

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PETROL KAYNAKLI
HİDROKARBONLARDAN BTEX KOMPLEKS
GAZ KARIŞIMLARININ
SINIFLANDIRILMASI İÇİN QCM GAZ
SENSÖR DİZİSİ GELİŞTİRİLMESİ

ZAFER ŞEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PETROL KAYNAKLI
HİDROKARBONLARDAN BTEX KOMPLEKS
GAZ KARIŞIMLARININ
SINIFLANDIRILMASI İÇİN QCM GAZ
SENSÖR DİZİSİ GELİŞTİRİLMESİ

ZAFER ŞEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANLARI
Prof.Dr. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK
Dr. MİKA HARBECK

GEBZE
2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/01/2010 tarih ve 2010 / 03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/01/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zafer ŞEN'in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

ÜYE

: Prof. Dr. Rauf SÜLEYMANOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Şahin AKTAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: PETROL KAYNAKLI HİDROKARBONLARDAN BTEX KOMPLEKS GAZ KARIŞIMLARININ SINIFLANDIRILMASI İÇİN QCM GAZ SENSÖR DİZİSİ GELİŞTİRİLMESİ

YAZAR ADI: ZAFER ŞEN

Tez çalışması kapsamında oksim, oksim kompleksleri, ftalosiyanın ve polimer ara yüzey malzemeleri ile çalışıldı. Jetsprey metodu ile 80 adet QCM kaplanarak sensörler elde edildi.

Kaplama sonrasında elde edilen QCM sensörler BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen ve Ksilen) ve interfere olarak farklı kimyasal gruplarından seçilen kloroform, etilasetat, trietilamin ve propanol gazlarına karşı 4'er farklı konsantrasyonda ölçüldü. Ayrıca sensörlerin nem karakteristikleri incelendi. Sensörler %15, %40, %50, %60 ve %75 oranlarındaki nem tepkileri ölçüldü. BTEX ve interfere analitler farklı konsantrasyonlarda ve %15, %50 ve %75 nem ortamlarında sensörler üzerine gönderilerek ölçüldü.

Yapılan ölçümler sonrasında sensörlerin 30 adedi sensör özelliği (kararsızlık, geri dönüşümlü olmamaları, tekrarlanabilirlik, cevap süreleri) taşımaması nedeni ile elendi. Kalan sensörlerin BTEX, interfere analitler ve neme karşı karakterizasyonları yapıldı. Yapılan karakterizasyon işleminde oksim ve oksim komplekslerinden oluşan 8 adet sensör seçilerek bir dizi oluşturuldu. Bu sensörlerin cevap süreleri ve geri dönüşüm süreleri hesaplandı. Algılama limitleri (LOD) bulundu.

Oluşturulan dizinin BTEX ve interfere analitlere karşı frekans değişimlerinden yararlanarak PCA analizleri yapıldı. Yapılan PCA analizleri sonrasında BTEX bileşenlerinin nemsiz, %15 nemli ve %50 nemli ortamlarda birbirinden tamamen ayrıldığı bulundu ve sınıflandırıldığı görüldü. BTEX bileşenleri ile birlikte interfere analitlere sensörlerin tepkilerinden yola çıkılarak yapılan PCA analizinde ise BTEX bileşenleri ile interfere analitlerin nemsiz, %15 ve %50 nemli ortamlarda birbirlerinden tamamen ayrıldıkları bulunmuştur.

SUMMARY

THESIS TITLE: DEVELOPMENT OF A QCM GAS SENSOR ARRAY SYSTEM FOR THE CLASSIFICATION OF COMPLEX GAS MIXTURES OF PETROLEUM HYDROCARBON BTEX COMPOUNDS

AUTHOR: ZAFER ŞEN

In this study oximes, oxim complexes, phthalocyanines and polymers have been used as sensitive materials. 80 different QCM sensors were coated with the sensitive materials using the air-brush technique.

The coated QCM sensors were measured at four different concentration levels against BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene) and chloroform, ethyl acetate, triethylamine and propanaol which were selected from different chemical groups as interferents. Besides, the humidity response was studied. Sensors were exposed to different humidity conditions (15%, 40%, 50%, 60% and 75%). During the gas measurements (BTEX and interferent analytes) concentrations were changed in steps and the humidity background was changed between 15 – 75% r.h.

After the measurements 30 sensors were eliminated because of instability, irreversibility and unrepeatability. All remaining sensors were fully characterized in their sorption properties towards the selected analyte vapors in a background of dry air and at increasing humidity levels. 8 sensors being oximes and oxime complexes were selected for the final sensor array after this characterization. Response times, recovery times and limit of detection (LOD) were calculated.

Principal component analysis (PCA) was used to process the frequency response data of the QCM array. After the PCA analysis, BTEX components had been completely classified and separated from each other and from the interferent gases at humidity- free, 15% humidity and 50% humidity containing media.

TEŞEKKÜR

Gerek iş yaşantımda gerekse yüksek öğrenimim süresince sabrını ve desteklerini esirgemeyen kişiliği, sevecenliği ve çalışkanlığı ile bana her zaman örnek olan, tez çalışmam esnasında değerli fikirleri ve yardımları ile her zaman yanımda olan tez danışmanım ve değerli hocam Sn. Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tez konusunun belirlenmesindeki büyük katkıları ve gerek tez çalışmaları gerekse yazımı esnasında büyük desteklerini esirgemeyen, sorunları sabırla dinleyip çözüm üretmemde elinden gelen her türlü yardımı yapan ve ikinci tez danışmanlığımı üstlenen Sn. Dr. Mika HARBECK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gerek iş hayatımda gerekse tez çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunlarda değerli fikirlerini, bilgilerini ve manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım ve kankam Sn. Dilek ERBAHAR'a teşekkür ederim.

Gerek iş gerekse tez çalışmamda her türlü desteği veren bilgilerini ve deneyimlerini paylaşan, test sistemleri kurulumunda ve tez yazım süresince yardımları ve fikirlerini esirgemeyen Sn. Cihat TAŞALTIN'a teşekkür ederim.

Yüksek öğrenimim ve iş hayatımda her türlü desteklerini esirgemeyen ve idari danışmanlığımı üstlenerek idari problemlerimde yanımda olan hocam Sn. Doç. Dr. Emel MUSLUOĞLU'na, iş ve yüksek öğrenimim esnasında bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, tez çalışmamda kullandığım arayüzey malzemelerini senstezleyen Sn. Dr. İlke Gürol ve Sn. Y. Kimyager Gülay Gümüş'e, elektronik ile ilgili konularda değerli fikirlerini ve desteklerini esirgemeyen Sn. Doç.Dr. M.Ali EBEOĞLU ve Sn. Nejat ERTAN'a, destek ve yardımlarından dolayı Sn. Yadigar ARSLAN'a ve değerli fikirlerini esirgemeyen hocam Sn. Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

Dünyaya gözlerimi açtığımdan itibaren yanımda olan, maddi ve manevi her türlü desteklerini esirgemeyen babam Sn. Aliseydi ŞEN'e, özverili annem Sn. Sultan ŞEN'e, ablam Tülay, ağabeylerim Yılmaz ve Cemil ile kardeşlerim Lale ve Murat'a sonsuz minnet, şükran ve teşekkürlerimi iletirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
 GİRİŞ	 1
 GENEL BİLGİLER	 8
2. 1 BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilen)	8
2. 1. 1. Benzen	10
2. 1. 2. Toluen	12
2. 1. 3. Etilbenzen	12
2. 1. 4. Ksilen	13
2. 2. SENSÖRLER	14
2. 2. 1. Genel Bilgiler	14
2. 2. 2. Kimyasal Sensörler	15
2. 2. 3. QCM Gaz Sensörleri	18
2. 2. 3. 1. QCM Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi	18
2. 2. 3. 2. QCM Gaz Sensörlerinin Kütle Duyarlılığı	23
2. 2. 3. 3. QCM Gaz Sensörlerinin Elektriksel Eşdeğer Devresi	25
2. 2. 3. 4. Algılayıcı Arayüzey Madde - Gaz Etkileşmesi	28
2.3. TEMEL BİLEŞENLER ANALİZİ (PCA)	29
 DENEYSEL YÖNTEM	
3. 1. QUARTZ KRİSTALLER	32
3. 2. ALGILAYICI ARAYÜZEY MALZEMELERİ	33
3. 2. 1. KİMYASAL ARAYÜZEY MALZEMELERİNİN QCM YÜZEYİNE KAPLANMASI	33
3. 2. 2. SÜRÜCÜ DEVRE	35
3. 3. DENEYSEL DÜZENEK VE ÖLÇÜMLER	35
3. 3. 1. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLAR	35
3. 3. 2. SENSÖR TEST SİSTEMİ	36
3. 4. BULGULAR	39
 SONUÇLAR	 61
 KAYNAKLAR	 64
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
BTEX	: Benzen, Toluen, Etilbenzen ve Ksilen'i tanımlayan grup
QCM	: Quartz Kristal Mikrobals
PCA	: Principal Component Analysis (Temel Bileşenler Analizi)
Log K	: Bölünme Katsayısı
EPA	: Environmental Protection Agency (Amerika Çevre Koruma Ajansı)
MOSFET	: Metal Oksit Yarıiletken Alan Etkili Transistör Sensör
ChemFET	: Kimyasal Alan Etkili Transistör Sensör
IDT	: Inter Digital Transduser
MOS	: Metal Oksit Yarıiletken Sensör
AC	: Alternatif Akım
SAW	: Surface Acoustic Wave (Yüzey Akustik Dalga)
BAW	: Bulk Acoustic Wave
TSM	: Thickness Shear Mode (Kalınlık Makaslama Modu)
LOD	: Limit of detection (Algılama Limiti)
R	: Direnç
L	: İndüktans
C	: Kondansatör
Z	: Empedans
KHz	: Kilo Hertz
Hz	: Hertz
ng	: Nanogram
kCal/mol	: Mol başına kilo kalori
g/mol	: Mol başına gram
mmHg	: Milimetre civa
kg/m ³	: Metreküp başına kilogram
ml/dk	: Dakika başına mililitre
°C	: Derece Santigrat
vb.	: Ve benzeri
bkz.	: Bakınız

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. BTEX bileşenlerinin molekül yapıları	8
2.2. Toprak ve yer altı sularında BTEX'e bağlı kirlilik karakteristiği	9
2.3. Benzin içerisinde bulunan BTEX bileşenlerinin ağırlıkça dağılımı	9
2.4. Sensör sistemi temel bileşenleri	15
2.5. Bir kimyasal sensör sisteminin tasviri	16
2.6. QCM sensör yapısı	19
2.7. AT kesim quartz kristali	20
2.8. QCM kristalinde parçacık yer değiştirmesi ve akustik dalgalar	20
2.9. QCM kristalinde akustik dalgaların harmonikleri	22
2.10. a) QCM'in rezonans durumundaki eşdeğer devresi. b) ve c) Yüzeyi ince film kaplı QCM'in elektriksel eşdeğer devresi	26
3.1. QCM sensörün dikey kesiti	32
3.2. Jet-Sprey kaplama sistemi	34
3.3. Jet-Sprey kaplama sisteminde kullanılan sürücü devrenin şeması	35
3.4. QCM ölçüm hücresi	36
3.5. QCM sensör dizisi test sistemi şeması	38
3.6. Geliştirilen QCM sensör dizisi test sistemi	38
4.1. S29 nolu sensörün benzen tepkisi	39
4.2. S29 nolu sensörün benzen için konsantrasyona karşı tepki grafiği	40
4.3. S29 nolu sensörün farklı nem ortamlarında benzen tepkilerinin karşılaştırması (%0, %15, %50 ve %75 RH)	41
4.4. S29 nolu sensörün %15 nem ortamında benzen tepkisi	41
4.5. S29 nolu sensörün %50 nem ortamında benzen tepkisi	42
4.6. S29 nolu sensörün %75 nem ortamında benzen tepkisi	42
4.7. S29 nolu sensörün %15, %40, %50, %60 ve %75 neme karşı tepkisi	43
4.8. S1 nolu sensörün trietilamin tepkisi	43
4.9. S1 nolu sensörün trietilamin için konsantrasyona karşı tepki grafiği	44
4.10. S1 nolu sensörün farklı nem ortamlarında trietilamin tepkilerinin karşılaştırması (%0, %15, %50 ve %75 RH)	44
4.11. S1 nolu sensörün %15 nem ortamında trietilamin tepkisi	45
4.12. S1 nolu sensörün %50 nem ortamında trietilamin tepkisi	46

4.13.	S1 nolu sensörün %75 nem ortamında trietilamin tepkisi	46
4.14.	S21 nolu sensörün %15, %40, %50, %60 ve %75 neme karşı tepkisi	47
4.15.	Seçilen sensörlerin BTEX bileşenlerine karşı sensitivite oranları	50
4.16.	Seçilen sensörlerin interfere analitlere karşı sensitivite oranları	50
4.17.	S1 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	51
4.18.	S2 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	51
4.19.	S25 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	52
4.20.	S26 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	52
4.21.	S29 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	53
4.22.	S33 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	53
4.23.	S36 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	54
4.24.	S42 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	54
4.25.	BTEX bileşenlerinin nemsiz ortamda PCA analizleri	55
4.26.	Tüm analitleri nemsiz ortamda PCA analizleri	56
4.27.	BTEX bileşenlerinin %15 nemli ortamda PCA analizleri	56
4.28.	Tüm analitlerin %15 nemli ortamda PCA analizleri	57
4.29.	BTEX bileşenlerinin %50 nemli ortamda PCA analizleri	58
4.30.	Tüm analitlerin %50 nemli ortamda PCA analizleri	58
4.31.	Nemsiz ortamda BTEX bileşenlerinin bipolar grafikleri sensör dataları ile skor datalarının birlikte gösterimi	59
4.32.	Nemsiz ortamda BTEX bileşenleri ve interfere analitlerin bipolar grafikleri sensör dataları ile skor datalarının birlikte gösterimi	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Büyük çaplı ham petrolün denize/karaya döküldüğü olaylar	1
1.2. Kimyasal gaz sensörlerinin çeşitli uygulama alanları	3
2.1. BTEX Bileşenlerinin fizikokimyasal özellikleri ve kirlilik seviyeleri	10
2.2. Piezoelektrik kristal dönüştürücünün elektriksel eşdeğer devre elemanlarının fiziksel karşılıkları	26
3.1. BTEX bileşenleri ve interfere olarak kullanılan analitlerin konsantrasyon (K) değerleri	36
3.2. BTEX bileşenleri ve interfere olarak kullanılan analitlerin Antoine katsayıları	37
4.1. Değerlendirmeye alınan sensörlerin sensitivite değerleri	47
4.2. Değerlendirmeye alınan sensörlerin molekül şekilleri	48
4.3. Değerlendirmeye alınan bazı sensörlerin analitlere karşı tepki sıralaması ve varyasyonları.	48
4.4. Değerlendirmeye alınan sensörlerin molekül şekilleri	49

GİRİŞ

Çevre kirliliği, basitçe insan hayatı, hayvanların sağlığı, bitkilerin büyümesi üzerine etkileri olan zararlı malzemeler ile hava, toprak ve su kaynaklarının kirlenmesi olarak tanımlanır. Çevre kirliliği, özellikle 1800' lü yılların başlarında, petrol ve petrol türevlerinin yaygın olarak kullanılmaya başlanmasıyla büyük bir ivme kazanmıştır. Petrol ürünleri gerek enerji için yakıt olarak kullanımı gerekse birçok temel malzeme üretimi için hammadde özelliğinde olması ve bu malzemelerin (plastik, katran, ağır yağlar, kauçuk vs.) büyük bir süratle üretilip çevreye saçılması nedeniyle çevre kirliliğine büyük ölçüde etki etmektedir. Özellikle petrol ile çalışan makinelerin çok süratli bir biçimde üretilip hayata geçirilmesi, hava kirliliğini doruk noktasına ulaşmasına neden olmuştur.

Petrol hidrokarbonları diğer kirleticilere göre benzin, mazot, gazyağı, asfalt gibi ham petrol ürünlerinin taşınması ve arıtılması esnasında toprak ve su ekosistemini büyük oranda kirlettiğinden dolayı önemlidir. Endüstride halen yaygın olarak kullanılması ve buna bağlı olarak da kirliliklerin bu oranda artması, hidrokarbon kirliliğinin değerlendirilmesini ve karakterizasyonunu önemli kılmıştır. Dolayısı ile kirliliğin sınıflandırılması, miktarı, etki alanlarının tespiti büyük önem kazanmıştır.

Çizelge 1.1. Büyük çaplı ham petrolün denize/karaya döküldüğü olaylar [1]

Olay yeri	Tarih	Miktar (ton)
Özbekistan	02.03.1992	285.000
Basra Körfezi	23.01.1991	780-1.500.000
Angola Açık Deniz	28.05.1991	260.000
Güney Afrika Saldana Körfezi	06.08.1983	252.000
Basra Körfezi	04.02.1983	260.000
Meksika Körfezi	03.06.1979-23.03.1980	454-480.000
Trinidad&Tobago	17.07.1979	287.000
Fransa, Brittany	16.03.1978	223.000

Hidrokarbon kirliliği, petrol tanklarından veya borulardan oluşan sızıntılar, yasal olmayan yollardan atıkların imhası, depolamanın güvenlik unsurlarına dikkat edilmemesi veya güvenlik prosedürlerine uyulmaması sonucu oluşabilir. Hidrokarbon kirliliğine neden olabilecek diğer alanlar petrol taşıma boruları, gemiler, tankerler, pompa istasyonları, limanlar gibi alanlar haricinde petrol üretimi esnasında kullanılan rafineriler, taşınım için oluşturulmuş olan alt yapı sistemlerinin bulunduğu alanlardır. Çizelge 1.1.'de petrolün taşınması esnasında meydana gelen büyük çaplı sızıntılar gösterilmiştir. Kirlilik oluşumuna sebep olabilecek diğer alanlar ise petrol istasyonları, kimya fabrikaları, araba tamirhaneleridir.

Petrol ürünleri polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), BTEX bileşikleri, benzen ve türevleri, siklo-alkan zincirleri gibi kompleks toksik bileşikler içerir ve bulaştığı takdirde toprak kaynağının tarımsal, endüstriyel veya tekrar kullanılabilirlik amaçlarına hizmet edemeyecek şekilde bozulmasına ve fiziksel-kimyasal-biyolojik niteliklerini kaybetmesine yol açar. Örnek vermek gerekir ise söz konusu düşük çözünürlüklü ve yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar, toprağa strüktürel yapı kazandıran hava ve su ile dolu boşlukları işgal ederek organik madde dönüşümleri için gereken hava ve su kaynaklarını sınırlar ve dolayısı ile olağan biyolojik aktiviteleri olumsuz etkilerler. Karakteristik özelliklerine bağlı olarak bazı hidrokarbonlar toprağın aktif yüzeyleri (kil ve organik kolloidler) tarafından tutulurken BTEX grubu gibi bazı hidrokarbonlar yüksek çözünürlüklerinden dolayı hızla hareket edip yeraltı su kaynaklarına ulaşabilirler. Bu nedenle petrol ürünlerinin yapısal özellikleri toprak kirliliği açasından önemli bir konudur.

Değişik ortamlardaki kimyasal ve biyokimyasal bileşiklerin belirlenmesi teknolojik önemlerinin yanı sıra insan ve çevre sağlığı için de oldukça önem arz etmektedir. Ortamdaki bu bileşikleri belirlemek için genelde gaz kromatografisi, kütle spektrometresi, atomik absorbsiyon spektrometresi, iyon kromatografisi vb. analitik cihazlar kullanılmaktadır [2]. Bu yöntemler hassas ve kesin sonuçlar vermesine karşın örneklerin toplanmasını, örnek hazırlanmasını ve laboratuvar ortamına taşınmasını gerektirdiğinden dolayı pratik uygulamalar bakımından amaca pek uygun değildir.

Günümüzde artık kirlilik tespitlerinin anlık olarak takibi şüphelenilen bölgede numune almaya gerek kalmadan sahada ölçüm yapmak ve kirlenmiş alanlara daha erken önlem almak bakımından oldukça önem kazanmıştır. Kimyasal sensörler bu ve benzeri uygulama alanlarında kullanıma oldukça uygundur. Bu tür sebeplerden dolayı örnek ile doğrudan etkileşen, örnek hazırlamayı gerektirmeyen, düşük maliyetli, küçük hacimli ve mikroelektronığa uygunluğu nedeni ile kimyasal sensörlere olan ilgi gün geçtikte artmaktadır [3].

Sensörler herhangi bir ortamdaki fiziksel değişimlerden etkilenecek kendi bünyelerinde meydana gelen değişimleri elektriksel sinyaller olarak veren aygıtlardır. Gaz ortamında çalışan ve gazların ortamda varlığını, konsantrasyonunu, türünü ölçmeye yönelik kullanılan aygıtlara ise gaz sensörleri denir. Gaz sensörleri uygulama alanları olarak endüstriden sağlığa, tarımdan çevreye, savunmadan güvenliğe kadar çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Çizelge 1.2.'de kimyasal sensörlerin uygulama alanları gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Kimyasal gaz sensörlerinin çeşitli uygulama alanları [4]

ALAN	UYGULAMA
PETRO-KİMYA/BOYA	Petrol, doğal gaz boru hatlarında, rafinerilerde sızıntı kontrolü vb.
MADENCİLİK	Yanıcı, patlayıcı gaz kontrolü vb
KOZMETİK/ PARFÜM	Üretimde kullanılan gazların kontrolü vb.
OTOMOTİV	Ekzost gazlarının kontrolü vb.
GIDA/İÇECEK	Gıda kalite analizi, raf ömrü veya bozulma tayini, ürün sınıflandırma, kalite-kontrol vb.
EV GEREÇLERİ	Buzdolabı veya fırında gıda, çamaşır makinesinde kirlilik kontrolü vb.
SAĞLIK/İLAÇ	Tıbbi, biyolojik analiz ve teşhis; solunum gazlarının kontrolü vb.
TARIM	Zehirleyici tarım ilaçlarının kontrolü vb.
ÇEVRE	Hava kirliliğinin, atık maddelerin kontrolü vb.
SAVUNMA	Kimyasal harp maddelerinin, biyolojik harp maddelerinin tespiti, mayın ve patlayıcı maddelerin bulunması vb.
GÜVENLİK	Güvenlik geçiş-kontrolleri / Havaalanı, tünel, metro vb. gibi topluma açık yerlerin güvenliği / Toplu ulaşım araçlarının güvenliği / Kazazedeler veya kayıp insanların bulunması / Uyuşturucu maddelerin bulunması / Yangın, alev veya duman tespiti vb.

İlk olarak Sauerbrey bir piezoelektrik malzeme olan quartzın daha önceden bilinen salınım frekansının kristal üzerindeki kütleden etkilendiği gerçeğinden yola çıkarak quartz kristal rezonatörü metalik ince film kaplaması sırasında film kalınlığını belirlemek amacıyla kullanmıştır [5].

Quartz kristal mikrobalsın (QCM) gaz sensörü olarak kullanımı ise ilk defa 1964 yılında King'in çalışmaları ile başlar [6,7,8]. King çalışmasında kimyasal bir ara yüzey kaplanmış quartz kristalinin bazı gazlar için sensör olarak kullanılabileceğini göstermekteydi ve bu çalışması Saurbrey denklemlerini esas almaktaydı. Saurbrey denklemi QCM sensörün yüzeyinde meydana gelen kütle değişiminin QCM sensörün frekansındaki değişme ile orantılı olduğunu göstermiştir. Daha sonraki süreçte pek çok araştırmacı bu yöntemi değişik gazları algılamak için kullanmıştır.

Sudaki kirlilik toprak kirliliği ile çok yakından ilişkili olduğundan dolayı öncelikle petrol bileşenlerinin kimyasal sensörlerle doğrudan sıvı fazdan algılanması üzerine yapılan çalışmalara bir göz atmakta fayda vardır. Bu konu ile ilgili olarak Collins et al. [9] aromatik kirliliklerin tespiti için QCM kristali üzerine immobilize edilmiş olan p-tert-Butilcalix[4]arentetatriol'un tek tabakalarının kullanılışını tanımlamaktadırlar. Gürol ve ark. [10] sıvı ortamda kirliliği tespit etmek için QCM üzerine ftalosyaninleri kullanmıştır. Bir başka çalışmada ise Edwards et al. [11] algılayıcı malzeme olarak polimerleri kullanarak optik sensörlerle çalışmıştır. Ho et al. [12] ve Strakova [13] sırasıyla metal oksit tabanlı iletken sensörler ile polimer kaplı SAW aygıtlarının sensör serilerini bu sensörlerin sıvı sisteme uygun olmamalarından dolayı suda çözünmüş uçucu organik bileşikleri bir yarı geçirgen membran vasıtasıyla algılamak için önermişlerdir.

Yapılan çalışmalarda genel olarak, örnek üzerindeki gaz fazın içindeki uçucu organiklerin doğrudan algılanması tercih edilmiştir. Müteakip verilen referanslar BTEX bileşenleri ile doğrudan ilişkili güncel sensör teknolojilerini tanımlamaktadır. Lin et al. [14] Cl ile katkılanmış poliprollü (PPyCl) film bazlı iletken sensörleri anlatmıştır ve Barisci ve ark. [15] buhar faz içindeki BTEX bileşiklerini tespit etmek için farklı şekilde katkılanmış poliprol polimer tabanlı bir diziyi kullanmıştır.

