

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMİN BUHARLARININ TAYİNİ İÇİN KÜTLE DUYARLI SENSÖR  
GELİŞTİRİLMESİ**

**BEKİR SELÇUKİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. HÜSNÜ CANKURTARAN**

**İSTANBUL, 2014**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL TAYİNİ İÇİN KÜTLE DUYARLI SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ**

Bekir SELÇUKİ tarafından hazırlanan tez çalışması *05/02/2014* tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. Hüsnü Cankurtaran  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Hayati FİLİK  
İstanbul Üniversitesi

\_\_\_\_\_

## ÖNSÖZ

---

Bu tez yazımı sırasında bana her konuda bilgisini esirgemedi yardımcı eden ve bana yol gösteren saygıdeğer hocam Doç. Dr. Hüsnü Cankurtaran'a, şimdiye kadar eğitim hayatımda bu noktalara gelmemi sağlayan diğer tüm öğretmenlerime ve her zaman desteklerini hissettiğim Selçuki ailesine yürekten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Şubat, 2014  
Bekir SELÇUKİ

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
SENSÖRLER.....	3
2.1 Sensörler.....	3
BÖLÜM 3	
SENSÖRLERİN YAPISI.....	5
3.1 Sensörlerin Yapısı.....	5
BÖLÜM 4	
KİMYASAL SENSÖRLER.....	7
4.1 Kimyasal Sensörler.....	7

## BÖLÜM 5

SENSÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	9
------------------------------------	---

5.1 Sensörlerin Sınıflandırılması.....	9
--	---

## BÖLÜM 6

OPTİK SENSÖRLER.....	13
----------------------	----

6.1 Optik Sensörler.....	13
--------------------------	----

## BÖLÜM 7

ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLER.....	18
--------------------------------	----

7.1 Elektrokimyasal Sensörler.....	18
------------------------------------	----

7.1.1 İletkenlik/Kapasitans Elektrokimyasal Sensörler.....	19
--	----

7.1.2 İletkenlik Sensörleri.....	21
----------------------------------	----

7.1.3 Direnç ve Kapasitans Gaz Sensörleri.....	22
--	----

7.1.3.1 Polikristalin Yarı İletken Temelli Gaz Sensörleri.....	22
--	----

7.1.3.2 Polimerler ve Jellerden Üretilen Gaz Sensörleri.....	24
--	----

7.1.4 Sıvılar İçin Rezistif ve Kapasitif Sensörler.....	25
---	----

7.2 Potansiyometrik Sensörler.....	26
------------------------------------	----

7.2.1 İyon-Seçici Elektrotlar (İSE).....	28
--	----

7.2.2 Kaplı Tel Elektrotlar.....	29
----------------------------------	----

7.2.3 Alan Etkili Transistör Esaslı Sensörler.....	30
--	----

7.2.4 Katı Hal Potansiyometrik Gaz Sensörleri.....	31
--	----

7.3 Voltammetrik Sensörler.....	32
---------------------------------	----

7.4 Amperometrik Sensörler.....	36
---------------------------------	----

## BÖLÜM 8

TERMAL SENSÖRLER.....	41
-----------------------	----

8.1 Termal Sensörler.....	41
---------------------------	----

## BÖLÜM 9

KÜTLE DUYARLI SENSÖRLERE GİRİŞ.....	45
-------------------------------------	----

9.1 Piezoelektrik ve Piroelektrik Etki.....	45
---	----

9.2 Kuvars ve Özellikleri.....	47
--------------------------------	----

9.3 Kütle Duyarlı Sensörler.....	49
----------------------------------	----

9.3.1	Yığın Akustik Dalga Sensörleri (BAW).....	51
9.3.2	Kalınlık Yük Modu Sensörü (TSM).....	53
9.3.3	Yüzey Akustik Dalga Sensörleri (SAW).....	53
9.3.4	Love Mod Yüzey Akustik Dalga Sensörleri.....	55
9.4	QCM'in Kullanım Alanları.....	56
9.4.1	Polimer Modifiye QCM Elektrotlar.....	56
9.4.2	Kimyasal ve Biyolojik Sensörler.....	57
<b>BÖLÜM 10</b>		
<b>ULTEM VE ÖZELLİKLERİ.....</b>		<b>58</b>
10.1	ULTEM ve ÖZELLİKLERİ.....	58
10.2	ULTEM Reçinelerinin Kullanım Alanları.....	59
10.3	ULTEM Reçinelerinin Özellikleri.....	60
10.4	ULTEM Reçinelerinin Modifikasyon Yöntemleri.....	65
<b>BÖLÜM 11</b>		
<b>DENEYSEL BÖLÜM.....</b>		<b>68</b>
11.1	Kimyasallar.....	68
11.2	Cihazlar.....	68
11.3	ULTEM'in 3,4-diaminobenzhidrazin ile Modifikasyonu.....	69
11.4	Polimerlerin Karakterizasyonu.....	69
11.5	Kuars Kristalin ULTEM ile Kaplanması.....	69
11.6	Kuars Kristalin Modifiye ULTEM ile Kaplanması.....	69
11.7	Modifiye ULTEM Kaplı Elektrotun Glutaraldehit ile Modifikasyonu..	69
11.8	QCM Ölçümleri.....	70
<b>BÖLÜM 12</b>		
<b>SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....</b>		<b>72</b>
12.1	FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	72
12.2	NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	75
12.3	Algılama Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	80
12.3.1	ULTEM Kaplı Sensörün Algılama Özellikleri.....	80
12.3.1.1	Nem Algılama Özellikleri.....	80
12.3.1.2	Amin Buharlarını Algılama Özellikleri.....	83
12.3.1.3	Çözücü Buharlarını Algılama Özellikleri.....	85
12.3.2	Modifiye ULTEM Kaplı Sensörün Algılama Özellikleri.....	87
12.3.2.1	Nem Algılama Özellikleri.....	87
12.3.2.2	Amin Buharlarını Algılama Özellikleri.....	94
12.3.2.3	Çözücü Buharlarını Algılama Özellikleri.....	106
12.4	Tartışma.....	109

KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	117

## KISALTMA LİSTESİ

---

AC	Alternatif Akım
ATR	Azaltılmış Toplam Yansıma
BAW	Yığın Akustik Dalga
CHEMFET	Kimyasal Olarak Sentezlenmiş Alan Etkili Transistör
ENFET	Enzim Temelli Alan Etkili Transistör
EQCM	Elektrokimyasal Kuvars Kristal Mikroterazi
FET	Alan Etkili Transistör
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
HMDE	Asılı Cıva Damla Elektrot
ISFET	İyon Seçici Alan Etkili Transistör
İSE	İyon Seçici Elektrot
MFE	Cıva Film Elektrot
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PEEK	Polieter Eter Keton
PVDF	Poliviniliden Florür
PZT	Kurşun Zirkonat
QCM	Kuvars Kristal Mikroterazi
REF	Referans
RS232	Bilgisayar Bağlantı Arabirimi
SAW	Yüzey Akustik Dalga
SPR	Yüzey Plazmon Rezonansı
TIR	Toplam İç Yansıma
TOPO	Trisetilfosfin Oksit
UV	Morötesi



## ŞEKİL LİSTESİ

---

	Sayfa
Şekil 3.1	Kimyasal sensör şeması..... 5
Şekil 6.1	Basit ışık yönlendirici örnekleri (Silindirik/Düzlemsel)..... 13
Şekil 6.2	Tek çekirdekli optik fiberlerde tam yansıma gösterimi..... 14
Şekil 6.3	Bir optik fiberin dış kabuğunun kaldırılarak polimer tabakasıyla kaplanması..... 16
Şekil 6.4	Optik fiberin ışığın taşınmasından sorumlu bir eleman olarak kullanılması..... 16
Şekil 6.5	Işık saçılması esasına dayanan fiber optik sensörler..... 16
Şekil 7.1	Wheatstone köprüsü ile elektrolit çözeltisinde iletkenlik ölçümü..... 22
Şekil 7.2	Polikristalin gaz sensör şeması..... 22
Şekil 7.3	Metal oksit ince film temelli gaz sensörleri şeması..... 23
Şekil 7.4	Poröz $\beta$ -Alümina dielektrik kapasitif nem sensörü..... 25
Şekil 7.5	Polimer veya jel katmanlı direnç ve kapasitif sensörlerin basit şeması/Düşük frekans aralığı için basitleştirilmiş eşdeğer devre... 26
Şekil 7.6	İki rezistif biyosensörün iletkenlik farkı ölçüm devresi..... 26
Şekil 7.7	İyon seçici elektrot (İSE) ve referans elektrottan oluşan potansiyometrik ölçüm hücresi..... 27
Şekil 7.8	Kaplı tel elektrot..... 30
Şekil 7.9	Kimyasal duyarlı yalıtılmış kaplı alan etkili transistör (CHEMFET) şeması..... 31
Şekil 7.10	Oksijen ölçümünde kullanılan potansiyometrik katı hal gaz sensör şeması..... 31
Şekil 7.11	Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri..... 33
Şekil 7.12	Doğrusal taramalı voltamogram..... 34
Şekil 7.13	Tipik bir tersinir döngüsel voltamogram..... 34
Şekil 7.14	Akım-zaman ilişkisi..... 36
Şekil 8.1	Piroelektrik sensör şeması..... 42
Şekil 8.2	Oto-ısıtıcı termistör temelli nem sensörü şeması..... 44
Şekil 9.1	Kuvars kristali..... 48
Şekil 9.2	AT ve BT kesimli kuvars kristaller..... 48
Şekil 9.3	Titreşen kuvars kristal..... 50
Şekil 9.4	Titreşim devre düzeneği..... 50
Şekil 9.5	Alt ve üst yüzeyi görülen ticari bir kuvars kristali..... 50

Şekil 9.6	Piezoelektrik sensör şeması.....	54
Şekil 9.7	Love mod sensörleri.....	56
Şekil 10.1	ULTEM polimeri molekül şekli.....	59
Şekil 10.2	ULTEM polimeri modifikasyon tepkime gösterimi.....	66
Şekil 10.3	İmid halkasının açılımının şematik gösterimi.....	66
Şekil 10.4	Aminle modifiye ULTEM polimerinin glutaraldehitle reaksiyonu.....	67
Şekil 11.1	3,4-Diaminobenzhidrazin.....	68
Şekil 11.2	QCM ölçüm şeması.....	71
Şekil 12.1	Modifiye edilmiş ULTEM ve saf ULTEM polimerlerinin FTIR spektrumları.....	73
Şekil 12.2	Modifiye edilmiş ULTEM ve saf ULTEM polimerlerinin FTIR spektrumları.....	74
Şekil 12.3	Modifiye edilmiş ULTEM ve saf ULTEM polimerlerinin FTIR spektrumları.....	74
Şekil 12.4	3,4-diaminobenzhidrazin molekülünün FTIR spektrumu.....	75
Şekil 12.5	Modifiye edilmiş ULTEM polimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	77
Şekil 12.6	Modifiye edilmiş ULTEM polimerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	77
Şekil 12.7	Saf ULTEM polimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	78
Şekil 12.8	Saf ULTEM polimerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	78
Şekil 12.9	Saf ULTEM polimerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	79
Şekil 12.10	3,4-diaminobenzhidrazid molekülünün <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	79
Şekil 12.11	3,4-diaminobenzhidrazid molekülünün <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	80
Şekil 12.12	ULTEM kaplı elektrotun rezonans frekansının bağıl nem miktarına bağlı olarak zamanla değişimi.....	81
Şekil 12.13	Denge rezonans frekans değerleri ile bağıl nem değerleri arasındaki ilişki.....	83
Şekil 12.14	ULTEM elektrotun nemli ve nemsiz ortamlarda amonyak ve dietilamine karşı gösterdiği frekans ve direnç değişimi.....	85
Şekil 12.15	Doygun çözücü buharları altında ULTEM polimeri kaplı sensörde ölçülen toplam rezonans frekans kaymaları.....	86
Şekil 12.16	Modifiye ULTEM elektrotun bağıl nem miktarının basamaklı bir şekilde arttırıldığı ve azaltıldığı ortamlarda frekans, direnç değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi.....	89
Şekil 12.17	Modifiye ULTEM elektrot ile ölçümlere yüksek nemli ortamdan düşük nemli ortama basamaklı geçişi şeklinde devam edildiğinde frekans, direnç değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi.....	89
Şekil 12.18	Modifiye ULTEM elektrot için rezonans frekansının bağıl nem miktarına bağlı değişimi.....	90
Şekil 12.19	Modifiye ULTEM elektrotun bağıl nem miktarının basamaklı bir şekilde arttırıldığı ve azaltıldığı ortamlarda frekans, direnç değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi.....	91
Şekil 12.20	İlk ölçüm serisinden 5 gün sonra tekrarlanan ölçümlerde rezonans frekansının bağıl nem miktarına bağlı değişimi.....	92

Şekil 12.21 Modifiye ULTEM elektrotun rezonans frekansı değerlerinin hava pompası ve kuru azot gazı kullanılarak oluşturulan farklı nem koşulları sonucu zamanla bağıl nem miktarına bağlı olarak değişimi.....	93
Şekil 12.22 Modifiye ULTEM elektrotun rezonans frekansı değerlerinin hava pompası ve kuru azot gazı kullanılarak oluşturulan farklı nem koşulları sonucu zamanla bağıl nem miktarına bağlı olarak değişimi devam grafiği.....	93
Şekil 12.23 Sensörün doygunluk cevabı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişki.....	94
Şekil 12.24 Modifiye ULTEM elektrot dietilamin denemesinde elde edilen rezonans frekansı değişimi-direnç değerleri değişimi.....	96
Şekil 12.25 Modifiye ULTEM elektrot dietilamin denemesinde elde edilen rezonans frekansı değişimi- direnç değerleri değişimi- devam grafiği.....	97
Şekil 12.26 Rezonans frekansı ile eklenen toplam dietilamin miktarı arasındaki ilişki. A) logaritmik, b) doğrusal korelasyon.....	98
Şekil 12.27 Su-dietilamin ikili çözeltisinde sıvı ve buhar fazındaki dietilaminin mol kesri.....	99
Şekil 12.28 Eklenen N,N-dimetiletilediamin miktarlarına karşı sensörün gösterdiği rezonans frekansı, direnç değerleri değişimi.....	100
Şekil 12.29 Eklenen N,N-dimetiletilediamin miktarlarına karşı sensörün gösterdiği rezonans frekansı, direnç değerleri değişimi-devam grafiği.....	100
Şekil 12.30 Eklenen toplam N,N-dimetiletilediamin miktarına karşı sensörün verdiği rezonans frekans değişimi korelasyon grafiği.....	101
Şekil 12.31 Eklenen amonyak miktarlarına karşı sensörün gösterdiği rezonans frekansı, direnç değerleri değişimi.....	103
Şekil 12.32 Eklenen toplam amonyak miktarına karşı sensörün verdiği rezonans frekans değişim korelasyon grafiği.....	104
Şekil 12.33 Su-amonyak ikili çözeltisinde sıvı ve buhar fazındaki amonyak mol kesri.....	104
Şekil 12.34 Nemsiz azot ve dietilaminle doygun azot atmosferi altında modifiye ULTEM elektrotun rezonans frekansında meydana gelen değişimler.....	105
Şekil 12.35 Nemsiz azot ve N,N-dimetiletilediaminle doygun azot atmosferi altında modifiye ULTEM elektrotun rezonans frekansında meydana gelen değişimler.....	106
Şekil 12.36 Uygulanan çözücü buharları ile modifiye ULTEM polimeri kaplı sensörde meydana gelen toplam rezonans frekansı değişimleri....	107
Şekil 12.37 ULTEM polimeri ile modifiye ULTEM polimeri kaplı sensörlerin çeşitli çözücü buharlarına karşı gösterdikleri rezonans frekansı değişimleri.....	108
Şekil 12.38 Glutaraldehit'in monomerik ve hidrate formları.....	109

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 7.1 Amperometrik sensörlerde gerçekleşen reaksiyonlar.....	37
Çizelge 7.2 Değişik karbon elektrot materyallerinin özellikleri.....	39
Çizelge 9.1 Kütle duyarlı kimyasal sensörlerde kullanılan adsorptif katman örnekleri.....	52
Çizelge 10.1 ULTEM 1000 reçinesinin kimyasal dayanıklılığı.....	61
Çizelge 10.2 ULTEM 1000 reçinesinin sulu kimyasal reaktiflere karşı direnci .....	64
Çizelge 12.1 Bağıl nem değerleri ve bunlara karşı gelen denge rezonans frekansları.....	82
Çizelge 12.2 Aminlerin 20°C'deki doymunluk buhar basınçları ve 0,5 litrelik kapta gerekli amin bileşiği hacimleri.....	84
Çizelge 12.3 Çeşitli çözücülere karşı ULTEM kaplı sensörün cevaplarına ilişkin bazı değerler.....	86
Çizelge 12.4 Modifiye ULTEM elektrotun bağıl nem ve buna karşılık gelen frekans değişimleri.....	88
Çizelge 12.5 İlk nem denemesinden 5 gün sonra yapılan deneyde ölçülen değerler.....	91
Çizelge 12.6 Deney ortamına eklenen toplam dietilamin miktarı ve bu miktarlara karşılık gelen frekans değerleri.....	96
Çizelge 12.7 Deney ortamına eklenen toplam N,N-dimetiletilediamin miktarı ve bu miktarlara karşılık gelen frekans değişimleri.....	101
Çizelge 12.8 Deney ortamına eklenen toplam amonyak miktarı ve bu miktarlara karşılık gelen frekans değerleri.....	103
Çizelge 12.9 Çeşitli çözücülere karşı modifiye ULTEM kaplı sensörün cevaplarına ilişkin bazı değerler.....	107

## AMİN BUHARLARININ TAYİNİ İÇİN KÜTLE DUYARLI SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Bekir SELÇUKİ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

Bu tez çalışmasında amin buharlarının algılanması için kütle duyarlı bir sensör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ticari ULTEM polimeri 3,4-diaminobenzhidrazin ile modifiye edilmiş ve bu modifikasyondan sonra polimer üzerinde bulunan serbest  $-NH_2$  gruplarına glutaraldehit bağlanmış ve bu sayede amin buharlarına duyarlı hale getirilmiştir. Bu polimer, kuvarz kristal elektroda kaplanarak kuvars kristal mikroterazi (KKM) ile kütle duyarlı sensör haline getirilmiştir. İşlemler sonunda elde edilen polimerin modifikasyon derecesi çok yüksek olmamasına karşın amonyak ve amin buharlarına duyarlı olduğu ve tekrarlanabilir cevaplar verdiği gözlenmiştir. Frekans kayması ile ilave edilen amin bileşikleri hacmi arasında doğrusal ve logaritmik ilişkiler elde edilmiştir. Ayrıca bu sensör bağıl nem ölçümlerinde de geniş bir bağıl nem aralığında doğrusal ve tekrarlanabilir cevaplar vermiştir. Bu sensör, alifatik hidrokarbonlara düşük, etil alkol ve aseton buharlarına da nispeten yüksek cevaplar vermiştir. Ancak modifikasyon sonucu polimerin hidrofilik özelliğinin arttığı anlaşılmıştır. ULTEM'in modifikasyonunun etkisini incelemek amacıyla modifiye edilmemiş ULTEM polimeriyle kaplı başka bir sensörle deneyler tekrarlanmıştır. Bu denemeler sonucunda saf ULTEM polimeriyle kaplı elektrot bağıl nem tayini için uygun olmakla birlikte amin buharlarına karşı tekrarlanabilir cevaplar vermemiştir. Bu çalışma sonucunda sensörün, çeşitli gıda ürünlerinde bakteriyel bozunma sonucunda ortaya

ıkan amin bileşiklerinin, dolayısıyla tazeliğin ve bağıl nem miktarı lölmesinde kullanılabileceği görölmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Amin sensörü, ULTEM polimeri, Kuvars Kristal Mikroterazi, KKM, Tazelik ölçümü, Kütle Duyarlı Sensör

**DEVELOPING A MASS SENSITIVE SENSOR FOR THE DETECTION OF AMINE VAPORS**

Bekir SELCUKI

Department of Chemistry

M.Sc. Thesis

Adviser: Assist Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

The purpose of this work is to develop a sensor to determine amine vapors. For this intend, we used commercial ULTEM polymer, and modified it with 3,4-diaminobenzhydrazide. The  $-NH_2$  substances of the concluding molecule have bonded with glutaraldehyde and, thus it became sensitive to amine vapors. This polymer has been coated onto a quartz crystal electrode and with quartz crystal microbalance oscillator it is developed to be a mass-sensitive sensor. After the process, even though the modification grade of the obtained polymer is not relatively high, it can be observed that the polymer is sensitive to ammonia and amine vapors, and can give reproducible responses. We gathered linear and logarithmic correlations between the frequency shifts and the addition of amine compounds. Furthermore, this sensor gave linear and reproducible responses to the relative humidity in a wide range. This sensor gave weak responses to aliphatic hydrocarbons, on the other hand, it gave relatively strong responses to ethanol and acetone vapors. However, it has been seen that the hydrophilic property of the polymer has advanced. For examining the modification of ULTEM polymer, the experiments were repeated with an unmodified ULTEM polymer coated QCM electrode. After these experiments, even the pure ULTEM polymer coated electrode is good for relative humidity measurements, it is not suitable for amine vapors because of its unreproducible responses. For the conclusion

of this experiment, it is shown that this sensor can be used for determining the amine vapors that is formed from the bacterial decomposition and so freshness testing, and relative humidity measurements.

**Keywords:** Amine sensor, ULTEM polymer, Quartz crystal microbalance, QCM, Freshness test, Mass-sensitive sensor.



### GİRİŞ

#### 1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda kimyasal sensörler sağlık, çevre, tarımsal ve askeri teknolojiler gibi farklı alanlarda kimyasalların nitel ve nicel olarak belirlenmesinde kendine oldukça sağlam bir yer edinmiştir. Kimyasal sensörler kullanımı kolay, yüksek bir doğruluk ve duyarlılığa sahip, küçük boyutlarda, ucuz ve taşınabilir cihazlar olarak üretilebilmektedirler. Bir analiz için gereken performans kriterlerinden çoğuna sahip olduklarından konvansiyonel analiz yöntemlerine ve cihazlarına alternatif olarak görülmektedirler.

Kimyasal sensörlerin bir sınıfını oluşturan kütle duyarlı sensörler, kuvars gibi piezoelektrik özelliğe sahip malzemelerden oluşmaktadır. Yığın dalga veya yüzey akustik dalga esasına dayanan bu tipteki sensörlerde, piezoelektrik malzeme incelenen kimyasal veya kimyasal grubu ile etkileşebilen bir filmle kaplanarak, doğal rezonans frekansında veya yüzey akustik dalganın frekansında meydana gelen değişimler incelenmektedir. Frekanstaki değişim duyarlı filmdeki kütle değişimiyle orantılı olmaktadır. Çeşitli kimyasallara karşı farklı duyarlılığa sahip çok sayıda sensörün bir arada olduğu sensör dizileri (sensor arrays) kullanılması ve sensör cevaplarının bazı istatistiksel yöntemlerle işlenmesiyle bir örnekteki farklı kimyasalların cinsi ve miktarı hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

Polimerler bu tür duyarlı filmlerde hem filmin dayanıklılığını sağlayan bir destek elemanı hem de analite duyarlı bir eleman olarak kullanılabilir. Çok çeşitli sınıftan polimerler bu amaçlar için kullanılmaktadır. Bir polieterimid olan ULTEM1000 polimerinin de içinde olduğu poliimid sınıfı polimerler yüksek fiziksel, kimyasal ve

termal dayanıklılıkları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda kullanılan yüksek performans polimerleridir. Poliimidler çeşitli amin bileşikleri ile modifiye edilerek gaz geçirgen özellikleri membran teknolojisi açısından incelenmiştir. ULTEM1000-grafit kompozit filmi bazı solventlerin algılanması için iletkenlik tipi sensörde kullanılmıştır [1]. Bazı poliimidler kapasitif tipte nem sensörü çalışmalarında kullanılmıştır [2][3][4].

### **1.2 Tezin Amacı**

Poliimidlerin çeşitli diammin bileşikleriyle modifikasyonu ile imid halkasının açılması ve amid oluşumu sonucu ve çapraz bağlanmanın önlenmesi veya azaltılması halinde, amin fonksiyonlu polimerler elde edilmektedir. Bu çalışmamızda, ULTEM1000 polimerinin bu şekilde aminasyonu ardından serbest amino grubunun bir aldehit olan glutaraldehit ile reaksiyonu yoluyla aldehit fonksiyonel grubuna sahip bir polimer elde edilmesi ve bunun bazı gıdaların bozunma ürünleri olan uçucu aminlerin tespit edilmesinde tazelik sensörü olarak kullanılabilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla ULTEM1000 polimeri 3,4-diaminobenzhidrazin ile modifiye edilmiş ve bu polimer kuvars kristal elektroda ince bir film halinde kaplandıktan sonra glutaraldehit ile işleme sokulmuştur. Modifiye edilmiş ve edilmemiş ULTEM1000 filmlerinden hazırlanan bu sensörlerin bağıl nem, çeşitli amin ve çözücü buharlarına karşı algılama özellikleri Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) yöntemiyle rezonans frekanslarında meydana gelen değişimler ölçülerek saptanmıştır.

### **1.3 Hipotez**

Kütle duyarlı sensörlerin gelişmelerinin hızla arttığı bu dönemde analizleri laboratuvar ortamından ziyade çalışma alanında gerçekleştirebilmek amacıyla QCM kütle duyarlı sensörlerinin çeşitli modifikasyonlarla amin buharlarına karşı duyarlı hale getirilebilmesi ve bu sayede tazelik sensörü olarak kullanılabilmesi araştırılacaktır.

## BÖLÜM 2

---

### SENSÖRLER

Sensörler, fiziksel bir niceliği ölçen ve bunu bir sinyale dönüştüren ve bir gözlemci veya bir cihaz (çoğunlukla elektronik) tarafından izlenebilen dönüştürücülerdir. Örneğin, cıvalı termometrelerde sıcaklık, kalibre edilmiş bir cam tüp içerisindeki sıvının genişmesi ölçülerek belirlenir. Termoçiftler ise sıcaklığı bir voltmetre ile okunabilen bir çıkış voltajına dönüştürürler. Kesinlik amacıyla çoğu sensör bilinen standartlar ile kalibre edilirler.

#### 2.1 Sensörler

Sensörler her gün kullanılan nesnelere de entegre edilmişlerdir; dokunmatik tuşlar veya cep telefonlarındaki ışık algılayıcı düzenekler gibi. Bunlar haricinde sensörler, farkında olmadığımız bir çok kullanım alanına da girmişlerdir. Kullanıldıkları alanlar; otomotiv, makineler, uzay bilimi, tıp, üretim ve robotik alanları olarak sıralanabilir.

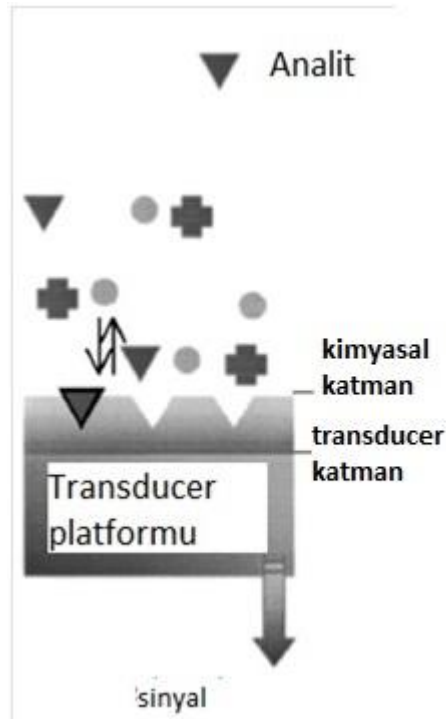
Kimya alanında sensörler uzun yıllardır kullanılmaktadırlar. Bunlardan en basiti asit ve baz ayrımını yapabilmemizi sağlayan turnusol kağıtları sayılabilir. Nitel bir analiz yapabilmemizi sağlayan ve renk değişimine göre pH değerine karar vermemizi sağlayan turnusol kağıtları sensör mantığını kavramamızda yardımcı olmaktadır. Turnusol kağıtları aracılığıyla sensörlerin ilerleme aşamaları da izlenebilmektedir. Turnusol kağıtlarından sonra ölçümün daha da hassas hale getirilebilmesi amacıyla pH kağıtları üretilmiştir. Bu kağıtlar üzerinde çeşitli indikatörler bulunmakta ve daldırılan çözeltinin pH değeri bu indikatörlerin farklı oranlarda renk değiştirmesine neden olmaktadır. Bu sayede standart bir skala yardımıyla oluşan renk yoğunlukları ile çözelti Ph değeri

yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. pH kağıtlarından sonra ise ölçümün daha da hassas hale getirilmesi için pH metreler geliştirilmiştir. Bu cihazlar ise bir elektrot yardımıyla çözelti içerisindeki proton konsantrasyonunu hesaplayıp kesin bir sonuç verebilmektedirler. Kimyasal ya da elektriksel yanıt, gözle görülebilecek bir sinyale dönüştürülmelidir. Turnusol kağıdı veya pH kağıtlarında bu durum renk değişimi ile yapılır. pH metrelerde ise elektriksel yanıt (voltaj değişikliği) gözlenir ve bir yanıt dönüşür. Böylece ortamın asitliği-bazlığı yüksek bir duyarlılıkla ölçülebilir.

### SENSÖRLERİN YAPISI

#### 3.1 Sensörlerin Yapısı

Kimyasal sensörler “analit ile sensör cihazı arasında olan etkileşimlerde meydana gelen kimyasal veya biyokimyasal olayların kalitatif veya kantitatif bilgilerini okunabilir sinyallere dönüştüren küçük cihazlardır” şeklinde tanımlanabilir. Bu tanıma göre bir sensör cihazı aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Şekil 3.1 Kimyasal sensör şeması [5]

Sensörden gelen sinyal, doğada tipik olarak elektrondur ve analitin niteliği veya niceliğinin değişimine bağlı olarak akım, voltaj veya impedans/kondüktans değişimine bağlıdır. Kimyasal sensörler, fiziksel bir transducer (dönüştürücü, çevirici) ve kimyasal bir reseptöre (algılayıcı) sahipken, örneğin; spektrometrelerde olduğu gibi, gönderilen optik bir enerji sinyalinin kimyasal ile olan etkileşimi sonrası özelliklerinde meydana gelen değişimler izlenebilir.

Sensörlerin farklı çalışma prensipleri, sahip olduğumuz sistemlerin ve nasıl çalıştıklarının anlaşılmasında ve bu sistemlerin özelliklerini ve analitik performanslarını geliştirmede yardımcı olurlar [5].

### KİMYASAL SENSÖRLER

#### 4.1 Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler, kimyasal bir bilgiyi (spesifik bir örneğin konsantrasyonundan, bütün bir bileşimin analizine kadar) analitik olarak kullanışlı bir sinyale dönüştürebilen cihazlardır. Yukarıda belirtilen kimyasal bilgi; analitin bir kimyasal reaksiyonu veya incelenen sistemin fiziksel bir özelliği olabilir.

Fiziksel sensörler, sistemin fiziksel bir özelliği hakkında bilgi alabilen cihazlardır.

Kimyasal sensör, bir analizörün en önemli bileşenidir. Sensöre ek olarak, analizör şu fonksiyonlara da sahip olabilir; örnekleme, örnek taşınımı, sinyal işlemci, bilgi işlemci.

Kimyasal sensörler iki basit fonksiyonel ünite barındırabilirler; algılayıcı bölümü ve dönüştürücü bölümü. Bazı sensörler ise ayrı bir parça olarak membran gibi bir ayırıcı kullanabilirler.

Sensörün algılayıcı bölümünde, kimyasal bilgi dönüştürücü tarafından ölçülebilecek bir tür enerjiye dönüştürülür. Dönüştürücü bölümü ise, örneğin kimyasal bilgisini taşıyan enerji formunu kullanışlı bir analitik sinyale dönüştürür. Dönüştürücüler, algılayıcı kısım gibi seçicilik göstermezler. Kimyasal sensörlerin reseptör bölümleri, birkaç prensip üzerine kurulmuşlardır. Bunlar:

- Fiziksel, kimyasal reaksiyonların oluşmadığı durumlar: Tipik örnekler olarak absorpsiyon, kırılma indisi, iletkenlik, sıcaklık veya kütle değişimi sayılabilir.

- Kimyasalın katıldığı bir kimyasal reaksiyon neticesinde analitik sinyalin değişimine neden olan durumlar.
- Biyokimyasal bir prosesin analitik sinyalin kaynağı olduğu durumlar: Tipik örnek olarak, mikrobiyal potansiyometrik sensörler veya immunosensörler verilebilir. Bunlar, kimyasal sensörlerin alt grubu olarak sayılabilirler. Bu sensörlere ayrıca *Biyosensörler* de denmektedir.

Bazı durumlarda, sensörün kimyasal veya fiziksel bir özellik üzerinden çalıştığı kesin olarak ayırt edilemez. Bu durum adsorpsiyon proseslerinde gözlenebilmektedir.

Sensörler, normalde kesin değerlere sahip örnek tipleri içindeki spesifik analitlerin bulunduğu ideal koşullarda çalışmak için tasarlanmışlardır. Bundan dolayı, bir sensörün her zaman sadece bir analite cevap vermemesi olağandır. Oldukça dikkatli hazırlanan ortamlarda yapılan ölçümlerde ölçülecek analitin sinyali diğer örnek matrisinden ayırt edilebilir. Bu da, örneğin çok fazla ön hazırlık aşaması geçirmesine gerek kalmadan ölçüm alınabilmesini sağlar. Ayrıca, spesifik olmayan fakat kullanışlı, yeniden üretilebilir sensörler, çok değişkenli kalibrasyon yazılımları ve sinyal işlemcileri kullanılarak çok bileşenli analizlerde kullanılabilirler. Bunlar, sensör dizileri veya yaygın İngilizce ismi ile sensor arrays olarak anılmaktadır [6].



### SENSÖRLERİN SINIFLANDIRMASI

#### 5.1 Sensörlerin Sınıflandırılması

Enstrümantasyon, mikroelektronik bilimi ve bilgisayarlar sayesinde, bilinen kimyasal, fiziksel ve biyolojik prensiplere dayanan duyarlı sensörlerin geliştirilebilmesi sağlanmıştır.

Kimyasal sensörler, transducerin çalışma prensibine göre sınıflandırılabilirler;

1. *Optik* cihazlar, optik olaylarda meydana gelen değişimleri kaydederler. Bunlar, analit ile algılayıcı bölümü arasında olan olaylar neticesinde oluşur. Bu grup, kimyasal sensörlerde kullanılan optik özelliklerin farklılıklarına göre alt kategorilere ayrılabilir:
  - a. Işık geçirgen bir ortamda, analitin kendisinin veya uygun bir indikatör aracılığıyla yaptığı absorpsiyon.
  - b. Işık geçirmeyen bir ortamda, immobilize indikatör ile ölçülen yansıma.
  - c. Reseptör sistemde oluşan kimyasal reaksiyon ile salınan ışığın yoğunluğunun ölçüldüğü luminesans.
  - d. Işınlanma aracılığıyla oluşan pozitif salınım efektinin ölçüldüğü floresans. Ayrıca, seçici floresans sönmemesi, bazı cihazların temelini oluşturmaktadır.

- e. Kırılma indisi ölçümüyle, çözelti bileşiminde oluşan değişimlerin ölçülmesi. Bu, ayrıca, yüzey plazmon rezonans yöntemini de içine alabilir.
- f. Işın absorpsiyonu ile oluşan termal değişimlerin ölçülmesine dayanan optothermal etki.
- g. Örnekte bulunan belirli ölçüdeki partiküllerin neden olduğu ışık saçılması [6].

Bu olayların çoğunda sensörlerin kullanımı, çeşitli şekillerde üretilebilen optik fiberler sayesinde mümkün olmuştur. Bu cihazlara ayrıca *Optod* da denilmektedir. Buradan da şu sonuç çıkarılabilir; Değişik şekillerde üretilen fiber optikler sayesinde bir cihazla birden çok ölçüm spesifik olarak gerçekleştirilebilmektedir.

2. *Elektrokimyasal* cihazlar, analit-elektrot arasındaki elektrokimyasal etkileşimi kullanılabilir sinyale dönüştürürler. Bazı ölçümler, elektriksel olarak uyarılma ile, bazı olaylar ise sıfır-akım durumunda yapılabilmektedir. Alt gruplar şu şekilde sıralanabilmektedir;

- a. Voltametrik sensörler, amperometrik sensörler de dahil olmak üzere akımın doğru akım veya alternatif akım şeklinde ölçülebildiği sistemlerdir. Bu alt grup, kimyasal inert elektrotları, kimyasal aktif elektrotları ve modifiye elektrotları da içerebilmektedir.
- b. Potansiyometrik sensörler, referans elektroda karşı indikatör elektrodun (iyon seçici elektrotlar, redoks elektrotları, metal/metal oksit elektrotları) potansiyelinin ölçülmesine dayanır.
- c. Kimyasal olarak hassaslaştırılmış alan etkili transistör (*Chemically Sensitized Field Effect Transistor (CHEMFET)*) analit ile aktif kaplama arasında oluşan etkileşimin çıkış akımında yarattığı değişikliğin ölçülmesi esasına dayanır. Analit ve aktif kaplama arasında oluşan etkileşimler,

kimyasal yönden, potansiyometrik iyon seçici elektrotlarda gerekleŖen etkileŖimlere benzerdir.

- d. Potansiyometrik katı elektrolit gaz sensörleri, sınıf 2b'den ayrı olarak yüksek sıcaklıklarda katı elektrolitlerin kullanıldığı gaz ölçüm cihazlarında bulunurlar [6].

3. *Elektriksel* cihazlar, ölçüm ortamında hiçbir elektrokimyasal deđiŖim olmamasına rağmen analitin etkileŖimi ile oluŖan elektrik özelliklerindeki deđiŖimlerin llmesine dayanır.

- a. Metal oksit yarı iletken sensörler, gaz fazı dedektörleri gibi alıŖmakla beraber analitin gaz bileŖenlerinin tersinir redoks prosesleri üzerine ölçüm yapmaktadır.
- b. Organik yarı iletken sensörler, bileŖiklerdeki yk deđiŖimlerinin ölçümünü yapmaktadır.
- c. Elektrolitik iletkenlik sensörleri. Bunlar organik, inorganik elektrolitlerin iletkenliklerindeki deđiŖimin llmesine dayanır.
- d. Dielektrik sabiti sensörleri. Polimerler gibi yalıtkan malzemelerin dielektrik sabitlerindeki deđiŖimin llmesine dayanır. Bunlar kapasitif sensör sınıfını oluŖurmaktadır.

4. *Kütle Duyarlı* cihazlar, özel modifiye edilmiŖ yüzeyde destek materyalinde meydana gelen kütle deđiŖimini ler. Kütle deđiŖimi analitin birikmesi ile gerekleŖir.

- a. Piezoelektrik cihazlar, genelde gaz fazında kullanılırlar, fakat, çözeltelerde de kullanılmaktadırlar. Osilatör üzerinde analit kütlesinin adsorpsiyonu ile kuvars osilatör plakasındaki frekans deđiŖiminin llmesine dayanır.
- b. Yüzey akustik dalga cihazları, analitin belirli miktarının birikmesiyle cihaz tarafından üretilen akustik dalganın yayılma hızındaki deđiŖiminin llmesine dayanır.

5. *Manyetik* cihazlar, analiz edilen gazın paramanyetik özelliklerinin değişiminin ölçülmesine dayanır. Bunlar oksijen monitörlerini kapsarlar.
6. *Termometrik* cihazlar, spesifik kimyasal reaksiyonları veya analiti içeren adsorpsiyon olaylarının ısısal değişimlerinin ölçülmesine dayanır. Bu grupta, ısısal etkiler değişik yöntemlerle ölçülebilmektedir, örneğin; katalitik sensörlerde, yanma reaksiyonları veya enzimatik reaksiyonlar, termistörler kullanılarak ölçülür. Optotermal etki ölçümleri (1f) alternatif olarak bu gruba da dahil edilebilirler.
7. Diğer fiziksel özellikler, X-,  $\beta$ - veya  $\Gamma$  radyasyonu kimyasal bileşimin tespiti için bir sensörün temeli olarak kullanılabilir [6].

Bu sınıflandırma, muhtemel alternatiflerden herhangi birini temsil etmektedir. Sensörler, ana etkileri haricinde kullandıkları metotlara göre de sınırlanabilirler. Örnek olarak, ana etki olarak ısısal değişimi ölçen katalitik sensörlerde ısı değişimi, termistördeki iletkenlik değişimi ile gözlenmektedir. Ayrıca, elektriksel cihazlar bazen tamamen elektrokimyasal cihazlar sınıfına da dahil edilebilirler.

Sensörler, ayrıca istenen analitin tespitine yönelik olarak da sınıflandırılabilirler. Örnek olarak, pH, metal iyonlar veya oksijen ile diğer gazların ölçümleri verilebilir.

