



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



H₂S TAYİNİ İÇİN YENİ BİR SPEKTROFLUORİMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

AYÇA ŞEYMA ÜNALDI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2022



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



H₂S TAYİNİ İÇİN YENİ BİR SPEKTROFLUORİMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

AYÇA ŞEYMA ÜNALDI
(520418004)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2022

TEŐEKKÖR

Bu alıŐma Marmara Öniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Analitik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalıŐmalarımı büyük bir hassasiyetle yöneten, engin bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, en kıymetli zamanını bana ayırıp sabırla fedakarca, elinden gelenin fazlasını sunan; gülerüzü, sevecen edasıyla beni motive edip “Hayatta en hakiki mürŐit, ilimdir.” sözünün ışığında bana yol gösteren çok değerli hocam sayın Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca üniversite tahsil hayatım boyunca bana kazandırdıkları ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için Marmara Öniversitesi Fen- Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölüm hocalarıma,

Her zaman yanımda olan ve maddi-manevi desteklerini esirgemeyen sevgili babama, anneme ve ablama sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
SEMBOLLER.....	vi
KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. H ₂ S Hakkında Genel Bilgi.....	1
1.2. H ₂ S Kullanım Alanları	2
1.3. H ₂ S'in İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri	3
1.4. Çevreye Etkileri.....	6
1.5. H ₂ S Analiz Yöntemleri.....	8
2. MATERYAL VE YÖNTEM	10
2.1. Materyal.....	10
2.1.1. Kullanılan kimyasallar	10
2.1.2. Kullanılan cihazlar	11
2.2. Yöntem	12
2.2.1. Çözeltilerin hazırlanması.....	12
2.2.1.1. Tampon çözeltilerin hazırlanması.....	12
2.2.1.2. H ₂ S stok, çalışma ve standart çözeltilerinin hazırlanması	12
2.2.1.3. Yabancı tür etkisinin araştırılması için hazırlanan çözeltiler..	12
2.2.2. Polimerik floresans membranın hazırlanması	13
2.2.3. Polimerik sensör membranin karakterizasyonu	13
2.2.3.1. FTIR analizi	13
2.2.3.2. Yüzey morfolojisi	13
2.2.4. Polimer esaslı sensörün H ₂ S tayininde kullanıma uygunluğunun araştırılması	14
2.2.4.1. Spektral karakterizasyon çalışmaları	14
2.2.4.2. pH etkisinin araştırılması	14
2.2.4.3. Sensörün cevap verme süresi	14

2.2.4.4. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği.....	15
2.2.4.5. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı	15
2.2.4.6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği	15
2.2.4.7. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi	15
2.2.4.8. Sensörün analitik uygulamaları.....	16
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	17
3.1. Polimerik Sensörün Karakterizasyonu	17
3.1.1. FTIR analiz sonuçları	17
3.1.2. SEM görüntü sonuçları.....	17
3.2. Polimer Esaslı Sensörün H ₂ S Tayininde Kullanımına Uygunluğunun Araştırılması	18
3.2.1. Spektral karakterizasyon çalışmaları.....	18
3.2.2. Hazırlanan sensör için en uygun pH değerinin tespiti.....	19
3.2.3. Sensörün cevap verme süresinin tespit edilmesi	20
3.2.4. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği	21
3.2.5. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı.....	21
3.2.6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği.....	22
3.2.7. Yabancı tür etkisinin incelenmesi	23
3.2.8. Sensörün analitik uygulamaları	23
4. SONUÇ	25
KAYNAKLAR.....	27
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ÖZET

H₂S TAYİNİ İÇİN YENİ BİR SPEKTROFLUORİMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Çalışmamızda çeşitli matrislerdeki H₂S'i tespit etmek için reaktif monomerler, çapraz bağlayıcı ve foto başlatıcı yardımıyla, UV ışığı altında polimerleşen, H₂S'e duyarlı flüoresans sensör geliştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda polimerik membran hazırlanarak FTIR ve SEM yöntemleri ile membranın karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra uygun şartlara karar verilmiş ve uyarma dalga boyu 370 nm ve emisyon dalgaboyu 425 nm olarak belirlenmiş olup hazırlanan sensörün flüoresans şiddetinin H₂S varlığında azaldığı tespit edilmiştir. Sensör için en uygun pH değeri ve sürenin belirlenmesi amacıyla detaylı olarak inceleme yapılmıştır. En uygun pH'ın 8,0 ve sürenin 15 saniye olduğu bulunmuştur. Geliştirilen yönteme ait doğrusal aralık $2,19 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} - 6,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ olup tespit sınırı (LOD) $7,37 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ (0,487 ppb) olarak hesap edilmiştir. Musluk suyu numuneleri kullanarak geri kazanım yüzdeleri sırasıyla %102,1 - %103,2 ve %104,6 olarak bulunmuştur. Geliştirmiş olduğumuz fluorimetrik sensör klasik yöntemlerle karşılaştırıldığında güvenilir, hızlı sonuç veren, yüksek hassasiyete sahip, tekrar kullanılabilir, düşük maliyetli ve kullanım kolaylığı sağlaması açısından avantajlı bir yöntem olmuştur.

Ocak, 2022

Ayça Şeyma ÜNALDI

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF NEW SPECTROFLUORIMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF H₂S

In this study, with the help of reactive monomers, crosslinkers and photoinitiators that detect H₂S in various matrices, a H₂S sensitive fluorescence sensor which polymerizes under UV light was developed. In accordance with this goal, a polymeric membrane was prepared and the characterization of the membrane was carried out with FTIR and SEM methods. Afterwards, appropriate conditions were identified and the excitation wavelength was determined as 370 nm and the emission wavelength was determined as 425 nm, and it was established that the fluorescence intensity of the prepared sensor decreased in the presence of H₂S. In order to determine the most suitable pH value and time for the sensor a detailed analysis was executed. It was found that the optimum pH was 8.0 and the optimal duration was 15 seconds. It has been calculated that the linear range of the developed method is $2,19 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} - 6,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ and the detection limit is (LOD) is $7,37 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ (0,487 ppb). Using tap water samples the recovery percentages were found to be 102.1% - 103.2% and 104.6%, respectively. In terms of providing reliable, fast results, owning high sensitivity, reusable, low cost and ease of use the developed fluorimetric sensor compared to standard methods has become a more advantageous method.

January, 2022

Ayça Şeyma ÜNALDI

SEMBOLLER

- I** : Işık şiddeti
pH : Çözeltideki H⁺ iyonu aktivitesinin eksi logaritması
pK_a : K_a logaritmasının negatif değeri
λ : Lamda

KISALTMALAR

ATR-FTIR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
C	: Konsantrasyon
CL	: Kimyasal Lüminesans
DMPA	: 2,2-Dimetoksi-2-Fenilasetofenon
em.	: Emisyon
GMA	: Glisidil metakrilat
HCl	: Hidroklorik Asit
HEMA	: 2-Hidroksietil Metakrilat
HGAFS	: Hidrür Üretimi Atomik Floresans Spektrometresi
HS⁻	: Bisülfür iyonu
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
KCl	: Potasyum klorür
LOD	: Tespit limiti
M	: Molarite
Na₂S.10H₂O	: Sodyum Sülfür Dekahidrat
nm	: Nanometre
NQS	: 1,2-Naftokinon-4-sülfonat
NVP	: 1-Vinil-2-pirolidon
PEG-DA	: Poli (etilenglikol) diakrilat
PMT	: Fotoçoğaltıcı Tüp
ppb	: Milyarda Bir Kısım
ppm	: Milyonda Bir Kısım
S²⁻	: Sülfür iyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole
uy.	: Uyarma
λ_{em}	: Emisyon Dalga Boyu
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
λ_{uy}	: Uyarma Dalga Boyu

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 3.1. Polimerik sensörün ATR-FTIR spektrumu	17
Şekil 3.2. Sensöre ait 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	18
Şekil 3.3. (a) yokluğunda, (b) $1,56 \times 10^{-7}$ M H_2S varlığında sensörün uyarma ($\lambda_{uy.} = 370$ nm) ve emisyon ($\lambda_{em.} = 425$ nm) şiddetlerini gösteren spektrumlar	19
Şekil 3.4. Sensörün floresans şiddeti üzerine süre etkisi ($C_{H_2S} = 1,56 \cdot 10^{-7}$ M).	20
Şekil 3.5. pH:8, $1,56 \times 10^{-7}$ M H_2S varlığında sensörün floresans şiddetindeki zamana bağlı değişim grafiği	20
Şekil 3.6. $1,56 \times 10^{-7}$ M H_2S ile temas edilen sensörün floresans şiddetinin saf su ile rejenerasyonu sonrası değişimi	21
Şekil 3.7. Standart çözeltiler kullanılarak hazırlanan kalibrasyon grafiği	22

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1.1. H ₂ S'e maruz kalan insanda meydana gelen fizyolojik etkiler.	5
Tablo 1.2. Sülfür anyon tayini metotlarının analitik özelliklerinin ve H ₂ S tayini için spektrofotometrik metotların önerilen metotla karşılaştırılması.	8
Tablo 3.1. Geliştirdiğimiz yöntemde ölçümler için belirlenen optimum koşullarda girişim yapabilecek muhtemel iyonların müsaade edilen konsantrasyon sınırları ($C_{S^{2-}}$: $1,56 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹).	23
Tablo 3.2. Geliştirdiğimiz yöntem ile analizi yapılan sertifikalı referans materyallere ait sonuçlar ve bağıl hatalar (n=6).	24
Tablo 3.3. Geri kazanım çalışmalarına ait sonuçlar (n=6).	24

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. H₂S Hakkında Genel Bilgi

Kimyasal formülü H₂S olan hidrojen sülfür, ortam sıcaklığı ve basıncı altında güçlü çürük yumurta kokusunu andıran, renksiz, zehirli, havadan ağır, yanıcı bir gazdır. Bu gaz aynı zamanda doğada oluştuğu ve endüstriyel çalışmalarla üretildiği için hem çevresel hem de endüstriyel bir kirletici olarak kabul edilir. Zehirli bir gaz özelliği taşıdığı için yüksek miktarda H₂S'e maruz kalma (>500 ppm) insanlarda bilinç kaybına yol açabilir. Hatta insan ölümlerine neden olabilir (Cao ve ark., 2019).

