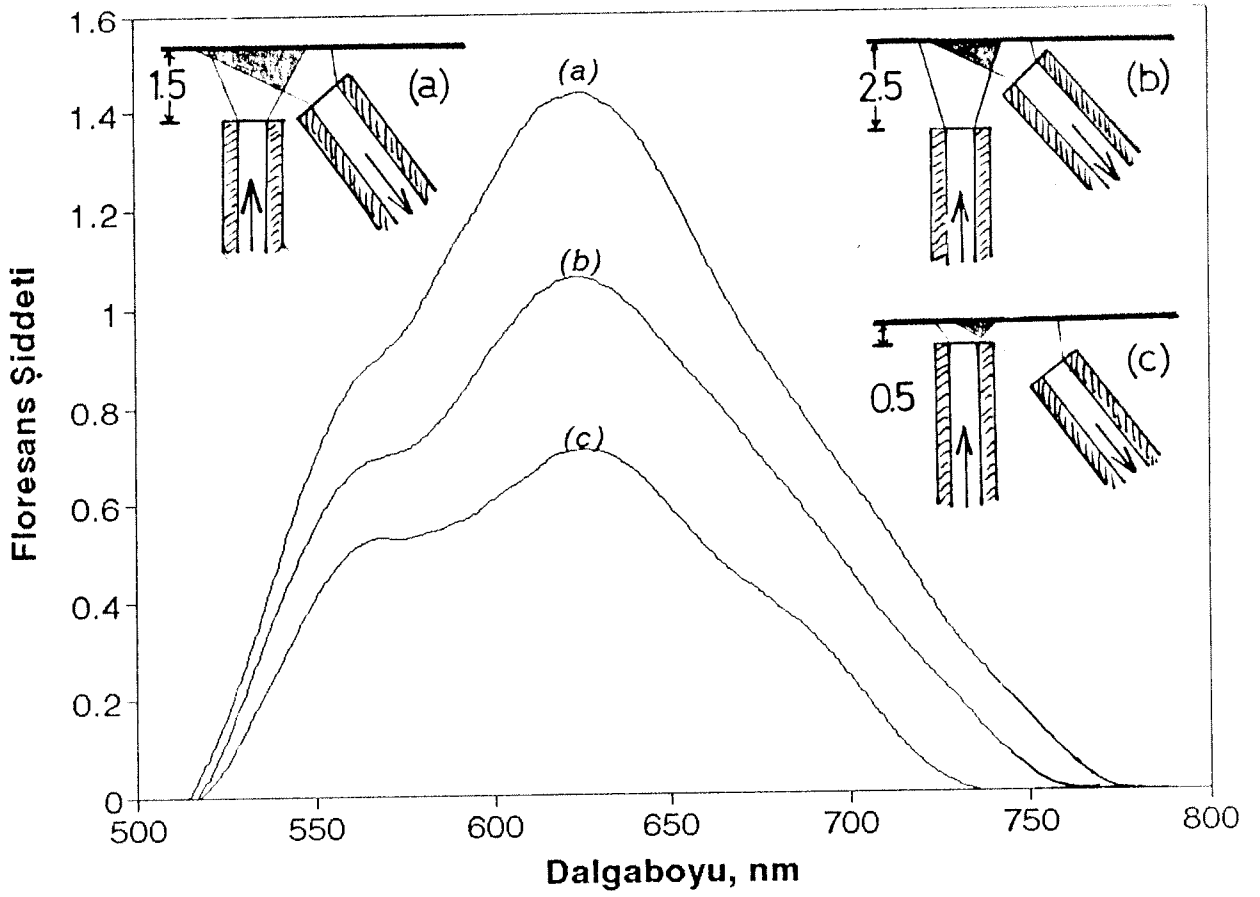
Şekil 2.22. Selüloz Asetat ile Kaplanmış Ölen Dalga Probenin Kablo Dışı Uyarma ile Emisyon Spektrumu.

- a) 0.5 M  $\text{CdCl}_2$  ile işleme sokulmuş prob (kör),
- b) 0.5 M  $\text{CdCl}_2$  işleminden sonra 3.0 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ 'e maruz bırakılmış prob.