Kimyasal sensörler için uygulanabilecek bir diğer sınıflandırma metodu ise uygulama yöntemidir. Örneğin, in vivo kullanım sensörleri veya proses izleme sensörleri gibi.

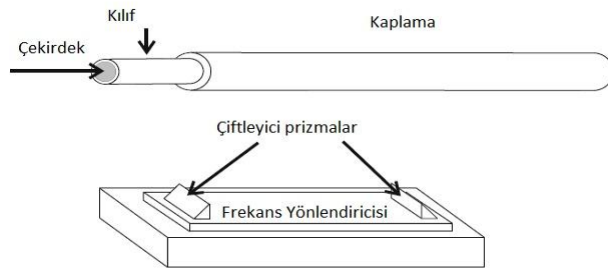
Biyosensörler, ayrı bir sınıf olarak yazılmamıştır. Çünkü, dayandıkları esaslar kimyasal sensörler ile aynıdır. Bunlar, algılayıcı kısmında kullanılan biyolojik elemanlar ile diğerlerinden ayrılır. Bunlar; organizma, doku, hücre, organel, membran, enzim, antibody, vs. olabilir.

Birçok sensör, set halinde birleştirilip multisensör şeklinde de kullanılabilir [6].

### OPTİK SENSÖRLER

#### 6.1 Optik Sensörler

Geleneksel optik cihazlar, tipik laboratuvar cihazlarıdır. Genel olarak, çok fazla yer kaplarlar, titreşimsiz bir alana konumlandırılmaları gerekir ve sürekli bakım isterler. Örnek çözeltisi genelde iki kenarında paralel olarak optik yüzeye sahip olan *küvetler* içerisine konur. Bu aşamadan kimyasal sensör teknolojisine geçiş, sadece geleneksel yapıyı minyatürize etmekle başarılmaz. Optik ve spektroskopik tekniklerin optik sensörlere uygulanması için, ışık iletiminden yararlanılmaktadır. Işık iletimi, optik olarak yoğun bir ortamda bulunan bir ışığın, iletim yolu düz olmasa bile yansıma yaparak uzun mesafeler boyunca ilerlemesi anlamına gelir. Işık ileticiler, ışığı yuvarlak kenarlar boyunca da iletebilmektedir. Optik yönlendiriciler silindirik ya da düzlemsel olabilirler (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Basit ışık yönlendirici örnekleri. Üst: Silindirik, Alt: Düzlemsel

Sensör teknolojisinde en geniş yer bulan cihazlar, silindirik dalga yönlendiricilerdir ve bunlar *optik fiberler* olarak anılırlar. Bu fiberler saydam materyallerden imal edilirler. Bu fiberlerle yapılan ilk denemeler sensör teknolojisinin doğuş zamanlarına kadar uzanmaktadır. Optik fiber demetlerinden yapılan proplar, elektrotlara benzerlik gösteren davranışları nedeniyle sıvılara daldırılabilmekte ve sensör görevi görmektedir. Bu gibi proplara *optrod* veya *optod* adı verilmektedir.

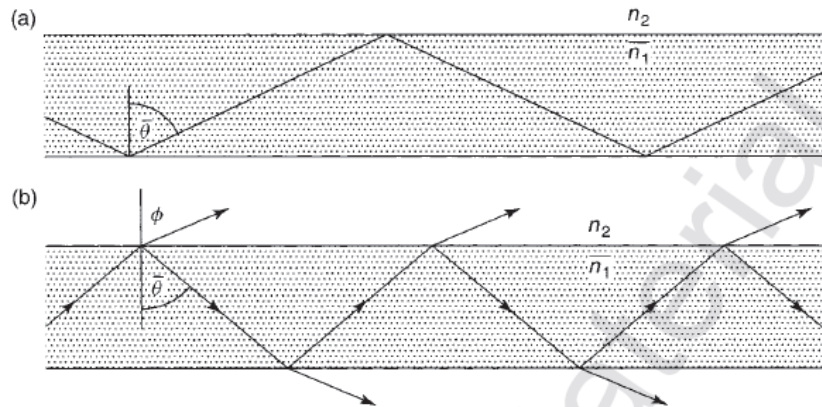
Kimyasal reaksiyonun bulunmadığı ortamlarda optik sensörler sinyallerini çalışılan ortamdaki özelliklerin farklılaşmasından yararlanarak elde edebilirler. Bu özellikler de; ışık absorpsiyonu, ışık yansımaları, luminesans veya kırılma indisidir. Sıvıların optik özellikleri genellikle bileşimlerine bağlıdır [7].

Işık dalgaları fiber boyunca tam yansıma prensibine göre hareket etmektedirler. (şekil 6.2) Tam yansıma prensibi ışığın geliş açısına ve ortamın kırılma indisine bağlıdır ve Snell Kanunu ile ifade edilir:

$$\sin\theta/\sin\phi = n_2/n_1 = n \quad (\text{Snell Kanunu}) \quad (6.1)$$

$\theta$ : Geliş açısı

$\phi$ : Kırılma açısı



Şekil 6.2 Tek çekirdekli optik fiberlerde tam yansıma gösterimi. a) fiber optik içinde yansıyarak ilerleyen ışın b) kırınımına uğrayan ve yansıyarak ilerleyen ışın

$\Phi = \pi/2$  ve  $\Theta = \Theta_c$  ise,  $\Theta_c = n_2/n_1$  olur ve  $\Theta_c$  tam yansıma için kritik yansıma açısı olur. Buradan,  $\sin \Theta > n_2/n_1$  olursa tam yansıma gerçekleşir,  $\sin \Theta < n_2/n_1$  olursa da kırınım ve yansıma bir arada gerçekleşir.

Bu prensipler düz harmonik dalgaya ve silindirik dalgaya uygulanabilmektedir. Faz açısının değişimi ve fiberdeki bükülmeler de göz önüne alınmalıdır.

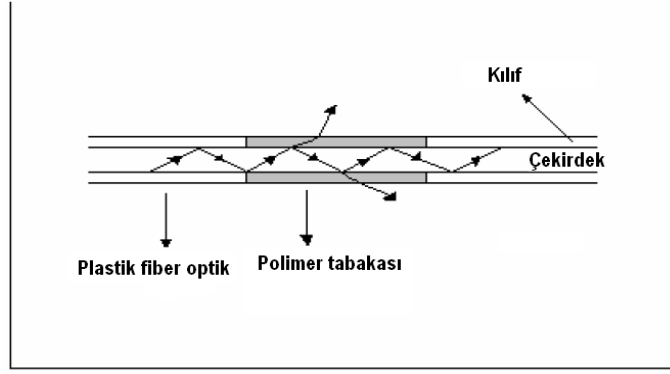
Sensörlerde dalga yönlendiriciler ekstrinsik ve intrinsik olarak iki şekilde kullanılmaktadır. Ekstrinsik modunda, dalga yönlendiriciler basitçe ışını ışın kaynağından ışın toplayıcısına gönderir. Bu modda Beer kanunu uygulanabilir. İntrinsik modda ise, ışık ölçülen büyüklük tarafından değiştirilir – faz polarizasyonu ve yoğunluk modüle edilebilmektedir [8].

Fiberler için tercih edilen materyaller genelde, silikon, cam veya spesifik polimerlerdir. Üretimleri kolay ve ucuzdur. Silikon, maksimum spektral saydamlığa sahip olup uzun mesafe ölçümlerinde kullanıma oldukça uygundur.

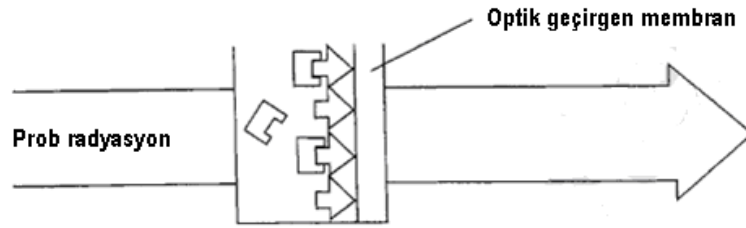
Tam yansıma prensibi, ışığın parçacık teoremine göre anlamlandırılır. Alternatif dalga modeli ise farklı özellikleri açıklar

Optik fiberler, tekil olarak kullanılabilirlerinin yanı sıra demet halinde de kullanılabilirler. Fiber demetleri, optodlarda genellikle kimyasal reseptörler olarak kullanılır. Tekil optik fiberler, minyatür kimyasal sensör teknolojisinde oldukça önemli bir konuma gelmeye başlamışlardır [7].

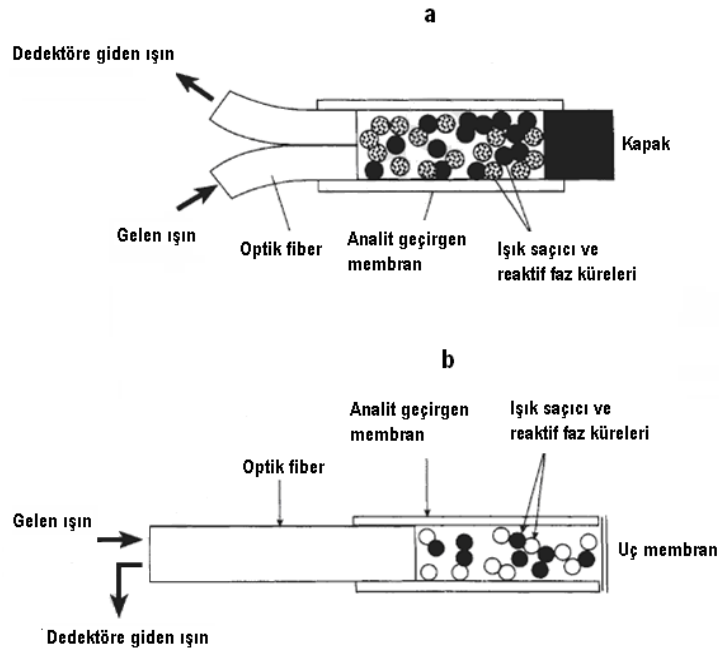
Fiber optik sensörler çeşitli şekillerde dizayn edilebilirler. Optik fiberin dış kabuğu kaldırılıp analitle tepkime veren seçici bir membranla kaplanarak absorpsiyonda veya ışığın şiddetindeki azalma ölçülebilir (Şekil 6.3). Bazen optik fiber ışığın taşınmasından sorumlu bir eleman olarak kullanılır (Şekil 6.4). Şekil 6.5’de ışığın saçılımı esasına dayanan iki optik sensör gösterilmektedir.



Şekil 6.3 Bir optik fiberin dış kabuğunun kaldırılarak polimer tabakasıyla kaplanması



Şekil 6.4 Optik fiberin ışığın taşınmasından sorumlu bir eleman olarak kullanılması.  
(Etkileşim fiberin dışında gerçekleşir.)



Şekil 6.5 Işık saçılması esasına dayanan fiber optik sensörler. Gelen ve detektöre giden ışığın a) iki ayrı optik fiberle, b) tek bir optik fiberle ölçülmesi.



Yansıma yöntemleri değişik şekillerde uygulanabilir. Bunlar;

- Azaltılmış toplam yansıma (Attenuated Total Reflectance, ATR)
- Toplam iç yansıma floresans (Total Internal Reflection Fluorescence, TIR-floresans)
- Yüzey plazmon rezonans (Surface Plazmon Resonance, SPR)

yöntemleridir [9].

Optik sensörlerin pH, metal iyonları ve NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> gibi gazların, penisilin, üre gibi biyomoleküllerin tayininde uygulamaları vardır

### ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLER

#### 7.1 Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler, kimyasal ve biyomedikal ölçüm elemanlarının ya tüm sistemini ya da bir parçasını oluşturma amacıyla oldukça fazla kullanılmaktadır. Örneğin, kan gazı ( $pO_2$ ,  $pCO_2$  ve pH) ölçümleri tamamen elektrokimyasal sensörler tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Birçok biyomedikal enzimatik sensör –glukoz sensörleri gibi- enzimatik bir katalizör ve bir elektrokimyasal sensör elemanı ile çalışmaktadır. Clark Tip Oksijen Sensörü [10], amperometrik bir cihazdır ve bilinen en pratik biyomedikal oksijen sensörüdür. Elektrokimyasal sensörler, iletkenlik/kapasitans, potansiyometrik, amperometrik ve voltametrik sensörler şeklinde kategorize edilebilmektedir. Amperometrik ve voltametrik sensörler, elektrokimyasal sistem ile akım-potansiyel ilişkileri üzerine karakterize edilirler. Amperometrik sensörler, aynı zamanda voltametrik sensörlerin de alt sınıfı olarak sayılabilmektedir.

Elektrokimyasal sensörler, esas olarak iki veya üç elektrottan oluşan elektrokimyasal hücreler olarak tanımlanabilir. Elektrokimyasal ölçümler uzun süreli kararlı hal şeklinde de yapılabilir kısa süreli ölçümler şeklinde de yapılabilir. Elektrokimyasal sensöre uygulanan akım veya potansiyel, sensörün moduna göre değişiklik gösterebilir ve bu modun seçimi de sensörün duyarlılığı ile ilgilidir.

### 7.1.1 İletkenlik/Kapasitans Elektrokimyasal Sensörler

İletkenlik, direncin tersidir. Elektrik akımının bir çözelti içerisinde geçme kolaylığını simgeler. E: voltaj (volt), I: akım (amper), R: direnç (ohm) olmak üzere, Ohm kanunu aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$E = I R \quad (7.1)$$

İletkenlik  $L=1/R$  ( siemens (S),  $1 S = 1 \text{ ohm}^{-1}$ ) olduğundan, buradan;

$$E = I/L \quad (7.2)$$

elde edilir.

İletkenlik, çözeltideki iyonların konsantrasyonlarına doğrudan orantılı olduğu için ölçümü esasen kolaydır. İletkenlik, iyon yüküne, iyonun mobilitesine ve iyonun dissosiasyon derecesine göre değişiklik gösterir. Bunlar nedeniyle ölçüm de kısmen zorlaşır. Kontrollü durumlarda kullanımı uygun olabilmektedir, fakat, tekniğin herhangi bir seçiciliği bulunmadığı için seçici olması amacıyla membranlardan veya kaplamalardan yararlanılmaktadır.

İletkenlik ölçümü alternatif akım altında yapılır. Ölçülen nicelik *admitans*= $1/\text{impedans}$ , sadece iletkenliğe değil sistemin impedansına ve indüktansına da bağlıdır. İletkenlikte meydana gelen bir değişim, iyonların sayısında olan değişimlerle, iyonların yüklerinde olan değişimlerle, iyonların dissosiasyon derecelerinde olan değişimlerle ve iyonların mobilitelerinde olan değişimlerle ilgilidir [11]. Elektrokimyasal sensörler, yük transfer prosesinden, Faradik prosten veya elektrotların polarizasyonundan ötürü bir kapasitif impedansa da sahip olabilirler [12].

Genel olarak, sensör katmanının direnci alternatif bir akım vasıtasıyla ölçülür. Bu ölçümlerin sonucunda da alternatif akım direnci, yani *impedans* oluşur. Bu ölçümler *impedimetri* olarak adlandırılabilir ve sensör sınıflandırmalarına *impedimetrik sensör* olarak yerleştirilebilir. Orijinal olarak impedimetri terimi polarize elektrotlarda gerçekleşen olaylar hakkında bilgi edinilmesine yarayan yüksek derecede karmaşık

tekniklere verilen isimdir. Günümüzde yukarıda belirtilen teknikler *elektrokimyasal impedans spektrometrisi* olarak bilinmektedir [13].

Genel olarak, elektrolitler kuvvetli elektrolit, zayıf elektrolit ve iyon-çifti elektrolit olarak sınıflandırılabilir. Zayıf elektrolitler bileşenlerini yalnızca belirli bir değere kadar iyonik formlarına ayrıştırabilir ve bu ayrıştırma derecesi de sıcaklıkla bağlantılıdır. Fakat, kuvvetli elektrolitler tamamen iyonik formlarına ayrışabilir. İyon çifti elektrolitler, iyon çifti oluşturabilme yeteneklerine göre karakterize edilebilirler. İyonik formlara ayrışma şekilleri zayıf elektrolitlerinkine benzer ve iyonik aktivitelerden etkilenir. İyon çifti elektrolitlerin iletkenlikleri genellikle konsantrasyonlarına göre orantılı şekilde değişmez.

Elektrolit iletkenlik ölçümü prensip olarak kolay anlaşılırdır. Buna rağmen, elektrolitin iletkenlik ölçümleri, çalışma potansiyelinde oluşan polarizasyon nedeniyle komplike hale gelmektedir. Elektrot yüzeyinde Faradik veya yük transferi prosesleri gerçekleşir ve bu da ölçümü zorlaştırır. Bu yüzden, mümkün ise, elektrokimyasal iletkenlik sensörü Faradik proseslerin gerçekleşmediği bir potansiyelde çalışmalıdır. Ayrıca, bir diğer önemli nokta ise, elektrokimyasal sensöre potansiyel uygulandığında her bir elektrot yüzeyine komşu olan çift tabakanın oluşmasıdır. Çift tabaka etkisi, iletkenlik ölçümünün anlaşılmasını zorlaştırır ve genellikle Warburg impedansı olarak adlandırılır. Bu nedenle, herhangi bir Faradik prosesin olmadığı ortamlarda bile çift tabaka etkisi kesinlikle göz ardı edilmemelidir. Faradik prosesin etkisinin minimuma indirilebilmesi için genelde yüksek bir sabit  $L/A$  oranına sahip hücreler kullanılır. Bu sayede hücrenin direnci 1-50 k $\Omega$  arasında kalır.

Bu şekilde elektrot yüzey alanları küçük, elektrotlar arasındaki mesafe de göreceli olarak daha büyük tutulabilmektedir. Diğer yandan, büyük elektrot yüzey alanı, daha büyük bir direnç farkı oluşturup sensör duyarlılığını artırmaktadır. Bu iki çelişki, elektrotların arasındaki mesafeye oranla daha küçük bir yüzey alanına sahip çoklu-sensör konfigürasyonu ile çözülebilmektedir. Çoklu elektrotlar paralel şekilde

yerleştirilir ve elektrotlardan çıkan toplam akım, her bir elektrot üzerinden geçen akımların toplamı kadar olur. Bu ölçüm tipinde, çift tabaka etkisi iletkenlik ölçümüne dahil edilmiştir. Çift tabaka ve Faradik olay etkilerinin minimize edilebilmesi için, yüksek frekanslı, düşük genlikli alternatif akım kullanılmalıdır. Kullanılan alternatif akımın frekansı yükselip, genliği düştükçe, ölçülen değer elektrolitin gerçek iletkenliğine o kadar yaklaşır [12].

Özet olarak iki tip iletkenlik veya direnç sensörü söz konusudur:

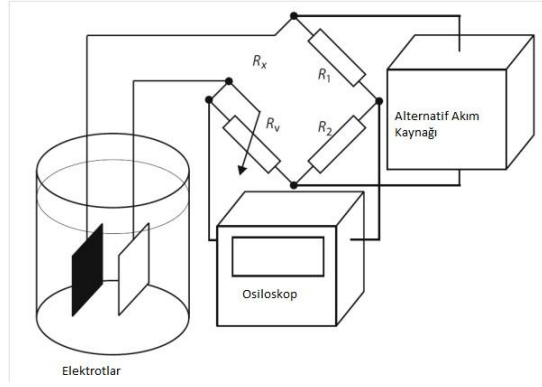
- Elektrolit çözeltisinin direnci, çözeltide bulunan bütün iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Bu durumda “sensör” iki metalik iletkenin örnek çözeltisine batırılmasından oluşur. Analitik sonuç iletkenlik ölçümü ile elde edilir.
- Reseptör kısmı yarı iletkenlerden, polimerlerden veya jellerden oluşur. Bu katmanın direnci veya dielektrik sabiti örnekle etkileşime girdiğinde değişir. Bu değişimler ölçülerek ve değerlendirilerek örnek bileşimi hakkında bilgi elde edilir.

### 7.1.2 İletkenlik Sensörleri

Elektrotların alternatif akım direnci (impedansı) elektrot yüzeyinde meydana gelen olaylarla ve homojen çözelti kütlesinin direnci ile ilişkilidir.

Konsantrasyon tayini için kullanılan en eski yöntemlerden biri elektrolitik iletkenliğin ölçülmesidir. Ölçüm sistemi oldukça basittir (Şekil 7.1). İki inert metalik elektrot arasındaki direncin ölçülmesi yeterlidir. Direnç ölçümlerinde Wheatstone köprüsünden yararlanılabilmektedir. Köprü dengede durmaktadır, yani değişken direnç  $R_v$  devrede sıfır değerini göstermeye ayarlanmıştır. Ölçüm aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir.

$$R_x = R_y \frac{R_1}{R_2} \quad (7.3)$$



Şekil 7.1 Wheatstone köprüsü ile elektrolit çözeltisinde iletkenlik ölçümü

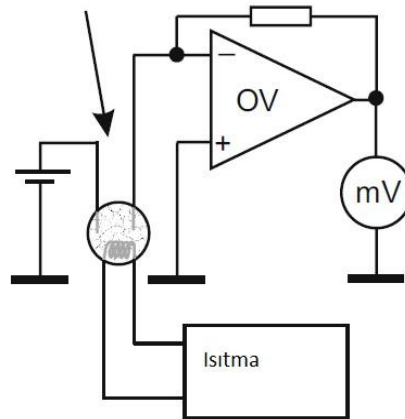
Ölçüm değerleri ohmik değerlerin yanında istenmeyen kapasitif değerler de içermektedir. Elektrolitik çözücülerde iletkenlik sensörleri sadece iyonların konsantrasyonlarının tayini için kullanışlı olmaktadır.

### 7.1.3 Direnç ve Kapasitans Gaz Sensörleri

#### 7.1.3.1 Polikristalin Yarı İletken Temelli Gaz Sensörleri

İletkenlik ölçümü temelli gaz sensörlerine bazen *kemorezistör* veya *kemokapasitatif sensör* adı verilmektedir. Bilinen en eski ve en çok kullanılan kimyasal sensörlerden biri yarıiletken metal oksit esaslı *Taguchi Sensörüdür* [14]. Şekil 7.2’de bir polikristalin gaz sensörün ölçüm şeması görülmektedir.

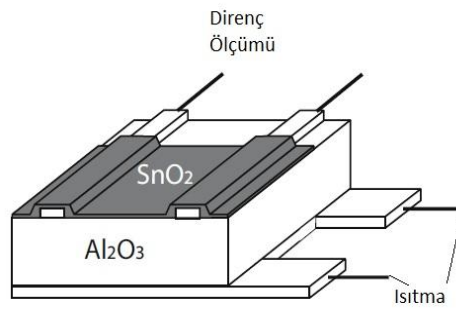
Sinter pellet (polikristalin yarı iletken)



Şekil 7.2 Polikristalin gaz sensör şeması

Polikristalin gaz sensörlerinin prosesleri hakkında uygun görülen bazı açıklamalar bulunmakla birlikte açıklayıcı bilgi henüz tam olarak bulunamamaktadır. Sensörün çalışma sıcaklığı 200-600°C arasındadır. Sinterlenmiş gövdedeki tanecikler adsorplanan oksijen ile kaplıdır. Kaplama, kristallerden elektronların geri çekilmesini sağlayarak oksijen iyonları oluşturur. Sonuç olarak, taneciklerdeki yük taşıyıcıların konsantrasyonu düşerken, tanecik yüzeylerinde de bir potansiyel bariyer oluşmaktadır. İndirgen gaz molekülleri doğal olarak bu sistemde oksijen ile tepkimeye girmektedir ve bu sayede potansiyel bariyeri inceltmekte ve sensörün iletkenliğini de artırmaktadır. Bu iletkenlik değişimi çalışma sıcaklığı ile tersinirdir ve basit bir düzenek ile ölçülebilmektedir. Polikristalin gaz sensörleri oldukça sağlam ve ucuzdur, fakat, performans karakteristikleri zamanla değişmektedir. Bu nedenle güvenilirlikleri iyi değildir.

Çok gelişmiş mikrosistem teknolojileri çağında sinter pelletleri geride kalmışlardır. Aynı zamanda, gaz moleküllerinin dengeye ulaşabilmesi için taranması gereken mesafelerde ölçümlerin güvenilir olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak Şekil 7.3'de görülen yapıda sensörler geliştirilmiştir. Seramik alümina desteğin üzerine metalik kaplamalar (genel olarak soy metaller) bulunmaktadır. Bu yapının üzerine bir yarı iletken oksit film kaplanmıştır. Seramik desteğin karşısında ise inert bir metalden üretilmiş ısıtıcı eleman bulunmaktadır. Duyarlı oksit katmanı püskürtme, vakum taşınımı veya kimyasal buhar taşınımı yöntemleri ile oluşturulabilmektedir.



Şekil 7.3 Metal oksit ince film temelli gaz sensörleri şeması

### 7.1.3.2 Polimerler ve Jellerden Üretilen Gaz Sensörleri

Rezistif sensörler, kapasitif sensörlere göre daha büyük bir elektrot yüzeyi-reseptör katman hacmi oranına sahiptir. Kapasitif reseptör katmanları sonunda sonsuz değerde elektrik direncine sahip olmaktadır. Kapasitif değişimler dielektrik ile örnek bileşenleri arasında meydana gelen etkileşimler nedeniyle oluşmaktadır. Eğer dielektrik sabiti değeri değişirse kapasitif değer de değişmektedir. İki metal elektrot arasına yerleştirilmiş bir dielektrik malzemenin kapasitansı eşitlik 7.4 ile gösterilebilir.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (7.4)$$

Burada C: kapasitans,  $\epsilon_0$ ; boşluğun dielektrik katsayısı,  $\epsilon_r$ ; plakanın dielektrik katsayısı, A; plakaların alanı ve d; plakalar arası uzaklıktır.

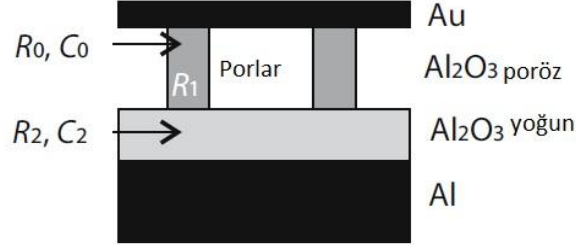
Bu tip sensörlerin duyarlı elemanları çeşitli yalıtkan polimerler, polimer elektrolitler, bu polimerlerin çeşitli inorganik malzemelerle oluşturduğu kompozitler olabilmektedir. Bu malzemelerin hidrofilik/hidrofobik özellikleri, gözenekliliği gibi özellikleri algılama özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla incelenmektedir. Bazı inorganik metal oksit ve seramik filmler sol-jel yöntemiyle hazırlanmaktadır. Kemorezistörlerin ve kemokapasitörlerin bazı tipleri ise elektriksel olarak iletken olan polianilin, politiyofen gibi polimerlerden oluşmaktadır. Örnek olarak, polifenilasetilen katmanı, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve NH<sub>4</sub> ile etkileşebilir. Elde edilen sonuç ise değişen bir impedanstır.

Polielektrolitlerde olduğu gibi, eğer katı yüzeyler ıslatılırsa, kafes bileşenleri de hidratlanırlar ve hareketli iyonlar oluşur. Sonuç olarak, iletkenlikleri de artar. Bu davranış, rezistif nem sensörlerinin temelini oluşturur. Bazı durumlarda, örneğin polimer/grafit kompozitlerinde, analitle etkileşim sonucu polimerin şişmesine karşı gelen bir direnç artışı gözlenir. Genel olarak, duyarlı katının ince bir katmanı iki elektrotun arasına yerleştirilir. Düşük iletkenliğe sahip polimerler genellikle kapasitif sensörlerde kullanılır. Bunlarda, iletkenlikte önemli bir değişim olmamasına karşın kapasitans değerlerinde analit miktarıyla orantılı bir değişim olur.

Kapasitif nem sensörleri, dielektrik olarak görev yapan hidrofilik inorganik oksit katmanlarından da oluşabilirler (Şekil 7.4). Suyun absorpsiyonu, dielektrik sabitinde büyük değişime yol açar. Bu büyüklük, daha fazla su tutabilmeye yarayan daha büyük iç



yüzey ile artmaktadır. Bu tip dielektriğe örnek olarak poröz  $\beta$ -alumina verilebilir. Kolloidal ferrik oksit, bazı yarı iletkenler, perovskitler ve bazı polimerler de kullanılmışlardır. Bu tip materyaller kompleks dirençler ile karakterize edilebilirler [13].

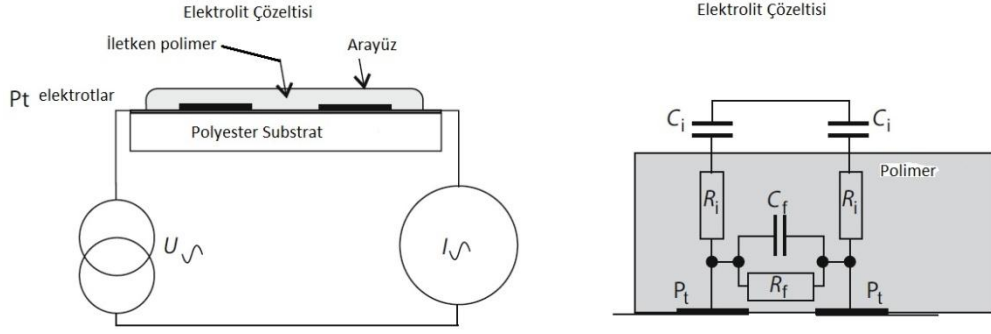


Şekil 7.4 Poröz  $\beta$ -alumina dielektrik kapasitif nem sensörü

#### 7.1.4 Sıvılar İçin Rezistif ve Kapasitif Sensörler

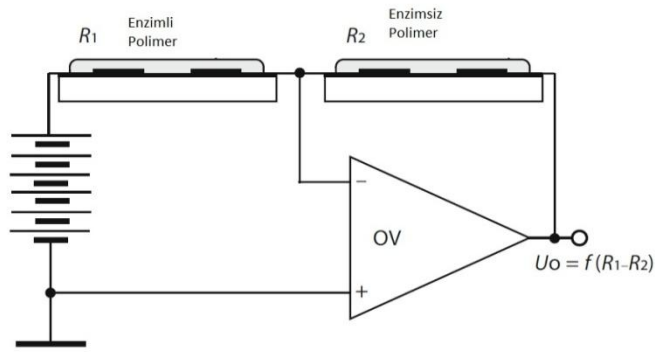
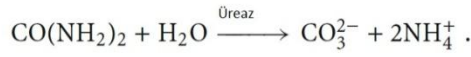
Sıvı hal için kemorezistörler (impedimetrik sensörler) gaz sensörlerine benzer yapıdadırlar. Elektrolitik çözelti ile temas için spesifik bir elektrokimyasal hücre oluşturulmuştur. Bu hücre ile, klasik impedans deneylerinde olduğu gibi tek elektrotla ölçüm düzeneği kurulamamaktadır. Yani, kemorezistörler ile eşdeğer devreler iki elektrot içermelidir. İntrinsik iletkenliğe sahip duyarlı bölge için ve düşük frekans aralığı için şematik gösterim şekil 7.5'de gösterilmiştir.  $C_f$  ve  $R_f$  filmin kapasitesini ve direncini göstermektedir.  $C_i$  ve  $R_i$  ise sensör arayüzünün büyüklükleridir.

Kemosensörlere örnek olarak, sıvı faz ölçümleri için kullanılanlar hidrojel ile kaplanmış bir kafes düzeneği verilebilir. pH değerlerinin değişmesi ile jelin şişmesi de değişiklik göstermektedir. Bu da dirençte bir değişime sebep olur.



Şekil 7.5 *Solda*: Polimer veya jel katmanlı direnç ve kapasitif sensörlerin basit şeması, *Sağda*; Düşük frekans aralığı için basitleştirilmiş eşdeğer devre.

Kemorezistörler biyosensörler için kullanışlı olduklarını kanıtlamışlardır. Birçok enzim, iyon oluşumuna sebep veren reaksiyonları katalizlemektedir (Şekil 7.6). Bu enzimler basitçe ince hidrojel filmler üzerinde immobilize edilebilirler. Enzimatik reaksiyonlar sonucunda oluşan iyon konsantrasyonundaki artış, iletkenliği güçlü bir şekilde değiştirmektedir. En basit ölçüm metotlarından biri de enzimli bir sensör ile enzimsiz olanın arasındaki iletkenlik farkının ölçülmesidir [14].

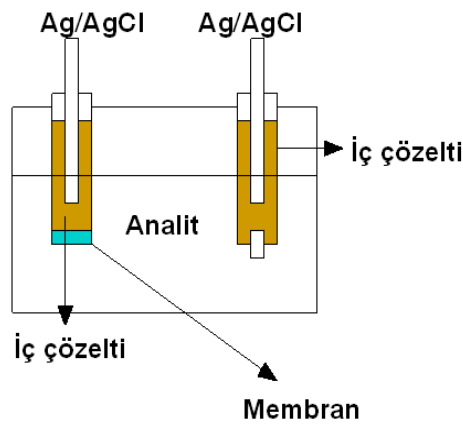


Şekil 7.6 İki rezistif biyosensörün iletkenlik farkı ölçüm devresi [14].

## 7.2 Potansiyometrik Sensörler

Bir elektrokimyasal hücrenin elektrot yüzeyinde bir redoks reaksiyonu meydana geldiğinde, elektrot-elektrolit arayüzünde bir potansiyel meydana gelebilir. Bu potansiyel, potansiyometrik sensörlerin temelini oluşturarak reaksiyonda bulunan

maddelerin aktivitelerinin ölçülmesinde kullanılmaktadır [12]. Potansiyometri bilindiği gibi en genel manada bir çalışma ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçümünü esas alır. Şekil 7.7’de referans elektrot olarak Ag/AgCl, çalışma elektrotu olarak bir iyon seçici elektrotun (İSE) kullanıldığı potansiyometrik ölçüm hücresi görülmektedir. Elektrotlar bir potansiyometreye bağlanmaktadır. Potansiyometrik sensörler pH veya tek değerlikli iyonlara duyarlı cam elektrotlar, anyon ya da katyonlara duyarlı iyon seçimli elektrotlar ve örneğin, karbondioksit ya da amonyak gibi gazlara duyarlı elektrotlardır[15]. Katı hal elektrolitlerin kullanıldığı gaz fazında ölçüm yapabilen sensörler ve alan etkili transistörler de bu sınıfta yer almaktadır.



Şekil 7.7 İyon seçici elektrot (İSE) ve referans elektrottan oluşan potansiyometrik ölçüm hücresi

Potansiyometrik sensörler termodinamik denge esaslarına göre çalışmaktadır. Bu yüzden, pratik ölçümlerde, potansiyel ölçümleri sıfır akım altında yapılmalıdır. Bundan dolayı da ölçümlerde yüksek girişli bir impedans elektrometresi kullanılmaktadır. Ayrıca, anlamlı bir okuma yapabilmek için potansiyometrik sensörün dengeye ulaşma süresi de oldukça uzundur [12].

Referans elektrodun potansiyeli sabit kabul edildiğinden, bir çalışma elektrodunun potansiyelinin konsantrasyonla ilişkisi Nernst eşitliğiyle verilebilir.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (7.5)$$

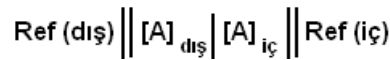
Burada,  $E$  ve  $E^0$  ölçülen elektrot potansiyeli ve standart elektrot potansiyelidir.  $a_{ox}$  ve  $a_{red}$  reaktant (bu tepkimede) ve ürünün (bu tepkimede) aktivite katsayılarıdır.  $Z$ , transfer edilen elektronların sayısı,  $F$  Faraday sabiti,  $R$  gaz sabiti ve  $T$  Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

Potansiyometrik sensörler, elektrotun inert veya aktif olması durumuna göre sınıflandırılabilirler. İntert elektrot, yarı-hücre reaksiyonuna katılmaz ve elektron transferi için veya reaksiyon için katalitik yüzey oluşturur. Çoğunlukla platin veya altın gibi soy metaller, grafit ve camsi karbon inert elektrot olarak kullanılırlar. Aktif elektrotların ise genelde üç tipi bulunur;. Bunlar; metal/metal iyonu, metal/çözünmez tuz veya oksit ve metal/metal şelat elektrotlarıdır.

Nernst eşitliğinde ölçülen potansiyele birden fazla farklı iyonun katkısı olursa, potansiyel istenilen iyonun ölçümünü yapabilmek için kullanılamaz hale gelir. Bu, potansiyometrik sensörlerde gözlenen girişim etkisidir. Bu nedenle, birçok durumda, aktif elektrotun yüzeyi iyon-seçici, iyon-geçirgen veya iyon-değişim özelliklerine sahip membranlarla kaplanmaktadır. Bu şekilde iyonik girişim en aza indirilmektedir. Bu açıdan bakıldığında, potansiyometrik sensörler kapsamında ISE, kaplı tel elektrotlar, alan etkili transistörler ve katı hal potansiyometrik gaz sensörleri ele alınacaktır.

### 7.2.1 İyon-Seçici Elektrotlar (İSE)

Şekil 7.7'de gösterilen iyon seçici membran elektrot içeren bir pilin kısa pil şeması şu şekilde gösterilebilir.



İSE seçici bir membranla analit içeren örnek çözeltisinden ayrılmış ve elektrodun içine bir iç referans elektrot yerleştirilmiştir. Bunun içinde analit iyonunu içeren çözelti bulunmaktadır. Membranın iç ve dış tarafındaki analit konsantrasyonları arasında bir fark olduğunda bir membran potansiyeli ortaya çıkar. İç çözeltideki analit derişimi sabit olduğundan bu potansiyel farkı dış çözeltideki (örnek) analit derişimiyle orantılı olur. Bu potansiyel farkı Şekil 7.7'de görüldüğü gibi bir dış referans elektroda karşı ölçülür.

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{ref(iç)}} - E_{\text{ref(dış)}} + E_{\text{membran}} + E_{\text{svntemas}} \quad (7.6)$$

Referans elektrotların potansiyelleri ve sıvı temas potansiyeli sabit kabul edildiğinde, pil potansiyeli membran potansiyeli ile orantılı olur. İç ve dıştaki analit derişimleri aynı olursa membran potansiyelinin 0 olması beklenir. Ancak membranın iç ve dış tarafındaki özellikler aynı olmadığından asimetri potansiyeli denilen bir fark vardır. Her elektrot, membranın elde edilmesindeki farklılıklar nedeniyle farklı bir asimetri potansiyeline sahip olabilir.

$$E_{\text{membran}} = E_{\text{asim.}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A]_{\text{iç}}}{[A]_{\text{dış}}} \quad (7.7)$$

Referans elektrot potansiyelleri, sıvı temas potansiyeli, asimetri potansiyeli ve iç analit derişimi tek bir sabit değer olarak gösterilirse, pil potansiyeli;

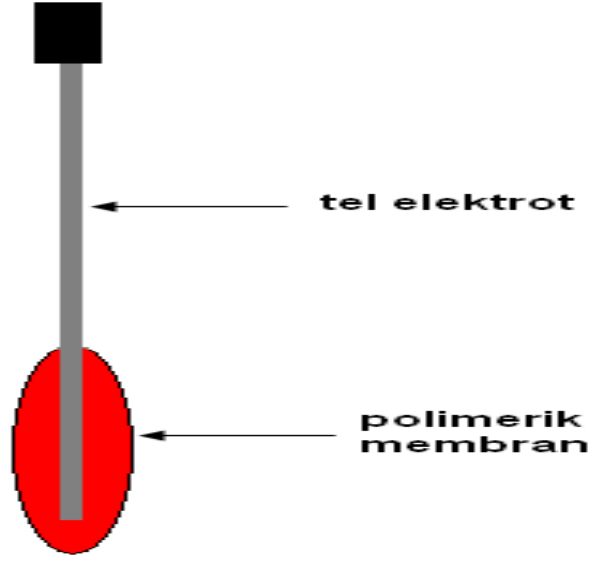
$$E_{\text{pil}} = K + \frac{0.05916}{z} \log [A]_{\text{dış}} \quad (7.8)$$

şeklinde gösterilebilir.

ISE tipindeki ticari potansiyometrik sensörler pH, metal katyonları, anyonlar, biyolojik metabolizma ürünleri, yüzey aktif maddeler gibi birçok maddenin tayininde başarıyla kullanılmaktadır [15]

### 7.2.2 Kaplı Tel Elektrotlar

Pt, Au, Cu gibi iletken teller analite karşı seçici bir polimerik membranla kaplanarak, potansiyel bir referans elektroda karşı ölçüldüğünde bölüm 7.2.1'de gösterilen tipte iyon seçici elektrotlara benzer cevaplar elde edilmektedir. Bu tip elektrotlar voltametrik ve amperometrik ölçüm yöntemlerinde de sıklıkla kullanılmaktadır. Basit bir kaplı tel elektrot şematik olarak Şekil 7.8'de görülmektedir[15].