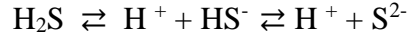
H₂S'in kaynama noktası -60 °C dir ve sulu çözeltilerde H₂S zayıf bir asittir. Bu nedenle yaklaşık 4,0 pH'a sahiptir (pK_{a1} = 6,98). Doymuş sulu bir H₂S çözeltisinin oda sıcaklığında konsantrasyonu 0,11 M' dir. Vücut sıcaklığında (37 °C) ise doymamış bir sulu H₂S çözeltisinin pK_{a1} = 6,76' dir ve bu da vücuttaki sülfür türlerinin yaklaşık %40' ının H₂S olarak bulunduğu ve kalan kısmının da hidrosülfür iyonu (HS⁻) olduğu anlamına gelir. Ayrıca S²⁻ anyonu olarak çok küçük ve muhtemelen ihmal edilebilir bir miktar bulunur.

Hidrosülfür anyonu, oksijen varlığında oksidasyona uğrar ve sülfid (SO₃²⁻), sülfat (SO₄²⁻), tiosülfat (S₂O₃²⁻), politiyonatlar (S_nO_n²⁺), polisülfidler (S_x²⁻) gibi oksitlenmiş sülfid türlerinin yanı sıra diğer oksitlenmiş polisülfür türlerini de oluşturabilir (Powell ve ark., 2018).

Kükürt atomu, H₂S'de 2-, S₈'de 0, SO'da 2+, SO₃²⁻ 'de 4+ ve SO₄²⁻ 'de 6+ gibi birden fazla yükseltgenme basamağına sahip çok yönlü bir atomdur. H₂S molekülünde kükürtün 2- yani en düşük yükseltgenme basamağında olmasından dolayı H₂S indirgen bir maddedir ve yalnızca yükseltgenebilir (Cao ve ark., 2019).

Düşük molekül kütleli lipofilik bir gaz olan H₂S, sudan farklı olarak hidrojen bağları oluşturmaz. Ayrıca spesifik bir taşıyıcıya ihtiyaç duymadan biyolojik zarlardan geçerek serbestçe yayılabilir ve bir parakrin sinyal molekülü olarak işlev görür (Powell ve ark., 2018).

Suyun içerisinde çözünür sülfürler eklenirse hidrojen iyonları ile reaksiyona girer ve HS⁻ veya H₂S oluşturabilir. Bununla birlikte, her birinin oranı pH değerindeki değişikliklere bağlıdır. Hidrojen sülfür suda çözüldüğünde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:



pH:9'da sülfürün yaklaşık %99'u HS⁻ olarak bulunurken, pH:7'de sülfür HS⁻ ve H₂S arasında eşit bir şekilde bölünmüştür. pH:5'te ise sülfürün yine yaklaşık %99'u H₂S formundadır (Quality Criteria For Water (Red Book) 1976).

1.2. H₂S Kullanım Alanları

Hidrojen sülfür, atmosferde gaz olarak bulunur ve havaya karışması çevresel salınımlardan sonra meydana gelir. Bununla beraber yağda ve suda çözüldüğünden yüzey sularına, yeraltı sularına veya nemli topraklara karışabilir. Aynı zamanda hidrojen sülfürün havadan toprağa ve bitki yapraklarına emilmesi meydana gelebilir. Hidrojen sülfürün çözünürlüğünden dolayı suda taşınması nemli topraklarda ve su, deniz gibi ortamlarda kolaylıkla meydana gelir.

Hidrojen sülfür hem doğada oluşur hem de çok sayıda endüstriyel kaynaklardan elde edilir. Kraft kağıt fabrikaları, petrol rafinerileri, doğal gaz tesisleri, kok fırınları, gıda işleme tesisleri, ağır su ve suni ipek üreticileri ve bazı kimya fabrikaları da dahil olmak üzere birçok endüstriyel işletme tarafından H₂S kullanılmakta ve aynı zamanda bu tür endüstriyel işlemlerin bir yan ürünü olarak çevreye salınmaktadır.

Doğada her yerde bulunan H₂S, öncelikle bir gaz olarak salınır ve ham petrol, doğal gaz, kükürt yatakları, volkanik gazlar ve kükürt kaynaklarının bir bileşeni olarak doğal olarak oluşur. Ayrıca hidrojen sülfür yeraltı sularında da bulunur. Bitki ve hayvan proteininin bakteriyel ayrışması da dahil olmak üzere çok sayıda çevresel doğal kaynaktan elde edilir. Çevredeki doğal kükürt döngüsünde yer alan temel bileşiklerden biri olmasından dolayı H₂S, sülfatın doğrudan indirgenmesiyle bakteriler tarafından da üretilir. Çözünür sülfür ve hidrosülfür tuzları, sülfür, mineral sülfatlar ve sülfür içeren peptidler, belirli bakteri türleri tarafından H₂S'e dönüştürülür.

H₂S'in doğal gazların ve rafineri gazlarının saflaştırılmasında bir yan ürün olarak geri kazanımı, hidrojen sülfürün ana kaynağı olarak bilinmektedir. Bununla birlikte Kraft

hamuru ve kağıt üretimi ile karbon disülfür üretiminin de bir yan ürünüdür. Sülfür metabolizmasının bir yan ürünü olarak bazı bitki türleri tarafından çevreye salınır. Kömür, petrol veya gazda bulunan kükürt, eksik yanmanın meydana geldiği yerde H₂S olarak salınabilir. H₂S'in doğal kaynaklardan salınmasından, doğal gaz ve diğer petrol yataklarının çıkarılması, taşınması ve işlenmesi; jeotermal jeneratörlerinin geliştirilmesi, kömür madenciliği gibi insan etkinliği sorumludur. Seyreltik sülfürik asidin demir sülfür ile reaksiyona sokulması, hidrojen ve sülfürün buhar fazına ısıtılması ve sülfürün parafin ile ısıtılması da dahil olmak üzere H₂S çeşitli ticari yöntemlerle üretilebilir.

Hidrojen sülfür, bir reaktif olarak analitik kimyada yaygın bir şekilde kullanılmasının yanı sıra ağır su imalatında da kullanılmaktadır. İnorganik sülfidler, tiyofenler ve organik merkaptanlar, tiyoaldehitler ve tiyoketonla birlikte diğer birkaç malzeme üretiminde H₂S kullanılır (Chou 2003; Beauchamp ve ark., 1984).

1.3. H₂S'in İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri

Hem anlık hem de boğucu bir gaz olan hidrojen sülfür insanlar için son derece zehirlidir ve yüksek konsantrasyonlarda H₂S'e maruz kalma (> 700 ppm) ölümle sonuçlanabilir. Birçok farklı doku ve organı etkileyebildiği için geniş spektrumlu zehirli bir madde olarak adlandırılmıştır.

Düşük konsantrasyonlardaki (50 ppm) H₂S, insanlarda olumsuz etkilere sebep olabileceğinden ve birçok endüstride bu konsantrasyon aralığında bulunduğundan, H₂S potansiyel bir endüstriyel tehlike olarak kabul edilmiştir.

İnsanlarda H₂S'e maruz kalmanın iki ana etkisi bilinmektedir :

1. Dokular üzerinde doğrudan H₂S etkisinden kaynaklanan gözler ve solunum yolu da dahil olmak üzere nemli zarlar üzerinde iltihaplanma ve tahriş edici etkiler
2. Yeterince yüksek konsantrasyonlarda H₂S solunması, genellikle ölümle sonuçlanan ve tüm vücudu etkileyen zehirlenme

0,02-0,13 ppm arasındaki çok düşük konsantrasyonlarda H₂S'in tipik "çürük yumurta" kokusu, koku alma yolu ile belirlenebilir. H₂S kokusunun yoğunluğunun 0,15 ppm'den yoğunlaştığı yerde 20'den 30 ppm'e kadar yükselen çeşitli dereceleri bulunmaktadır. Bu H₂S konsantrasyonlarına maruz kalmanın insan sağlığı için bilinen bir etkisi yoktur.

H₂S'in nemli zarlar üzerindeki direkt etkisi genellikle ilk olarak konjunktiva ve korneanın iltihaplanmasından kaynaklanan göz tahrişi semptomları ile gözlemlenir ve 50 ppm H₂S konsantrasyonuna maruz kalma gözlerde tahriş oluşumuna sebep olur.

Gözlerdeki iltihaplanma ve tahriş edici etkiye ek olarak, 50 ppm kadar düşük H₂S konsantrasyonlarına uzun süre maruz kalmak, solunum yollarında iltihaplanmaya ve kuruluğa neden olur ve genellikle ses kısıklığı, burun salgıları, öksürük, nefes darlığı gibi bu koşullarla ilişkili belirtileri beraberinde getirir.

50 ppm kadar düşük H₂S konsantrasyonlarına uzun süre maruz kalmanın etkisi, tüm solunum yolu boyunca oldukça homojen bir şekilde yayılır ve rinit, farenjit, larenjit, bronşit ve zatürre gibi hastalıklara neden olur. Akciğerlerin en derin kısımlarına, yani alveollere nüfuz ederek bu yapıların iltihaplanmasına ve böylece akciğer ödemine sebep olur.

Johnstone ve Saunders'a göre H₂S hem tahriş edici hem de kimyasal boğucu bir gaz olduğundan dolayı H₂S'e daha uzun süre maruz kalındığında tahriş semptomları daha şiddetli hale gelir.

H₂S tarafından sistemik zehirlenme ise sadece kanda emilen H₂S'i vücuttan uzaklaştırabilecek miktarı aştığında meydana gelir ve beynin solunum merkezinin felç olmasına neden olur.

100 ppm H₂S konsantrasyonlarına maruz kalma koku alma yorgunluğuna , yaklaşık 150 ppm'de ise koku alma sinirinin felcine neden olabilir, bundan dolayı uyarı sinyali kaybolur.

