

OPTİK FİBER DEMETİ KULLANARAK SÖNEN ALAN SOĞURMASI ESASLI pH ALGILAMASININ GERÇEKLEŞTİRİLMESİ

Ö. Galip SARAÇOĞLU¹

Sedat ÖZSOY²

¹Elektronik Müh. Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, 38039, Kayseri

²Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, 38039, Kayseri

¹E- posta: saracog@erciyes.edu.tr

²e-posta: ozsoys@erciyes.edu.tr

Anahtar sözcükler: Optik fiber, pH algılama, sönen alan soğurması

ABSTRACT

In this study, a fiber optic pH sensor made of a bundle with five fibers has been introduced. Sensing principle of the sensor is absorption of the evanescent field travelling in the cladding. Bromophenol Green (BCG) indicator dye whose color changes by pH has been used for sensing of pH. Sensing region consists of a fiber bundle made of plastic cladding silica (PCS) fiber. Optoelectronic part of the sensor has been constituted by modifying a spectrophotometer whose working range is between 400 and 900 nm. The experimental results have shown that the sensor arrangement is able to sense pH change in an aqueous solution in the range of 3.5-5.5 pH.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, çeşitli kimyasalların algılanması için fiber optik sensör (FOS) araştırma-geliştirmesinde gözle görülmüş ilerlemeler olduğu bilinmektedir. Bu kimyasal parametrelerden sıklıkla ele alınan, bir sıvının pH'sıdır [1-7]. Çünkü çevresel kirliliğin izlenmesi, biyomedikal uygulamalar ve çeşitli proseslerin kontrolünde sürekli olarak pH'nın izlenmesi ve izin verilen sınırlar içerisinde olup olmadığının sürekli denetlenmesi gerekmektedir. Optoelektronik ve optik fiberli ölçme yöntemleri, gerek işaret güvenliği gerekse sürekli izlemeye yakınlığı sebebiyle, sıklıkla tercih edilen yöntemler olarak ön plana çıkmaktadır [8,9].

2. pH ALGILAMADA KULLANILAN FİBER OPTİK YÖNTEMLER

Literatürde optik yöntemle pH'nın izlenmesini sağlayan çeşitli yöntemler bulunmaktadır [1-7]. Fakat en yaygın olan ikisi floresans ve soğurma esaslı sensörlerdir [1-3,5].

Floresans, yüksek duyarlılığı sebebiyle, optik algılama için oldukça uygundur. Özellikle zayıf soğurucu kimyasallar için (Soğurması, $A < 0,05$ olan kimyasallar), floresan ışığın şiddeti (I_f), konsantrasyona (C) bağlı olarak, uyarıcı radyasyonun (I_0) şiddetine ve o düzenleme için sabit olan düzenleme katsayısı (k), kuantum verimi (ϕ_f), molar konsantrasyon katsayısı (ϵ) ile etkileşme uzunluğuna (l) bağlıdır. ($kI_0\phi_f\epsilon l$) çarpanı k' gibi tek bir sabit altında toplanırsa floresansın şiddeti

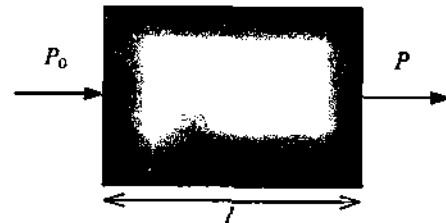
$$I_f = k' C \quad (1)$$

şeklinde konsantrasyonla doğrusal hale gelir [10].