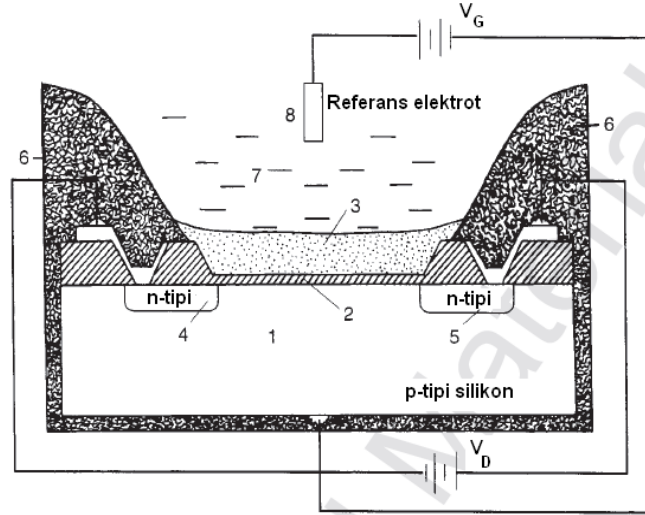


Şekil 7.8 Kaplı tel elektrot

### 7.2.3 Alan Etkili Transistör Esaslı Sensörler

Alan etkili transistörler (Field Effect Transistors (FET)), dedeksiyon için minyatür transdüser görevi yapmak için cihaza monte edilen transistör yükselticileridir ve FET'in girişinde potansiyometrik sensör prosesinde üretilen potansiyometrik sinyallerin ölçümünde kullanılırlar. Ayrıca harici bir referans elektrot gerektirir. Devre kablo sistemi oldukça azdır ve bu nedenle minyatür hale getirildiğinde elektrik gürültü düzeyi azalır ve hassaslığı da artar. FET cihazları, bir okuma düzeneğine entegre edilebilir veya analitik bilgi işleme sürecinde yardımcı olabilir. Buna rağmen, hala yeteri derecede tatmin sağlayan minyatür sensörler bulunmamaktadır [16].

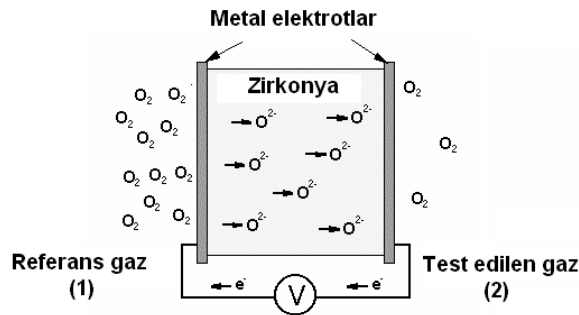
Şekil 7.9'da metal kapı yerine kimyasal duyarlı bir membranla kaplı ve bir referans elektrot eşlik ettirilmiş kimyasal duyarlı alan etkili transistör (Chemically sensing field effect transistor (CHEMFET)) görülmektedir. Bu membran iyon seçici bir membran olduğunda iyon seçici alan etkili transistör (Ion selective field effect transistor (ISFET)), enzim esaslı bir membran olduğunda enzim esaslı alan etkili transistör (ENFET) adını alır [17].



Şekil 7.9 Kimyasal duyarlı yalıtılmış kapılı alan etkili transistör (CHEMFET) şeması [17].  
 1) p-tipi silikon substrat; 2) Yalıtık; 3) kimyasal duyarlı membran; 4) n-tipi kaynak; 5) n-tipi çıkış; 6) yalıtık kaplama; 7) analit çözeltisi; 8) referans elektrot.

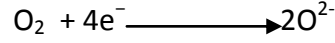
#### 7.2.4 Katı Hal Potansiyometrik Gaz Sensörleri

Bunlar gaz geçirgen (poröz-gözenekli) bir tabaka içerirler. İç ve dıştaki elektrotlar örneğin;  $ZrO_2$  gibi oksijen iyonlarını taşıyabilen katı bir elektrolit tabakasıyla ayrılırlar. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aynıdır. Ama test edilen gaz ve referans gazdaki (hava) oksijen konsantrasyonu farklı olduğundan bir potansiyel farkı oluşur. Şekil 7.10'da oksijen ölçümünde kullanılan böyle bir sensörün şeması verilmektedir.



Şekil 7.10 Oksijen ölçümünde kullanılan potansiyometrik katı hal gaz sensör şeması

Bu sensör için gerçekleşen reaksiyon, Nernst eşitliği ve pil şeması aşağıda verilmektedir



$$E = \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{(P_{\text{O}_2})^2}{(P_{\text{O}_2})^1}\right] \quad (7.9)$$

**Pil Şeması:** Ölçülen gaz/metal/iyon taşıyıcı/metal/referans gaz

Bazen referans gaza gerek kalmaz. Ama bunun için anot ve katot malzemeleri farklı olmalıdır. Aksi halde bir potansiyel farkı oluşmaz. Elektrotlardan biri Pt'den başka bir metalden ya da metal oksitten yapılır.

Bu tip sensörler ekzoz gazları yada yüksek fırınlarda olduğu gibi çok yüksek sıcaklıklarda çalışır. Düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenlikleri iyiye düşük sıcaklıklarda da çalışılabilir.

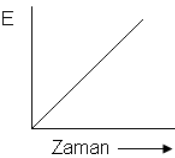
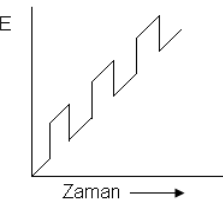
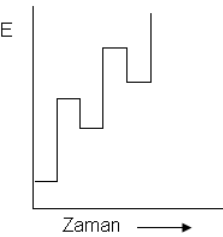
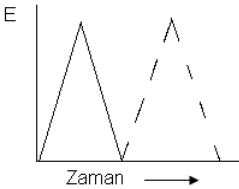
Kullanılan solid elektrolitlerin hem çalışılan gaza karşı seçici, geçirgen hem de iletkenliğinin iyi olması istenir. Bunların iletkenlikleri iyonik taşımaya bağlı olduğundan yüksek sıcaklıklarda daha iyi çalışırlar. Geçirgenlikleri (difüzyon hızları) de daha yüksek olur (dengeye çabuk ulaşırlar) ve daha büyük, hızlı ve kararlı cevap verirler. Mesela ZrO<sub>2</sub> Terbiyum oksitle (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) doplanırsa hem geçirgenliği hem elektriksel iletkenliği arttırılabilir. Toryum esaslı elektrolitler Terbiyum veya Lantan ile doplanırsa indirgen atmosferden etkilenmezler. Oksijen seçiciliğini arttırmak için NiO; CO seçiciliğini arttırmak için CdO, SnO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub> seçiciliğini arttırmak için ZnO; NO<sub>x</sub> seçiciliğini arttırmak için CdMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> kullanılır.

### 7.3 Voltametik Sensörler

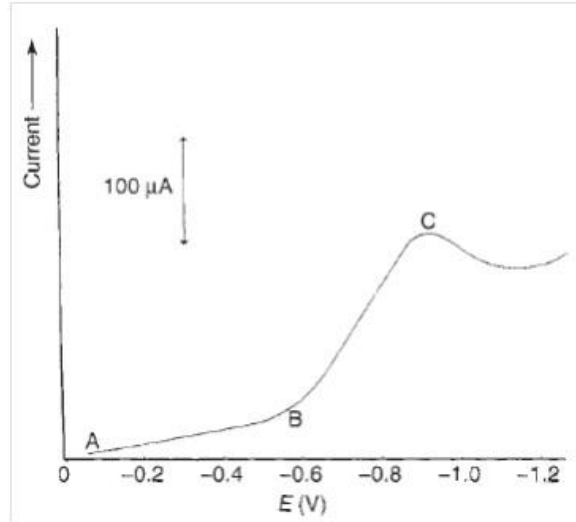
Bir pile analizi yapılan maddenin yükseltgenmesi veya indirgenmesi için gerekli potansiyel uygulandığında akımda ani bir artış ya da düşüş olur. Akımın büyüklüğü elektroaktif materyalin konsantrasyonuyla orantılıdır. Genel olarak, voltametik sensörler, gerçekleşen indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonlarının akım-potansiyel karakteristiklerinden ve bunun konsantrasyon ile ilişkisinden yararlanarak ölçüm yapma prensibine dayanır [12]. Eğer maddenin indirgendiği veya yükseltgendiği potansiyel biliniyorsa bu potansiyel altında geçen akım ölçülür [15]. Bu, amperometrik yöntem olarak bilinir. Bu yöntemler ve matematiksel analizleri birçok elektrokimyasal veya elektroanalitik dökümanlarda yayınlanmıştır [18].



Voltametriksensörler doğrusal veya döngüsel tarama modlarında çalıştırılabilir. Doğrusal taramalı voltametri, başlangıç potansiyelinden istenilen bir üst sınıra kadar doğrusal bir tarama ile uygulanan potansiyelin artırılmasını içerir (Şekil 7.11a). Akım-potansiyel değerlerinin ölçülmesiyle bir pik şeklinde voltamogram elde edilir (Şekil 7.12). Puls, diferansiyel puls ve kare dalga yöntemlerinde doğrusal olarak değişen potansiyel üzerine küçük genlikli potansiyel pulsları bindirilir (Şekil 7.11b, c).

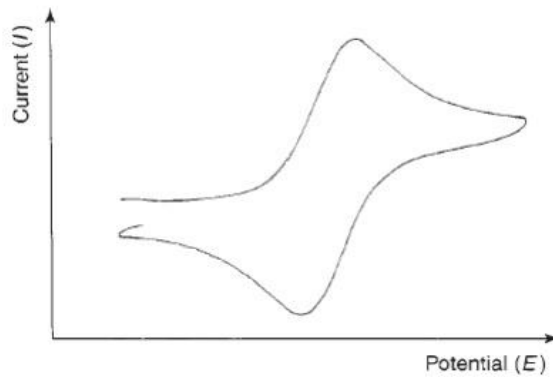
ADI	DALGA ŞEKLİ	YÖNTEM
a) Doğrusal Taramalı		<b>Polarografi</b> <b>Doğrusal Taramalı Voltametri</b>
b) Diferansiyel Puls		<b>Diferansiyel Puls Voltametri</b>
c) Kare Dalga		<b>Kare Dalga Voltametri</b>
d) Üçgen		<b>Döngüsel Voltametri</b>

Şekil 7.11 Voltametricte kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [19]



Şekil 7.12 Doğrusal taramalı voltamogram. [20]

Döngüsel taramalı voltametri yönteminde elektrot yüzeyindeki yükseltgen maddenin miktarı indirgenme prosesiyle azalırken, solüsyon içerisine difüzlener indirgen maddenin miktarı da artmaktadır. Yani, pikin pozitif tarafındaki potansiyeli ters çevirirsek, tersinir etkiyi gözlemleyebiliriz. Potansiyel tekrardan redoks potansiyeline geri dönerken, indirgenmiş ürünler de tekrardan yükseltgenme ürününe dönüşmeye başlar. Akım, yükseltgenme tepkimesi tamamlanana dek negatif yönde pik vermek üzere artışa geçer. (Şekil 7.13)



Şekil 7.13 Tipik bir tersinir döngüsel voltamogram

Eğer elektrot prosesi tersinmez bir tepkime ise, pikler birbirinden ayrılmaya başlar ve iki pik arası mesafe  $0,056/n'$ 'den daha fazla akıma denk gelir [21].

Voltametrik yöntemlerde, eşitlik 7.10'da görüldüğü gibi difüzyon veya pik akımının konsantrasyonla doğrusal olarak değişiminden yararlanılarak nicel analizler yapılır. Hız ve duyarlılığı artırmak amacıyla yıllardır farklı potansiyel modülasyonları araştırılmıştır. En çok kullanılanlar; normal dalga, diferansiyel dalga ve kare dalga voltametrileridir.

$$I_d = kc \quad \text{veya} \quad I_p = kc \quad (7.10)$$

Burada;

$I_d$ : Difüzyon akımı

c: konsantrasyon

$I_p$ : Pik akımı

k: Alınan-verilen  $e^-$  sayısı, difüzyon katsayısı gibi değerlere bağlı sabit

Diferansiyel Puls Voltametrisinde akım, puls uygulanmadan hemen önce ve puls süresinin sonunda ölçülür. Bu noktalar Faradik olmayan akımın azalması için seçilmiştir. Her dalga için bu iki ölçüm arasındaki fark ölçülmekte ve temel potansiyele karşı grafiğe geçirilmektedir [22].

Kare-Dalga Voltametrisinde oluşan uyarma sinyali simetrik kare dalga pulslarından oluşur ve merdiven şeklinde bir dizilime sahiptir. Net akım, ileri ve geri akımların arasındaki farkın ölçülmesi ile elde edilmektedir. Pik yüksekliği elektroaktif türlerin konsantrasyonlarıyla doğru orantılıdır ve  $10^{-8}$  M konsantrasyona kadar düşük tayin sınırları bulunmaktadır.

Kare dalga voltametrisinin birkaç avantajı bulunmaktadır. Bunlar; mükemmel hassasiyeti ve zemin akımlarının bulunmaması olarak sayılabilir. Bir diğeri ise hızlı olmasıdır. Bu hız, bilgisayar kontrolü ve sinyal ortalama tekniği ile birleştiğinde deneylerin tekrarlanabilirliği konusunda avantaj sağlamaktadır ve ayrıca sinyal/gürültü oranını da arttırmaktadır [22].

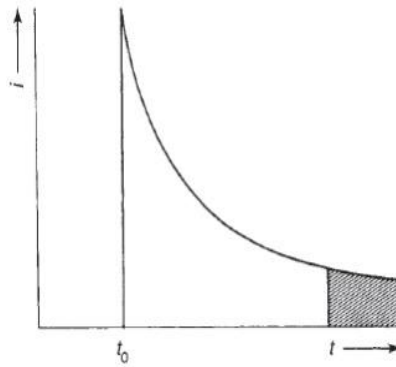
Voltametrik tayinlerde çok düşük tayin sınırlarına ulaşılmasını sağlayan bir teknik de sıyırma voltametrisidir. Sıyırma yöntemleri, elektroaktif türlerin eser miktarlarının tayinlerinde oldukça duyarlı bir yöntemdir. Sıyırma voltametri ana olarak iki basamaktan oluşur. İlk basamakta analit genellikle karıştırılan bir çözeltide çalışma

elektrodu üzerinde biriktirilir. Hassas olarak ölçülen bir süre sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurularak elektrot çözeltiden çıkarılır. Analizin ikinci basamağında elektrot yüzeyinde birikmiş analit yüzeyden sıyrılır ve voltametrik yöntemlerden biriyle tayin edilir. Biriktirme işlemi anodik, katodik veya adsorbsiyon ile olabilir. Buna göre yöntemler anodik sıyırma, katodik sıyırma ve adsorbif sıyırma yöntemleri şeklinde sınıflandırılır.

#### 7.4 Amperometrik Sensörler

Elektrokimyasal amperometrik ölçümler, sabit potansiyel altında çalışma ve referans elektrotları üzerinden geçen akımın ölçülmesi şeklinde yapılmaktadır. Uygulanan potansiyel, elektroaktif türler için elektron transfer reaksiyonunu gerçekleştiren yürütücü kuvvet olarak görev yapar. Oluşan akım, elektron transfer reaksiyonunun direkt hızını vermektedir. Bu da, tanıma olayının hızına etki eder ve hedef analitin konsantrasyonuyla da doğrudan orantılıdır [12].

Kronoamperometrik tekniğin analitik bağlamda daha yaygın kullanılan ismidir. Uygun hücre ve elektrot konfigürasyonlarında azalan akım bir süre sonra sabit bir değere erişir. Bu şekil 7.14'de taralı kısımda görülmektedir [21].



Şekil 7.14 Akım-zaman ilişkisi. [23]

Akım-zaman ilişkisi Eşitlik 7.11 ile verilir.

$$I_t = I_0 e^{-kt} \quad (7.11)$$

Düzlemsel bir elektrot için karıştırılmayan bir çözeltide akım *Cottrell* eşitliğiyle verilir:

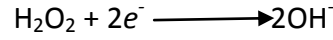
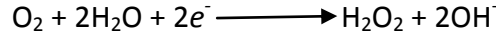
$$I(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (7.12)$$

$n$ ,  $A$ ,  $D$  biliniyorsa  $I$ 'nin  $1/t^{1/2}$  ile değişiminden konsantrasyon bulunabilir. Amperomogramın başlangıç noktaları için bu değişim doğrusaldır. Doğrunun eğiminden  $C$  bulunur.

Bir elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı

Difüzyon katsayısı bilinen bir madde yardımıyla elektrot alanı bulunabilir.

En basit amperometrik sensör tipi oksijen gazını geçirgen bir membranla ayrılmış iki elektrotlu Clark oksijen sensörüdür [24]. Karşıt elektrot akımı oksijenin iki basamakta indirgenmesi reaksiyonu ile yükselmektedir:



Çalışma ve karşıt elektrotta meydana gelen bazı reaksiyonlar Çizelge 7.1'de görülmektedir. Spesifik olarak bir gaza geçirgen gaz ve sıvı fazda gaz ölçümü yapabilen amperometrik gaz sensörleri yanında birçok elektroaktif analitin tayininin yapılabildiği kimyasal ve biyo-sensörler bilinmektedir [25].

Çizelge 7.1 Amperometrik sensörlerde gerçekleşen reaksiyonlar.[25]

Çalışma Elektrotu (Anot)	Karşıt Elektrot (Katot)	Elektrot Elektrokatalisti
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	Platin
$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	Altın
$NO + 2H_2O \rightarrow HNO_3 + 3H^+ + 3e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	Altın
$NO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO + H_2O$	$HO_2 \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	Altın
$Cl_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HCl$	$HO_2 \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	Platin

Voltametrik-amperometrik sensörlerde çeşitli çalışma elektrotları kullanılmaktadır. Bunlar başlıklar halinde şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1- Cıva Elektrotlar: Cıva Damla elektrot (DME, dropping mercury electrode), Asılı Cıva Damla Elektrot (HMDE, hanging mercury drop electrode) ve Cıva Film Elektrot (MFE, mercury film electrode) en çok kullanılan cıva esaslı elektrot tipleridir. Cıva elektrotlar yüksek hidrojen aşırı gerilimi nedeniyle solid elektrotlarla karşılaştırıldıklarında geniş bir katodik potansiyel aralığına sahiptirler. Aynı zamanda yüzeylerinin kolayca yenilenebilir ve pürüzsüz olması nedeniyle cıva, elektrot materyali için çok iyi bir seçimdir. Ancak, anot olarak kullanılması son derece sınırlıdır. Yaklaşık + 400 mV'dan daha yüksek potansiyellerde cıva (I) oluşumu, diğer yükseltgenebilir türlerin dalgalarını kapatan büyük bir dalga verir. Ayrıca toksik olması gibi bazı sakıncaları vardır.
- 2- Solid Elektrotlar: Cıva elektrotların anodik potansiyel aralığının dar olması nedeniyle oksitlenebilen bileşiklerin incelenmesi güçleşir. Bu durum son yıllarda daha geniş bir anodik potansiyel aralığında kullanılabilmeleri açısından solid elektrotları ön plana çıkarmaktadır. Özellikle karbon, platin ve altın çalışma elektrotu olarak kullanıldığı gibi gümüş, nikel ve bakır elektrotlar da bazı özel durumlarda kullanılmaktadır.

Bunların arasında karbon esaslı olanlar günümüzde solid elektrotların hazırlanmasında analitik çalışmalar için son derece önemli bir elektrot malzemesi haline gelmiştir. Karbon esaslı solid elektrotlar; geniş bir potansiyel aralığına (-1600 ile 1700 mV arası), düşük zemin akımına, etkin bir yüzeye sahip olması, kimyasal olarak inert ve ucuz olması gibi avantajlarından dolayı elektro-analizlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Farklı uygulamalar için seçici ve uygundur. Metal elektrotlarla karşılaştırıldıklarında, karbon yüzeydeki elektron transfer hızı daha küçüktür. Bu özellik elektron transfer etkinliğini önemli bir şekilde etkiler. Bu açıdan elektrotların elektron-transfer hızlarının yüksek olması istenir. Kullanılan karbonun cinsi analitik performans ve yöntem üzerinde büyük etki yapar. Karbon esaslı elektrotlara camı karbon, karbon pasta,

karbon fiber, karbon nanotüp, elek baskı (screen printed) karbon şeritler, karbon filmler ve diğer karbon kompozitler örnek verilebilir.

Çizelge 7.2 Değişik karbon elektrot materyallerinin özellikleri

Elektrot Materyali	Çalışma Aralığı ( Ag/AgCl)	Artık Akım	Susuz Ortamda Stabilite
Spektroskopik Grafit	-1350 ile +1600 mV	Çok yüksek	Evet
Vaks ile emperye edilmiş grafit	-1430 ile +1310 mV	Yüksek	Hayır
Karbon Pasta	-1650 ile +1660 mV	Düşük	Hayır
Camsı Karbon	-850 ile 1160 mV	Orta	Evet
Karbon Fiber	-650 ile 1160 mV	Düşük	Evet

Soy metallerden altın ve platin en geniş kullanım alanına sahip metal elektrotlardır. Bu elektrotlar çok uygun elektron transfer kinetiğine ve geniş anodik potansiyel aralığına sahiptir. Buna zıt olarak, düşük hidrojen aşırı gerilimine sahiptirler. Altın elektrotlar yüzey modifikasyonu ile biyomoleküllerin bağlanması amacıyla organosülfür mono moleküler tabaka oluşturmak için ya da metaller için eser sıyırma ölçümlerinde substrat olarak daha fazla kullanılırlar. Nikel, bakır, gümüş gibi diğer metaller de spesifik uygulamalarda elektrot malzemesi olarak kullanılırlar.

- 3- Modifiye Elektrotlar: Yukarıda bahsedilen elektrotlar genel olarak bir analitin seçimli olarak bağlanması veya yüzey özelliklerinde bir değişim oluşturarak sinyal oluşturması bakımından bir seçicilik gösteremezler. Fakat, bu tür elektrotların yığın olarak veya yüzeyde modifiye edilmesiyle elektroda kendine has seçicilik özelliği kazandırılabilir. Kimyasal modifiye elektrotların analitik uygulamalarda birçok avantajı vardır. Bunlar;

\*Elektron transfer reaksiyonunu hızlandırmak

\*Öncelikli olarak biriktirmeyi sağlamak

\*Seçici membran geçişini sağlamaktır.

Modifikasyon için ligand veya iyon değiştirici reçineler, iletken polimerler, perm selektif polimerler, redoks aktif bileşikler, killer, silikajel, enzim, vb. kullanılabilir.

4- Mikro ve Ultra-mikro Elektrotlar: Son yıllarda mikroelektronik teknolojisinin desteğiyle makro elektrotların yerini mikro ve ultra-mikro elektrotlar almaktadır. Mikroelektrotlar veya ultra-mikroelektrotlar genellikle 1-10 $\mu$ m boyundadırlar ve elektroanaliz için gereken çevre ve süre şartlarını oldukça değiştirmektedir. Bu elektrotların bazılarının yüzey alanları insan saçının kalınlığından bile küçüktür. pA ve nA gibi oldukça küçük akımlarda çalışırlar, sabit cevaplara ve kısa cevap sürelerine sahiptirler.

Küçük boyutlarından dolayı, çift-tabaka kapasitansı düşüktür, bu nedenle kapasitatif akımıyla kıyaslandığında Faradik akım miktarı oldukça büyüktür. Küçük akım miktarları nedeniyle IR değerleri bazen yok olma eşiğine kadar gelmektedir ve bu sayede düşük polariteye sahip organik çözeltiler gibi yüksek dirence sahip ortamlarda çalışmaya daha da uygun hale gelirler [26].



### TERMAL SENSÖRLER

#### 8.1 Termal Sensörler

Bütün kimyasal ve biyokimyasal prosesler bir ısı alış verişi ile sonuçlanır. Bu ısı değişimi analizi yapılan madde miktarı ile orantılıdır. Bu değişim, elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişmesi esasına dayanır. Elektriksel direnç basit olarak bir Wheatstone köprüsü devresi ile ölçülebilir. Termistörler, katalitik gaz sensörleri, termal iletkenlik ölçen cihazlar bu amaçla kullanılır.

Burada belirtmek gerekir ki ölçülen değişim ne olursa olsun bu değişim sonuçta elektriksel bir büyüklüğe çevrilerek kaydedilir [27][28].

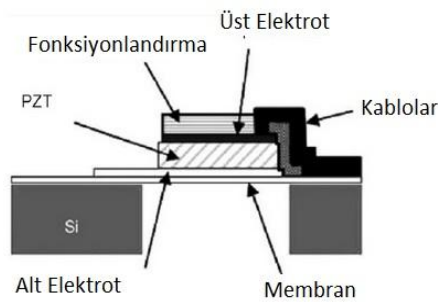
Kalorimetrik kimyasal sensör olarak termoelektrik ısı transduserleri kondüktometrik gaz sensörlerine bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. *Seebeck etkisi* olarak da bilinen *termoelektrik etki*, sıcaklık farklılıklarının elektrik cinsine dönüştürülmesi olarak tanımlanır. Küçük sıcaklık farklılıkları aşağıdaki şekilde denkleme dönüştürülebilmektedir [29]:

$$U_s = (\alpha_A - \alpha_B)(T_1 - T_0) = \alpha_{A/B}(T_1 - T_0) \quad (8.1)$$

$\alpha_A$  ve  $\alpha_B$ , A ve B maddelerinin Seebeck sabitleridir (termokuvvet veya termoelektrik kuvvet). Maddelerin taşıma mekanizmaları ve bant yapıları tarafından tanımlanan spesifik taşıma özelliklerini simgelemektedirler.  $U_s$ , örnek üzerinde farklı iki noktasında aynı olmayan fakat tüm örnek üzerinde ortalama aynı değerde bulunan elektriksel olarak iletken bir materyalin sıcaklık gradiyentidir.

Termoelektrik metal oksit sensörler kalın-film teknolojisini, Si veya SiGe ince-film termopil sensörlerini kullanırlar. Silikon termopil sensörlerinin küçük ısıl eylemsizlik değerleri ve doğal referans sıcaklık kompensasyon etkileri nedeniyle, 600°C gibi çok yüksek sıcaklıklarda ve milisaniyeler gibi çok düşük sürelerde çalıştırılabilmektedirler [30].

Termoelektrik sensörlerin bir alanı da piroelektrik sensörlerdir. Piroelektrik sensörlere bir örnek şekil 8.1’de verilmiştir. Sensör dizisi  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  membran destekli ince film kapasitörü üzerine yerleştirilmiştir. Dielektrik ise ferroelektrik kurşun zirkonat (PZT) ince filminden üretilmiştir. Yeterli bir termal izolasyon sağlamak için altta bulunan silikon kütle mikromakine teknolojisi ile ortadan kaldırılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda çalışabilme olanağı verilebilmesi için düşük güçlü ince film ısıtıcı membranların üzerine eklenmiştir. Piroelektrik dedektör dizisindeki aktif elementlerin fonksiyonlandırılması amacıyla, uçucu organik bileşen tespiti için polidimetilsiloksanın kimyasal olarak duyarlı bir kaplamasının sensör üzerine kaplanması veya hidrojen oksidasyonu için bakteriyel yüzey katmanlarında yetiştirilen platin kümeleri kullanılmaktadır. Bir diğer büyük kullanım alanına sahip piroelektrik sensör materyali ise lityum tantalat ( $\text{LiTaO}_3$ )’tır. Sensörlerde kullanılabilmesi için bu bileşen lantan ile dop edilir. Organik piroelektrik polimerlere bir örnek ise poliviniliden florür (PVDF)dür [31].



Şekil 8.1 Piroelektrik sensör şeması[31]

Termal sensörlerin diğer bir sınıfı termal iletkenlik sensörleridir. Termal iletkenlik, termal enerjinin bir nesneden bir diğerine iletme biçimidir. İki nesne birbirine temas ettiğinde ısı alış verişi gerçekleşir. Kinetik enerji, daha sıcak olan cisimden daha soğuk

olan cisme parçacıkların teması ile aktarılır. Sonuç olarak, soğuk cisim ısı kazanırken sıcak cisim de ısı kaybeder.

Termal iletkenlik sensörlerinin kullandığı genel prensip şu şekildedir: Bilinen bir sıcaklık derecesi “soğuk” eleman ile “sıcak” eleman arasında sabitlenir [32]. Sıcak cismin ısıtılması gereken enerji miktarı termal iletkenliğin direkt ölçümü olarak nitelendirilir. Çalışma mekanizması, gazların termal iletkenliklerinin, sıcaklığa, konveksiyona ve iletkenliğe bağlı olarak değişimleri nedeniyle tam olarak açıklanamamaktadır. Birçok gazın lineer bir sinyal vermesine karşın birkaçı lineerlikten sapmaktadır.

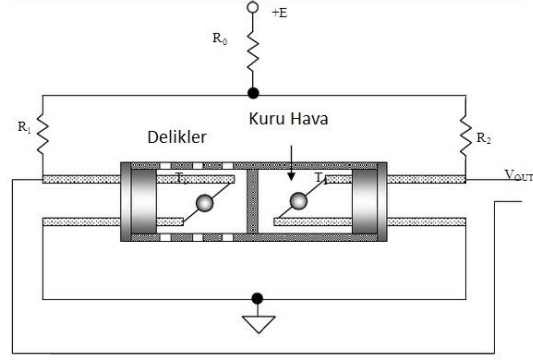
Basitçe açıklamak gerekirse, ortamdaki gaz vasıtasıyla tek bir filaman termistörünün güç kaybı şu şekilde ifade edilebilir:

$$P = k_{TC}\lambda. \Delta T \quad (8.2)$$

$P$  gazın termal iletkenliğinin enerji yitimi,  $\lambda$  gaz-gaz karışımının termal iletkenliği,  $k_{TC}$  bilinen geometriye ait karakteristik sabit ve  $\Delta T$  ise ısıtıcı ve ortam gazı arasındaki sıcaklık farkıdır.

Sensörde, bir ısıtılmış termistör veya platin filaman örnekle etkileşebilmesi için cihaz üzerine monte edilmiştir. Bir diğer eleman ise kapalı bir bölmede yer alır ve referans olarak görev yapar. Eğer örnek gazı veya buharı referanstan daha yüksek bir termal iletkenliğe sahipse, maruz bırakılan eleman ısı kaybeder ve sıcaklık düşer. Eğer termal iletkenlik referanstan düşükse maruz bırakılan elemanın sıcaklığı artar. Bu sıcaklık değişimleri de elektriksel direnci değiştirerek köprü devreleriyle ölçülmektedir.

Şekil 8.2 nem ölçümü yapan bir termistör temelli sensörün şematik gösterimini vermektedir [33]. Bu sensörleri ısıtmak için gereken enerji miktarı sebebiyle cihazlar alev geçirmez bölmeler içerisine monte edilmelidir. İki küçük termistör ısı kaybını minimuma indirmek için ince kablolarla desteklenmiştir.  $T_1$  termistörünün ortam gazına maruz kalabilmesi için bulunduğu bölmede küçük delikler vardır.  $T_2$  termistörü ise referans olarak görev yaptığı için kuru hava dolu kapalı bir bölmede bulunmaktadır.[34]



Şekil 8.2 Oto-ısıtıcılı termistör temelli nem sensörü şeması[34]

### KÜTLE DUYARLI SENSÖRLERE GİRİŞ

#### 9.1 Piezoelektrik ve Piroelektrik Etki

Piezoelektrik olay adını Yunancada “bastırmak” anlamına gelen “piezein” sözcüğünden almıştır. *Piezoelektrik etki*, Curie kardeşler tarafından 19. yüzyılın başlarında bulunmuştur.  $\alpha$ -kuvars gibi kristaller üzerine bir baskı uygulandığında karşıt yüzeyler arasında azalan bir voltaj gözlenmektedir. Basınç azaldığında, yine bir voltaj oluşmaktadır, fakat, ters işaretlidir. Tam aksine, dışarıdan uygulanan bir voltaj, kristalin formunu değiştirmektedir. Eğer bu tür bir kristal pozitif geri beslemeye sahip bir elektrik devresine yerleştirilirse, kristalin kalıcı mekanik titreşimini uyarabilmektedir. Bu titreşimlerin frekansları son derece stabildir. Genellikle sadece kristalin kütlesine bağlı olarak değişir ve sıcaklık farklılıklarına da duyarlı değildir. Kuvars kristalleri bu stabillikleri nedeniyle kuvars saatlerde olduğu gibi oldukça geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır. Kimyasal sensörlerde, frekans ölçümleri, kuvars osilatörün küçük kütle değişimlerinin hesaplanmasında veya kristal yüzeyinde oluşan yabancı katmanların tanınmasında kullanılırdı. Bu cihazlara *kuvars mikroterazi* adı verilir ve kütle duyarlı sensörlerin temelini oluştururlar.

Tipik şekilde kesilen (AT kesimi) kuvars kristalleri Sauerbrey denkleminde uyumluluk göstermektedirler. Bu denklem, kristal yüzeyindeki ince tabakada oluşan kütle  $m$ , ile frekans  $f$  arasında bir bağlantı kurmaktadır.

$$\Delta f = f_0^2 \frac{-\Delta m}{A \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} \quad (9.1)$$

$f_0$  kristalin rezonans frekansdır,  $A$  kristalin elektrotlar arasındaki aktif alanı,  $\rho_q$  kuvarsın yoğunluğu ve  $\mu_q$  ise yük katsayısıdır. Sauerbrey denklemini aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir:

$$\Delta f = -2.3 \cdot 10^6 f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (9.2)$$

10 MHz'lik bir frekansta titreşen kristal üzerinde 10 ng/cm<sup>2</sup>'lik bir kütle değişimi, 2,3 Hz'lik bir frekans değişimine yol açmaktadır. Bunun gibi frekans değişimleri kolaylıkla ve yüksek kesinlikte ölçülebilmektedir.

Piezoelektrik özellik gösteren maddeler doğal olarak ve kutuplanma sonucu piezoelektrik özellik gösteren maddeler olarak ikiye ayrılırlar. Doğal piezoelektrik maddeler kuvars kristal (SiO<sub>2</sub>), bazı tuzlar (KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O gibi) ve turmalin (Na(Mg,Fe,Li,Al,Mn)3Al6(BO<sub>3</sub>))'dir. Kutuplanma sonrası piezoelektrik etki gösteren ferroelektrik maddeler (lityum tantalat ve lityum nitrat gibi) ise diğer bir grup piezoelektrik madde sınıfını oluşturmaktadırlar.

Elektrotlar üzerine yapılan kaplamalar piezoelektrik kuvars kristal ölçümlerinin temelini oluşturmaktadır. Yüksek kapasiteli filmlerle kaplanmış piezoelektrik rezonatörler ile yüksek uçuculukta bileşiklerin buharlarının soğurma aktivitesinin değerlendirilmesi ilginç uygulama alanlarından birisidir. Bu tür cihazların seçicilik ve duyarlılığı sistematik olarak değiştirilen film kaplamaları ile incelenerek, analitlere karşı farklı duyarlılıkları karakterize edilip kendine özgü etkileşimleri belirlenebilir. Elektrot üzerine doğrudan kaplanan enzimler ve karmaşık organik matrisler ile modifiye edilmiş piezoelektrik rezonatörler yaygın olarak aromatik bileşiklerin tespitinde kullanılmıştır [35][36]. Proteinler [37], poli (etilen glikoller), Triton X-100 ve 4-aminoantipirin (4-AAP)[38] benzen, toluen, fenol, alkilfenoller, nitrobenzen ve nitrotoluene duyarlı değiştiriciler olarak ele alınmıştır. Organik fosfor ve azot oksit içeren aromatik bileşikler için etkili ekstraktanlardır [39][11]. Trioktilamin oksit ve trisetilfosfin oksit (TOPO) esaslı piezoelektrik cihazlar yüksek oranda uçucu aromatik maddelerin buharlarının sorpsiyon aktivitesi ve hassasiyeti bakımından incelenmişlerdir [40][41].

*Piroelektrik etki* de piezoelektrik etkiye benzemektedir. Mekanik deformasyonlar elektrik üretebilmektedir. Bu deformasyonlar da piroelektrik materyaller tarafından sıcaklık farklılıkları ile elde edilebilmektedir.

Piroelektrik materyaller ferroelektrik maddeler sınıfındadır. Bunlar sürekli dipol momente sahip maddelerdir. Sıcaklık farklılıkları, örgü mesafeleri üzerinde etki yapmaktadır ve bu da dipol momentte bir değişiklikle sonuçlanmaktadır. Bu artış da elektrik akımı şeklinde ölçülebilmektedir. Normal şartlar altında, bu akım aşağıdaki denkleme uymaktadır:

$$I = p \cdot A \cdot \frac{dT}{dt} \quad (9.3)$$

$A$  ışık-duyarlı sensör alanı ve  $p$  iç dipolün sıcaklık sabitidir ve *piroelektrik sabit* olarak da anılır. Bazı materyallerde, bu sabitin kendisi bir sıcaklık fonksiyonu olarak görev yapar ve ölçüm sonuçları da oda sıcaklığına bağlı olarak değişim gösterir. Seramik materyal olarak lityum tantalat kullanılırsa, sabit üzerindeki sıcaklık etkisi göz ardı edilebilir hale gelmektedir [42].

## 9.2 Kuvars ve Özellikleri

Sabit bir rezonans frekansında titreşmesinden dolayı kuvars kristal, radyo, TV, bilgisayar vb. elektronik devrelerde, frekans kontrol elemanı olarak, rezonans frekansının kuvars üzerindeki kütleye bağlı olarak değişmesi nedeniyle de sensör çalışmalarında geniş uygulama alanlarına sahiptir.

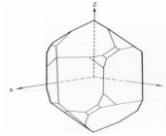
Kuvars, silikanın ya da silikon dioksidin en kararlı formudur. Saydam ve renksizdir ancak renk verici maddelerin bileşimine girmesi sonucunda çeşitli renklerde olabilir. Mesela mor renkli olanlarına ametist, siyah renkli olanlarına da dumanlı kuvars adı verilmektedir. Çoğu kimyasal çözücüden etkilenmediği gibi kristal yapısını yüzlerce santigrat dereceye kadar koruyabilmektedir. Aynı zamanda piezoelektrik özelliğe sahiptir. Yani üzerine basınç uygulandığında örneğin, bir fiskeyle tıkladığında veya

büküldüğünde yüzeyinde elektrik gerilimleri veya akımları oluşur. Bunun tersi de doğrudur.

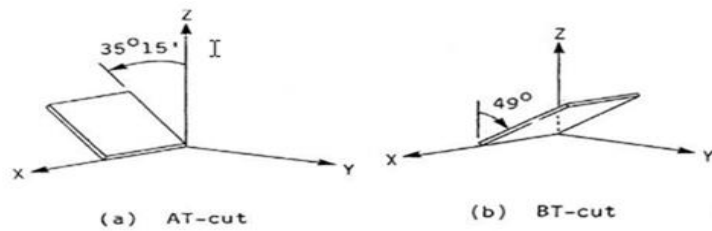
Gerilimden yoksun olması oksijen ve silikon atomlarının hareketine neden olur. Bu deformasyon, yük merkezlerinin ayrılması ve elektrik polarizasyonu ile sonuçlanır. Kuvars kristal elektriksel, mekanik ve kimyasal özellikleri nedeni ile ticari piezoelektrik malzemelerin en kullanışlısıdır.

Yüzeyine gerilim uygulandığında, yani üzerine bir miktar elektrik yükü yüklendiğinde şeklini hafifçe değiştirir. Fakat bu şekil değişikliği öyle donup kalmaz ve kristal yapı orijinal şekli etrafında titreşmeye başlar. Kuvars kristal kimyasal doğasına, şekline, boyutuna ve kütlesine bağlı olan doğal bir titreşim frekansına sahiptir. Kristalin kesilme biçiminin rezonans frekansı üzerinde bir etkisi vardır [43].

Piezoelektrik uygulamalarında, özellikle gaz algılayıcı uygulamalarında, tek bir modda titreşen, sıcaklık değişimlerine olan dayanıklılığı en yüksek olan ve kalınlık makaslama modunda çalışan AT-kesim veya BT-kesim kristaller tercih edilmektedir. Şekil 9.2’de doğal, AT-kesim ve BT-kesim kuvars kristaller verilmiştir:



Şekil 9.1 Kuvars kristali



Şekil 9.2 AT ve BT kesimli kuvars kristaller

AT-kesimli bir kristal, uzunluk yönü olarak (x-ekseni) 35 derece 15 dakika açısında kuvars bir kristalin kesilmesi ile oluşur. En çok kullanılan AT kesimdir [44]. AT kesim olanların seçilme nedenleri öncelikle rezonans frekanslarının sıcaklıktan etkilenmemesi



(özellikle 25°C'de sıfırdır), neme karşı kararlı ve yüzeylerindeki kütle değişimlerine oldukça duyarlı olmalarıdır. Sıcaklık katsayıları 1ppm/ °C dir.

### 9.3 Kütle Duyarlı Sensörler

Kütle duyarlı sensörler, küçük kütle değişimlerini elektrik sinyaline dönüştürme prensibine dayanır. Bu tipin en bilinen türleri *piezoelektrik etki* esasına göre çalışır. Birçok uygulamada, sensör üzeri seçici absorpsiyon kabiliyetine sahip piezo kristal kaplamalarla kimyasal sensör şeklinde kullanılabilir. Meydana gelen kütle değişimleri, frekans kayması formunda elektriksel olarak kaydedilebilmektedir.