#### 2.2.4. Fiber Optik Prob ile Alınan Sonuçlar.

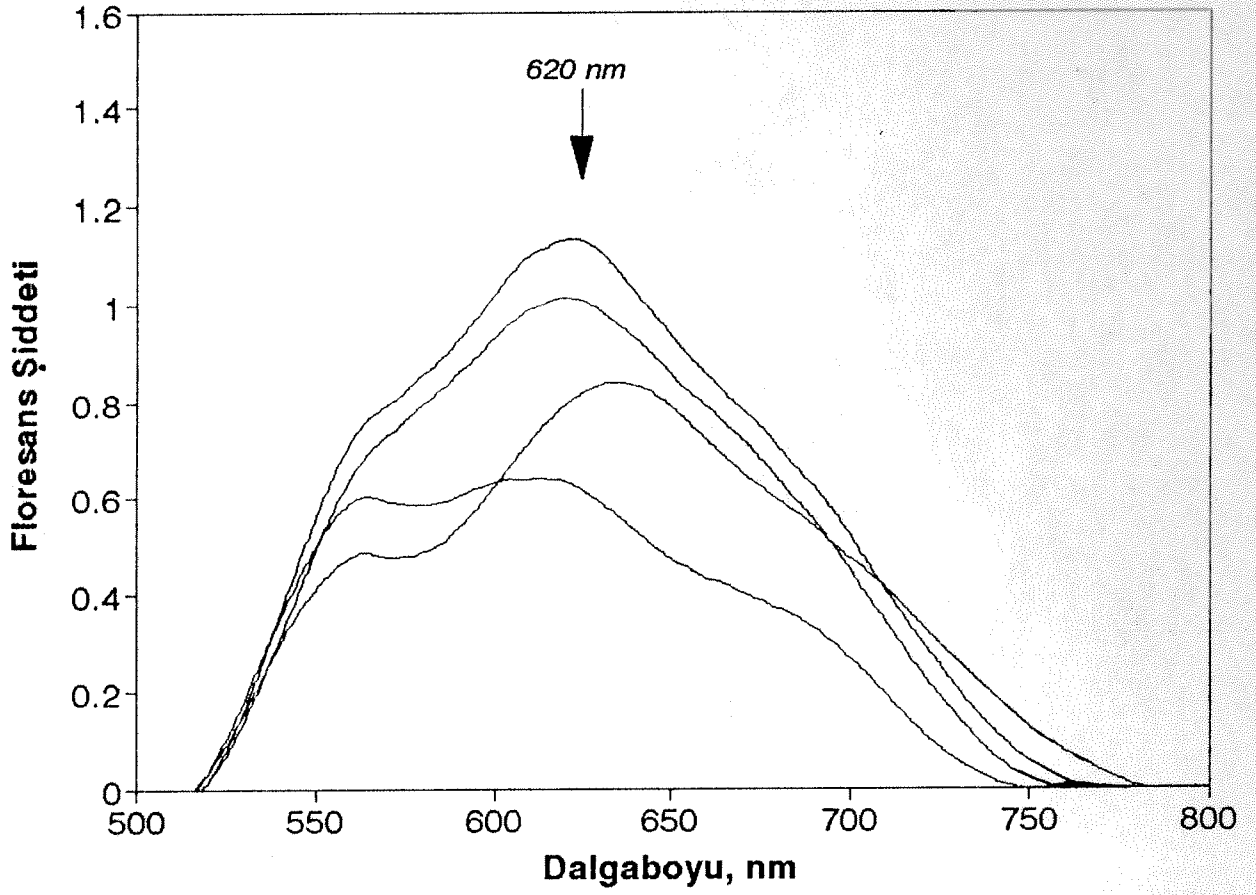
Bu aşamada  $H_2S$  ile temas sonucu lüminesans sinyali oluşturan kimyasal sistemi bir polimer tabaka yardımı ile fiber optik kablo ucuna taşımakta ve buradan yine uzaktan algılamalı bir analitik sistemin oluşturulmasında tam bir başarı elde edilememiştir. Denenen polimer tabakalar  $Cd(II)$  tuzlarını bünyesinde tutabilmekte fakat belki de yüzeydeki mikro oyuklarda yeterli nem olmadığı için tepkime kağıt yüzeyindeki kadar iyi olmamaktadır. Kimyasal olarak kağıdın simülasyonunu yakın biçimde gerçekleştirebilen polimer selüloz asetattir. Nitekim, 2.1.5'de anlatıldığı şekilde hazırlanan bir prob ucunda bu polimeri tutturarak denenen sistemde kablonun içinden geçirilen ışık ile uyarma başarısız oldu ise de, aynı uç LS 50B'nin örnek odacığında uyarma monokromatöründen gelen ışık demeti altında rahatlıkla istenilen emisyon spektrumunu vermiştir (Şekil 2.22). Bu deneyde polimer tabakasının kalınlığı özenle ayarlanırsa hem lüminesans verecek kimyasal sistem tutturulabilir, hem de kablo içinden gelen ışığın yeterince dışarı sızmasına olanak sağlayabilecek kadar ince bir tabaka ile uç üzerinde uyarılma gerçekleştirilebilir. Böyle bir sistem uzaktan algılamakta başarıyla kullanılabilir.