Floresans-esaslı sensörlerde, çözeltilen bağımsız olarak, işaret seviyelerinde bir dalgalanma şeklinde kendini gösteren bazı hatalarla karşılaşılabilir. Bunlar; dalga kılavuzu ve sensör desteği arasındaki ara yüzeydeki aynamsı veya difüz yansımalar (Internal reflection), Rayleigh saçılması, Mie (Tyndall) saçılması gibi sebeplerden kaynaklanan hatalar olarak özetlenebilir [1]. Ayrıca bunlara floresan indikatörlerin büyük bölümünün uyartım maksimumlarının 450 nm'nin altında olduğunu eklemek gerekir [1, 11]. Söz konusu dalga boylarında optik fiberler ancak kısa mesafeli ölçmeler için kullanışlı olduğundan floresans esaslı sensörleri (in vivo sensörler gibi kısa mesafeli ölçmelerde), daha çok pH'ı izlemek amacıyla kullanmak uygun olur. Soğurma esaslı pH sensörlerinde Şekil 1'de verilen külçe yapı için soğurma- konsantrasyon ilişkisi

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon l C \quad (2)$$

olarak verilir [10]. Burada P_0 ve P , sırasıyla, soğurucu etken yok iken (örneğin sensör, pH'sı ölçülmek istenen örnekle etkileşmeden önce) ve var iken elde edilen optik güçleri göstermektedir.



Şekil 1. Optik gücü soğuran külçe yapı.

Soğurma esaslı optik sensörlerde pH ile, $\epsilon l C$ çarpımı değişir. Bu çarpım, pH'nın fonksiyonu olarak $k(pH)$ şeklinde gösterilirse Denk(2) ifadesi,

$$P = P_0 10^{-k(pH)l} \quad (3)$$

şeklinde yeniden düzenlenebilir. Soğurma esaslı olarak; deniz suyunun pH'sını izlemek amacıyla fenol kırmızısını kullanan; proses kontrolünde ve fizyolojik çalışmalar için timol mavisi ve bromfenol mavisini, krezol kırmızısı, bromkrezol

yeşili ve bromtimol mavisini kullanan, bu tipte fiber optik pH sensörleri rapor edilmiştir [12].

Floresans ve soğurma esaslı sensörler kadar sık kullanılmayan ancak pH algılamayı mümkün kılan, yansıma esaslı [6], enerji transferi esaslı [1], floresan ömrünün [7] ve kırılma indis değişiminin ölçülmesi [1] esaslı yöntemler de rapor edilmiştir.

Yansıma esaslı sensörde, optik fiberin ucuna tutturulan polimer yapılı bir kürenin pH etkisi ile büyümesi, başlangıçta yansıyan ışık miktarını değiştirmekte ve bu sayede pH algılanması mümkün olabilmektedir [6].

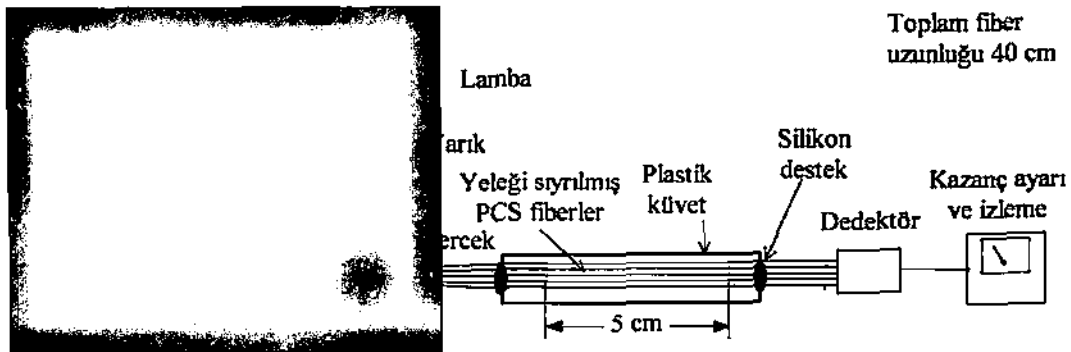
Enerji transferi esaslı sensörler, bir renk değişimini floresan ölçümüne dönüştürür. pH duyarlı vericiden (eozin), pH duyarlı bir alıcıya (fenol kırmızısı) enerji transferi esaslı bir fiber optik sensörün geliştirildiği rapor edilmiştir. Eozinin, floresan spektrumu, fenol kırmızısının temel formunun soğurma spektrumu ile üst üste biner. pH artarken fenol kırmızısının temel formunun konsantrasyonu da artar. Neticede eozinden fenol kırmızısına enerji transferinde bir artma ve eozinin floresan şiddetinde bir azalma meydana gelir [1].