Piezoelektrik kuvars kristaller uzun zamandır frekans ve zaman standardı olarak kullanılmaktadırlar. Bu stabil materyaller üzerleri çeşitli maddelerle kaplandığında oldukça seçici gaz duyarlı cihazlar haline gelirler. Gaz kromatografik dedektör üretimi için gaz kromatografik substratlarla kaplama yapılmasının birkaç avantajı vardır: Çözeltinin kaynama noktası yükseldikçe duyarlılık da artmaktadır, dedektörler bileşiklere göre ölçüm metodunu farklılaştırabilir ve 0,05 saniyede ölçüm yapabilmektedir ve alınan ölçüm verileri frekans şeklinde olduğu için pik alanlarının ve dijital görünümünün oldukça kolay anlaşılabilir olduğu görülmektedir. 0,1 ppm derecesinde duyarlı kaplı-kristal nem sensörleri şu anda ticari olarak satışta bulunmaktadır.

Piezoelektrik kuvars kristaller, iletişim ekipmanlarında frekans kontrolü sağlamakta oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır ve elektrik ağlarında seçici filtre olarak da görev almaktadır.  $10^{-9}$  hassasiyette çalışan özel kuvars kristalleri bulunmaktadır ve bunlar ile oldukça kesin çalışan saatler üretilmektedir. Diğer kullanım alanları ise, ultrasonik dalga oluşturma, sıcaklık ölçümü, buharlaştırılmış metal filmlerin kalınlığının ölçümü, gazların çiy noktası tayini ve kuvars üzerinde gaz adsorpsiyonu. Son üç alan kristalin kendi üzerine kaplanan yabancı maddeye rağmen frekans stabilitesi sağlama özelliğini kullanmaktadır.

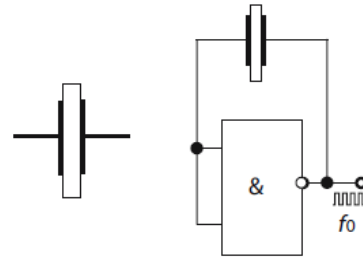
Üretim aşamasında metaller kuvars kristalin üzerine buhar yoluyla gönderilirler ve elektrot görevi kazanırlar. Uygulanan metal miktarı istenilen frekans değerine göre ayarlanır. Metaller ve diğer birçok madde, kristalin titreşim yeteneğine etki yapmamaktadır. Fakat, kristal üzerine sıvılar gönderildiğinde kristalin titreşim yeteneği

genellikle sekteye uğramaktadır, çünkü sıvılar kristalin titreşim enerjisini soğurmaktadırlar. Eğer sıvı kaplamanın içerisine gaz absorplanabiliyorsa, bu sefer titreşim yeteneği daha da fazla düşmektedir. Bu şekilde titreşim büyüklüğü kullanılarak gaz bileşenlerinin tayini yapılabilmektedir.

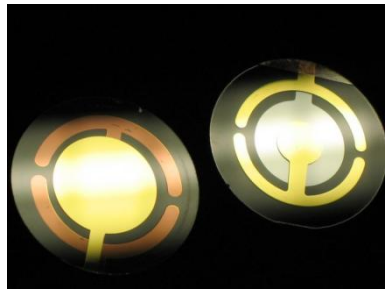
Piezo kristal malzemesi için en çok tercih edilen materyal, çeşitli kristalografik yüzeylerde şekillendirilebilen kuvars monokristalinidir. Eğer bu yüzeyler, metalik maddelerle kaplanır ve uç kısımlarından elektrik bağlantısı yapılırsa, titreşen bir kristal yüzey elde edilmiş olur (Şekil 9.3). Bu kristaller bir devreye yerleştirildiğinde salınım yapmaya meyilli olurlar (Şekil 9.4). Oluşturulan salınım devresi, çıkış olarak değişken bir voltaj değeri oluşturur. Bu salınımın frekansı *–rezonans frekansı ( $f_0$ )* son derece sabittir. Dış etkenlere karşı oldukça stabil bir durum sergiler *–sıcaklık gibi-*. Şekil 9.4’de görülen devre, frekans referansı olarak kullanılabilir, diğer yandan bu frekans değeri çok yüksek hassasiyette ölçülebilir. Bu ölçüm, salınım periyotlarının sayımı ile kolayca yapılabilir. Bu, modern kuvars saatlerin yüksek hassasiyetlerinin sebebini açıklayan prensiptir. Bu yolla, en sıradan bir saat bile çok yüksek hassasiyetlere sahiptir; haftada 1 dakikalık sapma, %0,01’lik bir relatif hataya karşılık gelmektedir.



Şekil 9.3 Titreşen kuvars kristal



Şekil 9.4 Titreşim devre düzeni



Şekil 9.5 Alt ve üst yüzeyi görülen ticari bir kuvars kristali

Piezo kristallerin titreşimleri, genelde ses yayılması ile ilişkilendirilir. Akustik dalgalar, ya kristal kütle içerisinde yayılır, ya da kristal yüzeyinde yayılım gerçekleştirir. Farkı anlayabilmek için şu örnek verilebilir; su altında bir patlamanın oluşturduğu dalgalar ile suyun yüzeyinde sektirilen bir taşın oluşturduğu dalgalar bu farkı anlatabilmektedir.

Her iki yayılma metodu da kimyasal sensör yapımında yapı taşı olarak kullanılabilir. Kütle içerisinde yayılım yapan akustik dalgalar, *Yığın Akustik Dalga-Bulk Acoustic Wave (BAW)* cihazlarının temelini oluşturur. Yüzey üzerinde yayılım yapan akustik dalgalar ise, *Yüzey Akustik Dalga-Surface Acoustic Wave (SAW)* cihazlarının temelini oluşturmaktadır.

### **9.3.1 Yığın Akustik Dalga Sensörleri (BAW)**

BAW sensörleri, metalik temas yüzeylerine sahip ve reseptör bölümleri analite karşı seçicilik gösteren bir katmanla kaplanmış klasik titreşen kuvars kristalleridir. Analit, absorplanır ve sistemde bir frekans kaymasına sebep olur. Kantitatif ölçümler, *Sauerbrey Denklemi* vasıtasıyla hesaplanır.

BAW sensörlerinin ilk kullanım alanları, gaz karışımları içerisindeki hidrojen miktarının hesaplanmasına yöneliktir. Bu amaç için, kristaller, hidrojene karşı yüksek seçicilik gösteren paladyum metali ile kaplanmıştır. Hidrojen alımı tersinir bir etkiye sahiptir, yani, gaz konsantrasyonu arttığında, paladyum kaplamasının kütlesi de orantılı bir şekilde artmaktadır. Cıva buharına karşı duyarlı olan sensörler ise, altın yüzeylerle çalışmaktadır. Altın yüzeyler, eser cıvayı alaşım formunda tutabilmektedirler. Kullanımdan sonra, altın yüzeyler yaklaşık 150°C'ye kadar ısıtılarak rejenere edilmektedir. Birçok farklı sensör, metal yüzeylerin istenen analite cevap verebilen farklı algılayıcı katmanlarla kaplanarak üretilmektedir. Bu algılayıcı katman, istenen analite karşı olabildiğince yüksek seçiciliğe sahip olmalıdır ve dış etkenlere karşı duyarlılığı olabildiğince düşük olmalıdır. Eğer, algılayıcı katman değişken parametrelere sahip olursa, ölçümlerde kesinlikten bahsedilemez. Aşağıda görülen çizelge, sıkça rastlanan kompozisyonları göstermektedir.

Çizelge 9.1 Kütle duyarlı kimyasal sensörlerde kullanılan adsorptif katman örnekleri

Analit	Adsorpsiyon Tabakaları
Hidrojen	Paladyum; Platin
Cıva	Altın
Su Buharı	Jelatin; Lityum Klorür; Polietilen Glikol
Karbon Dioksit	Dioktadesilamin
Amonyak	Piridoksinhidroklorür; Askorbik Asit + Gümüş Nitrat
Kükürt Dioksit	Organik Aminler
Hidrojen Sülfür	Klorobenzoik Asit Yanma Kalıntısı (Asetonik Ekstrakt); Gümüş Asetat
Hidrokarbonlar	Polar olmayan gaz kromatografi fazları (ör. Carbowax 550)

BAW sensörlerinin seçicilikleri, algılayıcı katmanlarının farklılıklarına göre değişmektedir. Örneğin, paladyum, hidrojen için oldukça seçici olmasına karşın, organik aminler kükürt dioksit için düşük seçiciliktedirler. Ayrıca, carbowaxlar (gaz kromatografisinde kullanılan sabit faz) sayısız polar olmayan gazlar ile etkileşirler ve bu nedenle hidrokarbonlar için seçicidir denemez. Bunların dışında cevap süreleri de birçok farklı sınıflandırmaya sebep olur.

Bazı durumlarda, klorobenzoik asidin asetonik ekstraktla oluşturduğu durumda olduğu gibi analitle olan etkileşim mekanizması anlaşılamamaktadır. Bu katman hidrojen sülfüre karşı yüksek derecede seçiciliğe sahiptir ve havadaki 1 ppm miktarındaki hidrojen sülfür izlerini bile tespit edebilmektedir.

Piezoelektrik sensörlerin sıvılara uygulanması gazlarla çalışmaktan çok daha zordur. Çünkü sensörü saran ortam çok daha güçlü davrandığı için frekans üzerine çok fazla etki yapmaktadır. Yapılan en iyi gelişim, immunoassaylerde kullanılan kuvars kristallere antibody katmanı kaplama olarak gösterilebilir. Karşılık gelen antijene verilen cevap

oldukça seçicidir ve kütle değişimi ölçülebilir düzeyde olmaktadır. Sıvı fazda çalışan piezoelektrik sensörler Saurbrey denkleminde uyumluluk gösterememektedir.

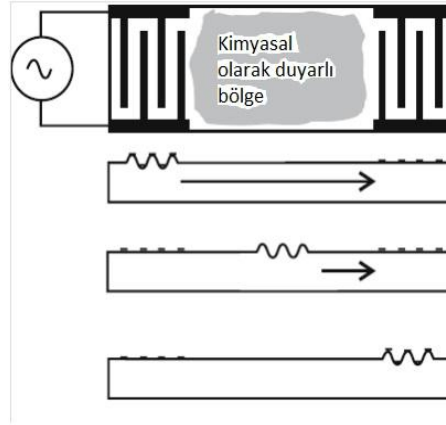
Elektrokimyada, piezoelektrik BAW sensörleri, elektrokimyasal kuvars kristal mikroterazi-Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM)- olarak bilinmektedir. Bu cihazlar elektrokimyasal araştırmalarda çok önemli roller oynamaktadırlar.

### **9.3.2 Kalınlık Yük Modu Sensörü (Thickness Shear Mode (TSM) Sensors)**

Kalınlık yük modu rezonatörleri ilk olarak Suerbrey tarafından (1959) cihaz yüzeyine yapışan ince tabakaların kalınlıklarının saptanması amacıyla kullanılmıştır. Zaman geçtikçe TSM rezonatörleri cihaz yüzeyinin uygun bir seçici katmanla kaplanması ile kimyasal ve biyolojik örneklerin tespitinde kullanılmaya başlandı. Bu cihazlar daha sonra genellikle kuvars kristal mikroterazi (QCM) cihazlarında da oldukça geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır. Bu cihazlar kütle akustik dalga sensörleri sınıfına dahil edilmişlerdir. Kuvars kristalinin piezoelektrik doğası, üzerinde oluşan elektrik alanının kristalin normaline göre çaprazlama olarak bir kesme hareketi oluşturmasını sağlar. Cihazın rezonans frekansı kristalin kalınlığıyla ters orantılıdır ve genelde 5-15 MHz aralığındadır. QCM'ler, metal buharlaştırma işlemlerinde, protein ölçümlerinde ve gravimetrik immunoassaylerde kalınlık ölçümlerinde oldukça fazla kullanılmışlardır. QCM'lerin avantajlarından biri de çalışma frekanslarında sıcaklığa karşı olan düşük bağımlılıklarıdır. Elektronik devreleme sistemleri ve QCM ile yapılan ölçümler genelde son derece kolaydır. Ayrıca bu cihazlar çok yüksek kaliteye sahiptirler. Bu cihazların en önemli dezavantajı ise kristalin kalınlığı tarafından sınırlandırılan düşük duyarlılıklarıdır. Kristalin kalınlığının azaltılması ile duyarlılığın artırılması sağlanabilse de bu sefer de kristalin kırılabilirliği artmaktadır.

### **9.3.3 Yüzey Akustik Dalga Sensörleri (SAW)**

Yüzey akustik dalga kullanan piezoelektrik sensörler son yıllarda öne çıkmaya başlamışlardır. Çalışma prensibi şekil 9.6'da açıklanmıştır.



Şekil 9.6 Piezoelektrik sensör şeması

Sıradan bir SAW sensörünün yapısında piezoelektrik kristal üzerine birbirlerinden belirli uzaklıklara yerleştirilmiş iki adet kenetlenmiş metalik katman bulunmaktadır. Bu katmanlardan biri alıcı bir diğeri de vericidir. Verici kısmında elektrik sinyali akustik dalgaya dönüştürülmektedir. Birbirine kenetlenmiş iki transducerin arasında *geciktirici katman* bulunmaktadır. Vericide oluşturulan voltaj değişimleri yüzey boyunca ilerleyen akustik dalgalar oluşturup mekanik titreşimlerle sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak da, mekanik titreşimler alıcı bölümünde de AC voltajı oluşmasına neden olmaktadır. Bu gerilimin frekansı ölçülebilir ve frekans, metalik katmanlar arasındaki mesafeye bağlıdır. Piezoelektrik kristalin rezonans frekansı bu etkinin haricinde yüzeyde yayılan akustik dalganın hızına da bağlı olarak değişir. Sensör sinyali, duyarlı katman ile geciktirici katman arasında gezinen akustik dalganın etkileşimi ile oluşturulur. Küçük kütle değişimleri bile iki katman arasında gezinen dalganın süresinde değişimler meydana getireceği için frekans kayması şeklinde ölçülebilmektedir. Normal koşullar altında, frekans kayması aşağıdaki denklemle uyumluluk gösterir:

$$\Delta f = (k_1 + k_2)f_0^2 \cdot h \cdot \rho' \quad (9.4)$$

$k_1$  ve  $k_2$  piezoelektrik substrat sabitlerini gösterir,  $h$  kaplama kalınlığı ve  $\rho'$  ise yoğunluğu gösterir. Genelde kullanılan kuvars materyaller için,  $k_1$  ve  $k_2$  sabitleri  $-8,7 \cdot 10^{-8}$  ile  $-3,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s/kg}$  arasında değerlere sahiptir. Frekans değerleri gigahertz seviyesine çıktığında analit ile gerçekleşen etkileşim sonucunda kütle değişimine karşı yüksek hassasiyet elde edilmiş olur. Sonuç olarak pikogram seviyelerinde ölçüm alınabilir hale gelir.

SAW sensörleri için, metalik iletkenliği bulunanlar hariç tabloda bulunan bütün materyaller kimyasal olarak seçici kaplama olarak kullanılabilir.

SAW sensörleri kolaylıkla minyatürize edilebilirler. Mikroelektronik sistemleri bu sensörler üzerine uygulanabildiğinden ucuz yöntemlerle büyük üretim hacimleri yakalanabilmektedir.

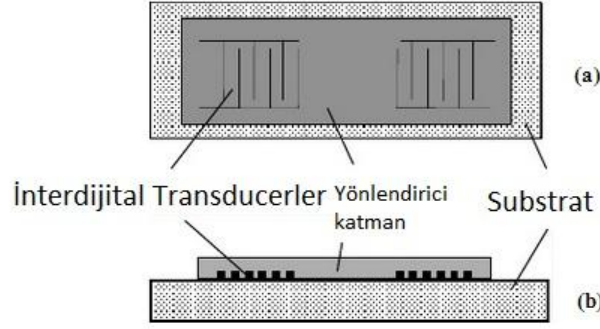
Tek bir piezoelektrik substrat, birbirinden bağımsız çalışan birden fazla SAW sensör bileşeni ile üretilebilir. Elde edilen sensör dizileri *elektronik burun* üretimi veya multikomponent analizör üretiminde büyük gelişmelere yol açabilecektir.

#### **9.3.4 Love Mod Yüzey Akustik Dalga Sensörleri**

Love dalga cihazları piezoelektrik bir substrat ve yönlendirici katman ile üretilmiş bir yapıda akustik dalga yayılımı yapan cihazlardır [45]. (Şekil 9.7). Bu cihazların yüzey düzlemine dik şekilde hareket eden parçacık taşınımına ve iyi bir kayma polarizasyonuna sahiptirler. Love dalgaları için bilinmesi gereken en önemli bilgilerden biri de yönlendirici katmanda ilerleyen love akustik dalga hızı, substratta ilerleyen love akustik dalga hızından daha düşüktür [46]. Bu durumda, substratta üretilen elastik dalgalar yüzey yönlendirici katman ile eşleşir, akustik enerjiyi cihazın yüzeyinin yakınında hapseder ve bu sayede de cihazın kütle yüklemesine karşı olan hassasiyeti de artmış olur.

Love mod sensörlerinin kütle hassasiyetleri yönlendirici katmanın kalınlığına ve çalışma frekansına doğrudan bağlıdır. Yani, yönlendirici katman düşük yoğunluğa ve düşük hıza sahip olmalıdır. Love mod cihazları için en çok kullanılan substrat çeşitleri kuvars, lityum niobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) ve lityum tantalat ( $\text{LiTaO}_3$ )'tır. Yönlendirici katman ise  $\text{SiO}_2$  [47], poli(metil metakrilat) [48] veya ZnO [49] olabilir.

Love mod sensörleri ince polimer filmlere organik buhar absorpsiyonu [50] gibi gravimetrik sensör uygulamalarında oldukça fazla kullanılmaktadır.



Şekil 9.7 Love mod sensörleri a) üstten görünüm b) yandan görünüm

#### 9.4 QCM'in Kullanım Alanları

Kuvars kristal mikroterazi (QCM), vakum altında, gaz fazında (King tarafından ilk QCM gaz sensörü geliştirilmiştir[51]) ve son zamanlarda da sıvı sistemlerinde kullanılmaya başlamıştır. Vakum altında ince film depozisyonunun ölçülmesinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Sıvı ortamlarda moleküllerin benzerliklerinin tespitinde kullanılmaktadır. Virüsler ve polimerler için de çalışmalar geliştirilmektedir. QCM'ler ayrıca biyomoleküllerin birbirleriyle olan etkileşimlerinin incelenmesinde de kullanılmaya başlamıştır [52].

QCM'in son zamanlardaki kullanım alanlarına başlıca örnek olarak amonyak tayini[53], elektronik burun üretimi[54], çözelti içerisinde bakır tayini[55], bakteri substrat arabirimi[56], DNA biyosensörü[57], suda cıva tayini[58], medikal teşhisler [59], metan sensörü [60], gıda endüstrisinde viskometre olarak kullanım[61], zeytin yağı tayini[62], çözeltiler içerisindeki ağır metal tayini[63], bilirubin tayini[64], CO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-UV arabirimi olarak[65] ve nem sensörleri[66] sayılabilir.

##### 9.4.1 Polimer Modifiye QCM Elektrotlar

QCM elektrotlar redoks süreçlerinin izlenmesinde gravimetrik araç olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Fakat, frekans/kütle ilişkisinin lineerliğinin bozulmaması için polimer katmanının rijiditesinin elektrokimyasal etkileşimlerde değişmemesi gerekmektedir. Aksi takdirde viskoelastik değişimler frekans değişimine, bu da kütle değişiminin yanlış okunmasına neden olur. Sonuç olarak, polimer film uygulamalarının



yapılmadan önce polimerin viskoelastik özelliklerinin frekansa etki edip etmediği araştırılmalıdır.

Redoks filmlerin viskoelastik özelliklerinin değişimlerinin ölçülebilmesi için izlenebilecek en basit yol bir kuvars osilatör ile direncinin ölçülmesidir. Polimerik filmlerin viskoelastik analizlerinin yapılması kısmen zordur. Çünkü yük dalgaları hem kuvars üzerinde hem viskoelastik film üzerinde hem de komşu çözelti üzerinde yayılır. Bu nedenle de yük dalgasının yansıması hesaba katılmalıdır [67][68][69][70][71].

#### **9.4.2 Kimyasal ve Biyolojik Sensörler**

Kütlesi olan her madde QCM sensör ile bir cevap oluşturabilir. Bu şekilde geniş bir cevap çeşitliliği bulmasının sebebi ise teknolojinin geniş bir uygulama alanına sahip olması nedeniyledir. Fakat böyle geniş bir uygulama alanına sahip olması istenmeyen etkileşimlerin de oluşmasına sebebiyet vermektedir. Analitik amaçlar için, QCM sensörünün istenen maddeye özgü cevaplar vermesini sağlamak büyük önem taşımaktadır. Bu işlem de genelde duyarlı bir katman eklenmesini gerektirmektedir [72].

Organik polimerler tersinir olarak likitleri veya buharları sorbe edebilme yetenekleri nedeniyle QCM sensörlerde en çok kullanılan polimer tipleridir [73].

QCM teknolojisi biyokimyasal analizlerde hiçbir alanda olmadığı kadar bir yükseliş gösterdi. QCM cihazları rutin olarak biyokimyasal ve immunolojik problemler olarak kullanıldılar ve aynı zamanda da ineleme ve/veya spesifik reaksiyonlarda da kullanıldılar. Biyokimyasal bileşiklerin hassas ve seçici tespitleri için antijen, antibody enzim-substrat ve diğer reseptör-protein çiftleri kullanılmaktadır. QCM çalışmaları fonksiyonlandırılmış yüzeyler ile bu çalışma alanında biyoçip ve biosensör uygulamalarında önemli atılımlar yapılmasına sebep olmuştur.

QCM sistemleri biyologlar ve biyokimyagerler tarafından şu alanlarda oldukça fazla kullanılmaktadır: 1) protein adsorbsiyon/desorbsiyonu[74] 2) Hücre adezyonu [75] 3) Protein-protein etkileşimi 4) Polimerlerin parçalanması 5) Biofouling ve biyofilm oluşumu 6) Uyuşturucu/ilaç analizleri [76] 7) DNA biosensörleri [77].

### ULTEM VE ÖZELLİKLERİ

#### 10.1 ULTEM ve Özellikleri

ULTEM, polieterimid ailesine verilen bir isimdir ve 2007 yılında General Electrics Plastik Bölümü tarafından üretilmiştir. Bu şirket daha sonra SABIC (Saudi Basic Industries Corporation) şirketine satılmıştır ve şu anda üretim hakkını ellerinde tutmaktadır.

Polieterimid, karakteristik olarak polieter eter keton (PEEK)'a benzeyen, amorf, kehribar-saydam renkli bir termoplastik polimerdir. Polieter eter ketonun aksine polieterimid, daha ucuzdur, darbeye karşı daha az dayanıklıdır fakat, daha yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır.

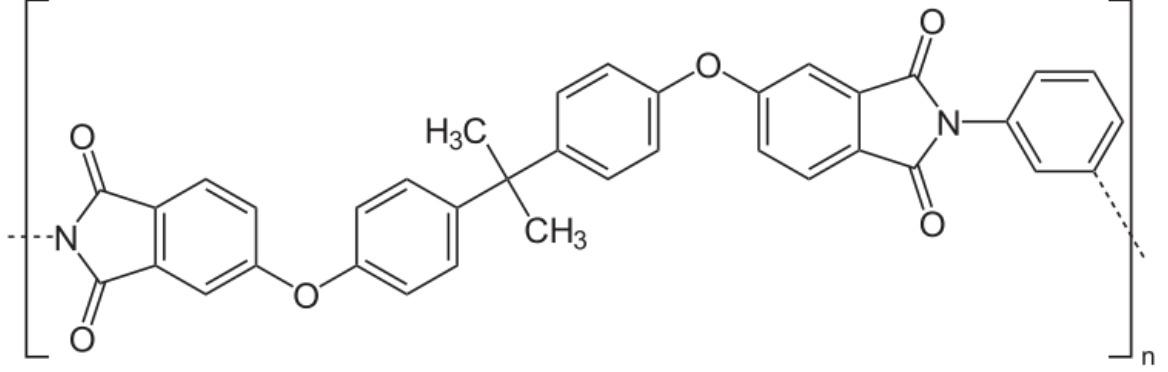
Moleküler formülü  $C_{37}H_{24}O_6N_2$ 'dir ve molekül ağırlığı 592 g/mol'dür. Yoğunluğu ise 1,27 g/cm<sup>3</sup>tür.

Camsı geçiş sıcaklığı 216°C'dir. Klorlu çözücülere maruz bırakıldığında kırılma eğilimi gösterir.

ULTEM reçineleri, sıcaklığa, çözücülere ve alev dayanıklılıkları nedeniyle tıbbi ve kimyasal enstrümantasyonlarda yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır.

ULTEM 1000 (Standart Polieterimid) yüksek dielektrik kuvvete, doğal alev dayanıklılığına ve son derece düşük duman oluşumuna sahiptir. ULTEM 170°C sıcaklığa kadar uzun süreli yüksek mekanik değerlere ve performansa sahiptir. ULTEM 1000'in termal iletkenliği 0,122 w/m\*K'dır.

Temel polimer ULTEM 1000 (Şekil 10.1) kehribar rengine sahiptir ve polikondensasyon ile üretilmektedir.



Şekil 10.1 ULTEM polimeri molekül şekli

## 10.2 ULTEM Reçinelerinin Kullanım Alanları

Yüksek performansa ve tasarım esnekliğine sahip olan ULTEM reçinesi, yüksek kaliteli, tekrar kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir yiyecek servisi uygulamalarına imkan sağlamaktadır. Örnek olarak tepsiler, kaseler, buharlı pişirme tavaları, mikrodalgaya sokulabilir kaseler, fırın malzemeleri, yemek takımları ve tekrar kullanılabilir hava taşımacılığı yemek kapları verilebilir.

ULTEM reçinesi tıbbi malzemelerde sterilizasyon tepsileri, musluklar ve pipetlerde yüksek kalite sunmaktadır.

Havacılık sektöründe, yüksek alev dayanıklılığına sahip ULTEM reçinesi hava ve yakıt valflerinde, koltuk arkası masalarında, uçak direksiyonlarında, uçak içi panel kaplamalarında ve yarı-yapısal komponentlerde kullanılmaktadırlar.

ULTEM reçine, otomotiv endüstrisinde, gerek dayanıklılığı ve ucuzluğu ile bazı parçalarda çeliğin alternatifi olarak, gerekse hafifliği ile de bazı parçalarda alüminyumun alternatifi olarak kullanılmaktadır. Uygulamalar arasında aktarma organı parçaları, ateşleme parçaları, sensörler ve termostat kaplamaları bulunmaktadır.

ULTEM reçine ailesi, sıcaklığın önemli bir etken olduğu otomotiv aydınlatma sektöründe de kendine yer edinmiştir. Tipik kullanım alanları, far reflektörleri, sis reflektörleri ve ampul soketleri sayılabilir.

Eşsiz kaplama özellikleri nedeniyle ULTEM, telekomünikasyon sektöründe önemli bir yer edinmiştir. ULTEM reçinesi, elektriksel fonksiyonları, enjeksiyon kalıplama teknolojisiyle birleştirerek üç boyutlu mekanik parçalar üretiminde katkı sağlamıştır. Bu parçalar; elektrik kontrol üniteleri, bilgisayar bileşenleri, cep telefonu antenleri, mikrofiltreler ve fiber optik bağlayıcılar olarak sıralanabilir.

Konnektör ve reflektörler için ULTEM reçinesi, elektrik ve aydınlatma sektöründe büyük bir yere sahiptir.

Su pompaları, genişleme valfleri, sıcak su rezervuarları ve ısı değişim sistemleri ULTEM'in kullanıldığı diğer alanlardır.

### **10.3 ULTEM Reçinelerinin Özellikleri**

ULTEM reçinelerinin en sıra dışı özelliklerinden biri yüksek sıcaklıklara karşı gösterdikleri uzun süreli dayanıklılıktır. Bu yüksek sıcaklık performansı, mükemmel alev test sonuçları, yüksek sıcaklık uygulamaları için ULTEM'i en güvenilir hammaddelerden biri yapmaktadır. ULTEM reçinesi, herhangi bir katkı maddesi eklenmeksizin, çok iyi alev direnci göstermektedir.

ULTEM reçineleri, geniş çevresel etkenler altında mükemmel elektriksel özellik göstermektedir. Bu stabilite, sıra dışı termal ve mekanik özellikler ile birleştiğinde, ULTEM reçinelerini elektrik ve elektronik uygulamalarında mükemmel bir aday haline getirmektedir.

Dielektrik sabitinin yüksek veya alçak olmasının yanı sıra, bu değerın dış etkenlere maruz kaldığında sabit kalması, daha çok önem taşımaktadır. ULTEM reçineleri değişken sıcaklık ve frekanslara karşı yüksek bir stabiliteye sahiptir. Mükemmel bir yalıtkan olan ULTEM reçinesi, 1,6 mm (yağda) 25 kV/mm dielektrik mukavemeti sergilemektedir.

Diğer amorf reçinelerin aksine, ULTEM polieterimid reçinesi, geniş bir kimyasal sınıfına karşı direnç göstermektedir. Çizelge 10.1, ULTEM 1000 reçinelerinin farklı stres seviyelerinde kimyasal dayanıklılıklarını göstermektedir.

ULTEM 1000, özelliklerini mükemmel bir şekilde muhafaza edebilme yeteneğine sahiptir ve bu özellikleri birçok ticari otomotiv ve hava taşıtı sınıfları, tam halojenlenmiş

hidrokarbonlar, alkoller ve zayıf sulu çözeltilerden etkilenmemiştir. Kısmen halojenlenmiş hidrokarbonlar ve güçlü bazik çözeltilerden kaçınılmalıdır.

Kimyasal dayanıklılığın artırılabilmesi için ULTEM CRS5000 reçinesi üretilmiştir. Bu amorf materyaller, kristallerin kimyasal dayanıklılık karakteristiklerini ULTEM'in tipik mükemmel özellikleri ile birleştirmektedir.

Çizelge 10.1 ULTEM 1000 reçinesinin kimyasal dayanıklılığı

Ortam	Sıcaklık (°C)	Daldırma (gün)	Zorlanma (%)	ULTEM 1000 reçinesi
Alkoller-Metanol	23	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi
	60	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi
Sulu deterjanlar ve temizleyiciler	23	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi
	60	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi
Beyazlatıcı (%10)	23	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi
	60	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi
Su (buhar)	100	21	0,25	görülmedi

Çizelge 10.1 ULTEM 1000 reçinesinin kimyasal dayanıklılığı (devam)

		21	0,5	bozulma (216 saat)
Distile su	23	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi
Klorlu çözücüler- 1,1,2- trikloroetilen	23	2 saat	0,25	bozulma
		2 saat	0,5	bozulma
1,1,1- trikloroetilen	23	21	0,25	görülmedi
kloroform		21	0,5	görülmedi
Esterler- Dibütilftalat	23	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	bozulma (24 saat)
	85	21	0,25	bozulma
		24 saat	0,5	bozulma
Aromatik hidrokarbonlar- Toluen	23	21	0,25	bozulma (48 saat)
		48 saat	0,5	bozulma (2 saat)
			0,25	bozulma

Çizelge 10.1 ULTEM 1000 reçinesinin kimyasal dayanıklılığı (devam)

			0,5	bozulma
Ketonlar ve Aldehitler-Metil Etil Keton	23	21	0,25	bozulma (2 saat)
		21	0,5	bozulma (2 saat)
	75	21	0,25	bozulma
		21	0,5	bozulma
Asitler-Sülfürik Asit	23	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi
	90	21	0,25	görülmedi
		21	0,5	görülmedi

ULTEM reçinesi, mineral asitleri, mineral tuz solüsyonları veya seyreltik baz çözeltilerine (pH değeri 9'dan küçük) karşı dirençlidir. (Çizelge 10.2) Bu özellik, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve saydam oluşu nedeniyle laboratuvar cihazlarında veya otomotiv ısı transfer sistemlerinde kullanılabilmesini sağlamaktadır.

Çizelge 10.2 ULTEM 1000 reçinesinin sulu kimyasal reaktiflere karşı direnci

Kimyasal (konsantrasyon)	% Gerilme stresi direnci	% Kazanılan kütle
Deiyonize su	94	1,25
Çinko klorür (%10)	96	1,13
Potasyum Karbonat (%30)	97	0,85
Kalay Klorür (%10)	97	1,05
Sitrik Asit (%40)	96	1,06
Hidroklorik Asit (%20)	99	0,61
Fosforik Asit (%20)	97	0,99
Sülfürik Asit (%20)	97	0,89
Kromik Asit (%15)	94	0,73
Formik Asit (%10)	94	1,29
Nitrik Asit (%20)	96	1,07
Asetik Asit (%20)	95	1,15
Potasyum Hidroksit (%10)	97	1,55
Amonyum Hidroksit (%10)	68	1,79
Sodyum Hidroksit (%10)	97	1
Sikloheksamin (%1)	97	1,1



ULTEM reçinesi tekrar tekrar su buhar basıncına maruz bırakılıp oda sıcaklığında vakum altında kurutulduğunda da fiziksel özelliklerinde bir değişme olmamaktadır. Bundan dolayı da ULTEM, tekrar tekrar otoklavlanabilmektedir.

ULTEM reçinesi, herhangi bir stabilizör eklenmesine gerek kalmadan UV radyasyonuna karşı direnç göstermektedir. Çekme gerilimi, zorlama katsayısı ve köşe sertliği özelliklerinin, uzun süre UV radyasyonuna maruz bırakılması sonucu değişmediği saptanmıştır.

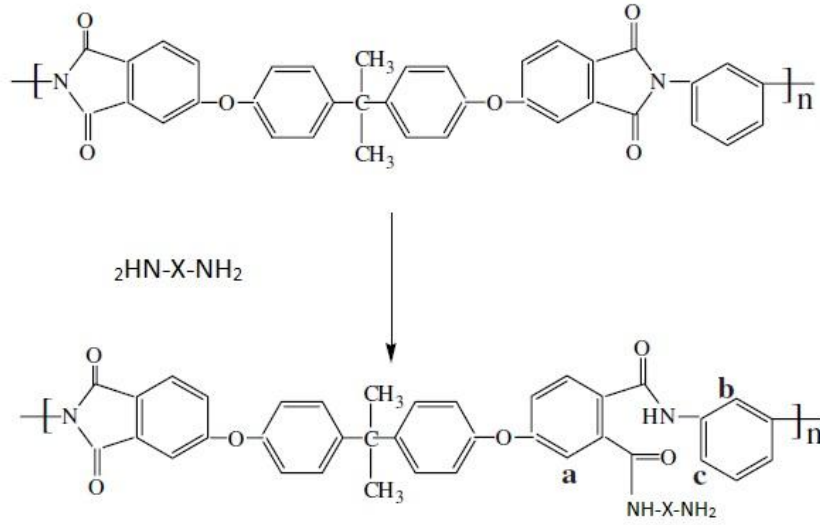
ULTEM reçinesi ile kalıplanan parçalar, gama radyasyonuna karşı mükemmel bir direnç göstermektedir. Cobalt 60 kullanılarak ve saatte 1 Megarad artırılma ile 500 Megarad kümülatif radyasyona maruz bırakılma sonucu çekme geriliminde %6'dan daha az bir değer kaybı tespit edilmiştir [78].

#### **10.4 ULTEM Reçinelerinin Modifikasyon Yöntemleri**

ULTEM reçineleri yukarıda belirtilen yüksek performans özelliklerine sahip olmalarına rağmen bazı uygulamalarda substrata yapışma, gaz geçirgenlik ve çözünürlük gibi özelliklerinin artırılması veya değiştirilmesi amacıyla çeşitli yöntemlerle modifiye edilmişlerdir. Membran yüzeyinin plazma, iyon etching gibi yöntemlerden başka graft polimerizasyon veya kimyasal olarak fonksiyonlandırma gibi yöntemlerle de modifiye edilmeleri mümkündür.

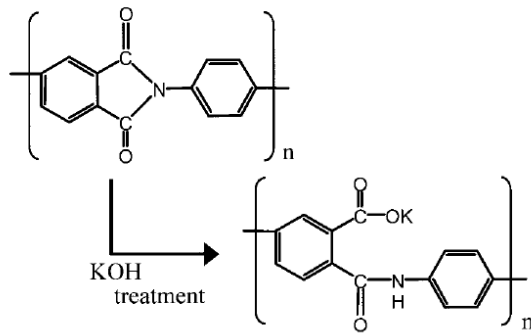
ULTEM'in (Polieterimid) kimyasal yapısı, mezomerik etki nedeniyle stabilize olduğu için çok reaktif değildir. Fakat, poliaminler gibi kuvvetli bazlarla imid grupları üzerinde reaksiyon oluşturulabilmekte ve bu sayede şekil 10.2'de görüldüğü gibi iki amid grubu ortaya çıkarılabilmektedir [79].

Aromatik halkaya sülfonasyon gibi bir substitüsyon reaksiyonu ile modifikasyon gerçekleştirilebildiği gibi imid grubunun bazlarla etkileşmesi sonucu halka açılmasına uğraması ile modifikasyonu da mümkündür. NaOH, KOH veya NR<sub>4</sub>OH gibi bazlar kullanılarak gerçekleştirilen bu teknik, metal/PI kenetlenmesini gerçekleştirmek için oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu reaksiyonda, imid halkası açılmakta ve amid ile karboksilat tuzu oluşmaktadır [80].



Şekil 10.2 ULTEM polimeri modifikasyon tepkime gösterimi[87]

KOH veya NaOH gibi bazik maddelerle imid halkasının açılması, öncelikle poliimid filmin alkalın çözeltisinin içerisinde muamele edilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu şekilde imid halkası açılmakta ve amid yapısı ile karboksilik asit tuzu oluşmaktadır. Oluşan değişim şekil 10.3’de görülmektedir

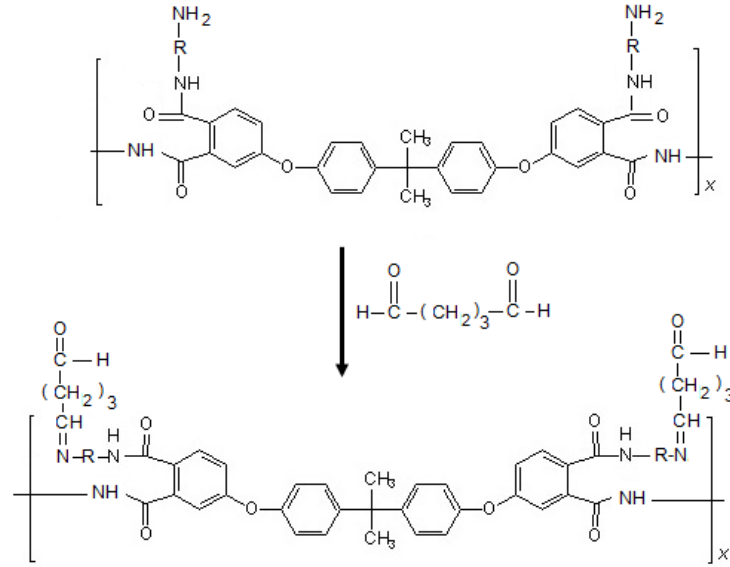


Şekil 10.3 İmid halkasının açılımının şematik gösterimi

Poliimidlerin elektrofilik imid grubu, nükleofilik bir reaktif ile tepkime vermektedir. Aynı davranış, nükleofilik ajan olarak aminler kullanıldığında da beklenebilir. Buna rağmen, uygun bir modifiye edici madde seçimi diğer bazı kimyasal fonksiyonlar da oluşturabilmektedir [88].

ULTEM1000'in epoksi reçinesinin sertleştirilmesi amacıyla etilendiamin ve 1-(2-aminoetil)piperazin ve n-butilamin ile modifikasyonu incelenmiştir [87]. Yapılan diğer bir çalışmada polidiallil dimetilamonyum klorür ve ULTEM tuzu ile polielektrolitlerin katman katman elektrostatik depozisyonu aracılığıyla altın substratların modifikasyonu araştırıldı. Ayrıca polimerlerin yapışkan özelliğinin artırılması için zeolit 4A, tiyonil klorür ve metilmagnezyum bromür ile polivinil asetat/ULTEM karışımının tepkimeleri incelenmiştir.

Bu çalışmada ULTEM1000 reçinesinin serbest amino grubu kalacak şekilde bir amin bileşiğiyle modifikasyonu sonrasında serbest amino grubuna glutaraldehit bağlanması ve serbest aldehit grubuna sahip bir polimer elde edilerek bununla amin buharlarına duyarlı bir sensör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Aminle modifiye edilen polimerin glutaraldehit ile öngörülen reaksiyonu Şekil 10.4'de görülmektedir. Amin gruplarına glutaraldehit bağlanması özellikle bazı biyolojik elemanların yüzeylere bağlanması amacıyla sıkça kullanılan bir yöntemdir [81].