Diğer deneylerde ise daha önce tanımı yapılan  $1500 \mu m$  toplam çaplı kuvars fiber optik kablodan kesilen 80 cm boyunda iki parça kullanıldı. Spektrometreden uzak olan konumda bu iki kablo kabul açıları en fazla oranda örtüşecek şekilde aralarında yaklaşık  $40^\circ$ 'lik bir açı ile kağıt yüzeye karşı tutuldular (Şekil 2.23). Bu kabloların diğer uçları ise spektrometrenin örnek odacığında yer aldılar; birisi uyarma monokromatöründen gelen ışık demetini taşıyarak prob ucundaki kağıt yüzeyini uyarma görevini yerine getirirken, diğeri ise oluşan lüminesans sinyalini spektrometrenin emisyon monokromatörüne taşımakta kullanıldı. Her iki uçta da en iyi sonuçları verecek şekilde kabloların konumları ayarlandı. Şekil 2.23'de kağıt yakınında bulunan kablo uçlarının değişik konumlarının sinyale etkisi görülmektedir. Şekil 2.24'de ise kağıt üzerinden emisyon sinyalini toplayan fiber optik kablonun lüminesant yüzey üzerinde çeşitli konumlarda verdiği sinyaller sergilenmektedir. Görüldüğü gibi, kağıdın heterojen yapısı sinyallere etkili olmaktadır.



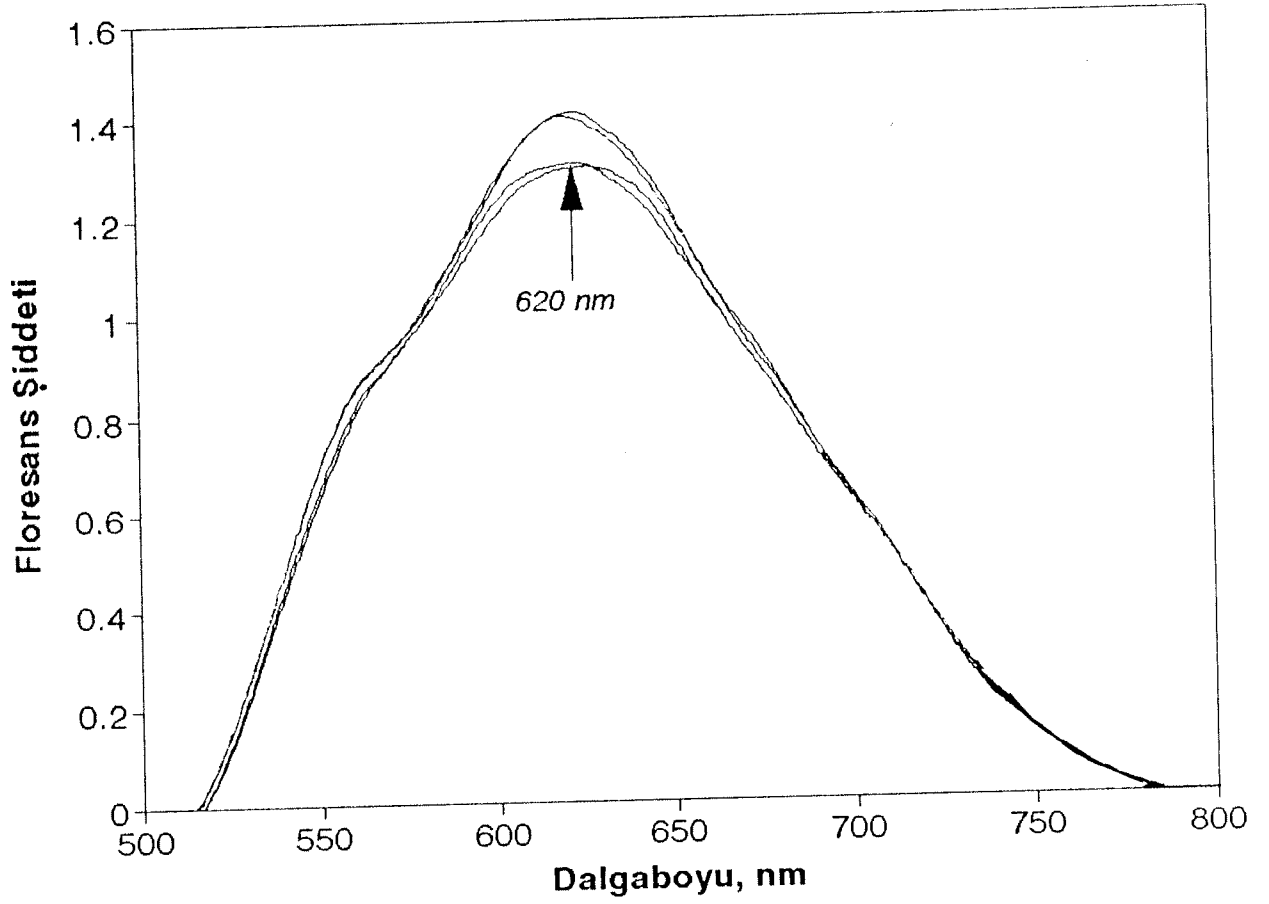
Şekil 2.23. Çıplak Uçlu Prob ile Alınan Spektrumlar.  
 (a) (b) ve (c) spektrumları için kablo konumları şekilde verilmektedir.