Yaklaşık 200 ppm H₂S konsantrasyonlarında sinir sisteminde depresyon meydana gelirken 700 ppm'de ise sinir sisteminin felcine sebep olur. Depresyon sonucu sinir sistemi üzerinde sinirlilik, baş ağrısı, baş dönmesi, uykusuzluk, uyuşukluk, yorgunluk, spazmlar, bozulmuş denge, vertigo gibi yan etkiler görülmektedir. Daha şiddetli belirtiler arasında ise derin koma, koku alma sinir felci dahil olmak üzere sinir felci, bilinç kaybı ve son olarak genellikle ölümle sonuçlanan solunum merkezinin felci bulunmaktadır.

H₂S zehirlenmelerinde (> 500 ppm) ölüm, solunum yetmezliği sonucu asfiksi ve kalp yetmezliğinden kaynaklanabilir.

Çeşitli referanslar tarafından belirtildiği gibi H₂S'in insanlar üzerinde gözlemlenen fizyolojik etkilerinin bir özeti Tablo 1.1 'de verilmektedir (Beauchamp ve ark., 1984).

Tablo 1.1. H₂S'e maruz kalan insanda meydana gelen fizyolojik etkiler.

Konsantrasyon (ppm)	Fizyolojik Etkiler	Referans
0.02	Koku sınırı	Campbell ve arkadaşları (1958)
0.022	Koku yok	Chepikova (1974)
0.025	Algılanabilir koku	Braunstein ve Mladineo (1974)
~0.03	Koku alma sınırı	Anon (1976)
0.13	Algılanabilir, minimum farkedilebilir koku	Chepikova (1974)
0.15	Rahatsız edici koku	Adams ve Koppe (1967)
0.2	Algılanabilir koku	Aufdermaur ve Tonz (1970)
0.3	Belirgin koku	Braunstein ve Mladineo (1974)
0.77	Hafif, zayıf koku, kolaylıkla algılanabilir	Bretschneider (1969), Chepikova (1974)
3-5	Rahatsız edici, orta derecede yoğun	Braunstein ve Mladineo (1974)
4.6	Oldukça belirgin, orta dereceli yoğunluk	Chepikova (1974)
10	Belirgin ve hoş olmayan koku	Beerman (1924)
	Eşik sınırı değer-zaman ağırlıklı ortalama	Adams ve arkadaşları (1968)
	Gözlerde ağrı	Anon (1976a)
20	Günlük 8 saatlik maruz kalma için kabul edilebilir maksimum konsantrasyon	Aufdermaur ve Tonz (1970)
	7 saat maruz kalma için güvenli	Beerman (1924)
27	Ağır, güçlü, şiddetli koku, ancak dayanılmaz değil	Chepikova (1974)
20-30	Ağır ve yoğun koku, ancak dayanılmaz değil	Braunstein ve Mladineo (1974)
50	Önce konjunktival tahriş görülebilir	Anon (1976b)
	Konjunktiva ve solunum yolu üzerinde belirgin tahriş edici etki	Adams ve Koppe (1967)
50/100	1 saat maruz kaldıktan sonra solunum yollarında ve özellikle gözlerde hafif tahriş	Beck ve Donini (1980)
100	3 ila 15 dakika içinde koku kaybı, gözleri ve boğazı yakabilir	Beerman (1924)
	Koku almada zayıflama	Campbell ve arkadaşları (1958)
150	Koku alma sinirlerinde felç	Adams ve Koppe (1967), Anon (1976b), Aufdermaur ve Tonz (1970)

Tablo 1.1. H₂S'e maruz kalan insanda fizyolojik etkiler (devam).

Konsantrasyon (ppm)	Fizyolojik Etkiler	Referans
~200	Daha az yoğun koku;koku alma sinirlerinde felç	Braunstein ve Mladineo (1974)
200	Koku almanın durması, gözler ve boğazda yanma	Beerman (1924)
250	Uzun süreli maruz kalma akciğer ödemine sebep olabilir	Aufdermaur ve Tonz (1970)
300-500	Akciğer ödemi, hayati tehlike	Baikov (1964)
500	0,5-1 saat içinde sistemik semptomlar ortaya çıkabilir	Aufdermaur ve Tonz (1970)
	0,5-1 saat içinde heyecan, baş ağrısı, baş dönmesi ve sendeleme, ardından bilinç kaybı ve solunum yetmezliğine sebep olabilir	Beck ve Donini (1980)
	Baş dönmesi, nefes alma birkaç dakika içinde durur, acil suni teneffüs ihtiyacı	Beerman (1924)
500-1000	Öncelikle bilinç kaybına ve solunum felci yoluyla ölüme neden olan sistemik bir zehir gibi davranır	Adams ve arkadaşları (1968)
700	Hızlı bir şekilde bilinçsizlik, hemen kurtarılmazsa ölümle sonuçlanabilir	Beerman (1924)
700-900	Hızla bilinç kaybına, solunumun durmasına ve ölüme yol açar	Bretschneider (1969),
900+	Bu konsantrasyonlara maruz kalmak anında ölüme sebep olabilir	Beck ve Donini (1980)
1000	Hızlı çöküş, solunum felci geçirmesi yakın	Aufdermaur ve Tonz (1970)
	Birdenbire bilinçsizlik, ardından dakikalar içinde ölüm	Beerman (1924)
	Sinir sistemi felci	Adams ve Koppe (1967)
5000	Ani ölüm	Aufdermaur ve Tonz (1970)

1.4. Çevreye Etkileri

H₂S'in birçok bitki ve balık türleri üzerindeki etkilerini tespit etmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Düşük H₂S konsantrasyonları bazı bitki türlerinin büyümesini sağlarken, daha yüksek konsantrasyonlar bitkilerde toksik etkilere sebep olmuştur. Endüstriyel balıkçılık esnasında H₂S'e maruz kalınması sonucu insan ölümleri ve olumsuz sağlık durumlarının meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca büyük miktarda çöp balıklarının işlenmesi sırasında ve düşük konsantrasyonlarda O₂ ve yüksek konsantrasyonlarda H₂S

ve CO₂ içeren balık unu fabrikalarında sağlık açısından tehlikenin daha fazla olduğu bilinmektedir.

Suda yaşayan birçok balık türünün H₂S'e karşı duyarlı olduğu tespit edilirken bazı balık türleri için H₂S oldukça toksik bir etkiye sahiptir. Örneğin, Bluegills *Lepomis macrochirus*'un 0,01 ppm H₂S konsantrasyonundan olumsuz etkilendiği belirlenmiştir. Walleye yumurtalarının ise 0,02-0,7 ppb H₂S konsantrasyonunda yumurtadan çıkmadığı tespit edilmiştir. Juvenil ve yetişkin bluegilllerin (*Lepomis macrochirus*) kullanıldığı kronik toksisite testlerinde, 0,002 ppm konsantrasyonunda H₂S'in herhangi bir etki göstermediği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, 0,002 ppm'in biraz üzerindeki konsantrasyonlarda, suda yaşayan bazı böceklerde, emicilerde, amifipodlar ve golyan balıklarında zehirli etkiler belirlenmiştir.

Yumurtadan yeni çıkmış kahverengi alabalık, 8 ila 22 gün süresince 2-13 ppb konsantrasyonunda H₂S'e maruz bırakılmıştır. Balık 2-5 ppb H₂S'e maruz kaldığında, maruz kalan grupta kontrole kıyasla hayatta kalma oranında bir artma olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, düşük konsantrasyonlarda hidrojen sülfüre maruz kalan balıkların %50-200 oranında kontrollerden daha büyük olduğu belirlenmiştir.

Şeker pancarı ve marul gibi bitkilerin 0,0029 ppm gibi düşük konsantrasyonlarda havada bulunan H₂S'e maruz bırakılmasının herhangi bir olumsuz etkiye neden olmadığı gözlemlenmiş ve hatta bu iki bitkinin mahsul veriminin arttığı belirtilmiştir.

İspanak ve bezelye gibi bitki türlerinde 1,79 ppm H₂S konsantrasyonunda bitkilerin yapraklarında nekroz tespit edilmiştir. Belirlenen hasarın derecesi bitkilerdeki hem su miktarı hem de terleme ile ilişkili olduğu öne sürülmüştür. H₂S'e maruz kalan bitkilerin fotosentez ve klorofil seviyeleri azalmıştır. 2,86 ppm'de *Ponderosa* sarıçamında uç yanığı, aynı yüksek H₂S konsantrasyonunda ise çekirdeksiz üzümün yapraklarında lezyonlar bulunmuştur. Yeşil fasulye, tere, turp gibi bitkilere karşı H₂S'in fitotoksitesisi SO₂ ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak H₂S'in SO₂'den yaklaşık iki kat daha zehirli olduğu tespit edilmiştir (Beauchamp ve ark., 1984).

1.5. H₂S Analiz Yöntemleri

Tablo 1.2. Sülfür anyon tayini metotlarının analitik özelliklerinin ve H₂S tayini için spektrofotometrik metotların önerilen metotla karşılaştırılması.

Metot	Reaktifler	Saf örnek/matris	Tespit aralığı ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Tespit limiti ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referans
Spektrofluorimetri	2,4-Dinitro benzen sülfonil	-	0,05-1	0.0043	Yang ve arkadaşları (2009)
	Dansil azit	-	0-100	1 kadar düşük	Peng ve arkadaşları (2011)
	Amino kumarin benzotiazol yapı iskelesi	-	0-100	0,15	Zhang ve arkadaşları (2015)
Spektrofotometri	Hidrojen peroksit	-	0,6-7,0	0,4	Ghadiri ve arkadaşları (2013)
	N,N-dimetil-p-Fenilendiamin hidroklorür	-	1,47-58,82	1176,47	Silva ve arkadaşları (2001)
	NQS	-	15,6-625,0	5,0	Bu çalışma
Spektrofotometri	-	Farklı zenginleştirilmiş su matrisleri (maden, musluk, tatlı su ve atık su)	6,25-62,5	2,81	Ferrer ve arkadaşları (2004)
	-	Atık su örnekleri	0,03-0,3	<0,003	Kuban ve arkadaşları (1992)
	-	Belirtilmemiş	0-1200	Belirtilmemiş	Jimenez ve arkadaşları (2003)
Kinetik spektrofotometrik	Magenta	-	0,735-73,52	0,441	Safavi ve Ramezani (1997)
Kolorimetri	Nitrobenzoatdiazol parçası	-	10-100	2,1	Bae ve arkadaşları (2013)
ICP-OES	-	-	1,764-647	0,882	Cmelik ve arkadaşları (2010)
UV Spektrofotometri	Gümüş nitrat	-	14,7-441,17	14,7	Evans (1967)
ICP-AES	-	Zenginleştirilmiş örnekler ve çevresel sular	0,156-781	0,156	Colon ve arkadaşları (2008)

Tablo 1.2. Sülfür anyon tayini metotlarının analitik özelliklerinin ve H₂S tayini için spektrofotometrik metotların önerilen metotla karşılaştırılması (devam).