Floresan ömrünün ölçümü esaslı sensörler pH hakkında oldukça kesin ve kararlı bilgiler verebilirler. Çünkü uyarılmış halin ömrü, indikatör sızıntısından, ışık kaynağı şiddetindeki dalgalanmalardan ve fotodedektör hassasiyetinden bağımsızdır [7].

pH ile yelek kırılma indisinin değişimini kullanan bir fiber optik pH sensörü geliştirilmenin mümkün olduğu gösterilmiştir. Bu amacı gerçekleştirmek için fiberin bir bölümünde yelek malzemesi olarak elektrostatik olarak bir polimere bağlanmış ve kırılma indisi pH ile değişen Phthalein veya sulfophthalein kullanılmıştır [1].

3. SÖNEN ALAN SOĞURMALI pH ALGILAMA

Sönen alanla indikatör arasındaki etkileşimin doğrudan gerçekleştiği (yelek sıyrılarak fiber özül doğrudan sıvı içerisine daldırıldığı) sensörün algılama bölgesinin şematik gösterimi Şekil 2'de; bu prensibe dayalı algılama düzeni Şekil 3'te verilmiştir. Verilen düzenlemenin, literatürdeki çok sayıda sensör tipinden farklılığı, algılamanın beşli fiber demetiyle gerçekleştirilmiş olmasıdır.



Şekil 3. Sönen alan soğurmalı fiber optik sensörle gerçekleştirilen pH algılama düzeni.

Sönen alan/indikatör etkileşme bölgesi



Şekil 2. Çok modlu plastik yelekli silika (PCS) fiberle sönen alan soğurmalı sensörün prensip şeması

Özden yeleğe doğru sızan sönümlü alanın büyüklüğü, özellikle çok modlu optik fiberlerde oldukça düşük seviyelerdedir. Ayrıca etkin kuplajlanmanın elde edilmesi çoğu zaman mümkün olmayabilir. Sensör düzenlemesi, öncelikle tek bir fiberle gerçekleştirilmiş, fakat bahsedilen güçlüklerden dolayı, fiberin çıkış ucunda yeterli güçlere ulaşamadığından (kazanç ayarının maksimumunda bile) algılama mümkün olmamıştır. Dolayısıyla fiber demetinin kullanılması sonucu;

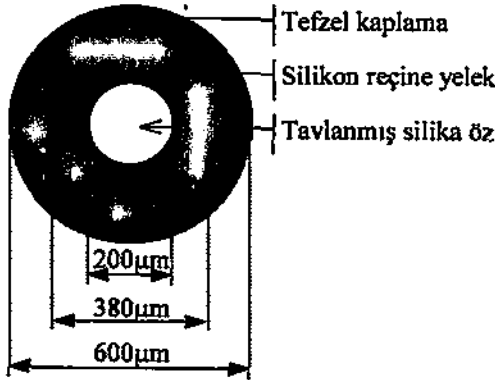
- 1) Işığın optik fibere kuplajı kolaylaşmıştır.
- 2) Sönen alanla algılanacak sıvının etkileşme yüzeyi artmıştır.
- 3) İşaret gürlüğü oranı ve demet çıkış ucunda ışığın dedeksiyonunu iyileştirmiştir.

Bu üç iyileşmeyi elde etmek için, beşli demet yerine, beşli demetteki bir fiberin çapının 5 katı büyüklükte tek bir fiber kullanmak aynı sonucu vermez. Çünkü bu durumda, bu tip sensörler için en önemli parametre olan yelek bölgesindeki modal kesirsel güç ($\eta = P_{\text{yelek}}/P_{\text{toplam}}$), 5 kat kötüleşir [12]. Beşli fiber demetine alternatif bir yaklaşım da, daha küçük çaplı, daha çok sayıda fiberden oluşan bir demet yapmaktır. Bu durumda çapın küçüldüğü ölçüde sönümlü alanda taşınan güç miktarı artacaktır fakat, plastik yeleğin sıyrılmasıyla silika özül kırılma gücü artacak ve işçilik zorlaşacaktır. Bu yüzden demetteki fiber sayısında ve fiber öz çapında bir optimum nokta belirlemek gerekir. Bu düzenlemede, merceğin odaklama yeteneği ve 200µm'lik öz çapına sahip PCS fiber göz önüne alındığında beşli demet tercih edilmiştir.