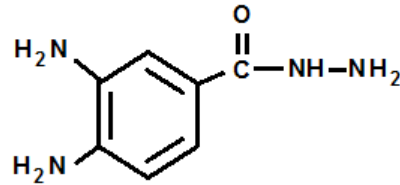


Şekil 10.4 Aminle modifiye ULTEM polimerinin glutaraldehit ile reaksiyonu

### DENEYSEL BÖLÜM

#### 11.1 Kimyasallar

Deneylerde kullanılan Etil Alkol (%99) ve Kloroform (%99), Carlo Erba Reagents firmasından temin edilmiştir. Dietilamin (%99), N,N-dimetiletilediamin (%98), Aseton (%99,8), n-Hekzan (%95), Metil Asetat (%99), n-Dekan (%95), n-Pentan (%95) ve n-Heptan (%99), Merck firmasından temin edilmiştir. Polieterimid-ULTEM 1000® reçinesi General Electric Plastic Division şirketinden, 3,4-Diaminobenzhidrazin (%97) Aldrich şirketinden, Amonyak (%28) ABCR şirketinden ve Glutaraldehit (%25) Alfa Aesar şirketinden temin edilmiştir.



Şekil 11.1 3,4-Diaminobenzhidrazin

#### 11.2 Cihazlar

- Stanford Research Systems Quartz Crystal Microbalance Oscillator
- Aalborg Command Module
- Bruker Avance 500 MHz Nuclear Magnetic Resonance
- Perkin Elmer Spectro One FTIR Spectrometer

### **11.3 ULTEM'in 3,4-diaminobenzhidrazin ile Modifikasyonu**

ULTEM'in modifikasyonu için ULTEM'in 197.2 mg/50 ml derişimde kloroformda hazırlanmış çözeltilisinden 20 mL alınarak balona kondu. Elde edilen bu çözeltiliye etil alkolde çözülmüş 101.9 mg 3,4-diaminobenzhidrazin ilave edildi. Elde edilen bulanık çözeltili yaklaşık 50-60°C'de 2 saat süreyle ılımlı bir şekilde ısıtıldı. Bu sürenin sonunda çözeltiliye polimerin çöktürülmesi için aşırı miktarda etil alkol ilave edildi. Elde edilen çökelti cam süzgeçten süzülerek etil alkolle birkaç kez yıkandı.

### **11.4 Polimerlerin Karakterizasyonu**

ULTEM'in modifikasyonu FTIR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. FTIR spektrumları ATR tekniğiyle kloroformlu polimer çözeltilerinden oluşturulan filmler halinde kaydedilmiştir. ULTEM ve hidrazinle modifiye ULTEM'in NMR spektrumları döteryumlanmış kloroform çözeltilerinde kaydedilmiştir. 3,4-diaminobenzhidrazin kloroformda çözülmediğinden NMR spektrumları döteryumlanmış metanolde kaydedilmiştir.

### **11.5 Kuvars Kristalin ULTEM ile Kaplanması**

ULTEM'in 197.2 mg/50 ml derişimdeki kloroformlu çözeltilisinden 50 µL bir mikropipet yardımıyla altın elektrot üzerine damlatılarak çözücünün uçması için oda koşullarında beklendi.

### **11.6 Kuvars Kristalin Modifiye ULTEM ile Kaplanması**

Ele geçen aminle modifiye ULTEM 25 mL kloroformda çözüldü. Bu çözeltiliden 50 µL bir mikropipet yardımıyla altın elektrot üzerine damlatılarak çözücünün uçması için oda koşullarında beklendi.

### **11.7 Modifiye ULTEM Kaplı Elektrotun Glutaraldehit ile Modifikasyonu**

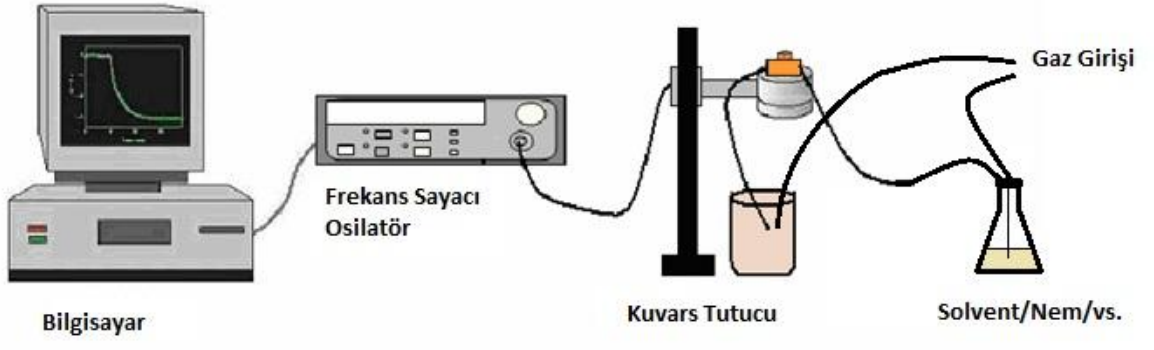
3,4-diaminobenzhidrazin ile modifiye ULTEM kaplı elektrot kapalı bir kap içinde 1 gün süreyle glutaraldehit buharı altında bırakılmıştır.

## 11.8 QCM Ölçümleri

Kuvars kristallerin polimer filmlerle kaplanması ve sensör özelliklerinin incelenmesi için rezonans frekansındaki kayma değerleri ölçülmüştür. Bunun için, önce kaplanmamış kristaller kristal tutucuya monte edilerek rezonans frekansları kaydedilmiştir. Kristalin tutucuya uygun bir şekilde yerleştirilmesi ölçümlerin tekrarlanabilirliği bakımından önemli bir parametre olduğundan bu montaj işlemi birkaç kez tekrar edilerek elektrotların doğru bir şekilde yerleştirilip yerleştirilmediği frekans değerleri okunarak kontrol edildi. Bu ölçümler aynı ortam koşullarında bir karşılaştırma yapmak amacıyla N<sub>2</sub> gazı atmosferinde yapıldı.

Elektrotların kaplanmamış haldeki rezonans frekansları kaydedildikten sonra polimer filmlerle kaplanan elektrotların yine N<sub>2</sub> atmosferi altında rezonans frekansları kaydedildi.

Polimer kaplanmış ve kaplanmamış elektrotların çeşitli analit gazlara karşı cevabı statik ve dinamik koşullarda olmak üzere oluşturulan atmosferlerde rezonans frekansındaki kaymanın zamana karşı ölçülmesiyle incelendi. Ölçümler 500 mL hacminde polipropilen bir kap içinde gerçekleştirilmiştir. Bunun için kristal tutucu, ticari nem sensörü, gaz giriş çıkış bağlantıları kabın kapağına monte edilerek dış ortamdan izole edilmiştir. Statik koşullardaki ölçümler incelenecek analit buharını oluşturmak üzere sıvı haldeki analitin kaba enjekte edilmesiyle yapılmıştır. Dinamik koşullardaki ölçümler ise bir kütle akış kontrol ünitesi/kütle akış metre yardımıyla gaz veya gaz karışımlarının ölçüm kabına belli bir akış hızında gönderilmesiyle yapılmıştır. Hazırlanan sensörlerin amin buharlarına cevabının incelenmesi için iki farklı yol izlenmiştir. Birincisi, nem içermeyen ortamda amin buharlarına cevabın ölçülmesi için azot gazı geçirilerek nemi alınmış kaba belli hacimlerde amin enjekte edilmesidir. İkincisi ise, su buharı ile doymuş olacak şekilde su ilave edilen kaba belli hacimlerde amin enjekte edilmesidir. Ölçüm sistemi Şekil 11.2'de görülmektedir. QCM cihazı bir RS232 arayüzle bilgisayara bağlanmış ve QCM cihazının mevcut yazılımı ile sonuçlar kaydedilmiştir.



Şekil 11.2 QCM ölçüm şeması

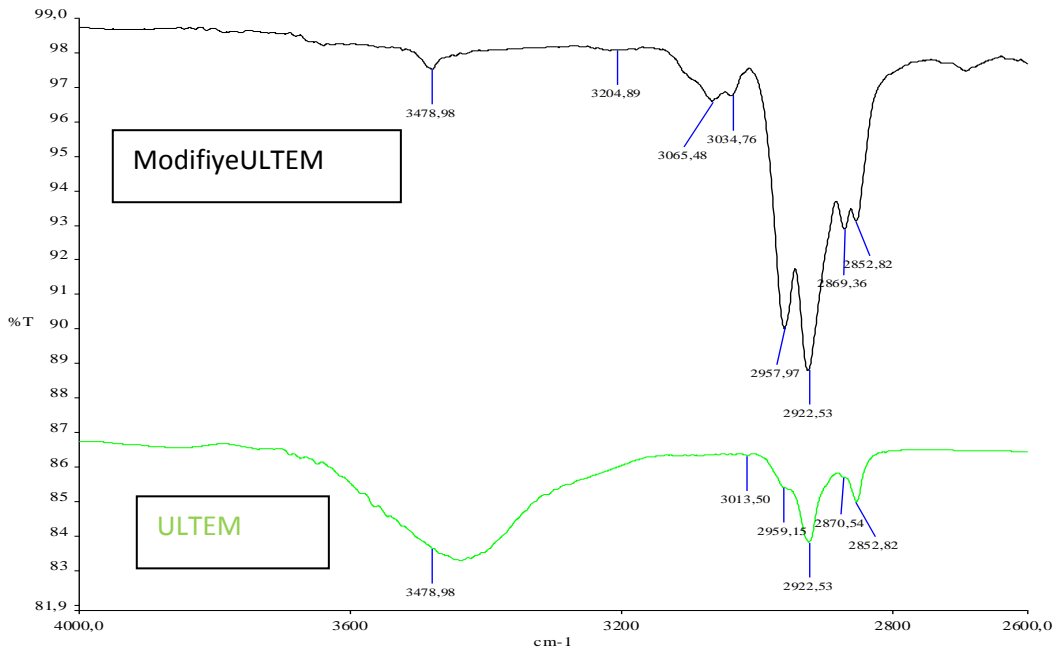
### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 12.1 FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

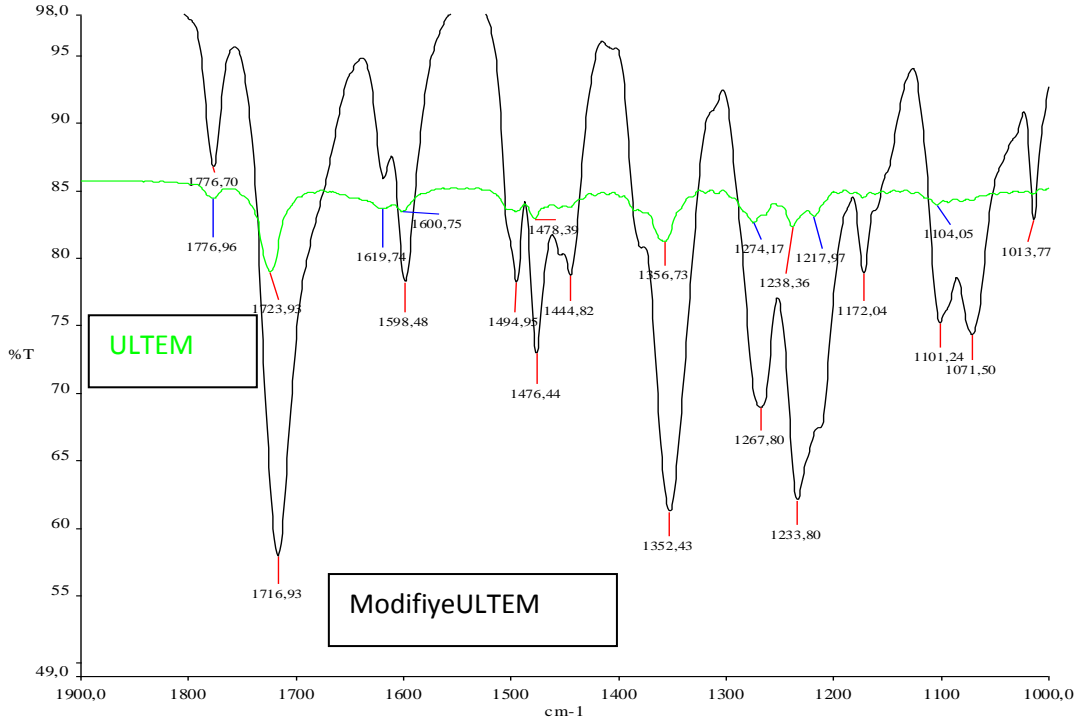
Şekil 12.1, 12.2 ve 12.3’de ULTEM ve 3,4-diaminobenzhidrazin ile modifikasyondan sonra elde edilen polimerin ve Şekil 12.4’de 3,4-diaminobenzhidrazin’in FTIR spektrumları görülmektedir. Çıplak gözle amber sarısı olduğu görülen ULTEM’in modifikasyondan sonra renginin daha koyu sarı-kahverengi olduğu gözlenmiştir. Modifikasyon sonucu  $3205\text{ cm}^{-1}$  ve  $3065\text{ cm}^{-1}$ ’de düşük şiddette  $-\text{NH}_2$  grubunun varlığına işaret eden yeni absorpsiyon bandları ortaya çıkmıştır.  $3000\text{ cm}^{-1}$ ’in biraz üstünde ve altında gözlenen diğer pikler sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Fonksiyonel grup bölgesinin diğer kısmında ULTEM’in modifikasyonunu gösteren belirgin bir amid piki (amid I, amid II) gözlenmemiştir. Buna karşın, ULTEM için  $1724\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen imid piki  $1717\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. Parmak izi bölgesinde gözlenen önemli bir değişiklik ULTEM için yaklaşık  $775\text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkan C=O eğilme titreşimi-imid deformasyonuna ait pikin yerinde önemli bir kayma olmamasına rağmen modifikasyon sonucu  $742\text{ cm}^{-1}$ ’de daha şiddetli ve  $-\text{NH}_2$  sallanma hareketine karşı geldiği düşünülen yeni bir pikin ortaya çıkması olmuştur. Bu pikin tam olarak uzaklaştırılamayan kloroformdan kaynaklanıp kaynaklanmadığının anlaşılması için kloroforma maruz bırakılan filmin spektrumu kaydedilmiş ve kloroforma ait pikin  $772\text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıktığı saptanmıştır. Bu sonuç  $742\text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkan pikin hidrazin molekülünden kaynaklandığını desteklemektedir. Literatürdeki benzer çalışmalarda çeşitli amin ve diamin bileşikleriyle modifikasyon sonucu polieterimid grubuna ait  $1777$  ve  $1717\text{ cm}^{-1}$ ’deki piklerin şiddetinin azaldığı  $1650\text{ cm}^{-1}$  ve  $1540\text{ cm}^{-1}$



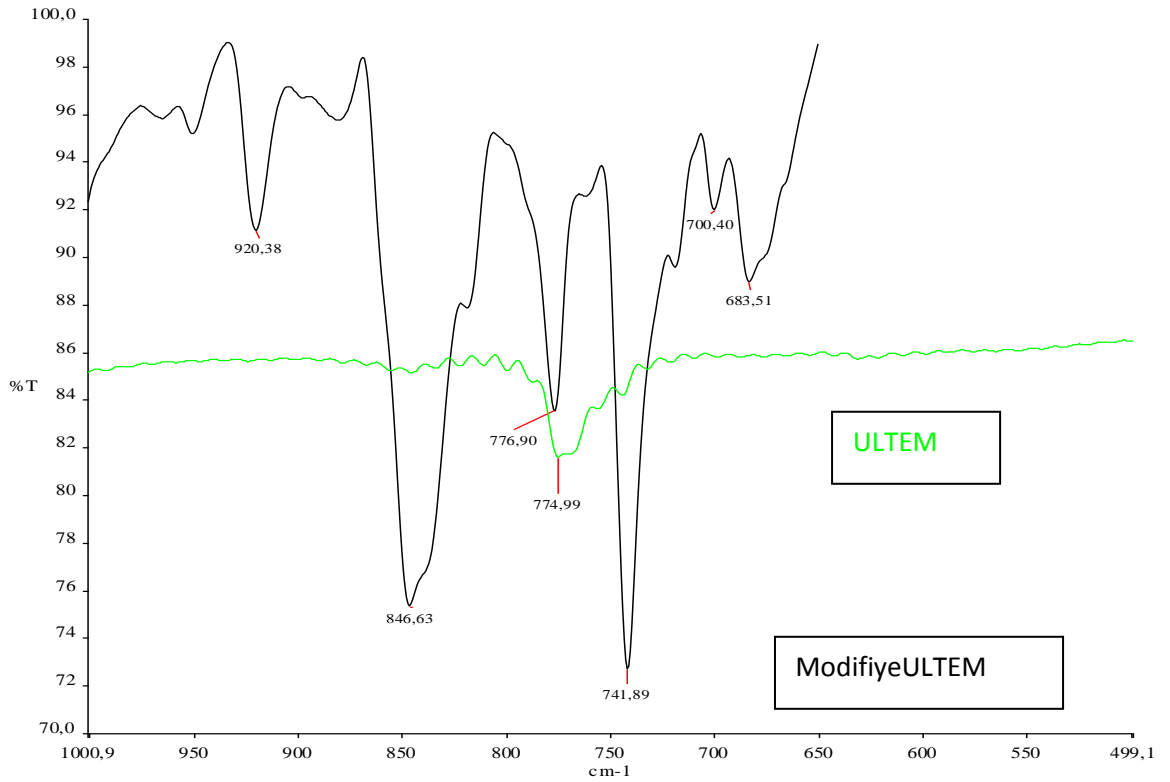
<sup>1</sup>,de amid bantlarının ortaya çıktığı bildirilmektedir. Ancak, çalışmalarda kullanılan poliimidin türüne, yapısına ve modifikasyon derecesine bağlı olarak bu değişimlerin belirgin bir şekilde gözlenemediği ileri sürülmektedir. Ayrıca, modifikasyonda kullanılan amin bileşiklerinin aromatik gruplar içermesi durumunda bu bölgedeki amid bantlarının aromatik bandlar yanında belirlenmesinin zorlaşacağı anlaşılabilir. Sonuç olarak, FTIR spektrumları ULTEM'in 3,4-diaminobenzhidrazin ile modifiye olduğunu, ancak modifikasyon derecesinin çok yüksek olmadığını göstermektedir.



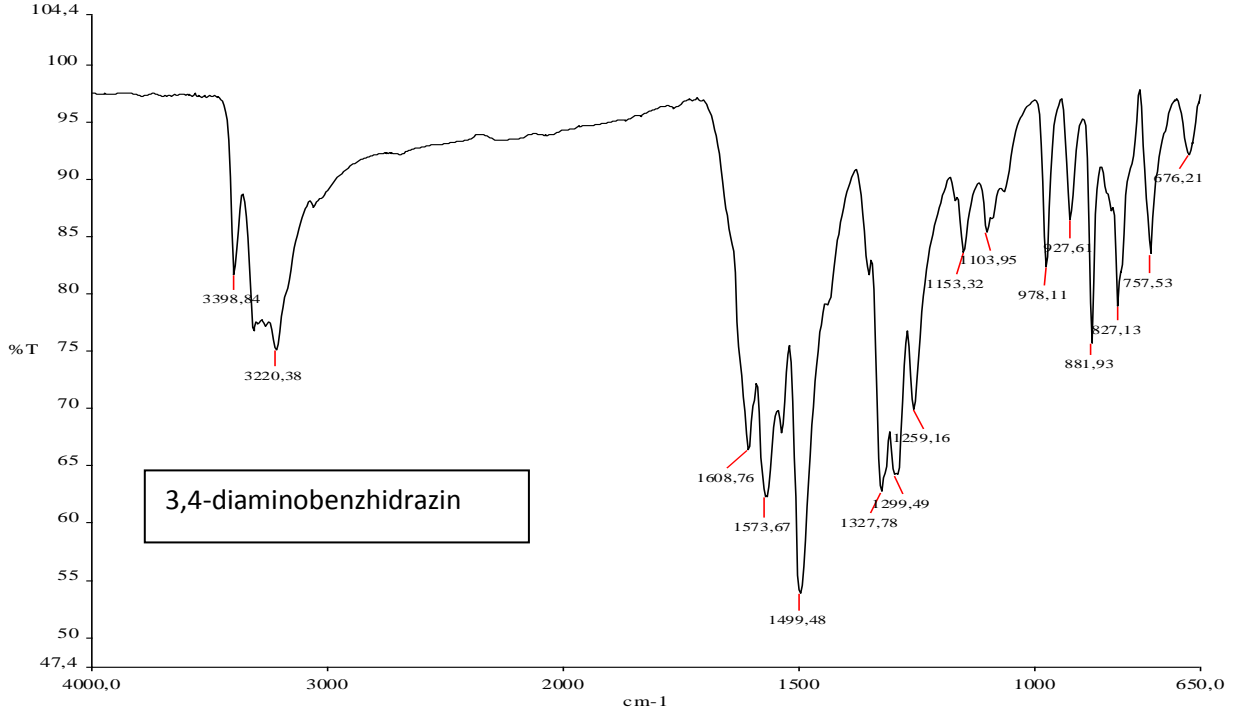
Şekil 12.1 Modifiye edilmiş ULTEM ve saf ULTEM polimerlerinin FTIR spektrumları



Şekil 12.2 Modifiye edilmiş ULTEM ve saf ULTEM polimerlerinin FTIR spektrumları



Şekil 12.3 Modifiye edilmiş ULTEM ve saf ULTEM polimerlerinin FTIR spektrumları



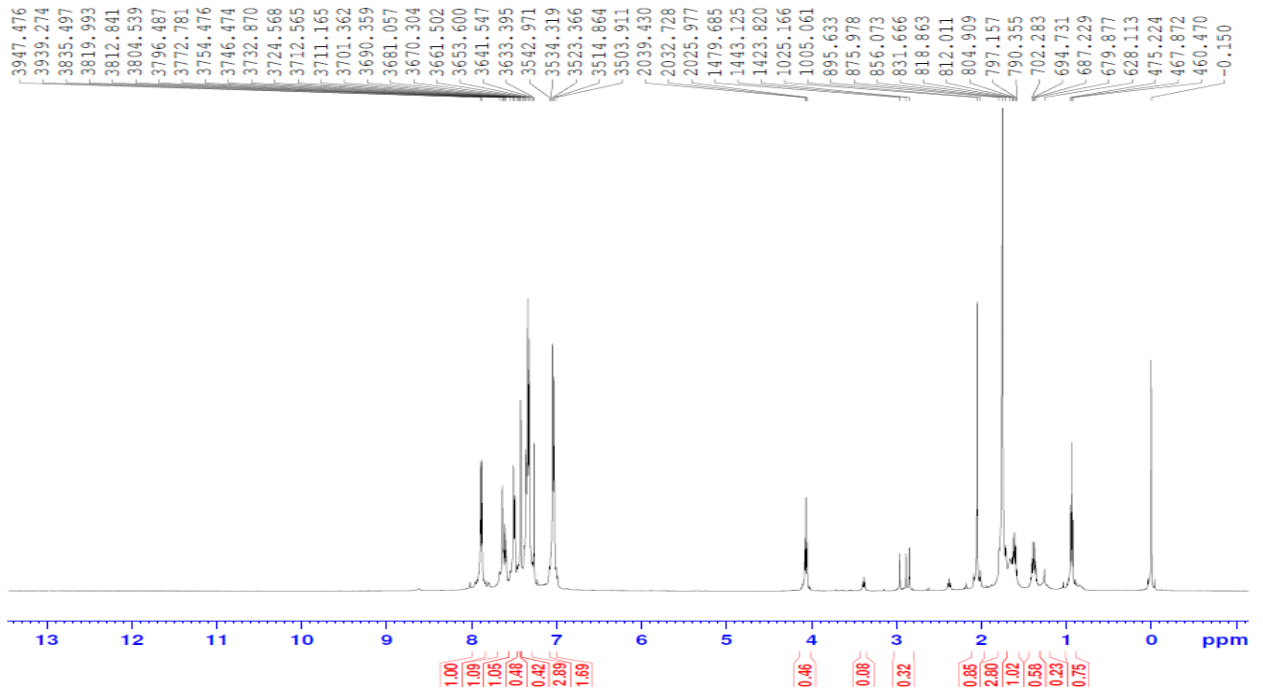
Şekil 12.4 3,4-diaminobenzhidrazin molekülünün FTIR spektrumu

## 12.2 NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

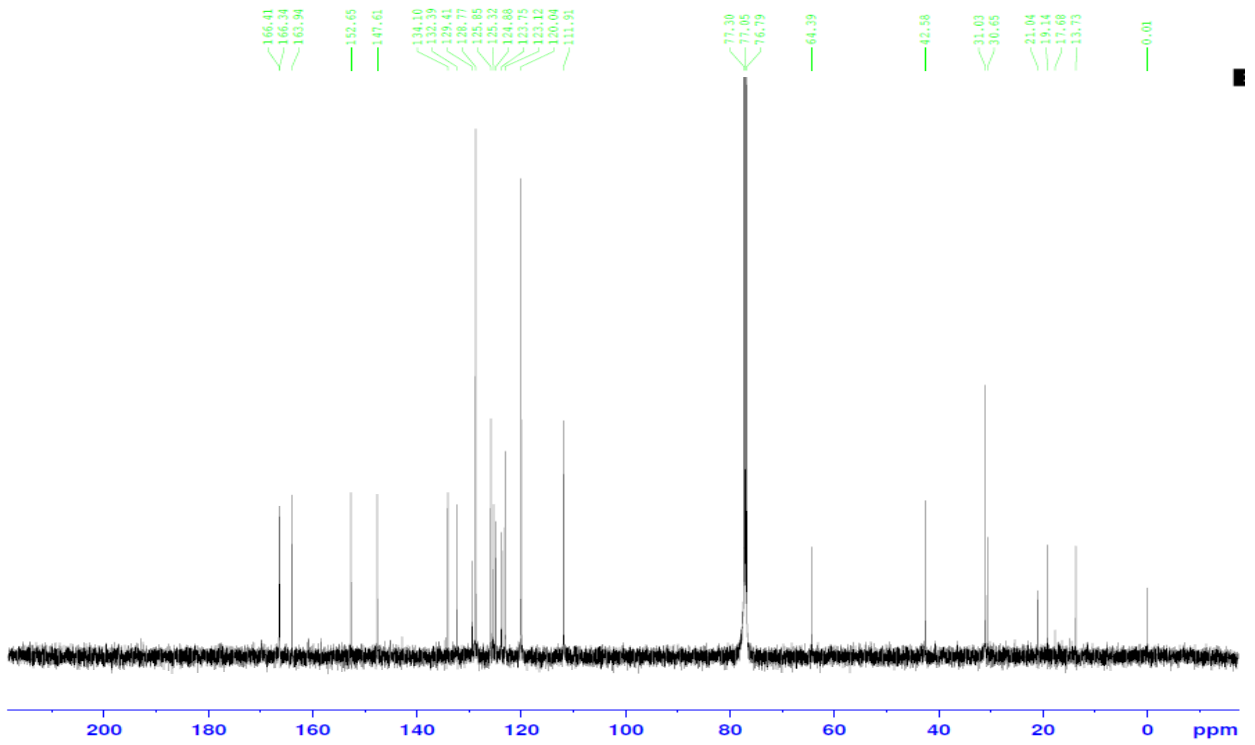
Şekil 12.5-11'de  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları görülmektedir. ULTEM1000 polimerinin  $\text{CDCl}_3$ 'te alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 7.89-7.03 ppm'de aromatik protonlar, 1.74 ppm'de metil protonları görülmektedir. Bu değerler literatür değerleriyle tam bir uyum içindedir. 3,4-diaminobenzhidrazin ile işlem sonucu elde edilen modifiye ULTEM polimerinin  $\text{CDCl}_3$ 'te alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 4.06, 2.85-2.96, 2.03, 1.4-1.6 ve 0.93 ppm'de yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bunlardan 4.06 ppm'deki pikin hidrazin molekülüne ait  $-\text{NH}_2$  protonlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Aromatik ve hidrazin  $-\text{NH}_2$  protonlarının kimyasal kayma değerlerinin bu değerler civarında olduğu bilinmektedir ve benzer amin bileşikleri için farklı çözücülerde bu değerlere yakın kimyasal kayma değerleri elde edilmiştir. 3,4-diaminobenzhidrazin kloroformda çözünmediğinden bu çözültide NMR spektrumu alınamamış ve modifiye ULTEM için gözlenen bu piklerin amin protonundan kaynaklandığı tam olarak desteklenememiştir. Modifiye ULTEM için yaklaşık 8.6 ppm'de şiddeti çok küçük pikin bağıl olarak daha az sayıdaki amid  $-\text{NH}$  protonundan kaynaklandığı söylenebilir. Bu pikin düşük şiddette olması, amid oluşumu gerçekleşmiş olsa dahi bunun derecesinin de çok düşük olduğunu göstermektedir. Bunun yanında, amid oluşumunun aromatik veya hidrazin

grubu amini üzerinden rastgele olarak gerçekleşme olasılığı da vardır. Buna göre, farklı kimyasal çevreye sahip farklı  $-NH_2$  ve  $-NH$  gruplarının varlığı mümkündür. Amin protonlarından kaynaklandığı düşünülen diğer piklerin bağlı şiddetleri dikkate alındığında ise ULTEM'in hidrazin bileşiğiyle modifikasyon derecesinin yüksek olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç beklenmediğinden, hidrazin bileşiğinin aşırısının modifiye ULTEM'in etil alkolle çöktürülmesi işlemi sırasında polimer kütlesi içinde kaldığı ve alkolle yıkama işlemleri sonunda uzaklaştırılmadığı düşünülmektedir. Ayrıca bir miktar etanolün polimer kütlesi içinde safsızlık olarak kaldığı anlaşılmaktadır. Etil alkolün  $CDCl_3$ 'deki  $^1H$  spektrumunda metil, metilen ve hidroksi grubu protonu için kimyasal kayma değerleri sırasıyla 1.24, 3.71 ve 1.51 ppm olarak verilmektedir. Yukarıda kimyasal kayma değerleri verilen diğer piklerin etil alkolden kaynaklandığı,  $^{13}C$  NMR spektrumlarında ortaya çıkan 13-21 ppm ve 64 ppm'deki piklerden de anlaşılmaktadır. ULTEM için etanolla bir işlem yapılmadığından bu pikler ortaya çıkmamıştır. Modifikasyon derecesi çok düşük olduğundan  $^{13}C$  NMR spektrumlarından da amid oluşumunu gösteren bir bulgu elde edilememiştir.

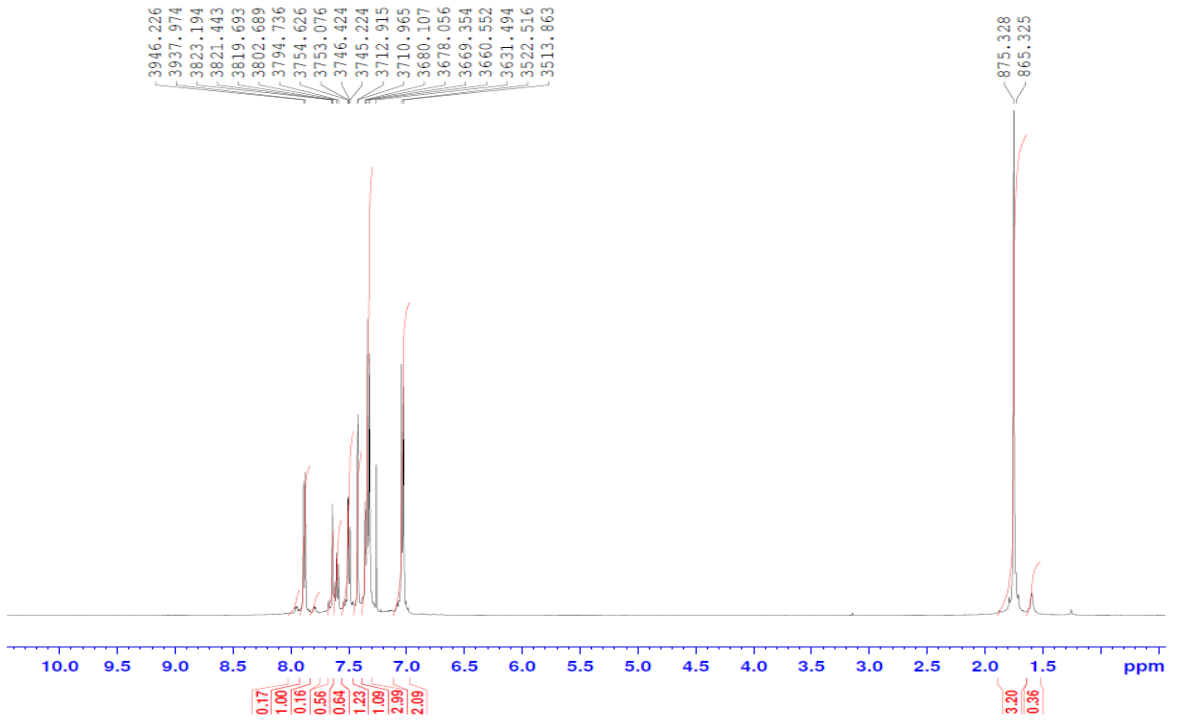
Gerek FTIR gerekse NMR sonuçları ULTEM'in 3,4-diaminobenzhidrazin ile modifikasyon derecesinin çok yüksek olmadığını göstermektedir. ULTEM'in aynı zamanda çözücüsü olan etilendiamin ile modifikasyonunun incelendiği bir çalışmada her 1000 birim imid halkasından ancak 8 biriminin modifiye olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada, modifikasyon sonunda serbest kalan ve alifatik karbona komşu  $-NH_2$  grubu protonlarının yaklaşık 2.7-2.8 ppm'de (d-DMSO içinde) ortaya çıktığı saptanmıştır. Amid  $-NH$  protonlarının kimyasal kayma değerlerinin ise aromatik protonların içinde yer aldığı bölgede ve düşük şiddette olduğu belirtilmiştir. Aynı maddelerle benzer modifikasyon işleminin gerçekleştirildiği bir diğer çalışmada etilendiaminle modifikasyonun % 4.7'e ulaştığı saptanmış, ancak, serbest amino veya amid grubunu gösteren herhangi bir NMR bulgusu verilmemiştir. Bu çalışmalarda protonların bağlı şiddetleri karşılaştırılarak bir değerlendirme de yapılmamıştır.



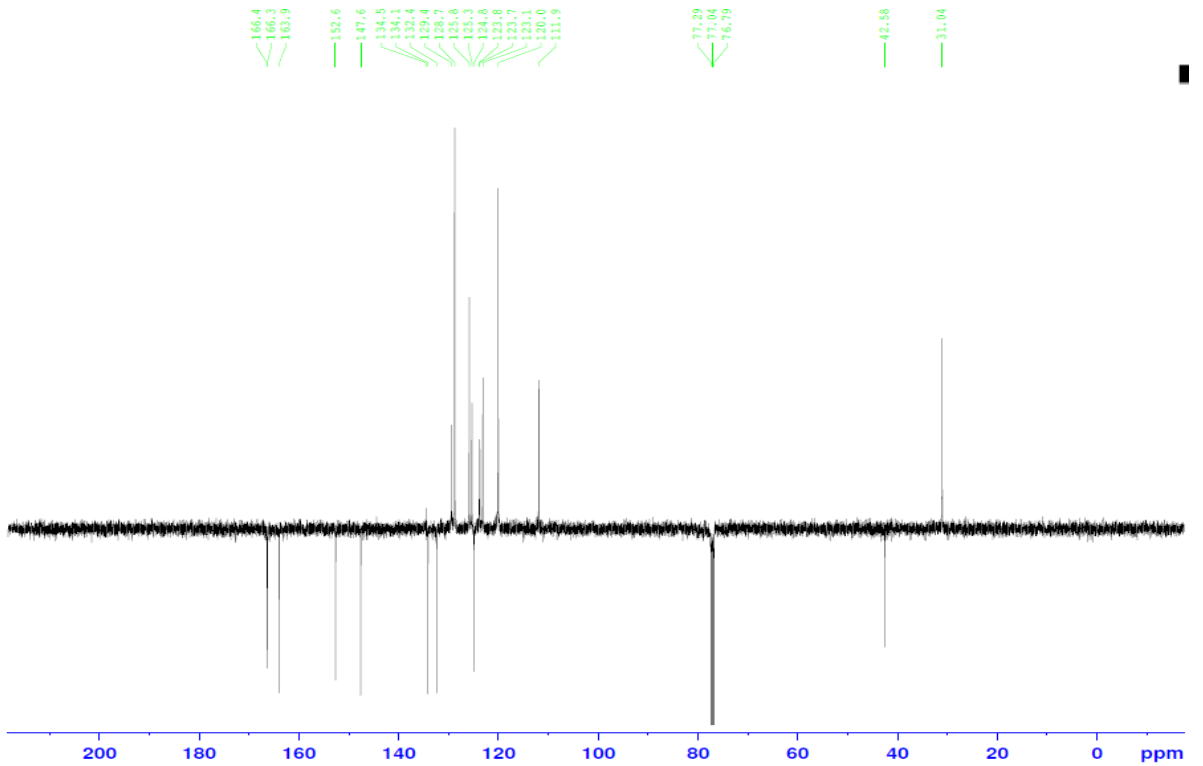
Şekil 12.5 Modifiye edilmiş ULTEM polimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



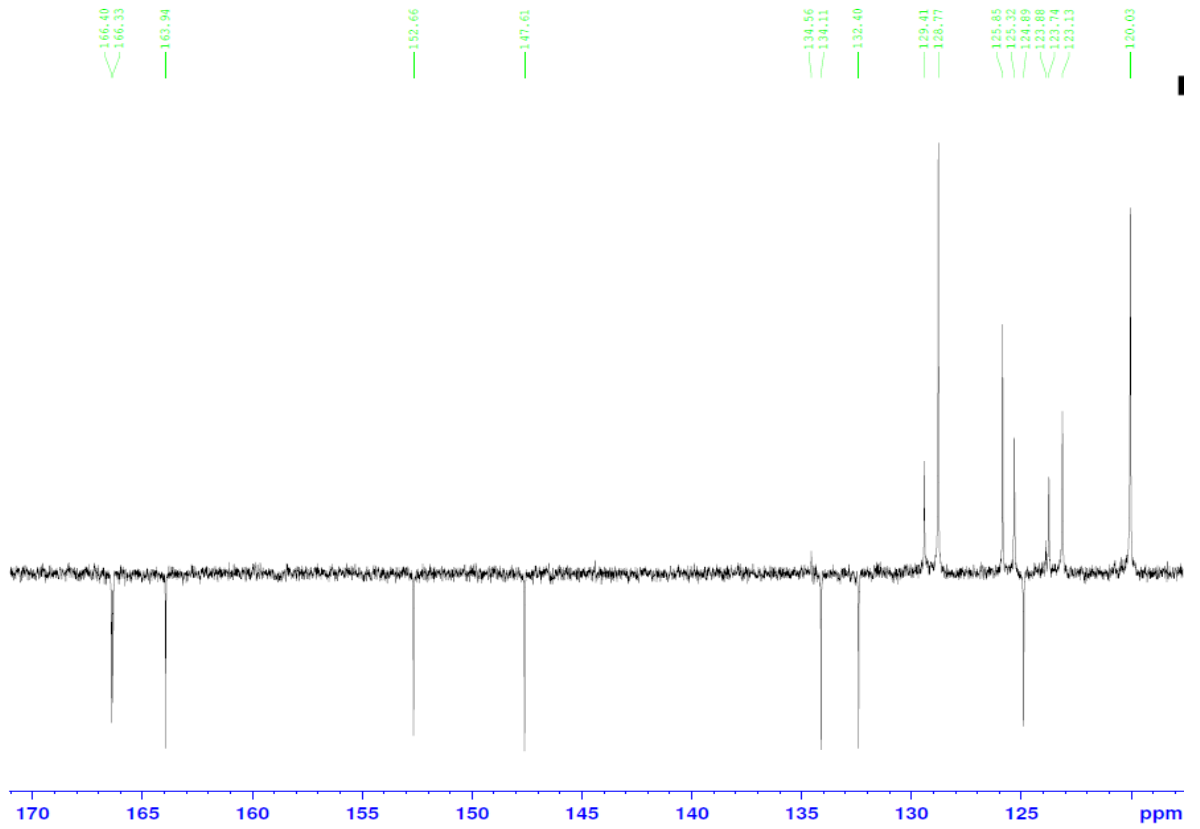
Şekil 12.6 Modifiye edilmiş ULTEM polimerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



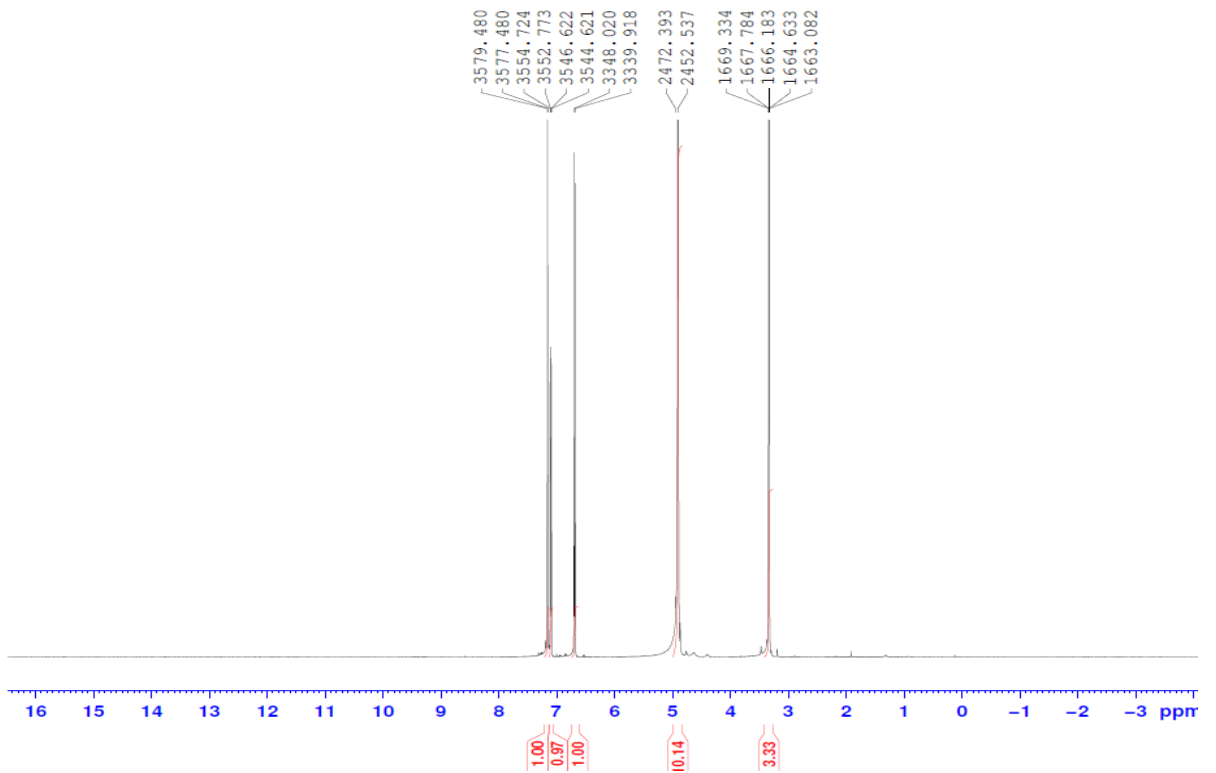
Şekil 12.7 Saf ULTEM polimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



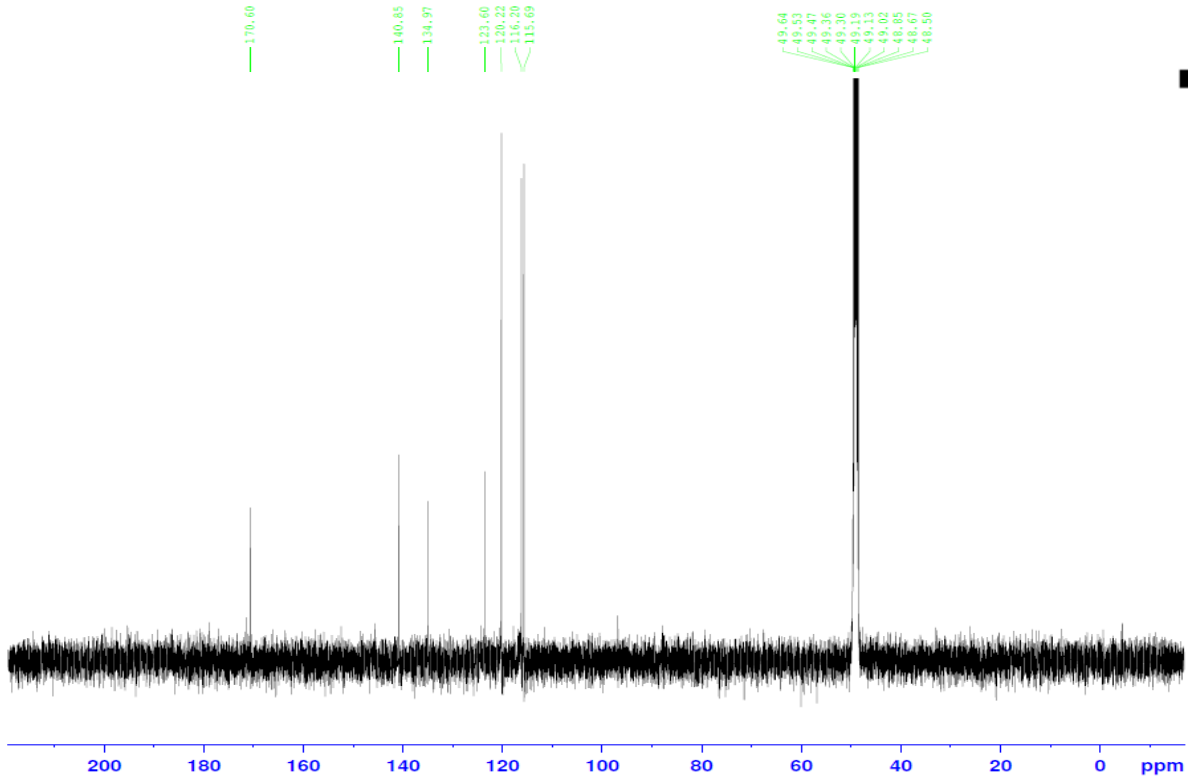
Şekil 12.8 Saf ULTEM polimerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 12.9 Saf ULTEM polimerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 12.10 3,4-diaminobenzhidrazin molekülünün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 12.11 3,4-diaminobenzhidrazin molekülünün <sup>13</sup>C NMR spektrumu

## 12.3 Algılama Özelliklerinin Değerlendirilmesi

### 12.3.1 ULTEM Kaplı Sensörün Algılama Özellikleri

#### 12.3.1.1 Nem Algılama Özellikleri

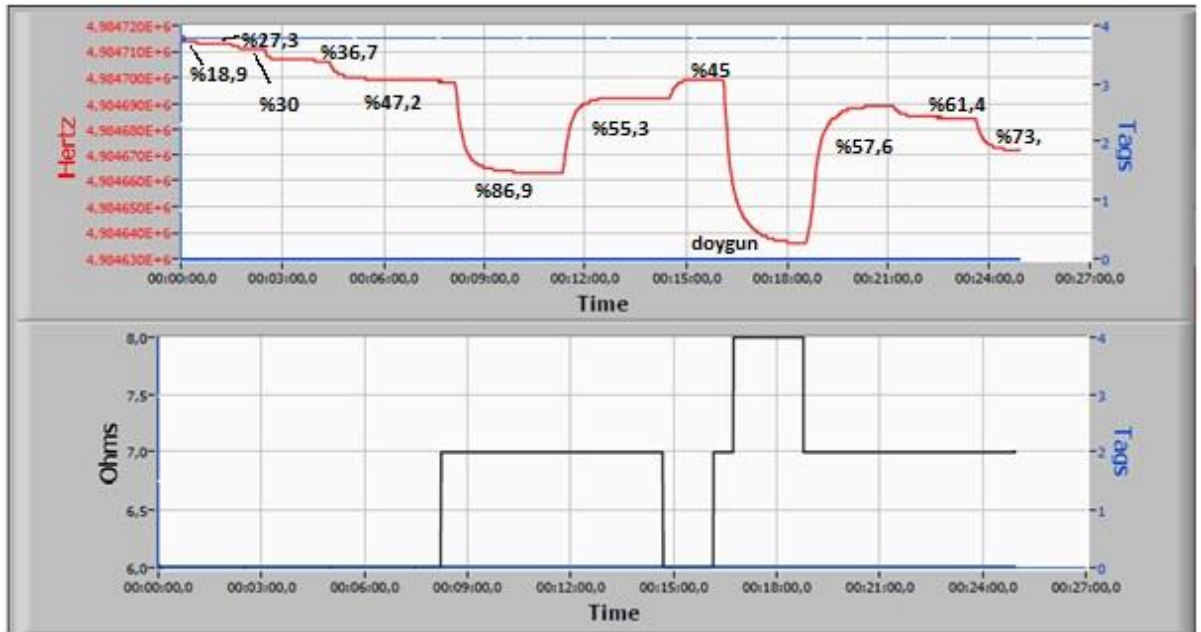
Kaplanmamış elektrodun rezonans frekansı 4989374 Hz olarak ölçülmüştür. Kloroform da hazırlanmış 20µl ULTEM çözeltisi (197,2 mg/50 ml) bir mikropipet yardımıyla elektrot üzerine damlatıldı. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra elektrot 1 gün oda koşullarında bekletildi. Daha sonra azot atmosferi altında ( %18.9 bağıl nem) rezonans frekansı 4984719,0 Hz olarak ölçüldü. Elektroda kaplanan polimer kütlesi 78.88 µg olup buna karşı gelen teorik frekans kayma değeri Sauerbrey eşitliğinden 4464.6 Hz (78.88 µg x 56.6 Hz/µg) olarak hesaplanmıştır. Gözlenen frekans kayması 4655 Hz olduğundan kütle artışının beklenen frekans kaymasıyla uyum içinde olduğu görülmektedir.

ULTEM kaplı bu elektrodun, saf ve nemle doymuş azotun akış hızlarının ayarlanmasıyla elde edilen farklı bağıl nem ortamlarında zamana bağlı rezonans frekansı değerleri Şekil 12.12'de görülmektedir. Deneylerde ortam koşulları bağıl nem miktarı artacak veya



azalacak şekilde değiştirilmiştir. Bağıl nem değerleri ve denge rezonans frekansı değerleri Çizelge 10.3'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ortamın bağıl nem miktarı arttıkça rezonans frekans değerleri düzenli olarak azalmakta ve denge cevabına yaklaşık 3 dakikada ulaşılmaktadır. Buna göre nem ULTEM tarafından belli bir derecede adsorplanmaktadır. Görüldüğü gibi adsorplanan nem hızla desorpsiyona uğramakta ve rezonans frekansı artmaktadır.

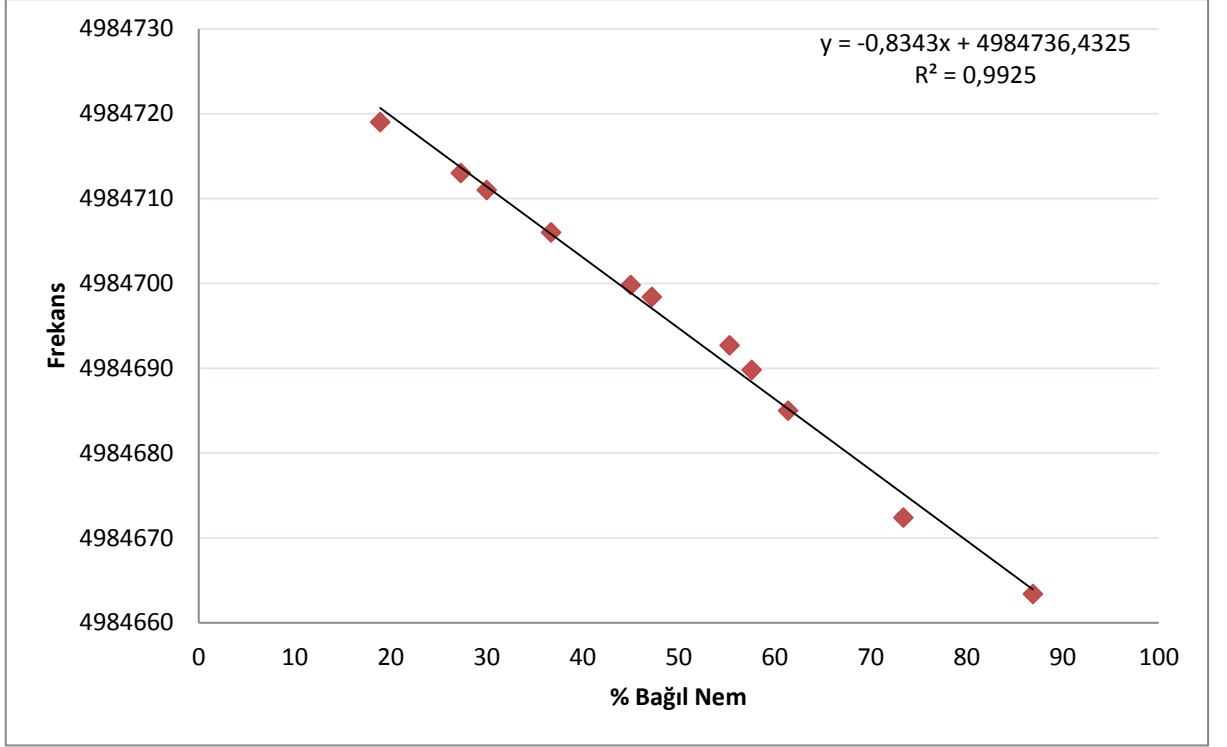
Şekil 12.13'de ise denge rezonans frekansı değerleri ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişki verilmiştir. Bağıl nem miktarı ile rezonans frekansı arasında doğrusal bir ilişki ( $y = -0.8343x + 4984732$ ,  $R^2 = 0.9925$ ) bulunmaktadır. Bu grafikten % 5 – 95 bağıl nem aralığında rezonans frekansındaki toplam kayma değeri 75 Hz olarak hesaplanmıştır.



Şekil 12.12 ULTEM kaplı elektrodun rezonans frekansının bağıl nem miktarına bağlı olarak zamanla değişimi

Çizelge 12.1 Bağıl nem değerleri ve bunlara karşı gelen denge rezonans frekansları

Nem (%)	Frekans (Hz)
18,9	4984719
27,3	4984713
30	4984711
36,7	4984706
47,2	4984698,4
86,9	4984663,4
55,3	4984692,7
45	4984699,8
57,6	4984689,8
61,4	4984685
73,4	4984672,4
Doygun	4984636,7



Şekil 12.13 Denge rezonans frekans değerleri ile bağıl nem değerleri arasındaki ilişki

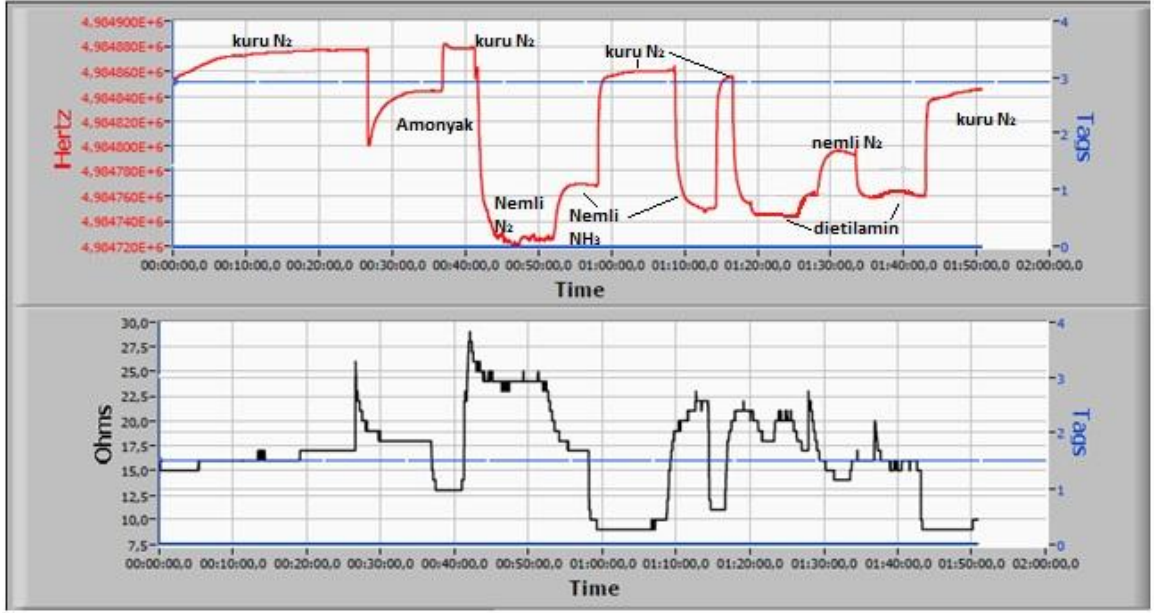
### 12.3.1.2 Amin Buharlarını Algılama Özellikleri

ULTEM polimeri tek başına bir amin duyarlı sensör olarak düşünülmemesine rağmen bunun bazı amin buharlarına karşı verdiği cevaplar incelenerek aminlerle ULTEM arasındaki etkileşimin derecesi, fiziksel veya kimyasal doğası modifiye ULTEM ile kıyaslanmak istenmiştir. Bunun için amonyak ve dietilamin ile doymuş nemli ve nemsiz koşullarda rezonans frekansındaki değişim incelenmiştir. Aminlerin çalışılan kapalı ortamda doymuşluk konsantrasyonunda olduğu koşulların elde edilmesi ve bunun için gerekli amin miktarlarının hesaplanmasında, bu bileşiklerin 20 °C'deki doymuşluk buhar basınçlarından yararlanılmıştır. İdeal gaz denklemi ( $PV=(m/M)RT$ ) ve  $d=m/V$  eşitliği yardımıyla 0.5 l'lik kapta doymuşluk buhar basıncı için gerekli minimum amin bileşiği hacmi hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 12.2'de verilmektedir. Doymuşluk için gerekli su hacmi de bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla bu tabloda verilmiştir. Burada belirtmek gerekir ki, amonyak % 28'lik sulu çözeltisi halindedir ve verilen buhar basıncı bu çözeltiliye aittir. Şekil 12.14'de çeşitli koşullarda bu sensörün amonyak ve dietilamine karşı cevapları görülmektedir. % 28'lik amonyak çözeltisinin aşırısının bulunduğu, amonyak buharı ile doymuş ortamda rezonans frekansında yaklaşık 40 Hz'lik bir düşme olmuş, daha sonra azot atmosferi altında rezonans frekansı ilk değerine geri

dönümüştür. Nemle doymuş azot atmosferi altında ise rezonans frekansında yaklaşık 160 Hz'lik bir düşme olmuş, bu nemle doymuş azot gazı amonyak çözeltisinden geçirildiğinde, frekansta bir artma olmuş ve başlangıçtakine göre yaklaşık 110 Hz'lik bir düşmeye karşı gelen bir değişim olmuştur. Bu aşamadan sonra nemsiz azot atmosferi altında rezonans frekansının başlangıçtaki değerine geri dönmesi tam olmamıştır. Nemle doymuş dietilamin atmosferi altında da rezonans frekansı nemle doymuş azot atmosferi altındaki rezonans frekansından yüksek olmuştur. Amonyak ve dietil amin varlığında rezonans frekansındaki kaymalar düzensizdir ve bunların varlığında tekrarlanabilir cevaplar almak ve başlangıçtaki rezonans frekansı değerlerine ulaşmak mümkün olmamaktadır. Ayrıca bu sensörün neme karşı hassasiyetinin de aminle etkileşim sonrasında azaldığı anlaşılmaktadır. Ortamda nem olmasının ULTEM ile amonyak veya dietilamin arasında kimyasal bir etkileşime ve kalıcı bir kütle artışına neden olduğu düşünülmektedir. ULTEM ile aminler arasında kimyasal reaksiyonlar olduğu bilinmektedir (bkz. Bölüm **10.3**)

Çizelge 12.2 Aminlerin 20 °C'deki doymuşluk buhar basınçları ve 0.5 l'lik kaptaki gerekli amin bileşiği hacimleri

<b>Amin Bileşiği</b>	<b>Doymuşluk Buhar Basıncı (mmHg)</b>	<b>Gerekli Minimum Hacim (µL)</b>
Amonyak (% 28)	500	262
Dietilamin (% 99)	253	715
N,N-Dimetiletildiamin (% 98)	29	85
Su	17.8	88



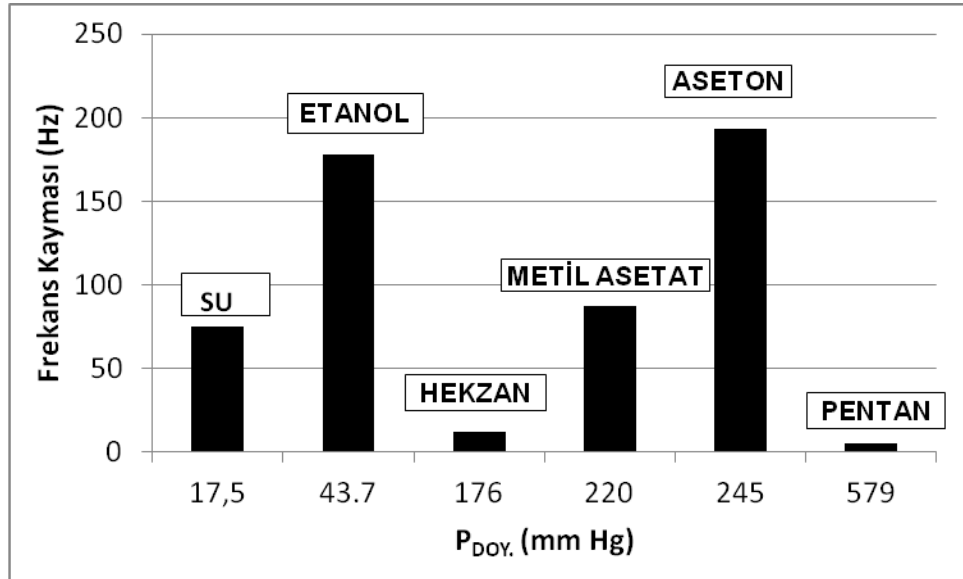
Şekil 12.14 ULTEM elektrotun nemli ve nemsiz ortamlarda amonyak ve dietilamine karşı gösterdiği frekans ve direnç değişimi

### 12.3.1.3 Çözücü Buharlarını Algılama Özellikleri

ULTEM polimerinin, modifiye edilmiş ULTEM ile karşılaştırılma amacıyla çeşitli çözücülere karşı cevapları incelendi. İlk olarak ULTEM kaplı elektrotun bulunduğu ortama azot gazı gönderildi ve nem değerinin sabitlenmesi sağlandı. Her çözücüyle çalışmadan sonra bu işlem tekrarlandı. Ölçülen bağıl nem yüzdeleri Çizelge 12.3'de verilmiştir. Bağıl nem yüzdesi % 19-22.7 arasında ölçülmüştür. Çizelge 12.3'de çözücülerin doymun buhar basınçları, başlangıçtaki ve çözücü varlığındaki frekans değerleri ve bu değerler arasındaki farklar verilmiş, Şekil 12.15'de su için elde edilen değer (frekans kayması= 75 Hz) de gösterilmiştir.

Çizelge 12.3 Çeşitli çözücülere karşı ULTEM kaplı sensörün cevaplarına ilişkin bazı değerler

Doygun Çözücü Buharı	Çözücü Doygunluk Buhar Basıncı (mm Hg)	Başlangıç Frekansı (Hz)	Doygunluk Cevabına Karşı Gelen Frekans (Hz)	Frekans Kayması (Hz)	Başlangıçta Ölçülen Bağıl Nem (%)
Metil asetat	220	4984752	4984665	87	22,7
Aseton	245	4984741	4984548	193	19,3
Etanol	43.7	4984835	4984657	178	21,7
Pentan	579	4984814	4984809	5	19
Hekzan	176	4984814	4984802	12	19



Şekil 12.15 Doygun çözücü buharları altında ULTEM polimeri kaplı sensörde ölçülen toplam rezonans frekansı kaymaları

Elde edilen sonuçlara göre ULTEM'in hekzan ve heptana karşı cevabı bunların buhar basınçları nispeten yüksek olmasına karşın çok küçüktür. Etil alkol ve asetonun cevabı suya oranla daha büyük olmuştur. Suyun en düşük buhar basıncına sahip çözücü olmasına karşın cevap vermesi ULTEM tarafından tutulduğunu göstermektedir. Su ve

etanolün yüksek bir kütle artışına neden olması bu çözücülerle ULTEM'in polar grupları arasında (eter ve imid) bir etkileşim olmasına bağlanabilir.

### **12.3.2 Modifiye ULTEM Kaplı Sensörün Algılama Özellikleri**

Sensör bölüm **11.3** ve **11.7'**de anlatılan şekilde modifiye edildikten sonra azot atmosferi altında ölçülen frekans değeri 4971326 Hz olarak kaydedildi. Bu sensörün nem, amin ve çözücü buharlarına karşı cevapları ULTEM kaplı elektrotun cevaplarıyla karşılaştırılarak duyarlılık ve seçicilik bakımından bir fark olup olmadığı incelendi.

#### **12.3.2.1 Nem Algılama Özellikleri**

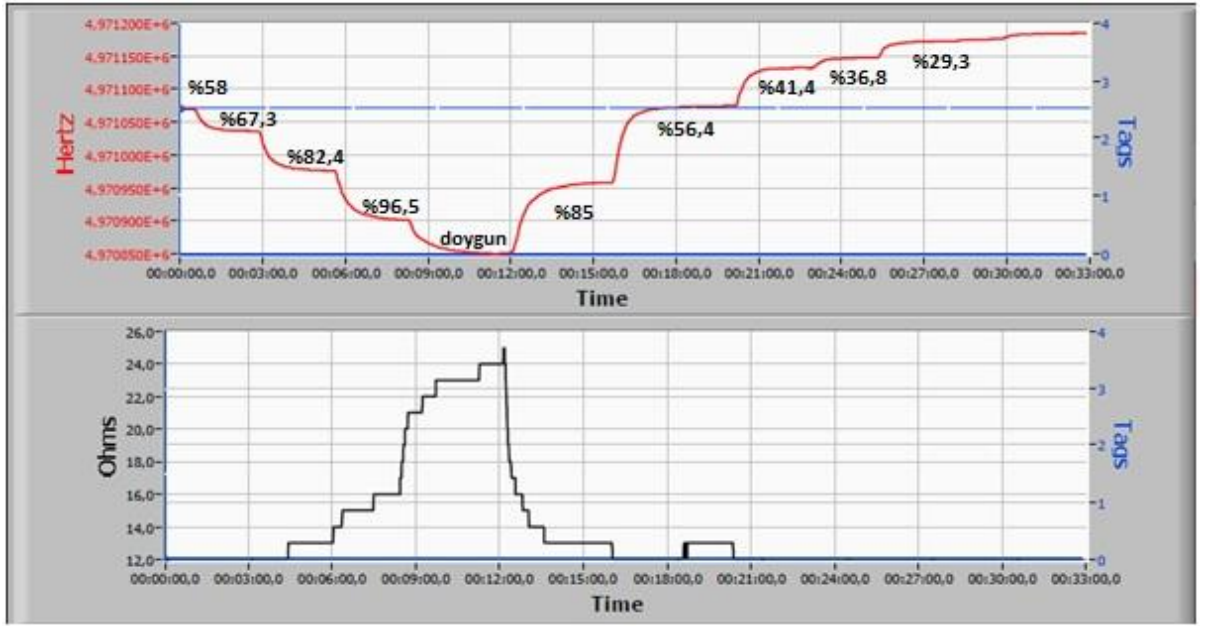
Bu sensör ile bağıl nem tayininde, nemle doymuş azot ve azot gazının akış hızları ayarlanarak farklı bağıl nem değerlerine sahip ortamlar elde edildi. Bunun için, kaynağından sabit bir hızla akan gazların gaz akış hızları bir "T" vana yardımıyla değiştirildi. Denemelerde önce düşük bağıl nem ortamlarından yüksek bağıl nem ortamlarına daha sonra yüksek bağıl nem ortamlarından düşük bağıl nem ortamlarına doğru nem miktarları ayarlanarak sensörün tekrarlanabilir cevaplar verip vermediği incelendi. Bu şekilde sensörün bağıl nem ölçümlerinde bir histeri gösterip göstermediği de anlaşılmaktadır. Çizelge 12.4'de bağıl nem ve frekans değerleri, Şekil 12.16 a ve b'de bağıl nem miktarının değişmesi ile zamana bağlı olarak sırasıyla rezonans frekansı ve direnç değerlerindeki değişim görülmektedir. Şekil 12.17 a ve b'de ise ölçümlere yüksek nemli ortamdan düşük nemli ortama geçiş şeklinde devam edildiğinde elde edilen değişimler verilmiştir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi bağıl nem miktarı değiştirildiğinde cevap zamanı (doymuşluk cevabının %90'ı) yaklaşık 2-3 dakika olmakta, frekans ve direnç değerleri oldukça düzenli bir şekilde değişmektedir. Şekil 12.18'de bağıl nem miktarı ile bütün bu ölçüm serileri için ölçülen frekans değerleri arasında çizilen grafikten görüldüğü gibi bağıl nem miktarı ile frekans değerleri arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır ( $y = -3,9153x + 4971294$ ,  $R^2 = 0,9965$ ) Bu grafikte düşük nemden yüksek neme doğru değiştirilen değerler "o" sembolü ile, yüksek nemden düşük neme doğru değiştirilen değerler "o" sembolü ile gösterilmiştir. Görüldüğü gibi benzer bağıl nem ortamları için ölçülen frekans ve direnç değerleri birbirine çok yakındır. Buna göre sensör tekrarlanabilirliği yüksek cevaplar vermektedir. Elde edilen

bu sonuçlara göre % 5-95 bağıl nem aralığında rezonans frekansındaki toplam kayma 350 Hz olmaktadır. ULTEM esaslı sensörün aynı bağıl nem aralığında rezonans frekansındaki toplam kayma yaklaşık 75 Hz olarak elde edilmişti (bkz. Bölüm **12.3.1.1**). Buna göre modifiye ULTEM esaslı sensörün neme duyarlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Suyu seven aldehit grupları taşıyan polimerin neme duyarlılığının daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur.

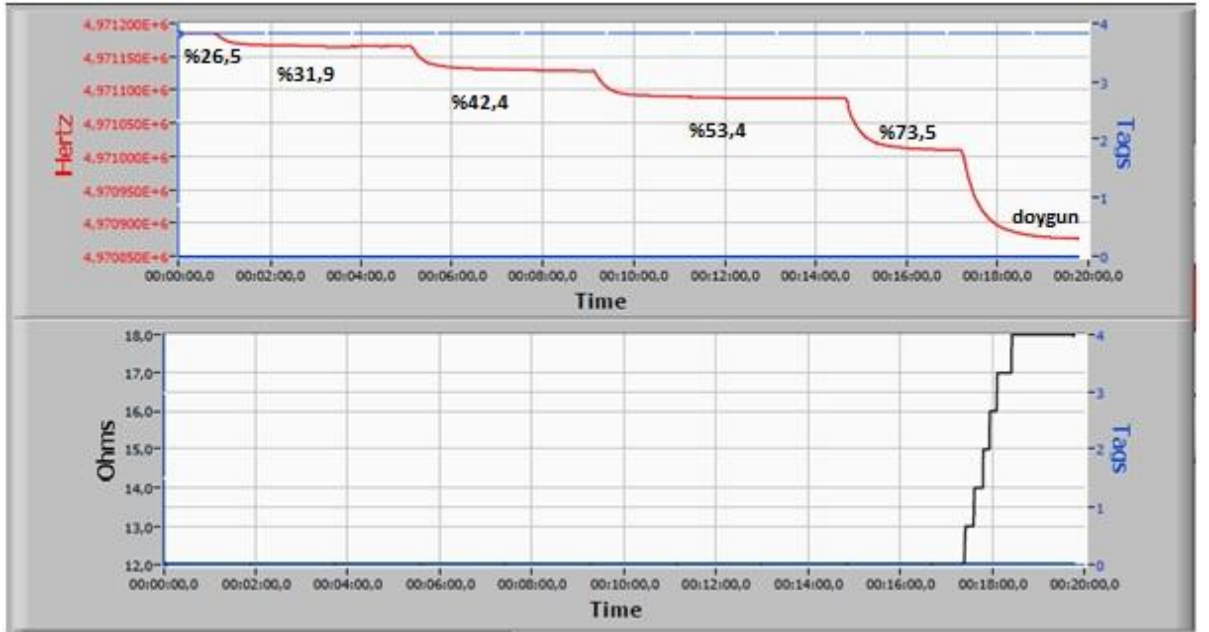
Çizelge 12.4 Modifiye ULTEM elektrotun bağıl nem ve buna karşılık gelen frekans değişimleri

Nem (%)	Frekans
58,0	4971070,1
67,3	4971036,5
82,4	4970976,9
96,5	4970902,5
85,0	4970958,6
56,4	4971075,1
41,0	4971132,9
36,8	4971148,7
29,3	4971176,0
26,5	4971185,0
31,9	4971165,6
42,4	4971128,9
53,4	4971088,0
73,5	4971010,3

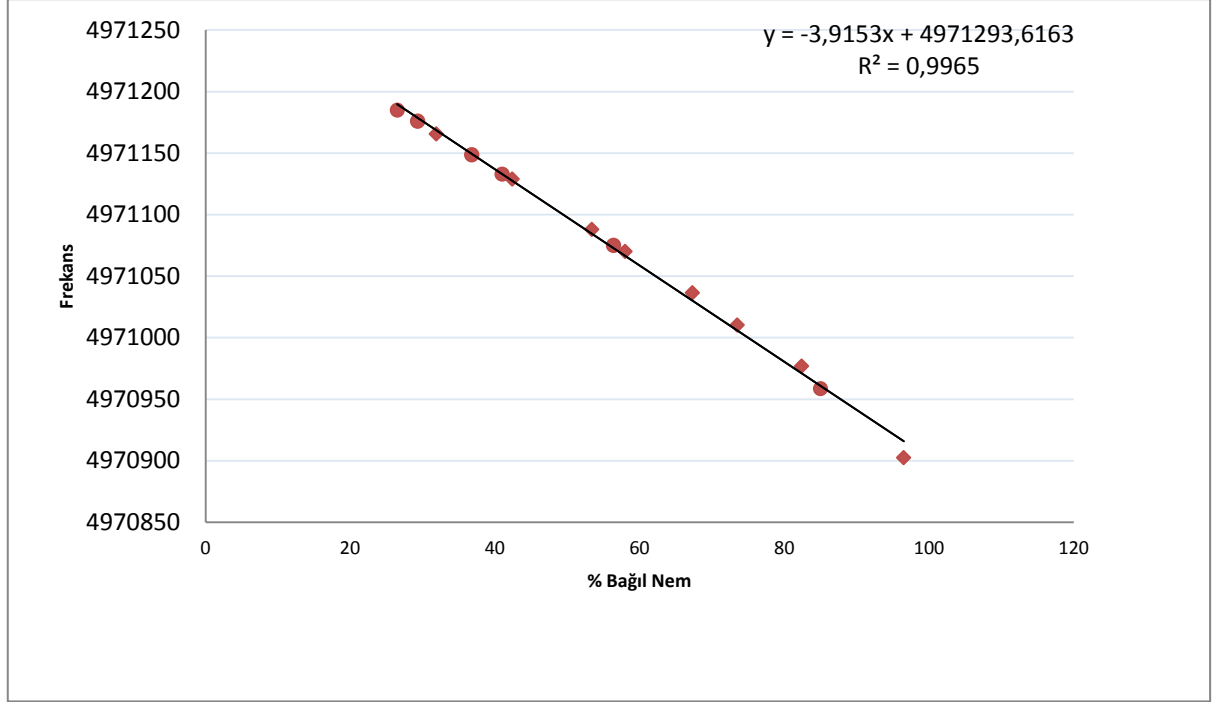




Şekil 12.16 Modifiye ULTEM elektrotun bağıl nem miktarının basamaklı bir şekilde artırıldığı ve azaltıldığı ortamlarda a) frekans, b) direnç değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi

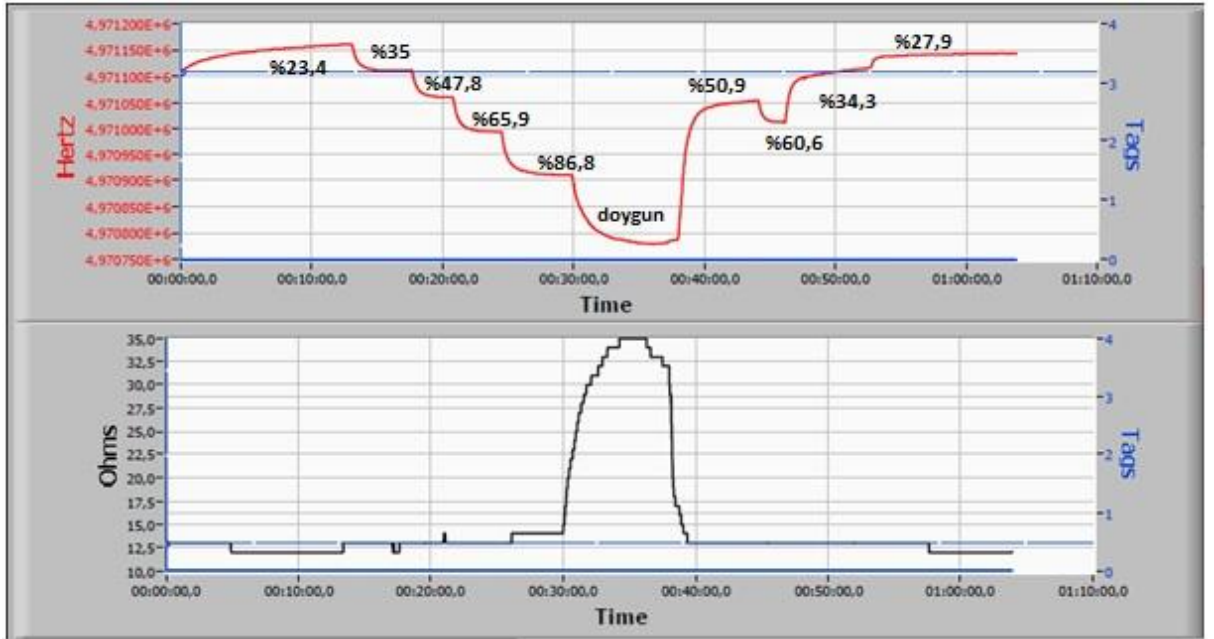


Şekil 12.17 Modifiye ULTEM elektrot ile ölçümlere yüksek nemli ortamdan düşük nemli ortama basamaklı geçiş şeklinde devam edildiğinde a) frekans, b) direnç değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 12.18 Modifiye ULTEM elektrot için rezonans frekansının bağıl nem miktarına bağlı değişimi

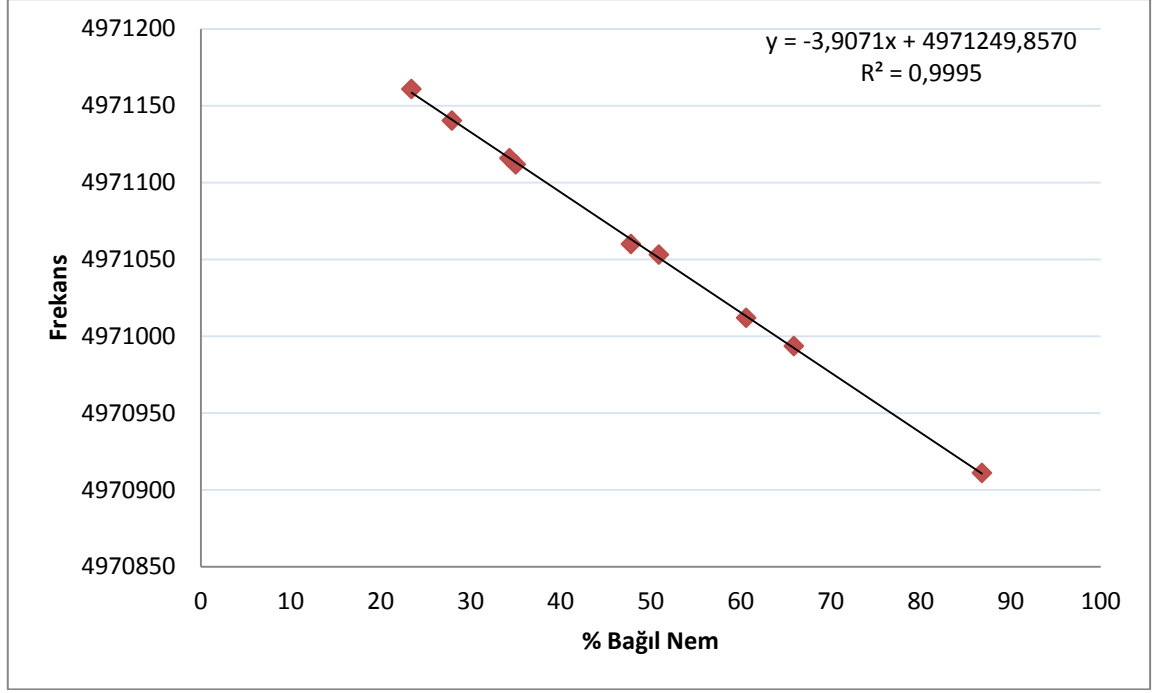
Bu sensörün ömrü, farklı günlerde yapılan bir seri bağıl nem ölçümlerinde elde edilen cevapların, duyarlılık ve tekrarlanabilirlik bakımından önceki cevaplardan farklı olup olmadığının ölçülmesiyle incelendi. Şekil 12.19’de ilk ölçüm serisinden (Şekil 12.16, 12.17) 5 gün sonra tekrarlanan ölçümlerde elde edilen sonuçlar değişimi görülmektedir. Çizelge 12.5’de bu denemede elde edilen bağıl nem ve rezonans frekansı değerleri verilmiştir. Şekil 12.20 ise elde edilen sonuçlara göre rezonans frekansının bağıl nem miktarına göre değişim grafiği görülmektedir. Bu ölçümlerde de rezonans frekansı ve bağıl nem miktarı arasında yüksek korelasyonlu doğrusal bir ilişki elde edilmiştir ( $y = -3,9103x + 4971250$ ,  $R^2 = 0,9995$ ). Kalibrasyon doğrusunun eğimi, daha önceki ölçüm serisi için elde edilen eğimle karşılaştırıldığında sensörün kalibrasyon duyarlılığının bu zaman periyodu boyunca değişmediği görülmektedir. Buna karşılık, kalibrasyon doğrularından daha sonraki ölçüm serisinde elde edilen frekans değerlerinin önceki seride elde edilen frekans değerlerinden aynı bağıl nem miktarları için yaklaşık 40 Hz daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 12.19 Modifiye ULTEM elektrotun bağıl nem miktarının basamaklı bir şekilde arttırıldığı ve azaltıldığı ortamlarda a) frekans, b) direnç değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi

Çizelge 12.5 İlk nem denemesinden 5 gün sonra yapılan deneyde ölçülen değerler

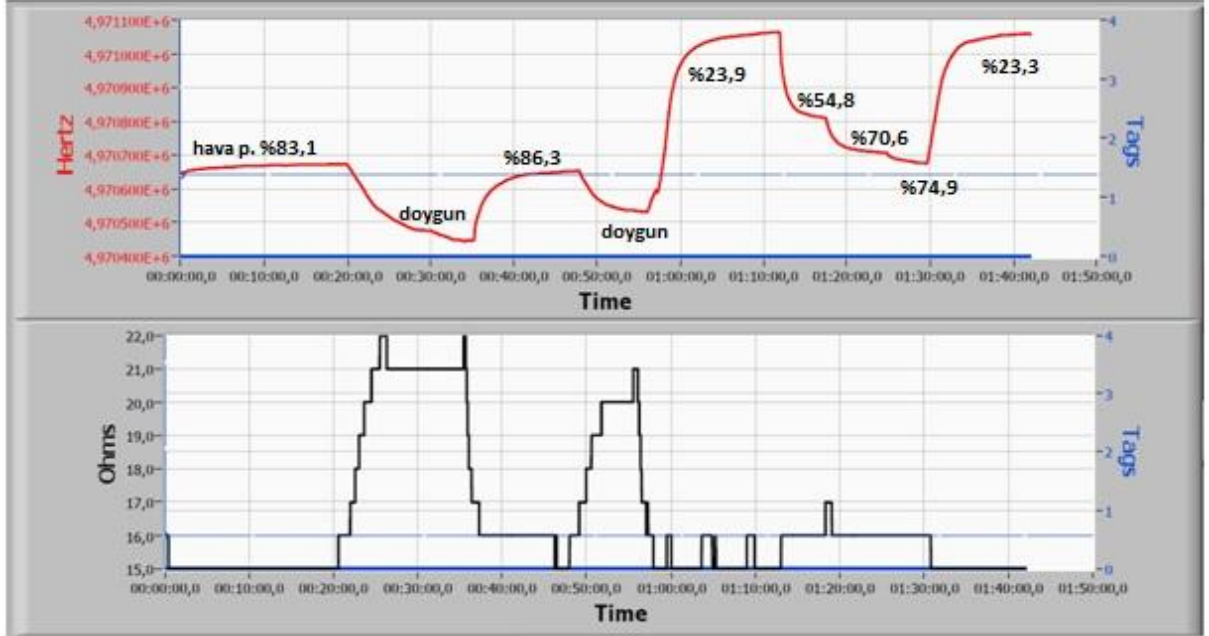
Nem (%)	Frekans (Hz)
23,4	4971160,8
35	4971111,8
47,8	4971060
65,9	4970993,6
86,8	4970911,1
50,9	4971053,1
60,6	4971012
34,3	4971115,8
27,9	4971140,3



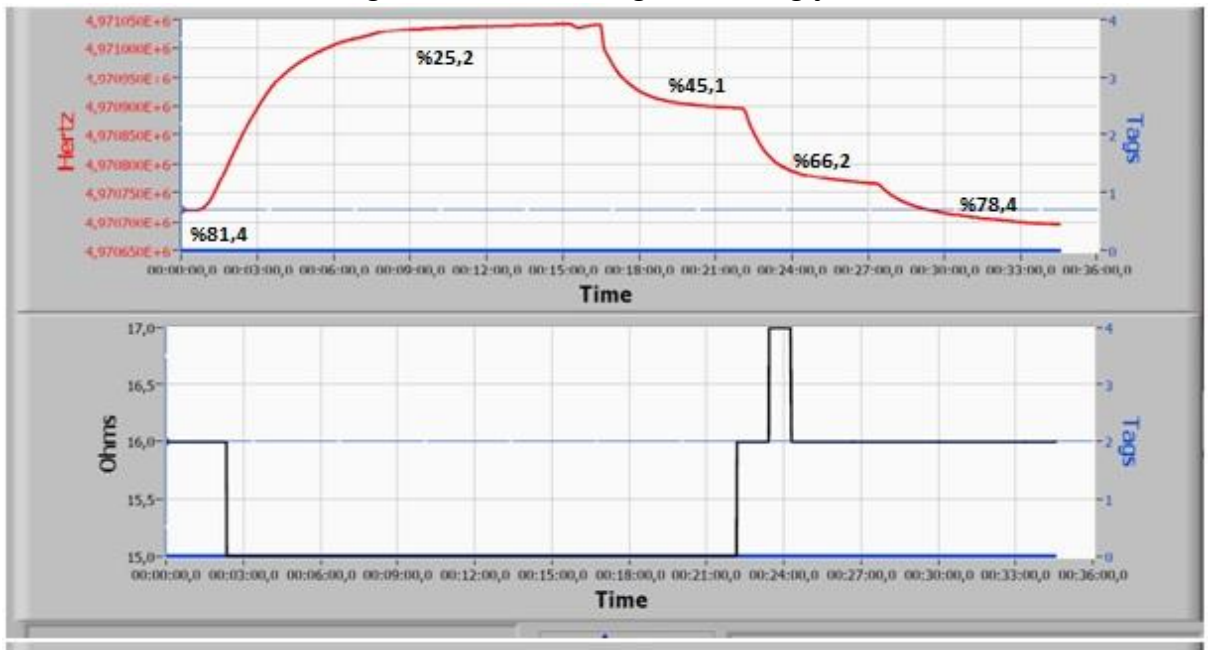
Şekil 12.20 İlk ölçüm serisinden 5 gün sonra tekrarlanan ölçümlerde rezonans frekansının bağıl nem miktarına bağlı değişimi

Bu sensörün normal atmosferik koşullarda nem algılama özelliği de incelenmiştir. Bu amaçla, laboratuvar ortamında bir hava pompası yardımıyla elde edilen nemle doyurulmuş hava ve kuru azot gaz akış hızları ayarlanarak farklı bağıl nemlere sahip hava ortamları elde edilmiştir. Şekil 12.21 ve 22’de rezonans frekansı değerlerinin zamanla bağıl nem miktarına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Sensörün doygunluk cevabı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişki Şekil 12.23’de verilmiştir. Buna göre, doygunluk rezonans frekansı ve bağıl nem miktarı arasında doğrusal bir ilişki elde edilmiştir ( $y = -6.6212x + 4971206$ ,  $R^2 = 0,9873$ ). Ancak, atmosferik koşullarda yapılan bu ölçümde sensörün kalibrasyon duyarlılığının inert atmosferde yapılan nem ölçümlerinde elde edilen duyarlılığa oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. %5-95 bağıl nem aralığı için rezonans frekansındaki toplam kayma 594 Hz olmaktadır. Laboratuvar ortamında havadaki CO<sub>2</sub> gibi asidik gazların polimer filmi tarafından tutularak daha büyük bir kütle artışına ve frekans kaymasına neden olduğu tahmin edilmektedir. Test edilen havanın bağıl akış hızı artışıyla birlikte hem nem hemde havadaki diğer gazların konsantrasyonu artmaktadır. Buna rağmen, kalibrasyon doğrusunun y eksenine ekstrapolasyonu ile hesaplanan rezonans frekansına karşı gelen değer azot atmosferi altında daha önce ölçülen değerlere yakın olarak elde edileceği

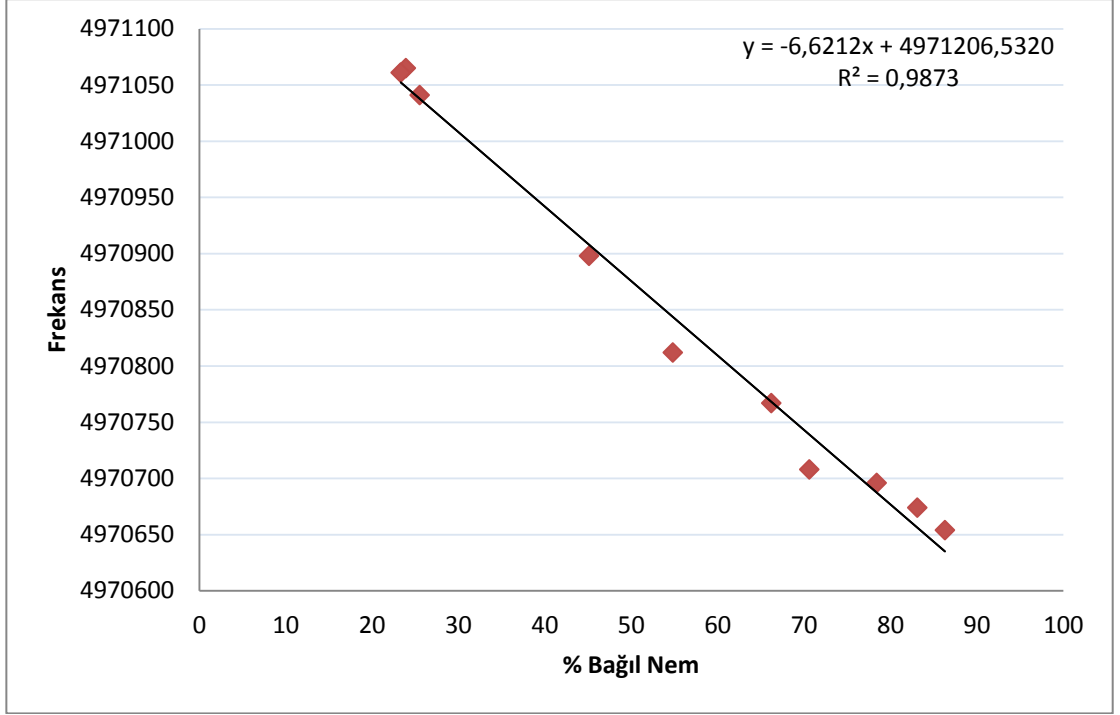
şekilden açıkça görülmektedir. Buna göre, bu sensör atmosferik koşullarda kalibrasyonu yapılarak bağıl nem tayininde kullanılabilir.



Şekil 12.21 Modifiye ULTEM elektrotun rezonans frekansı değerlerinin hava pompası ve kuru azot gazı kullanılarak oluşturulan farklı nem koşulları sonucu zamanla bağıl nem miktarına bağlı olarak değişimi



Şekil 12.22 Modifiye ULTEM elektrotun rezonans frekansı değerlerinin hava pompası ve kuru azot gazı kullanılarak oluşturulan farklı nem koşulları sonucu zamanla bağıl nem miktarına bağlı olarak değişimi-devam grafiği



Şekil 12.23 Sensörün doygunluk cevabı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişki

### 12.3.2.2 Amin Buharlarını Algılama Özellikleri

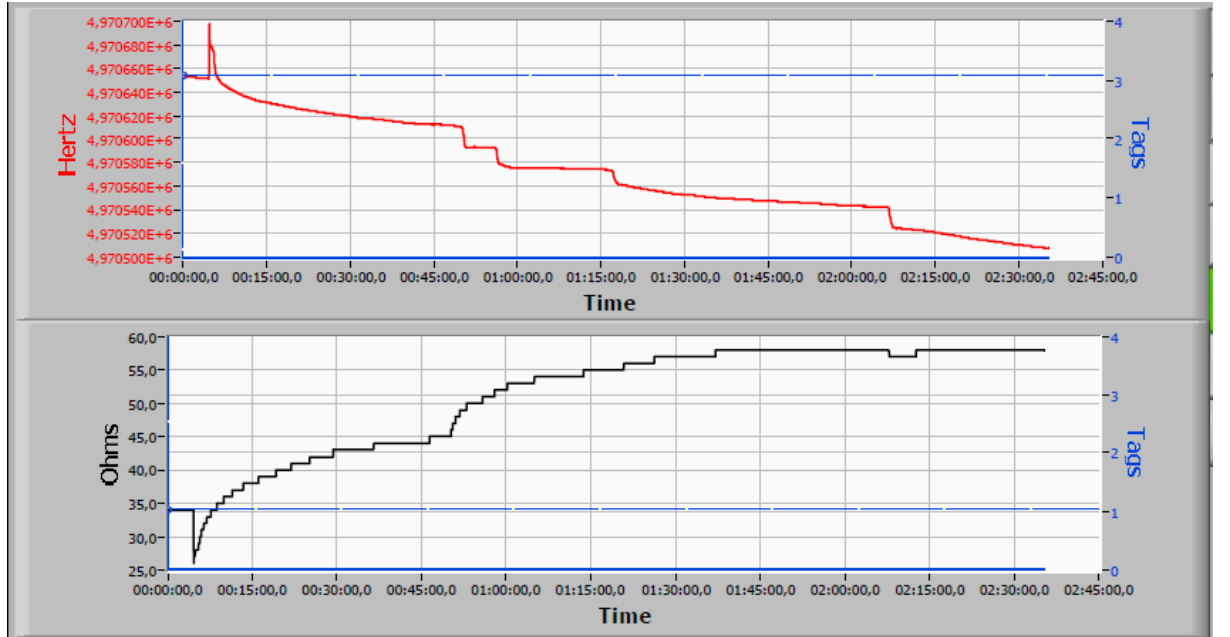
Bölüm **11.3** ve **11.7**'de anlatıldığı şekilde modifiye edilmiş ULTEM elektrotun aminlere karşı verdiği frekans değişim değerleri farklı denemelerle test edilmiştir. Bu deneylerde modifiye ULTEM elektrotun çeşitli miktarlarda amine maruz bırakılmasıyla rezonans frekansında ve direncinde meydana gelen değişimler gözlenmiş ve bu gözlemler ile bir korelasyon elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan ilk denemede sensörün bulunduğu kapalı ortama, doygun nemli ortam sağlamak için içerisinde su bulunan bir beher konulmuş ve bu suyun içine Çizelge 12.6'da belirtilen artış miktarlarında dietilamin ilave edilmiştir. Bu ilaveler sırasında rezonans frekanslarındaki değişim izlenerek frekans değişiminin sabit kaldığı anlardaki rezonans frekansları ile eklenen dietilamin miktarları arasında ilişki incelenmiştir. Bunun için ölçüm hücresi azot ile kurutulduktan sonra ortamın su buharı ile doyması için beklenmiş ve bu işlem rezonans frekansının sabit bir değere ulaşmasına kadar sürdürülmüştür. Ortamın nem miktarı doygun seviyeye ulaştığı anda sabitlenen rezonans frekansı değeri 4970653,4 Hz olarak kaydedilmiştir. Bu sabit değere ulaşıldığında, su içerisine bir mikropipet yardımıyla dietilamin eklenmeye başlanmıştır. Deney süresince ortama toplam 270 µl dietilamin eklenmiş ve bunun sonucu rezonans frekansında toplam 237 Hz kayma gözlenmiştir.

Şekil 12.24 ve Şekil 12.25’de frekans ölçüm cihazından elde edilen a) rezonans frekansı ve b) direnç değerleri değişimi görülmektedir.

ULTEM kaplı sensörden farklı olarak nemle doygun ortamdaki modifiye ULTEM kaplı sensörün rezonans frekansı amin buharına maruz kaldığında azalmaya devam etmiştir. Rezonans frekansları ile eklenen dietilamin miktarları arasında logaritmik bir ilişki ( $y = -64.725 \ln(x) + 4970795.007$ ,  $R^2 = 0.939$ ) kurulabilmektedir (Şekil 12.26.a). Rezonans frekansları ile eklenen dietilamin miktarları arasında doğrusal bir ilişki olduğu kabul edildiğinde de hesaplanan korelasyon katsayısı aynı olmaktadır (Şekil 12.26.b). Korelasyon grafiğine bakıldığında, iki ayrı konsantrasyon bölgesi ayrı ayrı ele alındığında daha yüksek korelasyonlu doğrusal bir ilişki de kurulabilmektedir. Bu durumda korelasyon denkleminde hesaplanan ve etilendiamin bulunmayan ortama karşı gelen frekans değeri de ölçülen frekans değerine yakın bulunmaktadır. Nemle doygun ortamlardaki su-amin ikili çözeltilerinde, suyun ve amin bileşiklerinin buhar fazındaki derişimlerini Raoult yasasından yararlanarak belirlemek güçtür ve literatürde bazı su-amin çözeltileri için sınırlı sayıda veri bulunmaktadır. Bunun nedeni polar özellikteki bu bileşikler arasında kuvvetli etkileşimler olması ve Raoult yasasından sapmaların ortaya çıkmasıdır. Literatürde dietilamin-su karışımları için yapılan bir çalışmada elde edilen sonuçlar kullanılarak sıvı ve buhar fazındaki dietilamin mol kesrini gösteren Şekil 12.27’deki grafik çizilmiştir. Görüldüğü gibi sıvı fazda dietilamin mol kesrinin çok küçük olduğu çözeltilerde dahi sıvı fazda dietilamin mol kesri arttıkça buhar fazdaki dietilamin mol kesrindeki artış yavaşlamaktadır. Bu nedenle, kalibrasyon eğrileri ilave edilen hacim değerleri yerine buhar fazdaki dietilamin mol kesri cinsinden çizildiğinde doğrusal bir ilişki kurulabileceği düşünülmektedir.

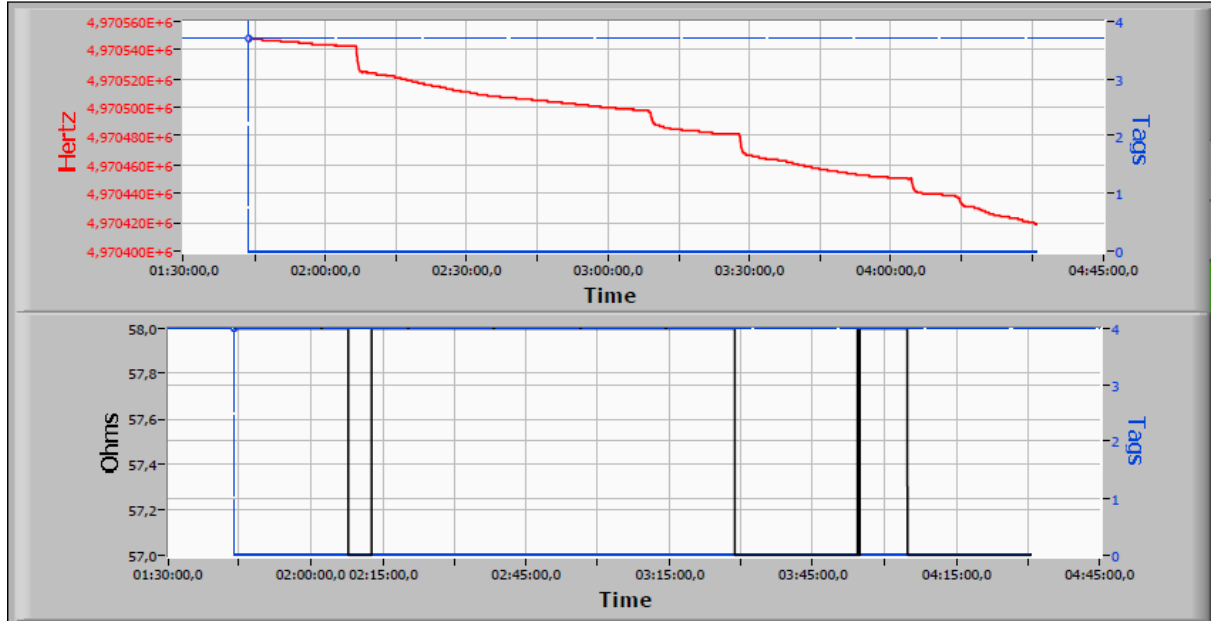
Çizelge 12.6 Deney ortamına eklenen toplam dietilamin miktarı ve bu miktarlara karşılık gelen frekans değerleri

Eklene dietilamin (ul) Toplam	Frekans (Hz)
10	4970618
25	4970592
45	4970578
70	4970541
100	4970498
135	4970482
175	4970451
220	4970439
270	4970416

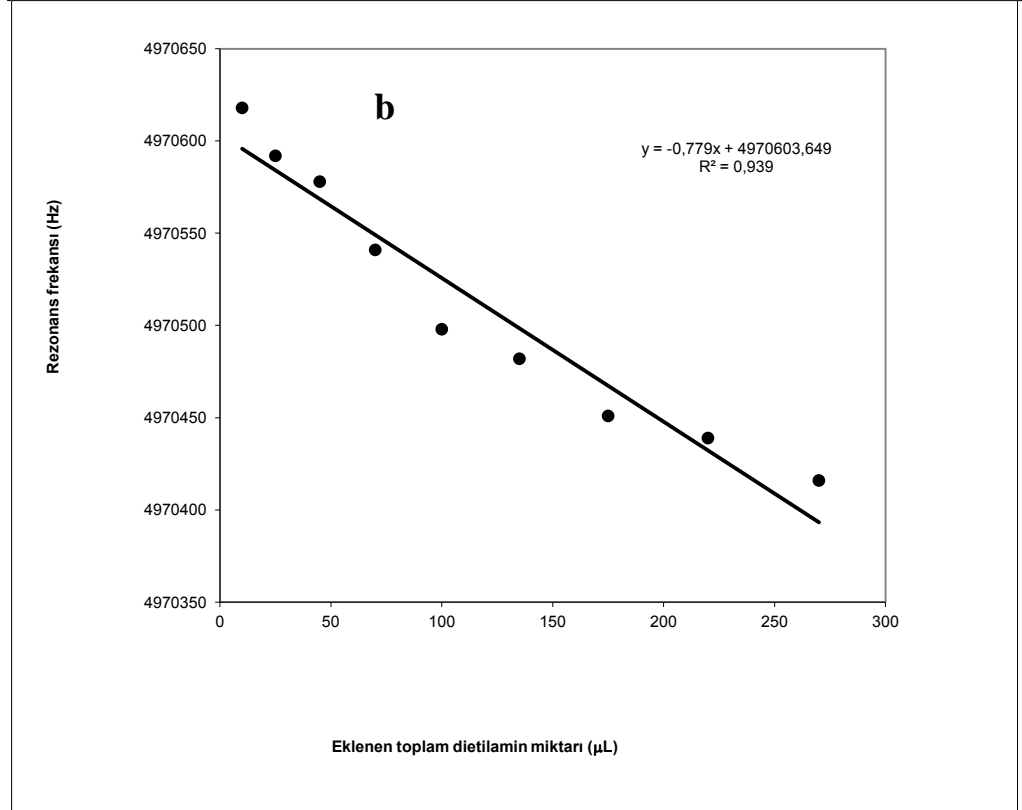
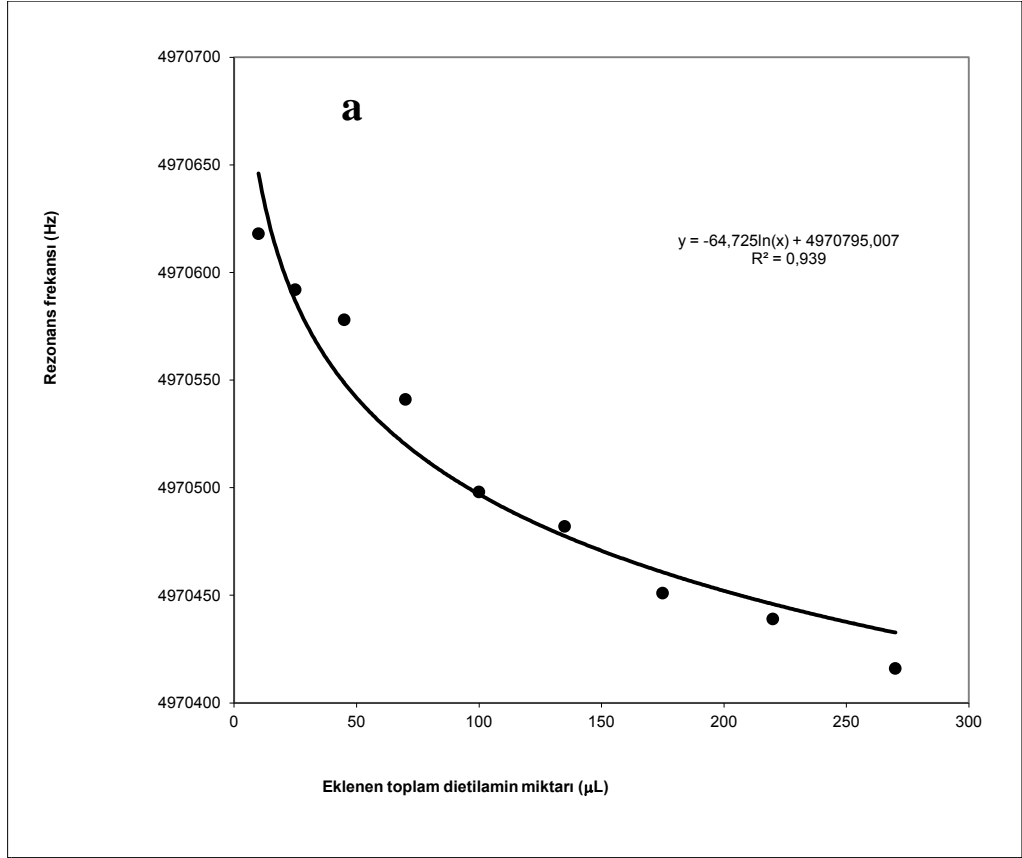


Şekil 12.24 Modifiye ULTEM elektrot dietilamin denemesinde elde edilen a) rezonans frekansı değışimi b) direnç değeri değışimi

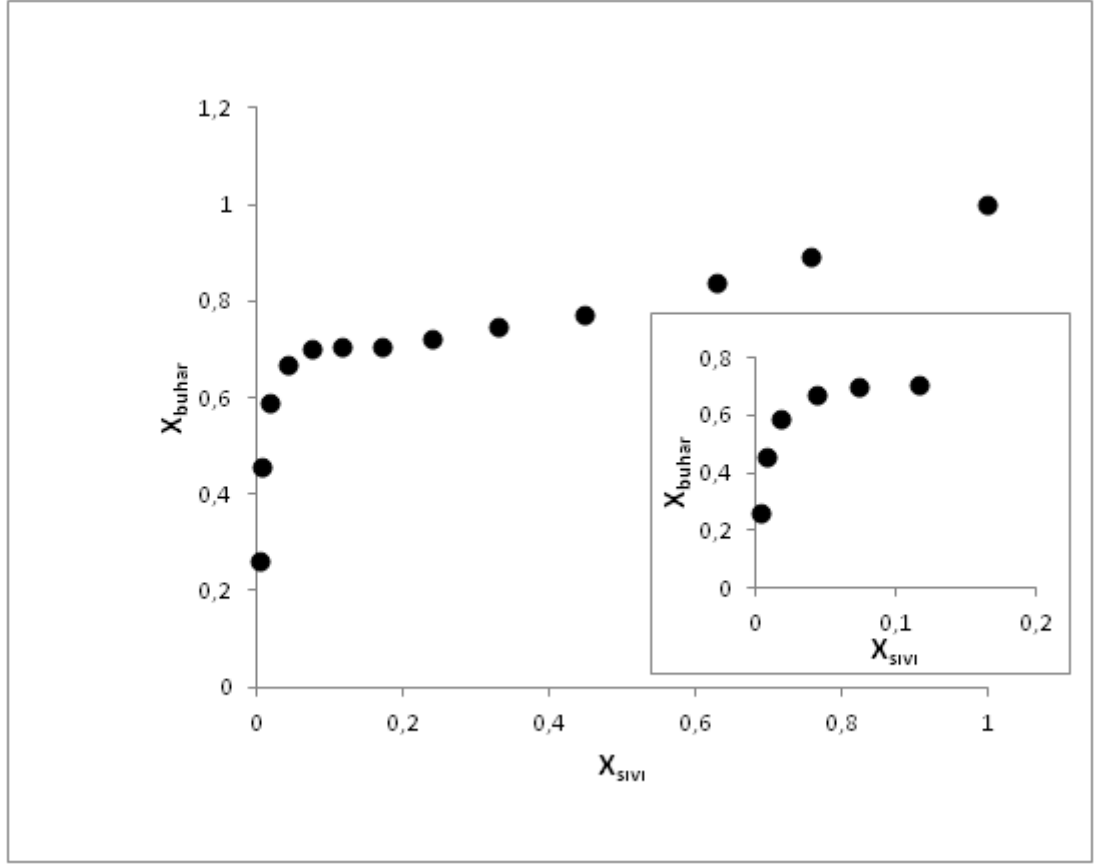




Şekil 12.25 Modifiye ULTEM elektrot dietilamin denemesinde elde edilen a) rezonans frekansı değişimi b) direnç değerleri değişimi-devam grafiği



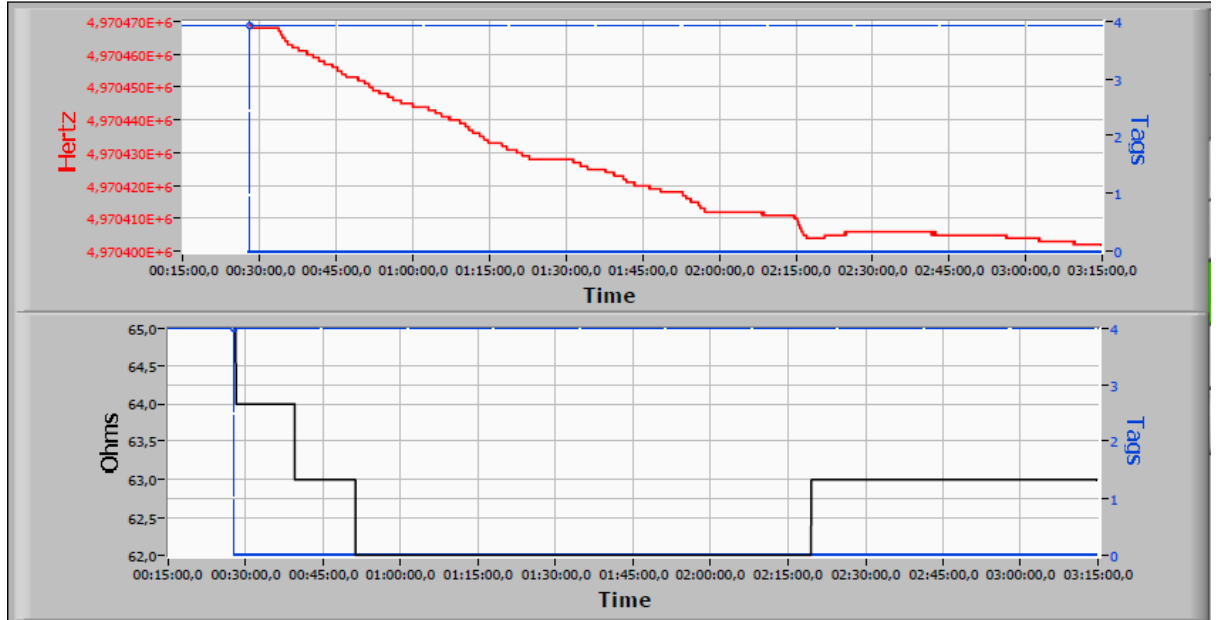
Şekil 12.26 Rezonans frekansı ile eklenen toplam dietilamin miktarı arasındaki ilişki.  
a) logaritmik, b) doğrusal korelasyon



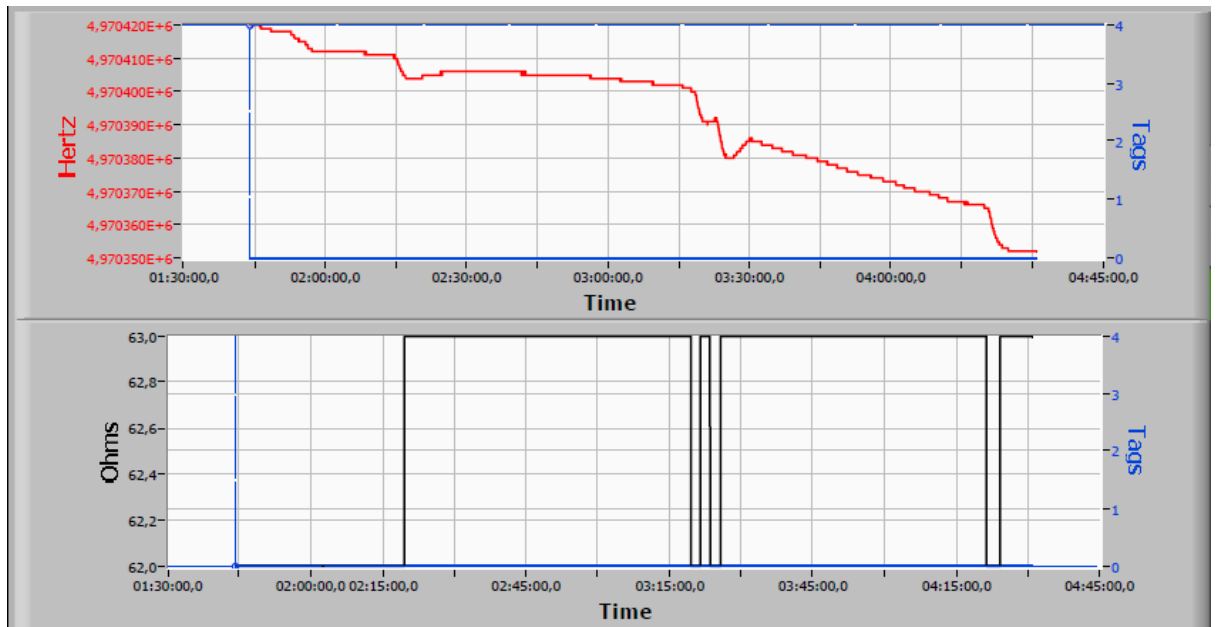
Şekil 12.27 Su-dietilamin ikili çözeltisinde sıvı ve buhar fazındaki dietilaminin mol kesri.

Aynı deney koşullarında sensör cevaplarının karşılaştırması amacıyla N,N-dimetiletilediamin ile de denemeler yapılmıştır. Bu deneyde de sensörün bulunduğu ortama bir beher içerisinde su konuldu ve bu suya bir mikropipet yardımıyla çeşitli miktarlarda N,N-dimetiletilediamin eklendi. Şekil 12.28 ve Şekil 12.29'da bu deney sırasında elde edilen a) rezonans frekansı ve b) direnç değerleri değişimleri görülmektedir. Bu deney sonucunda ortama toplamda 300  $\mu$ l N,N-dimetiletilediamin eklenmiş ve bu ekleme sonucunda sensörün rezonans frekansında meydana gelen değişim toplam 121 Hz olarak kaydedilmiştir (Çizelge 12.7). Bu sonuçlara göre modifiye ULTEM elektrotun dietilamin moleküllerine N,N-dimetiletilediamin moleküllerinden daha fazla cevap verdiği görülmektedir. Bunun N,N-dimetiletilediamin moleküllerinin daha düşük buhar basıncına ve molar hacminin daha büyük olması nedeniyle daha düşük difüzlenebilirlik özelliğine sahip olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şekil 12.30'da ise eklenen N,N-dimetiletilediamin miktarlarına karşı sensörün rezonans frekansı değerleri görülmektedir. Eklenen N,N-dimetiletilediamin

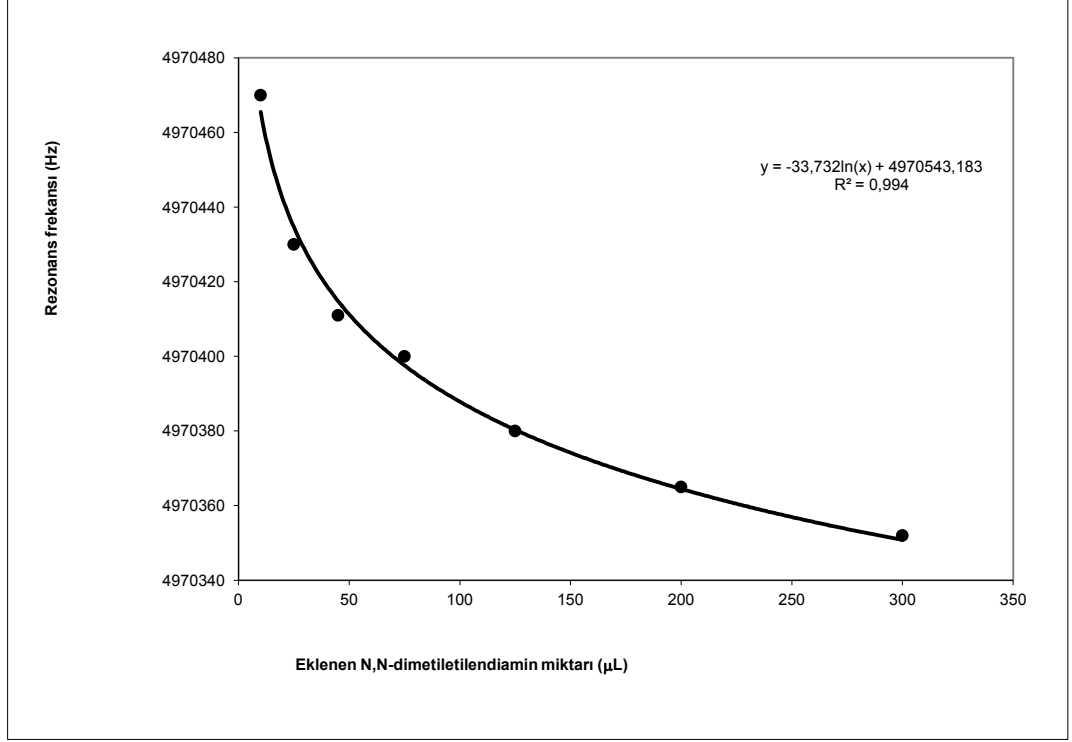
hacmi ile rezonans frekansının logaritması arasında yüksek korelasyonlu bir ilişki bulunmaktadır ( $y = -33.732 \ln x + 4970543.183$   $R^2 = 0,994$ ).