Metot	Reaktifler	Saf örnek/matris	Tespit aralığı ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Tespit limiti ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referans
HGAFS	-	Doğal su ve atık su örnekleri	0,003-0,78	0,0016	Jin ve arkadaşları (2007)
CL Metot	-	Musluk suyu ve havuz suyu	6×10^{-4} - 1×10^{-2}	2×10^{-4}	Huang ve arkadaşları (2007)
	-	Musluk suyu ve atık su	0,625-625	0,094	Maya ve arkadaşları (2007)
Florimetri	-	Belirtilmemiş	0,1-100	0,056	Choi ve Hawkins (1997)
	-	Nefes	0-6,25	0,125	Rodríguez-Fernández ve arkadaşları (1999)
Elektrokimya	-	Sigara dumanı, kaynak suyu	0,1-1000	0,0089	Tsai ve arkadaşları (2006)
	-	Belirtilmemiş	1,25-112,5	0,3	Lawrence ve arkadaşları (2004)
İyon Kromatografisi	-	Yüzey suyu	Belirtilmemiş	0,031	Giuriati ve arkadaşları (2004)
	-	Belirtilmemiş	0-1560	1,09	Divjak ve Goessler (1999)
Önerilen kemodozimetre	-	Sentetik atık su örnekleri	0,05-1	0,0043	Bu çalışma

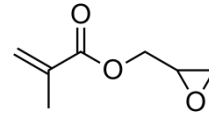
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

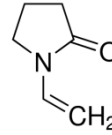
2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Aşağıda gösterilen Sigma marka kimyasal maddeler polimer esaslı fluoresans sensörün hazırlık aşamalarında ve deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

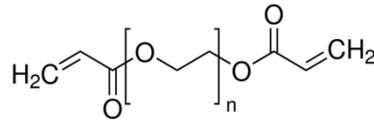
Glisidil Metakrilat (GMA)
(M_A: 142,15 g/mol)



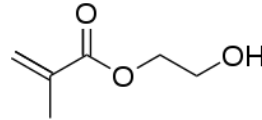
1-Vinil-2-pirolidon (NVP)
(M_A: 111,14 g/mol)



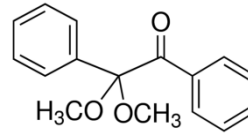
**Poli(etilenglikol) diakrilat
(PEG-DA)**
(M_A: 700 g/mol)



2-Hidroksietil metakrilat (HEMA)
(M_A: 130,14 g/mol)



**2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon
(DMPA)**
(M_A: 256,30 g/mol)



Merck firmasından temin edilen potasyum klorür (KCl), klorür asidi (HCl), asetik asit (CH₃COOH), sodyum asetat trihidrat (NaCH₃COO.3H₂O), sodyum dihidrojenfosfat monohidrat (NaH₂PO₄.H₂O) çözeltileri Britton Robinson yöntemine göre hazırlanarak deneysel çalışmalarda ortamın pH değerinin ayarlanmasında tampon çözelti olarak kullanılmıştır.

Yabancı iyon etkisinin araştırılması amacıyla kullanılan tuzlar ise sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum sülfid (Na_2SO_3) ve sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 'tır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Spektrofluorimetre: Xenon lambaya sahip Varian Carry Eclipse marka Spektrofluorimetre cihazı kullanılarak çalışmamızdaki spektrofluorimetrik ölçümler yapılmıştır.

Ultra saf su cihazı: Millipore Direct-Q[®]- 3 Ultra Saf Su Cihazı ile çalışmalarımız içerisindeki saf su ihtiyacı karşılanmıştır.

Hassas Terazı: Mettler-Toledo marka 0,0001 gram hassasiyetli terazı ile çalışmalarımızdaki tüm tartımlar yapılmıştır.

Magnetik Karıştırıcı: Çözeltilerin hazırlanması esnasında karıştırma işlemi için Heidolph MR Hei-Standard marka ve model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

pH-metre: Çalışmamızda kullandığımız çözeltilerin ve örneklerin pH ölçümleri Hanna pH-213 masaüstü pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik Banyo: Bandelin Sonorex Super RK 100 ultrasonik banyo kullanılarak zor çözünen maddelerin çözünmesi kolaylaştırılmıştır.

Santrifüj Cihazı: Polen numunesinin analize hazırlanma evresinde Hettich EBA20 santrifüj cihazı kullanılmıştır.

UV lamba: : Çalışmamızda kullanılan polimer karışımın sertleştirilerek polimerik film haline getirilmesi OSRAM marka (300 W $\lambda_{\text{max}}=365$ nm) UV lamba ile sağlanmıştır.

Liyofilizatör: Hazırlanan polimerik membranı kurutma işleminde liyofilizatör kullanılmıştır.

ATR-FTIR Spektrofotometre: Çalışmamızda kullanacağımız polimerik esaslı filmlerin fonksiyonel gruplarının karakterizasyon çalışması Perkin- Elmer marka ATR- FTIR Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

SEM: Hazırlanan polimerik filmlerin morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX cihazı kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Çözeltilerin hazırlanması

2.2.1.1. Tampon çözeltilerin hazırlanması

Britton Robinson tampon sistemine göre pH 1 ile 10 arasındaki değerleri sağlayacak tampon çözelti sistemleri hazırlanmıştır. pH: 1-2 için KCl/ HCl , pH: 3-6 için asetik asit/ sodyum asetat ve pH: 7-10 için ise fosfat tampon çözelti sistemleri hazırlanarak kullanılmıştır.

2.2.1.2. H₂S stok, çalışma ve standart çözeltilerinin hazırlanması

0,8063 gram Na₂S.10H₂O bir beher içerisinde tartıldıktan sonra bir miktar saf su ilave edilip ultrasonik banyo yardımıyla tamamen çözünmesi sağlanmış ve son hacme 100 mL olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır (F0). Hazırlanmış olan 1000 ppm konsantrasyonunda S²⁻ içeren F0 çözeltisi 10 kat seyreltilerek 100 ppm'lik S²⁻ ara çözeltisi (F1); bu çözelti 100 kat seyreltilerek de 1 ppb S²⁻ çözeltisi (F2) hazırlanmıştır. F2 çözeltisinden uygun hacimlerde alınarak saf su ile son hacme tamamlanmak suretiyle de standart S²⁻ çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler +4°C'de buzdolabında saklanıp çalışma esnasında oda sıcaklığına getirilen içinde çözeltilerin bulunduğu cam malzemeler alüminyum folyo ile kaplanmıştır ve çözeltiler ışıktan korunmuştur.

2.2.1.3. Yabancı tür etkisinin araştırılması için hazırlanan çözeltiler

H₂S tayini üzerine SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻ ve S₂O₅²⁻ yabancı iyonların etkisini tespit edebilmek amacıyla H₂S konsantrasyonunun en fazla 1000 katı olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan F2 ara çözeltisinden uygun hacimler alınarak pH:8 tamponuyla birlikte hacimleri 100 mL' ye tamamlanmıştır. Analiz öncesinde ve analiz esnasında H₂S çözeltisine yapılan işlemlerin aynısı çözeltilerin ışıktan korunması ve saklanması için de uygulanmıştır.

2.2.2. Polimerik fluoresans membranın hazırlanması

Membranın hazırlanması için;

(%1) Glisidil metakrilat (GMA), (%20) 1-Vinil-2-pirolidon (NVP), (%30) poli(etilenglikol) diakrilat (PEG-DA), (%50) 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), her biri hassas terazide bir beher içine konularak tartıldıktan sonra karıştırılmıştır ve homojen hale gelene kadar karıştırmaya devam edilmiştir. Bu karışıma karanlık ortamda fotobaşlatıcı olarak (% 3) 2,2-Dimetoksi-2- fenilasetofenon (DMPA) eklenmiştir. Beher içeriği d= 1,2 cm, U= 4,0 cm ve kalınlığı 0,2 cm boyutlarında teflon bir kalıba dökülmüştür. Daha sonra UV (OSRAM 300 W, $\lambda_{max} = 365$ nm) ışığı altında 3 dakika bekletilmiş ve sertleşmesi sağlanmıştır. Böylece polimerik membran elde edilmiştir. Bu membranlar başlangıç maddelerinin uzaklaştırılması için bir gece saf su içerisinde bekletildikten sonra liyofilizatörde kurutulmuştur. Elde edilen membranların şeffaf, homojen, çatlaksız, kırıksız ve gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.

2.2.3. Polimerik sensör membranın karakterizasyonu

2.2.3.1. FTIR analizi

ATR-FTIR spektrofotometre cihazı ile $4000\text{ cm}^{-1} - 450\text{ cm}^{-1}$ aralığında tarama yapılmıştır ve hazırlanan polimerik membrana ait olan FTIR spektrumu Şekil 3.1’de yer almaktadır.

2.2.3.2. Yüzey morfolojisi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak H₂S tayininde kullanılacak olan polimerik sensörün yüzey morfolojisi tespit edilmiştir. Şekil 3.2’de sensöre ait olan SEM görüntüsü yer almaktadır.

2.2.4. Polimer esaslı sensörün H₂S tayininde kullanıma uygunluğunun araştırılması

2.2.4.1. Spektral karakterizasyon çalışmaları

Hazırlanmış olan polimerik sensöre ait floresans şiddeti ölçümleri için spektrofluorimetre cihazı kullanılmıştır. Polimerik sensörün H₂S'e karşı vereceği cevap spektrofluorimetrik olarak ölçülmüş olup bir uyarma dalga boyuna karşılık gelen emisyon dalga boyunda floresans şiddetinde meydana gelen artma ya da azalmanın tespit edilmesiyle yapılmıştır. Farklı yarı genişlikleri ve farklı fotoçoğaltıcı tüp (PMT) voltajlarında gerçekleştirilen floresans ölçümleri en uygun koşullara karar vermek için yapılmıştır. Şekil 3.3'te elde edilen ölçüm sonuçlarına göre tespit edilmiş en uygun dalga boylarını gösteren grafik verilmektedir.

2.2.4.2. pH etkisinin araştırılması

pH 1-10 aralığında tampon çözeltiler kullanılarak $1,56 \times 10^{-7}$ M konsantrasyonundaki H₂S çözeltisinin en uygun pH değeri floresans şiddeti üzerine pH etkisini incelemek amacıyla belirlenen uyarma ve emisyon dalgaboyları, farklı slit ve farklı fotoçoğaltıcı tüp voltajlarında hazırlanmış olan sensör kullanılarak yapılan ölçümler neticesinde belirlenmiştir. Şekil 3.4'te elde edilen sonuçlardan yararlanarak pH'ın floresans üzerindeki etkisini gösteren grafik yer almaktadır.

2.2.4.3. Sensörün cevap verme süresi

Sensörün $1,56 \times 10^{-7}$ M H₂S'e karşı vermiş olduğu floresans şiddetindeki değişim 300 saniye süresince 5'er saniyelik aralıklarla ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda floresans şiddeti / süre grafiği çizilmiş ve sensör için en uygun analiz süresi tespit edilmiştir. Şekil 3.5'te ilgili grafik verilmektedir.

2.2.4.4. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

Yaptığımız çalışmalar neticesinde belirlenen en uygun koşulların kullanılmasıyla sensörün rejenerasyonu için gerekli olan çözücüye karar verilmiş ve yeniden kullanılabilirliği gözlemlenmiştir (Şekil 3.6)

2.2.4.5. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı

Belirlenmiş olan en uygun pH değerinde hazırlanan $3,13 \times 10^{-5}$ M H₂S stok çözeltisinden $2,19 \times 10^{-8}$ M – $6,25 \times 10^{-7}$ M aralığındaki konsantrasyonlarda 5 adet standart çözelti hazırlanmıştır. Daha önce belirlenen çalışma koşullarında hazırlanmış olan bu çözeltilerin floresans şiddetleri ölçülmüştür. Şekil 3.7’de elde edilen kalibrasyon grafiği görülmektedir.

2.2.4.6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği

Sensör membran 6 ay boyunca karanlık bir ortamda desikatör içinde kararlılığı tespit edilmek için bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla H₂S çözeltisi varlığında floresans şiddetlerindeki değişiklikler gözlemlenerek ise sensörün ömrü belirlenmiştir. Ayrıca $1,56 \times 10^{-7}$ M H₂S varlığında aynı formülasyona sahip beş adet polimerik membranın floresans şiddetleri ölçülerek sensörün tekrarlanabilirliği tespit edilmiştir.

2.2.4.7. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi

SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻ ve S₂O₅²⁻ çözeltileri kullanılarak H₂S tayini sırasında floresans şiddeti üzerine girişim yapabilecek iyonların etkisi incelenmiştir. Yabancı iyonların her biri ortamda bulunan H₂S konsantrasyonunun mol olarak 1000 katı olacak şekilde $1,56 \times 10^{-7}$ M H₂S varlığında ölçümler yapılmıştır. Floresans şiddetinde $\pm 5\%$ ’lik bir değişimin olması ölçütü göz önünde bulundurulmuş, böyle bir değişim söz konusu olduğunda yabancı iyon miktarı azaltılmıştır. Devam edilen ölçümler neticesinde H₂S tayini için tolere edilebilir yabancı iyon miktarlarına karar verilmiştir. İlgili çalışmaya ait sonuçlar Tablo 3.1’ de yer almaktadır.

2.2.4.8. Sensörün analitik uygulamaları

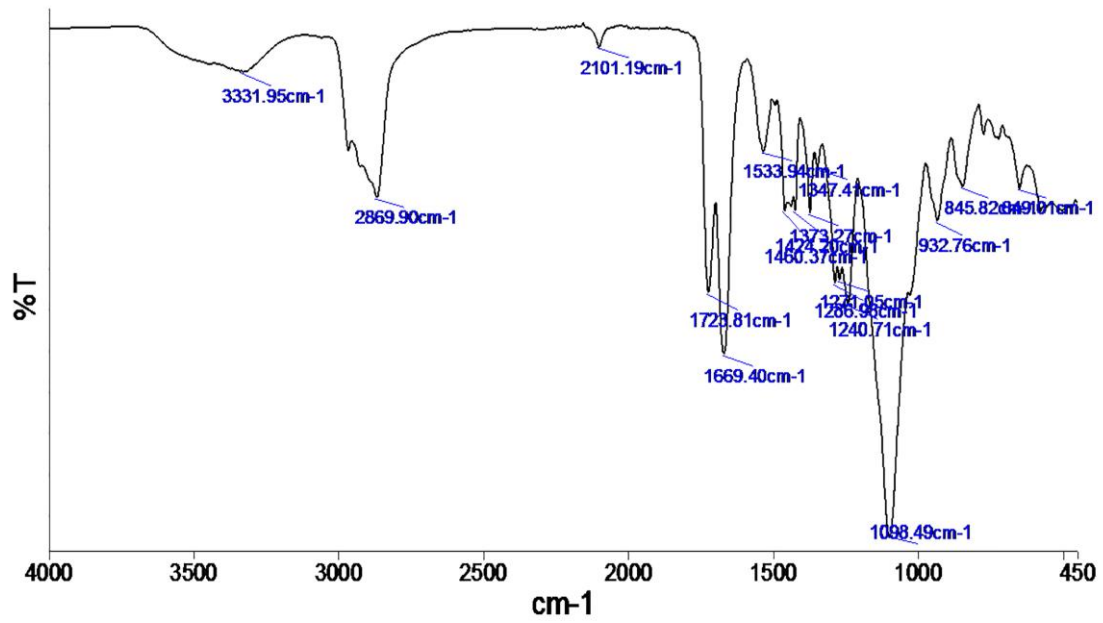
Bu amaç doğrultusunda musluk suyu numunesi ve gerçek örnek olarak H₂S içeren standart çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltilere belli miktarlarda H₂S ilave edilmesiyle birlikte geri kazanım çalışması da yapılmıştır. Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'te elde edilen geri kazanım ve standart sapma değerleri, sonuçlar verilmektedir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Polimerik Sensörün Karakterizasyonu

3.1.1. FTIR analiz sonuçları

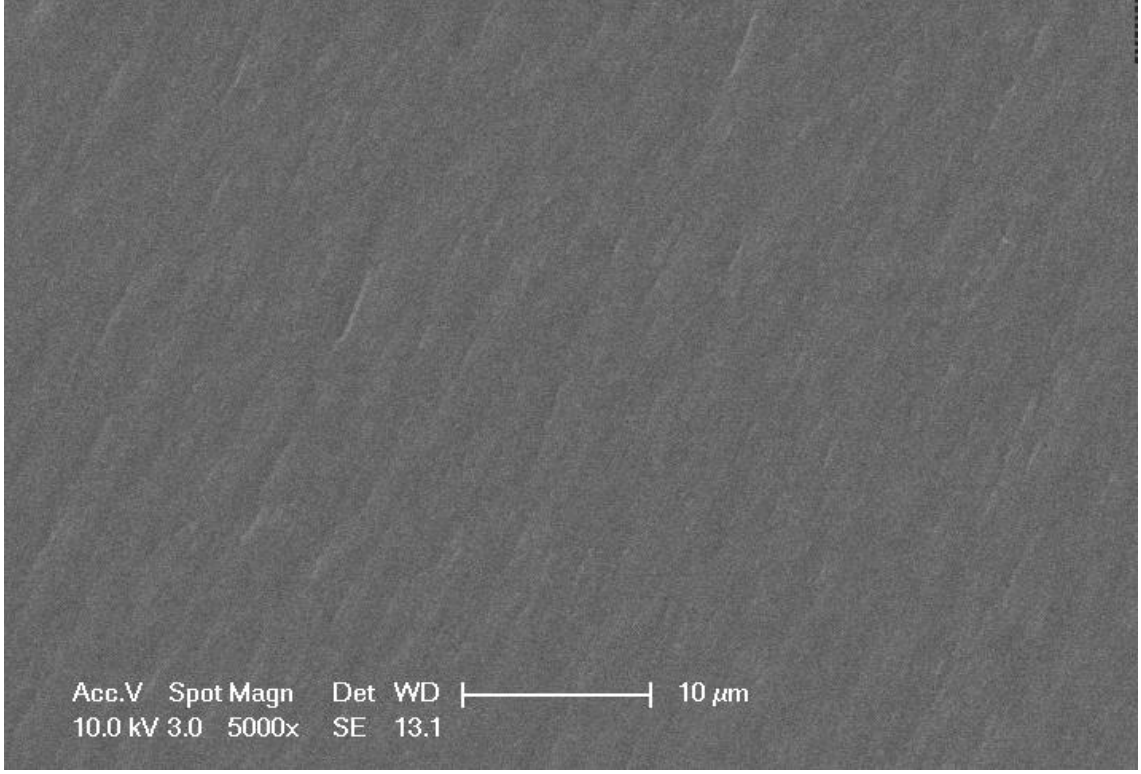
Şekil 3.1'de polimerik membrana ait olan 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralıklarınca yapılan taramalar sonucunda elde edilen ATR-FTIR spektrumu yer almaktadır. C-O gerilme titreşimine karşılık gelen pikler spektrumda sırasıyla 1098 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} ve 1271 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1669 cm^{-1} 'de görülen pik C=O bağlarının titreşimini göstermektedir. Asimetrik -CH₂- titreşimi 2869 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. O-H titreşimleri ise 3331 cm^{-1} 'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Polimerik sensörün ATR-FTIR spektrumu.

3.1.2. SEM görüntü sonuçları

Polimerik sensörün yüzey morfolojisinin belirlenmesi için yapılmış olan SEM ölçümü sonucunda elde edilen görüntünün 5000 kat büyütülmüş hali Şekil 3.2'de verilmektedir. Görüntü incelendiğinde sensörün homojen ve gözeneksiz aynı zamanda kırıksız, çatlaksız ve pürüzsüz bir yapıda bulunduğu gözlenmiştir.

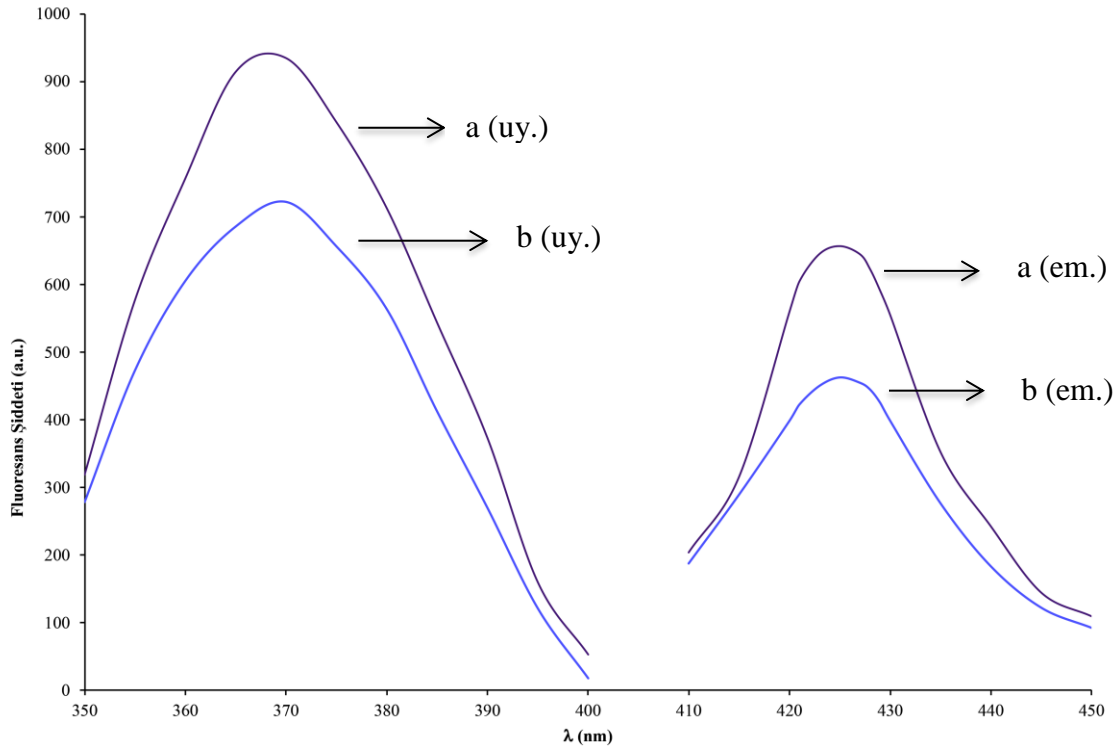


Şekil 3.2. Sensöre ait 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

3.2. Polimer Esaslı Sensörün H₂S Tayininde Kullanımına Uygunluğunun Araştırılması

3.2.1. Spektral karakterizasyon çalışmaları

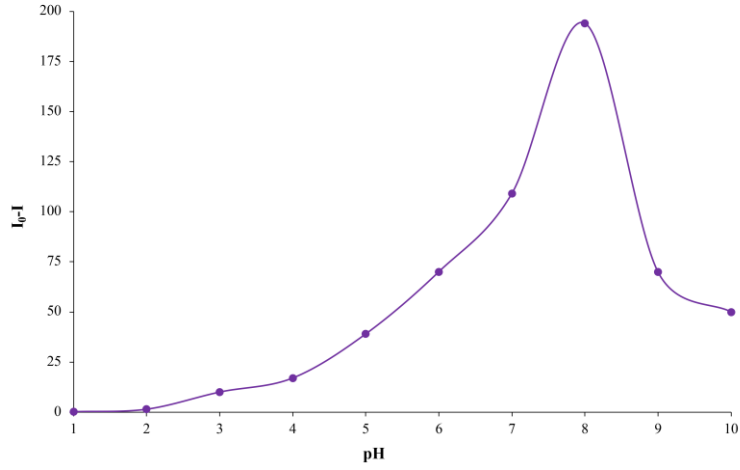
Şekil 3.3'te verilen spektrum polimerik sensörün uyarma ve emisyon dalgaboylarını belirlemek için $1,56 \times 10^{-7}$ M H₂S varlığında spektrum taraması yapılması sonucu elde edilmiştir. Spektrum taraması esnasında farklı yarı genişlikleri ve farklı fotoçoğaltıcı tüp voltajları da kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda uyarma dalgaboyu ($\lambda_{uy.}$) 370 nm ve floresans dalgaboyu ($\lambda_{em.}$) 425 nm, yarı genişlikleri 5 nm ve fotoçoğaltıcı tüp voltajı 600 Volt olarak belirlenmiş olup hazırlanan sensörün floresans şiddetinin H₂S varlığında azaldığı bulunmuştur.



Şekil 3.3. (a) yokluğunda, (b) $1,56 \times 10^{-7}$ M H_2S varlığında sensörün uyarma ($\lambda_{uy.} = 370$ nm) ve emisyon ($\lambda_{em.} = 425$ nm) şiddetlerini gösteren spektrumlar.

3.2.2. Hazırlanan sensör için en uygun pH değerinin tespiti

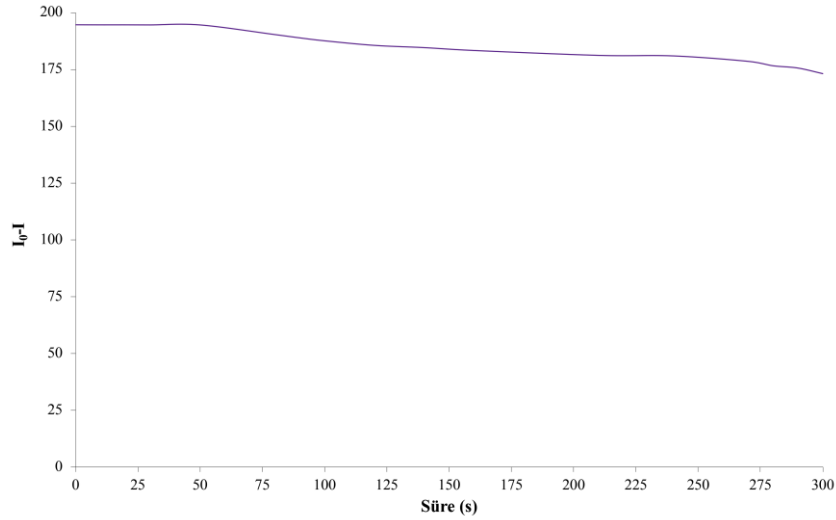
Elde edilen polimerik sensörün floresans şiddeti üzerine pH etkisini incelemek üzere pH 1,0- 10,0 aralığında $1,56 \times 10^{-7}$ M H_2S içeren ayrı ayrı hazırlanmış çözeltilerle yapılan çalışmalar sonucunda pH değerinin 1,0-8,0 aralığında arttığı, pH:8,0 değerinden daha yüksek pH'larda ise tekrar azalma meydana geldiği belirlenmiş ve en uygun pH'ın 8,0 olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.4'te pH'ın maksimum şiddete pH:8,0 değerinde ulaştığını gösteren grafik yer almaktadır.



Şekil 3.4. Sensörün floresans şiddeti üzerine pH etkisi ($C_{H_2S} = 1,56 \cdot 10^{-7}$ M).

3.2.3. Sensörün cevap verme süresinin tespit edilmesi

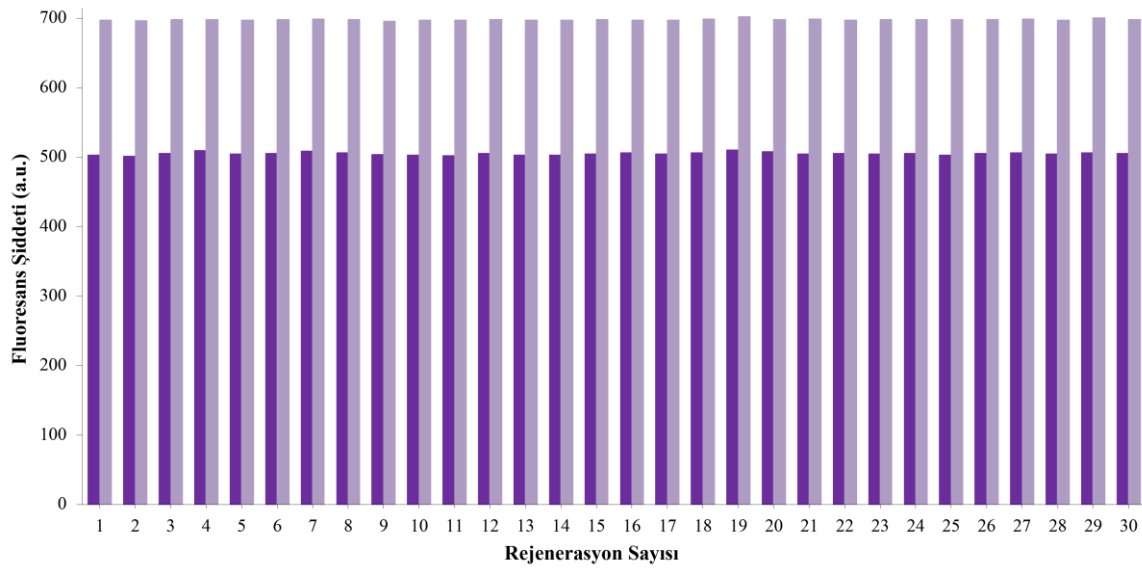
Sensörün zamana bağlı olarak H_2S 'e karşı vermiş olduğu floresans şiddetindeki değişim incelenmek amacıyla 5 saniye aralıklarla 5 dakika boyunca ölçüm yapılmış olup 30.saniyeye kadar floresans şiddetinde %5'i geçen belirgin bir değişimin olmadığı, sonrasında azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarından sensörün cevap süresine 15 saniye olarak karar verilmiş ve Şekil 3.5'te yer alan grafik elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Sensörün floresans şiddeti üzerine süre etkisi ($C_{H_2S} = 1,56 \cdot 10^{-7}$ M).