Sensörün ana kısımları; kaynak, optik fiber ve dedektördür. Sensörün kaynak ve dedektör kısımları WPA-S105 (İngiltere) spektrofotometresinin algılama amacına uygun olarak uyarlanmasıyla elde edilmiştir. S105, 400-900nm arasında çalışan, bir spektrofotometredir. Beyaz ışığın eldesinde; ön-odaklamalı, tungsten filamanlı, 6V ve 6W'lık lamba kullanılmaktadır. Spektrofotometrede, monokromatör olarak Holografik difraksiyon ızgarası (optik ağı) vardır. Şekil 3'te, mercek hariç taralı kısım spektrofotometrenin parçalarıdır.

Sensörün optoelektronik kısmı, tungsten filamanlı bir lambadan alınan beyaz ışığın optik ağı düşürülmesiyle elde edilen, dalga boyu seçmeli bir optik kaynak ve fiberde taşınan tek renkli ışığın çıkışta tekrar elektriksel işarete dönüştürüldüğü silisyum bir dedektörden oluşur. Bu haliyle sensör, spektrofotometrik ölçmelere olduğu kadar, farklı dalga boylarına tepki veren indikatörlerin kullanılmasına da imkan verir.

Algılama elemanı olarak (ve kaynaktan alınan ışığın taşınmasında), yapısı Şekil 4'te verilen PCS fiber kullanılmıştır.



Şekil 4. Demette kullanılan fiberin geometrik ve fiziksel özellikleri.

Şekil 4'te gösterilen tefzel kaplama ve silikon reçine yelek, kimyasal bir işleme gerek kalmaksızın, mekanik olarak kolayca kazanabilmektedir. Optik

fiberin iletim aralığı 400-1100 nm'dir ve 800 nm'deki zayıflatması yaklaşık olarak, 5 dB/km'dir.

Sensördeki plastik küvet (spektrofotometrenin orijinal parçası ve 5x1x1 cm ölçülerinde olan) saydam plastik malzemeli iki adet küvetin açık taraflarının birbirlerine silikonla tutturulması ile oluşturulmuştur. Algılama bölgesinin sağlamlığını artırmak için beşli fiber demeti de bu küvetlere silikonla yapıştırılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, çevre için daha tehlikeli olan atıksu pH'larının asidik bölgede olması sebebiyle, asidik bölgede duyarlı soğurucu indikatörler üzerinde çalışıldı. Bu indikatörlerden en uygun olanının seçilebilmesi için spektrofotometrik yöntemle soğurma piklerinin yaklaşık yerleri belirlendi. Yapılan ölçümlerin sonucu Tablo 1'de verilmiştir.

Sönen alan soğurmasında daha yüksek duyarlılıkların eldesi için, yelekteki sönmümlü alan gücünü en fazla yapmak, mümkün olan en uzun dalga boyunda çalışılması ile gerçekleştirilebileceğinden, pH algılamasında en uygun indikatör olarak Brom Krezol Yeşili (BCG) tercih edilmiştir (Bakınız Tablo 1) [12]. BCG'ye en yakın dalga boyu BPB'ye ait olduğundan alternatif bir algılama da bu indikatör kullanılarak gerçekleştirilebilir (Bakınız Tablo 2).

Tablo 1. Asidik bölgede ışığı soğuran bazı indikatörler ve yaklaşık soğurma pikleri.

İndikatör	Soğurma pikleri (nm)
Brom fenol mavisi (BPB)	~430 ve ~590
Brom krezol yeşili (BCG)	~390 ve ~615
Metil kırmızısı (MR)	515-540 arasında
Metil turuncusu (MO)	~390

Tablo 2. Uzun dalga boylarını soğuran bazı pH indikatörlerinin pH aralığı ve asit-baz rengi [11].

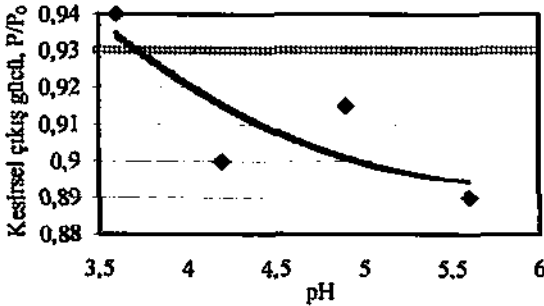
İndikatör	pH aralığı	Asit rengi	Baz rengi
Metil moru	0,0/1,6	Sarı	Mavi
Krezol kırmızısı	0,2-1,8	Kırmızı	Sarı
Timol mavisi	1,0-3,0	Kırmızı	Sarı
m-krezol moru	1,2-2,8	Kırmızı	Sarı
Kongo kırmızısı	3,0-5,0	Mor	Kırmızı
Metil oranj	3,1-4,4	Kırmızı	Oranj
Bromkrezol yeşili	3,8-5,4	Sarı	Mavi
Bromkrezol moru	5,2-6,8	Sarı	Mor
Bromfenol mavisi	3,0-7,0	Sarı	Mor

Ölçmeleri gerçekleştirmek için, değerleri asidik bölgede bulunan 7 sıvı hazırlandı. Sıvının pH'sını düşürmek için damla damla 0,1 M hidroklorik asit (HCl), yükseltmek için ise damla damla 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH) kullanıldı ve her birine eşit miktarda BCG eklendi. Elde edilen sıvıların pH'ları NEL (pH 900) pHmetresi ile sabit sıcaklık altında ölçüldü. İndikatörün eklenmesiyle sıvılarda, pH'nın artışına bağlı olarak; turuncudan, sarıya, açık yeşile, açık maviye ve maviye doğru bir renk değişimi gözlemlendi. Bu sıvıların külçe soğurma katsayılarını belirlemek için spektrofotometre ile 615 nm'deki soğurmaları ve transmittansları ölçüldü. Ölçüm sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Ölçümlerde kullanılan sıvıların 615 nm'deki özellikleri (taralı bölge indikatör geçiş bölgesidir).

pH	Soğurma, A	Transmittans, T, (%)
2,6	0,26	55
3,0	0,22	61
6,5	0,55	28

Sensörün kesirsel çıkış gücünün (P/P_0) pH ile değişimi, Şekil 5'teki grafikte gösterilmiştir. pH 2,6 ve 3,0 değerleri, geçiş bölgesinin dışında kaldığından grafiğe dahil edilmemiştir.



Şekil 5. İndikatör geçiş bölgesi için çözelti pH'sına göre sensörün kesirsel çıkış gücünün değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Geçiş bölgesi dışındaki bir pH değerinde, indikatörün kimyasal yapısı değişebildiğinden, yanıltıcı bilgiler ortaya çıkabilmektedir. Buna göre, Şekil 5'e bakıldığında, sensörün asidik bölgedeki tepkisinin yeterli olduğu görülebilir. Çünkü, 6,5'in altındaki pH değerlerinde, sensör çıkış gücü ayırt edilebilir şekilde düşmektedir. BCG'nin 4,2 pH ile 5,6 pH arasında en yüksek soğurmaya sahip olması sebebiyle, sensör, bu aralıklarda en düşük çıkış gücünü vermektedir. Bu

aralıktan uzaklaştıkça, indikatör boyanın duyarlılığı azalmakta ve sensörün çıkış gücü de artmaktadır. Buna göre, Şekil 5'teki tepki göz önüne alınarak, sensörden, örneğin atıksu pH'sını (asidik bölgede bulunan) algılamak ve daha sonra dengelemek amacıyla yararlanılabilir. TSE'ye göre, atıksulardaki pH değerinin 6-9 arasında olması gerektiğinden kurulum-noktası (set-point) kesirsel güç cinsinden 0,93 civarına ayarlanan (yaklaşık pH 6) bir otomatik kontrol devresiyle bir endüstriyel tesisin atıksuyu dengelenebilir. Kontrol sisteminde, genellikle prosesin düşük hızlarda seyretmesinden dolayı açık/kapalı kontrol bile kullanılabilir.

Şekil 3'te şematik gösterimi verilen sensör düzenlemesi bir prototip olması sebebiyle hacim ve ağırlık olarak laboratuvar ortamları dışında kullanışsız olabilir. Fakat deneysel çalışmanın amacı bir pHmetre yapmaktan çok pH algılaması gerçekleştirmek olduğundan, pratik ve kullanışlı bir pH sensörü gerçekleştirmek için yeterli bulgular elde edilmiştir. Bu bulgular, çalışılacak optik dalga boyunun (615 nm) ve kullanılacak indikatörün (BCG) belirlenmiş olmasıdır. Çok daha hafif, küçük hacimli ve taşınabilir bir sensörü gerçekleştirmek için; optik kaynak olarak kırmızı bir LED veya Lazer diyot (~630 nm) kullanılmalı ve pH indikatörü yepek malzemesine tutturulmalıdır.

Deneysel çalışma sonucunda, tasarlanan sensörle, indikatör geçiş bölgesinde (~3,5-5,5 pH arasında) pH değişimi ile sensör çıkış gücünün değiştiği ve pH algılamasının mümkün olacağı Şekil 5'ten görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] M.J.P. Leiner and P. Hartmann, Theory and practice in optical pH sensing, Sensors and Actuators B, vol. 11, pp. 281-289, 1993.
- [2] F. Baldini, Critical review of pH sensing with optical fibers, Proc. of SPIE, vol. 3540, pp. 2-9, 1999.
- [3] C. Egami, Y. Suzuki, O. Sugihara, H. Fujimura and N. Okamoto, Wide Range pH Fiber Sensor with Congo-Red- and Methyl-Red-Doped Poly (Methyl Methacrylate) Cladding, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 36, pp. 2902-2905, 1997.
- [4] B.D. Gupta, D.K. Sharma, Evanescent wave absorption based fiber optic pH sensor prepared by dye doped Sol-Gel Immobilisation Technique, Optics Communications, vol. 140, pp. 32-35, 1997.
- [5] U.H. Manyam, M.R. Shahriari, R. Mahmoud, M.J. Morris, Complete spectrum fiber optic pH sensor based on a novel fluorescent indicator doped porous sol-gel material, Proc of SPIE, vol. 3540, pp. 10-18, 1999.
- [6] Z. Shakhsher, W. R. Seitz, Single Fiber-Optic pH Sensor Based on Changes in Reflection Accompanying Polymer Swelling, Anal. Chem., vol. 66, pp. 1731-1735, 1994.

- [7] R.B. Thompson and J.R. Lakowicz, Fiber Optic pH Sensor Based on Phase Fluorescence Lifetimes, *Analytical Chemistry*, vol. 65, pp. 853-856, 1993.
- [8] A.D. Kersey, A Review of Recent Developments in Fiber Optic Sensor Technology, *Optical Fiber Technology*, vol. 2, 291-317, 1997.
- [9] K. Hotate, Fiber Sensor Technology Today, *Optical Fiber Technology*, vol. 3, 356-402, 1997.
- [10] R. Narayanaswamy, Optical Chemical Sensors: Transduction and Signal Processing, *Analyst*, vol. 118, pp. 317-322, 1993.
- [11] O.S. Wolfbeis, Chemical Sensing Using Indicator Dyes, *Optical Fiber Sensors*, ed. B. Culshaw, vol. 3, p. 53-107, Artech House, Norwood, 1997.
- [12] Ö.G. Saraçoğlu, Endüstriyel Atıksularda Fiber Optik Yöntemle pH Algılanmasının Teorik ve Deneysel Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniv. Fen Bil. Enst. 1999.