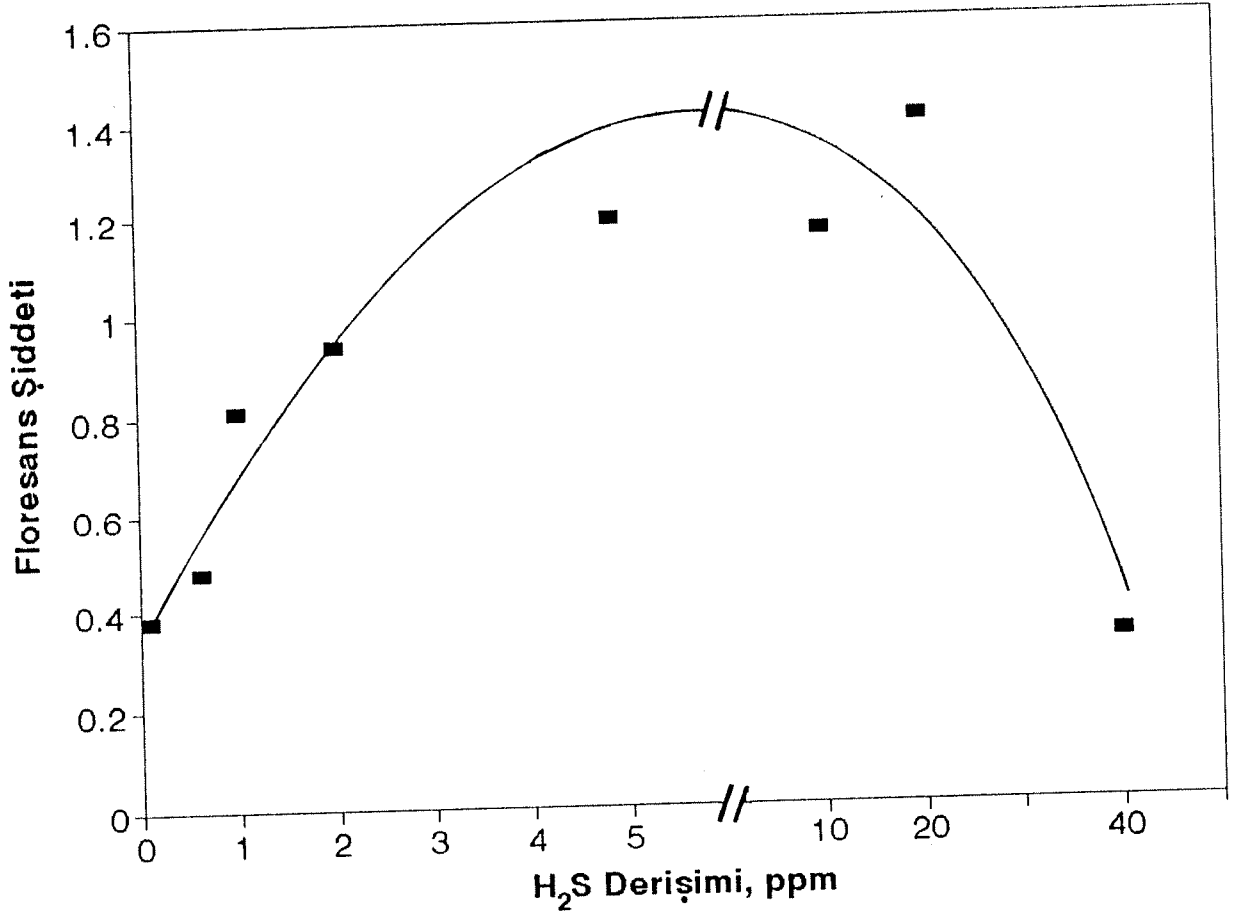


Şekil 2.24. Çıplak Uçlu Prob Ölçümlerinde Kağıt Yüzeyinde Farklı Noktalarda Alınan Spektrumlar.

Bu ölçüm dizisinde bağıl standard sapma dört ölçüm için %26 olarak bulundu. Aynı noktadan göreceli konumlar değiştirilmeden alınan yine dört ölçüm için bağıl standard sapma ise % 4 olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.25). Aynı sistemle elde edilen kalibrasyon eğrisi ise Şekil 2.26'da verilmiştir. Bu sistem için gözlenebilme sınırı, 0.095 ppm H<sub>2</sub>S'e maruz bırakılmış filtre kağıdını 20 kez ölçerek hesaplandı ve 3s türünden 7.8 ppb olarak bulundu.



Şekil 2.25. Çıplak Uçlu Prob Ölçümlerinde Kağıt Yüzeyinde Aynı Noktada Alınan Spektrumlar.



Şekil 2.26. Çıplak Uçlu Prob ile Kalibrasyon Eğrisi.

### 3. SONUÇ

Proje çalışmalarının ilk bölümü katı yüzeyden alınan lüminesans sinyalinin karakterize edilmesi ve parametrelerin optimum değerlerinin saptanmasını içerdi. Ayrıca bu bölümde yüzeyde oluşan kimyasal yapının aydınlatılması üzerine çaba harcandı. Sistemin tümüyle karakterize edilmesi başarılı sayılabilir. Ancak, sinyali oluşturan kimyasal madde miktarlarının çok az olması nedeniyle böyle bir