3.2.4. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği

Sensörün rejenerere edilmesi amacıyla saf su ile 2 dakikalık bir yıkama yapılmasıyla birlikte başlangıçtaki floresans şiddetine ulaşılabildiği belirlenmiştir. Yapılan rejenerasyon işlemi sonucunda sensörün en az 100 kez olmak üzere yeniden kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Rejenerasyon sonuçlarına ait yalnızca 30 rejenerasyon sonucunu gösteren grafik Şekil 3.6'da yer almaktadır. 1. ve 100. okunan değerler arasında membrana ait floresans şiddetlerinin standart sapması $\pm 1,64$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.6. $1,56 \times 10^{-7}$ M H_2S ile temas edilen sensörün floresans şiddetinin saf su ile rejenerasyonu sonrası değişimi.

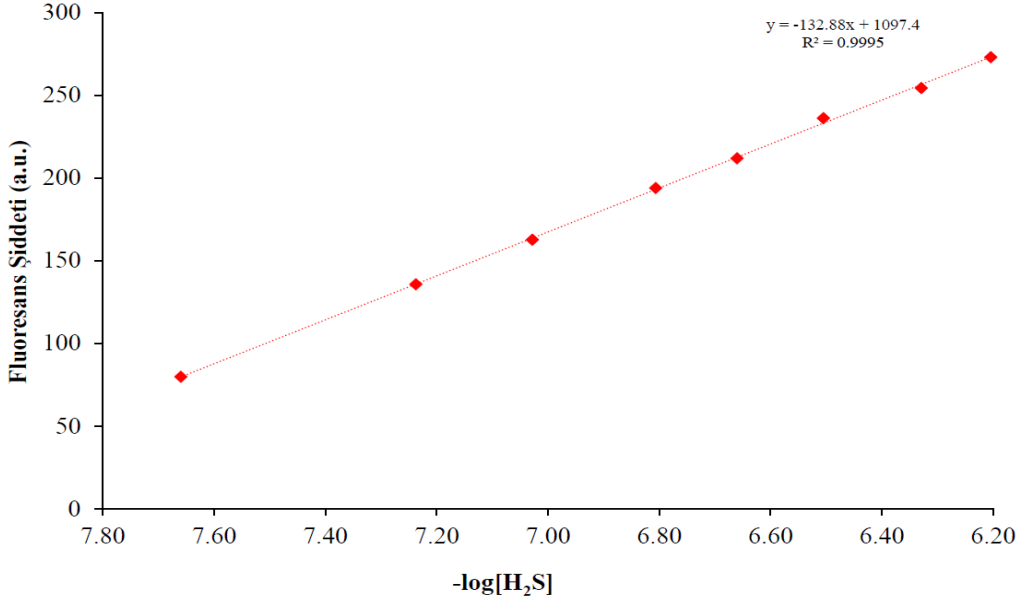
3.2.5. Kalibrasyon aralığı, tespit ve tayin sınırı

Yapılan çalışmalar sonucu tespit edilen koşullar altında süre 15 saniye olacak şekilde uyarma dalgaboyu ($\lambda_{uy.}$) 370 nm ve floresans dalgaboyu ($\lambda_{em.}$) 425 nm de, $2,19 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} – $6,25 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} aralığındaki konsantrasyonlarda pH:8,0 tampon çözeltisi kullanılarak 5 adet standart çözelti hazırlanmıştır.

H_2S standart çözeltilerine ait 370 uyarma dalgaboyu kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.7'de yer almaktadır.

Geliştirilen yönteme ait LOD (tespit sınırı) değerinin belirlenmesi amacıyla $2,19 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} H_2S içeren pH:8 fosfat tampon çözelti sistemiyle 5 farklı çözelti son hacme

tamamlanmış ve bu çözeltilerle ölçümler yapılmıştır. Tespit sınırı $7,37 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ (0,487 ppb) olarak ölçüm sonuçlarından elde edilen standart sapma değerinin 3 katı (3ss) şeklinde hesaplanmıştır.



Şekil 3.7. Standart çözeltiler kullanılarak hazırlanan kalibrasyon grafiği.

3.2.6. Sensörün ömrü, kararlılığı, tekrarlanabilirliği

Karanlık bir ortamda bekletilen H₂S tayini amacıyla hazırlanmış olan sensörün ömrü ve kararlılığını tespit edebilmek için belirli aralıklarla floresans şiddet ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda sensörün 6 ay boyunca floresans şiddetinde ilk ölçüm sonucunun $\pm 5\%$ 'ini geçen herhangi bir değişme gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Sensörün kısa süreli kararlılığının tayin edilmesi için daha önce belirlenen koşullar altında $1,56 \times 10^{-7}$ M H₂S çözeltisi varlığında 10 saat süresince 15 dakikada bir floresans şiddeti ölçülmüştür ve $\pm 2,01$ kadar düşük bir standart sapma değeri bulunmuştur.

Aynı formülasyona sahip 5 adet membran kullanılarak sonuçların tekrarlanabilirliğini tespit edebilmek için çalışma yapılmıştır.. Daha önce belirlenmiş olan koşullarda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda standart sapma değeri $\pm 4,22$ olarak hesaplanmıştır.

3.2.7. Yabancı tür etkisinin incelenmesi

H₂S tayini sırasında girişim yapabilecek SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻ ve S₂O₅²⁻ iyonlarının hazırlanan sensör ile floresans şiddeti üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanarak ölçümler yapılmıştır. Ortamdaki 1,56×10⁻⁷ mol L⁻¹ S²⁻ iyonunun 1000 mol katından başlanarak, başlangıçtaki floresans şiddetinde maksimum ±%5 kadar değişim görülen konsantrasyona kadar yabancı iyon miktarı arttırılmıştır. Yabancı iyonların müsaade edilen konsantrasyon sınırları Tablo 3.1’ de yer almaktadır. Sonuçlar tablodan da görülebileceği gibi H₂S’in mol katı olarak 800 kat Sülfite (SO₃²⁻), 570 kat Sülfat (SO₄²⁻), 440 kat Tiyosülfat (S₂O₃²⁻) ve 650 kat Metabisülfite (S₂O₅²⁻) yabancı iyonlarının H₂S ile birlikte bulunması durumunda dahi geliştirdiğimiz yöntem ile herhangi bir girişim olmaksızın analiz yapılabilmektedir.

Tablo 3.1. Geliştirdiğimiz yöntemde ölçümler için belirlenen optimum koşullarda girişim yapabilecek muhtemel iyonların müsaade edilen konsantrasyon sınırları (C_{S²⁻}: 1,56×10⁻⁷ mol L⁻¹).

Yabancı İyon	Müsaade edilen üst limit (mol L ⁻¹)	[Yabancı iyon] / [S ²⁻] (mol/mol)
Sülfite (SO ₃ ²⁻)	1,25×10 ⁻⁴	800
Sülfat (SO ₄ ²⁻)	8,91×10 ⁻⁵	570
Tiyosülfat (S ₂ O ₃ ²⁻)	6,88×10 ⁻⁵	440
Metabisülfite (S ₂ O ₅ ²⁻)	1,02×10 ⁻⁴	650

3.2.8. Sensörün analitik uygulamaları

Seronorm Trace Elements Serum Level-1, Seronorm Trace Elements Serum Level-2 sertifikalı referans çözeltiler pH:8,0 tampon çözeltisiyle seyreltilerek kullanılmıştır. Analizi yapılan çözeltilerin sertifika değerleri ile sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiştir. 3 farklı konsantrasyona sahip musluk suyu örnekleriyle geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geliştirdiğimiz yöntemin H₂S tayin yöntemlerine iyi bir alternatif olabileceği elde edilen sonuçlarla desteklenmektedir.

Tablo 3.2. Geliştirdiğimiz yöntem ile analizi yapılan sertifikalı referans materyallere ait sonuçlar ve bağıl hatalar (n=6).

Numune	Sertifika Değeri (mol L ⁻¹)	Bu Çalışma (mol L ⁻¹)	Bağıl Hata (%)
Seronorm Trace Elements Serum Level-1	$(3,33\pm 0,03) \times 10^{-2}$	$(3,47\pm 0,32) \times 10^{-2}$	4,20
Seronorm Trace Elements Serum Level-2	$(4,10\pm 0,04) \times 10^{-2}$	$(4,25\pm 0,17) \times 10^{-2}$	3,65

Tablo 3.3. Geri kazanım çalışmalarına ait sonuçlar (n=6).

Örnek	İlave edilen S2- (mol L ⁻¹)	Bu çalışma (mol L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Musluk	$9,39 \times 10^{-8}$	$(9,59\pm 0,23) \times 10^{-8}$	102,1
	$1,57 \times 10^{-7}$	$(1,62\pm 0,16) \times 10^{-7}$	103,2
Suyu	$3,13 \times 10^{-7}$	$(3,27\pm 0,14) \times 10^{-7}$	104,6

4. SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında, H₂S tayini için polimer esaslı spektrofotometrik bir sensör geliştirilmiştir. Geliştirilen bu sensör ile H₂S literatürdeki diğer çalışmalara göre daha hassas, daha güvenilir, daha ekonomik ve daha hızlı bir yöntem olduğu görülmüştür. Tez çalışması süresince yapılan çalışmaları maddeler halinde sıralayacak olursak;

- Polimerik membran sensör Glisidil metakrilat, 1-Vinil-2-pirolidon, (%30) poli(etilenglikol) diakrilat, 2-hidroksietil metakrilat; fotobaşlatıcı olarak da 2,2-Dimetoksi-2- fenilasetofenon kullanılarak hazırlanmıştır.
- Polimerik membranın yüzey özellikleri SEM ile incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda kırık ve çatlak bulunmayan, homojen bir membran elde edildiği görülmüştür.
- Daha sonra membranın H₂S'e verdiği tepki ölçülerek floresans şiddetinde meydana gelen değişim araştırılmıştır. H₂S varlığında uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 370 ve 425 nm olarak tespit edilmiştir.
- Floresans şiddetinin üzerine pH ve süre etkisi incelendiğinde ise sensör materyalinin pH:8'de 15 saniyede H₂S'e cevap verdiği görülmüştür.
- Sensörün rejenerasyonunun araştırılmasında membranın sadece saf su ile yıkanarak başlangıç haline geri dönebildiği ve en az 100 defa kullanılabilirdiği tespit edilmiştir.
- Sensörün $2,19 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ – $6,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyon aralığında çalışabildiği görülmüş ve tespit sınırı $7,37 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
- H₂S'in mol katı olarak 800 kat Sülfid (SO₃²⁻), 570 kat Sülfat (SO₄²⁻), 440 kat Tiyosülfat (S₂O₃²⁻) ve 650 kat Metabisülfid (S₂O₅²⁻) yabancı iyonlarının H₂S ile birlikte bulunması durumunda dahi geliştirdiğimiz yöntem ile herhangi bir girişim olmaksızın analizinin yapılabildiği görülmüştür.
- Membranın gerçek örneklere uygulanabilirliğinin incelenmesi amacıyla, Seronorm Trace Elements Serum Level-1, Seronorm Trace Elements Serum Level-2 sertifikalı referans çözeltiler kullanılmıştır. Örneklerde sırasıyla %,4,20 ve % 3,65 bağıl hatalar ile yöntemin başarılı bir şekilde gerçek örneklere uygulanabildiği görülmüştür.

