



T.C.
NIĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

QCM SENSÖRLERİNİN ZEHİRLİ GAZLARA KARŞI ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ESRANUR FİDAN

Eylül 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

QCM SENSÖRLERİNİN ZEHİRLİ GAZLARA KARŞI ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ESRANUR FİDAN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

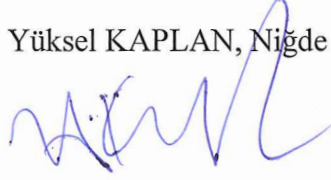
Eylül, 2019

Esranur FİDAN tarafından **Doç Dr. Selahattin ÇELİK** danışmanlığında hazırlanan “**QCM SENSÖRLERİNİN ZEHİRLİ GAZLARA KARŞI ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ, Gazi Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Yüksel KAPLAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Selahattin ÇELİK, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Murat BARUT

MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esranur FİDAN



ÖZET

QCM SENSÖRLERİNİN ZEHİRLİ GAZLARA KARŞI ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FİDAN, Esranur

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman

:Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

Eylül 2019, 52 sayfa

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, QCM (Quartz Crystal Microbalance) sensörleri ile çalışılmıştır. TÜBİTAK MAM ME KBRN Sensör Teknolojileri grubu tarafından sentezlenen çeşitli kimyasallar, ara yüzey maddeleri olarak kullanılmıştır. 32 adet QCM sensör jet sprey yöntemi ile kaplama yapılarak oluşturulmuştur.

Sensörlerin kaplama işleminden sonra ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde analit olarak klorbenzen, tetrakloretilen, toluen, etilasetat ve asetonitril gazları kullanılmıştır. Bu farklı kimyasal gruplarından seçilen analitlere karşı 5 farklı artan konsantrasyonda sensör ölçümleri gerçekleştirilmiştir. QCM sensörlerinin kuru hava ölçümleri yapılarak bu gazlara karşı tepkileri incelenmiştir.

Sensör özelliği (seçicilik, kararlılık, geri dönüşümlülük, tekrarlanabilirlik vb.) taşımayan 24 adet QCM sensör ölçümler sonrasında tespit edilmiş ve değerlendirmeye alınmamıştır. Geriye kalan 8 adet QCM sensörü için analitlere karşı sensör tepkileri ve kuru hava karakterizasyonları yapılmıştır. Oluşturulan dizinin analitlere karşı frekans değişimlerinden yararlanılarak sensitivite (duyarlılık) analizleri yapılmıştır.

Anahtar kelimeler; QCM, kimyasal sensör, zehirli gaz, kaplama, jet sprey

SUMMARY

INVESTIGATION OF DETECTION PROPERTIES OF QCM SENSORS AGAINST TOXIC GASES

FİDAN, Esranur

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Associate Professor Dr. Selahattin ÇELİK

September 2019, 52 pages

Within the scope of this master thesis, QCM (Quartz Crystal Microbalance) sensors were studied. Various chemicals synthesized by TÜBİTAK MAM ME KBRN Sensor Technologies group have been used as interface materials. Sensors have been obtained by coating 32 QCMs by jet spray method.

After coating, the sensors were measured in dry air at different concentrations against chlorobenzene, tetrachlorethylene, toluene, ethylacetate and acetonitrile gases selected from different chemical groups.

After the measurements, 24 of the sensors were eliminated due to low performance (instability, non-reversibility, repeatability, response times). The remaining sensors have sensor sensitivities to analytes and dry air characterizations.

Sensitivity analyzes were performed by using frequency changes of the generated sequence against the interfering analytes.

Keywords; QCM, chemical sensor, toxic gases , coating, jet spray method

ÖN SÖZ

Günümüzde sanayi, endüstri sahasında ve savaş sırasında yaşanan gelişmeler zehirli gazlara maruz kalma risklerini arttırmaktadır. Ayrıca, zehirli gazlar ile ilgili bilgi yetersizliği, kullanım ve denetimin azlığı bu konudaki tehlikeyi en yüksek seviyeye çıkarmıştır. Karşı karşıya olduğumuz bu riskler, yaşamımızı olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Dünyada ve ülkemizde bu tür kazalara zaman zaman rastlanmış, yaralanmalar ve ölümler yaşanmıştır.

Bu gazların zamanında ve doğru şekilde tespiti, gerek savunma gerekse de sivil alanlarda gerekli tedbirlerin hızlıca alınması ve meydana gelebilecek sağlık risklerinin en aza indirilmesi bakımından son derece önemlidir. Asker, polis, itfaiye ve sivil savunma birimleri gibi ilk müdahale ekiplerinin bireysel olarak korunması ve çevre güvenliğinin sağlanması açısından bu gazların hızlı ve doğru bir şekilde tespit edebilmesi için güvenilir ve portatif detektör sistemlerine ihtiyaçları vardır. Zehirli gazların algılanmasında IMS (İyon Mobilite Spektroskopisi), PID (Foto iyonizasyon Dedektörü), Flame Spektroskopisi gibi birçok farklı teknolojiler halen kullanılmakla birlikte seri üretim maliyetinin yüksek olması ve yüksek güç tüketimi gibi sorunları henüz aşılamamıştır. MEMS (Mikro Elektro Mekanik Sistem) tabanlı kimyasal sensör dizileri sözü edilen uygulama alanları için yüksek algılama hassasiyeti, üstün performansı, seri üretime uygunluğu, düşük maliyet, düşük enerji gereksinimi ve boyutları nedeniyle uygun bir teknolojik yöntemdir.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca hiç bir desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan, kişiliği ve çalışkanlığını örnek aldığım değerli tez danışmanım Sn. Doç. Dr. Selahattin ÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez konusu seçimi ve yazımdaki yadsınamaz katkıları ve desteklerini esirgemeyen, sorunlarımı büyük bir sabırla dinleyip çözüme giden yolda ellerinden gelen her türlü yardımı ve kolaylığı sağlayan TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü KBRN Sensör Teknolojileri grubu ekibine başta değerli hocam Sn. Doç. Dr. Emel MUSLUOĞLU'na,

Sn. Mika HARBECK'e, Sn. Dilek ERBAHAR'a, Sn. Zafer ŞEN'e, Sn. Erkan YİŐİTER'e, Sn. Göluy GÜMÜŐ'e, Sn. Yadigar ARSLAN'a, Sn. Deniz KUTLUTAŐKIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayata gözlerimi açtığım andan beri maddi ve manevi her türlü desteklerini, emeklerini üzerimden eksik etmeyen babam Sn. Mükremin FİDAN'a, annem Sn. Hacer FİDAN'a, abilerim Sn. Mehmet FİDAN ve Sn. Őerafettin FİDAN'a sonsuz minnet, sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın sonuna yetişmiş olsa da manevi desteğiyle güç bulup bitirdiğim bu çalışmamda büyük emeği olan değerli eşim Sn. Çağlar ÇELİK'e sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
FOTOĞRAF VB MALZEMELER DİZİNİ	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR	xiv
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM II	6
GENEL BİLGİLER	6
2.1 Klorbenzen (CB).....	6
2.2 Tetrakloretilen (TCE)	6
2.3 Toluen (TLN).....	7
2.4 Etilasetat (EtOAc).....	8
2.5 Asetonitril (ACN)	8
BÖLÜM III.....	9
SENSÖRLER.....	9
3.1 Kimyasal Sensörler	10
3.2 QCM Sensörleri	12
BÖLÜM IV	16
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	16
4.1 Kuvars Kristaller (QCM)	16
4.2 Algılayıcı Kimyasal Ara Yüzey Maddeleri	16
4.3 Kaplama Esasları	18
4.4 Algılayıcı Ara yüzey Madde ile Hedef Gaz (Analit) Etkileşmesi	19
BÖLÜM V	24
BULGULAR.....	24
BÖLÜM VI.....	45
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45

KAYNAKLAR	46
EKLER.....	49
ÖZGEÇMİŞ	52



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Klorbenzenin kimyasal yapısı	6
Şekil 2.2. Tetrakloretilenin kimyasal yapısı	7
Şekil 2.3. Toluenin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.4. Etilasetatın kimyasal yapısı	8
Şekil 2.5. Asetonitrilin kimyasal yapısı	8
Şekil 3.1. Kimyasal sensörün çalışma şeması.....	10
Şekil 3.2. QCM'in yapısı.....	13
Şekil 3.3. Kalınlık kesme modunda (TSM) bulunan QCM	13
Şekil 3.4. AT kesim kuvars kristali.....	14
Şekil 3.5. QCM Sensörünün ölçüm prensibi	15
Şekil 4.1. Jet sprej kaplama sistem şeması	18
Şekil 4.2 Test sistemi şeması	21
Şekil 5.1. 7b nolu sensörün toluen için frekans değişimi	25
Şekil 5.2. 7b nolu sensörün toluen için konsantrasyona karşı tepkisi.....	26
Şekil 5.3. 7b nolu sensörün klorbenzen için frekans değişimi.....	27
Şekil 5.4. 7b nolu sensörün klorbenzen için konsantrasyona karşı tepkisi.....	28
Şekil 5.5. 7b nolu sensörün tetrakloretilen için frekans değişimi	29
Şekil 5.6. 7b nolu sensörün tetrakloretilen için konsantrasyona karşı tepkisi	30
Şekil 5.7. 7b nolu sensörün etilasetat için frekans değişimi	31
Şekil 5.8. 7b nolu sensörün etilasetat için konsantrasyona karşı tepkisi	32
Şekil 5.9. 7b nolu sensörün asetonitril için frekans değişimi	33
Şekil 5.10. 7b nolu sensörün asetonitril için konsantrasyona karşı tepkisi.....	34
Şekil 5.11. 8 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	36
Şekil 5.12. 11 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	37
Şekil 5.13. 16 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	38
Şekil 5.14. 21 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	39
Şekil 5.15. 24 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	40
Şekil 5.16. 7b nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	41
Şekil 5.17. 8b nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	42
Şekil 5.18. 9c nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni	43

Şekil 5.19. Seçilen sensörlerin analitlere karşı sensitivite oranları..... 44



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Sensörler ile algılanan değişkenler	9
Çizelge 3.2. Kimyasal gaz sensörlerinin çeşitli uygulama alanları	11
Çizelge 4.1. Seçilen sensörler üzerine kaplanan maddelerin kodları	17
Çizelge 4.2. Ölçüm için kullanılan analitlerin konsantrasyon değerleri	21
Çizelge 4.3. Analitlerin antoine katsayıları	22
Çizelge 5.1. Değerlendirmeye alınan sensörlerin sensitivite değerleri.....	35



FOTOĞRAF vb MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 3.1. Kaplamasız QCM.....	15
Fotoğraf 4.1. Kaplama maddeleri	17
Fotoğraf 4.2. Jet sprej kaplama sistemi.....	19
Fotoğraf 4.3. Kaplanmış QCM sensör örnekleri.....	19
Fotoğraf 4.4. Ölçüm hücresi	20
Fotoğraf 4.5. Test sistemi	23



SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

Δf	Frekanstaki değişim
Δm	Kütledeki değişim
$^{\circ}\text{C}$	Derece santigrat
A,B,C	Antonie katsayıları
P	Analitin buhar basıncı
T	Sıcaklık

Açıklama

Kısaltmalar

CB	Klorobenzen
ETOAc	Etil Asetat
KBRN	Kimsayal Biyolojik Radyolojik Nükleer
Kcal/mol	Mol Başına Kilokalori
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
ME	Malzeme Enstitüsü
MEMS	Mikro Elektro Mekanik Sistem
MHz	Mega Hertz
ml/dk	Dakika Başına Mililitre
MÖ	Milattan Önce
ppbv	Parts Per Billion by Volume
ppm	Parts Per Million
ppmv	Parts Per Million by Volume
QCM	Quartz Crystal Microbalance
SAW	Surface Acoustic Wave (Yüzey Akustik Dalgası)
TCE	Tetrakloretilen
TLN	Toluene
TSM	Thickness Shear Mode (Kalınlık Makaslama Modu)

BÖLÜM I

GİRİŞ

Günümüzde yaşanan savaşlar, gelişen ve hızla büyüyen sanayi ve endüstri sektöründeki gelişmeler bazı zehirli kimyasal gaz atıklarının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Zehirli gazlar ile ilgili bilgi, kullanım ve denetim yetersizliği, söz konusu tehlike ve riski en yüksek düzeye çıkarmıştır. Bu riskler;

- Savaş,
- Terör saldırıları,
- Suikast ve kundaklama olayları,
- Doğal afet sırasında bu zehirli maddeleri bulunduran yerlerde (tesis, kuruluş, fabrika, depo vb.) oluşan sızıntılar ve hasarlar,
- Endüstriyel alanda kullanılan kimyasal maddelerin nakliyesi (tanker, kamyon, tren, gemi vb.) sırasında ortaya çıkan ulaşım kazaları,
- Kimyasal ürün üreten bütün tesisler,
- Kimyevi depolama alanları ve kullanımı sırasında meydana gelen yangınlar,
- Bilimsel veya endüstriyel araştırma laboratuvarlarındaki teknolojik kazalar olarak sıralanabilir.

Zehirli kimyasalların klor, fosgen, hardal, hidrojen siyanür, ve sarin gibi birçok türü vardır. Bu kimyasallar türlerine göre solunum sistemi, merkezi sinir sistemi ve kan hücrelerine zarar vermektedir. Kimyasal silahlar, solunum sistemini bozarak nefes alıp vermeyi zorlaştırmakta, kalp krizlerine ve zehirlenmelere sebep olmaktadır. Boğucu gazlar grubundan olan klor ve fosgen, solunum ve kardiyak sistemi etkileyerek boğulmalara ve ani ölümlere sebep olabilmektedir. Dünyada ve ülkemizde bu tür kazalara zaman zaman rastlanmış, yaralanmalar ve ölümler yaşanmıştır.

Bu gazların oluşturduğu negatif etkiler ve risklerden korunmak için bir arayış içine girilmiş ve bazı önlem ve uygulamalar hayata geçirilmiştir. Zehirli gazlar arasından bilinen ve en çok maruz kalınabileceği düşünülen bazı gruplar seçilip analiz ve sensör ölçümleri yapılarak önlem alınabilmesi ve riskin minimize edilmesi amaçlanmıştır.

MÖ 600'de antik Yunan döneminde ilk kimyasal saldırı, Atina ordusu tarafından Kirrha şehri kuşatması sırasında olmuştur. Düşman askerleri ve siviller şehrin suyuna katılan hellebore bitkisi nedeniyle zehirlenmiştir. 1845'te ise bilinen en fazla sayıda ölüme neden olan kimyasal saldırılardan biri düzenlenmiştir. Fransız askerleri, esir aldıkları bin kadar Berberi halkını Cezayir'i işgali sırasında bir mağaraya hapsetmiştir. Mağaraya gönderilen gazla Berberiler hayatını kaybetmiştir. Kimyasal silahlar 20. yüzyılda, savaş sıralarında çok büyük kitlelere karşı kullanılmıştır. Birinci Dünya Savaşı süresince zehirli gazlar, Almanya, Fransa ve İngiltere tarafından kullanılmış ve 1 milyondan fazla insanın ölmesine veya yaralanmasına sebep olmuştur. 1988 yılında Irak ordusunun Halepçe'de düzenlediği kimyasal gaz saldırısında da pek çoğu kadın ve çocuk en az 5 bin kişi hayatını kaybetmiştir. Kimyasal gazlar, terör saldırılarında da kullanılmıştır. Japonya'da 20 Mart 1995'te Aum Şinrikyo tarikatı üyelerinin sarin gazı kullanılarak yaptığı saldırıda 13 kişi yaşamını yitirmiş, 6 binden fazla kişi zehirlenmiştir. 2017'nin Nisan ayında Suriye'nin İdlib bölgesine yapılan klor gazlı saldırıda sivil savunma ekibinin verdiği bilgiye göre 58 kişi ölmüş, 215 kişi de gazdan etkilenmiştir. Ülkemizde ise çoğunlukla ihmal yüzünden oluşan kazalar yaşanmıştır. 2015 yılının Aralık ayında, 51 kişi, İzmit Sanayi Mahallesinde bulunan bir kargo firmasına ait depoda kimyasal taşıyan bir kargonun sızıntı yapması sonucunda zehirlenmiştir ve 2018 Aralık ayında İzmir'de ise bir fabrikada kimyasal maddelerin karışımıyla ortaya çıkan gaz 4 işçiyi zehirlemiştir.