Algılayıcı malzeme olarak katkılanmış poliprol neme karşı son derece hassastır. Bu konuyu kapsayan bir ölçüm veya strateji bulunmamaktadır. Ayrıca, hiç karışımlar ölçülmemiştir. Mirmohseni et al. [16] polistren ile modifiye edilmiş tek bir QCM kullanmıştır. Veri analizleri Temel bileşen analizleri (PCA) ile BTEX bileşiklerinin farklı adsorpsiyon ve desorpsiyon dinamiğini dikkate alınarak tek quartz kristalin zamana bağlı tepkileri kullanarak yapılmıştır. Zamana bağlı sensör sinyallerine dayanan yöntemler kontrollü laboratuvar dışında pratik uygulamaları için çok önemlidir. Bunun sebebi de sonuçların akış hızındaki ve diğer parametrelerdeki salınımlardan kaynaklanan kontrolsüzlüktür. Bunun yanında karışımlar için hiç bir çalışma rapor edilmemiştir. Hassan et al. [17] algılayıcı malzeme olarak kaliksarenleri kullanarak optik algılamayı göstermişlerdir. BTEX bileşenlerini ölçmek için temel yetenek [16]' de gösterilmiştir. Fakat karışımların ölçümleri ve sınıflandırılmaları için tek sensör yeterli değildir. Fietzek et al. [18] ftalosyanin ve ticari polimerlerin BTEX buharlarına karşı cevaplarını karşılaştırmıştır. Ftalosyaninin aromatik bileşiklerin algılamasında daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Bununla beraber tekrarlamak gerekirse şimdiye kadar bu alanda ayırım gücü gösterilmemiş, karışımlar çalışılmamış ve nem etkisi araştırılmamıştır.

BTEX algılama hakkındaki bu genel çalışmalara yakın çalışmalar diğer araştırmacıların uygulamaya yönelik çalışmalarıdır. Fakat çalışmalar bu yönde de çok sınırlıdır. Byström [19] kirlenmiş toprağın içinden petrol bileşiklerinin tespiti için QCM sensör dizili taşınabilir bir cihaz yapmıştır. Bu cihaz ile yapılan testlerde belirli uçucu hidrokarbonları test edebilme yeteneği, farklı kaplama malzemeleri ile kaplanmış 6 QCM sensörü kullanmak ve sensör algılama odacığının içine birkaç farklı hidrokarbon gönderilerek karakteristik cevaplarını kaydetmek suretiyle yapılmıştır. Sadece tek analitler laboratuvarında test edilmiş olup gerçeğe uygun koşullar altında sınıflama çalışması yapılmamıştır. Böylece, Byström bu cihazın alanda birçok yönden hızlı ve kabul edilebilir doğru analizleri yapabileceğine sonucuna varmıştır. Fakat bu cihazın birçok yönden daha üzerinde çalışılmasına ve geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Batereau [20] kirlenmiş topraklarla kaplı bir arazinin kirliliğinin tespiti için metal oksit iletken sensörlerle ve QCM'in kombinasyonlarını kullanarak etraflıca ve ayrıntılı bir çalışma yapmıştır. Bunun yanı sıra, kirlenmenin derinlik profilini çıkarmak amacıyla örneklemek için sensör sistemine bağlı bir matkap ucu sistemi tasarlamışlardır. Bu çalışma kirliliğinin sınıflandırılması ve

miktarının belirlenmesi amacıyla BTEX ve klorkarbonlara benzer bileşikleri hedeflemiştir. Raporlarında, çeşitli hallerde çalışmaların sonuçlarını sunmuşlar ve geniş bir alanda ön tarama yapabilen ve çok sayıda örnek test edebilen bir sensör sistemi olduğu sonucuna varmışlardır. İddialarını yapmış oldukları maliyet avantajı hesapları ile ispat etmişlerdir. Ancak QCM sensörleri tasarlanmış uygulamalar için duyarlılıkta yetersizlik göstermiştir. Böylece, yalnızca MOX sensörlerini kullanmışlardır. Fakat bir sensör dizisindeki QCM sensörleri karışımlarının sınıflandırılması için son derece önemlidirler ve sonuç olarak onların sisteminin sınıflandırma ve ayırma yetenekleri son derece sınırlıdır. Arnold et al. [21] toprağın derinlik çözünürlüğüne çabuk taranması için Karlsruhe Micronose Kamina temelli bir sensör dizisi ile toprağın havası ile çalışmışlardır. Kamina çip üzerinde sensör dizisi elde etmek için sıcaklık gradyanını ve artan kalınlıkta difüzyon katmanını kullanarak tek Pt katkılı SnO₂ filmden yapılan bir sensördür. Testler, modülü çeşitli potansiyel toprak kirleticilerine maruz bırakarak gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber bütün testlerin tek bileşenli denemeler olduğu (karışım olmadığı) itiraf edilmiştir. Genelde tabiatta karşılaşılan çok bileşenli kirleticiler için kirleticiler karakterizasyonunu özetlemeye yönelik daha tarayıcı sinyal desen analizine ihtiyaç vardır. Ölçümler laboratuvar ortamında yapay koşullar altında gaz karışım sistemi kullanarak ve herhangi bir anda yalnızca bir gaza maruz bırakarak yapılmıştır. Gerçek örnekler veya gaz karışımları kullanarak veya interfere gazlar etkilerini göstererek yeteneklerini kanıtlayan sonuçlar sunulmamıştır.

Bu çalışma kapsamında BTEX bileşenleri ve çeşitli interfere analitler kullanılarak bir sensör dizisi geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu sensör dizisi BTEX bileşenlerini kendi aralarında algılayıp tanımlayabilecek ve diğer interfere analitler ortamda bulunduğunda BTEX grubunu ayırt edebilecek bir dizi olması hedeflenmiştir. Bu kapsamda BTEX bileşenleri ve interfere olarak seçilen analitler için TÜBİTAK MAM Sensör Teknolojileri Proje Grubu tarafından sentezlenmiş çeşitli arayüzey malzemeleri seçilmiş bunlar QCM kristaller üzerine püskürtme yöntemi ile kaplanarak hedef analitlerin tespiti için bir QCM kimyasal sensör dizisi oluşturulmuştur. Daha sonra bir test sistemi kurularak oluşturulan QCM sensör dizisinin hedef analitlere, interfere gazlara ve neme karşı tepkileri incelenerek karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar istatistikî bir metot olan Temel

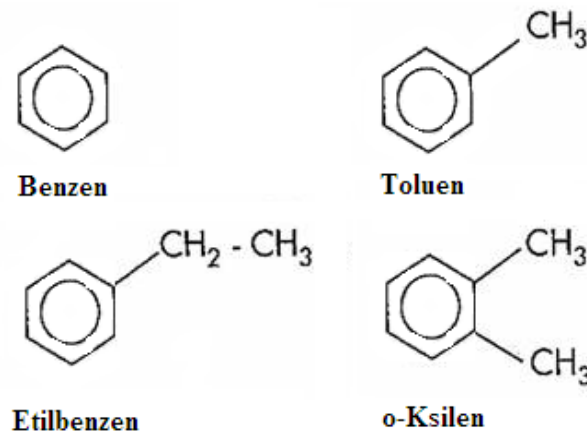
Bileşenler Analizi (PCA-Principal Component Analysis) yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

GENEL BİLGİLER

Bu bölümde BTEX bileşenleri, özellikleri çevreye, insan sağlığına etkisi ve önemi hakkında bilgi verildikten sonra kısaca sensörler ve türleri anlatılacaktır. Sonrasında ise QCM sensörlerin yapısı, çalışma prensipleri, elektriksel karakterizasyonu ara yüzey gaz etkileşimleri hakkında bilgiler verilmiştir. Son olarak ise istatistiki bir sınıflandırma metodu olan Temel Bileşenler Analizi (PCA) anlatılmıştır. İlgili alıntılar için referanslar verilmiştir.

2. 1. BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilen)

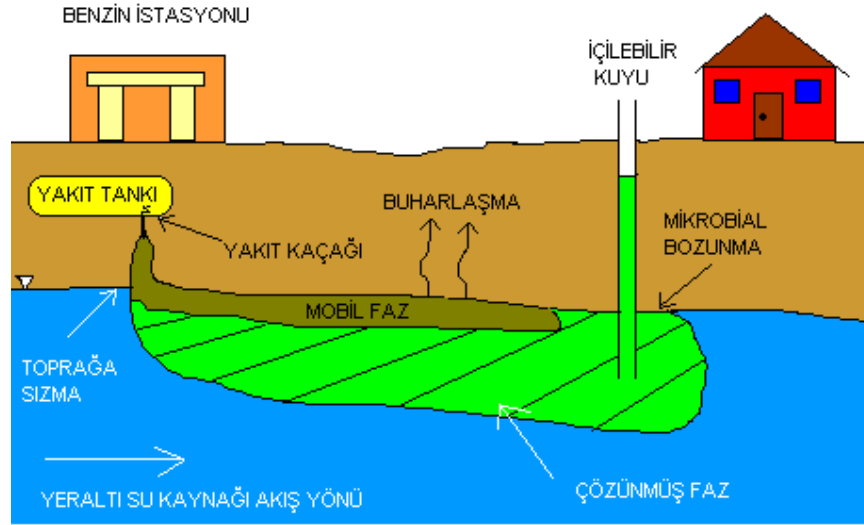
BTEX terimi benzin gibi petrol hidrokarbonlarının içinde bulunan benzen, toluen, etil benzen ve ksilen (o-ksilen, p-ksilen ve m-ksilen) bileşiklerini tanımlayan ve bu bileşiklerin baş harfleri ile adlandırılan bir uçucu organik gurubudur. Şekil 2.1’de BTEX’i oluşturan bileşiklerin moleküler yapıları verilmiştir.



Şekil 2.1. BTEX bileşenlerinin molekül yapıları

Yeraltı su kaynaklarını ciddi şekilde tehdit etmeleri son yıllarda BTEX’ler üzerine olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Bunda başlıca neden benzen ve diğer BTEX bileşenlerinin yüksek oranda kanserojen olması, toprak ve yeraltı su kaynaklarına hızlı bir biçimde karışmasıdır. Şekil 2.2. de bir benzin istasyonunun yakıt tankında meydana gelen kaçağın toprak ve yeraltı sularına nasıl karışabileceği, topraktaki hava

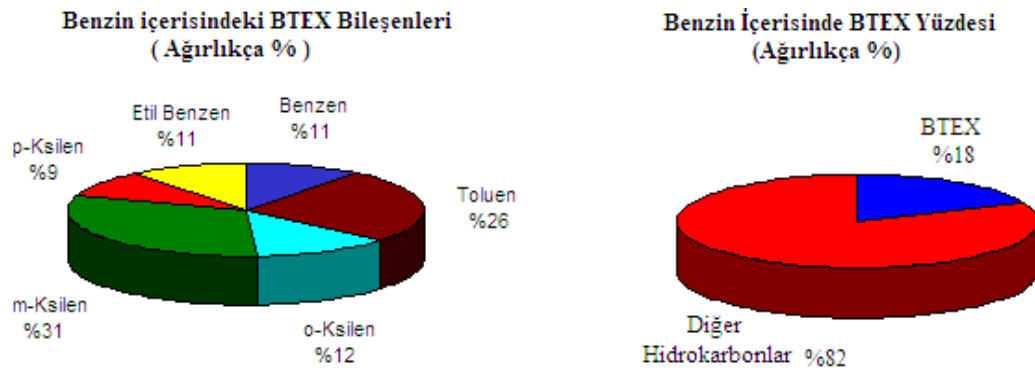
boşluklarından buharlaşması, yer altı sularında çözünmesi ve kullanım alanlarına nasıl girebileceği gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.2. Toprak ve yer altı sularında BTEX'e bağlı kirlilik karakteristiği[22]

BTEX bileşenleri yoğunlukla rafineriler, benzin istasyonları, gazlaştırma alanları ve yakıt çalışmalarının yapıldığı alanlarda bulunur.

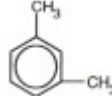
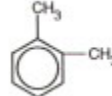
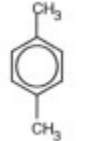
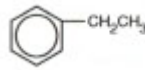
En fazla tüketilen petrol ürünlerinden olan benzin içerisinde 200'den fazla bileşik bulunmaktadır. BTEX bileşenleri benzin içerisinde ağırlıkça %18'lik bir paya sahiptir. Şekil 2.3. de Benzin içerisindeki BTEX yüzdesi ve BTEX bileşenlerinin oranları verilmiştir.



Şekil 2.3. Benzin içerisinde bulunan BTEX bileşenlerinin ağırlıkça dağılımı [22]

Yüksek suda çözünürlükleri ve düşük logK değerlerine sahip olmalarından (bkz. Çizelge 2.1) dolayı bu bileşikler suda çözünmeye veya toprak içerisindeki hava boşluklarından buharlaşmaya meyillidirler. Hidrofilik (suyu seven) doğasından dolayı toprak parçacıkları ile çok fazla etkileşmezler ve uygun koşullarda kaynaktan uzak mesafelere taşınabilirler.

Çizelge 2.1. BTEX Bileşenlerinin fizikokimyasal özellikleri ve kirlilik seviyeleri

	Benzen	Toluen	m-Ksilen	o-Ksilen	p- Ksilen	Etilbenzen
Kimyasal Yapı						
Kimyasal Formül	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Molekül Ağırlığı (g/mol)	78	92	106	106	106	106
Sudaki Çözünürlük (mg/l)	1700	515	-	175	198	152
Buhar Basıncı (20 C'de) (mm Hg)	95.2	28.4	-	6.6	-	9.5
Yoğunluk (20C'de)	0.8787	0.8669	0.8642	0.8802	0.8610	0.8670
(log K) (20 C'de)	2.13	2.69	3.20	2.77	3.15	3.15
Henry Sabiti (20 C'de) (kPa m ³ /mol)	0.55	0.67	0.70	0.50	0.71	0.80
Polarite	-	-	-	-	-	-
Biobozunurluk	Aerobik	Anaerobik /Aerobik	Aerobik	Aerobik	Aerobik	Aerobik
Maksimum Kirlilik Seviyesi (mg/l)	0.005	1	10 *	10 *	10 *	0.7

2. 1. 1. BENZEN

Benzol olarak da bilinen benzen renksiz ve hoş kokulu bir sıvıdır. Hava ortamında çabuk buharlaşır ve sudaki çözünürlüğü çok azdır, yüksek yanıcılığa sahiptir. Çoğu insan hava ortamında 60 ppm benzeni koku yoluyla algılayabilir ve su içerisinde 0,5-4,5 ppm benzen tat yoluyla algılayabilir [23]. Benzen hava, su ve toprakta bulunur. Doğal ve endüstriyel yollardan elde edilebilir. Fizikokimyasal özellikleri çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Benzen, 1825 yılında Michael Faraday tarafından keşfedildi. Yaklaşık sekiz sene sonra başka araştırmacılar aynı maddeyi benzoik asitin kireçle oksidasyonundan elde ettiler. 1845'te August Wilhelm von Hofmann benzen olarak adlandırdığı aynı maddeyi elde etmek için kömür katranı kullandı [23]. Günümüzde çoğunlukla petrolden elde edilmektedir. Ayrıca volkanik hareketler ve orman yangınları da benzen doğal benzen kaynaklarıdır.

Sanayide plastik imalinde kullanılan stiren ve fenolün sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan benzen aynı zamanda, naylon bileşenlerinde, sentetik deterjan imalinde kullanılır. Uçak yakıtında, boya yapmaya yarayan anilinin başlangıç maddesi ve böcek öldürücü olarak da benzen kullanılır. Benzen aynı zamanda iyi bir çözücüdür.

Çevreye yayılımında ana kaynak endüstriyel proseslerdir. Toprak veya su içerisinden havaya karışan benzen hava ortamında birkaç gün içerisinde diğer kimyasallara bozunur. Yağmur, kar vb. doğa olayları benzenin havadan tekrar toprağa taşınmasına neden olabilir. Toprak ve su ortamında bozunması yavaş olan benzen bu ortamlardan kolaylıkla yer altı sularına nüfuz edebilir. EPA verilerine göre ABD'de 1684 ulusal öncelikli alandan 1000'inde benzene rastlandığını bildirmiştir [23].

Benzen nefes yolu ile vücuda girerek bilinç kaybı, baş dönmesi, uyuklama gibi fizyolojik etkilere neden olabilir daha da önemlisi kemik iliğine etki etmesi nedeni ile anemi ve lösemiye neden olabilmektedir [23]. Kan hücrelerini öldürmesi nedeni ile kanserojen madde sınıfındadır. Endüstriyel yayılım, motorlu araçların egzozları, otomobil servis istasyonları, sigara dumanı havada düşük seviyede de olsa benzen maruziyetine neden olur. Yapıştırıcılar, boyalar, mobilya cilaları ve deterjanlar gibi benzen içeren ürünler de benzen maruziyetine neden olurlar. Ayrıca benzen üreten veya kullanan endüstriyel ortamlar ile benzin istasyonları yoğun oranda benzen buharı bulunan ortamlardır.

2. 1. 2. TOLUEN

Toluen ayırt edici bir kokusu olan renksiz bir sıvıdır. Toluen doğal ham petrolün içerisinde bulunur. Ham petrolden benzin ve diğer yakıtların elde edilmesi işlemleri sırasında elde edilir. Toluen havada 8 ppm konsantrasyondan itibaren koklanabilir ve 0,04-1 ppm aralığında suda tadılabilir [24]. Genel olarak boyalarda ve boyaları inceltmek için çözücü olarak kullanılır. Bunun yanı sıra kauçuk, mürekkep, yapıştırıcı, cila yapımında kullanılır. Ayrıca bazı baskı ve deri tabaklama süreçlerinde de kullanılmaktadır. Toluenin fizikokimyasal özellikleri çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Genel kullanım alanları dışında bazı tehlikeli atık alanlarında toluene maruz kalınabilir. EPA, ABD'de 1998 yılında tehlikeli atık alanları çevresinde incelenen kuyu suyu veya yüzey suyu kaynaklarının %99'unda incelenen toprak alanlarının %77'sinde toluen bulunduğunu bildirmiştir. Ayrıca incelenen 1591 ulusal öncelikli alandan 959'unda toluene rastlandığını bildirmiştir[24].

Toluen soluma yolu ile canlı vücuduna girmesi haricinde kirlenmiş yer altı su kaynaklarının kullanılması veya kirlenmiş topraktan da insan vücuduna girebilir. Toluen buharının solunması sarhoş edici bir etki yapabilmekle beraber yüksek dozda solunması bulantı ve kusmaya neden olabilir. Toluen çok düşük su çözünürlüğüne sahip olduğundan idrar, ter vb. gibi normal yollardan vücuttan atılamaz.

2. 1. 3. ETİL BENZEN

Etilbenzen kokusu benzine benzeyen renksiz bir sıvıdır. Ortamdaki konsantrasyonu 2 ppm olduğunda koku yoluyla algılanabilmektedir. Oda sıcaklığında buharlaşır ve kolaylıkla yanar. Petrol içerisinde bulunur, stiren ve plastik malzemelerin üretiminde kullanılır. Ayrıca benzin, boya, mürekkep, zirai ilaçlar, halı yapıştırıcıları, cila ve tütün mamüllerinde bulunur. Etilbenzenin fizikokimyasal özellikleri çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Etil benzen kolay buharlaşabilmesi nedeni ile toprak ve sudan havaya kolaylıkla buharlaşır. Toraktaki etilbenzen yer altı sularını kirletebilir. Havada güneş ışığının da etkisi ile 3 günden daha kısa bir sürede bozunur. Nehirler, limanlar gibi yerüstü sularında ise etilbenzen sudaki mevcut diğer bileşikler ile reaksiyona girerek bozunur [21]. Toprakta ise toprakta bulunan bakteriler etilbenzenin bozunmasını sağlar. Etilbenzen özel veya kamuya ait içme suyu kuyularında nadir rastlanmakla beraber atık alanları ve yeraltında bulunan yakıt depolama tanklarının yakınında bulunan kuyularda yüksek oranda bulunabilmektedir. Benzin ve diğer yakıt sızıntıları, endüstriyel atıklar topraktaki kirlenme nedenlerindendir. EPA ABD’de 1689 ulusal öncelikli alandan 829’unda etilbenzene rastlandığını bildirmiştir [25].

Etilbenzen kirlenmiş yer altı sularının tüketilmesi ve kullanılması veya solunma yolu ile insan vücuduna girer. Vücutta diğer kimyasallara bozunurlar ve en fazla iki gün içerisinde idrar yolu ile vücuttan atılır. Kısa süreli maruziyetlerde göz ve boğazda tahrişe uzun süreli maruziyetler de ise baş dönmesi ve sersemliğe neden olur [25].

2. 1. 4. KSİLEN

Ksilen benzen halkasına bağlan metil gruplarının yerleşimine göre üç farklı izomerin (orto, para, ve meta ksilen) ortak adıdır. Çizelge 2.1.’de ksilen izomerlerinin molekül yapıları ve fizikokimyasal özellikleri verilmiştir. Ksilen sentetik bir malzemedir ve kimya endüstrisinde petrolden elde edilir. Tatlı renksiz ve yanıcı bir kimyasal olan ksilen doğal olarak ise petrol, kömür katranından elde edilir. Bunun yanı sıra azda olsa orman yangınları sırasında ortaya çıkar. Genelde çözücü olarak kullanılmakla birlikte baskı, kauçuk, kumaş, elyaf ve deri sanayinde kullanılır. Ayrıca temizlik malzemelerinde, boyalar için tiner ve vernik üretiminde kullanılır.

Ksilen kolay buharlaşma ve yanma özelliğine sahiptir. Su ile iyi karışmamasına rağmen alkol ve diğer pek çok kimyasal ile kolayca karışabilir. Çoğu insan 0.08-3.7 ppm ksileni koku tolu ile tanımlayabilir ve su içerisinde ki 0.53-1.1 ppm ksileni tat alma yolu ile hissedebilir [26].

Ksilen sıvı olduğundan toprağa, yüzey sularına (dere, nehir ve akarsular) ve yer altı sularına kolaylıkla bulaşabilir. Çevreye üretim, paketlenme, taşınma ve kullanım sırasında yayılabilir. Kirlenmiş toprak ve su içerisinde kolayca havaya buharlaşır ve güneş ışığı ile bir-iki gün içerisinde daha az zararlı kimyasallara bozunur. Ayrıca sürekli kirlilik kaynağı ve yayılımı olan humus ve yüzey sularında yüksek konsantrasyonda bulunur. EPA ABD’de 1684 ulusal öncelikli alandan 840’ında ksilene rastlandığını bildirmiştir [26].

Benzin, boya, vernik gibi pek çok tüketici ürününde bulunan ksilen insan vücuduna solunum ve deri yolu ile nüfuz eder. Ayrıca ksilen ile kirlenmiş yiyecek veya suyun tüketilmesi ile sindirim sistemine karışır. Uzun süre yüksek konsantrasyonda ksilene maruz kalınması baş ağrısı, baş dönmesi denge ve kas problemlerine neden olur [26].

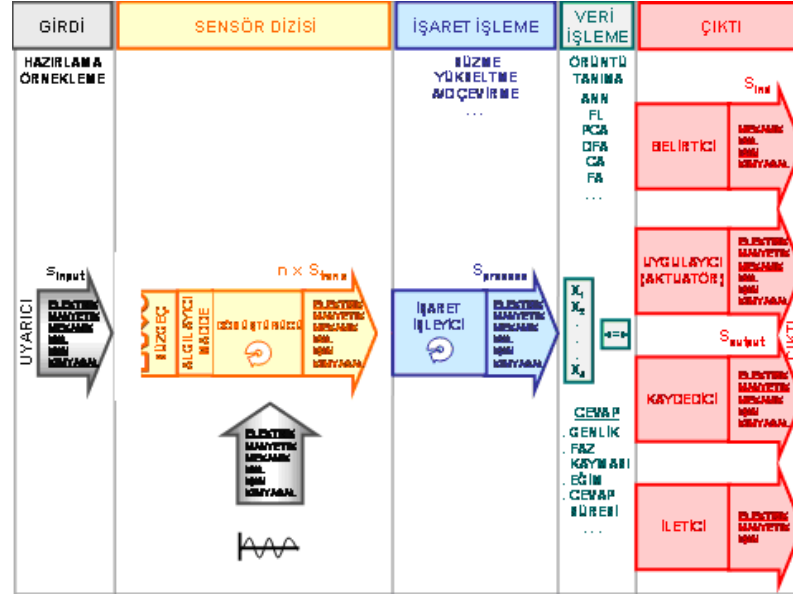
2. 2. SENSÖRLER

2. 2. 1. GENEL BİLGİLER

Sensörler ölçülen fiziksel özellik, miktar ve koşulları kullanılabilir elektriksel miktara dönüştüren araçlar olarak tanımlanabilir. İnsanlar çeşitli yöntemlerle bilgiye ulaşsalar da ancak duyu organları vasıtasıyla bunları algılayabilmektedirler. Bir fiziksel ya da kimyasal uyarım, genellikle canlı organizmalarda duyu organları ile kimyasal prensiplerle ölçülürken; elektriksel olmayan fiziksel ya da kimyasal uyarımın bulunduğu form, geliştirilen sensörler ile diğer bir forma ve genellikle de kolay işlenebilmesi açısından elektriksel işarete dönüştürülerek ölçülmektedir. Şekil 2.4.’de bir sensör sisteminin temel bileşenleri verilmiştir.

Bir sensör sisteminde ölçülmek istenen fiziksel, kimyasal ya da biyolojik nicelikler uyarıcı olarak adlandırılırlar. Uyarıcılar (kimyasal sensörlerde analit) seçimli olarak algılayıcı maddeye geçmesine izin veren ince bir süzgeçten (genelde membran) geçerek uyarıcı ile seçimli bir şekilde fiziksel veya kimyasal etkileşime

giren algılayıcı madde üzerine gelir. Algılayıcı madde genellikle ince bir film şeklindedir. Uyarıcı ile algılayıcı madde etkileşimi sırasında algılayıcı elemanın fiziksel veya kimyasal parametrelerinde bir değişim olur. Bu değişim bir dönüştürücü (transduser) vasıtası ile genellikle elektrik sinyaline dönüştürülerek işaret işleyiciye gelir. Buradan gerekli yazılımlar ile veri işlenerek bir çıktı haline dönüşür.



Şekil 2.4. Sensör Sistemi Temel Bileşenleri [4]

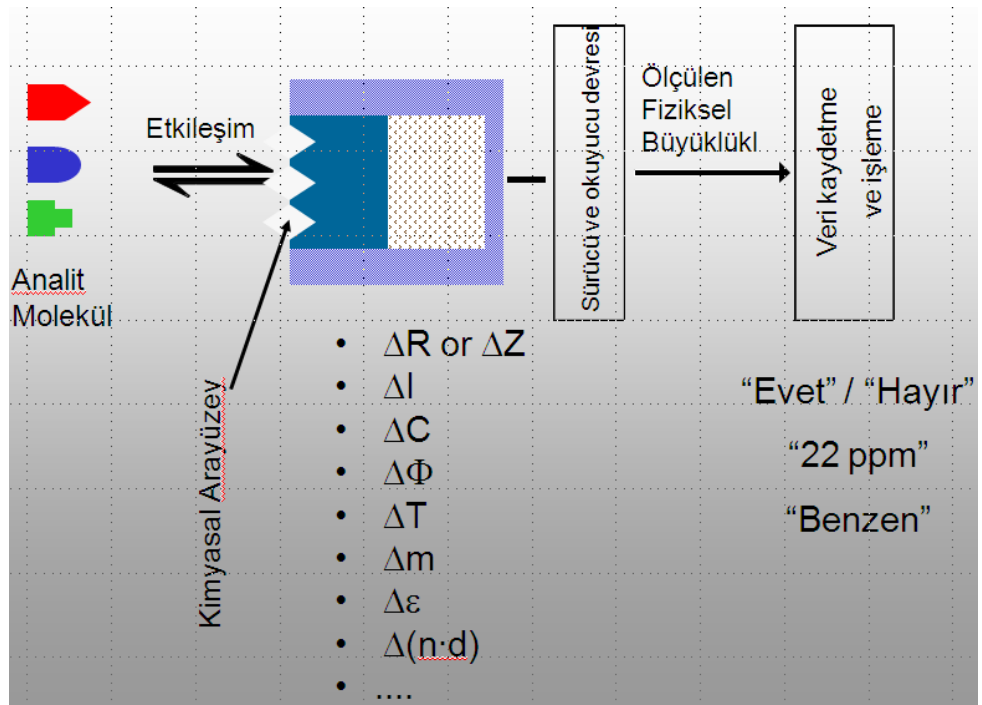
Sensörler fiziksel, kimyasal ve biosensörler olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Bu ana gruplarda kendi içlerinde sınıflandırılırken özellikleri (duyarlık, seçicilik vs.); üretildikleri malzeme (organik, inorganik, iletken, yarıiletken vs.), ölçtükleri uyarım (ısı, radyoaktivite vs.), kullandıkları dönüşüm mekanizması (ısı-elektrik, ısı-optik, ısı-manyetik vs.), uygulama alanları (iletişim, enerji, güvenlik, otomotiv, ev gereçleri, çevre, sağlık, tarım, bilimsel ölçme vs.), çalıştıkları sıcaklık (oda sıcaklığı, yüksek sıcaklık vs.) göz önünde bulundurulur [27].

2. 2. 2. KİMYASAL SENSÖRLER

Kimyasal sensör “spesifik bir örnek bileşenin konsantrasyonundan toplam bileşim analizine uzanan bir menzilde herhangi bir kimyasal bilgiyi analitik olarak kullanılabilir bir sinyale çeviren aygıt” tır [28]. Diğer bir tanımlama ile Kimyasal Sensör kısaca bulunduğu ortamdaki kimyasal bilgiyi, ortamda bulunan gaz/gazların cinsini ve/veya miktarını kütle, iletkenlik, frekans gibi fiziksel değişkenlere bağlı

olarak; ölçülebilir büyüklükte elektronik bilgiye dönüştüren aygıtlar olarak tanımlanabilir. Bir kimyasal sensörde ortam ile etkileşim tamamen geri dönüşümlüdür ve bu termodinamik ya da kinetik olarak kontrollü bir sensör sinyali oluşturur.

Tüm kimyasal sensörler en az 2 temel işlevsel birim içermektedir. Bunlar reseptör veya algılayıcı malzeme ve transduser birimleridir. Reseptör veya algılayıcı malzemede örneğin taşıdığı kimyasal bilgi (örn. özgün bir bileşenin konsantrasyonu veya örneğin bileşimi) transduser tarafından kullanılabilir (elektriksel) sinyale çevirebilen bir enerji türüne dönüştürülür. Reseptör veya algılayıcı analit molekülleri ile etkileşecek ve bu esnada fiziksel özellikleri değişebilecek herhangi bir kimyasal bileşik olabilir. Kimyasal sensörler için organik veya inorganik polimerler, makromoleküller, metaller, metal oksitler, inorganik tuzlar ve diğer malzemeler algılayıcı malzeme olarak kullanılabilirler. Algılayıcı malzemede ölçülebilecek değişimler iş fonksiyonu, dielektrik sabiti, kütle, optik absorbands, elektriksel iletkenlik, elektrik potansiyeli ve diğer nicelikler olabilir. Bu fiziksel özellikleri ölçülebilecek birçok transduser bulunmaktadır.



Şekil 2.5. Bir Kimyasal Sensör Sisteminin tasviri

Çoğu kimyasal madde ve niceliklerin analizi oldukça karmaşık, çok yer kaplayan, uzman personel ve zaman gerektiren, pahalı ekipmanlar (gaz kromatografisi, kütle spektrometresi vs.) ile iyi tanımlanmış laboratuvar şartları altında yapılabilmektedir. Bu analizler hassas ve kesin sonuçlar vermelerine karşın örnek toplamayı, hazırlamayı ve laboratuvar ortamına taşınmalarını gerektirmeleri nedeniyle pratik değildirler. Günümüzde teknolojik ilerlemelerle beraber laboratuvar ortamının dışında da kullanılabilen küçük boyutlu, mikroelektronığe uygun, kolay kullanımlı, düşük maliyetli kimyasal sensörlere olan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır.

Bir kimyasal sensörde aranan özellikler aşağıda verilmiştir.

- **Duyarlılık** : Düşük konsantrasyon değerlerini ayırt edebilme özelliğidir.
- **Seçicilik** : Sensörün, diğer uyarıcıların varlığında dahi özellikle istenen bir uyarıcıya tepki verme özelliğidir.
- **Kararlılık** : Sensörün farklı ortamlarda tepkilerinin kararlı olması
- **Cevap Süresi** : Sensörün ölçülen ortam koşullarında meydana gelebilecek bir değişimi mümkün olan en kısa sürede algılayıp anlamlandırmasıdır.
- **Güç** : Sensörlerin minimum seviyede enerji harcaması tercih edilir.

Bir kimyasal bileşiğin algılanma mekanizması, algılayıcı eleman ile temas halindeki algılayıcı maddenin birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine dayanır. İstenilen “duyarlılık” ve “seçiciliğin” sağlanması, algılayıcı maddenin seçimiyle yakından ilgilidir [29]. Algılayıcı madde algılayıcı eleman üzerine homojen olarak “kaplanabilir” olması, uyarımlar (ısı, kimyasal vb.) sonucu bozulmaması yani “kararlı” olması, uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani “geri dönüşümlü” olması, genelde sadece istenilen uyarıma duyarlı bunun dışındakilere az ya da hiç duyarlı olmaması yani “seçici” olması vb. gibi özelliklere sahip olmalıdır.

Kimyasal sensörler, elektrokimyasal temelli sensörler, yarıiletken temelli sensörler (MOSFET, Chem-FET, IDT, MOS vb. yapıdaki), osilasyonlu kütle algılayıcı sensörler (QCM, SAW vb.), optik temelli sensörler, iyonizasyon temelli sensörler, katalitik veya kalorimetrik temelli sensörler şeklinde olabilirler.

2. 2. 3. QCM GAZ SENSÖRLERİ

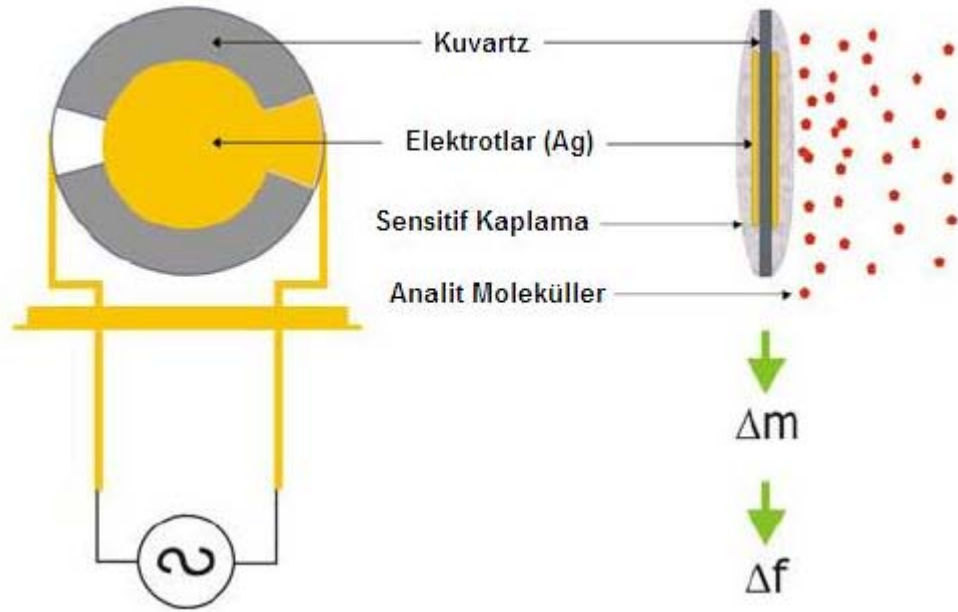
Sensör uygulamalarında kullanılan akustik dalgalar Yüzey Akustik Dalgaları (SAW-Surface Acoustic Waves) ve Bulk Akustik Dalgaları (BAW-Bulk Acoustic Waves) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Her iki gruptaki akustik dalga da yüzeylerinin biri veya ikisinde birden metal elektrotlar piezoelektrik bir malzeme ile oluşturulurlar. Böyle bir aygıt ile oluşturulan akustik dalgalar ya yüzey dalgalarında olduğu gibi, piezoelektrik malzemenin bir yüzeyi tarafından klavuzlanarak ya da düzlem dalgalarda olduğu gibi piezoelektrik malzemenin alt ve üst yüzeylerinden ardışık yansımalar ile ilerlerler. Oluşturulacak dalganın tipi ve devrenin rezonans frekansı piezoelektrik malzemenin kalınlığına, kristalin yönelimine ve transduserlerin geometrisine bağlıdır [30].

Quartz Kristal Rezonatör (QCR) veya Quartz Kristal Mikrobalans (QCM) olarak bilinen kalınlık makaslama mod (TSM-Thicness Shear Mode) aygıt yüzeylerinde simetrik olarak oluşturulmuş metal elektrotlar bulunan piezoelektrik bir malzemedir oluşur. Metal elektrotlara alternatif (AC) bir gerilim uygulandığında piezoelektrik malzeme içerisinde zorlanmalar (strains) olur bunun sonucunda da akustik dalgalar meydana gelir.

2. 2. 3. 1. QCM Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi

Quartz Kristal Rezonatör elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren bir transducerdir [31]. Quartz Kristal Mikrobalans (QCM) olarak bilinen bir kalınlık makaslama mod (TSM) quartz kristal rezonatör her iki yüzeyinde dairesel elektrotlar bulunan AT-kesimli ince bir quartz malzemedir oluşur. Şekil 2.6.'de QCM sensörün yapısı gösterilmiştir.

Quartz Kristal rezonatörde metal elektrotlara alternatif (AC) gerilim uygulandığında quartzın piezoelektrik özelliği ve kristal yöneliminden dolayı metal elektrotlar arasındaki bölgede quartzın kalınlığı boyunca makaslama dalgaları oluşur.

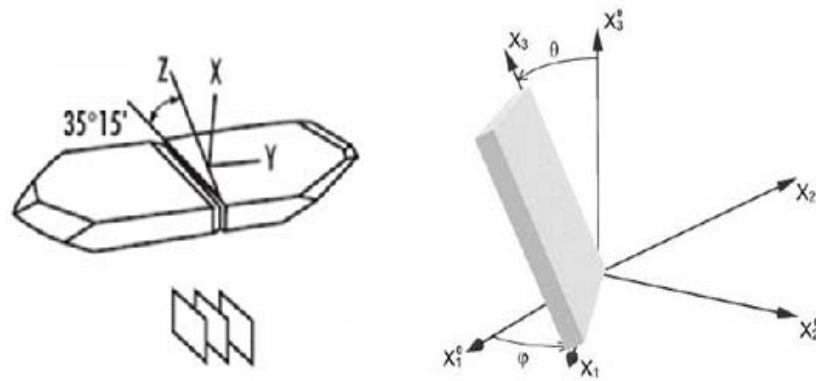


Şekil 2.6. QCM Sensör Yapısı

Elektrotlar bir AC gerilim kaynağına bağlanacak olursa gerilim kaynağının frekansında titreşimler yaparlar. Gerilim kaynağının frekansı quartzın mekaniksel rezonans frekansına eşit olduğu durumda quartzda oluşan akustik dalganın genliği en yüksek değerine ulaşır. Bir quartz malzeme üç boyutlu uzayda x,y,z eksenlerinin her birinde boyuna (longitudinal, extensional), yanıl (lateral, flexural ve shear) ve burulma (twist) olmak üzere üç farklı şekilde titreşim yapabilir. Bu temel modlara ilave olarak sistem aynı zamanda her bir temel modun harmoniklerinde de titreşim yapabilir. Bu akustik titreşimlerin genliği elektrot merkezlerinde en yüksek değerindedir ve elektrotlardan uzaklaştıkça genlik azalır [32,33].

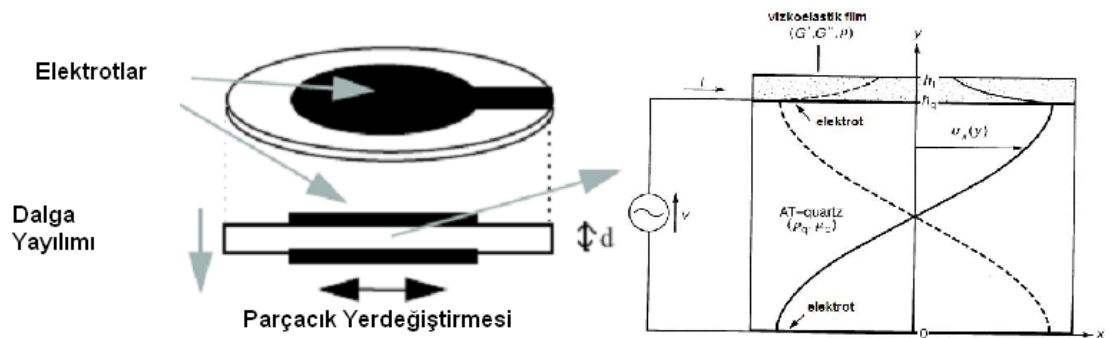
Çoğu zaman QCM'in tek bir modda titreşmesi istenir. QCM'in diğer modlarının bastırılıp tek bir modda çalışabilmesi için quartz kristalin belirli doğrultularda kesilmiş olması gerekir. Ayrıca osilatör devresi, yüzeydeki

elektrotların geometrisi ve yapısı da titreşim modunu etkileyen diğer unsurlardır. QCM sensör uygulamalarında quartzın kütlesindeki değişimlere en duyarlı titreşim modu kalınlık shear moddur. Sıcaklık değişimlerine olan kararlılığı ve kütle değişimlerine olan duyarlılığın yüksekliği nedeni ile QCM gaz sensör uygulamalarında tercih edilen kristal kesim şekli ise AT ve BT kesimlerdir. Şekil 2.7.'de AT kesim kristal şekli gösterilmiştir. AT kesim quartz kristali kristal kalınlığı y eksenine doğrultusunda, uzunluğu x eksenine doğrultusunda olan ve x eksenine doğrultusunda saat ibresinin tersi yönde $35^{\circ} 15'$ döndürülmüş bir tabakayı temsil etmektedir.



Şekil 2.7. AT Kesim Quartz kristali

Kalınlık shear modda titreşen bir QCM'de oluşan akustik dalgalar kristal yüzeyine dik doğrultuda hareket ederler. Bu dalgalar piezoelektrik kaynak teriminin uzaysal olarak değiştiği tek bölge olan elektrotlar arasındaki bölgede oluşur (Şekil 2.8.). Kristaldeki parçacıkların yer değiştirmesi denklem 2.1. de verildiği gibidir.



Şekil 2.8. QCM Kristalinde Parçacık Yer Değiştirmesi ve Akustik Dalgalar

$$U_x(y,t) = (Ae^{iky} + Be^{-iky})e^{i\omega t} \quad 2.1.$$

Burada A ve B sabitler olup $\omega = 2\pi f$ açısal frekans ve k 'da dalga sayısını belirtmektedir. Kalınlık shear modunda titreşen QCM'in rezonans frekansı quartz malzemenin boyutları ve metal elektrotların kalınlığı tarafından belirlenir. Dalganın üst elektrottan başladığı düşünülürse, dalga quartz içindeki tam bir gidiş-gelişte aldığı yoldan belirlenebilir. Dalga quartz kristali geçtikten sonra alt yüzeyden $\varphi = \pi$ kadarlık bir faz kaymasıyla yansır. Yansıyan dalga üst yüzeye ulaştığında tekrar bir $\varphi = \pi$ kadarlık bir faz kayması ile yansıyacaktır. Toplam faz kayması 2φ 'dir. Toplam faz kayması 2π 'nin tam katlarına eşit ise gelen ve yansıyan dalgalar yapıcı girişim oluşturur ve bu durumda QCM rezonanstadır [34]. Rezonans durumunda;

$$h_s = \frac{N\lambda}{2} \quad 2.2.a$$

olur ve $\lambda = v_s / f$ yukarıdaki denklemde yerine konulur ise

$$f = \frac{Nv_s}{2h_s} \quad 2.2.b$$

Elde edilir. Denklem 2.2.a ve 2.2.b rezonans şartıdır. Burada h_s quartz malzemenin kalınlığı, N tamsayı, λ shear dalganın boyu ve v_s quartz içerisindeki hızıdır. Bu hız;

$$v_s = \left(\frac{\mu_q}{\rho_q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.2.c$$

denklemleri ile verilir.

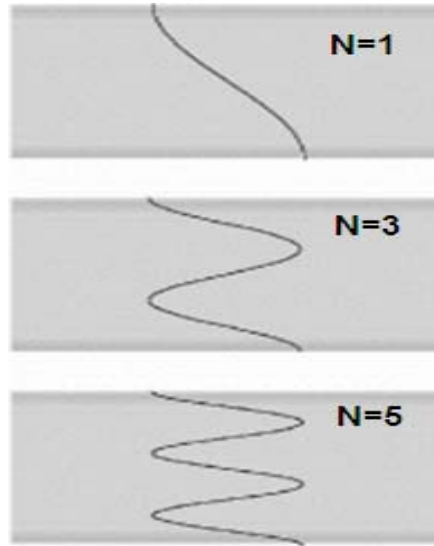
Burada μ_q quartzın shear stiffnessi ρ_q da kütle yoğunluğudur. Quartz malzemenin kalınlığı akustik dalga boyunun yarısının tam katlarına eşit olduğunda rezonansa ulaştığı denklem 2.2.a'dan açıkça görülmektedir. Denklem 2.2.b'den

anlaşılacağı üzere QCM N'nin birçok değerine karşılık gelen birçok rezonans durumuna uyarılabilir. Ancak yapılan çalışmalar yüzey elektrotları ile yalnızca N'nin tek sayı değerlerine karşılık gelen rezonans durumları elde edilebilir [35].

Bu rezonans koşulu, QCM için rezonans durumunda parçacık yer değiştirmesinin dağılımını hesaplanmasına imkan verir. QCM havada veya vakumda çalıştırıldığında, kristalin yüzeyleri gerilme tensöründen (stresten) bağımsız sınır olarak düşünülür ise kristalin alt ve üst yüzeylerinde $\partial U_x / \partial y = 0$ olmasını gerektirir. Bu sınır koşulunun denklem 2.1'e uygulanması ile shear yer değiştirme profili;

$$U_x(y,t) = U_{x0} \cos(k_N y) e^{i\omega t} \quad 2.3.$$

olarak elde edilir. Burada U_{x0} yüzeydeki parçacık yer değiştirme genliği, $k = N\pi h$ 'dır. Şekil 2.10'da temel (N=1), üçüncü (N=3) ve beşinci (N=5) için harmonikler verilmiştir. Bu modlara kalınlık shear mod denilmesinin nedeni shear yer değiştirmesinin quartzın kalınlığı boyunca değişmesidir.



Şekil 2.9 . QCM Kristalinde akustik dalgaların harmonikleri

2. 2. 3. 2. QCM Gaz Sensörlerinin Kütle Duyalılığı

QCM kristalinin yüzeyindeki parçacık yer değiştirmesinin en fazla olması kalınlık makaslama modu yüzeydeki kütle değişimlerine oldukça duyarlı yapar. Kristal yüzeyine kuvvetli olarak bağlanan kütle kristal yüzeyi ile birlikte senkronize olarak hareket eder. Yüzeydeki kütle değişimi QCM'in rezonans frekansını etkiler. Yüzeydeki kütle değişimi ile rezonans frekansındaki değişim arasındaki ilişki Rayleigh [36] prensibinden yararlanılarak bulunabilir. Rayleigh prensibi; mekanik bir sistemde rezonansın maksimum kinetik enerji U_k 'nın maksimum potansiyel enerji U_p tarafından tam olarak dengelendiği frekansta elde edilebileceğini belirtir. Bu prensip enerjinin kinetik ve potansiyel enerji arasında periyodik olarak değişmesinin bir sonucudur. Sonsuz kalınlıklı quartz kristal yüzeyinde yeterince ince ve kuvvetli bağlanmış bir kütle birikmesi sistemin kinetik enerjisini arttırırken potansiyel enerjisinde herhangi bir değişikliğe neden olmaz. Kalınlık shear modda titreşen bir rezonatörde maksimum kinetik enerji yoğunluğu parçacık hızının maksimum yer değiştirmenin ise sıfır olduğu anda elde edilir. Bu enerji;

$$U_k = \frac{w^2}{2} \left(\rho_s U_{x0}^2 + \rho_q \int_0^{h_s} |U_x(y)|^2 dy \right) \quad 2.4.$$

denklemleri ile verilir. Denklem 2.4. de ρ_s yüzey üzerinde biriken kütle tabakasının birim alanının alansal kütle yoğunluğu (kütle/alan), ρ_q ise quartz malzemenin birim alanının hacimsel kütle yoğunluğudur (kütle/hacim). Denklem 2.3. denklem 2.4. de yerine yazılır ise maksimum kinetik enerji yoğunluğu U_k elde edilir.

$$U_k = \frac{w^2 U_{x0}^2}{2} \left(\rho_s + \frac{\rho_q h_s}{2} \right) \quad 2.5.$$

Kalınlık shear moda titreşen bir QCM’de maksimum potansiyel enerji yoğunluğu U_p parçacık hızının sıfır yer değiştirmenin ise maksimum olduğu anda elde edilir. Bu maksimum potansiyel enerji yoğunluğu U_p ,

$$U_p = \frac{\mu_q k^2 U_{x0}^2}{2} \int_0^{h_s} \sin^2(ky) dy \quad 2.6.a$$

$$= \frac{\mu_q k^2 U_{x0}^2 h_s}{4} \quad 2.6.b$$

şeklindedir. Denklem 2.5 ve ve 2.6 rezonans frekansı w ile yüzey kütle yoğunluğu ρ_s arasındaki ilişkiyi verir.

$$\frac{w_0}{w} = 1 + \frac{2\rho_s}{h_s \rho_q} \quad 2.7.$$

Burada w_0 rezonatörün yüzeyinde kütle olmadığı durumdaki rezonans frekansıdır ve $w_0 = (N\pi / h_s) (\mu_q / \rho_q)^{1/2}$ değerindedir. Denklem 2.7 $\rho_s \ll h_s \rho_q$ olması durumunda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = - \frac{\rho_s}{h_s \rho_q} \quad 2.8.$$

Bu denklemden anlaşılaacağı üzere rezonans frekansındaki değişim oranı kütle tabakasının neden olduğu kütle değişim oranına eşittir. Bu ilave kütlenin quartz kütlesine oranı %2’den küçük ise geçerlidir [37]. Denklem 2.5, 2.6 ve 2.8 den yararlanarak QCM’in rezonans frekansındaki değişimi bulmak mümkündür.

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad 2.9.$$

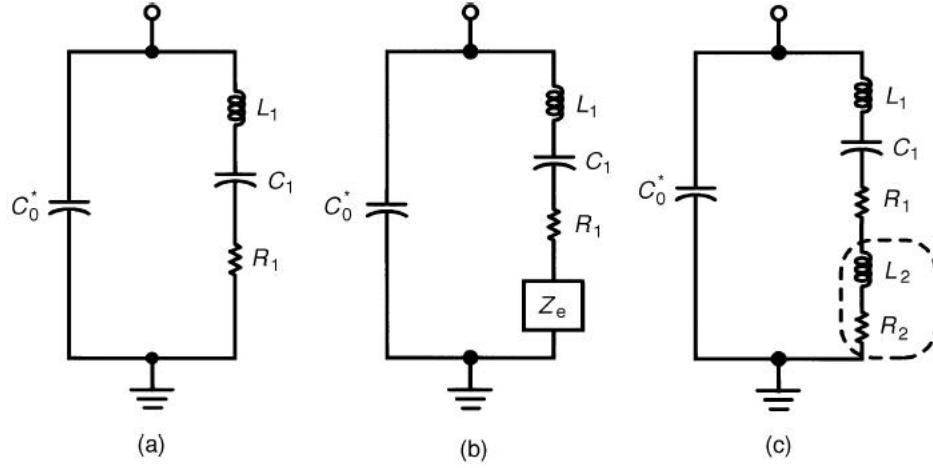
Denklem 2.9. Sauerbrey denklemi olarak bilinir. Bu denklemde Δm quartz yüzeyinde meydana gelen kütle değişimi, C_f ise sonsuz kalınlıktaki quartz tabakasının duyarlık sabitidir. Bu sabit

$$C_f = \frac{f_0^2}{\rho_q N_{AT}} \quad 2.9.$$

şeklinde ifade edilir. Burada f_0 quartz kristalin rezonans frekansını, ρ_q yoğunluğunu (2649 kg/m^3), N_{AT} ise $N_{AT} = v/2 = 2h_s f_0$ değerine sahip AT kesilmiş quartz için frekans sabitidir ve quartzın kalınlığı doğrultusunda yayılan shear horizontal dalgalar için dalga hızının yarısına eşittir[38,39].

2. 2. 3. 3. QCM Gaz Sensörlerinin Elektriksel Eşdeğer Devresi

Rezonans durumundaki QCM sensörün basit bir elektriksel eşdeğer devre ile temsil edilmek sureti ile elektriksel özellikleri incelenebilir. Böylelikle QCM sensörün değişik kritik frekansları tanımlanabilir ve eşdeğer elektriksel devre üzerinden incelenebilir. İlk olarak Butterworth [40] elektromagnetik bir alan tarafından sürülmek sureti ile titreşim hareketi yapan QCM sensörün bir elektriksel eşdeğer devre ile temsil edilebileceğini göstermiş ve daha sonra da Van-Dyke [41] eşdeğer devre elemanlarını QCM sensörün fiziksel özellikleri ile ilişkilendirmiştir. Böylelikle rezonans durumundaki bir QCM sensörü temsil eden Butterworth-Van Dyke elektriksel eşdeğer devresi ortaya çıkmıştır. Bu eşdeğer devre şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 10. a) QCM'in rezonans durumundaki eşdeğer devresi. b) ve c) Yüzeyi ince film kaplı QCM'in elektriksel eşdeğer devresi

Çizelge 2. 2. Piezoelektrik kristal dönüştürücünün elektriksel eşdeğer devre elemanlarının fiziksel karşılıkları

ELEMEN		BİRİMİ	FİZİKSEL KARŞILIĞI
R_1	Direnç	Ohm	İç sürtünme ile kaybolan enerji
C_1	Kapasitör	Farad	QCM Kristalin hacmi, esnekliği, titreşimlere uyumluluğu
L_1	İndüktör	Henry	QCM Kristalin kütlesi
C_0'	Kapasitör	Farad	QCM Kristalin iki elektrot arasında olmasından kaynaklanan sabit kapasite
R_2	Direnç	Ohm	Yüzeyde madde değişimi varken QCM Kristalinde meydana gelen enerji değişimi
L_2	İndüktör	Henry	Yüzeyde madde değişimi varken QCM Kristalinin kütlesindeki değişim
Z_e	İmpedans	Ohm	Yüzeyde meydana gelen kütle ve enerji değişimi

Rezonans durumunda sistemin elektriksel davranışını mekanik kol (R_1, C_1, L_1); rezonanstaki uzak durumlarda elektriksel kol (C_0') belirler (şekil 2.10.a). Elektriksel eşdeğer devre elemanları R_1, C_1, L_1, C_0' aşağıdaki gibi verilir [42].

$$C_0' = \frac{\epsilon_{22} A}{h_s} \quad (2.10.a)$$

$$C_1 = \frac{8K^2 C_0'}{(N\pi)^2} \quad (2.10.b)$$

$$R_1 = \frac{\eta_q}{\mu_q C_q} \quad (2.10.c)$$

$$L_1 = \frac{1}{\omega_s^2 C_q} \quad (2.10.d)$$

Burada A metal elektrotların yüzey alanı, h_s Quartz kristal rezonatörün kalınlığı, K elektromekanik kuplaj katsayısı, ε_{22} dielektrik katsayısı, μ_q sertliği, η_q viskozitesini ve $\omega_s = 2\pi f_s$ olmak üzere f_s seri rezonans frekansını göstermektedir.

Genelde TSM rezonatörün elektriksel özellikleri eşdeğer devrenin elektriksel admitansından elde edilebilir. Şekil 2.10.da gösterilen devrenin admitansı şöyle verilir.

$$Y(f) = j\omega C_0' + \frac{1}{Z_m} \quad (2.11)$$

olarak verilir. Burada Z_m mekanik kolun (Mekanik kol eşdeğer devre üzerinde gösterilen seri bağlı R_1, C_1, L_1 devre elemanlarının bulunduğu koldur. Diğer kol ise akustik kol olarak tanımlanır) empedansıdır ve

$$Z_m = R_q + j\omega L_q + \frac{1}{j\omega C_q} \quad (2.12)$$

olarak verilir. Seri rezonans frekansı f_s mekaniksel kolun reaktansının sıfır olduğu andaki frekans olarak tanımlanır. Yani ;

$$j\omega L_q + \frac{1}{j\omega C_q} = 0 \quad (2.13)$$

olması gerekir. $\omega = 2\pi f_s$ olduğu hatırlanırsa,

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_q C_q}} \quad (2.14)$$

olarak bulunur.

TSM quartz kristal rezonatörün yüzeyinin bir algılayıcı tabaka ile kaplanması durumunda, Şekil 2.10.b'deki gibi elektriksel karakteristik etkilenir. Bu durumda frekans kayması Δf_s ,

$$\Delta f_s \approx -\frac{L_2 f_s}{2L_q} = -\frac{2 f_s^2 \rho_s}{N \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (2.15)$$

şeklinde verilir. Bu denklem dikkat edilir ise Sauerbrey denklemidir. Buradan da anlaşıyor ki Sauerbrey ifadesi ideal durum için geçerlidir. QCM sensörün yüzeyinde bir kütle değişimi olduğu zaman L_2 'den dolayı aygıtın elektriksel karakteristiği değişir.

2.2.3.4. Algılayıcı Arayüzey Madde - Gaz Etkileşmesi

Algılayıcı arayüzey malzemesi ile analit moleküllerin etkileşme türünün bilinmesi sensör tasarımı için önemlidir. Bu etkileşimler fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki grupta toplanabilir. Adsorpsiyon durumunda bu etkileşimleri fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırmak mümkündür.

Fiziksel adsorpsiyon düşük aktivasyon enerjisine sahiptir ve oda sıcaklığında geri dönüşümlü olmasına rağmen seçici değildir. Adsorpsiyon ısısı düşüktür. Adsorplanan moleküller kolayca yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda uygun sıcaklık ve basınç koşullarında kalınlığı adsorplanan moleküllerinin çapının birkaç katı olan adsorplanmış bir tabaka oluşur. Düşük enerjili(5-12 kCal/mol) bir prosestir [43].

Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha fazla enerji isteyen bir prosestir. Bu proses sırasında analit molekülleri algılayıcı arayüzey malzemesi ile reaksiyona girerek yeni bağlar oluşturabilir. Bu durumda algılayıcı arayüzey malzemesi orijinal özelliklerini kaybeder. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyona göre daha büyüktür.

Absorpsiyon olayında absorplanan madde ile algılayıcı kimyasal arayüzey malzemesinin moleküler düzeyde karışır. Başka bir deyişle absorplanan moleküller arayüzey malzemesi içerisinde çözünürler. Absorpsiyon etkileşimleri adsorpsiyon etkileşimlerinde olduğu gibi sadece yüzeydeki aktif adsorpsiyon merkezleri ile sınırlı değildir.

2.3. TEMEL BİLEŞENLER ANALİZİ (PCA)

Temel Bileşenler Analizi (PCA) orijinal p değişkeninin varyans yapısını daha az sayıda ve bu değişkenlerin doğrusal bileşenleri olan yeni değişkenlerle ifade etme yöntemidir. Aralarında korelasyon bulunan p sayıda değişkeni açıkladığı yapıyı, aralarında korelasyon bulunmayan ve sayıca orijinal değişken sayısından çok daha az sayıda ($p \gg k$) orijinal değişkenlerin doğrusal bileşenleri olan değişkenlerle ifade etme yöntemine PCA denir [44].

Temel olarak herhangi bir sistemi istatistiksel olarak inceleme esasına dayanır. Bir sistemin öz niteliklerine bağlı olarak değişiminin istatistiksel olarak takip edilmesi veya değerlendirilmesi olarak tanımlamak mümkündür. Kısaca PCA'ya sistemin olası tüm hallerini veya herhangi bir durumunu tarif eden veriler bütününe sistemin mevcut halinin ne kadar benzediğinin belirlenmesi gibi problemlerin çözümünde oldukça kullanışlı bir metot olarak bakılabilir. Bu başarımın altında yatan en önemli unsur; PCA eldeki veri kümesini, yeni veri uzayına taşıırken öz nitelikler arasındaki sapmayı en iyi şekilde koruyarak gerçekleştirmesidir. Bu nedenle metodun başarımını belirleyen en önemli unsur öz niteliklerin seçiminde gizlidir. PCA'nın üç temel amacı vardır:

- Verilerin boyutunu azaltmak,
- Tahminleme yapmak,
- Veri setini, bazı analizler için görüntülemek.

Veri matrisinde yer alan p değişkenin doğrusal bileşenlerini bulmak için kovaryans matrisinin ya da korelasyon matrisinin özdeğerleri ve özvektörleri kullanılır. Eğer değişkenler aynı birim veya karşılaştırılabilir birimlerde ise, değişken varyansları aynı boyuttaysa varyans-kovaryans matrisi kullanılır. Bu durumlar sağlanmadığında varyans-kovaryans matrisi yerine korelasyon matrisi kullanılır.

Temel bileşenler analizinde değişkenlerdeki değişim yapısı korelasyon ya da kovaryans matrisleri üzerinden incelenir. Analizin hangi matris üzerinden yapılacağı değişkenlerde birim farklılığı olup olmamasına ve değişken varyanslarının yakın değerler alıp almamasına bağlıdır.

Kovaryans matrisi basit anlamda iki değişim arasındaki lineer ilişkinin derecesini belirlemede en kolay yollardan birsidir. Örneğin X verisi A ve B veri $A = [a_1, a_2, \dots, a_n]$, $B = [b_1, b_2, \dots, b_n]$ setlerinden oluşsun bu durumda varyans aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir.

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{n} \sum a_i^2 \quad 2.16.a$$

$$\sigma_B^2 = \frac{1}{n} \sum b_i^2 \quad 2.16.b$$

A ve B matrislerinin kovaryansı ise ;

$$\sigma_{AB}^2 = \frac{1}{n} \sum a_i b_i \quad 2.17$$

ifadesi ile bulunur. Kovaryans matrisi ise $m \times n$ boyutlu bir X matrisi için;

$$C_x = \frac{1}{n-1} XX^T \quad 2.18$$

şeklinde bulunur. C_x - Covariance Matrisinin özellikleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- C_x $m \times m$ boyutlu bir kare matristir.
- C_x matrisinin köşegen terimleri ölçümler türleri arasındaki varyansı,
- C_x matrisinin köşegen olmayan terimler ise ölçüm türleri arasındaki kovaryansı ifade eder.

P ortonormal bir matris olmak üzere $Y = PX$ matrisi C_x gibi köşegenleştirilmiş bir matristir. Burada P matrisinin satırları X matrisinin temel bileşenleridir ve aynı zamanda XX^T matrisinin öz vektörleridir [44].

PCA uyguladığımızda sürecin sonunda bu p boyutlu uzayın gerçek boyutu belirlenir. Bu gerçek boyuta temel bileşenler adı verilir. Temel bileşenlerin üç özelliği vardır:

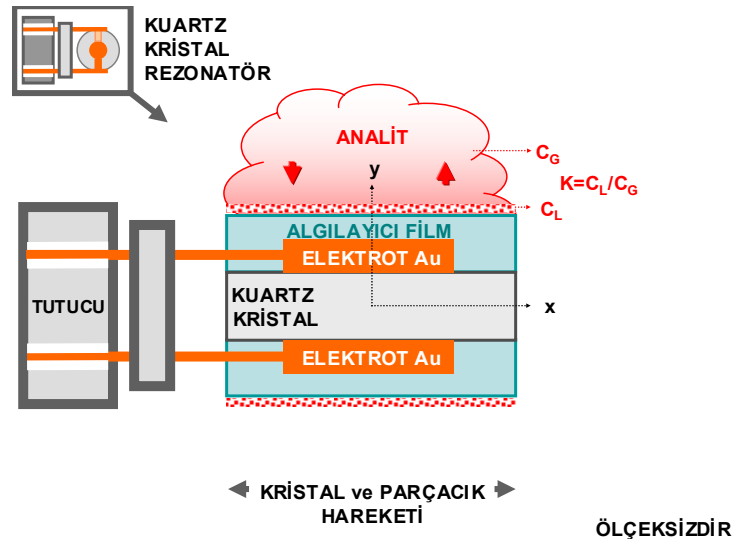
- Korelasyonsuzlardır.
- Birinci temel bileşen toplam değişkenliği en çok açıklayan değişkendir.
- Bir sonraki temel bileşen kalan değişkenliği en çok açıklayan değişkendir.

DENEYSEL YÖNTEM

Bu kısımda sensör arayüzey malzemesi olarak kullanılan kimyasal malzemelerin (oksim, ftalosiyanın ve polimer moleküller) hazırlanması, kuartz kristallerinin yüzeylerine kaplanması, kaplama testleri ve bu testler sonucunda elde edilen sensörlerin karakterizasyonu için kullanılan ölçüm sistemi ve ölçüm prosedürü ile ilgili bilgiler yer almaktadır.

3.1. QUARTZ KRİSTALLER

Yapılan tez çalışması kapsamında algılayıcı eleman olarak 10 MHz Kalınlık Makaslama Modunda çalışan her iki yüzeyinde eşit (4mm), simetrik dairesel gümüş elektrotlar bulunan AT kesim ($35^{\circ} 15'$) ince piezoelektrik quartz kristallerinden oluşan QCM'ler kullanılmıştır. Kalınlık Makaslama Modunda salınan QCM'ler kristallerin yüzeyindeki kütle değişimine daha duyarlıdır. Kristallerin AT kesim olması ise sıcaklık ve nem etkisine karşı daha kararlı olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu çalışma kapsamında kullanılan QCM kristaller Klove Electronics A.V. firmasından temin edilmiştir. Tipik bir QCM'nin dikey kesit görüntüsü şekil 3.1. de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. QCM sensörün dikey kesiti

3. 2. ALGILAYICI ARAYÜZEY MALZEMELERİ

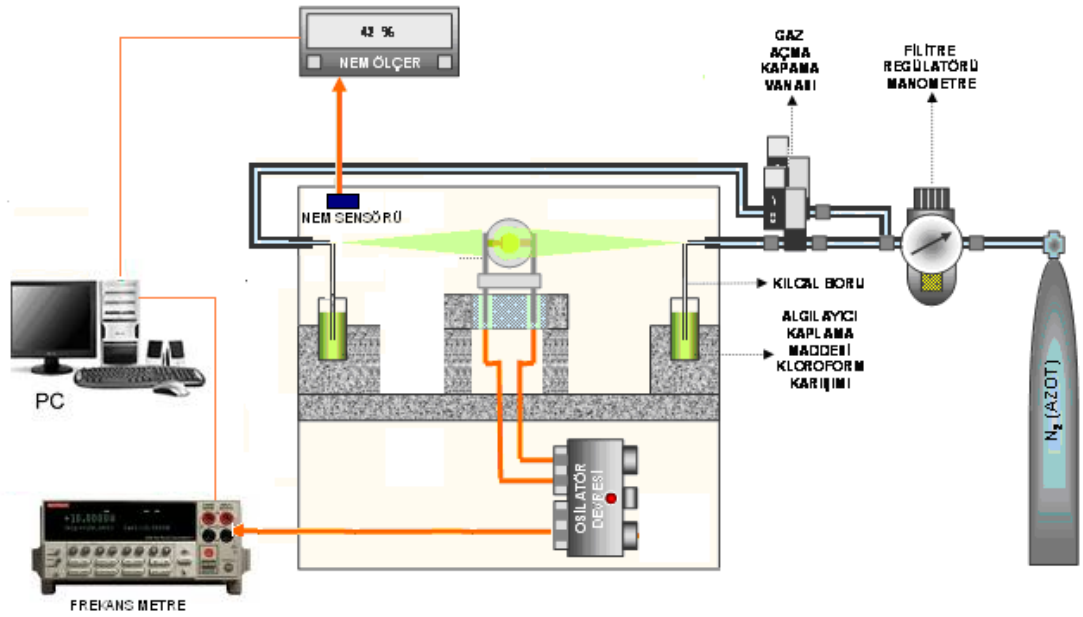
Algılayıcı kimyasal arayüzey malzemeleri QCM, SAW gibi kimyasal gaz sensörlerinin hedef gazlar (analitler) ile etkileştiği yüzey olması bakımından oldukça önem arz etmektedirler. Bu arayüzey malzemelerinin hedef gazlar ile fiziksel etkileşimlerinin iyi olması (seçiciliği), bu etkileşimden sonra ortamdan hedef gazlar ayrıldığında tekrar eski hallerine gelmeleri (geri dönüşümlülük), fiziksel etkileşim sürelerinin kısa olması (cevap süresi), hedef gazlar ile herhangi bir kimyasal etkileşime girmemeleri yani bozunmamaları (kararlı olmaları) ve kolay kaplanabilir olmaları aranan özellikleridir.

Bu çalışmada aşağıda molekül yapıları verilen oksim, oksim kompleksleri, ftalosiyanınler ve polimerler algılayıcı arayüzey malzemeleri olarak kullanılmıştır.

3.2.1. KİMYASAL ARAYÜZEY MALZEMELERİNİN QCM YÜZEYİNE KAPLANMASI

Sensörlerde algılayıcı arayüzey malzemesi olarak kullanılması planlanan 80 adet algılayıcı molekül kristallerin yüzeyine ince bir film şeklinde püskürtme (jet-sprey) yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Bu yöntem kabaca inert bir taşıyıcı gaz kullanılarak uçucu bir kimyasal çözücü ile çözülmüş olan arayüzey malzemelerinin basınç altında kaplanmak istenen yüzeye püskürtülmesi esasına dayanır.

Jet-sprey yönteminde madde miktarının kolay denetlenmesi, homojen kalınlıkta kaplama elde edilmesi, yüzeydeki filmin özelliklerini kolayca değiştirebilme gibi kolaylıklar sağlamaktadır. Ayrıca yöntemde bir osiloskop veya frekansmetre yardımıyla yüzeydeki kaplama kalınlığı kristaldeki frekans değişimi izlenerek hassas biçimde tayin edilebilmektedir. QCM kristali üzerindeki değişim 1 Hz de yaklaşık 1.34 ng 'dır [45].

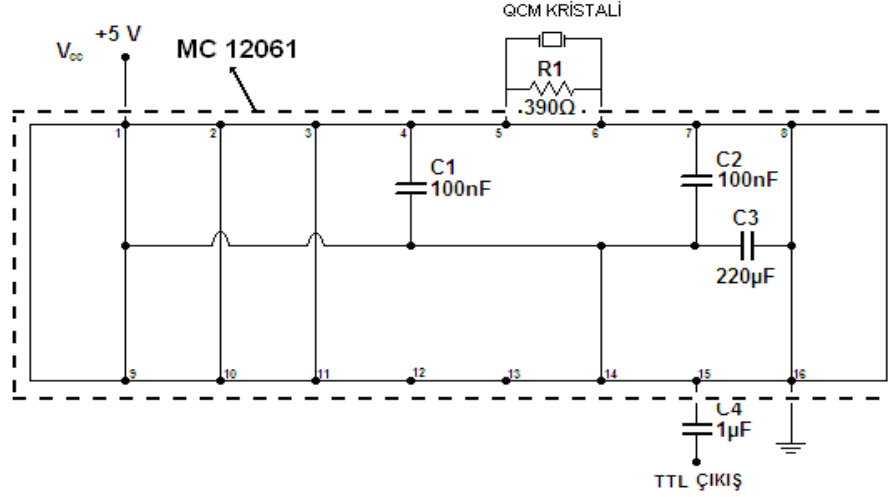


Şekil 3.2. Jet-Sprey Kaplama Sistemi

Kaplama işleminden önce algılayıcı arayüzey malzemeleri 1mg/ml oranında kloroformda çözünerek homojen çözeltiler hazırlanmıştır. Kaplama işlemi şekil 3.2.'de gösterilen ve TÜBİTAK MAM ME Sensör Teknolojileri Proje Grubu tarafından geliştirilen sıcaklık, nem ve basınç kontrollü dış ortamdan bağımsız bilgisayar ile kontrol edilen bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde bir ucu çözelti içerisinde diğer ucu ise kristalin merkezine odaklanmış metal boruya bağlı teflon kılcal bir boru üzerinden çözelti kristal yüzeyine sabit basınç altında püskürtülmüştür. Bu işlemde taşıyıcı gaz olarak inert bir gaz olan azot gazı kullanılmış ve azot gazının metal boru üzerinden basınç altında geçirilmesi ile çözelti içerisine daldırılmış olan teflon boruda bir vakum ortamı sağlanmıştır. Bu vakum ortamı çözeltiyi metal boruya çekerek metal boru içerisinden kristal yüzeyine püskürtülmesini sağlamıştır. Kristallerin her bir yüzeyine yaklaşık 11 kHz frekans değişimine neden olacak miktarda arayüzey malzemeleri kaplanarak her bir kristal için toplamda yaklaşık 22 kHz'lik kaplama yapılmıştır. Yani kristal yüzeylerine yaklaşık olarak 30 μg madde kaplanmıştır.

3.2.2. SÜRÜCÜ DEVRE

Kaplama esnasında şekil 3.2.'de gösterilen jet-sprey kaplama sistemi ile kaplanacak olan QCM'lerin belirli bir harmonikte titreşimlerini sağlamak için TÜBİTAK MAM'da geliştirilen ve aşağıda şeması verilen sürücü (osilatör) devresi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan QCM'lerin titreşimleri birinci harmoniktir.



Şekil 3.3. Jet-Sprey Kaplama Sisteminde Kullanılan Sürücü Devrenin Şeması

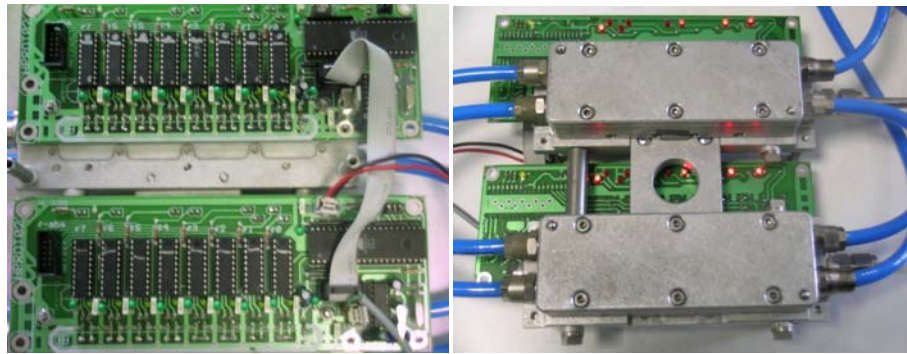
3. 3. DENEYSEL DÜZENEK VE ÖLÇÜMLER

3. 3. 1. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLAR

- MKS Çoklu Gaz Kontrol Cihazı (Multi Gas Controller) 647C
- MKS Kütle-Akış Ölçer (Mass-Flow Meter) 1179A
- Keithley 776 Programlanabilir Frekansmetre
- Gillian Gilibrator II 800271 Gaz Akış Kalibratörü
- Julabo Thermostatlı Banyo (MC-F34, ED-F34)
- GWINSTEK SPS-1820 DC Güç Kaynağı
- Origa Hoerbiger 3 yollu valf
- Sensiron Nem-Sıcaklık Sensörü (SHT 11)
- Moxa RS-232 Seri Port Çoklayıcı
- Bilgisayar
- Ölçüm Hücresi (Elpaş AŞ.)

3. 3. 2. SENSÖR TEST SİSTEMİ

Kimyasal arayüz malzemelerinin kristaller üzerine kaplanmasından sonra elde edilen QCM sensörler; 16'lık diziler halinde üzerinde sensörlerin titreşimlerini sağlayan osilatör devresi bulunan, sensör frekanslarını RS-232 iletişim portu üzerinden bilgisayara aktarabilen, sıcaklığı termostatlı banyo ile kontrol edilebilen ve iç yüzeyi teflondan imal edilmiş olan şekil 3.4.'de gösterilen ölçüm hücresine yerleştirilmişlerdir. Bu ölçüm hücresi daha sonra şekil 3.5.'da şeması verilen test düzeneğine bağlanmıştır.