Özet olarak geliştirdiğimiz yöntem, literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında daha hassas bir yöntem olup ayrıca ekonomik ve hızlı bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Bu bakımdan literatürdeki mevcut yöntemlere hem bir alternatif olabilecek hem de H₂S tayini alanında yapılacak çalışmalara örnek olacak niteliktedir.

KAYNAKLAR

Adams, D.F., Koppe, R.K. (1967). Direct GLC coulometric analysis of kraft mill gases. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 17, 161.

Adams, D.F., Young, F.A., Luhr, R.A. (1968). Evaluation of an odor perception threshold test facility. *Tappi*, 51, 62A.

Anon. (1976a). Outer Continental Shelf Standard - Safety Requirements for Drilling Operations in a Hydrogen Sulfide Environment. Reston, Va., Rep. No. GSS-OCS-I, U.S. Department of the Interior.

Anon. (1976b). Quality assurance handbook for air pollution measurement systems; principles. Springfield, Va., National Technical Information Service, Publ. 254 658, U.S. Department of Commerce.

Aufdermaur, F., Tonz, O. (1970). Liquid-manure gas intoxication in children using rural latrines. *Schweiz. Med. Wuchenschr.* 100(21), 894.

Bae, J., Choi, M.G., Choi, J., Chang, S-K. (2013). Colorimetric signaling of hydrogen sulfide by reduction of a phenylseleno-nitrobenzoxadiazole derivative. *Dyes and Pigments*, 99(3), 748–752.

Baikov, B.K. (1964). Some data on hygienic evaluation of the combined action of carbon disulfide and hydrogen sulfide in atmospheric air. *Predelno Dopusrimye Knots. Atmos. Zugryaz.* 8, 127.

Beauchamp, R.O., Bus, J.S., Popp, J.A., Boreiko, C.J., Andjelkovich, D.A.&Leber, P. (1984). A critical review of the Literature on Hydrogen Sulfide Toxicity. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 13(1), 25-97.

Beck, J.F., Donini, J.C. (1980). personal communication, Department of Chemistry, St. Francis Xavier University, Antigonish, Nova Scotia.

Beerman, H. (1924). Some physiological actions of hydrogen sulfide. *J. Exp. Zool.*, 41, 33.

Braunstein, H., Mladineo, M.A. (1974). *Escherichia coli* strains producing hydrogen sulfide in iron-agar medium. *Am. J. Clin. Pathol.*, 62(3), 420.

Bretschneider, B. (1969). Main sources of industrial gaseous emissions. *Ochr. Ovzdusi*, 1(2), 26.

Campbell, C.L., Dawes, R. K., Deolalkar, S., Merritt, M. C. (1958). Effect of certain chemicals in water on the flavor of brewed coffee. *FoodRes.*, 23, 575.

- Cao, X., Ding, L., Xie, Z-Z., Yang, Y., Whiteman, M., Moore, P.K., Bian, J-S. (2019). A review of hydrogen sulfide synthesis, metabolism and measurement: Is modulation of hydrogen sulfide a novel therapeutic for cancer?. *Antioxidants&Redox Signaling*, 31(1), 1-107.
- Chepikova, N.R. (1974). Effect of hydrogen sulfide baths on the resistance of animals to acute hypoxia. *Vopr. Kurortol. Fiziufer. Lech. Fiz. Kult.*, I , 70.
- Choi, M.F., Hawkins, P. (1997). Development of sulphide-selective optode membranes based on fluorescence quenching. *Anal. Chim. Acta*, 344(1-2), 105-110.
- Chou, C.H., (2003). *Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects*. World Health Organization.
- Cmelik, J., Machat, J., Otruba, V., Kanicky, V. (2010). Contribution to vapor generation-inductively coupled plasma spectrometric techniques for determination of sulfide in water samples. *Talanta*, 80(5), 1777–1781.
- Colon, M., Todoli, J.L., Hidalgo, M., Iglesias, M. (2008). Development of novel and sensitive methods for the determination of sulfide in aqueous samples by hydrogen sulfide generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 609, 160-168.
- Divjak, B., Goessler, W. (1999). Ion chromatographic separation of sulfur-containing inorganic anions with an ICP–MS as element-specific detector. *Journal of Chromatography A*, 844(1-2), 161-169.
- Evans, C.L. (1967). The toxicity of hydrogen sulfide and other sulfides. *Quart. J. exp. Physiol*, 52, 231–248.
- Ferrer, L., Armas, G. de, Miró, M., Estela, J.M., Cerdà, V. (2004). A multisyringe flow injection method for the automated determination of sulfide in waters using a miniaturised optical fiber spectrophotometer *Talanta*, 64(5), 1119-1126.
- Ghadiri, M., Kariminia, H.R., Azad, R.R. (2013). Spectrophotometric determination of sulfide based on peroxidase inhibition by detection of purpurogallin formation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* . 91, 117–121.
- Giuriati, C., Cavalli, S., Gorni, A., Badocco, D., Pastore, P. (2004). Ion chromatographic determination of sulfide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode. *Journal of Chromatography A*, 1023(1), 105-112.
- Huang, R.F., Zheng, X.W., Qu, Y.J. (2007). Highly selective electrogenerated chemiluminescence (ECL) for sulfide ion determination at multi-wall carbon nanotubes-modified graphite electrode. *Anal. Chim. Acta*, 582(2), 267-274.
- Jimenez, D., Martínez-Máñez, R., Sancenon, F., Ros-Lis, J.V., Benito, A., Soto, J. (2003). A New Chromo-chemodosimeter Selective for Sulfide Anion. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(30), 9000-9001.

Jin, Y., Wu, H., Tian, Y., Chen, L.H., Cheng, J.J., Bi, S.P. (2007). Indirect Determination of Sulfide at Ultratrace Levels in Natural Waters by Flow Injection On-Line Sorption in a Knotted Reactor Coupled with Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. *Anal. Chem.*, 79(18), 7176-7181.

Lawrence, N.S., Deo, R.P., Wang, J. (2004). Electrochemical determination of hydrogen sulfide at carbon nanotube modified electrodes. *Anal. Chim. Acta*, 517(1-2), 131-137.

Kuban, V., Dasgupta, P.K., Marx, J.N., (1992). Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of sulfide in water and wastewater. *Anal. Chem.*, 64(1), 36-43.

Maya, F., Estela, J.M., Cerdá, V. (2007). Improving the chemiluminescence-based determination of sulphide in complex environmental samples by using a new, automated multi-syringe flow injection analysis system coupled to a gas diffusion unit. *Anal. Chim. Acta*, 601(1), 87-94.

Peng, H., Cheng, Y., Dai, C., King, A.L., Predmore, B.L., Lefer, D.J., Wang, B. (2011). A fluorescent probe for fast and quantitative detection of hydrogen sulfide in blood. *Angew Chem Int Ed* 50:9672–9675.

Powell, C.R., Dillon, K.M., Matson, J.B. (2018). A review of hydrogen sulfide (H₂S) donors: Chemistry and potential therapeutic applications. *Biochemical Pharmacology*, 149, 110-123.

Quality Criteria For Water (Red Book) (1976). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 20460, EPA 440-9-76-023.

Rodríguez-Fernández, J., Costa, J.M., Pereiro, R., Sanz-Medel, A. (1999). Simple detector for oral malodour based on spectrofluorimetric measurements of hydrogen sulphide in mouth air. *Anal. Chim. Acta*, 398(1), 23-31.

Safavi, A., Ramezani, Z., (1997). Kinetic spectrophotometric determination of trace of sulfide. *Talanta*, 44(7), 1225-1230.

Shariati-Rad, M., Irandoust, M., & Jalilvand, F. (2016). Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in environmental samples using sodium 1,2-naphthoquinone-4-sulfonate and response surface methodology. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 1347-1356.

Silva, M.S.P., Galhardo, C.X., Masini, J.C. (2003). Application of sequential injection-monosegmented flow analysis (SI-MSFA) to spectrophotometric determination of sulfide in simulated waters samples. *Talanta*, 60(1), 45–52.

Tsai, D-M., Kumar, A.S., Zen, J-M. (2006). A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis. *Anal. Chim. Acta*, 556(1), 145-150.

Yang, X-F., Wang, L., Xu, H., Zhao, M. (2009). A fluorescein-based fluorogenic and chromogenic chemodosimeter for the sensitive detection of sulfide anion in aqueous solution. *Anal Chim Acta*, 631(1), 91–95.

Zhang, H., Xie, Y., Wang, P., Chen, G., Liu, R., Lam, Y-W., Hu, Y., Zhu, Q., Sun, H. (2015). An iminocoumarin benzothiazole-based fluorescent probe for imaging hydrogen sulfide in living cells. *Talanta*, 135, 149–154.