Öldürücü etkileri olan bu zararlı gazların zamanında ve doğru şekilde tespiti, gerek savunma gerekse de sivil alanlarda gerekli tedbirlerin hızlıca alınması ve meydana gelebilecek sağlık risklerinin en aza indirilmesi bakımından son derece önemlidir. İlk müdahale ekiplerinin bireysel olarak korunması ve çevre güvenliğinin sağlanması açısından bu gazların hızlı ve doğru bir şekilde tespit edebilmesi için güvenilir ve portatif detektör sistemlerine ihtiyaçları vardır.

Bu detektör sistemlerinde kilit nokta sensörlerdir. Sensör teknolojisi oldukça geniş bir yelpazede geçmişten günümüze kadar süre gelen araştırmalara konu olmuştur. Bu tez çalışması kapsamında zehirli kimyasal maddeleri algılayıcı kimyasal gaz sensörleri üzerinde çalışılmıştır.

Literatür:

1880 yılında piezoelektrik kavramı Jacques ve Pierre Curie tarafından tanımlanmıştır. Bugün pek çok bilimsel çalışmanın araştırma konusu olan kristal osilatörü icad etmişlerdir. 1959'da ise ilk olarak Sauerbrey kaplamalardaki film kalınlığını belirlemek amacıyla piezoelektrik bir malzeme olan kuvars kristalini kullanmıştır. Kristalin daha önceden bilinen salınım frekansı kristal yüzeyindeki kütleden etkilenmektedir. Sauerbrey bu gerçekten yola çıkarak kuvars kristal rezonatörün metalik ince film kaplama esnasında frekansında meydana gelen değişimden faydalanarak film kalınlığını belirlemiştir.(Sauerbrey, 1959)

1964' de ise ilk defa gaz sensörü olarak kuvars kristal mikroterazinin (QCM) kullanımı King'in çalışmaları ile başlamıştır. King'in Sauerbrey denklemlerini esas alan çalışmasında kimyasal bir ara yüzey kaplanmış kuvars kristalinin bazı gazlar için sensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Saurbrey denklemi QCM sensörün yüzeyinde oluşan kütle değişiminin QCM sensörün frekansında meydana gelen değişim ile orantılı olduğunu göstermiştir. İlerleyen zamanlarda araştırmacıların çoğu bu yöntemi değişik gazları algılamak için kullanmıştır. (King ve William, 1964)

Sonrasında hızla gelişen bilimsel çalışmalara konu olan QCM tabanlı sensörler bugün birçok uygulamada kullanılmaktadır. Sıvı ortamda da algılama özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte çevremizi ve sağlığımızı tehdit eden pek çok kirleticileri tespit etmek için kullanılır. Sudaki kirlilik toprak kirliliği ile yakından ilişkili olduğu için kimyasal sensörlerle doğrudan sıvı fazdan algılama hakkında yapılan çalışmalar da hızla devam etmektedir. Bu konu ile ilgili olarak Collins vd. (1997), aromatik kirliliklerin tespiti için QCM yüzeyine sabitlenmiş olan p-tert-Butilcalix arentetratiol'ün tek tabakalarının kullanılışını açıklamaktadırlar.

Strakova vd. (1998) polimer kaplı SAW (Surface Acoustic Wave) aygıtlarının sensör dizilerinin sıvı ortama uygun olmadıkları için suda çözünmüş uçucu organik bileşikler yarı geçirgen bir membran kullanarak algılamayı önermişlerdir. Gürol vd. (2008), QCM üzerine ara yüzey maddesi olarak ftalosyaninleri kaplayarak sıvı ortamda kirliliği tespit etmek için kullanmışlardır. Bir diğer çalışmada ise Edwards vd. (1998), algılayıcı malzeme olarak polimerleri kullanmış ve optik sensörlerle çalışmışlardır.

QCM' in bir nem sensörü olarak kullanımı ise Delannoy vd. (2000) 'nin çalışmalarında anlatılır. Termoelektrik bir sistem olan peltier modülüyle ilişkili bir QCM kullanarak nem görünümünü tespit etmeyi amaçlamışlardır. Peltier soğutucular bir nesnenin sıcaklığını ortam sıcaklığının altına düşürür ve ortamdaki sıcaklık ne olursa olsun nesnenin sıcaklığını dengede tutma prensibine göre çalışır. Bu çalışma da, Peltier soğutması tarafından üretilen su yoğunlaşması QCM yüzeyindeki kütle değişiminden kaynaklı frekans azalmasına neden olmasından yola çıkarak peltierin başlangıç değeri kuvars kristal üzerinde su yoğunlaşmasının ortaya çıkması arasındaki gecikme süresini hesaplayarak, bağıl nemi ve yoğunlaşma hızını belirlemeyi önermişlerdir.

Elektronik burun teknolojisinde, Optik, SAW (Surface Acoustic Wave), MOX (Metal Oxide) yarı iletkenler, IDT (Intel Digital Transducer) gibi sensör çeşitlerinin yanı sıra QCM'ler de yaygın olarak kullanılan sensör çeşitidir. Saraoğlu (2008) yaptığı bir çalışmada elektronik burun kullanarak, amaliyat sırasında hastalara verilen sevoflurane anestezi gazına karşı QCM sensörlerinin tepkilerini ölçmüştür.

Şen (2010) yaptığı çalışmada petrol kaynaklı hidrokarbonlardan BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen ve Ksilen) kompleks gaz karışımlarının sınıflandırılması için QCM sensör dizisi geliştirmiştir. Algılayıcı ara yüzey malzemesi olarak oksim, oksim kompleksleri, ftalosiyanın ve polimerleri kullanmıştır. BTEX ve interfere analitlere karşı nemli ve kuru hava ölçümleri yaparak çalışma kapsamında hazırladığı sensörler arasından cihaz tasarımlarında kullanılmak üzere 8'li bir sensör dizisi oluşturmuştur.

Barthet vd. (2012)'nin çalışmalarındaki amaç QCM'lerin tespit limitlerini belirlemektir. Bunun için ise kirli atmosfer oluşturmayı hedeflemişlerdir. Çalışmada 4-nitrotoluen (NT), 2,4 ve 2,6 dinitrotoluen (DNT), 2,4,6 trinitrotoluen, tolue ve nitro metan buharlarının üretilmesi üzerine yoğunlaşmış ve oluşturdıkları kirli atmosfer ile kimyasal gaz sensör uygulamalarında kullanılan QCM'lerin hassasiyet ve seçicilik limitlerini araştırmışlardır. Ara yüzey algılama maddesi olarak çinko ftalosiyanın kullanılan QCM sensörü DNT ve NT için sırasıyla 1 ppmv ve 7 ppbv değerinde algılama limiti göstermiştir.

QCM yüzeyinde algılayıcı olarak kullanılan ara yüzey malzemeleri nano boyutlarda da çalışılmıştır. Bununla ilgili olarak Minh vd. (2013) dikey olarak konumlandıkları

ZnO nanaorodları kuvars kristalinin altın elektrodu üzerinde, düşük sıcaklıkta hidrotermal yöntemle doğrudan sentezlemişler ve amonyak (NH_3) algılamada kullanmışlardır. Elde ettikleri verilere göre QCM algılama limitinin nanorod uzunluğu ile orantılı olarak arttığı sonucuna varmışlardır.

TiO_2 (Titanyum dioksit) ince filmler son zamanlarda üzerinde en yaygın çalışılan metal oksitlerden biridir. Gaz algılama özellikleri de pek çok araştırmaya konu olmuştur. Birkaç nanometrelik ultra ince filmlerdeki algılama ile ilgili çalışmaların azlığından yola çıkarak Boyadjev vd. (2014) daha ince filmler elde ederek bunların algılama özelliklerini incelemişlerdir. 8nm 'den daha az ince filmleri ALD (Atomic Layer Deposition) yöntemi kullanarak QCM üzerine biriktirmişler ve NO_2 (Azot dioksit) 'ye karşı duyarlılıklarını araştırmışlardır. Sonuçları, QCM' lerin oda sıcaklığında 50 ppm kadar düşük NO_2 konsantrasyonunda iyi bir duyarlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

Başka bir çalışma ise QCM' lerin moleküler baskılama yöntemi ile melamin teşhisinde kullanılabileceğini göstermiştir. Azotça zengin bir kimyasal olan melaminin gıdalardaki protein miktarını yüksek göstermesi amacıyla kasıtlı olarak bazı süt ürünlerine ve çiftlik hayvanlarının yemlerine eklendiğini belirterek melamin teşhisi için QCM çiplerle çalışmış ve kristal yüzeyindeki maksimum melamin adsorpsiyonunu ph 6 olarak hesaplamıştır. (Cömert, 2015)

İlhan (2015) çalışmalarında ince filmlerin uçucu organik buharlar ile etkileşimlerini QCM tekniği ile SPR (Yüzey Plazmon Rezonans) tekniğini kullanarak karşılaştırmalı bir araştırma yapmıştır. Metalsiz ftalosiyanın, bakır ve çinko içerikli diğer ftalosiyenin türevlerini algılayıcı ara yüzey maddesi olarak kullanmıştır. Analit olarak ise aromatik hidrokarbonlar (benzen, toluen) , alkoller (metanol, etanol) , ve klorlu alifatik hidrokarbonlar (kloroform, diklorometanve karbon tetraklorür) gibi organik buharları kullanmıştır. Deneyleri sonucunda QCM tekniğinin, merkez metal atom gaz tepkilerini kuvvetlendirdiğini, SPR tekniğinde ise aynı etkiyi gözlemlemediği sonucuna varmıştır. QCM' in gaz sensör olarak kullanılması konulu araştırmalar, genellikle algılamak istenen numune üzerindeki gaz fazın içindeki uçucu organiklerin QCM'ler ile doğrudan algılanması temeline dayanır.

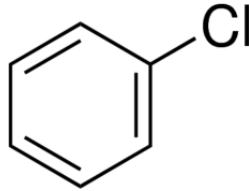
BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

Bu bölümde sensör ölçümlerinde kullanılan gazların kimyasal özellikleri, insan sağlığına ve çevreye etkileri hakkında bilgi verilmiştir.

2.1 Klorbenzen (CB)

Klorbenzen renksiz, yanıcı ve diğer kimyasallarla yaygın olarak kullanılan aromatik bir ara maddedir. Klorbenzen, birçok endüstriyel uygulamada ve laboratuarda yüksek kaynama noktalı bir çözücü olarak da kullanılmaktadır. Klorbenzen, bir kaç ay toprakta, yaklaşık 3,5 gün boyunca havada ve bir günden daha az bir süre suda kalabilmektedir. İnsanlar bu maddeye kirli havayı solumak yoluyla (öncelikle mesleki maruz kalma yoluyla), kirli yiyecek veya suyu tüketerek veya kirli toprakla temas ederek (tipik olarak tehlikeli atık alanlarına yakın) maruz kalabilirler. Bununla birlikte, yaygın bir çevresel kirletici olarak kabul edilmemektedir. Vücuda girdikten sonra, solunum yoluyla, hem akciğerler hem de üriner sistem yoluyla atılmaktadır. Klorbenzenin kimyasal yapısı Şekil 2.1 'de gösterilmektedir.

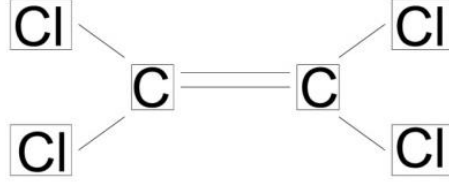


Şekil 2.1. Klorbenzenin kimyasal yapısı

2.2 Tetrakloretilen (TCE)

Eter benzeri kokuya sahip olan tetrakloretilen uçucu, renksiz ve yanıcı olmayan bir sıvıdır. Endüstriyel dönüştürücülerde soğutma sıvısı olarak kullanılmaktadır. Havada bulunan çok az miktarı bile insanlar tarafından algılanabilecek kadar yoğun bir kokuya sahiptir. En yaygın kullanım alanı kuru temizlemedir. Ayrıca metal üzerindeki yağları almak amacıyla otomotiv ve diğer metallerle ilgili sektörlerde kullanılmaktadır. Buharıyla teması baş dönmesi, uyku hali ve bilinç kayıplarına neden olabilmektedir.

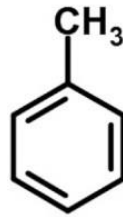
İnsan derisiyle sürekli temas halinde tetrakloretilen derideki yağı tamamıyla çözeceği için ciddi deri problemlerine neden olabilmektedir. Tetrakloretilenin kimyasal yapısı Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Tetrakloretilenin kimyasal yapısı

2.3 Toluen (TLN)

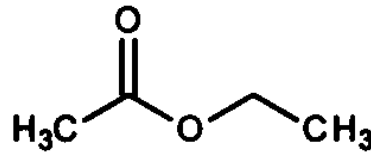
Ayırt edici bir kokuya sahip olan toluen rengi olmayan bir sıvıdır. Doğal ham petrolün içinde bulunmaktadır. Genellikle boyaları seyreltme işminde çözücü olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında yapıştırıcı, cila, kauçuk ve mürekkep yapımında kullanılmaktadır. Toluene genel kullanım alanlarından farklı olarak bazı tehlikeli kimyasal atık alanlarında maruz kalınabilir. Solunum yoluyla vücuda girmesi dışında, kirlenmiş yer altı su kaynaklarından ya da topraktan insan vücuduna girebilmektedir. Buharının solunmasıyla sersemletici bir etki yapabilmektedir ve maruz kalınan doz arttığında bulantı ve kusmaya yol açmaktadır. Çok az seviyede su çözünürlüğüne sahip olan toluen, normal yollardan (idrar, ter vb.) vücuttan atılamamaktadır. Toluenin kimyasal yapısı Şekil 2.3 ‘de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Toluenin kimyasal yapısı

2.4 Etilasetat (EtOAc)

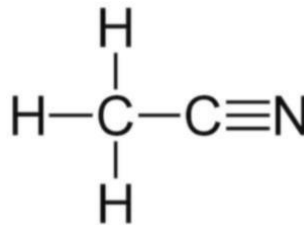
Renksiz bir organik bileşik olan etilasetatın asetona benzer tatlı kokusu vardır. Etilasetat sanayide oldukça fazla üretilir. Çünkü etanol ve asetik asitin esteri olduğu için güçlü bir çözücüdür. Pek çok yaygın ev ürünlerinde kullanılmasına rağmen özellikle kazara maruz kalma, yanlış kullanma durumunda ciddi olarak tehlikeli olma potansiyeline sahiptir. Etilasetat solunduğunda ve yutulduğunda toksik olduğu kadar yanıcıdır ve bu kimyasal tekrarlanan ve uzun süreli maruz kalma durumunda iç organlara ciddi şekilde zarar verebilmektedir. Etilasetatın kimyasal yapısı Şekil 2.4 'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Etilasetatın kimyasal yapısı

2.5 Asetonitril (ACN)

Asetonitril özellikle uçucu olan ve eter benzeri bir kokuya sahip olan renksiz bir sıvıdır. Aynı zamanda, iyi solvent özelliklerine sahiptir ve birçok organik ve inorganik maddeyi çözebilir. Buharı hava ile iyi karıştığından dolayı patlayıcı karışımlar oluşturabilmektedir. Yanması durumunda azot oksitleri ve hidrojen siyanitinde içinde bulunduğu zehirli buharlar ortaya çıkarmaktadır. Şiddetli zehirlenme belirtileri hemen ortaya çıkmamaktadır. Bu maddeden zehirlenmiş kişiler için özel bir tedavi uygulanması gerekmektedir. Asetonitrilin kimyasal yapısı Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Asetonitrilin kimyasal yapısı

BÖLÜM III

SENSÖRLER

Bu bölümde sensörler ve türlerinden bahsedilmiş sonrasında QCM sensörler hakkında bilgi verilip çalışma prensipleri anlatılmıştır.

Fiziksel bir parametreyi (örneğin sıcaklık, kütle, nem, hız, vb.) elektriksel olarak ölçülebilen bir sinyal haline dönüştüren araçlar sensör olarak adlandırılır. Günlük hayatımızda pek çok farklı alanlarda bu algılayıcılardan faydalanılmaktadır. Hayatımızın her alanında kullandığımız sensörler kullanım amaçlarına ve ortamlarına bağlı olarak sınıflandırılmaktadır.

Fiziksel, kimyasal ve biosensörler olarak sensörler üç ana grupta incelenir. Bu üç ana grupta özellikleri (duyarlılık, seçicilik vb), çalıştıkları sıcaklık (oda sıcaklığı, yüksek sıcaklık vb) uygulama alanları (iletişim, güvenlik, sağlık, çevre, bilimsel ölçme, tarım vb), kullandıkları dönüşüm mekanizmaları (ısı-elektrik, ısı-manyetik vb) ölçtükleri nicelik ve ürettikleri malzeme (iletken, yarı iletken, organik, inorganik vb) gibi kendi içinde farklı sınıflara ayrılır.(Gürdal, 2000) Sensör tiplerine göre algıladıkları değişkenler Çizelge 3.1 'de gösterilmiştir.