Şekil 3. 4. QCM Ölçüm Hücresi

Yapılan tez çalışması kapsamında ölçülen Benzen, Toluene, Etilbenzen, Ksilen ve interfere olarak kullanılan diğer analitlerin konsantrasyon değerleri çizelge 3.1. de verilmiştir. Bu değerler flowmetreler vasıtası ile taşınan gazların debilerinin aynı olması için bu şekilde hesaplanmıştır. (K1 için 10 ml/dk, K1 için 20 ml/dk, K1 için 30 ml/dk, K1 için 40 ml/dk ve K1 için 50 ml/dk)

Çizelge 3.1. BTEX bileşenleri ve interfere olarak kullanılan analitlerin konsantrasyon (K) değerleri (Antonie Eşitliği Kullanılarak hesaplanmıştır)

Analit	K1	K2	K3	K4	K5	T (°C)
Benzen	721	1442	2164	2885	3606	+15
Toluene	226	451	677	902	1128	-10
Etilbenzen	69	138	207	276	345	-10
o-Ksilen	40	79	119	159	198	-10
Kloroform	2280	4561	6841	9122	11402	-10
Etilasetat	902	1804	2706	3607	4509	-10
Trietilamin	721	1442	2164	2885	3606	-10
Propanol	131	261	392	523	653	-10

Ölçülen analitlerin konsantrasyon değerleri Antoine Eşitliği ile Antoine katsayıları kullanılarak hesaplanmıştır. Bu katsayılar çizelge 3.2.'de verilmiştir. Antoine eşitliğine göre sıcaklığa bağlı olarak bir sıvının buhar basıncı P aşağıdaki şekilde hesaplanır [46].

$$\text{Log}P = A - \frac{B}{(T + C)} \quad 3.1$$

P : Analitin Buhar Basıncı

T : Analitin Sıcaklığı

A,B,C : Antoine Katsayıları

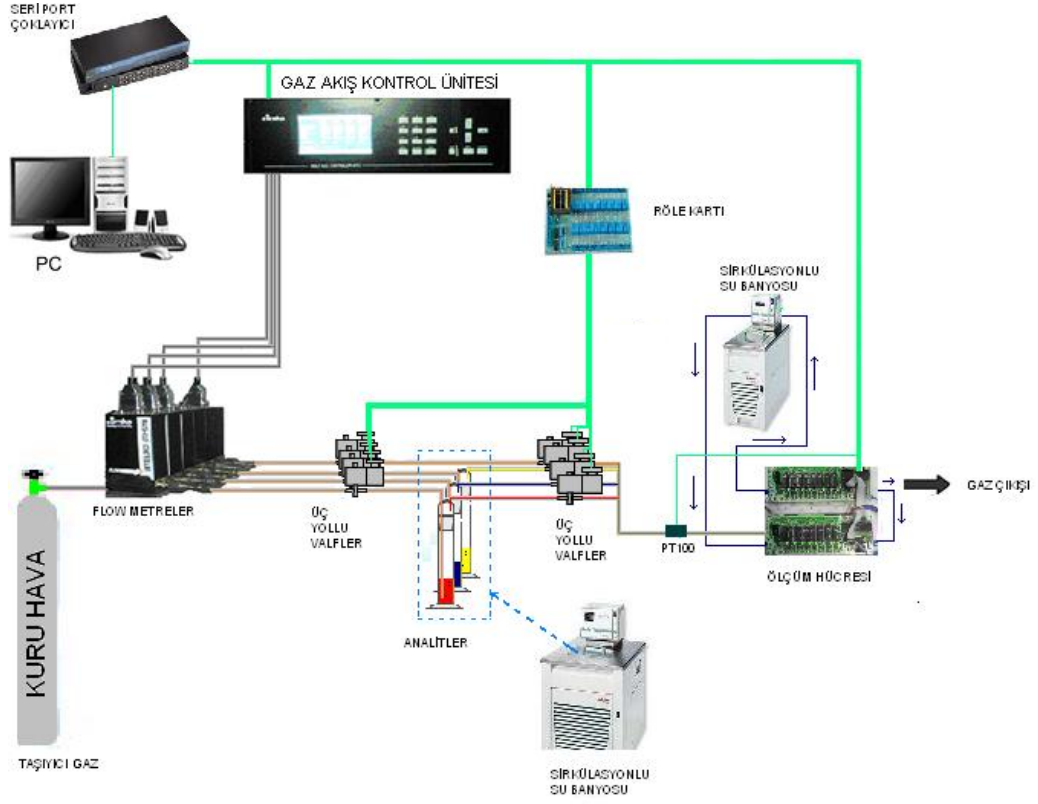
Çizelge 3.2. BTEX bileşenleri ve interfere olarak kullanılan analitlerin Antoine katsayıları

Analit	A	B	C
Benzen (BEN)	6,91	1211,03	220,79
Toluen (TOL)	6,95	1344,80	219,48
Etilbenzen (ETB)	6,96	1424,26	213,21
o-Ksilen (o-KSİ)	7,00	1474,68	213,69
Kloroform (KLF)	6,94	1171,20	227,00
Etilasetat (ETA)	7,01	1211,90	216,01
Trietilamin (TEA)	7,39	1137,30	235,86
Propanol (PRP)	8,12	1580,92	219,62

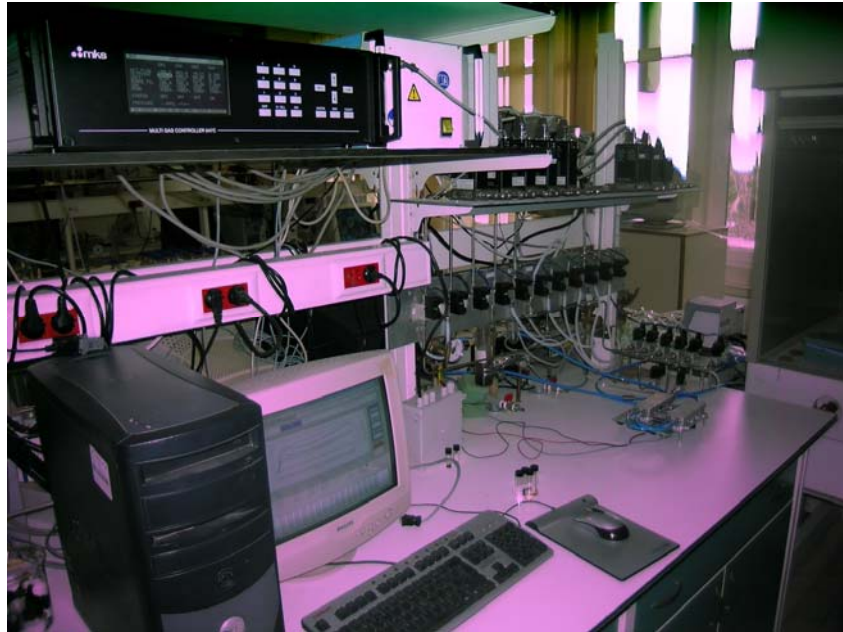
Çalışma kapsamında ölçülen analitler şekil 3.5.'de gösterildiği gibi ayrı ayrı gaz yıkama şişelerine konularak ölçülmek istenen konsantrasyon değerleri için gerekli sıcaklığa ayarlanmış olan (bkz çizelge 3.1.) ve içerisinde etilen glikol-su karışımı bulunan bir sirkülasyonlu su banyosu içerisine yerleştirilmişlerdir.

Ölçüm hücresi üzerinden her ölçüm öncesi 40 dk boyunca 200 ml/dk akış hızı ile kuru hava geçirilerek sensörler üzerinde bulunması muhtemel diğer analitler ve nem gibi istenmeyen etkilerin bertaraf edilerek sensörlerin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Sonrasında kuru hava ile taşınan gazlar çizelge 3.1.'de verilen ve kuru hava ile dönüşümlü olarak giderek artan konsantrasyonlarda sensörler üzerinden

geçirilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir. Herbir analit için sensörlerin tepkileri ayrı ayrı kaydedilmiştir



Şekil 3. 5. QCM Sensör Dizisi Test Sistemi Şeması

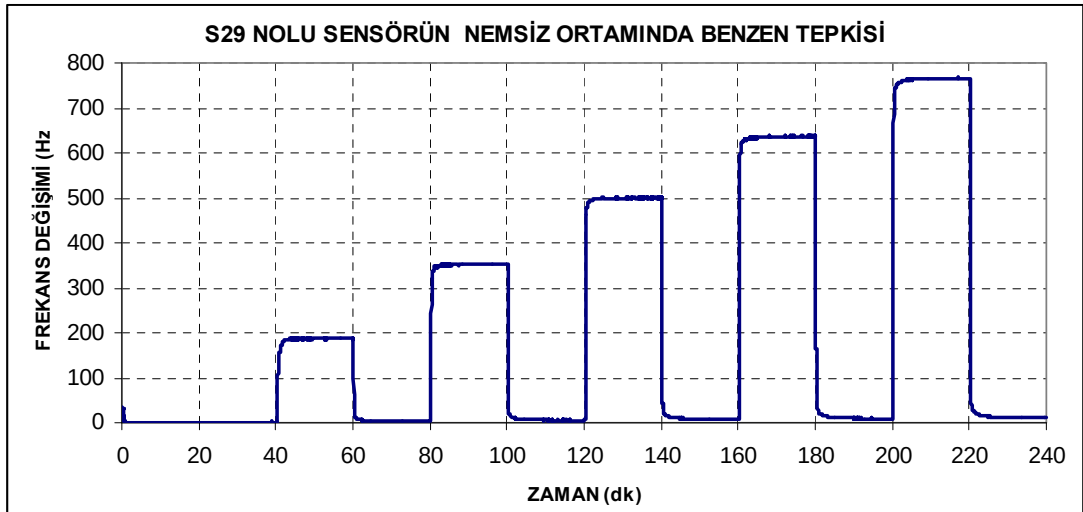


Şekil 3. 6. Geliştirilen QCM Sensör Dizisi Test Sistemi

3.4. BULGULAR

Yapılan ölçümler sonrasında tepkilerindeki problemler, kararlı olmamaları, cevap süresi ve geri dönüşüm sürelerinin uzun olması, tekrarlanabilirlik sağlayamamaları gibi nedenlerle temel sensör özelliklerini taşımayan 80 adet (oksim, oksim kompleksleri, ftalosiyanın ve polimerlerden oluşan) sensörden 30 adeti elenerek diğer sensörlerin analitlere ve nem tepkilerine göre sensör karakterizasyonları yapılmıştır.

Sensör karakterizasyonu için öncelikle BTEX molekülleri göz önüne alınmış daha sonra ise her biri farklı kimyasal grubuna ait olan kloroform, etil asetat, trietilamin, propanol ve nem tepkileri incelenmiştir. Şekil 4.1. Benzen için en yüksek tepkiyi veren sensörün gaza maruz bırakıldığında frekansında meydana gelen değişimi göstermektedir.

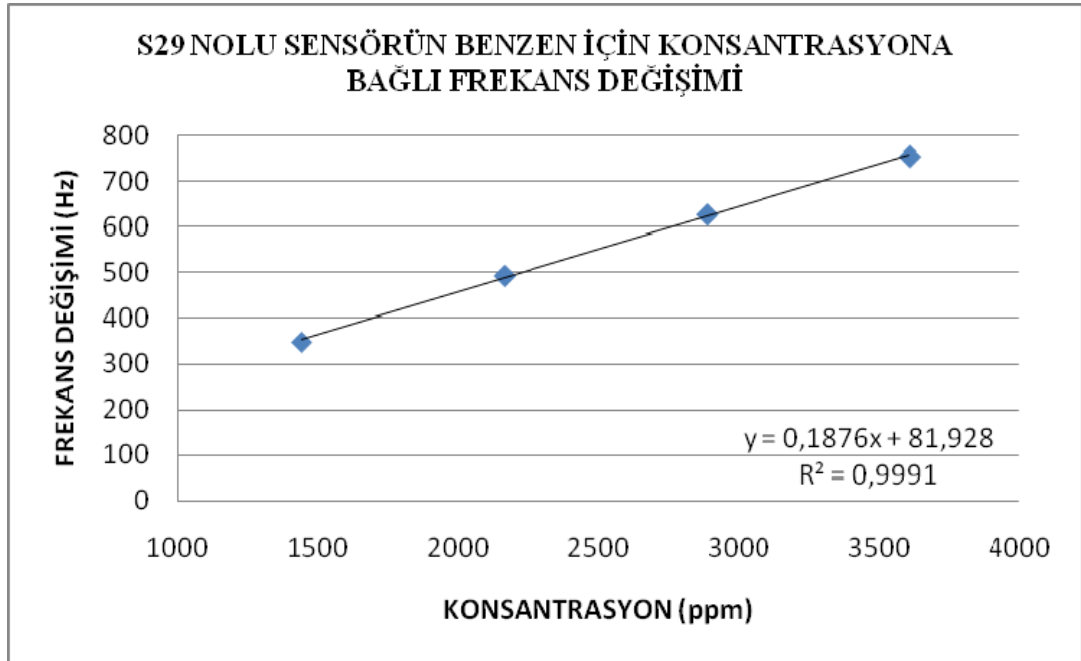


Şekil 4.1. S29 nolu sensörün benzen tepkisi

Şekil 4.1. de S29 nolu sensörün benzen tepkisinde çizelge 3.1. de belirtilen 5 farklı konsantrasyonda benzen için frekans değişimi görülmektedir. 40 dakikalık bir ön yıkama sonrasında 20 şer dakikalık periyotlar ile benzen artan konsantrasyonlarda sensör üzerine uygulanmış ve şekil 4.1. ile gösterilen grafik elde edilmiştir. En yüksek konsantrasyona verdiği sensör tepkisi 754 Hz dir.

Şekil 4.1.'de ki grafikten anlaşılabacağı gibi sensörün benzen tepkisi oldukça yüksek ve cevap süresi ile geri dönüşüm süresi de oldukça hızlıdır. Sensör verilen konsantrasyonlarda doyuma gelmiş ve doyum noktasından itibaren tepkisi sabit kalmıştır. Aynı şekilde benzen akışı kesildiğinde sensör hızlı bir şekilde önceki durumuna geri dönmüştür ve bu durumda tepkisi sabit kalmıştır. Sensörün cevap süresi (doyuma ulaştığı sürenin %90'ı) 33 s. olarak bulunmuştur. Sensörün geri dönüşüm süresi ise (recovery time) 20 s. olarak bulunmuştur.

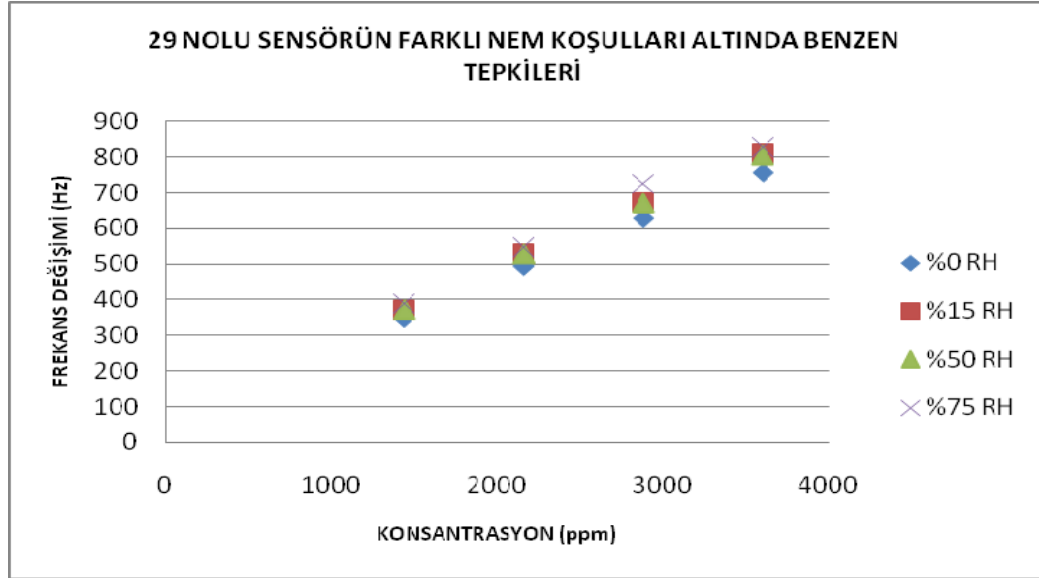
S29 nolu sensörün benzen analitine maruz kaldığı durumda frekansındaki değişimin konsantrasyon değişimine karşı grafiği şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. S29 nolu sensörün benzen için konsantrasyona karşı tepki grafiği

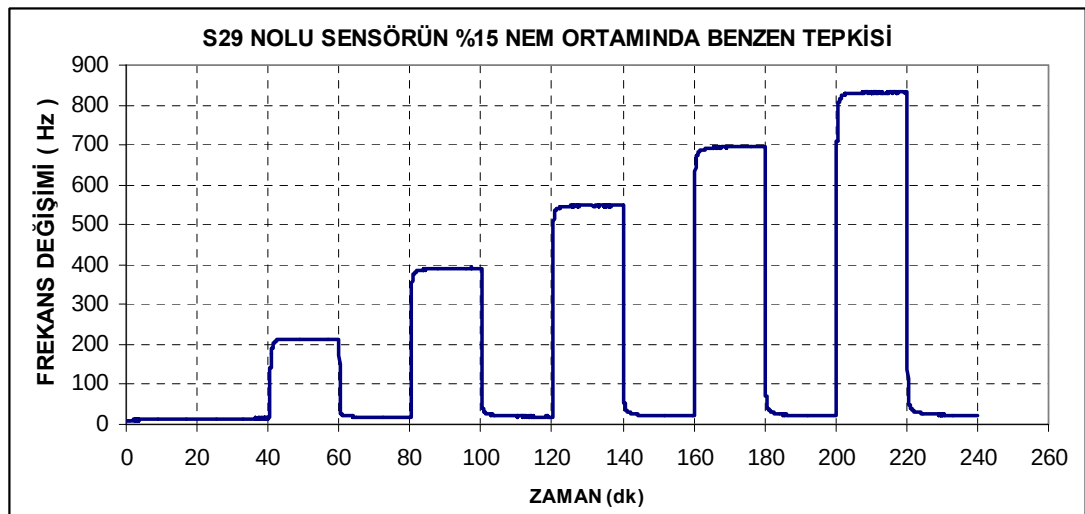
Sensörün konsantrasyon artışına karşılık frekansındaki değişimin gösterdiği şekil 4.2.'den de anlaşılabacağı gibi sensör tepkisi konsantrasyon artışı ile doğrusal bir şekilde artış göstermektedir. Grafik üzerindeki çizilen eğim çizgisi sensör grafiği ile üst üste çakışmaktadır.

Şekil 4.3 de 29 nolu sensörün farklı nem koşulları altında benzen tepkileri gösterilmiştir. Farklı nem oranlarındaki ortamlarda benzen konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttığı gözlenmektedir.



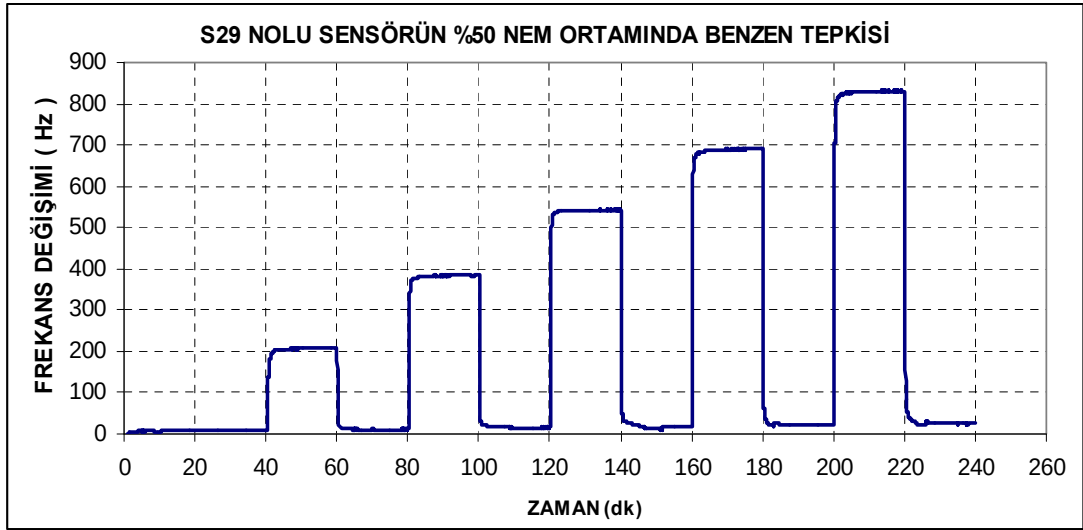
Şekil 4.3. S29 nolu sensörün farklı nem ortamlarında benzen tepkilerinin karşılaştırması (%0, %15, %50 ve %75 RH)

S29 nolu sensörün %15, %50 ve %75 nem ortamında benzen tepkilerinin grafikleri şekil 4.4., 4.5. ve 4.6.'de gösterilmiştir. Şekillerden anlaşılabileceği gibi sensör nemli ortamlarda da nemsiz ortamda olduğu gibi davranmakta yani nemden çok fazla etkilenmemektedir. Nem etkisi benzen tepkisi karşısında ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Benzen tepki süreleri yaklaşık 33 s. ve geri dönüş süreleri yaklaşık 27 s. olarak hesaplanmıştır.

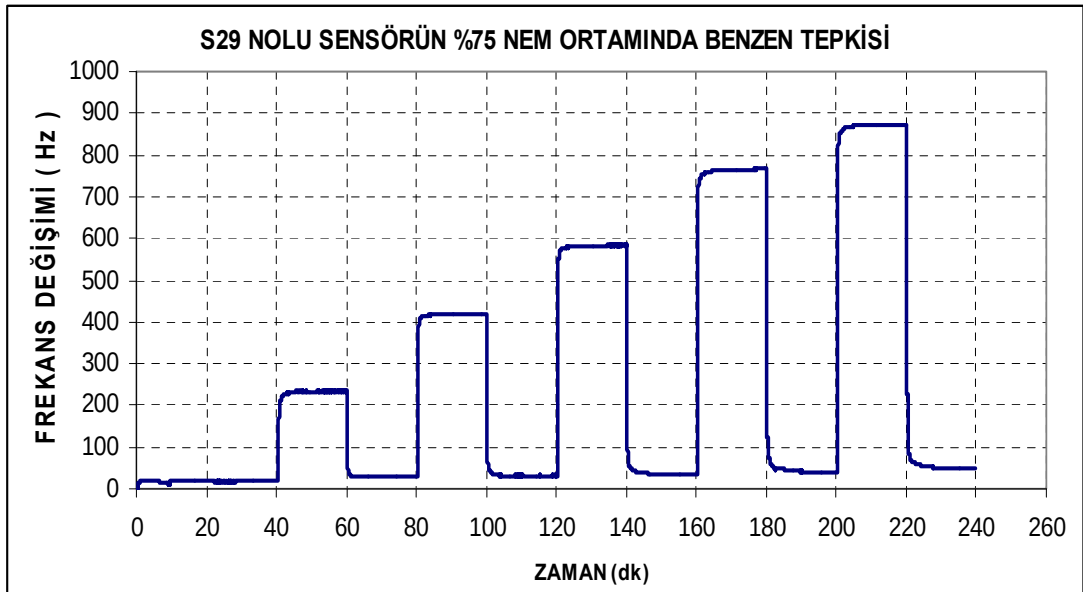


Şekil 4.4. S29 nolu sensörün %15 nem ortamında benzen tepkisi

Şekil 4.4.'de gösterilen %15 nem ortamındaki benzen karşı sensör tepkisi verilen en yüksek konsantrasyona göre nemsiz ortamdan yaklaşık 30 Hz daha fazladır. Bu konsantrasyondaki tepki 800 Hz'dir. Bu ise yaklaşık %3.75'lik bir tepki artışını göstermektedir. Şekil 4.5. ve 4.6. de verilen %50 ve %75 nem ortamlarında yaklaşık olarak benzer bir sonucu ifade etmektedir. Sensörün nemli ortamlardaki tepkileride doğrusallık göstermektedir. Konsantrasyon ile frekans değişimi doğru orantılıdır.

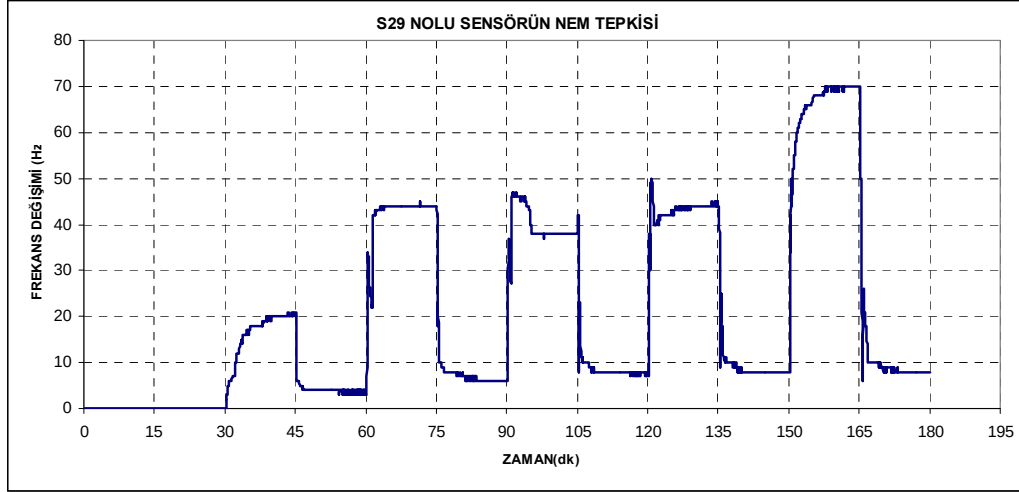


Şekil 4.5. S29 nolu sensörün %50 nem ortamında benzen tepkisi



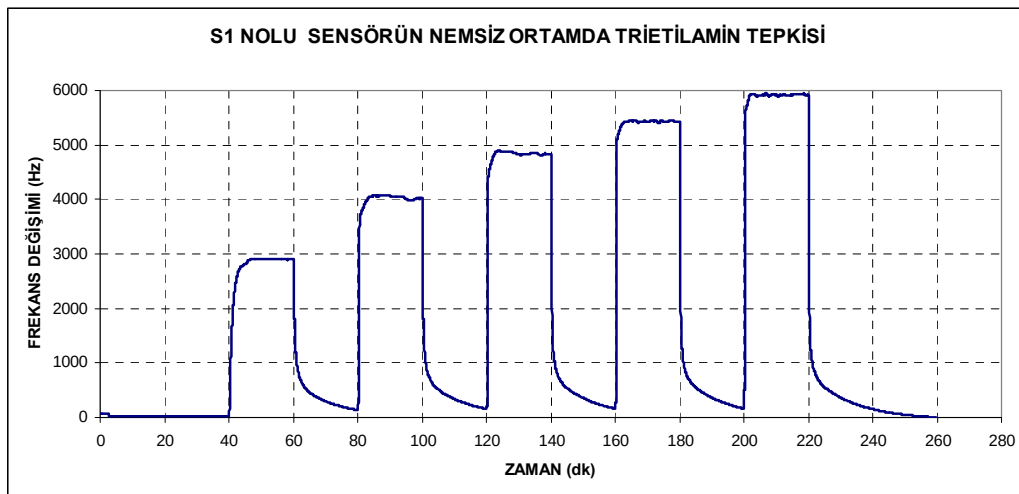
Şekil 4.6. S29 nolu sensörün %75 nem ortamında benzen tepkisi

S29 nolu sensörün nem tepkisi şekil 4.7. de gösterildiği gibidir. Nem oranları sırası ile %15, %40, %50, %60 ve %75 ‘dir. Sensörün %75 neme karşı tepkisi yaklaşık 60 Hz’dir. Sensör tepkisindeki artış nem oranı ile doğrusal bir şekilde artmaktadır.



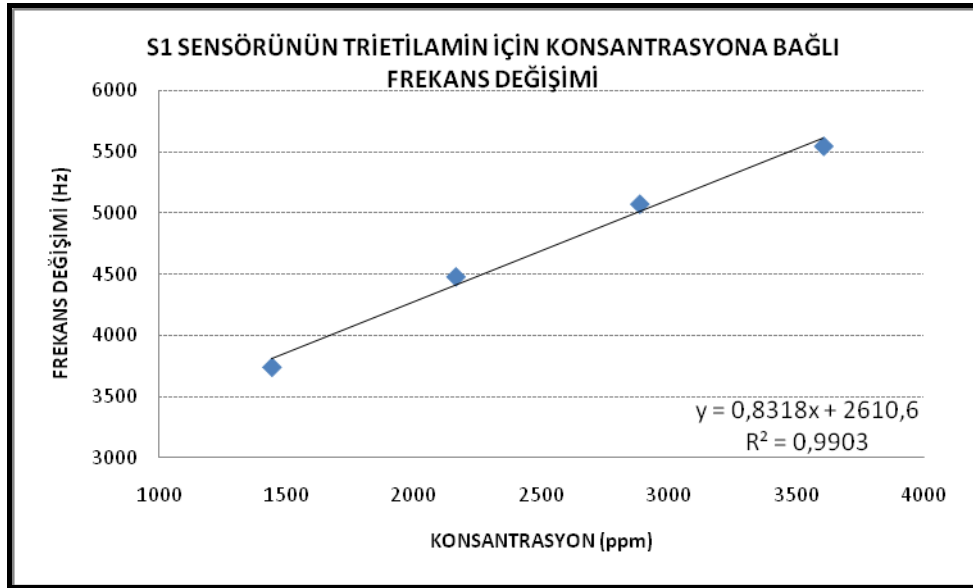
Şekil 4.7. S29 nolu sensörün %15, %40, %50, %60 ve %75 neme karşı tepkisi

Benzer şekilde interfere gazlardan olan trietilamin analitine S1 sensörünün verdiği tepkiler şekil 4.8. de gösterildiği gibidir. En yüksek konsantrasyonda S1 sensörünün trietilamin tepkisi 6000 Hz civarındadır. Sensör verilen her bir trietilamin konsantrasyonu için doyuma ulaşmış ve doyumdan itibaren tepkisi sabit kalmıştır. Cevap süresi kısa olmasına rağmen geri dönüşümü bira yavaştır. Ortamdan etilamin akışı kesildiğinde dengeye S29 nolu sensöre göre daha geç gelmektedir.



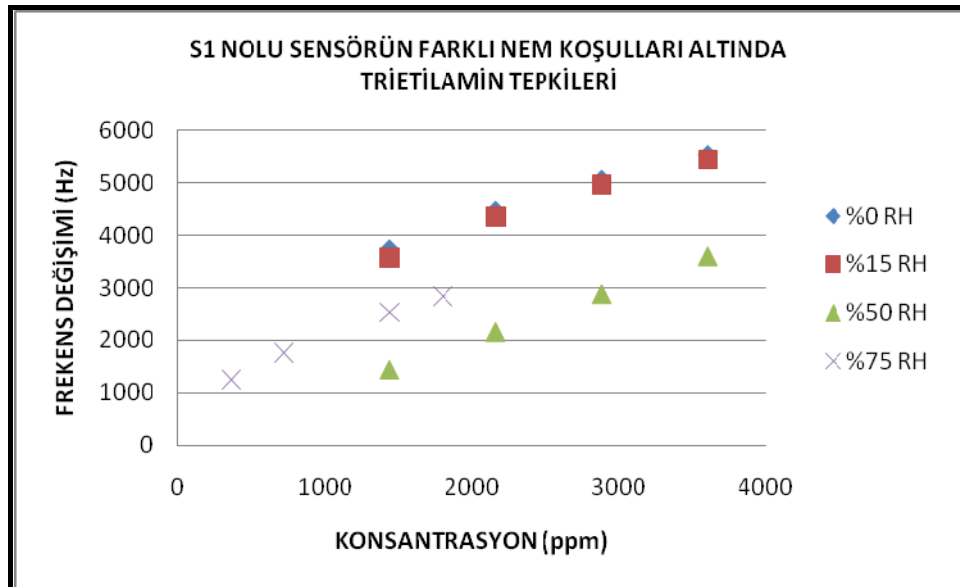
Şekil 4.8. S1 nolu sensörün trietilamin tepkisi

S1 nolu sensörün Trietilamin analitine verdiği tepkilerin konsantrasyon (bkz çizelge 3.2.) ile değişim grafiği şekil 4.9.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.9. S1 nolu sensörün trietilamin için konsantrasyona karşı tepki grafiği

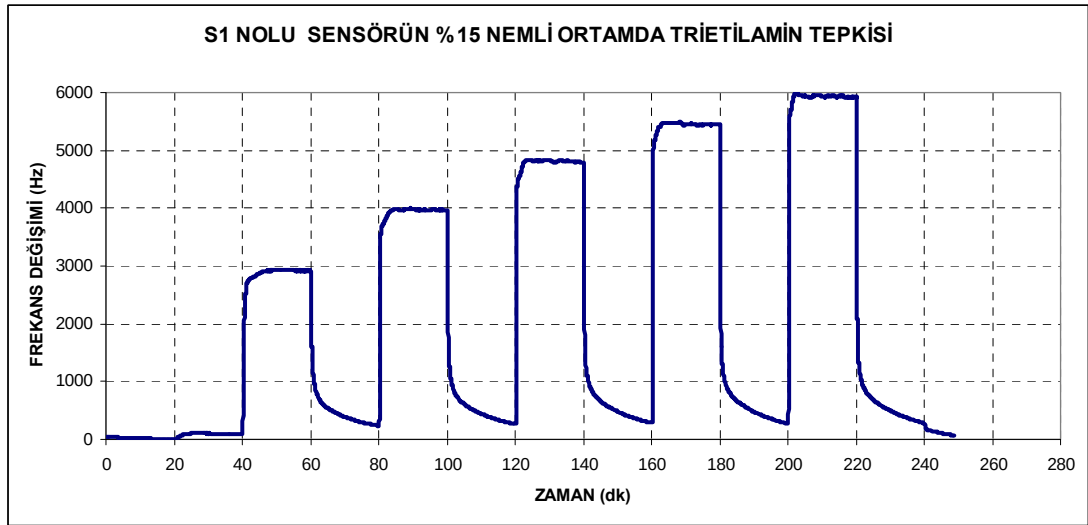
S1 sensörünün trietilamin tepkisi şekil 4.9.'de verildiği gibi konsantrasyon artışı ile doğrusal olarak değişmektedir. Tepki grafiği ile eğim grafiği arasında bir uyum söz konusudur.



Şekil 4.10. S1 nolu sensörün farklı nem ortamlarında trietilamin tepkilerinin karşılaştırması (%0, %15, %50 ve %75 RH)

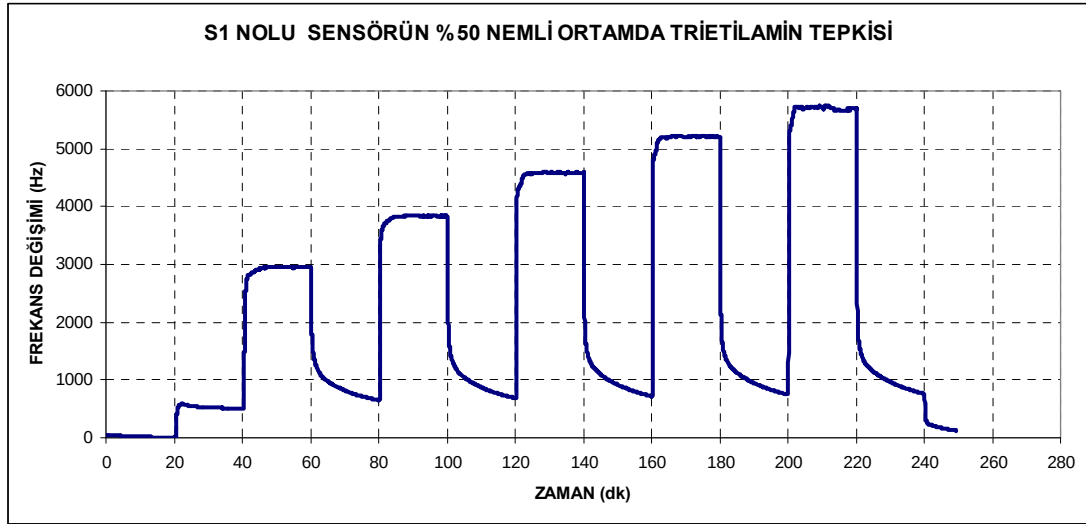
Şekil 4.10. da S1 sensörünün %0, %15, %50 ve %75 nem ortamlarında trietilamin analitine verdiği tepkiler görülmektedir. %0 ve %15 nem oranları arasında fazla bir fark yokken nem oranı %50 ye gelince nem baskısından dolayı tepkilerde bir düşme meydana gelmektedir. %75 nem ortamında trietilamin konsantrasyonu diğerlerine göre daha düşük tutulmuştur. Bunun nedeni test sisteminde flowmetre debilerinin hem nem hemde çizelge 3.2. de belirtilen trietilamin konsantrasyonunu sağlayacak özellikte olmamasıdır. Bu yüzden trietilamin konsantrasyonları daha düşük ($K_1=361\text{ppm}$, $K_2=721\text{ppm}$, $K_3=1442\text{ppm}$, ve $K_4=1803\text{ppm}$) tutuldu. Sensörün farklı nem oranlarında trietilamin konsantrasyonlarına karşı davranışlarında tepki düşmesinin yanı sıra bir doğrusallık açıkça görülmektedir.

S1 nolu sensörün %15, %50 ve %75 nem ortamında benzer tepkileri şekil 4.11., 4.12. ve 4.13.'de gösterilmiştir. Özellikle %15 ve %50 nem ortamlarında sensörün trietilamin tepkisi nemden etkilenmemiştir. Tepkileri konsantrasyon artışı ile doğrusaldır.



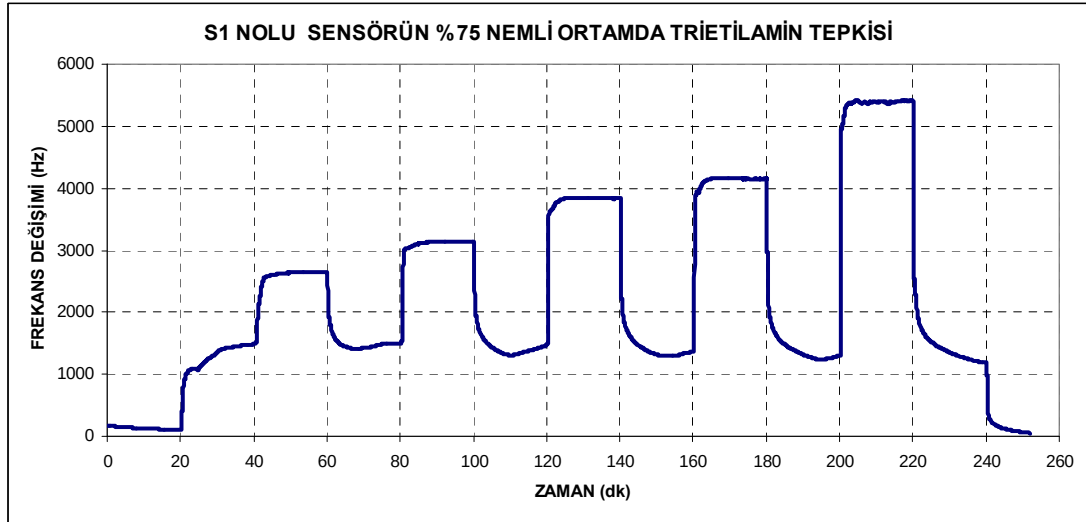
Şekil 4.11. S1 nolu sensörün %15 nem ortamında trietilamin tepkisi

Nemsiz ortamdaki sensör tepkisi ile %15 ve %50 nem oranlarındaki sensör tepkileri arasında kayda değer bir fark yoktur. Fakat geri dönüşüm süreleri biraz uzun olduğundan sensör ilk konumuna geç dönmektedir. Buna rağmen sensörlerin cevap süreleri yeterince kısa ve doyum noktasından sonraki tepkileri sabittir.



Şekil 4.12. S1 nolu sensörün %50 nem ortamında trietilamin tepkisi

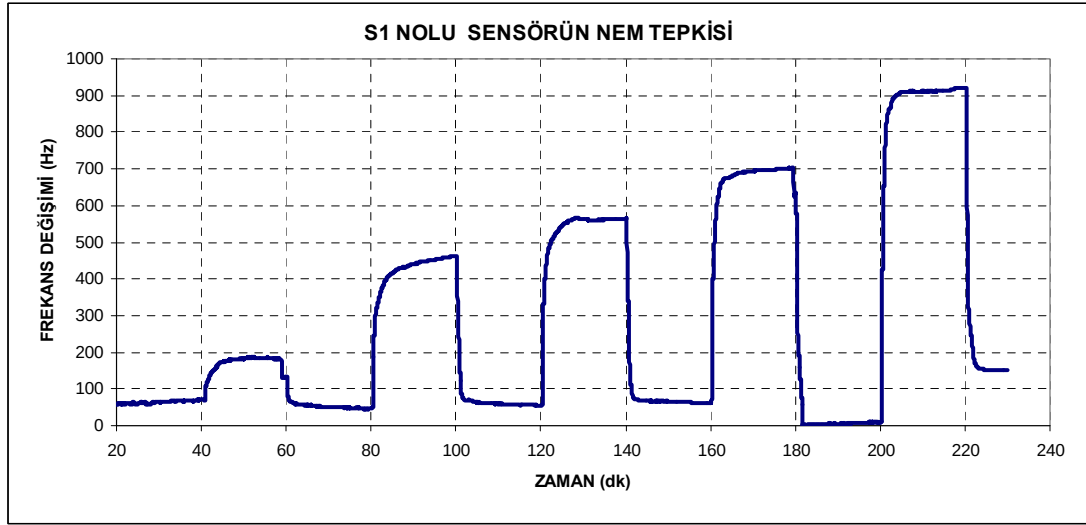
S1 sensörünün %75 nemli ortamdaki trietilamin ölçümünde ise %15 ve %50 nemli ortamlardaki tepkisinden daha düşük bir tepki gözlenmiştir. Yaklaşık olarak %10 luk bir tepki kaybı göze çarpmaktadır. Sensör doyum noktasında tepkisi sabittir. Trietilamine tepkisi hızlı geri dönüşümü ise yavaştır.



Şekil 4.13. S1 nolu sensörün %75 nem ortamında trietilamin tepkisi

S1 ise nolu sensörün nem tepkisi şekil 4.14. de gösterildiği gibidir. Nem oranları sırası ile %15, %40, %50, %60 ve %75 'dir. Sensörün %75 neme karşı tepkisi yaklaşık 800 Hz'dir. Sensörün neme karşı davranışında tepki verme süresi geri dönüşüm süresine göre daha uzundur. Sensör nem ortamdan kaldırıldığında eski

konumuna tekrar dönmektedir. Sensörün nem tepkisi hemen hemen doğrusal bir davranış sergilemektedir.



Şekil 4.14. S1 nolu sensörün %15, %40, %50, %60 ve %75 neme karşı tepkisi

Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen sensör cevaplarından sensörlerin sensitiviteyi analit konsantrasyonlarına göre tepkilerinin değişim grafiklerinin (bkz. şekil 4.2. ve 4.9.) eğimlerinden hesaplanmıştır. Bu sensitivite değerlerinden yola çıkılarak analitlere en yüksek ve en düşük tepki veren sensörler yani varyasyonları en fazla olan sensörler seçilmiş aynı analit veya analitlere benzer tepkiler veren sensörler elenmiştir. Çizelge 4.1.'de seçilen sensörlerin BTEX bileşenlerine karşı algılama limitleri (LOD-Limit of Detection) verilmiştir. En yüksek LOD değerleri Benzende ve S36 nolu sensörde hesaplanmıştır. Çizelge 4.2.'de ise sensörlerin BTEX ve interfere analitlere karşı sensitivite değerleri verilmiştir. Bu verilerden yola çıkılarak hesaplanan değerlendirmeye alınan 8 adet QCM sensörlerin analitlere verdikleri tepkiler bakımından sıralamaları ve varyasyonları ise çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Değerlendirmeye alınan sensörlerin BTEX'ler için algılama limitleri (ppm)

	S1	S2	S25	S26	S29	S33	S36	S42
BENZEN	38	17	131	7	14	24	270	127
TOLUEN	242	98	86	74	20	11	123	29
ETİLBENZEN	14	5	5	45	5	3	21	12
o-KSİLEN	6	5	5	14	2	2	4	6

Çizelge 4.2. Değerlendirmeye alınan sensörlerin sensitivite değerleri

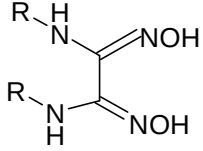
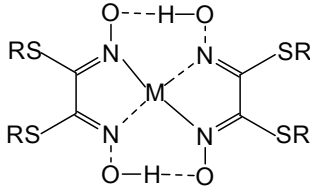
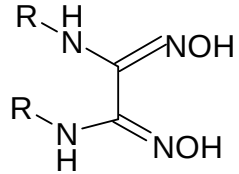
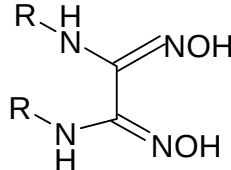
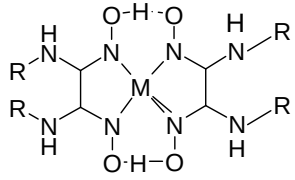
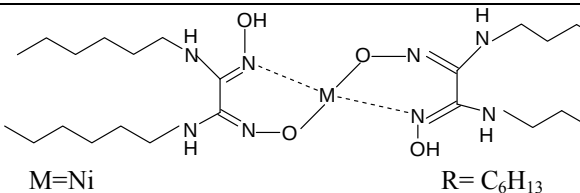
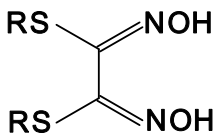
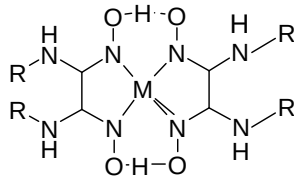
SENSÖR ANALİT	S1	S2	S25	S26	S29	S33	S36	S42
	SENSİTİVİTE DEĞERLERİ (Hz/ppm)							
BENZENE (BEN)	0,06	0,15	0,08	0,19	0,19	0,12	0,02	0,02
TOLUEN (TOL)	0,05	0,04	0,10	0,01	0,15	0,08	0,11	0,08
ETHYLBENZENE (ETB)	0,77	0,69	0,24	0,07	0,42	0,32	0,34	0,25
O-XYLENE (o-KSİ)	0,81	0,73	0,39	0,15	0,82	0,58	0,54	0,33
KLOROFORM (KLF)	0,02	0,02	0,06	0,01	0,05	0,04	0,05	0,05
ETHYLACETATE (ETA)	0,09	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02	0,10	0,02
TRIETHYLAMİNE (TEA)	0,83	0,02	0,01	0,01	0,06	0,04	0,79	0,03
PROPANOL (PRP)	0,36	0,04	0,13	0,01	0,03	0,09	0,36	0,06

Çizelge 4.3. Değerlendirmeye alınan bazı sensörlerin analitlere karşı tepkilerinin sıralaması ve varyasyonları.

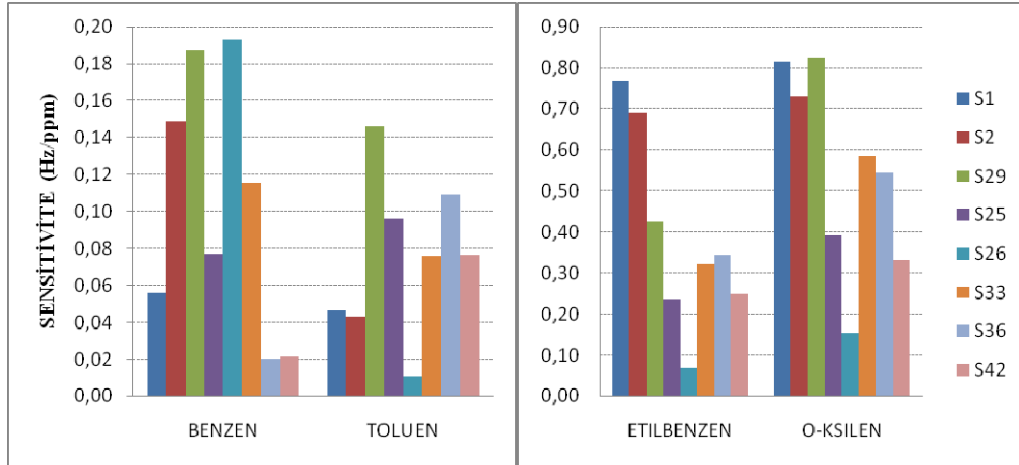
SENSÖR	ANALİTLER								STANDART SAPMA	
	BEN.	TOL.	E_BEN.	o_KSİ.	KLF.	E_ASE.	T_ETA.	PRP.	BTEX	TÜM ANALİTLER
S1	27	29	12	15	31	2	2	2	8,50	12,60
S2	18	31	13	16	32	18	25	18	7,94	7,09
S25	24	18	25	23	17	40	41	3	3,11	12,38
S26	13	40	41	37	39	39	38	34	13,28	9,19
S29	43	20	33	35	1	41	4	46	9,54	17,57
S31	26	34	28	31	37	30	1	22	3,50	11,15
S33	19	7	19	18	24	19	49	6	5,85	13,25
S42	32	22	24	25	2	21	20	11	4,35	9,21

Çizelge 4.2.'de verilen standart sapma değerlerinden anlaşılacağı üzere BTEX varyasyonu yüksek iken diğer analitlerinde içinde olduğu tüm analitlerin varyasyonu düşük, BTEX varyasyonu düşük iken tüm analitlerin göz önüne alınması ile hesaplanan değer büyüktür.

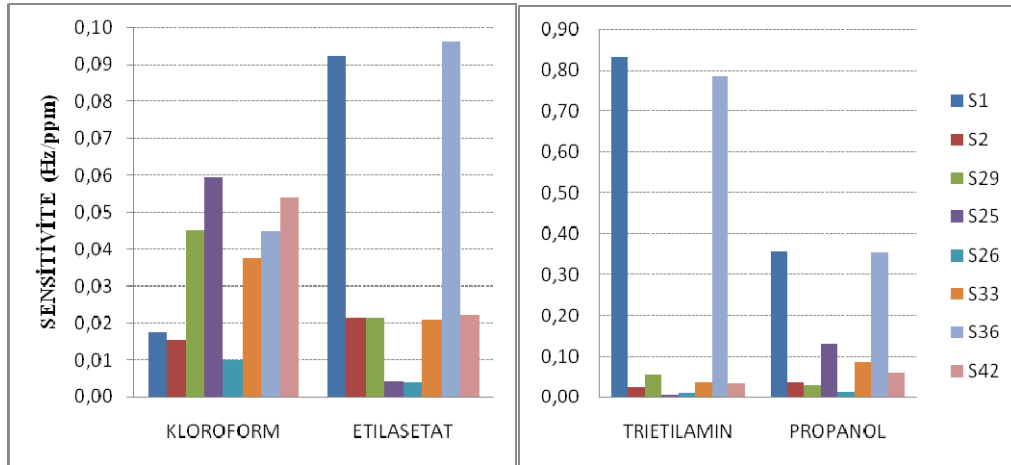
Çizelge 4.4. Değerlendirmeye alınan sensörlerin molekül şekilleri

SENSÖR KODU	MADDE ADI	MADDENİN AÇIK FORMÜLÜ
S1	10,11-Bis(hydroximino)-9,12-diaza casane	 R = C₈H₁₇
S2	6,7-Bis(hydroximino)-5,8-dithia dodecane Palladyum Kompleksi	 M=Pd R = C₄H₉
S25	6,7-Bis(hydroximino)-5,8-diaza dodecane	 R = C₄H₉
S26	8,9-Bis(hydroximino)-7,10-diaza hexadecane	 R = C₆H₁₃
S29	8,9-Bis(hydroximino)-7,10-diaza hexadecane Palladyum Kompleksi	 M=Pd R = C₇H₁₅
S33	8,9-Bis(hydroximino)-7,10-diaza hexadecane Nikel Amfi Kompleksi	 M=Ni R = C₆H₁₃
S36	6,7-Bis(hydroximino)-5,8-dithia dodecane	 R = C₄H₉
S42	6,7-Bis(hydroximino)-5,8-diaza dodecane Nikel Kompleksi	 M=Ni R = C₄H₉

Şekil 4.15. de ise seçilen 8 adet sensörün BTEX bileşenlerine karşı sensitivite oranları gösterilmiştir. Buradan açıkça BTEX'ler için S29 ve S26 sensörlerinin benzen, S29 ve S36 sensörleri Toluen, S1 ve S2 sensörlerinin etilbenzen için ve S1, S2 ile S29 sensörlerinin o-ksilen için en yüksek tepki veren sensörler olduğu görülmektedir. Grafikte etilbenzen ve o-ksilen için çizilen grafiğin skalası benzen ve toluen için çizilenin yaklaşık 4,5 katıdır.



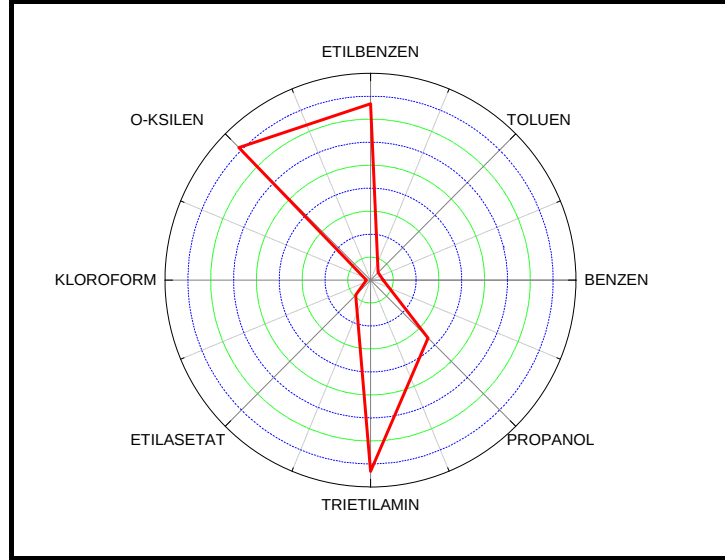
Şekil 4.15. Seçilen sensörlerin BTEX bileşenlerine karşı sensitivite oranları



Şekil 4.16. Seçilen sensörlerin interfere analitlere karşı sensitivite oranları

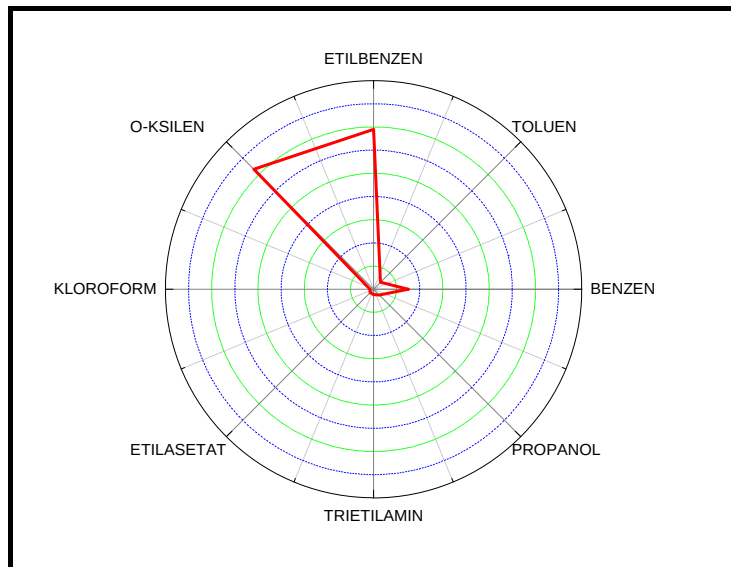
Şekil 4.16. interfere analitler için sensitivite karşılaştırmalarını göstermektedir. Şekilden açıkça görüleceği üzere kloroform için S25 ve S42, etilasetat ile trietilamin için S1 ve S36, propanol için ise S1, S25 ve S36 nolu sensör tepkileri en yüksek değerlerindedir. S1 ve S36 nolu sensör tepkileri incelenirse trietilamin tepkisi etilasetatın tepkisinin yaklaşık 9 katı ve propanol tepkisinin ise yaklaşık 2 katıdır.

Şekil 4.17. S1 sensörünün ölçülen BTEX ve interfere analitlere karşı sensitivite değerlerinin karşılaştırıldığı polar grafiği göstermektedir. S1 sensörünün sensitivitesi o-ksilen ve trietilamin için en yüksek iken toluen ve kloroform için en düşük değerlerdedir.



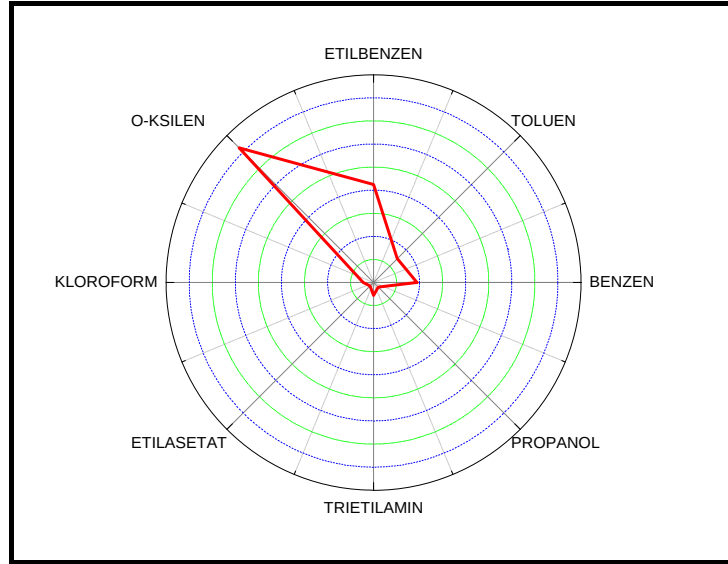
Şekil 4.17. S1 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

S2 sensörü şekil 4.18.'de verilen grafiğinde o-ksilen ve etilbenzen için en yüksek sensitivite değerine sahip iken kloroform, etil asetat ve toluen için en düşük değerdedir. Şekil 4.17'de S1 için verilen grafik ile karşılaştırıldığında trietilamin ve propanolün sensitivite değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmüştür.



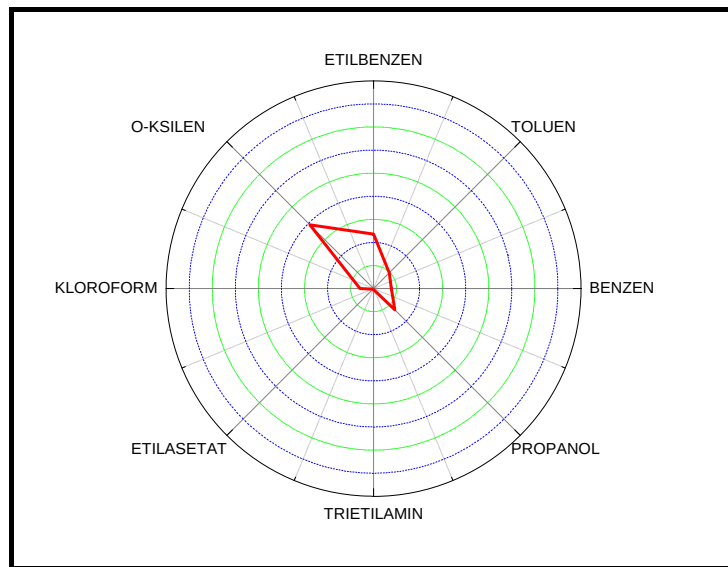
Şekil 4.18. S2 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

Şekil 4.19. da verilen S25 sensörünün polar grafiğinde ise o-ksilen tepkisi etilbenzene kıyasla çok daha fazladır. Burada etilasetat tepkisi yok denebilecek kadar az toluen tepkisi ise S1 ve S2 sensörlerine göre çok daha fazladır. Benzen tepkisi ise S2 de olduğu gibi biraz daha baskın hale gelmiştir.



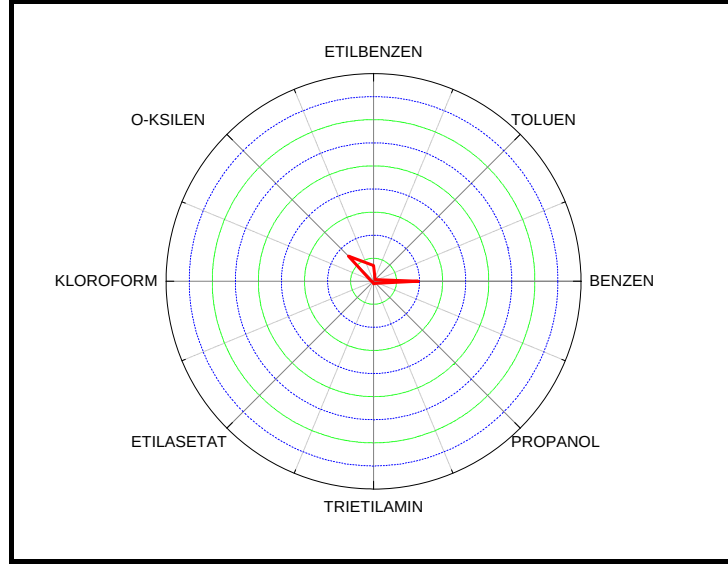
Şekil 4.19. S25 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

S26 sensörü seçilen sensörler içerisinde benzeni ayırt edebilmek için en ideal sensördür. Bu şekil 4.20.'den açıkça görülmektedir. BTEX ve analit tepkilerinin daha önce verilen sensörlere göre çok daha düşük olduğu görülmektedir.



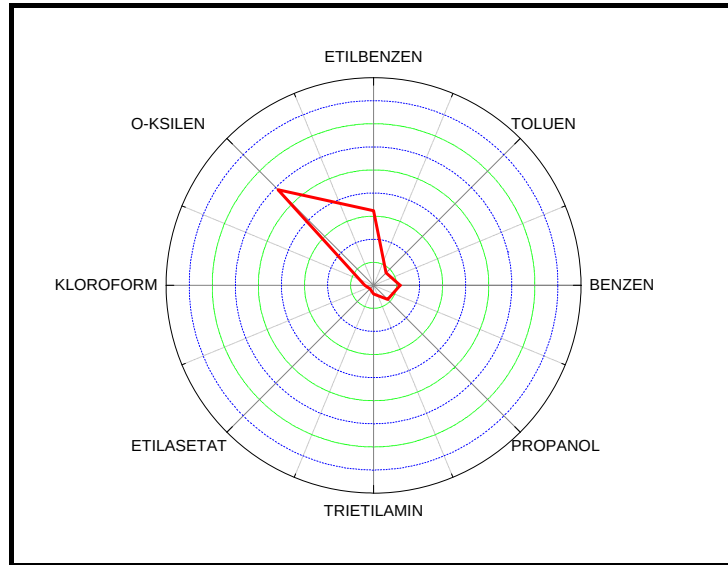
Şekil 4.20. S26 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

Şekil 4.21. da verilen polar grafikte ise S29 sensörünün o-ksilene, etilbenzen ve benzen tepkileri bakımından ayırt edici bir sensördür. Tepki bakımından ise diğer sensörlerden oldukça düşük sensitivite değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



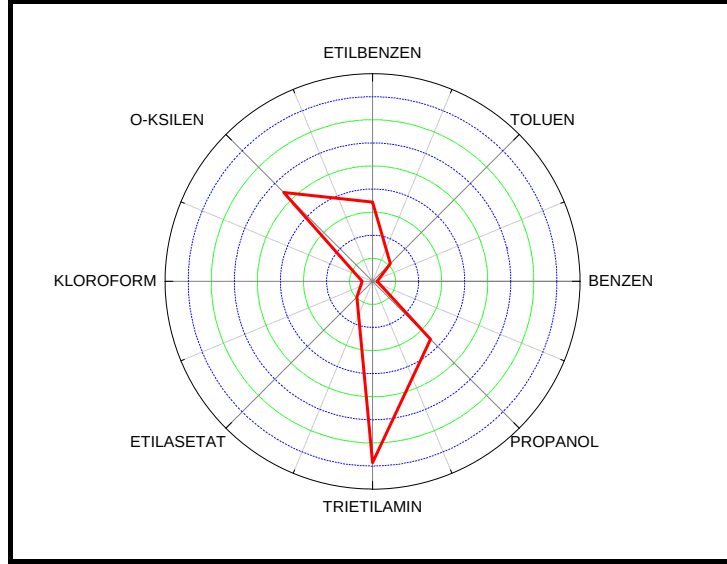
Şekil 4.21. S29 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

Şekil 4.22. ile verilen S33 sensörünün polar grafiğinde propanol tepkisi diğer sensörlere göre ayırt edici özelliktedir. Benzen ve propanol tepkileri neredeyse aynıdır.



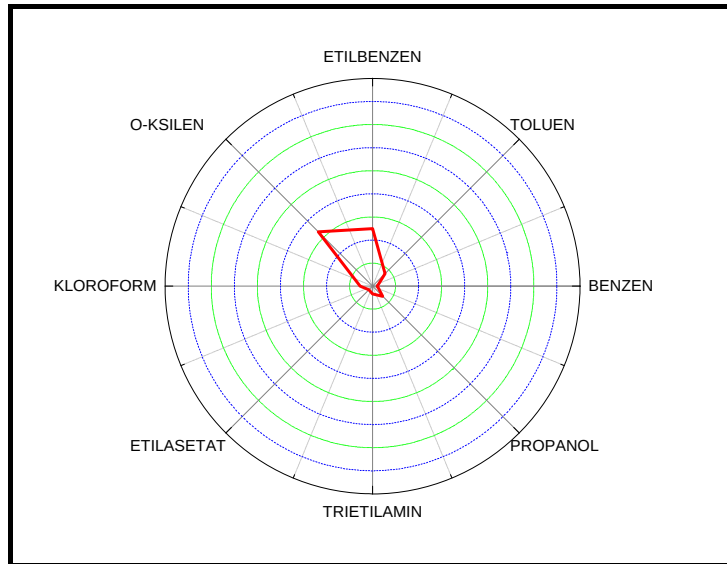
Şekil 4.22. S33 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

S36 sensörü trietilamin için ayırt edici ideal bir sensördür. Ayrıca propanol tepkisinde ilgi çekicidir. Benzen tepkisinin ise oldukça düşük olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.23 S36 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

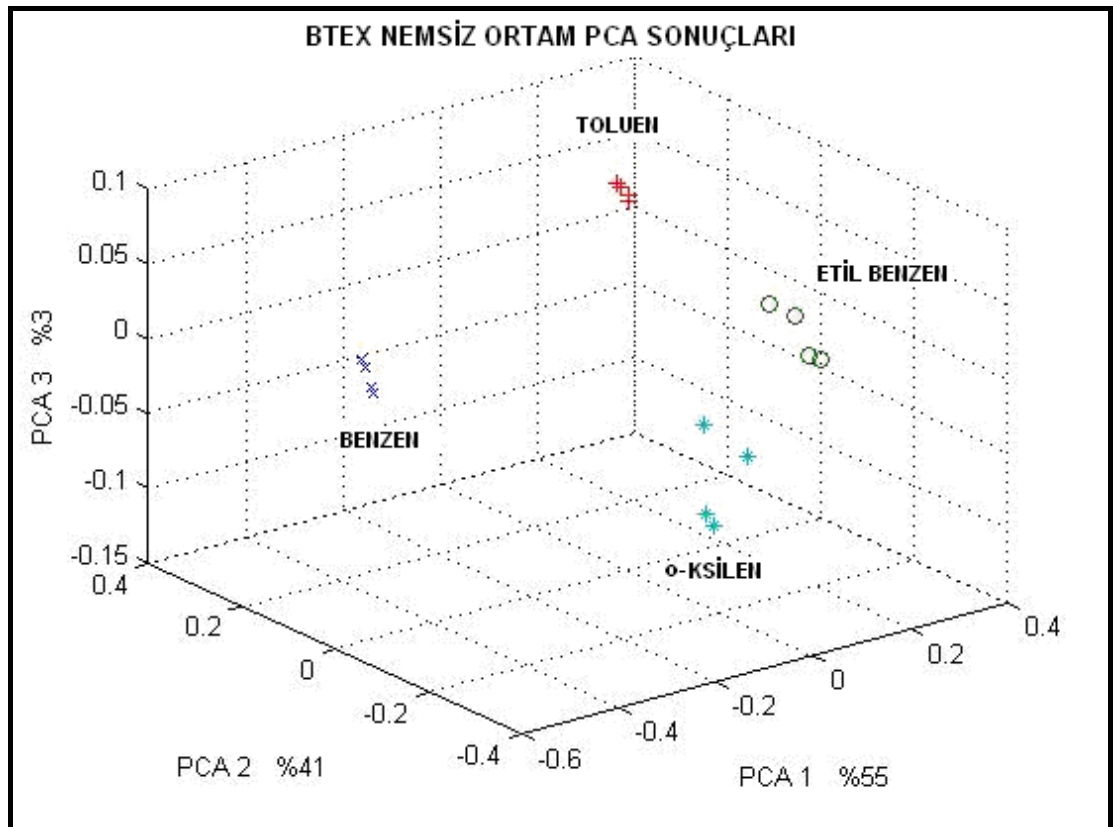
Şekil 4.24.'de ise S42 sensörünün tepkileri bakımından trietilamin etilasetat ve benzen için en düşük tepkiye sahip iken o-ksilen ve etilbenzen tepkileri bakımından yüksektir.



Şekil 4.24. S42 sensörünün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

Şekil 4.25. çizelge 4.2.'de verilen algılayıcı arayüzey malzemesi ile kaplanmış olan sensörlerin BTEX bileşenleri ile nemsiz ortamda yapılan ölçümleri sonucunda elde edilen tepkilerinin üç boyutlu PCA grafiğini göstermektedir.

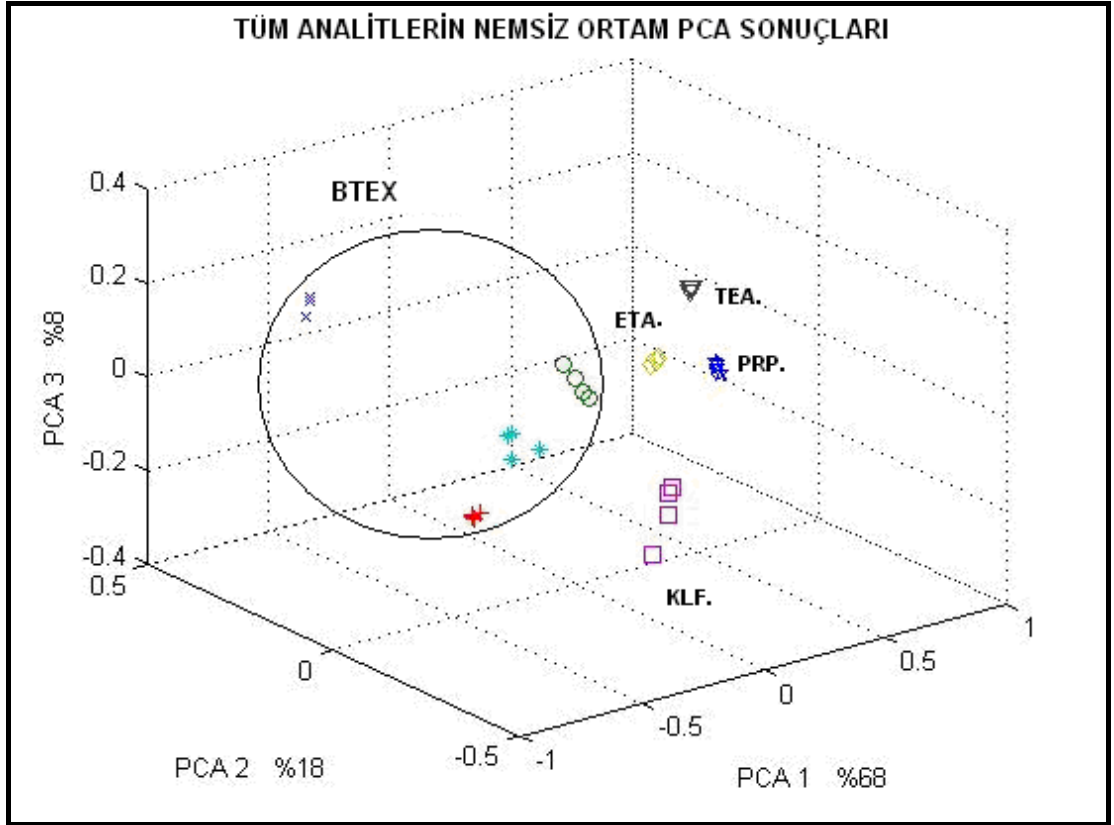
Nemsiz ortamda yapılan ölçümler sonucu çizilen PCA grafiğinde benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenin ayrıldığı açıkça görülmektedir. PCA1 ve PCA2 değerleri oldukça yakın bulunmuştur.



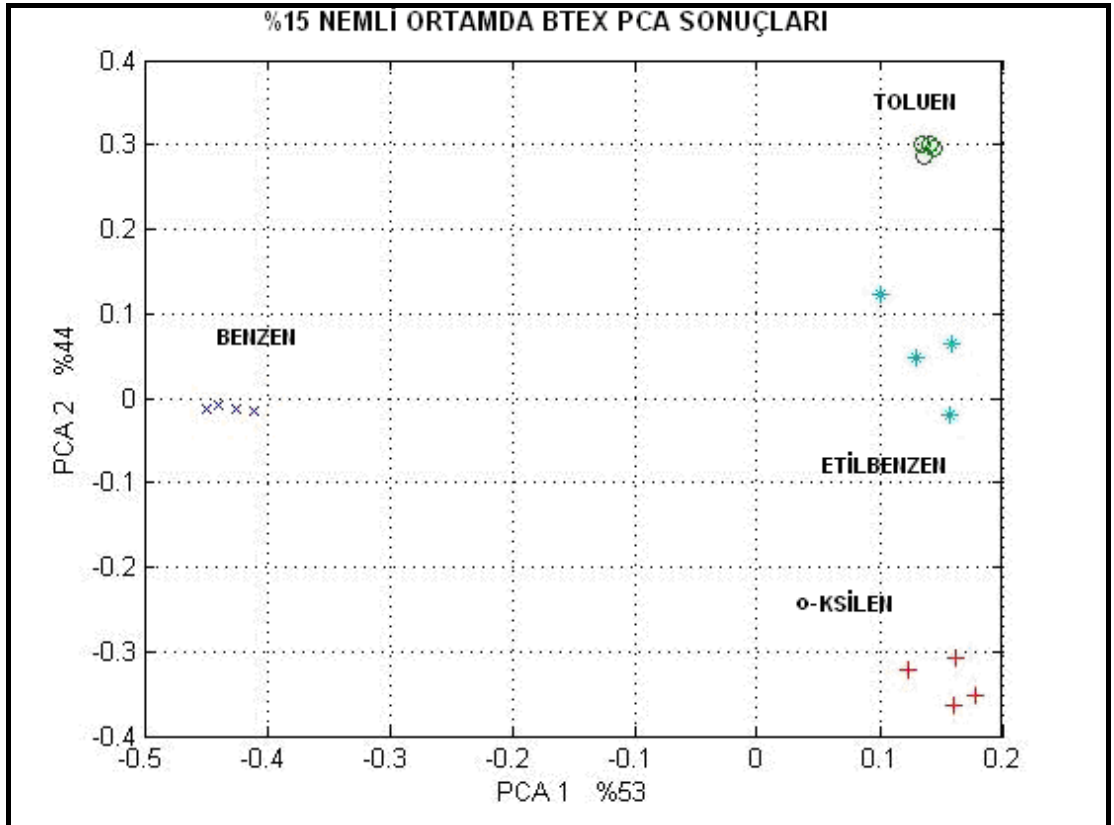
Şekil 4.25. BTEX bileşenlerinin nemsiz ortamda PCA analizleri

Şekil 4.26. de ise nemsiz ortamda tüm analitlere karşı sensör tepkilerinden elde edilen PCA verilerinden oluşan PCA grafiği verilmiştir. Bu grafikte BTEX bileşenlerinin diğer analitler olan kloroform, toluen, etilbenzen ve ksilenden ayrıldığı gösterilmiştir.

Şekil 4.27.'de ise %15 nem ortamında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen tepkilerden elde edilen PCA grafiği verilmiştir. %15 nemli ortamda iki bileşen ile BTEX bileşenlerinin ayrıldıkları gösterilmiştir.

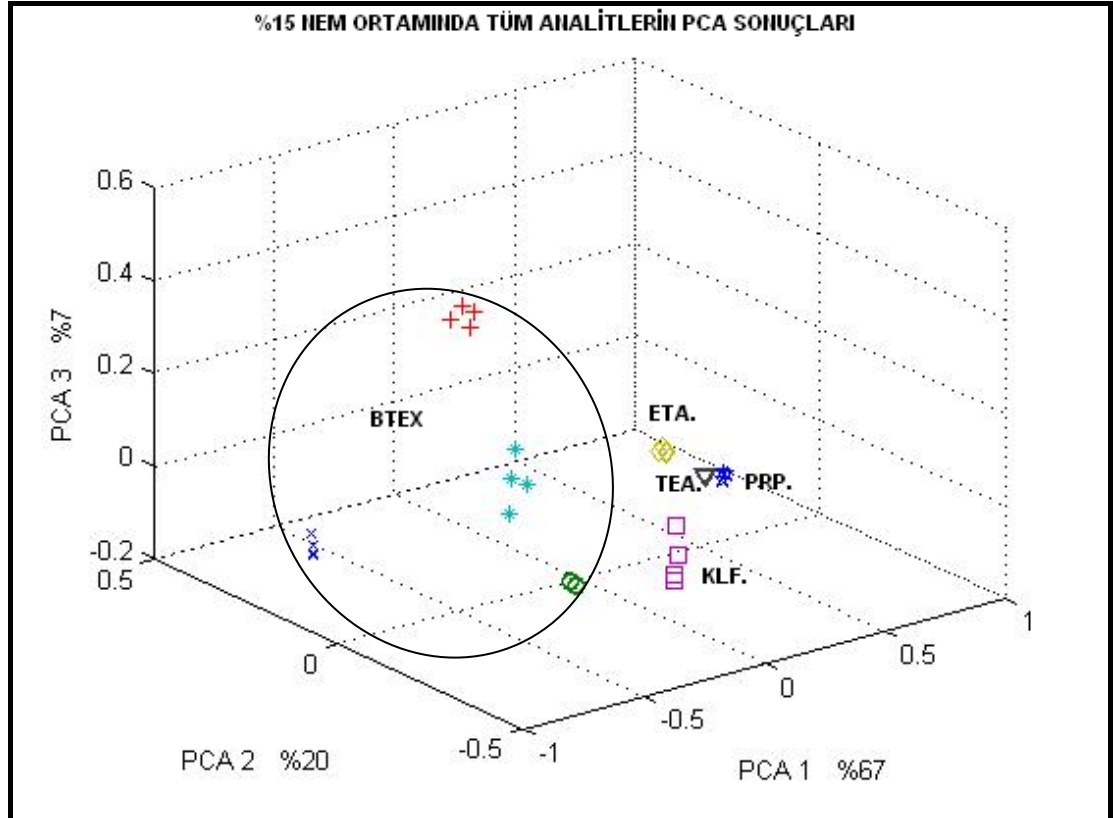


Şekil 4.26. Tüm analitleri nemsiz ortamda PCA analizleri



Şekil 4.27. BTEX bileşenlerinin %15 nemli ortamda PCA analizleri

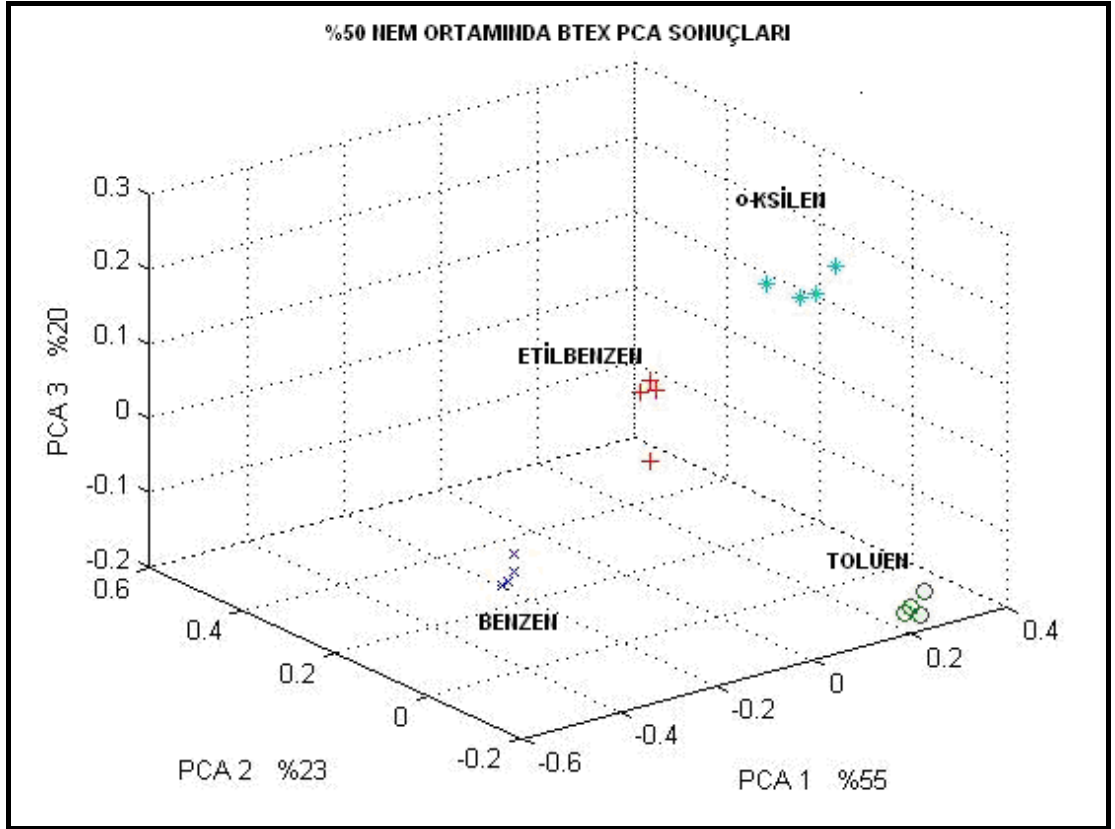
Şekil 4.28. de %15 nem ortamında analitlere karşı yapılan ölçümler sonucu elde edilen sensör tepkilerinden elde edilen PCA sonuçları gösterilmiştir. %15 nemli ortamda BTEX bileşenlerinin interfere analitlerden ayrıştırıldıkları açıkça gözlenmektedir. Kloroformun nemsiz ortamdaki PCA grafiğine göre diğer analitlere daha yaklaştığı görülmektedir.



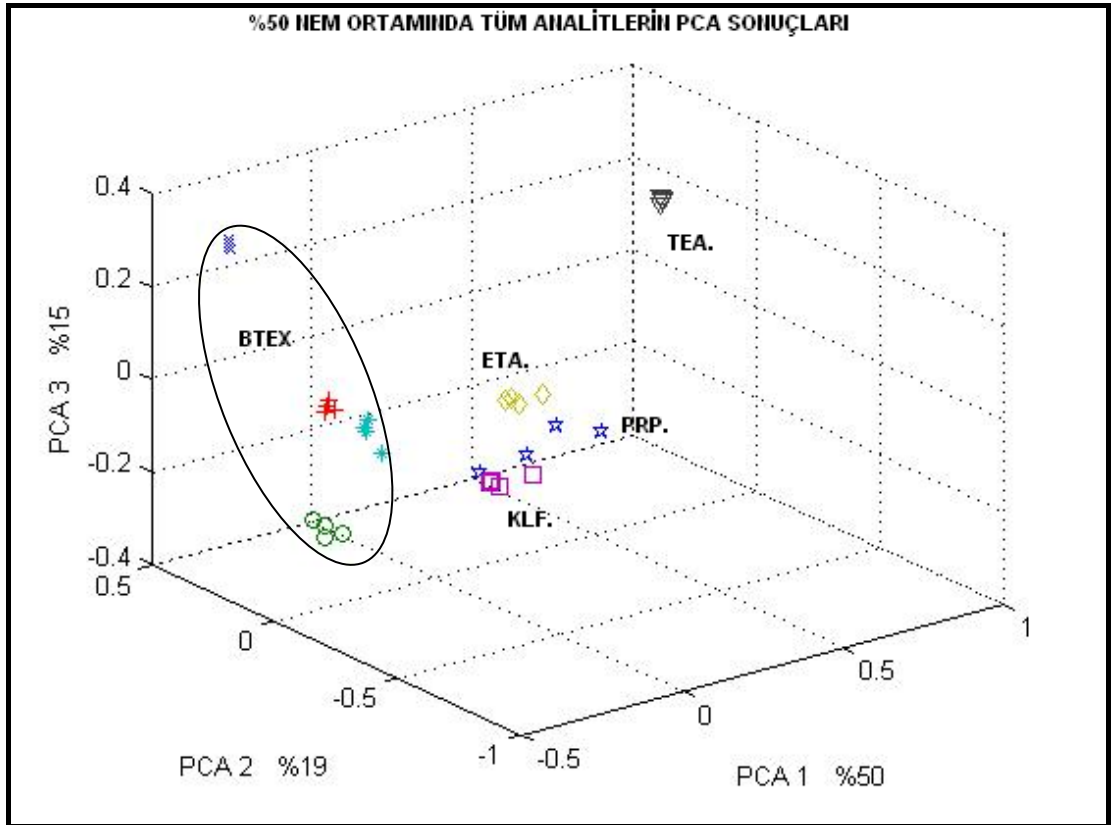
Şekil 4.28. Tüm analitlerin %15 nemli ortamda PCA analizleri

Şekil 4.29. da %50 nem ortamında BTEX gazlarına karşı sensörlerin tepkilerinden elde edilen PCA grafiği verilmiştir. Grafikte %50 nem ortamında BTEX bileşenlerinin ayrıldığı görülmektedir. PCA grafiği BTEX bileşenlerinin net olarak ayrıldığını göstermektedir. PCA2 ve PCA3 değerlerinin birbirine daha yakın olduğu görülmektedir. Komponentlerin yakın olması ayırmanın netliği açısından oldukça önemlidir.

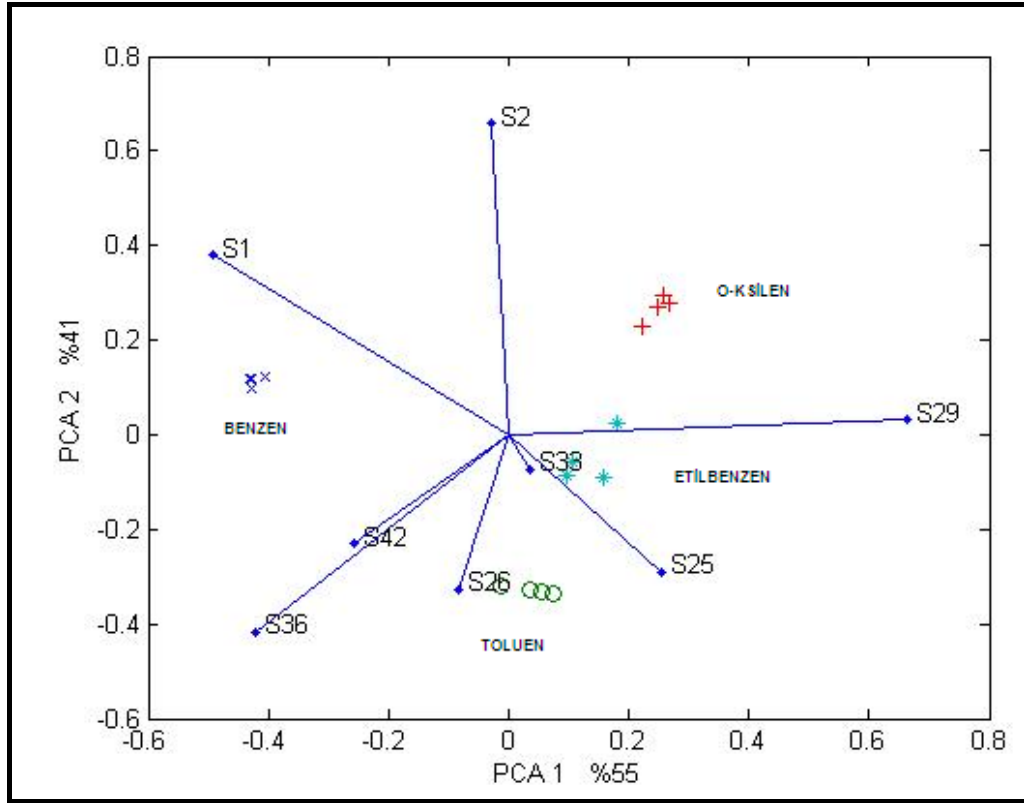
Şekil 4.30. de %50 nem ortamında tüm analitlere karşı sensör tepkilerinden elde edilen PCA sonuçları gösterilmiştir. BTEX bileşenlerinin birbirine daha yaklaştıkları açıkça görülmektedir.



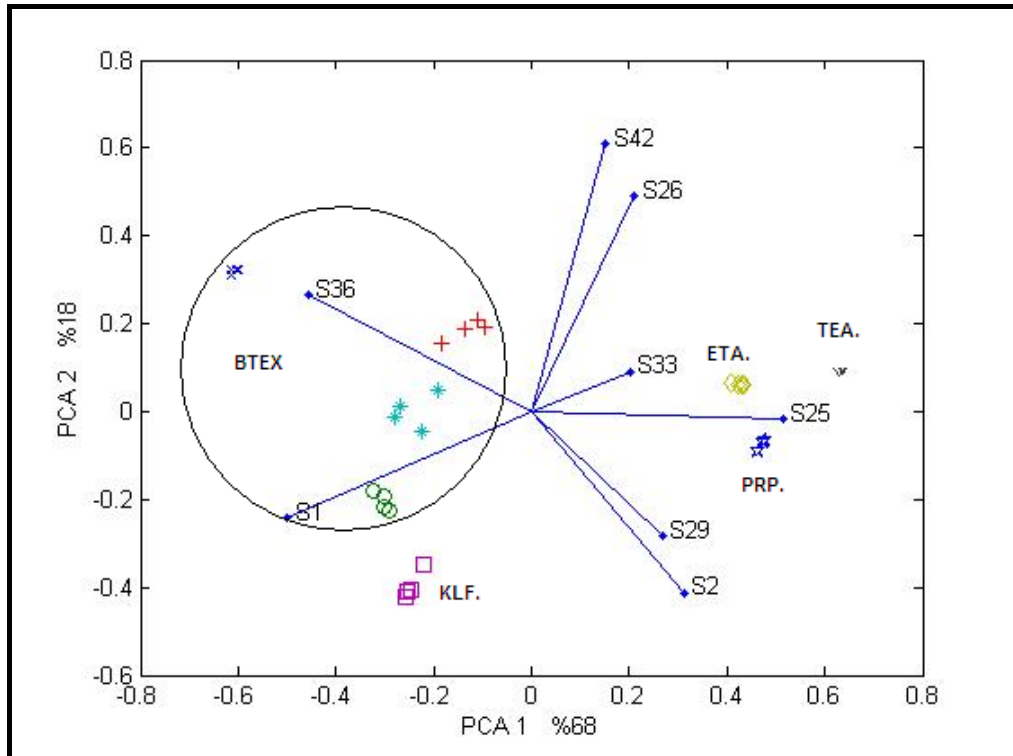
Şekil 4.29. BTEX bileşenlerinin %50 nemli ortamda PCA analizleri



Şekil 4.30. Tüm analitlerin %50 nemli ortamda PCA analizleri



Şekil 4.31. Nemsiz ortamda BTEX bileşenlerinin bipolar grafikleri sensör dataları ile skor datalarının birlikte gösterimi



Şekil 4.32. Nemsiz ortamda BTEX bileşenleri ve interfere analitlerin bipolar grafikleri sensör dataları ile skor datalarının birlikte gösterimi

Şekil 4.31 ve 4.32’de BTEX ve BTEX ile interfere analitlerin biplot sensör dataları ile skor datalarının birlikte gösterimi (loading/scores) verilmiştir. Şekil 4.31’de görüleceği üzere S29 sensörü, S25 sensörü ile S1 ve S2 sensörlerinin ayırma kabiliyetleri açıkça görülmektedir. S29 sensörü etilasetat ile trietilamin için iyi bir ayırt edici sensör olduğu görülmektedir. S1 ve S2 ise etilasetat ile etil benzeni ayırt etmesi bakımından önemlidir.

Şekil 4.32.’de gösterilen bipolar grafikte ise S1, S36 nolu sensörlerin BTEX bileşenleri S2, S25, S29 ve S33 nolu sensörlerin ise interfere analitler bakımından baskınlığı açıkça görülmektedir.

SONUÇLAR

Yapılan tez çalışması kapsamında petrol kaynaklı hidrokarbonlardan BTEX kompleks gaz karışımlarının sınıflandırılması için bir QCM sensör dizisi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda 80 adet oksim, oksim kompleksleri, ftalosiyanın ve polimerlerden oluşan 80 adet QCM sensör hazırlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan sensörlerin kararlılık, seçicilik, duyarlılık, tekrarlanabilirlik ve geri dönüşümlülük gibi sensör özellikleri incelendi ve bu özellikleri ile sağlamayan 30 adet sensör ilk aşamada elendi.

Geliştirilmek istenen sensör dizisi için aday olan sensörlerin BTEX bileşenleri, nem ve interfere olarak seçilen kloroform, etilasetat, trietilamin ve propanole karşı değişik konsantrasyonlarda testleri ve sonrasında karakterizasyonları yapıldı. Yapılan karakterizasyon işleminden sonra elde edilen veriler ışığında 8 adet sensör seçilerek bir sensör dizisi oluşturuldu. Sensör dizisi oluşturulurken sensörlerin BTEX ve analitlere karşı tepkilerinden elde edilen delta f değerlerinin farklılıklarından yola çıkıldı. Gerek tepkilerinin yüksek veya düşük olması gerekse sensörlerin kendi arasında aynı analitlere verdikleri tepkiler arasındaki varyasyonlar göz önü alındı. Yapılan seçim işleminde ilginç bir sonuç olarak oluşturulan dizinin sensörlerinin tamamı oksim ve oksim komplekslerinden oluştuğu bulundu.

Oluşturulan sensör dizisinin cevap (response) ve geri dönüşüm süreleri (recovery) incelendiğinde ortalama 30 sn içerisinde sensörlerin ilgili analitlere tepkilerinin doyum halindeki tepkilerinin %90'ına ulaştığı hesaplandı. Geri dönüşüm süreleri için ise 30-120 s içerisinde üzerine adsorpladıkları analitlerin %90'ını üzerinden attıkları bulundu. Ayrıca sensör tepkilerinin konsantrasyona bağımlılığının doğrusal (lineer) olarak değiştiği görülmektedir.(bkz. şekil 4.2. ve 4.9.)

Diziyi oluşturan sensörlerin neme karşı tepkileri doğrusal olarak nem arttıkça sensör tepkisinin arttığı gözlemlendi. Nem tepkilerinin BTEX ve interfere analitlere karşı alınan tepkilerin çok altında kaldığı yapılan hesaplar sonucunda ortaya çıktı. Nemli ortamlarda (%15, %50 ve %75) sensörlerin BTEX ve interfere analitlere karşı

tepkileri incelendiğinde %15 nem ortamındaki tepki nemsiz ortamla hemen hemen aynı olmakla beraber %50 ve %75 nem oranlarında nemin etkisinden dolayı sensör tepkilerinde azda olsa bir düşme olmaktadır (bkz. şekil 4.3. ve şekil 4.10).

Yapılan bir başka incelemede her bir BTEX ve interfere analitlerin her birinin sensörlere göre durumu incelendi. Yapılan değerlendirmeler sonucunda benzen için S2, S25 nolu sensörler, toluen için S25 ve S26 nolu sensörler, etilbenzen için S1 ve S2 nolu sensörler, o-ksilen için S1, S2 ve S20 nolu sensörler yüksek oranda tepki vermektedirler. Bu durum verilen polar grafiklerde de net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca etilbenzen ve o-ksilen tepkileri benzen ve toluene göre yaklaşık 4,5 kat daha yüksektir. (bkz. şekil 4.15)

Yapılan bu incelemeler sonrasında diziyi oluşturan QCM sensörlerin değişik nem ortamlarında BTEX ve interfere analitlere verdiği tepkilerin Temel Bileşen Analizleri (PCA) yapılmıştır. Yapılan PCA çalışmaları sonucunda BTEX bileşenlerinin tamamen ayrılıp tanımlandığı görüldü. Nemsiz ortamda skorlar (temel bileşenler (PCA1, PCA2 ve PCA3) %55, %41 ve %3 olarak bulunmuştur. Toplamda %99 oranında bir bilgi ile tanımlama yapılmıştır. %15 nem oranında %53 ve %44 olan skorlar %97 oranında bir bilgi ile sınıflandırma gerçekleştirilmiştir. %50 nem ortamında ise %55, %41 ve %3 bileşen oranları ile toplamda %99 luk bir tanımlama ile BTEX bileşenleri ayrılmıştır.

İnterfere olarak kullanılan analitler ile BTEX bileşenlerinin PCA analizinde ise BTEX bir grup ve interfereler diğer bir grup olarak göz önüne alınarak bu iki gurubun ayrıldığı ve sınıflandırıldıkları görülmüştür. Bu sınıflandırma nemsiz ortam için %68, %18 ve %8 bileşen oranları ile %94 oranında, %15 nem ortamında %67, %20 ve %7 bileşen oranları ile %94 ve %50 nem ortamında %50, %19 ve %15 nem oranları ile %84 oranında bir bilgi ile BTEX bileşenleri ve interfere analitlerin ayrıldığı ve BTEX bileşenlerinin tanımlandığı görülmektedir.

Yapılan bir başka analiz ise sensörlerinin orijinal dataları ile skor dataları aynı grafik üzerinde gösterilerek sensörlerin ayırma gücü gösterilmiştir. Burada diziyi oluşturan sensörler ile ilgili olarak; S29 sensörü etilasetat ile trietilamin arasında, S2 ve S38 sensörleri trietilamin ile toluen arasında, S36 ile S42 sensörleri toluen ile

benzen arasında, S1 ve S2 sensörleri ise benzen ile etilasetat arasında ayırım gücü yüksek sensörler olarak bulunmuştur. (bkz. şekil 4.31)

BTEX ve interfere analitlerin birlikte değerlendirildiği bipolar grafikte ise S36 ve S1 sensörleri BTEX bileşenleri için S2, S25, S29 ve S33 nolu sensörler ise interfere analitler için önemli olduğu görülmüştür. Ayrıca S26 ve S42 nolu sensörler ise benzer etki yapmasına rağmen BTEX ile interfere analitleri ayırt edici özelliği görülmektedir(bkz. şekil 4.32).

Bu çalışmada geliştirilen QCM sensör dizisi BTEX bileşenlerinin interferelerden ayırt etmekte ve BTEX bileşenlerini kendi aralarında sınıflandırmaktadır. Ayrıca nem ortamlarında da bu sınıflandırma ve tanımlamayı sağladığı bulunmuştur. Şimdiye kadar BTEX'ler ile yapılan çalışmalarda ya tek tek bileşenlere karşı yada farklı algılama mekanizmaları ile yapılmış çalışmalar mevcuttur. Fakat QCM sensör dizisi ile BTEX bileşenlerinin tamamının sınıflandırması ve tanımlanması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamaktadır. Bunun dışında interfere olarak kullanılan alkol (propanol), halojenli (kloroform), asetat (etilasetat) ve amin (triethylamin) kimyasal gruplarından birer örnek alınarak yapılan çalışmada interfere gazlarda BTEX bileşenlerinden ayrılmıştır.

KAYNAKLAR

1. İnternet http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_spill
2. W. Göpel ,Sensors And Actuators B, 18-19, 1-21 1994
3. Andreas Mandelis, Constanstinos Christofides. Physics, Chemistry and Technology Solid State Gas Sensor Devices
4. ESEN, N., Yüksek Lisans Tezi, Kara Harp Okulu Savunma Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004
5. G.Sauerbrey, Z.Phys.155, 260-262, 1959
6. King Jr., W. H., Anal Chem 36, 1735-1739, 1964
7. King Jr., W. H., US Patent 3164004, 1965
8. King Jr., W. H., Research And Development 20, Vol. 4, 28-34, 1969
9. Collins, G.E., Gibbs, G.G., and Gutsche, C.D., TRANSDUCERS '97 - International Conference on Solid-state Sensors and Actuators, 1327, 1997
10. Gürol, I., Harbeck, M., Dündar, D., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5), Moscow (Russia), 2008
11. Edwards, J.G., Campbell, D.P., Moore, J.L., Proceedings of SPIE Vol. 3534, p. 614, 1998
12. Ho, C.K., Lindgren, E.R., Rawlinson, K.S., McGrath, L.K., Wright, J.L., Sensors 3:236-247, 2003
13. Strakova, M., Matisova, E., Simon, P., Annus. J., Lisy, J.M., Sensors and Actuators B 52:274-282, 1998
14. Lima, K.M.G., Raimundo, I.M., Pimentel, M.F., Sensors and Actuators B 125:229–233, 2007
15. Barisci, J.N., Wallace, G.G., Andrews, M.K., Partridge, A.C., Harris, P.D., Sensors and Actuators B 84:252-257, 2002
16. Mirmohseni, A., Abdollahi, H., Rostamizadeh, K., Sensors and Actuators B 121:365-371, 2007
17. Hassan, A.K., Ray, A.K., Nabok, A.V., Wilkop, T., Applied Surface Science 182:49, 2001
18. Fietzek ,C., Bodenhofer, K., Hees, M., Haisch, P., Hanack, M., Gopel, W., Sensors and Actuators B 65:85–87, 2000

19. Byström, E., Master's thesis, Umea University, 2003
20. Batereau, K., Müller, M., Klaas, N., Barczewski, B., Boden- und Flächenressourcen, Project report. 2003
<http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/fofaweb/berichte/bwc99006/bwc99006.html>
21. Arnold, C., Haeringer, C., Kiselev, I., Goschnick, J., Sensors and Actuators B 116:90-94, 2006
22. Soil and Groundwater pollution from BTEX by Jesper Steen Christensen and Jason Elton 1996
23. Toxicological Profile For Benzene U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry August 2007
24. Toxicological Profile For Toluene U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry September 2000
25. Toxicological Profile For Ethylbenzene U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry September 2007
26. Toxicological Profile For Xsilene U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry August 2007
27. Gürdal, O. Algılayıcılar ve Dönüştürücüler: Fiziksel Prensipler, Tasarım, Uygulama Pratiği (2.Baskı), Ankara, Nobel Yayın Dağıtım, 2000
28. Hulanicki, A., Geab, S., Ingman, F., Pure & App. Chem. 63(9):1247-1250,1991
29. Zhou, X.C. ve L. Zhong, S.F.Y. Li, S.C.Ng, H.S.O. Chan. , Sensors and Actuators B, 42, 1997, 59-65.
30. Grate, J.W., Martin, S.J., White,R.M., Anal. Chem., 65, No:21, 940A-948A, 1993
31. Yang, M., Thompson, M., Anal.Chem.,65, 1158-1168, 1993
32. Cumpson, P.J.,Seah, M.P., Meas. Sci. Technol., 544-555, 1990
33. Hiller,A.C., Ward, M.D., Anal.Chem., 64, 2439-2554, 1992
34. Taştaltın, C. Yüksek Lisans Tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000
35. Tiersten, H., In Lineer Piezoelektrik Vibrations, Plenum, NY, C 10, 1969
36. Lord, R. Proc. London Math.Soc. 17, 4-11 1885

37. G. Sauerbrey, Z. Phys. Vol. 155, 206-222, 1959
38. Benes, E., J.Appl. Phys. 56(3), 608-626, 1984
39. SCHOKLEY, W., CURRAN,D.R., KONEVAL,D.J., J.Acoust. Soc. America, 41, 981-993, 1996
40. Butterworth, B., Proc.IRE. 43, 790, 1955
41. Van-Dyke, K.S., U.S. Patent 257,171, july 4, 1945
42. Altındal, A. , Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 1999
43. Temurtaş, F. , Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2000
44. Shlens, J. A Tutorial on Principal Component Analysis, 2005
45. Maoguo L., Feng G., Ping Y., Lun W., and Bin F., Surface Science, 602, 151–155, 2008
46. Riddeck, J.A. ve W.B. Bunger. Organic Solvents (4.Baskı), New York, 1986.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Malatya’da doğan Zafer ŞEN ilk ve orta öğretimini İstanbul’da tamamladıktan sonra 2002 yılında Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden mezun olmuştur. 2005 yılında askerlik görevini tamamlayan yazar 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde başladığı yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir. 2003 yılından bu yana TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü’nde Sensör Teknolojileri Proje grubu bünyesinde çalışmaktadır.