yüzey yapısı hakkında çok yararlı bilgiler verebilecek olan IR spektroskopisi ile bir sonuç alınamadı. Nemin varlığının reaksiyona yardımcı olması, ilk bakışta tepkimenin sonunda CdS oluşturan basit bir mekanizmayı önermektedir. Ancak, özellikle Cd(II) tuzlarında değişik anyonlarla alınan farklı lüminesans spektrumlar, mekanizmanın bu denli basit olmadığı yönünde izlenim bırakmaktadır. İleride, başta Laser Raman Spektroskopisi olmak üzere yüzey yapısını aydınlayabilecek güçlü analitik sistemlerin kullanılması gerekecektir.

Kuvars fiber optik kablo ile olumlu sonuçlar alınmıştır. Ancak, özellikle iç kılıfın sınırlarak yüzey reaksiyonun doğrudan kablo ucunda oluşturulduğu deneylerde sinyali kablonun içinden gelen ışık demeti ile de oluşabilmesi için polimer tabakasının kalınlığının özenle optimize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca unutulmaması gereken diğer bir husus da kullanılan spektrometrenin bu amaç için özel tasarlanmış olmadığıdır. Şu anda yurtdışı laboratuvarlarında kullanılan fiber optik spektrometreleri bu bileşenlerin özel nitelikleri gözönüne alınarak tasarlanmış olup, kullanılmaları durumunda daha duyarlı sonuçlar alınabilir.