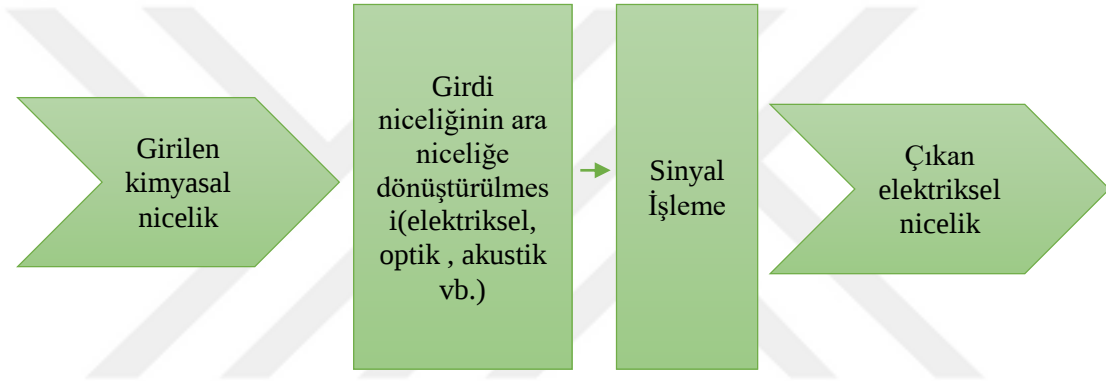
Çizelge 3.1.. Sensörler ile algılanan değişkenler

Sensör Tipi	Algılanan Parametreler
Mekanik	Uzunluk, alan, miktar, kütleli akış, kuvvet, tork (moment), basınç, hız, ivme, pozisyon, ses dalga boyu ve yoğunluğu
Termal	Sıcaklık, ısı akışı
Elektriksel	Voltaj, akım, direnç, endüktans, kapasitans, dielektrik katsayısı, polarizasyon, elektrik alanı ve frekans
Manyetik	Alan yoğunluğu, akı yoğunluğu, manyetik moment, geçirgenlik
Işıma	Yoğunluk, dalgaboyu, polarizasyon, faz, yansıtma, gönderme
Kimyasal	Yoğunlaşma, içerik, reaksiyon hızı, pH miktarı

Bu tez çalışması için kimyasal bir sensör olan QCM'ler kullanılmıştır. Kısaca kimyasal sensörlerin çalışma prensipleri ve kullanım alanlarından bahsedildikten sonra QCM gaz sensörleri hakkında bilgi verilmiştir.

3.1 Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensör, belirli bir analiti, seçici ve geri dönüşümlü bir şekilde tepki veren ve belirli bir numune bileşeninin konsantrasyonundan toplam bileşim analizine kadar giren kimyasal miktarı, analitik olarak elektriksel bir sinyal haline dönüştüren bir analizördür. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Kimyasal sensörün çalışma şeması

Kimyasal sensörler ortamdaki herhangi bir kimyasal veriyi (örneğin; ortamda bulunan gazın cinsini veya miktarını) fiziksel parametrelere (kütle, frekans vb) bağlı olarak algılayabilen ve sonrasında ölçülebilen elektronik bir veriye dönüştüren aygıtlardır (Janata, 2008). Kimyasal sensörler sivil ve askeri alanda birçok uygulama alanlarına sahiptir. Bunlar ile ilgili detaylar Çizelge 3. 2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kimyasal gaz sensörlerinin çeşitli uygulama alanları

ALAN	UYGULAMA
SAVUNMA	Biyolojik ve kimyasal savaş maddelerinin tespiti, mayın ve patlayıcı unsurların belirlenmesi vb.
GÜVENLİK	Sınır tespiti, halka açık yerlerin güvenliği, toplu taşıma araçlarının güvenliği, uyuşturucu maddelerin tespiti yangın, alev veya duman tespiti vb.
ÇEVRE	Hava kirliliğinin ve atık maddelerin tespiti vb.
TARIM	Zehirleyici tarım ilaçlarının tespiti vb.
SAĞLIK/İLAÇ	Solunum gaz kontrolleri, Tıbbi analiz ve teşhisler vb.
EV GEREÇLERİ	Beyaz eşyalarda gıda kontrolü ve kirlilik tespiti vb.
GIDA/İÇEÇEK	Gıda kalite kontrolü, raf ömrü, vb.
OTOMOTİV	Ekzos gazlarının tespiti vb.
KOZMETİK/PARFUM	Üretim aşamasında çıkan gazların tespiti vb.
MADENCİLİK	Yanıcı, patlayıcı gaz kontrolü vb
PETROL	Boru hatlarında sızıntı tespiti vb.

Bütün kimyasal sensörler iki temel işlev mekanizmasında oluşmaktadır. Bunlar algılayıcı ve dönüştürücü birimleridir. Algılayıcı malzemede taşınan kimyasal veri (örneğin bir gazın kütlesi) dönüştürücü aracılığı ile kullanılabilir bir elektriksel sinyale çevrilebilen enerji cinsine dönüştürülür. Algılayıcı malzeme olarak polimerler metal oksitler inorganik tuzlar ve diğer malzemeler kimyasal sensörler de kullanılmaktadır.

Gaz algılama sistemlerinde kullanılmak üzere geliştirilen sensörlerin sahip olması gereken özellikler aşağıda verilmiştir.

- **Seçicilik;** ortamda bulunan gazlar arasında istenilen gaza tepki verme özelliğidir.
- **Tekrarlanabilirlik;** Belirli bir ortamda ve belirli bir gaza karşı tepkisi ölçülen sensörün tekrar aynı koşullarda ölçülmesi durumunda verdiği tepkilerin bir öncekiyle aynı olması özelliğidir.
- **Kararlılık;** Sabit bir giriş ölçülürken belli bir süre boyunca aynı çıkış değerini verebilme özelliğidir.

- **Duyarlılık;** Gaz sensörleri için çok küçük konsantrasyonlarda bile algılama özelliği anlamına gelir.
- **Kullanım ömrü**
- **Geniş ölçüm aralığı**
- **Cevap süresi**

3.2 QCM Sensörleri

QCM çeşitli sensör uygulamalarında kullanılan yüksek frekanslı aygıtlardır. Yüzeyindeki kütle değişimlerine karşı hassas bir yapıdadırlar. Bu nedenle QCM'in temel frekansı kristal üzerine biriken kütlenin artmasıyla azalır Böylece ortaya çıkan frekans değişimlerinden yararlanarak çok küçük kütleleri son derece hassas ve doğru bir şekilde ölçme imkanı sağlar. Kuvars yüzeyinde biriken kütle ile değişen frekans arasındaki bağlantı Sauerbrey eşitliği ile ifade edilmektedir.(Vashist ve Vashist, 2011). Bu denklem 3.1 olarak aşağıda gösterilmiştir.

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m \quad (3.1)$$

Δf : frekans değişimi

f_0 : kuvars kristalin temel rezonans frekansı

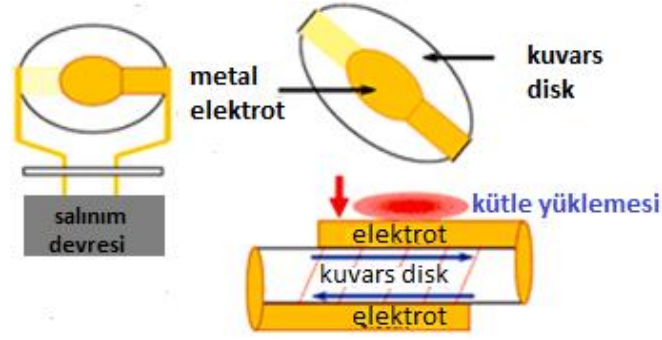
A : kuvars kristalin yüzey alanı

ρ_q : kuvarsın yoğunluğu

μ_q : kesme katsayısı

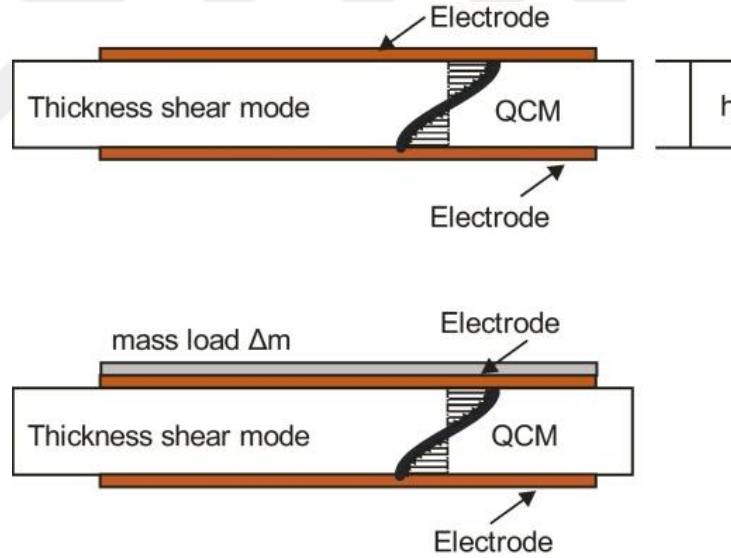
Δm : sensör yüzeyindeki kütle değişimi

QCM yüzeylerinde simetrik olarak konumlandırılmış piezoelektrik bir malzemeden oluşan metal elektrotlar bulunmaktadır. (Şekil 3. 2) Algılamayı ölçebilmek için de kararlı salınım (osilatör) devreleri kullanılmaktadır. Bu yöntemle QCM sensörlere mikroterazi özelliği kazandırılmıştır.



Şekil 3.2. QCM'in yapısı

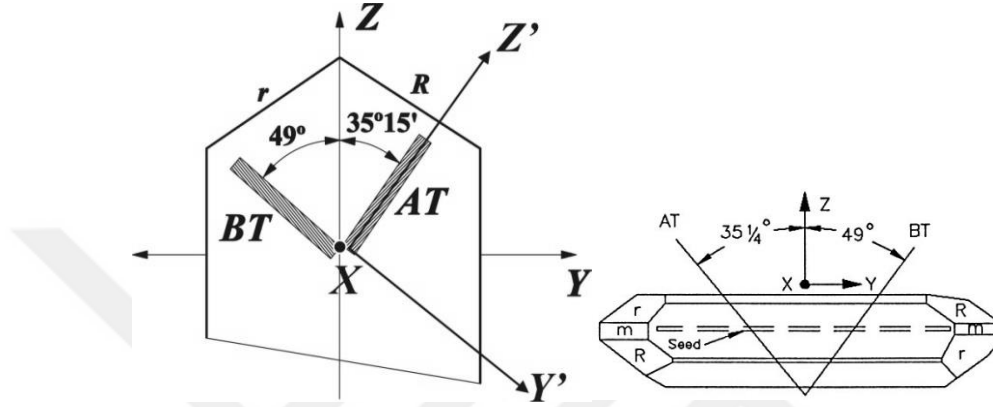
QCM'ler farklı modlarda titreşen aygıtlardır. Tek bir modda çalışması için diğer modlarının bastırılması gerekmektedir. Tek bir modda çalışmayı sağlayabilmek için kuvars kristaller belirli bir açıda kesilmektedir. Sensör uygulamaları için kalınlık kesme mod (TSM- Thickness Shear Mode) kristalin kütle değişimlerine en duyarlı moddur. Şekil 3.3.de kalınlık kesme modunda titreşen bir QCM gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Kalınlık kesme modunda (TSM) bulunan QCM

Birinci çizim, kalınlık kesme modunda titreşen bir QCM'i göstermektedir. Kalınlık üzerindeki yer değiştirmeler oklarla gösterilmiştir. Kuvars rezonatörünün kalınlığı h , temel rezonans frekansı için çok önemlidir. Alt kısımda, ilave bir kütle yükü, rezonans frekansının kaymasıyla sonuçlanan sensöre yapışır. (Lederera vd., 2011).

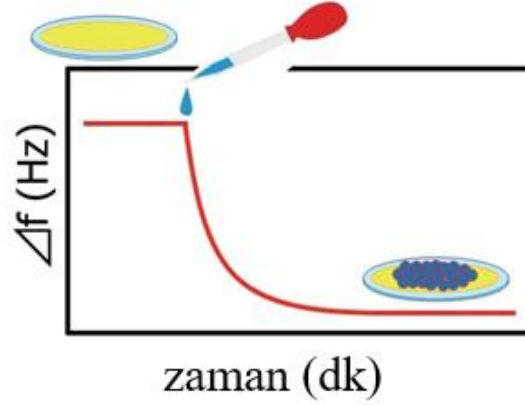
AT ve BT kesimleri QCM gaz sensör uygulamalarında kullanılması tercih edilen kesim şekilleridir. Bu kesim şekilleri sıcaklık değişimlerine karşı yüksek kararlılıkta ve kütle değişimlerine karşı da yüksek duyarlılıktadır. Şekil 3.4.'te AT kesim bir kristal şekli gösterilmiştir. AT kesimde kristal kalınlığı y ekseninde uzunluğu ise x ekseninde yönündedir. X ekseninde doğrultusunda saat yönünün tersi yönde $35^{\circ}15'$ döndürülmüş bir alanı göstermektedir.



Şekil 3.4. AT kesim kuvars kristali

Bu çalışmada kullanılan QCM sensörler, her iki yüzeyinde de 4 mm eşit çaplı, dairesel ve simetrik, AT-kesim ($35^{\circ}15'$), metal (Au) elektrotlar bulunan ince piezoelektrik kuvars kristallerden oluşmaktadır. Sıcaklık ve neme karşı kararlı, yüzeylerindeki kütle değişimlerine duyarlı olmalarından dolayı AT kesim QCM'ler tercih edilmiştir.

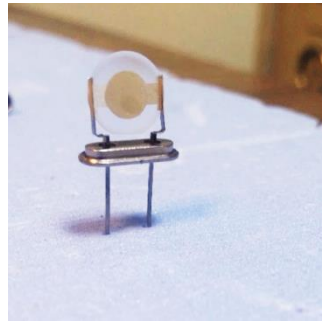
Sensor, alternatif voltaj uygulanarak rezonans frekansında salınmak üzere uyarılır. Rezonans frekansı, sensör yüzeyinde biriken tabakaların titreşen kütlesine bağlıdır. Şekil 3.5 'de QCM sensörünün ölçüm prensibi gösterilmiştir.



Şekil 3.5. QCM Sensörünün ölçüm prensibi

QCM, iki elektrot arasındaki kuvars kristalinin piezo elektrik etkisini kullanır. Piezoetki sayesinde kristale uygulanan elektriksel bir gerilim mekanik bir gerilime dönüşür. Bu etki aracılığıyla kuvars kristal salınım yapmaya başlar. Salınım frekansı pek çok faktöre bağlıdır. Bu faktörler; kuvarsın kalınlığı, yoğunluğu ve kesim şekli, sıcaklık, basınç ve nem benzeri çevresel koşullardır ve en önemlisi kuvars üzerine biriken kütledir. QCM'in salınım frekansı, üzerine biriken kütle ile orantılıdır ($\Delta m \sim \Delta f$). Biriken miktara göre salınım frekansı da düşer. Bu orantıdan yola çıkarak salınım frekansının, kütlenin değişimine bağlı olması nedeniyle kuvars kristal kütle sensörü olarak kullanılır.

Bu çalışmada 10 MHz, AT kesim, her bir yüzeyinde 4 mm eşit çaplı, simetrik ve dairesel metal elektrotlar bulunan kuvars kristaller kullanılmıştır. Fotoğraf 3.1 'de henüz üzerine kaplama yapılmamış (yük binmemiş) boş bir QCM gösterilmiştir.



Fotoğraf 3.1 Kaplamasız QCM

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölüm, QCM sensörlerin yüzeyine kaplanan ara yüzey malzemelerinin hazırlık sürecini, kaplama işlemini ve testlerini, test sonuçlarından elde edilen sensör verilerinin karakterizasyon aşamasında kullanılan ölçüm sistemi ile ölçüm prosedürlerini kapsamaktadır.

4.1 Kuvars Kristaller (QCM)

Bu çalışmada 10 MHz'lik, kalınlık kesme modunda çalışan, AT kesim ince piezoelektrik kuvars kristallerden oluşan QCM'ler algılayıcı eleman olarak kullanılmıştır. Kristaller üzerine farklı kimyasal gruplarından algılayıcı ara yüzey maddeleri jet sprej metodu ile kaplanmıştır. Hazırlanan QCM sensörler sonrasında sensör testleri için test düzeneğine yerleştirilmiştir.

4.2 Algılayıcı Kimyasal Ara Yüzey Maddeleri

Algılayıcı kimyasal ara yüzey maddeleri, gaz sensörü olarak kullanılan QCM'lerin yüzeylerinde hedef gazlarla (analitler) doğrudan etkileşmesinden dolayı oldukça önemlidir. Bu algılayıcı ara yüzey maddelerinden; kolay kaplanabilir olmaları, analitlerle olan etkileşimlerinde herhangi bir kimyasal reaksiyona girmemeleri, ortamdan analit ayrıldığında tekrar eski hallerine dönmeleri, fiziksel etkileşimlerinin yüksek olması yani seçici olmaları ve bu etkileşim sürelerinin kısa olması gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Algılayıcı kimyasal ara yüzey malzemeleri TÜBİTAK MAM ME Kimyagerleri tarafından sentezlenmiştir. Fotoğraf 4.1' de örnek kaplama maddeleri gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.1. Kaplama maddeleri

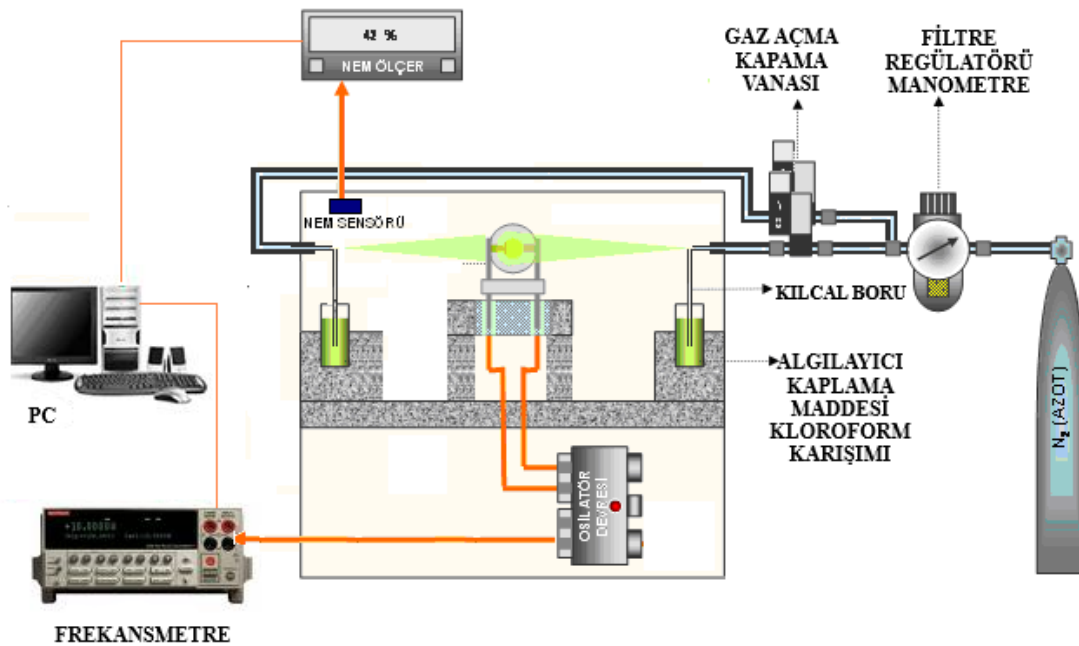
Sentezlenen kaplama maddelerine ait moleköl şekilleri EK I de verilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın ve oksim bileşiklerinin (Çizelge 4.1) hedef gazlara karşı duyarlılığının ölçülmesi için algılayıcı moleküllerden oluşan çözeltiler kaplama sistemi yardımıyla QCM 'lerin her iki yüzeyine eşit şekilde kaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Seçilen sensörler üzerine kaplanan maddelerin kodları

Sensör kodu	Madde kodu
8	05-1004
11	07-221
16	05-922
21	97-212
24	97-207
7b	05-1021
8b	05-1022
9c	2016-215

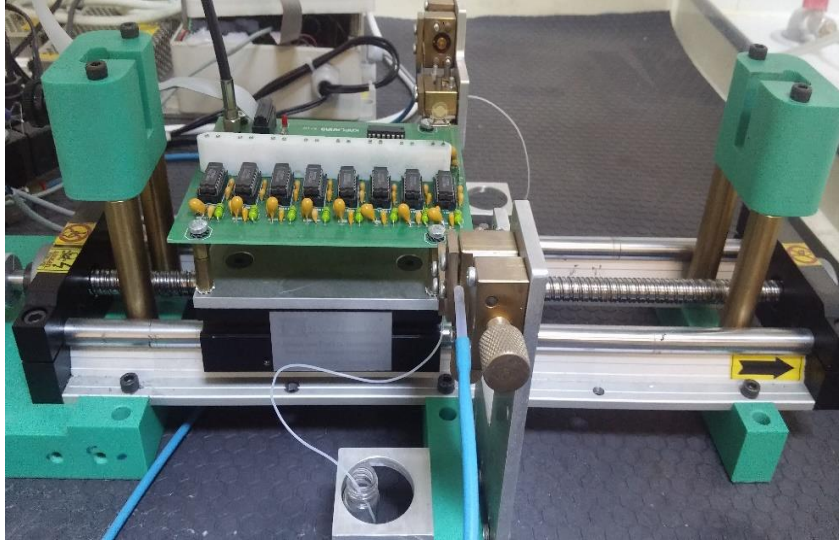
4.3 Kaplama Esasları

Kolay ve kontrol edilebilir olması nedeniyle jet spreyci kaplama tekniği tercih edilmiştir. Kaplama işlemi TUBITAK MAM ME KBRN Sensör Teknolojileri grubunun geliştirdiği, şekil 4.1’de çalışma şeması gösterilen; dış ortamdan bağımsız bir şekilde bilgisayar ile kontrolü sağlanan, basıncı, nem ve sıcaklık kontrollü jet spreyci kaplama cihazı (Fotoğraf 4.2) kullanılarak ince film şeklinde yapılmıştır.



Şekil 4.1 Jet sprej kaplama sistem şeması

Kaplama işlemine geçilmeden önce algılayıcı ara yüzey malzemesi olarak kullanılan maddeler kloroformda çözülerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Kuvars kristaller üzerine algılayıcı molekül içeren maddeler, her iki tarafına da eşit miktarda püskürtülerek kaplanmıştır. Püskürtme işlemi sabit basınç altında, bir ucu kuvars kristalinin merkezine odaklı diğer ucu çözelti içinde bulunan metal boruya bağlı kılcal teflon bir boru vasıtasıyla yapılmıştır. Bu işlem sırasında taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Metal boru içerisinden azot gazı basınç altında geçirilmiş ve çözelti içerisine yerleştirilmiş olan teflon kılcal boruda bir vakum ortamı oluşturulmuştur. Böylece çözelti metal boruya çekilmiştir. Sonra bu boru içinden kuvars kristalinin yüzeyine püskürtülmesi sağlanmıştır.



Fotoğraf 4.2. Jet sprej kaplama sistemi

Kuvars kristallerinin her bir yüzeyine eşit oranda kaplama yapılmıştır. Tek bir yüzeye yaklaşık 11 kHz'lik bir frekans kaymasına neden olacak miktarda algılayıcı ara yüzey maddeleri kaplanarak toplamda kristal yüzeyine 22 kHz kaplama yapılmıştır.



Fotoğraf 4.3. Kaplanmış QCM sensör örnekleri

4.4 Algılayıcı Ara yüzey Madde ile Hedef Gaz (Analit) Etkileşmesi

Sensör tasarımları için önemli olan bir diğer konu ise algılayıcı ara yüzey maddesi ile analit moleküllerin etkileşme türünün (kimyasal veya fiziksel) bilinmesidir. Adsorpsiyon durumunda yani atomların, iyonların veya moleküllerin bir gaz sıvı veya

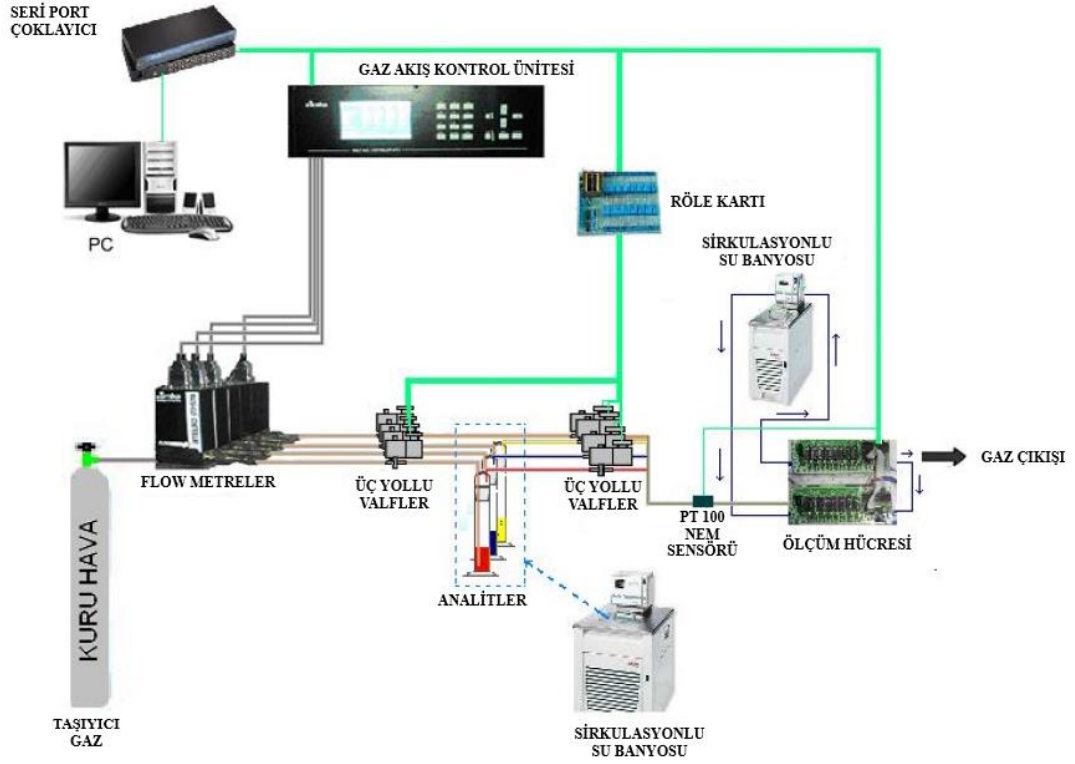
Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta meydana gelir ve sıcaklık arttıkça düşer. Bu işlem tersinirdir ve çok moleküllü tabaka oluşturmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda aşılması gereken enerji değeri yani aktivasyon enerjisi düşüktür. Tersinir bir işlem olmasına rağmen seçici değildir. Adsorplanan maddeyi tutan çekim kuvvetleri zayıf Van Der Waals kuvvetidir ve adsorpsiyon ısısı düşüktür.(Temurtaş, 2000)

Algılayıcı ara yüzey maddeleri ile kaplanan QCM sensörleri daha sonrasında Fotoğraf 4.4. de gösterilen ölçüm hücresi ile test edilmiştir. Her bir maddeden iki örnek olacak şekilde kaplanan sensörler birinci ve ikinci hücelere sekizerli dizi halinde toplamda 16'lı olarak yerleştirilmiştir. Ölçüm hücresinin iç yüzeyi teflondan yapılmıştır ve sıcaklığı da termostatlı banyo ile kontrol edilmektedir. Sensörlerin titreşimlerini sağlayan salınım devresi hücre üzerinde bulunmaktadır. İletişim portu üzerinden sensör frekansları bilgisayara aktarılır.



20

Daha sonra bu ölçüm hücresi test aşaması için Şekil 4.2.'de şeması verilen test düzeneğine bağlanmıştır.



Şekil 4.2 Test sistemi şeması

Yapılan tez çalışması kapsamında ölçülen klorbenzen, tetrakloretilen, toluen, etilasetat ve asetonitrilin konsantrasyon değerleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Ölçüm için kullanılan analizitlerin konsantrasyon değerleri

Analit	K1	K2	K3	K4	K5	T (°C)
Klorbenzen	76	172	258	343	429	-10
Tetrakloretilen	117	264	395	527	659	-10
Toluen	197	437	655	873	1092	-10
Etilasetat	721	1623	2435	3247	4058	-10
Asetonitril	755	1699	2548	3397	4247	-10

Antoine Eşitliği ile Antoine katsayıları kullanılarak ölçülen analitlerin konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Bu eşitliğe göre bir sıvının buhar basıncının (P) sıcaklığa bağlı olarak yazılan denklemi aşağıda gösterilmiştir. (denklem 4.1)

$$\text{Log}P = A - \frac{B}{T+C} \quad (4.1)$$

P: Buhar basıncı

T: Sıcaklığı

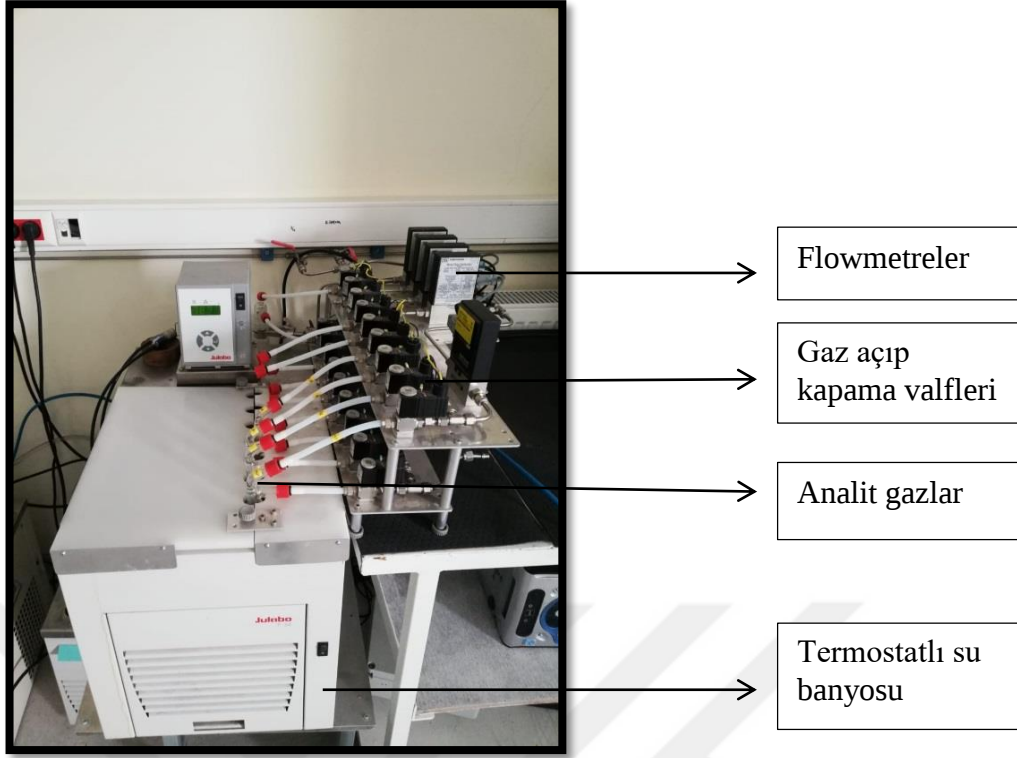
A,B,C: Antoine Katsayıları

Ölçülen gazların Antoine Katsayıları Çizelge 4.2’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Analitlerin antoine katsayıları

Analit	A	B	C
Klorbenzen (CB)	7,18342	1574,53	243,23
Tetrakloretilen(TCE)	7,06892	1458,45	226,99
Toluen (TLN)	7,13620	1457,29	231,83
EtilAsetat (EtOAc)	7,25963	1338,46	228,61
Asetonitril(ACN)	7,54662	1583,98	257,89

Çalışma kapsamında ölçülen analitler test sistemine yerleştirilmeden önce her biri ayrı ayrı gaz yıkama tüplerine konulmuştur. Gaz açıp kapama valflerine teflon boru aracılığı ile bağlanan bu tüpler, sonrasında içinde etilen glikol ve su karışımı olan sirkülasyonlu su banyosuna yerleştirilmişlerdir. Daha sonra sıcaklık istenen değere (-10⁰C) ayarlanmıştır. Fotoğraf 4.5’ te test sistemi gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.5. Test sistemi

Her ölçüm öncesinde, ölçüm hücresinin içerisine 30 dk boyunca akış hızı 200 ml/dk olan kuru hava gönderilmiştir. Bu işlem sensörler üzerinde bulunabilecek her türlü yabancı maddeleri (toz, nem ve diğer analitler vb.) temizlemek ve sensörlerin dengeye gelmesini sağlamak amacıyla yapılmıştır. Ölçümler, kuru hava ile dönüşümlü olarak gönderilen ve giderek artan konsantrasyon değerlerindeki analitlerin ölçüm hücresine gönderilerek sensör üzerinden geçirilmesi işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Test düzeneğine yerleştirilen ölçüm hücresinin bilgisayar bağlantısı yapıldıktan sonra her bir analit için sensör tepki verileri ayrı ayrı kaydedilmiştir.

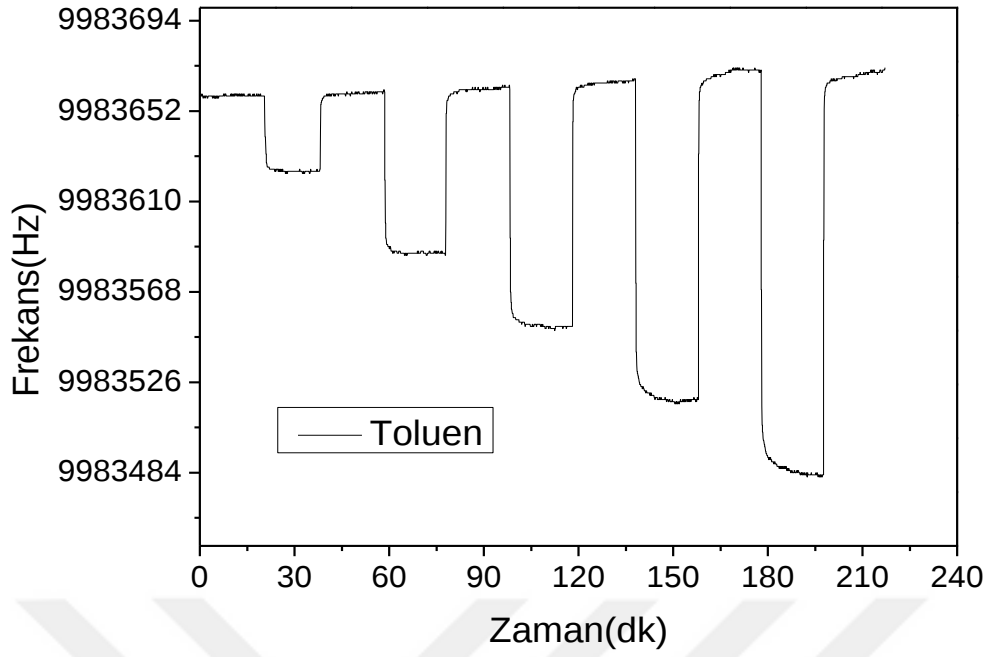
BÖLÜM V

BULGULAR

Kaplanan 32 adet QCM den yapılan ölçümler sonucu duyarlılık (sensitivite), seçicilik, tekrarlanabilirlik, kararlılık ve geri dönüş süresi gibi temel sensör özelliği taşımayan 24 adet sensör elenmiştir. Diğer kalan sensörlerin analitlere karşı karakterizasyonları yapılmış, sensitivite, cevap süreleri ve geri dönüş süreleri hesaplanmıştır.

Sensitivite: Sensör performanslarının detaylı bir şekilde değerlendirilebilmesi için farklı konsantrasyonlardaki analitlere karşı test edilen sensörlerde meydana gelen negatif frekans kaymaları yani sensör cevapları elde edilmiştir. Farklı konsantrasyon değerlerine karşılık gelen sensör tepkilerinin lineer regresyon doğrusundan kalibrasyon eğrileri elde edilmektedir. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimi sensitivite değerlerini vermektedir.

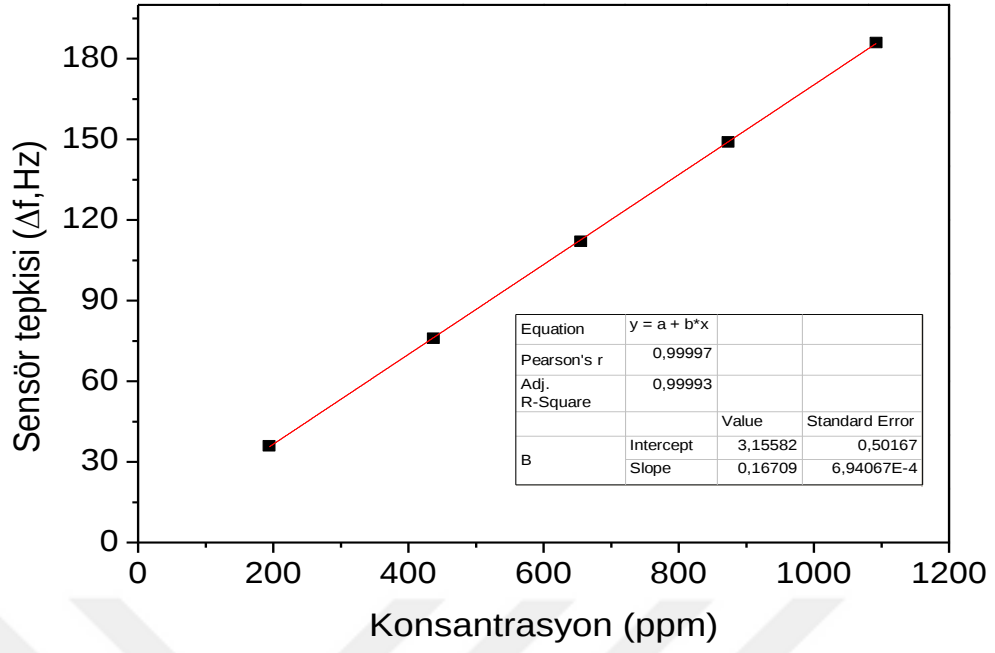
Tipik bir sensör ölçüm protokolü, sensör hücresinden önce kuru hava geçirilerek baseline (başlangıç değeri) alınması sonrasında analit gazlar geçirilerek sensörlerin analit gazlara denge durumunda verdiği cevapların alınması (frekans değişimleri) tekrar baseline değerine dönmesi için kuru hava geçirilmesi ve bu işlemlerin farklı analit, nem ve konsantrasyon değerlerinde tekrarlanması şeklindedir. Sensör cevabı baseline durumundan analit gazın verildiği duruma geçildiğinde kararlı denge durumundaki frekans değişimidir. Ölçümü yapılan algılayıcı moleküllerin büyük çoğunluğu için başlangıç değerinin (baseline) zaman içerisindeki stabilitesi çok iyi olduğu gözlenmiştir. Sensörler analit gaza maruz kaldıklarında sensör tepkileri çok kısa zaman içerisinde dengeye ulaşmaktadır, sensörler dengeye ulaştıktan sonra ölçüm hücresine gönderilen kuru hava ile sensörler yine çok kısa süre içerisinde başlangıç değerlerine geri dönmektedirler.



Şekil 5.1. 7b nolu sensörün tolüen için frekans değişimi

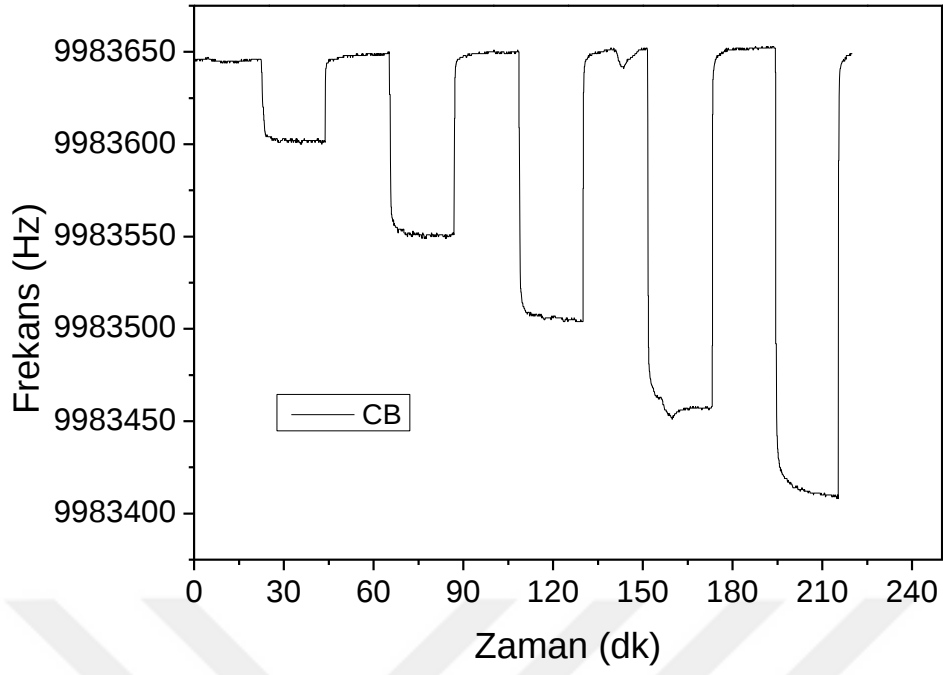
Şekil 5.1. de 7b nolu sensörün tolüen tepkisinde 5 farklı konsantrasyonda (197, 437, 655, 873, 1092) tolüen için frekans değişimi görülmektedir. 30 dakikalık bir ön yıkama sonrasında 30' ar dakikalık periyotlar ile tolüen artan konsantrasyonlarda sensör üzerine uygulanmış ve Şekil 5.1. ile gösterilen grafik elde edilmiştir. En yüksek konsantrasyona (1092 ppm) verdiği sensör tepkisi 189 Hz dir.

Şekil 5.1. den anlaşılacağı gibi ortamdan tolüen akışı kesildiğinde sensör önceki haline hızlı bir şekilde dönmüş ve bu duruma tepkisi sabit kalmıştır.



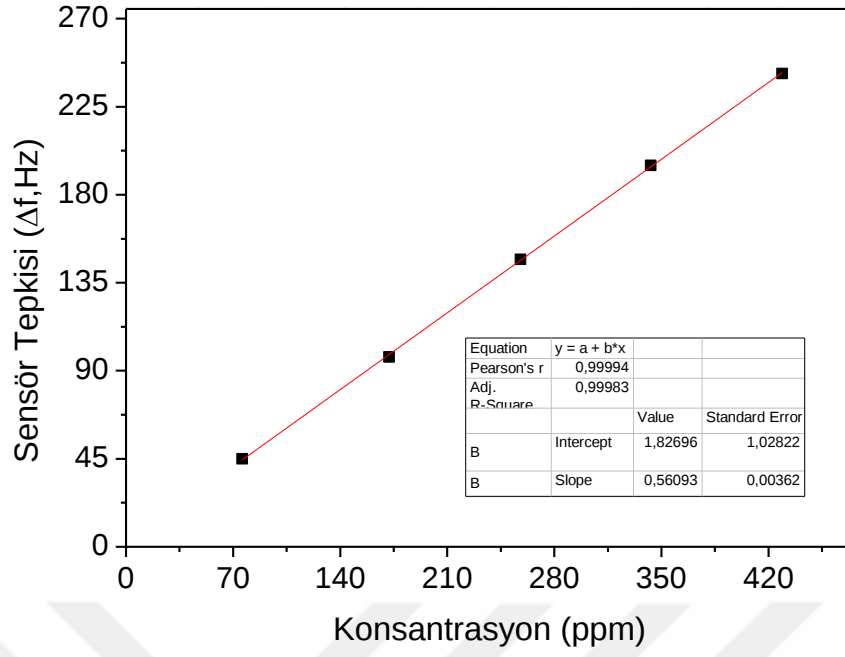
Şekil 5.2. 7b nolu sensörün toluen için konsantrasyona karşı tepkisi

Sensörün konsantrasyon artışına karşılık frekansındaki değişimi gösterdiği şekil 5.2.'den de anlaşılacağı gibi sensör tepkisi konsantrasyon artışı ile doğrusal bir şekilde artış göstermektedir. Grafik üzerindeki çizilen eğim çizgisi sensör grafiği ile üst üste çakışmaktadır. Bu çizginin eğimi sensörün maruz kaldığı analite karşı sensitivite değerini göstermektedir. 7b numaralı sensörün toluen için sensitivite değeri 0,17 Hz/ppm olarak hesaplanmıştır. (Çizelge 5.1)



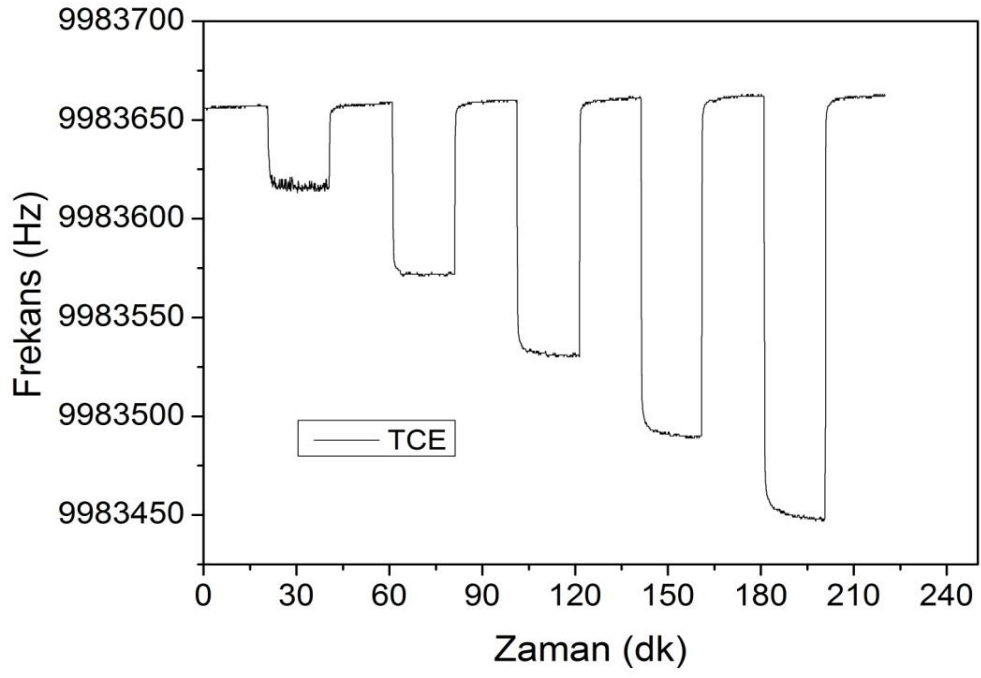
Şekil 5.3. 7b nolu sensörün klorbenzen için frekans değişimi

Şekil 5.3. 'te 7b numaralı sensörün klorbenzen için frekans değişimi gösterilmektedir. Klorbenzen artan konsantrasyonlarda (76, 172, 258, 343, 429 ppm) sensör üzerine uygulanmış ve 429 ppm olan en yüksek konsantrasyon değerine karşı sensör tepkisi 250 Hz olarak bulunmuştur.



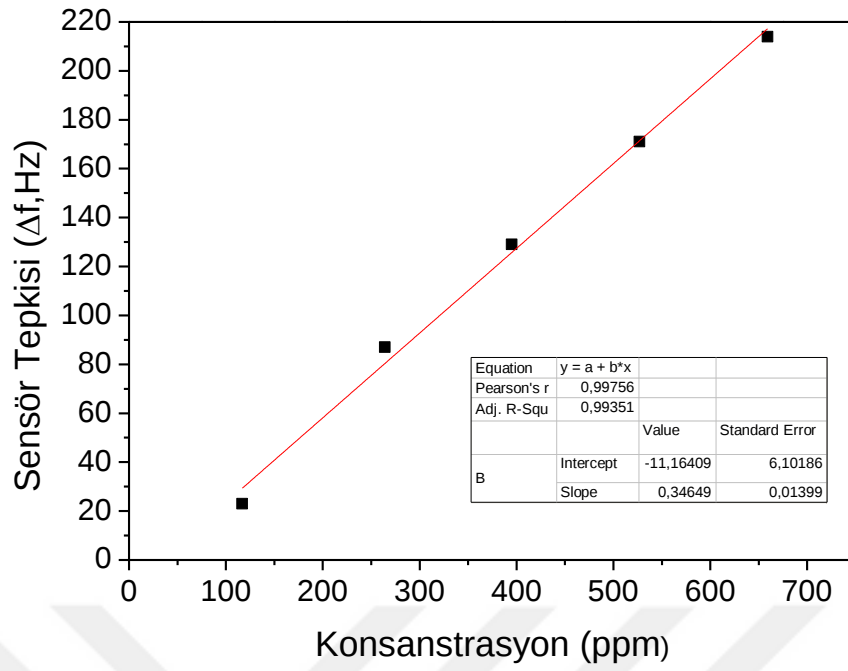
Şekil 5.4. 7b nolu sensörün klorbenzen için konsantrasyona karşı tepkisi

Şekil 5.4' te grafik üzerindeki çizilen eğim çizgisi sensör grafiği ile üst üste çakışmaktadır. Bu çizginin eğiminden yola çıkılarak 7b numaralı sensörün klorbenzen için sensitivite değeri 0,57 Hz/ppm olarak hesaplanmıştır. (Çizelge 5.1)



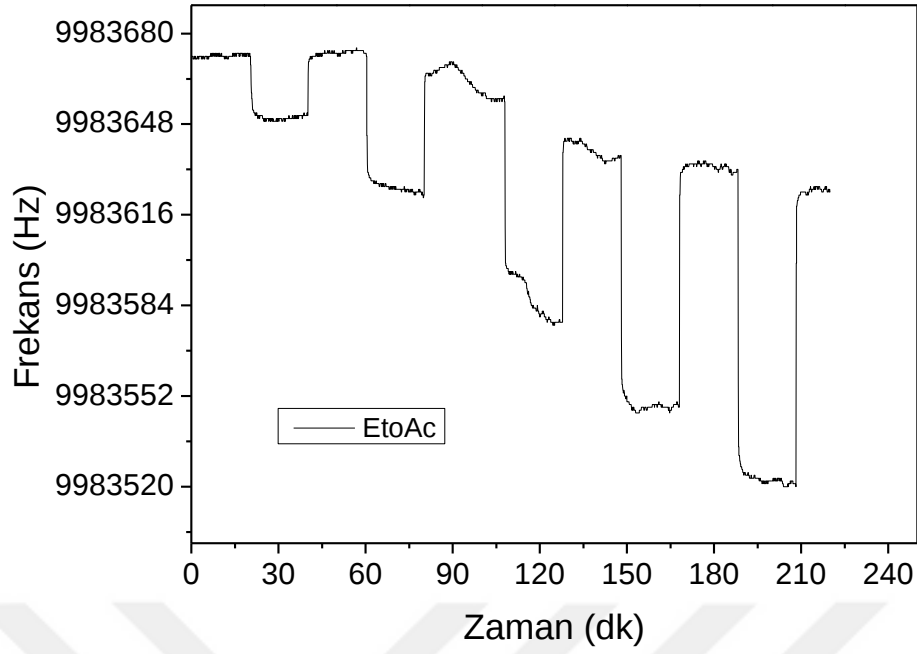
Şekil 5.5. 7b nolu sensörün tetrakloretilen için frekans değişimi

Şekil 5.5' ten de görüldüğü üzere 7b numaralı sensörün artan tetrakloretilen konsantrasyonları (117, 264, 395, 527, 659 ppm) içinde en yüksek konsantrasyon değeri olan 659 ppm karşı sensör tepkisi 210 Hz olarak hesaplanmıştır.



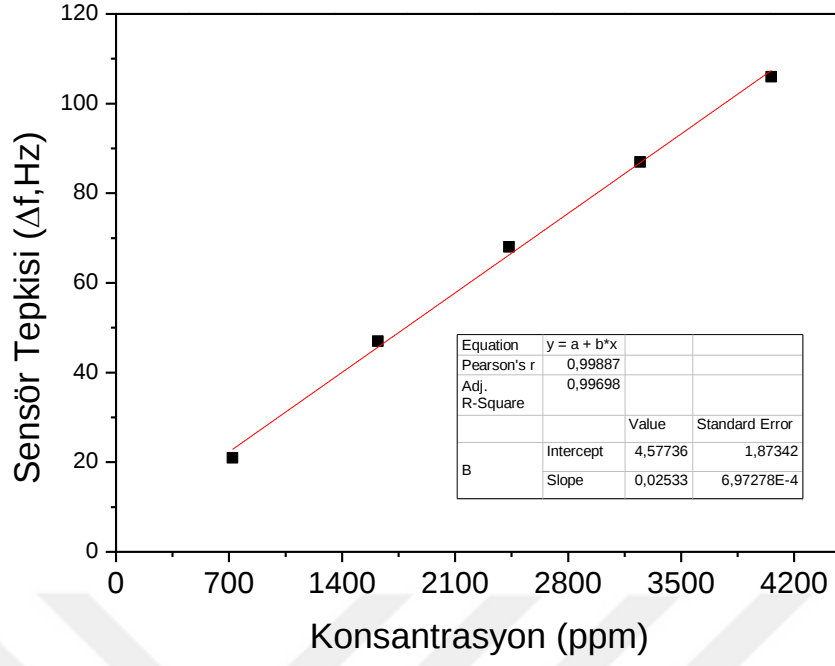
Şekil 5.6. 7b nolu sensörün tetrakloretilen için konsantrasyona karşı tepkisi

Şekil 5.6 'daki grafiğin eğiminden yola çıkarak 7b numaralı sensörün tetrakloretilen için sensitivite değeri 0,35 Hz/ppm olarak hesaplanmıştır. (Çizelge 5.1) Bu analit için; klorbenzen ile karşılaştırıldığında oldukça düşük bir sensitivite değerindedir.



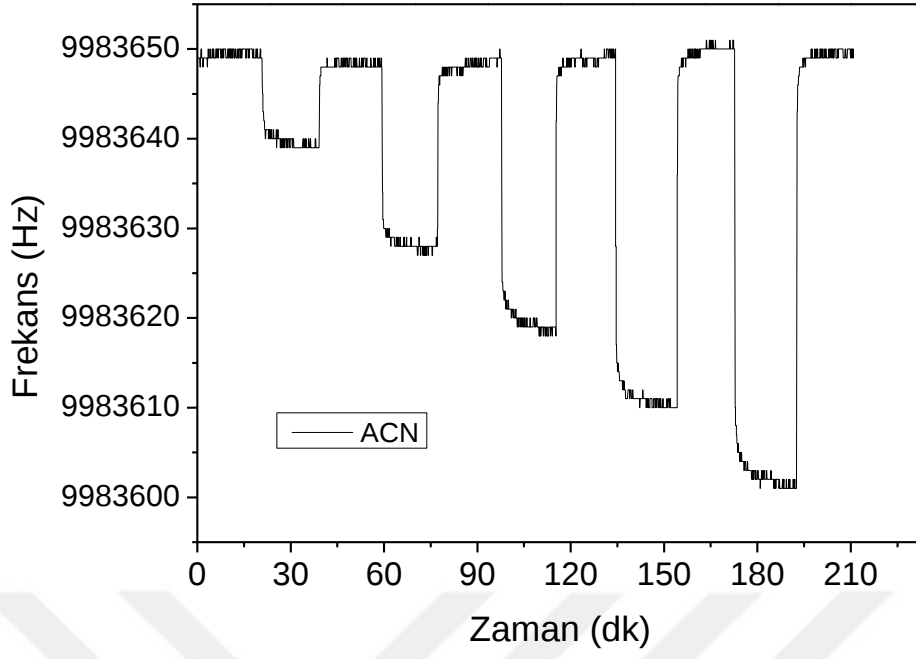
Şekil 5.7. 7b nolu sensörün etilasetat için frekans değişimi

Şekil 5. 7 ‘den de görüldüğü gibi 7b numaralı sensör etilasetat için stabil bir durum sergilememiştir. Artan konsantrasyonlarda (721, 1623, 2435, 3247, 4058 ppm) frekansındaki değişim diğer analitlere oranla yeterince kararlı değildir. En yüksek gaz konsantrasyonunda (4058 ppm) hesaplanan sensör tepkisi 110 Hz olarak bulunmuştur.



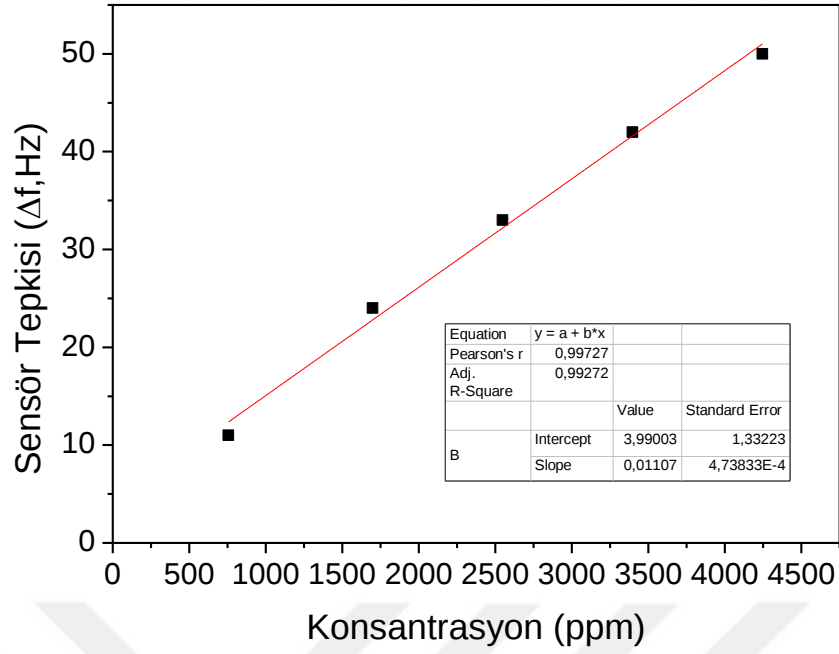
Şekil 5.8. 7b nolu sensörün etilasetat için konsantrasyona karşı tepkisi

Şekil 5.8 'te sensör grafiği ile eğim çizgisi doğrusal olarak çakışmaktadır fakat 0,03 Hz/pmm olarak hesaplanan değer seçicilik bakımından oldukça düşüktür. Bu nedenle 7b nolu sensör etilasetat için seçici değildir. (Çizege 5.1)



Şekil 5.9. 7b nolu sensörün asetonitril için frekans değişimi

Şekil 5.9 ‘da asetonitril için 7b numaralı sensörün frekans değişimi gösterilmektedir. En yüksek konsantrasyon (4247 ppm) için sensör tepkisi 50 Hz olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.10. 7b nolu sensörün asetonitril için konsantrasyona karşı tepkisi

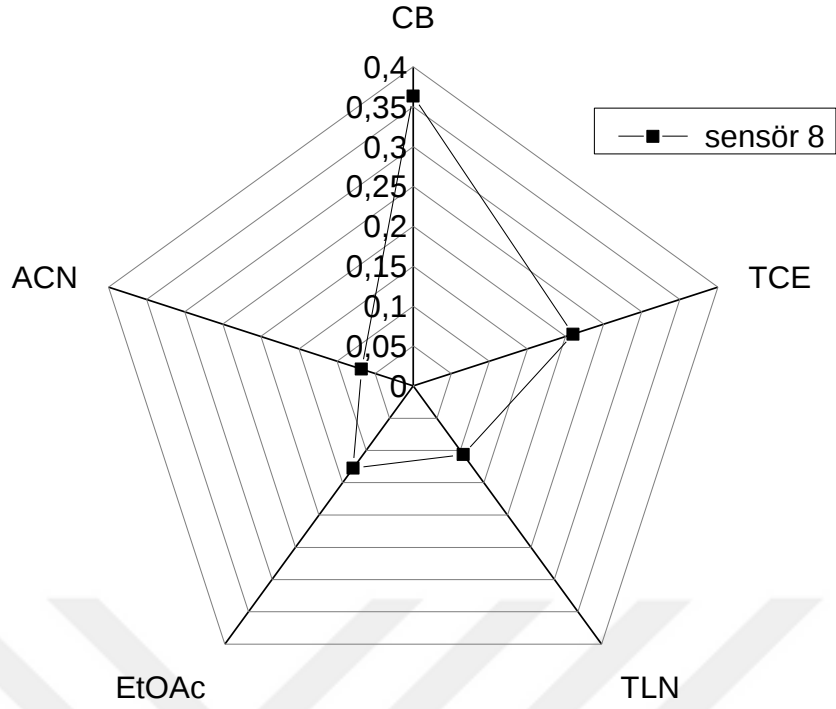
Şekil 5.10' da sensör grafiği ve eğim çizgisi doğrusal olarak çakışmaktadır fakat hesaplanan değer 0,02 Hz/ppm ile diğer analitler içinde en düşük sensitivite değeridir. (Çizelge 5.1) Bu nedenle 7b numaralı sensör asetonitril için de seçici olarak gösterilemez.

Çizelge 5.1. Değerlendirmeye alınan sensörlerin sensitivite değerleri

Analit Sensör Kodları	CB	TCE	TLN	EtOAc	ACN
	Sensitivite Değerleri (Hz/ppm)				
8	0.36	0.21	0.11	0.13	0.07
11	0.52	0.39	0.21	0.03	0.01
16	0.71	0.42	0.24	0.07	0.03
21	0.35	0.21	0.11	0.03	0.23
24	0.04	0.20	0.12	0.03	0.03
7b	0.57	0.35	0.17	0.03	0.02
8b	0.59	0.34	0.17	0.36	0.02
9c	0.40	0.30	0.16	0.03	0.01

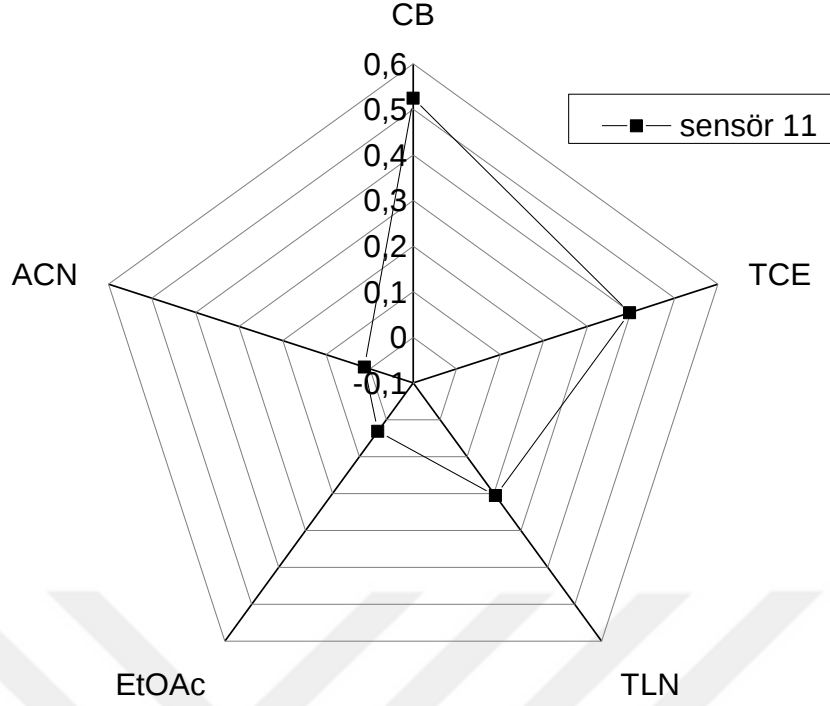
7b numaralı sensör için yapılan bütün ölçümler, hesaplamalar ve analizler 8, 11, 16, 21, 24, 8b ve 9c numaralı diğer seçili sensörler içinde tekrarlanmıştır. Elde edilen sensitivite değerlerine (Çizelge 5.1) göre seçili bütün sensörler için polar grafik çizilmiş ve gerekli açıklamalar aşağıda yapılmıştır.

Algılayıcı moleküllerinin sensitivite değerleri ve analitlere karşı gösterdikleri sensitivite polar grafikler çizilerek de incelenmiştir. Polar grafik sınıflandırılmış verilerin nümerik değerlerini ortak bir merkezden dışarı çıkan eksenlerin üzerindeki noktalar olarak gösteren grafiksel bir gösterimdir. Grafik, radyan olarak adlandırılan eşit açılı bir dizi eksenden oluşmaktadır ve her bir eksen değişkenlerden birini temsil etmektedir. Eksenler üzerine yerleştirilen verinin orijine olan uzaklığı, karşılaştırılmak istenilen diğer tüm veriler arasından maksimum değere sahip olanın büyüklüğü ile orantılıdır. İşaretlenen her bir veri değeri karşılık gelen bir doğru ile diğer verilerle birleştirilir. Polar grafikler çok sayıda değişkene sahip verilerin görüntülenmesi için uygun bir gösterim şeklidir. Doğruların birleşmesi ile elde edilen her bir desen, o malzemeye ait ölçümleri temsil etmektedir.



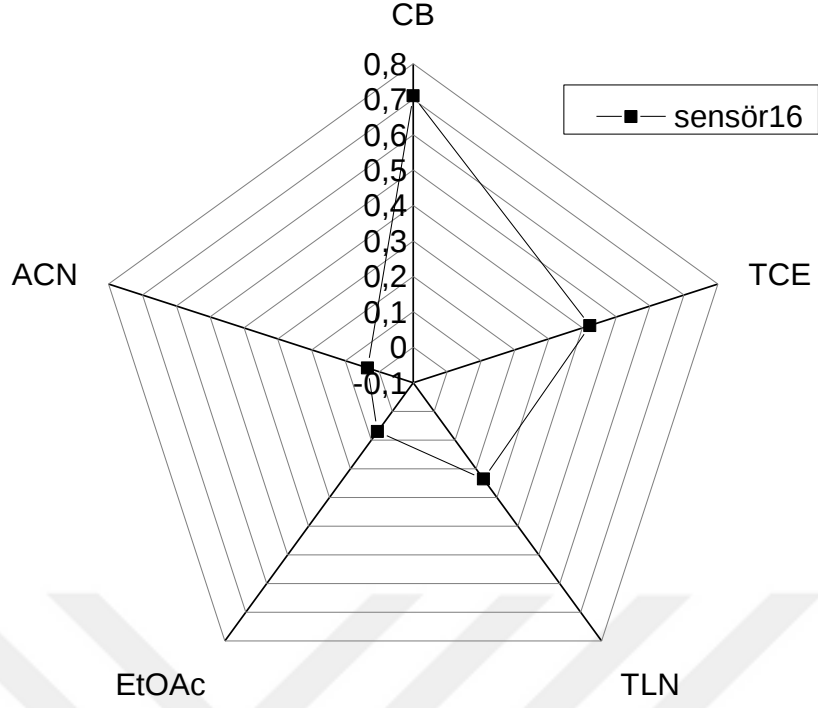
Şekil 5.11. 8 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

Şekil 5.11, 8 numaralı sensörün ölçülen analitlere karşı sensitivite değerlerinin karşılaştırıldığı polar grafiği göstermektedir. 8 numaralı sensör sensitivitesi klorbenzen ve tetrakloretilen için en yüksek iken asetonitril için en düşük değerlerdedir. Etil asetat ve toluen tepkileri oldukça benzerdir, çünkü kimyasal yapıları oldukça benzerdir.



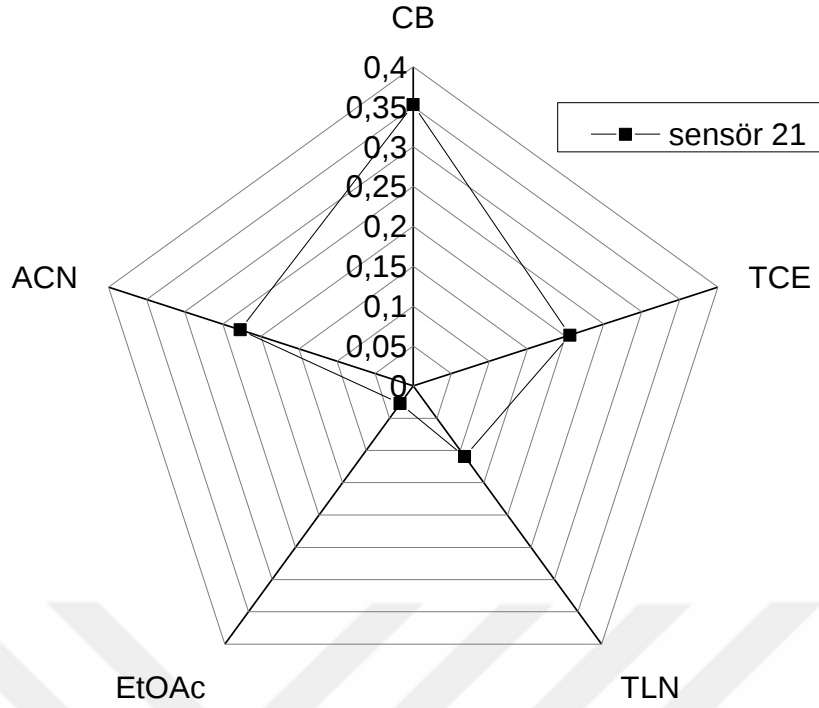
Şekil 5.12. 11 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

11 numaralı sensörün şekil 5.12’ de verilen grafiğinde görüldüğü üzere en yüksek tepkisi klorbenzene karşı olmuştur. 8 numaralı sensörün şekil 5.12. deki grafiği ile karşılaştırıldığında 11 numaralı sensörün klorbenzen sensitivitesi daha yüksektir. Asetonitril için ise en düşük değerindedir.



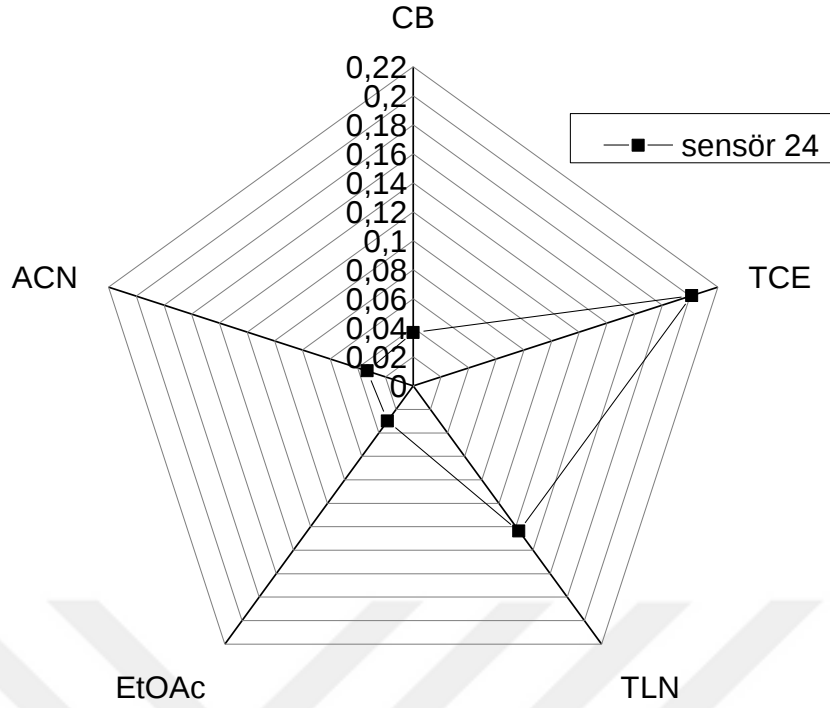
Şekil 5.13. 16 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

16 numaralı sensör en yüksek sensitivite değerini şekil 5.13. den de görüleceği üzere klorbenzene karşı vermiştir. Yine klorlu bir analit olan tetrakloretilene karşı olan tepkisi de ikinci yüksek sırada gelmektedir 8 ve 11 numaralı sensörlerin grafikleri ile karşılaştırılacak olursa klorbenzen için en yüksek değer 16 numaralı sensöre aittir.



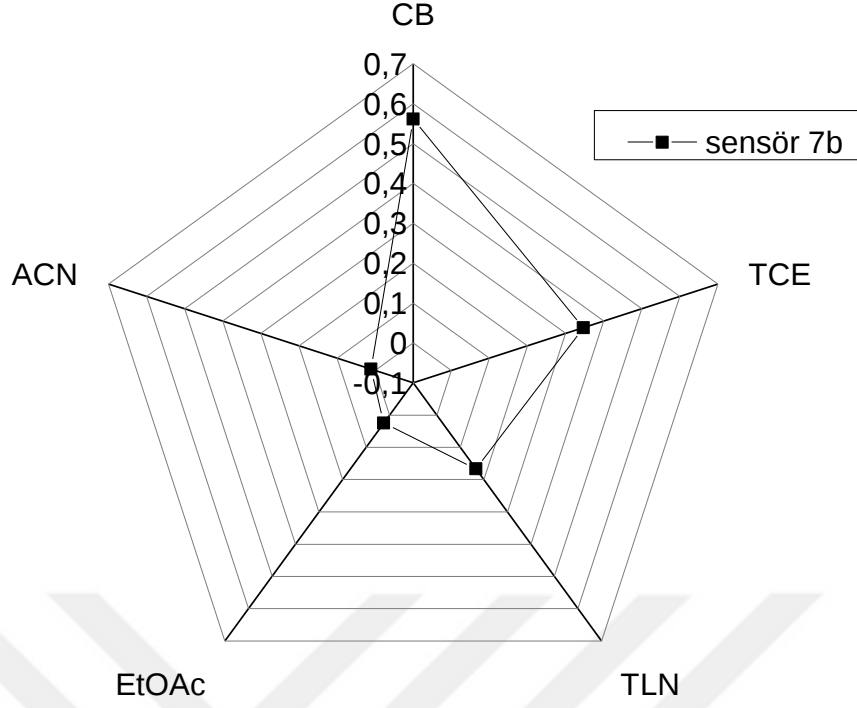
Şekil 5.14. 21 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

Şekil 5.14. da görüldüğü üzere 21 numaralı sensör en düşük sensitivite değerini etilasetata karşı vermiştir. Cevap paterni diğer algılayıcı malzemelere göre farklılık göstermektedir, 11 ve 16 numaralı sensörler klorlu bileşiklere duyarlı iken 21 numaralı sensörün asetonitril tepkisi de oldukça yüksektir. En yüksek değerini ise klorbenzen ve asetonitrile karşı vermiştir. 21 numaralı sensör, seçilen sensörler içerisinde asetonitiri ayırt edebilmek için en ideal sensördür.



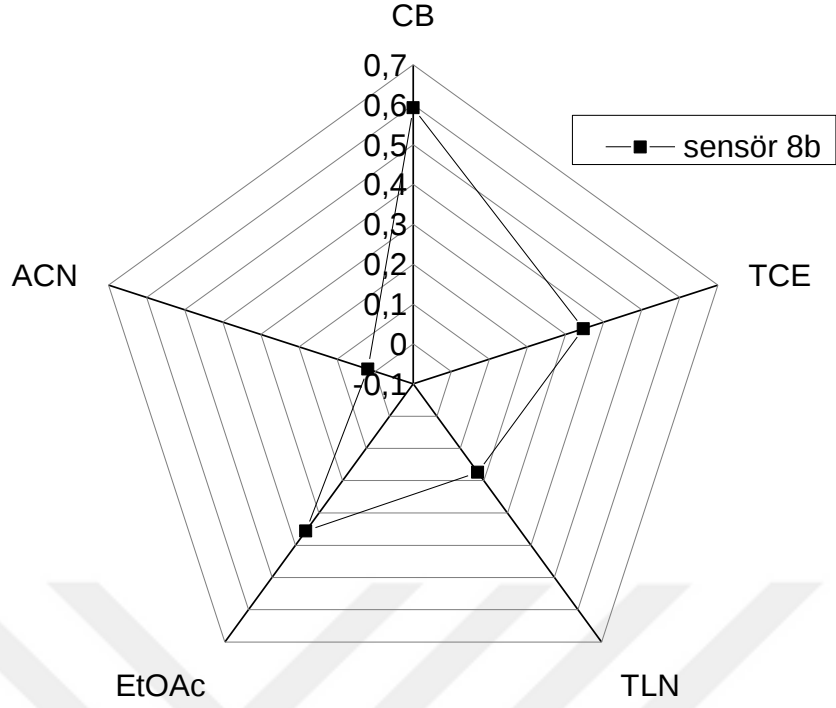
Şekil 5.15. 24 nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

24 numaralı sensör tetrakloretilen için en yüksek sensitivite değerine sahiptir. Şekil 5.15. den de görüldüğü gibi en düşük tepkiyi ise klorbenzen, asetonitril ve etilasetata karşı vermiştir. Diğer sensörlerden farklı olarak klorlu bileşikler olmasına rağmen tetrakloretilene tepki verirken klorbenzen tepkisi oldukça düşüktür.



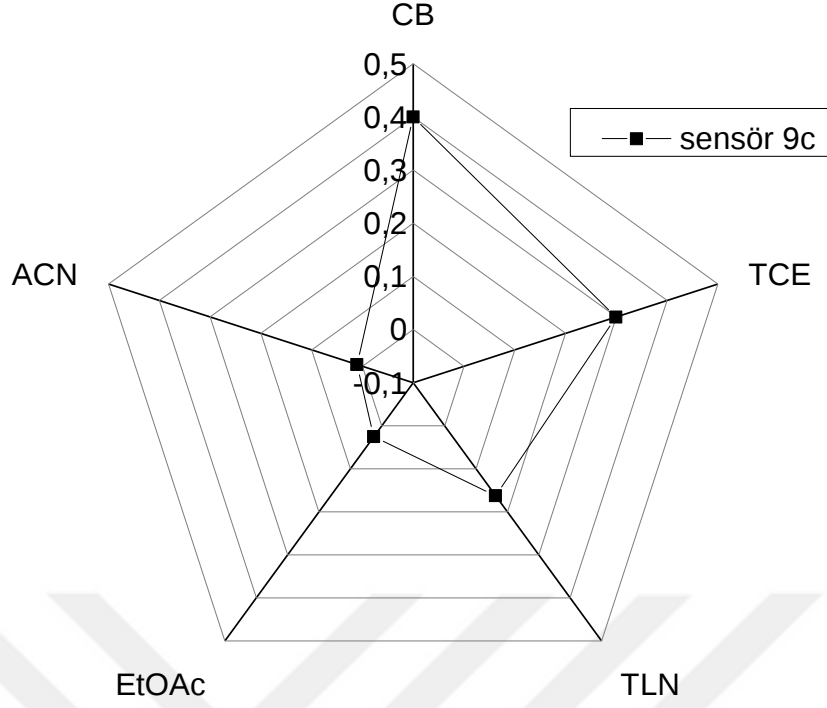
Şekil 5.16. 7b nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

7b nolu sensör asetonitril için en düşük sensitivite değerinde iken klorbenzen için en yüksek sensitivite değerindedir.



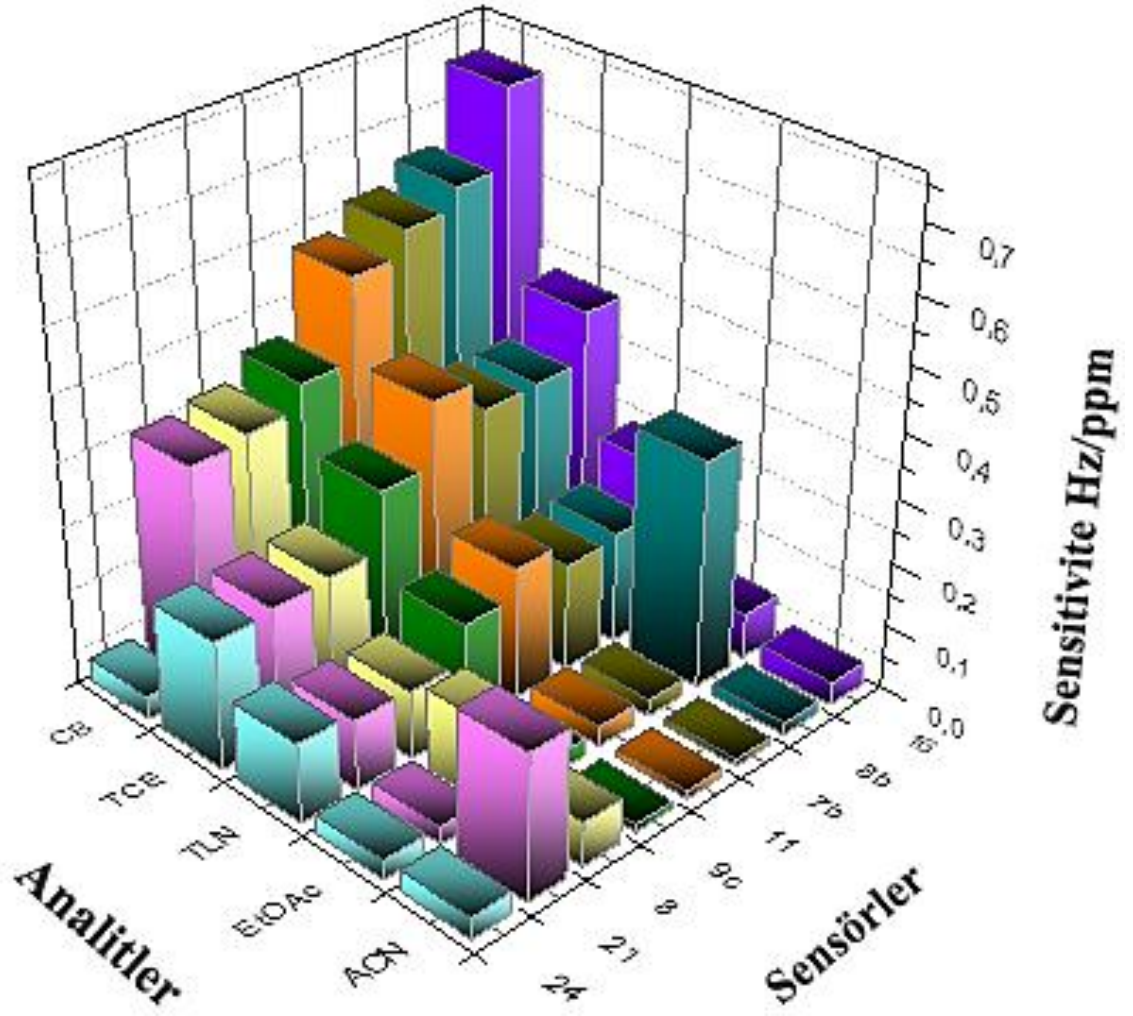
Şekil 5.17. 8b nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

Şekil 5.17. 8b nolu sensör asetonitril için en düşük sensitivite değerinde iken klorbenzen için en yüksek sensitivite değerine sahiptir. Ayrıca seçilen sensörler içinde etilasetat için en yüksek sensitivite değerine sahip olduğundan dolayı ortamda etilasetatı ayırt edebilmek için en ideal sensördür.



Şekil 5.18. 9c nolu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni

9c numaralı sensör klorbenzen için en yüksek sensitivite değerinde iken asetonitril için en düşük sensitivite değerine sahiptir.



Şekil 5.19. Seçilen sensörlerin analitlere karşı sensitivite oranları

Şekil 5.19. analitler için sensitivite karşılaştırmalarını göstermektedir. Şekilden açıkça görülebileceği üzerine klorbenzen için 16 numaralı, tetrakloretilen için 11 numaralı, etilasetat için 8b numaralı, asetonitril için ise 21 numaralı sensör en yüksek tepkiyi vermiştir. Toluen için ise seçili sensörler arasında bütün değerler oldukça düşüktür ve bir karşılaştırma yapmak gerekirse 0,24 Hz/ppm değerindeki sensitivite için 16 numaralı sensör en yüksek tepkiyi vermiştir.

BÖLÜM VI

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan tez çalışması kapsamında bazı zehirli gazlara karşı QCM sensörlerinin algılama özellikleri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda 32 adet QCM sensör hazırlanmıştır. Hazırlığın ilk aşamasında TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü kimyagerlerinin sentezlediği kimyasal maddeler kullanılmıştır. 32 adet kimyasal madde jet sprey kaplama metodu ile her biri, her bir QCM üzerine püskürtme yoluyla kaplanmıştır. Kapanan sensörler TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü KBRN Sensör Teknolojileri grubunun geliştirdiği test düzeneğine yerleştirilmiş ve ölçümleri yapılmıştır.

Ölçüm sonuçlarına göre hazırlanan sensörlerin kararlılık, seçicilik, duyarlılık, tekrarlanabilirlik ve geri dönüşümlülük gibi sensör özellikleri incelenmiştir ve bu özellikleri sağlamayan 24 adet sensör ilk aşamada elenmiştir. Geriye kalan 8 adet QCM sensörlerinin, analit olarak seçilen klorbenzen, tetrakloretilen, toluen, etilasetat ve asetonitrile karşı değişik konsantrasyonlarda testleri ve sonrasında karakterizasyonları yapılmıştır.

Yapılan testlere ve karakterizasyonlara göre analitlerin her biri için sensör durumları incelenmiştir. Klorbenzen, tetrakloretilen ve toluen için 16 numaralı sensör, etilasetat için 8b numaralı sensör ve asetonitril için 21 numaralı sensör en yüksek sensitivite değerlerine ulaşmıştır.(bkz. Çizelge 5.1.)

Bu çalışmada üretilen QCM sensörlerin laboratuvar ortamında kuru hava ölçümlerinden yola çıkılarak analitlere karşı incelemeleri yapılmıştır ve hava ortamında bulunabilecek toksik gazlara karşı bir sensör dizisi oluşturulmuştur. Sonraki çalışmalarda nemli hava ölçümleri de eklenerek, cihaz tasarımları için daha detaylı bir araştırma yapılabilmesi mümkündür.

KAYNAKLAR

AA, “Kimyasal silahlar yüzyıllardır can alıyor”, TRT Haber, <https://www.trthaber.com/haber/gundem/kimyasal-silahlar-yuzyillardir-can-aliyor>, 11 Nisan 2018

Akçaharman, N., “Kargo firmasında kimyasal koli patladı”, Kocaeli gazetesi, <https://www.kocaeligazetesi.com.tr/kargo-firmasinda-kimyasal-koli-patladi-54-kisi-zehirlendi>, 11 Aralık 2015

Barthet, C., Bouhadid, M., Champeau, M., Colas, H., Eloy, N., Frénois, C., Girardeau, D. and Montméat, P., “Generation of polluted atmospheres for the calibration of QCM gas sensors”, *Procedia Engineering* 47, 714-717, 2012

Boyadjiev, S., Georgieva, V., Vergov, L., Baji, Z., Gaber, F. and Szilagyi I.M., “Gas sensing properties of very thin TiO₂ films prepared by atomic layer deposition (ALD)”, *Journal of Physics: Conference Series* 559 012013, 2014

Catteral, R.W., Chemical Sensors, *Oxford University Press*, Oxford, UK, 1997 s.4-30 [chlorobenzene.pdf](#), Ocak 2000

Collins, G.E., Gibbs, G.G., ve Gutsche, C.D., *TRANSDUCERS '97 International Conference on Solid-state Sensors and Actuators*, 1327, 1997

Cömert, Ş.C., Melamin tespiti için moleküler baskılanmış kuartz kristal mikrobals (QCM) hazırlanması ve uygulanması, Doktora Tezi, *Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Aksaray, 2015

Delannoy, P., F., Sorli, B. and Boyer, A., “Quartz Crystal Microbalance (QCM) used as humidity sensor”, *Sensors and Actuators* 84, 285-291, 2000

Edwards, J.G., Campbell, D.P. and Moore, J.L., “Integrated optic chemical sensor for environmental monitoring” *Proceedings of SPIE*, vol 3534 , Boston, MA, United States, 614, February, 1998

EPA, “Cholorobenzen” <https://www.epa.gov/sites/production/files/201609/documents/>

Genel, “Kimyasal silahların tarihçesi”, Dünya Bülteni, <https://www.dunyabulteni.net/genel/kimyasal-silahlarin-tarihcesi>, 11 Nisan2018

Gürdal, O., Algılayıcılar ve Dönüştürücüler: Fiziksel Prensipler, Tasarım, Uygulama Pratiği (2.Baskı), *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 2000

Gürol, I., Harbeck, M., Dünder, D., Öztürk, Z.Z. ve Ahsen, V., *Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5)*, Moscow (Russia),2008

Hürriyet Haber Ekibi, “Kimyasal katliam”, Hürriyet, <http://www.hurriyet.com.tr/dunya/son-dakika>, 4 Nisan 2017

İlhan, B., Merkez atomu içeren ve içermeyen oktakis ftalosiyanın maddeleri kullanılarak üretilen ince filmlerin uçucu organik buharlar ile etkileşme özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 2015

Janata, J. “ Intoduction: modern topics in chemical sensing”, *Chemical Reviews*, 327-328, 2008

King, Jr., and William, H., “Piezoelectric sorption detector” *Anal Chem* **36**, 1735-1739, 1964.

Lederera, T., Stehrerb, B. P., Bauerb, S., Jakobyb, B., and Hilbera, W.,” Utilizing a high fundamental frequency quartz crystal resonator as a biosensor in a digital microfluidic platform”, *Sensors and Actuators. A: Physical*, 161-168, December 2011 –

Minh, V.A., Tuan, L.A., Huy., T. Q., Hung., V.N. and Quy., N.V., “Enhanced NH₃ gas sensing properties of a QCM sensors by increasing the length of vertically orientated ZnO nanorods”, *Applied Surface Science*, Vol. 265, 458-464, 2013

Saraoğlu, H. M., “Elektronik burun teknolojisi ve uygulama alanları”, *Akademik Bilişim*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 30 Ocak- 1 Şubat, 2008

Sauerbrey, G. Z., “The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing” *Phys*, 155, 206–222, 1959

Simpson, P.S., Artificial Neural Networks, A Foundation, Paradigm, Applications and Implementation , *Pergamon Pres.*,65-76,1990

Strakova, M., Matisova, E., Simon, P., Annus. J. and Lisy, J.M., “Silicone membrane measuring system with SnO₂ gas sensor for on-line monitoring of volatile organic compounds in water” *Sensors and Actuators B: Chemical* , 274-282, 1998

Şen, Z., Petrol kaynaklı hidrokarbonlardan BTEX kompleks gaz karışımlarının sınıflandırılması için QCM gaz sensör dizisi geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi , *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü* , Gebze, 2010.

Temurtaş F. , Kimyasal sensör dizilerinde yapay sinir ağları ve bulanık mantık uygulamaları: Gazların sınıflandırılması ve gaz konsantrasyonlarının belirlenmesi, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Sakarya, 2000

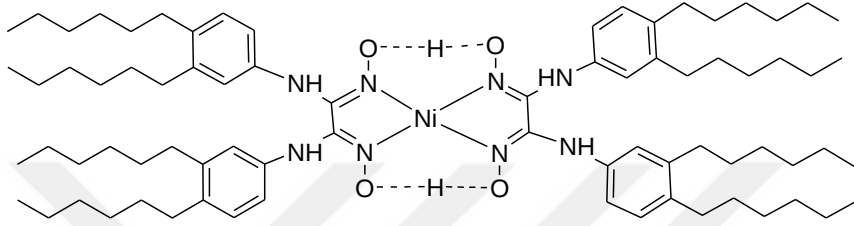
Toxicological Profile For Ethylbenzene, U.S. Department Of Health and Human Services, “*Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*”, September 2007

Vashist, S. and Vashist P. “Recent Advances in Quartz Crystal Microbalance-Based Sensors” *Hindawi Publishing Corporation Journal of Sensors*, Article ID 571405, 13, 2011

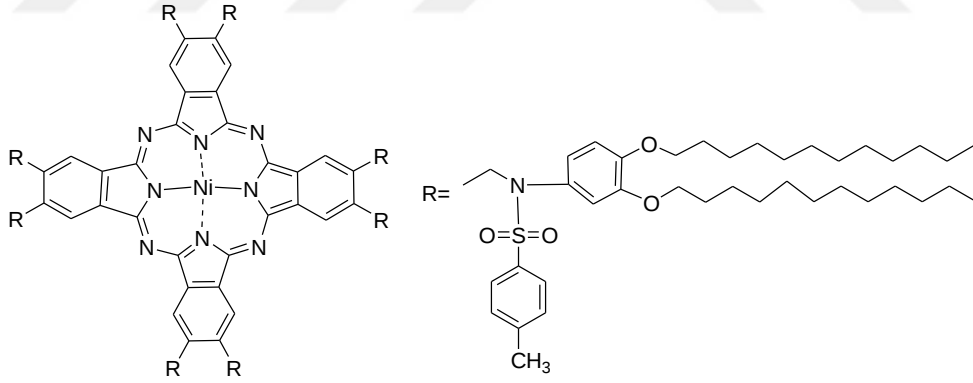
EKLER

EK I Ara yüzey maddeleri molekül şekilleri

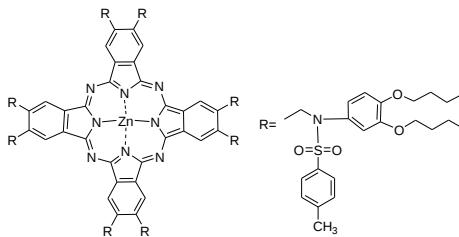
8 numaralı sensör üzerine kaplanan madde; 05-1004



11 numaralı sensör üzerine kaplanan madde; 07-211

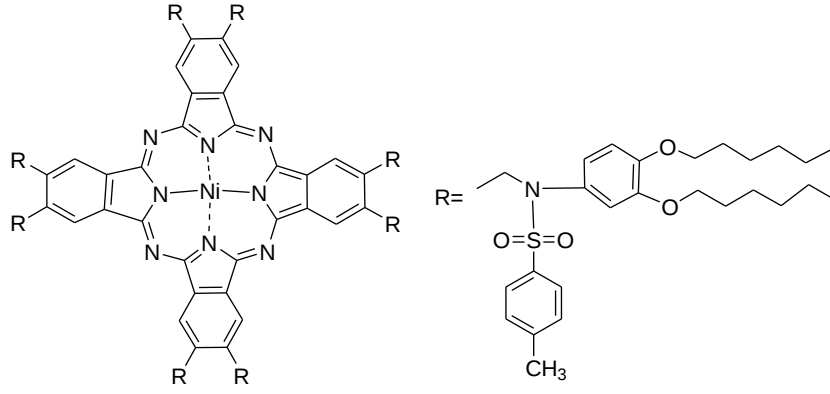


16 numaralı sensör üzerine kaplanan madde; 05-922

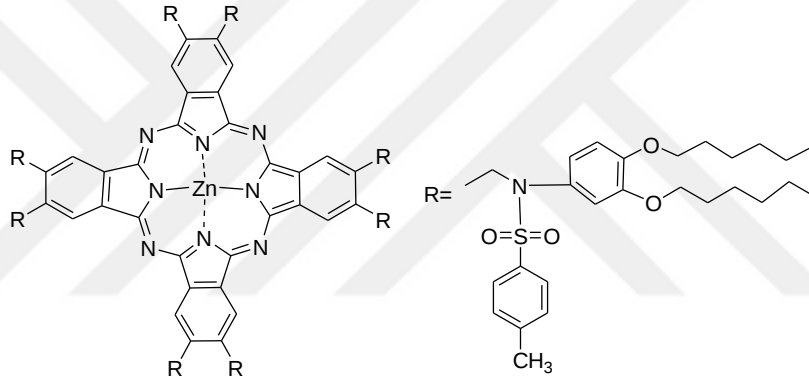


21 numaralı sensör üzerine kaplanan madde; 97- 212 (ZnPc)

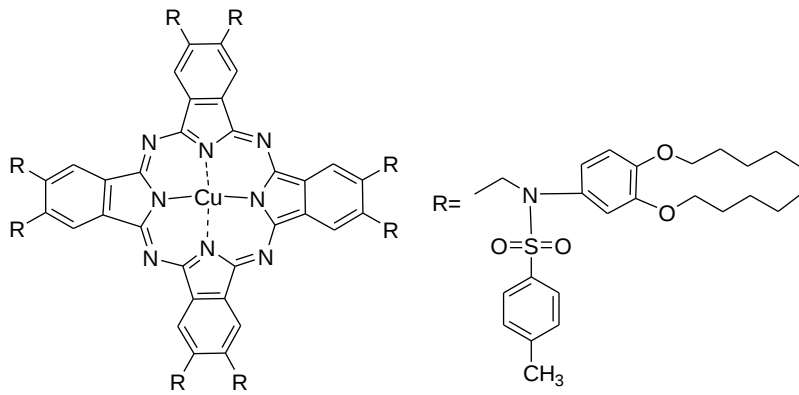
7b numaralı sensör üzerine kaplanan madde; 05-1021



8b numaralı sensör üzerine kaplanan madde; 05-1022



9c numaralı sensör üzerine kaplanan madde; 2016-215



ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Ankara’da doğan Esranur Fidan ilk ve orta öğretimini Ankara’da tamamladıktan sonra 2015 yılında Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Mezun olduğu yıldan itibaren aynı üniversitede Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır. Tez çalışmasının ilk yılı Niğde Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında araştırmalarına devam etmiştir. Sonrasında 2016 yılının eylül ayında TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde “Zehirli Kimyasalların Tespiti İçin MEMS Tabanlı Kimyasal Sensör Dizisi Geliştirilmesi” adlı proje de bursiyer olarak görev yapmıştır. Çalışmalarına katkı sağlamak amacıyla 2017 yılının şubat ayından mayıs ayı sonuna kadar olan sürede Almanya Tübingen’de bulunan JLM Innovation kurumunda bulunmuştur. Şuan evli ve Ankara’da yaşamaktadır.