Şekil 12.28 Eklenen N,N-dimetiletilediamin miktarlarına karşı sensörün gösterdiği  
a) rezonans frekansı ve b) direnç değerleri değişimi



Şekil 12.29 Eklenen N,N-dimetiletilediamin miktarlarına karşı sensörün gösterdiği  
a) rezonans frekansı ve b) direnç değerleri değişimi-devam grafiği



Şekil 12.30 Eklenen toplam N,N-dimetiletilendiamin miktarına karşı sensörün verdiği rezonans frekans değişimi korelasyon grafiği

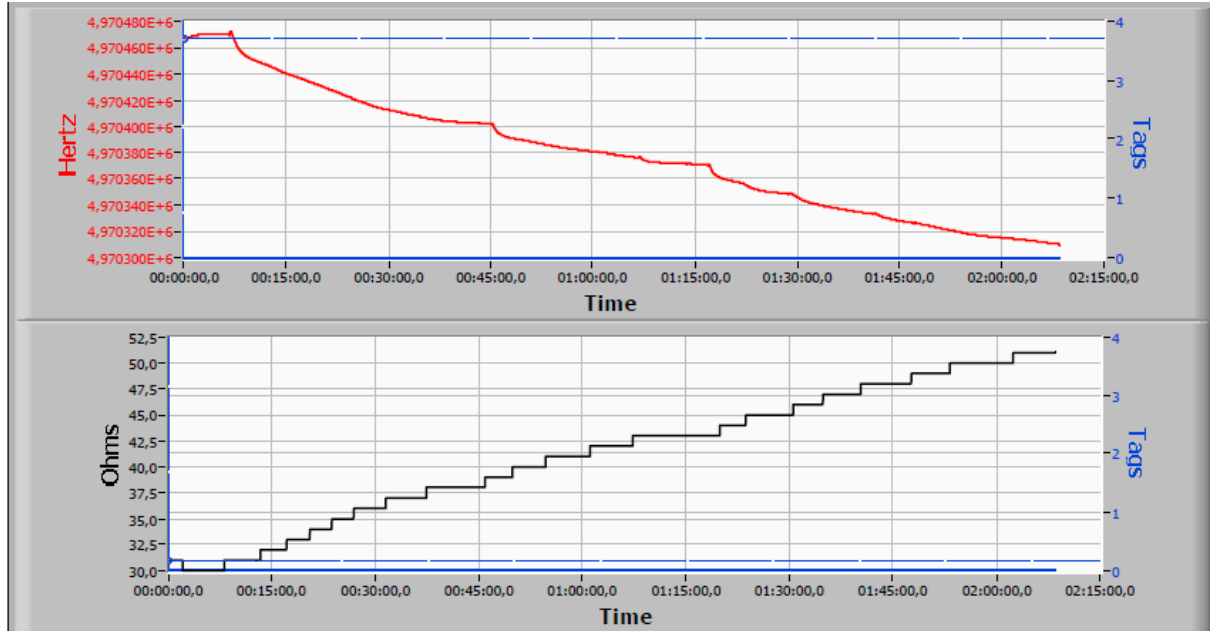
Çizelge 12.7 Deney ortamına eklenen toplam N,N-dimetiletilendiamin miktarı ve bu miktarlara karşılık gelen frekans değerleri

Eklenen N,N-dimetiletilendiamin miktarı-Toplam (µL)	Frekans (Hz)
10	4970470
25	4970430
45	4970411
75	4970400
125	4970380
200	4970365
300	4970352

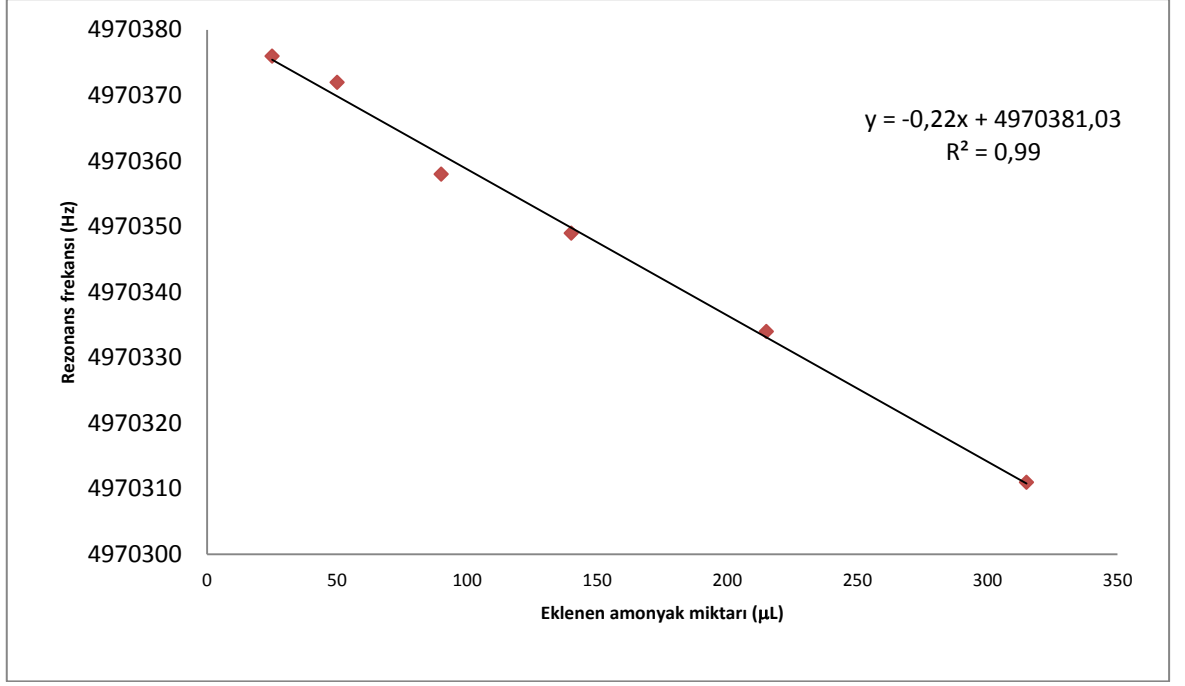
Modifiye ULTEM elektrotun aynı koşullar altında amonyak buharına karşı gösterdiği cevaplar da incelenmiştir. Sensörün bulunduğu ortama bir beher içerisinde su konulmuş ve bu suya Çizelge 12.8’de belirtildiği şekilde bir mikropipet yardımıyla amonyak çözeltisi (% 28’lik) eklenmiştir. Sensörün nemle doymuş atmosferdeki sabitlenen rezonans frekansı değeri 4970470 Hz olarak kaydedilmiştir. Daha sonra Çizelge 12.8’de belirtilen artış miktarları ile ortama amonyak eklenmiş ve rezonans frekansı değişiminin yavaşladığı noktalar doymuşluk frekansı olarak kaydedilmiştir. Rezonans frekansı ve direnç değerleri değişimi Şekil 12.31’de, eklenen amonyak hacmi ile rezonans frekansı arasındaki ilişki Şekil 12.32’de görülmektedir. Deneyde ortama toplamda 315 µl amonyak enjekte edilmiş ve rezonans frekansında toplam 159 Hz değişim gerçekleşmiştir. Rezonans frekansı ile eklenen amonyak hacmi arasında (25-315 µl) doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Amonyak-su ikili karışımı için sıvı ve buhar fazdaki amonyak mol kesrini gösteren grafik Şekil 12.33’de görülmektedir [82][83]. Bu grafikten görüldüğü gibi, dietilamin-su karışımlarından farklı olarak, sıvı fazdaki amonyak mol kesrinin nispeten yüksek olduğu bileşimler için ( $X_{amonyak} \sim 0.1-0.15$ ) sıvı ve buhar fazındaki amonyak mol kesirleri arasında doğrusala daha yakın bir ilişki elde edilebilmektedir. Ayrıca, ilave edilen amonyak % 30’luk sulu çözeltisi halinde olduğundan, her ilavede ortama su da eklenmekte ve ilave edilen hacim ile sıvı fazdaki amonyak mol kesri arasındaki ilişki belli bir hacimdeki suya saf amonyak ilave edilmesindeki ilişkiden farklı olmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda, ilave edilen amonyak çözeltisi hacmi ile rezonans frekansı arasında doğrusal bir ilişki kurulabildiği söylenebilir.[84]

Çizelge 12.8 Deney ortamına eklenen toplam amonyak miktarı ve bu miktarlara karşılık gelen frekans değerleri

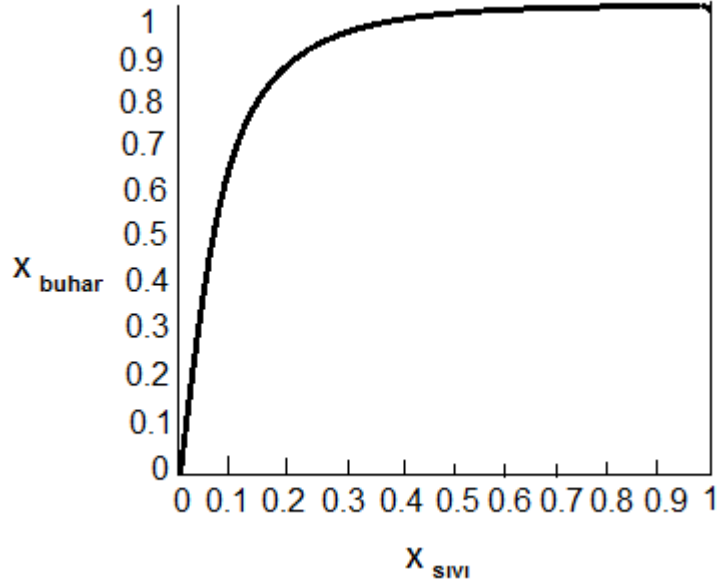
Eklenen amonyak miktarı-toplam ( $\mu$ l)	Frekans (Hz)
10	4970402
25	4970376
50	4970372
90	4970358
140	4970349
215	4970334
315	4970311



Şekil 12.31 Eklenen amonyak miktarlarına karşı sensörün gösterdiği a) rezonans frekansı ve b) direnç değerleri değişimi



Şekil 12.32 Eklene toplam amonyak miktarına karşı sensörün verdiği rezonans frekans değışimi korelasyon grafiği

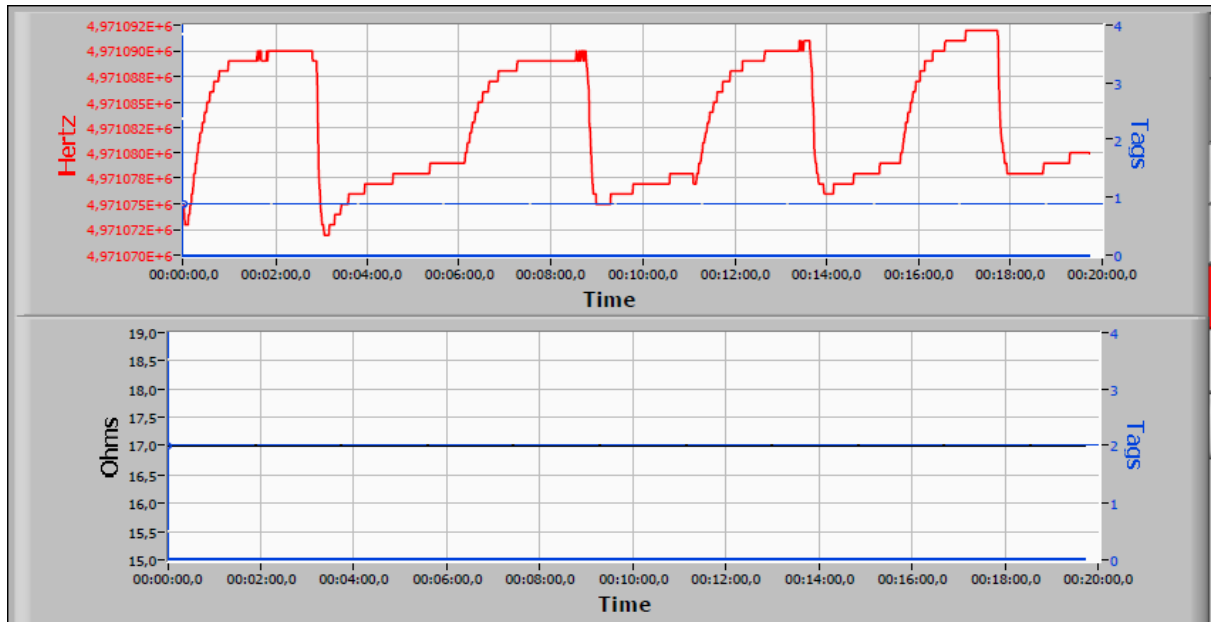


Şekil 12.33 Su-amonyak ikili çözeltilisinde sıvı ve buhar fazındaki amonyak mol kesri.

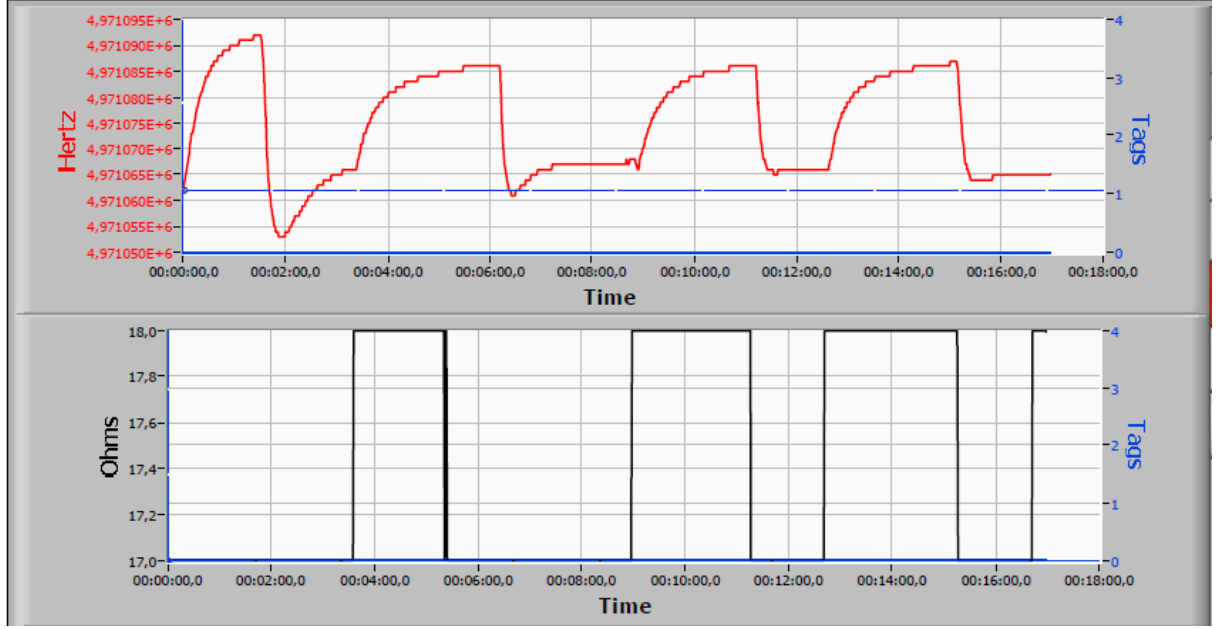
Modifiye ULTEM esaslı sensör için bir diğer denemede de nem içermeyen ortamda aminlere karşı cevaplar incelenmiştir. Bunun için ölçüm hücresinden ardışık olarak nemsiz azot gazı ve amin buharı ile doygun nemsiz azot gazı geçirilerek sensörün rezonans frekansındaki kaymalar ölçülmüştür. Amin olarak dietilamin ve N,N-dimetiletildiamin seçilmiştir. Deneye sensörün bulunduğu ortama doygun kuru azot gazı gönderilerek başlanmıştır. Ortamdaki nem miktarı minimum düzeye düşüp, rezonans frekansı da sabit bir değere ulaştıktan sonra ortama kuru azot ile taşınan



amin gönderilmiştir. Bu deneylerde bağıl nem miktarı % 15.8-18.0 arasında ölçülmüştür. Deney süresince meydana gelen rezonans frekansındaki değişimler Şekil 12.34 ve Şekil 12.35’de görülmektedir. Doymun dietilamin buharı varlığında rezonans frekansında 11-12 Hz’lik, N,N-dimetiletilediamin varlığında 18-21 Hz’lik bir kayma olmuştur. ULTEM kaplı sensörden farklı olarak bu sensör birçok kez ardışık olarak amin ve azot atmosferine maruz kaldığında tekrarlanabilir rezonans frekanslarına sahip olmaktadır. Bu da aminlerle film arasında tersinir bir etkileşim olduğunu, aminin film kütlesinde kalıcı bir kütle artışına neden olmadığını göstermektedir. Buna karşın, nemli ortama kıyasla aminlere karşı duyarlılığın nemsiz ortamda daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 12.34 Nemsiz azot ve dietilaminle doymun azot atmosferi altında modifiye ULTEM elektrotun rezonans frekansında meydana gelen değişimler



Şekil 12.35 Nemsiz azot ve N,N-dimetiletilediaminle doymuş azot atmosferi altında modifiye ULTEM elektrotun rezonans frekansında meydana gelen değişimler

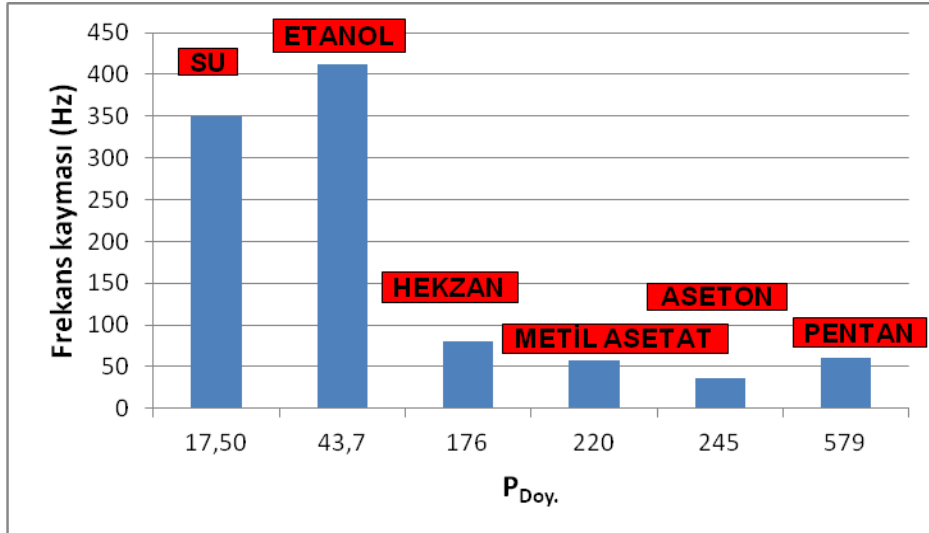
### 12.3.2.3 Çözücü Buharlarını Algılama Özellikleri

İlk olarak modifiye ULTEM kaplı elektrotun bulunduğu ortama azot gazı gönderildi ve nem değerinin sabitlenmesi sağlandı. Her çözücüyle çalışmadan sonra bu işlem tekrarlandı. Ölçülen bağıl nem yüzdeleri Çizelge 12.9'da verilmiştir. Bağıl nem yüzdesi % 19-23 arasında ölçülmüştür. Modifiye edilmiş ULTEM polimeri kaplı elektrot çeşitli çözücü buharlarına maruz bırakıldı ve elde edilen rezonans frekansı değişimleri kaydedildi. Çizelge 12.9'da çözücülerin doymuş buhar basınçları, başlangıçtaki ve çözücü varlığındaki frekans değerleri ve bu değerler arasındaki farklar verilmiş, Şekil 12.36'da ise frekans kayma değerleri buhar basınçlarına bağlı olarak grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 12.9 Çeşitli çözücülere karşı modifiye ULTEM kaplı sensörün cevaplarına ilişkin bazı değerler

Doygun Çözücü Buharı	Çözücü Doymunluk Buhar Basıncı (mm Hg)	Başlangıç Frekansı (Hz)	Doymunluk Cevabına Karşı Gelen Frekans (Hz)	Frekans Kayması (Hz)	Başlangıçta Ölçülen Bağıl Nem (%)
Metil asetat	220	4971170	4971112	58	20
Aseton	245	4971200	4971164	36	23
Etanol	43.7	4971183	4984657	412	19
Pentan	579	4971150 Hz	4971090	60	23
Hekzan	176	4971150	4971070	80	23

Şekil 12.36'da yukarıda bahsedilen çözücü buharlarının modifiye ULTEM sensörün rezonans frekansında meydana getirdiği değişimler görülmektedir.

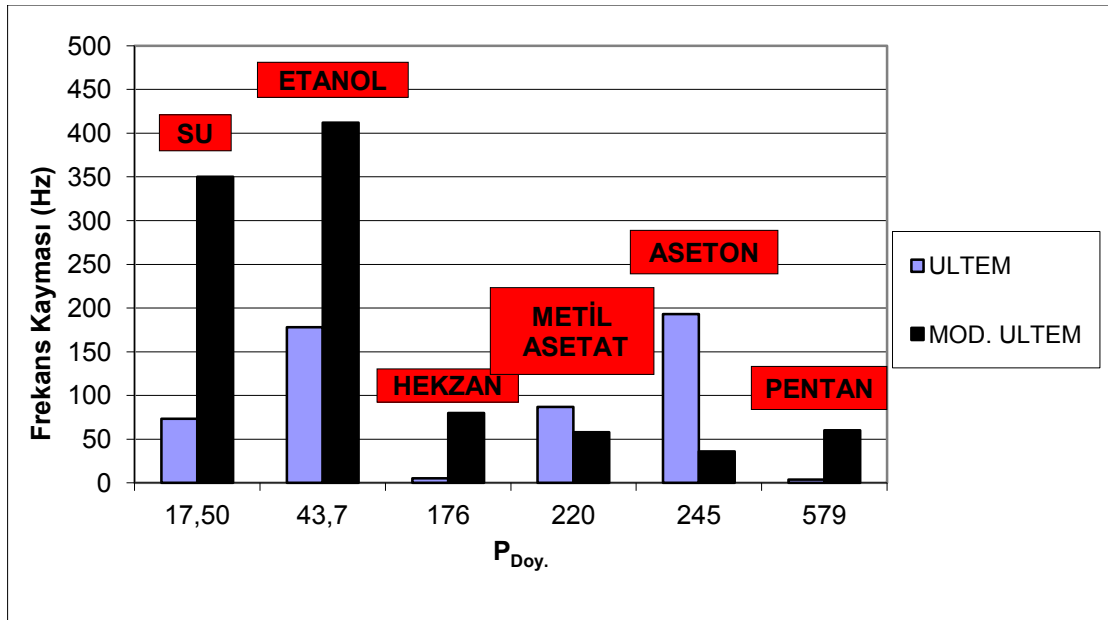


Şekil 12.36 Uygulanan çözücü buharları ile modifiye ULTEM polimeri kaplı sensörde meydana gelen toplam rezonans frekansı değişimleri

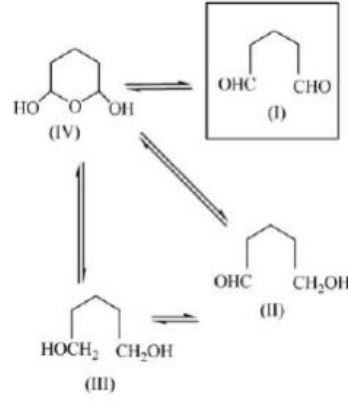
Modifiye ULTEM'in su ve etil alkole karşı duyarlılığının çok arttığı, buna karşın aseton ve metil asetata karşı duyarlılığının azaldığı görülmektedir. Modifikasyon sonucu

hidrokarbonlara duyarlılığın da bir miktar arttığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre, ULTEM'e serbest amin grubu içerecek şekilde modifikasyonunun ardından glutaraldehit bağlanması polimerin hidrofilik özelliğini arttırmış, hem polar moleküllere hem de serbest aldehit grubu sayesinde amin buharlarına daha duyarlı olmasını sağlamıştır. Hidrokarbonlara duyarlılığının artması ise glutaraldehit molekülündeki metilen gruplarının bu çözücülerle etkileşimi arttırmasına bağlanabilir. Daha kolay karşılaştırma yapılabilmesi için ULTEM ve modifiye ULTEM kaplı sensörlerin cevapları Şekil 12.37'de bir arada gösterilmiştir.

Aldehitler sulu çözeltilerde monomerik, dimerik, polimerik formlarda bulunabileceği gibi hidrate halde de bulunabilmektedir. Şekil 12.38 monomerik ve çeşitli hidrate formlar görülmektedir. Buna göre modifiye ULTEM ile su, alkol ve amin bileşikleri arasında kuvvetli etkileşimler olması beklenir. Ancak, azot gazı geçişiyle rezonans frekansı başlangıç değerine kolaylıkla geri döndüğünden, modifiye polimerdeki aldehit grupları ile buhar fazdaki moleküller (özellikle amin bileşiği) arasında bir kovalent bağlanma olmadığı, muhtemelen hidrojen bağları ve/veya dipol-dipol etkileşimleri aracılığıyla etkileştikleri düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar bunu desteklemektedir.



Şekil 12.37 ULTEM ve modifiye ULTEM polimeri kaplı sensörlerin çeşitli çözücü buharlarına karşı gösterdikleri rezonans frekansı değişimleri



Şekil 12.38 Glutaraldehit'in monomerik ve hidrate formları

#### 12.4 Tartışma

ULTEM polimerine 3,4-diaminobenzhidrazin ile modifikasyonundan sonra serbest haldeki  $-NH_2$  grupları aracılığıyla glutaraldehit bağlanması ve bu şekilde amin buharlarına duyarlı sensör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Etil alkolde disperse edilen ULTEM'in hidrazin bileşiğiyle modifikasyonu ATR-FTIR ve NMR yöntemleriyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar beklendiği gibi modifikasyon derecesinin çok yüksek olmadığını ancak serbest amin grubu taşıyan polimerin elde edildiğini göstermektedir. Bu polimerler kullanılarak hazırlanan kütle duyarlı ince film sensörlerin çeşitli çözücü ve amin buharlarına karşı cevapları incelenmiştir. ULTEM polimerinden hazırlanan sensör bağıl nem ölçümlerinde tekrarlanabilir ve yüksek korelasyonlu doğrusal bir cevap vermiş, amin buharları durumunda tekrarlanabilir olmayan düzensiz cevaplar vermiştir. Muhtemelen amin buharları ULTEM ile etkileşerek kalıcı bir kütle artışına neden olmaktadır. Bu sensör suya oranla polar özellikteki etil alkol ve aseton buharlarına daha yüksek bir cevap verirken apolar özellikteki hidrokarbonlara çok az duyarlılık göstermiştir. 3,4-diaminobenzhidrazin ile modifiye edildikten sonra glutaraldehit bağlanan ULTEM polimerinden hazırlanan sensörün suya karşı duyarlılığı artmış, geniş bir bağıl nem aralığında tekrarlanabilir ve yüksek korelasyonlu doğrusal bir cevap vermiştir. Ayrıca, suya ve etil alkole karşı cevabı aseton, etil asetat ve hidrokarbonlara oranla çok daha fazla artmıştır. ULTEM esaslı sensörden farklı olarak bu sensör amin buharlarına da tekrarlanabilirliği yüksek cevaplar vermiştir. Bu sonuçlar hidrazin ve glutaraldehit ile modifikasyon işlemlerinin gerçekleştiğini göstermektedir. Nemle doygun ortamda, ilave edilen amin bileşiği hacmi ile rezonans frekansı arasında amin

bileşiminin cinsi ve buhar fazdaki amin konsantrasyonuna bağı olarak logaritmik veya doğrusal bir ilişki kurulmuştur. Bu sensörün, çeşitli gıda ürünlerinde bakteriyel bozunma sonucu ortaya çıkan amin bileşiklerinin, dolayısıyla tazeliğin ölçülmesinde kullanılabileceği görülmektedir. Bunun dışında bağıl nem tayinlerinde de başarıyla kullanılabilir[85][86][87].

## KAYNAKLAR

---

- [1] Çakar F., Moroğlu M. R., Cankurtaran H., ve Karaman F., (2010), "Conducting Poly (ether imide)-Graphite Composite for Some Solvent Vapors Sensing Application", *Sensors and Actuators B*, 145, 126-132
- [2] Young-Ho K., Joan-Young L., Yong-Jun K., ve Jung-Hyun K., (2004), "A Highly Sensitive Humidity Sensor Using a Modified Polyimide Film", *Journal of Semiconductor Technology and Science*, 4 (2)
- [3] Jae Sung K., Ki-Young K., Kwang-Ho K., Nam-Ki M., ve Moon-Sik K., (2008), "A Locally Cured Polyimide-based Humidity Sensor with High Sensitivity and High Speed", *IEEE Sensors Conference 26-29 October 2004, Lecce*
- [4] Ching Hsiu C., ve Che-Hsin L., (2008), "A Novel Method to Fabricate Ion-dop Microphorous Polyimide Structures for Ultra-High Sensitive Humidity Sensing", *Sensors and Actuators B*, 135, 276-282
- [5] Stetter J. R., Penrose W. R., ve Yao S. (2003), "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS" *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2) 11-16
- [6] Hulanicki A., Glab S., ve Ingman F., (1991), "Chemical Sensors Definitions and Classification" *Pure & Appl. Chem.*, 63 (9) 1247-1250
- [7] Gründler, P., (2007), *Chemical Sensors-An Introduction For Scientists and Engineers*, Tenth Edition, 199-201
- [8] Eggins B. R., (2002), *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester 61-62
- [9] Eggins B. R., (2002), *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester 63-64
- [10] Korenman, Ya. I., Lisitskaya, R. P., ve Kalach, A. V., (1999), *J. Anal. Chem. (Engl. Transl.)*, 54 (5), 414
- [11] Liu, C. C. (2000), *Electrochemical Sensors, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition*

- [12] Gründler, P., (2007), Chemical Sensors-An Introduction For Scientists and Engineers, Tenth Edition, 123-132
- [13] Gründler, P., (2007), Chemical Sensors-An Introduction For Scientists and Engineers, Tenth Edition, 133-135
- [14] Eggins B. R., (2002), Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons Ltd. Chichester
- [15] Eggins B. R., (2002), Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 39-42
- [16] Eggins B. R., (2002), Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons Ltd. Chichester
- [17] Bard, A. J., Faulkner, L. R. (1980), Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications, 218
- [18] Skoog, D., Holler F. J., ve Nieman, T. A., (1998), Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing USA
- [19] Eggins B. R., (2002), Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons Ltd. Chichester
- [20] Eggins B. R., (2002), Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 30-32
- [21] Samuel P. K., (1997), Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Voltammetric Techniques, 720
- [22] Leahy, M. J., Henry, M. P., ve Clarke, D. W., (1997), "Sensor Validation in Biomedical Applications" Control Engineering Practice 5 (12)
- [23] Watson, J., (2010), Chemical Sensors Volume 1: Fundamentals of Sensing Material, 3-4
- [24] Eggins B. R., (2002), Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 46-49
- [25] Eggins B. R., (2002), Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons Ltd. Chichester
- [26] Andrew N. S., (2000), Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical and Sensor Applications, Chemphyschem, 1, 18-52
- [27] Göpel, W., Schierbaum, K. D., Weiss, T., Thoden van Veizen, E. U., Engbersen, J. F. J., ve Reinhoudt, D. N., (1994), "Molecular Recognition by Self-Assembled Monolayers of Cavitand Receptors" Science 2, 265 (5177)
- [28] Watson, J., (2010), Chemical Sensors Volume 1: Fundamentals of Sensing Material, 45
- [29] Watson, J., (2010), Chemical Sensors Volume 1: Fundamentals of Sensing Material, 46-47
- [30] Watson, J., (2010) Chemical Sensors Volume 1: Fundamentals of Sensing Material, 47



- [31] Watson, J., (2010), Chemical Sensors Volume 1: Fundamentals of Sensing Material, 48-49
- [32] Benes E., Groschl M., Burger W., ve Schmid M., (1995) Sensors and Actuators, 48 (1)
- [33] Grate J.M., Patrasch S.J., ve Abraham M.H., (1995) Analytical Chem., 1995, 67 (1)
- [34] Rajakovic, Lj. V., Ghaemmaghmi V., ve Thompson M., (1989) Anal. Chim. Acta, 111
- [35] Rajakovic, Lj. V., Onija, A. R. M., Bastich, M., ve Korenman, Y., (1996), Int. Ecol. Congr., 15-20 September, Stockholm, 52.
- [36] Torgov, V. G., Drozdova, M. K., ve Nikolaeva, I. V., (1995), Zh. Anal. Khim., 50 (6), 618.
- [37] Kuchmenko, T. A., ve Lisitskaya, R. P., (2002), Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy, 2 (4), 432.
- [38] Korenman, Ya. I., Strashilina, N. Yu., ve Kuchmenko, T. A., (2001), J. Anal. Chem. (Engl. Transl.), 56 (12), 1113
- [39] Gründler, P., (2007), Chemical Sensors-An Introduction For Scientists and Engineers, Tenth Edition, 37-38
- [40] Evyapan M., (2005), Organik Gaz Sensör Maddelerinin Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
- [41] Wikipedia QCM-Kuvars Kristal Mikroterazi,  
<http://tr.wikipedia.org> 19 Şubat 2013
- [42] Heising, R. A., (1946), Quartz Crystals for Electrical Circuits, Their Design and Manufacture, Van Nostrand, New York.
- [43] Watson, J., (2010), Chemical Sensors Volume 1: Fundamentals of Sensing Material, 25-26
- [44] Gründler, P., (2007), Chemical Sensors-An Introduction For Scientists and Engineers, Tenth Edition, 119-122
- [45] King, W. H. Jr., (1964), "Piezoelectric Sorption Detector" Analytical Chemistry 36 (9), 1735-1739
- [46] Wikipedia Quartz Crystal Microbalance-Uses  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Quartz\\_crystal\\_microbalance](http://en.wikipedia.org/wiki/Quartz_crystal_microbalance) 19 Şubat 2013
- [47] Minh, V., A., Tuan, L., A., Huy, T., Q., Hung, V., N., ve Quy, N., V., (2013), "Enhanced NH<sub>3</sub> gas sensing properties of a QCM sensor by increasing the length of vertically oriented ZnO nanorods" Applied Surface Science 265, 458-464
- [48] Beeley, J., M., Mills, C., Hammond, P., A., Glidle, A., Cooper, J., M., Wang, L., ve Cumming, D., R., S., (2004), "All-digital Interface ASIC for a QCM-based electronic nose" Sensors and Actuators B 103, 31-36
- [49] Yang, Z., ve Zhang, C., (2009), "Designing of MIP-based QCM Sensor for The Determination of Cu(II) Ions in Solution" Sensors and Actuators B 142, 210-215

- [50] Olsson, A., van der Mei, H., Busscher, H., Sharma, P., (2011), "Acoustic sensing of the bacterium-substratum interface using QCM-D and the influence of extracellular polymeric substances" *Journal of Colloid and Interface Science* 357, 135-138
- [51] Lazerges, M., Perrot, H., Zeghib, N., Antione, E., ve Compere, C., (2006), "In situ QCM DNA-biosensor probe modification" *Sensors and Actuators B* 120, 329-337
- [52] Lou, H., Zhang, Y., Xiang, Q., Xu, J., Li, H., Xu, P., ve Li, X., (2012), "The real time detection of trace level  $Hg^{2+}$  in water by QCM loaded with thiol-functionalized SBA-15" *Sensors and Actuators B* 166-167, 246-252
- [53] Huang, H., Zhou, J., Chen, S., Zeng, L., ve Huang, Y., (2004), "A highly sensitive QCM sensor coated with  $Ag^+$ -ZSM-5 film for medical diagnosis" *Sensors and Actuators B* 101, 316-321
- [54] Sun, P., Jiang, Y., Xie, G., Du, X., ve Hu, J., (2009), "A room temperature supramolecular-based quartz crystal microbalance (QCM) methane gas sensor" *Sensors and Actuators B* 141, 104-108
- [55] Dewar, R., Ash, D., German, M., ve Joyce, M., (2006), "Practical considerations of the QCM as a viscometer within the food industry: Performance deterioration with repeated use and surface roughness" *Journal of Food Engineering* 75, 461-468
- [56] Escuderos, M., Sanchez, S., ve Jiménez, A., (2010), "Virgin olive oil sensory evaluation by an artificial olfactory system, based on QCM sensors" *Sensors and Actuators B* 147, 159-164
- [57] Cao, Z., Guo, J., Fan, X., Xu, J., Fan, Z., ve Du, B., (2011), "Detection of heavy metal ions in aqueous solution by P(MBTVBC-co-VIM)-coated QCM sensor" *Sensors and Actuators B* 157, 34-41
- [58] Wu, A., ve Syu, J., (2006), "Synthesis of bilirubin imprinted polymer thin film for the continuous detection of bilirubin in an MIP/QCM/FIA system" *Biosensors and Bioelectronics* 21, 2345-2353
- [59] Wiesinger, R., Schreiner, M., ve Kleber, Ch., (2010), "Investigations of the interactions of  $CO_2$ ,  $O_3$  and UV light with silver surface by *in situ* IRRAS/QCM and *ex situ* TOF-SIMS" *Applied Surface Science* 256, 2735-2741
- [60] Korposh, S., Selyanchyn, R., ve Lee, S., (2010), "Nano-assembled thin film gas sensors. IV. Mass-sensitive monitoring of humidity using QCM electrodes" *Sensors and Actuators B* 147, 599-606
- [61] Orata, D., ve Buttry, A., D., (1987), "Determination of Ion Populations and Solvent Content as Functions of Redox State and pH in Polyaniline", *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3574
- [62] Ward, M., (1988), "Investigation of Open Circuit Reactions of Polymer Films Using The QCM. Reactions of Polyvinylferrocene Films", *J. Phys. Chem.* 92, 2049
- [63] Baker, C. K., ve Reynolds, J., (1988), "A Quartz Microbalance Study of the Electrosynthesis of Polypyrrole" *J. Electroanal. Chem.* 251, 307

- [64] Martin, S., Granstaff, V., E., ve Frye, G., C., (1991), "Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading" *Anal. Chem.* 63, 2272
- [65] Lucklum, R., ve Hauptmann, P., (2000), "The Df-DR QCM technique: an approach to an advanced sensor signal interpretation", *Electrochimica Acta*, 45, 3907
- [66] Etchenique, R. A., ve Calvo, E. J., (1997), "Electrochemical Quartz Crystal Impedance Study of Redox Hydrogel Mediators for Amperometric Enzyme Electrodes" *Anal. Chem.* 69, 4833
- [67] Etchenique, R. A., ve Calvo, E. J., (1999), "Gravimetric measurement in redox polymer electrodes with the EQCM beyond Sauerbrey limit", *Electrochemistry Communications*, 1 (5), 167
- [68] Calvo, E. J., Etchenique, R., Bartlett, P., Singhal, N., ve Santamaria, K., (1997), "Quartz Crystal Impedance studies at 10 MHz of viscoelastic liquids and films" *Faraday Discuss.*, 107, 4833
- [69] Ballantine, D. S., White, R. M., Martin, S. J., Rico, A. J., Zellers, E. T., Frye, G. C., ve Woltjen, H., (1997), *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications*, Acad. Press, London, UK, Chapter 5 (Chemical and Biological Sensors), 222
- [70] Guilbault, G. G., ve Jordan, J., (1964), "Analytical uses of piezoelectric crystals", *CRC Reviews* 19, 1-28
- [71] Hook, F., (1998), "Structural changes in hemoglobin during adsorption to solid surfaces: effects of pH, ionic strength and ligand binding", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*
- [72] Fredriksson, C., Kihlman, S., Rodahl, M., ve Kasemo, B., (1998), "The Piezoelectric Quartz crystal Mass and Dissipation Sensor: A means of studying Cell Adhesion", *Langmuir*, 19, 248
- [73] Cans, A., (2001), "Measurement of the Dynamics of Exocytosis and Vesicle Retrieval at Cell Populations Using a QCM", *Anal. Chem.* 73, 5805
- [74] Keller, C. A., ve Kasemo, B., (1998), "Surface Specific Kinetics of Lipid Vesicle Adsorption Measured with a QCM", *Biophysical Journal*, 75, 1397
- [75] Kasemo, B., "Surface Specific Kinetics of Lipid Vesicle Adsorption Measured with a QCM", *Biophysical Journal*, 75, 1397
- [76] Wei, W. Z., (1993), "Selective pharmaceutical analysis technique with sensitive piezoelectric quartz sensors", *Anal. Lett.* 26 (11), 2371
- [77] Storri, S., Santoni, T., ve Mascini, M., (1998), "A piezoelectric biosensor for DNA hybridization detection", *Anal. Lett.* 31 (11), 1795
- [78] General Electrics Plastic Division-ULTEM Brochure

- [79] Albrecht, W., Seifert, B., Weigel, T., Schossig, M., Höllander, A., Groth, T., ve Hilke, R., (2003), "Amination of Poly(ether imide) Membranes Using Di- and Multivalent Amines" *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204-3-510-521
- [80] Okumura, H., Takahagi, T., Nagai, N., Shingubara, S., (2003), "Depth Profile Analysis of Polyimide Film Treated by Potassium Hydroxide" *Journal of Polymer Science Part II: Polymer Physics*. 41, 2071-2078
- [81] Bonnaud, L., Pascault, J. P., Sautereau, H., Zhao, J. Q., ve Jia, D. M., (2004), "Use of reactive polyetherimide to modify epoxy thermosets. I) Synthesis of an amino-grafted polyetherimide" *European Polymer Journal* 40, 2637-2643
- [82] Anderson, M. R., Davis, R. M., Taylor, C. D., Parker, M., Clark, S., Marciu, D., ve Miller, M., (2001), "Thin Polyimide Films Prepared by Ionic Self-Assembly" *Langmuir*, 17, 8380-8385
- [83] Shu, S., Hussain, S., ve Koros, W. J., (2007), "A general strategy for adhesion enhancement in polymeric composites by formation of nanostructured particle surfaces" *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 652-657
- [84] Eggins B. R., (2002), *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester
- [85] Field, L. D., Sternhell, S., ve Kalman, J. R., (2007), *Organic Structures From Spectra*, Fourth Edition, John Wiley and Sons
- [86] Williams, D. H., ve Fleming, I., (1973), *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Second Edition, Mc Graw-Hill
- [87] Merck Sharp & Dohme Corp., (2013), *The Merck Index Edition 14*, New Jersey USA
- [88] Eggins, B. R., (1996), *Biosensors: An Introduction*, First Edition, Wiley-Blackwell

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Bekir SELÇUKİ  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 14.05.1990 KAYSERİ  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : [bekirselcuki@gmail.com](mailto:bekirselcuki@gmail.com)

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	: Analitik Kimya	YTÜ	2014
Lisans	: Kimya	Balıkesir Üni	2011
Lise	: Yabancı Dil	Kocasinan Süper Lis.	2007

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012-Halen	Bilim Laboratuar Cih. San. Ltd. Şti.	Satış ve Pazarlama Marka Müd. Yrd.
2009-2011	Rasel Kimyevi Mad. San. Tic. Ltd. Şti.	Pazarlama