## REFERANSLAR

- Bethea R.M., "Comparison of Hydrogen Sulfide Analysis Techniques", *Journal of the Air Pollution Control Association*, **23**, 710-713, (1973).
- Hayes E.T., Ataman O.Y., Karagözler A.E., Zhang Y.L., Hautman D.P., Emerich R.T., Ataman A.G., Zimmer H., Mark H.B. Jr., "Dosimeter for Hydrogen Sulfide by Paper Luminescence", *Microchemical Journal*, **41**, 98-105, (1990).
- Hurtubise R.J., *Phosphorimetry: Theory, Instrumentation and Applications*, VCH Publishers, New York, (1990).
- LaRue R., Ataman O.Y., Hautman D.P., Gerhardt G., Zimmer H., Mark, H.B.Jr., "Sampler-Sensor for Preconcentration and Quantitation of Atmospheric Hydrogen Sulfide", *Analytical Chemistry*, **59**, 2313-2316, (1987).
- NIOSH, *Pocket Guide to Chemical Hazards*, Publication No. 85-114, U.S. Department of Health and Human Services (1985), pp. 140-141.
- Purdy B.B., Hurtubise R.J., "Mechanistic Aspects of Moisture Quenching in Solid Matrix Luminescence with Phenylphenols Adsorbed on Filter Paper", *Analytical Chemistry*, **64**, 1400-1404, (1992).
- Seitz W.R., "Chemical Sensors Based on Immobilized Indicators and Fiber Optics", *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **19**, 135-173, (1988).
- Street K.W. Jr., Mark, H.B. Jr., Vasireddy S., LaRue R.A., Anderson C.W., Fuller M.P., Simon S.J., "Cadmium(II)-Exchanged Zeolite as a Solid Sorbent for the Preconcentration and Determination of Atmospheric Hydrogen Sulfide, II: Spectroscopic Techniques", *Applied Spectroscopy*, **39**, 68-72, (1985).
- Vo-Dinh T., *Room Temperature Phosphorimetry for Chemical Analysis*, Chemical Analysis, Volume 68, ed: Elving P.J., Winefordner J.D., John Wiley & Sons, New York, (1984).
- Wolfbeis O.S., *Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Applications, Part 2*, ed: Schulman S.G., Chemical Analysis, Volume 77, ed: Winefordner J.D., John Wiley & Sons, New York, (1988), pp:129-281.



## BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: TBAG-1038

2- Rapor Tarihi: 27/01/1994

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/01/1992 - 27/01/1994

4- Projenin Adı: Fiber Optik Kimyasal Sensör Geliştirilmesi ve Atmosferde Hidrojen Sülfür Derişiminin Ölçülmesi

5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. O. Yavuz E Ataman (Yürütücü)  
Araş. Gör. Ahmet E. Eroğlu (Yrd. Araşt.)

6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Kimya Bölümü, ODTÜ 06531 Ankara

7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:  
---

8- Öz (Abstract):

## ÖZET

Cd(II) tuzlarının sulu çözeltileri ile işleme sokulmuş filitre kağıdı ve benzeri yüzeylerin H<sub>2</sub>S içeren gaza maruz kalması sonucu oluşan lüminesans sinyali, H<sub>2</sub>S tayini için bir analitik yöntemin aslını oluşturmaktadır. Bu sinyalin oluşmasına etki eden parametreler incelendi. Bu analitik sistemin fiber optik kablolu bir prob ile birlikte kullanılması için deneyler yapıldı. Spektrometreden uzak konumda bulunan filitre kağıtlı sistemde nüve kısmı 940  $\mu$ m olan bir kuvars fiber optik kablo ile uyarılan ve yine aynı türden bir kablo ile emisyon sinyali taşınan prob sistemi için gözlenebilme sınırı 7.8 ppb olarak saptandı.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Sülfür, lüminesans, fiber optik, kimyasal analiz

9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerde İlgili Bilgiler: A.E.Eroğlu, M. Volkan, O.Y, Ataman  
"Katı Yüzey Luminesans Spektrometrisi ile Atmosferde Hidrojen Sülfür Tayini",  
Kimya 93, KTÜ, Trabzon, 20-24 Eylül 1993

10- Bilim Dalı:

Doçentlik B. Dalı Kodu: 103 08 01  
Uzmanlık Alanı Kodu:

ISIC Kodu: 3529

11- Dağıtım (\*):  Sınırlı Sınırsız

12- Raporun Gizlilik Durumu:

 Gizli Gizli Değil

(\*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz