

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

**ORGANİK TABANLI GAZ SENSÖRLERİNDE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

OKAN ÖZDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. AHMET ALTINDAL**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK TABANLI GAZ SENSÖRLERİNDE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Okan ÖZDEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 28/04/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

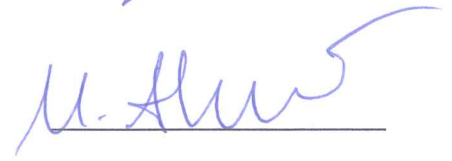
Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa ALEVLİ
Marmara Üniversitesi



ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Organik Teknolojiler Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Lisans ve Yüksek Lisans boyunca değerli vakitlerini ayırıp engin bilgi ve deneyimleri ile çalışmalarımın her adımında yol gösteren, kişiliği ve çalışkanlığı ile bana her zaman örnek olan, kendisinden birçok konuda bilgi edindiğim ve tecrübe kazandığım, yüksek lisans öğrenimim boyunca birlikte çalışmaktan onur duyduğum, saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın **Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gerek ders döneminde gerekse laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını, fikirlerini, bilgi ve deneyimlerini paylaşan, çalışmalarına destek olan saygıdeğer YTÜ Fizik Bölümü Öğretim Üyelerine;

Lisans ve Yüksek Lisans boyunca varlıklarını, desteklerini ve muhabbetlerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Ayhan AYKARA'ya, Ergun SEYHAN'a ve bu süreç boyunca tanıdığım tüm değerli arkadaşlarıma;

Vatana hayırlı ve başarılı bir birey olma bilincini aşıl原因an, yaşadığım sorunlarda ve zorluklarda hep yanımda olan, en iyi kararları almamı sağlayan, bütün eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni bugünlere getiren sevgili aileme;

Teşekkürlerimi, sevgilerimi ve saygılarımı sunarım.

Nisan, 2016

Okan ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
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	5
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	7
2.1 Kimyasal Sensörler	7
2.1.1 Algılayıcı (Tanımlayıcı) Birim.....	8
2.1.1.1 Ftalosiyanınlar	8
2.1.2 Dönüştürücü Birim	11
2.1.2.1 Kuvars Kristal Mikrobals	11
2.1.2.2 Kalınlık - Kesim Yöntemi (Thickness - Shear Mode)	12
2.1.3 Sensör Karakteristiği.....	14
2.1.3.1 Seçicilik	14
2.1.3.2 Duyarlılık	14
2.1.3.3 Tespit Sınırı ve Ölçüm Kapasitesi	14
2.1.3.4 Cevap Süresi	15
2.1.3.5 Geri Dönüşüm Süresi	16
2.1.3.6 Tekrarlanabilirlik ve Çalışma Ömrü	16
2.1.4 Sensörlerin Kullanım Alanları	16

2.2 Uçucu Organik Bileşikler (UOB)	17
2.3 Adsorpsiyon.....	18
2.3.1 Adsorpsiyon Kinetiği.....	20
2.3.1.1 Pseudo 1. Derece Denklem Modeli	20
2.3.1.2 Pseudo 2. Derece Denklem Modeli	21
2.3.1.3 Ritchie Modeli.....	21
2.3.1.4 Elovich Modeli	22
2.3.2 Adsorpsiyon İzotermi	22
2.3.2.1 Freundlich İzotermi.....	23
2.3.2.2 Langmuir İzotermi	23
2.3.2.3 Temkin İzotermi.....	24
2.3.2.4 Hurkins - Jura İzotermi.....	24
2.3.2.5 Halsay İzotermi	25
2.3.2.6 Radlich - Peterson İzotermi	25
2.3.2.7 Dubinin - Raduskevich İzotermi.....	26
2.3.2.8 Jovanovich İzotermi	26
 BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1 Sensörlerin Üretimi	28
3.1.1 Transduserlerin Temizlenmesi	28
3.1.2 Algılayıcı Filmlerin Kaplanması	29
3.2 Uçucu Organik Buharların Ölçüm Yöntemi	31
3.3 Ölçümler	34
3.3.1 Akışların Programlanması.....	35
3.3.2 Ölçümlerin Kayıt Altına Alınması	36
 BÖLÜM 4	
ELDE EDİLEN SONUÇLAR	37
4.1 Sensörlerin Uçucu Organik Buharı Algılama Özelliklerinden Elde Edilen Sonuçlar.....	37
4.1.1 QCM1 Sensörünün Uçucu Organik Buharı Algılama Özellikleri.....	37
4.1.2 QCM2 Sensörünün Uçucu Organik Buharı Algılama Özellikleri.....	42
4.2 Adsorpsiyon Kinetiği.....	46
4.2.1 Alkol Buharlarının Adsorpsiyon Kinetiği	46
4.2.2 Hidrokarbon Buharlarının Adsorpsiyon Kinetiği.....	50
4.2.3 Aromatik Buharlarının Adsorpsiyon Kinetiği	55
4.3 Adsorpsiyon İzotermi	59
4.3.1 Alkol Buharlarının Adsorpsiyon İzotermi	59
4.3.2 Hidrokarbon Buharlarının Adsorpsiyon İzotermi	62
4.3.3 Aromatik Buharlarının Adsorpsiyon İzotermi	64
 BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER	67

KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	73

SİMGE LİSTESİ

CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondiyoksit
CoPc	Kobalt Ftalosiyenin
N ₂	Azot
Sn	Kalay
SnPc	Kalay Ftalosiyenin

KISALTMA LİSTESİ

B_D	Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti
b_T	Temkin adsorbant ısısı sabiti
C_e	Denge konsantrasyonu
H2Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
k_{ads}	I. Derece Kinetik Model adsorpsiyon sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_{HA}	Halsay izoterm sabiti
K_J	Jovanovich izoterm sabiti
K_R	Radlich-Peterson izoterm sabiti
K_T	Temkin izoterm sabiti
k_2	II. Derece Kinetik Model adsorpsiyon sabiti
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
MPc	Metaloftalosiyenin
n_{HA}	Halsay adsorpsiyon sabiti
Pc	Ftalosiyenin
ppm	Parts Per Million (Milyonda bir)
QCM	Quartz Crystal Microbalance
q_e	Denge durumunda adsoplanan miktar
q_m	Adsorplanabilir maksimum miktar
RN	Relatif (Bağıl) Nem
SEM	Scanning Electron Microscope
sccm	Standard cubic cantimeter per minutes (Dakikada)
t_q	Kuvars Kalınlığı
UOB	Uçucu Organik Bileşikler
VOC	Volatile Organic Compounds
XRD	X-ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Sensör birimlerinin şematik gösterimi 7
Şekil 2. 2	Ftalosiyanın molekülünün yapısı ve numaralandırılması 9
Şekil 2. 3	(A) AT kesim şekli (B) QCM cihazı..... 12
Şekil 2. 4	QCM cihazının yüklenme sonucu aldığı şekiller (A) Polarize olmamış hal (B) DC voltaj altındaki hal (C) AC voltaj altında alacağı hal 12
Şekil 2. 5	Farklı harmoniklerde dalga boyunun gösterimi 13
Şekil 2. 6	Tespit sınırlarının grafiksel anlatımı 15
Şekil 3. 1	Transduser olarak kullanılan kuvars kristalinin fotoğrafı..... 28
Şekil 3. 2	Algılayıcı olarak kullanılan ftalosiyanın bileşiklerinin moleküler yapıları..... 29
Şekil 3. 3	Püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi..... 30
Şekil 3. 4	Sensörlerin algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan test odacığı 32
Şekil 3. 5	Rezonans frekansındaki değişimlerin ölçülmesinde kullanılan frekans metre 33
Şekil 3. 6	Sensörlerin algılama özelliklerinin test edildiği sistemin toplu görünümü..... 34
Şekil 3. 7	Akışların kontrolünü sağlayan programın görüntüsü 35
Şekil 3. 8	Frekansmetredeki değişimleri izleyen ve kaydeden Labview programının özelleştirilmiş bir uygulaması 36
Şekil 4. 1	QCM1 sensörünün % 0 nem ortamında alkol buharlarına cevap karakteristikleri 38
Şekil 4. 2	QCM1 sensörünün % 50 nem ortamında alkol buharlarının yedi farklı konsantrasyonuna cevap karakteristikleri 39
Şekil 4. 3	RN oranının QCM1'in metanol algılama özelliğine etkisi..... 40
Şekil 4. 4	QCM1 sensörünün %0 RN ortamında (a) ve %30 RN ortamında (b) hidrokarbon buharlarına cevap karakteristikleri 41
Şekil 4. 5	RN in QCM1 sensörünün xylene algılama özelliklerine etkisi 42
Şekil 4. 6	QCM2 sensörünün %0 RN ortamında alkol buharlarına cevap karakteristikleri 43
Şekil 4. 7	Ortamdaki nem oranının QCM2 sensörün metanol buharına cevap karakteristiğine etkisi 44
Şekil 4. 8	Ortamdaki nem oranının QCM2 sensörünün metanol duyarlılığına etkisi 44
Şekil 4. 9	QCM2 sensörünün hidrokarbon buharlarına duyarlılığı 45
Şekil 4. 10	RN Oranının QCM2 sensörünün diklorometan duyarlılığına etkisi 46

Şekil 4. 11	Alkol Buharlarının QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyonunun I. derece denkleme göre modellenmesi.....	47
Şekil 4. 12	RN oranının IPA adsorpsiyon kinetiğine etkisi	48
Şekil 4. 13	Farklı konsantrasyonlardaki etanol buharı adsorpsiyonundan elde edilen verilerin Elovich modeline uygulanması	48
Şekil 4. 14	%0 RN'de %25 konsantrasyondaki alkol buharlarının QCM1 için II. derece denkleme göre kinetik modeli	49
Şekil 4. 15	%0 RN'de %25 konsantrasyondaki alkol buharlarının QCM2 için II. derece denklem modeli.....	50
Şekil 4. 16	%0 RN'de QCM1 sensöründe hidrokarbon grubu gazların %20 konsantrasyonlarının I. derece kinetik modeli.....	51
Şekil 4. 17	%0 RN'lik ortamda QCM2 sensörün %20lik konsantrasyonasahip hidrokarbon grubu gazların I. derece kinetik modeli.....	52
Şekil 4. 18	QCM1 sensörünün %20lik diklorometan gazının konsantrasyona bağlı değişiminin Elovich modelinde incelenmesi	52
Şekil 4. 19	QCM2 sensöründe %20lik konsantrasyona sahip trikloroetilen gazının 6 farklı nem durumunda Elovich modeli.....	53
Şekil 4. 20	%30 RN ortamında QCM1 sensöründe ölçülen hidrokarbon gazların %20lik konsantrasyonlarının II. derece modelinin incelenmesi.....	54
Şekil 4. 21	%30 RN'deki QCM2 sensörünün %20lik konsantrasyondaki hidrokarbon gazları için hesaplanan II. derece modeli	54
Şekil 4. 22	%0 RN ortamda QCM1 sensöründe algılanan aromatik buharlarının %30'luk konsantrasyonları için I. derece kinetik modeli.....	55
Şekil 4. 23	Farklı nemlerde QCM1 sensöründe benzen gazının %30luk konsantrasyonu için hesaplanan I. derece kinetik modeli.....	56
Şekil 4. 24	Benzen gazının %30'luk konsantrasyonu için 6 farklı nem durumunda QCM1 sensöründeki cevapların Elovich modelinde incelenmesi	56
Şekil 4. 25	Farklı nem durumunda QCM2 sensöründe %35lik konsantrasyonu algılanan benzenin Elovich modeli	57
Şekil 4. 26	%20 RN ortamındaki QCM1 sensörünün %25 konsantrasyonundaki aromatik gazların adsorpsiyonunun II. derece kinetik model incelenmesi.....	58
Şekil 4. 27	%20 RN ortamındaki QCM2 sensörünün %25 konsantrasyonundaki aromatik gazların adsorpsiyonunun II. derece kinetik model incelenmesi	58
Şekil 4. 28	%20 RN ortamında QCM1 sensöründe algılanan alkol grubu gazların Freundlich izotermini	59
Şekil 4. 29	%20 RN ortamında QCM1 sensöründe alkol grubu gazların Langmuir izotermi	60
Şekil 4. 30	Metanol gazının QCM1 sensöründeki adsorpsiyonunun 6 farklı nem durumunda Langmuir izotermini	61
Şekil 4. 31	Etanol gazının QCM2 sensöründeki adsorpsiyonunun 6 farklı nem durumunda Freundlich izotermini	61
Şekil 4. 32	%50 RN ortamında QCM1 sensöründe algılanan hidrokarbon grubu gazlar için Freundlich izotermini	62
Şekil 4. 33	%50 RN ortamında QCM2 sensöründe algılanan hidrokarbon grubu gazlar için Freundlich izotermini	62

Şekil 4. 34	6 farklı nem durumunda QCM1 sensöründe algılanan diklorometan gazının Langmuir izotermi.....	63
Şekil 4. 35	6 farklı nem durumunda QCM2 sensöründe algılanan diklorometan gazının Langmuir izotermi.....	63
Şekil 4. 36	%20 RN’de QCM1 sensörü kullanılarak algılanan aromatik grubu gazların Freundlich izotermi	64
Şekil 4. 37	%20 RN’de QCM1 sensörü kullanılarak algılanan aromatik grubu gazların Langmuir izotermi	64
Şekil 4. 38	%20 RN’de QCM2 sensörü kullanılarak algılanan aromatik grubu gazların Langmuir izotermi	65
Şekil 4. 39	Benzen gazının 6 farklı nem ortamında QCM2 sensörü ile algılanmasında Freundlich izotermi	66

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1	Kullanılan uçucu organik buharlarının bazı fiziksel özellikleri	31
--------------	---	----

ORGANİK TABANLI GAZ SENSÖRLERİNDE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Okan ÖZDEMİR

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Uçucu organik bileşik buharları (UOB) kapalı ortam hava kirleticilerinin ana kaynaklarından birisi olup canlı sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Çalışmalar, UOB buharlarına maruz kalan kişiler ile çeşitli kanser türleri arasında belirgin bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, UOB buharlarının yerinde ve anında algılanması ve bu amaçla üretilmiş aygıtların geliştirilmesi en yoğun çalışılan araştırma konularının başında gelmektedir. Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi ortamdaki UOB'ların analizinde en yaygın kullanılan tekniklerdir. Bu yöntemlerin oldukça hassas olmalarına rağmen, maliyetlerinin yüksek olması, örnek toplamayı ve laboratuvarlara taşımayı gerektirmeleri gibi nedenlerden dolayı yerinde ve anında ölçümler için elverişli değildirler. Düşük güçle çalışan, duyarlı, seçici ve güvenilir gaz sensörlerine ihtiyaç vardır. Sıvı ya da plastik polimerlerle kaplanmış Yüzey Akustik Dalga (SAW; Surface Acoustic Wave) sensörlerin UOB analizleri için birçok avantajları vardır. Bu sensörlerin cevapları UOB konsantrasyonuyla doğru orantılıdır, oldukça hızlı cevap verirler ve geri dönüşebilirler.

Ftalosiyanın tabanlı moleküler malzemelerin ince filmleri oldukça geniş bir alanda uygulama bulabilmekte ve yeni uygulama alanlarının belirlenmesi üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Ftalosiyanın bileşiklerine bu yoğun ilginin en önemli nedenleri ısı ve kimyasal kararlılıkları, görünür bölgedeki yüksek absorpsiyon katsayıları ve foto iletkenlikleri sayılabilir. Çok fonksiyonlu organik bir yarıiletken olan Ftalosiyanın bileşikleri gaz algılama uygulamalarında da en çok çalışılan malzeme gruplarından biridir. Metalli fthalosiyanınların NO₂ gazının oldukça düşük konsantrasyonları ile ozon

gazı ve uçucu organik buharlarının algılanması konusunda büyük bir potansiyele sahip oldukları bilinmektedir. Gaz molekülleri ftalosiyanın film yüzeyi ile etkileştiğinde ftalosiyanın filmin elektriksel iletkenlik, kütle ve optik absorpsiyon katsayıları gibi bazı fiziksel özelliklerinde değişimlere neden olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon doğası gereği yüzeyde gerçekleşen bir olaydır ve malzemenin bulk özelliklerine bağlıdır. Verilen herhangi bir gaz molekülü için gaz-katı yüzey etkileşimlerinin şiddeti ve adsorpsiyon kinetiği algılayıcı olarak kullanılan malzemenin moleküler yapısına, yük alışveriş sürecine ve komşu moleküller arasındaki uzaklık gibi birçok parametreye bağlıdır. Analit moleküller ile algılayıcı malzemeler arasındaki etkileşimin kinetiğinin anlaşılması, algılayıcı malzeme tasarımı ve seçimi için son derece önemlidir. Adsorpsiyon kinetiği genel olarak, adsorpsiyon olayının başlangıç durumundan son duruma gidişi ve bu gidiş esnasında geçen süre ile ilgili dolayısıyla, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Şimdiye kadar, gaz-katı etkileşimlerinde adsorpsiyon sürecini temsil edecek genel bir matematiksel ifadenin geliştirilmesi için çok sayıda girişimde bulunulmuş olmasına rağmen bugün böyle bir model bulunmamaktadır. Çeşitli UOB'larını algılamak amacıyla geleneksel bir algılama sistemi geliştirmek için, esas önemli olan uçucu organiklerin moleküler yapısının algılama üzerindeki etkisinin bilinmesidir.

Bu Yüksek Lisans tezinin temel amaçlarından birisi, iki farklı moleküler yapıdaki ftalosiyanın ince filmin bir dizi UOB'larını algılama özelliklerinin AT – kesim kuvars kristal rezonatör kullanılarak belirlenmesidir. Bu amaçla, Ftalosiyanın tabanlı sensörlerin farklı fonksiyonel gruplara ve molekül ağırlığına sahip toplamda 9 adet UOB algılama özelliği test edilmiştir. Çalışmanın bir diğer amacı ise UOB'larının molekül yapısının ftalosiyanın ince filmler yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğine etkisinin belirlenmesidir. Bu amaçla, ortamdaki nem oranının dokuz farklı UOB'nın ftalosiyanın filmler yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Deneysel veriler; Pseudo I. derece ve II.derece eşitlikleri, Ritchie eşitliği ve Elovich eşitliği olmak üzere dört farklı kinetik model ile analiz edilmiştir. Analiz edilen her bir kinetik model için denge sabitleri ve kapasitesi, korelasyon katsayıları hesaplanmış ve tartışılmıştır. Elde edilen deneysel verilerin analizinden, ortamdaki nem oranının hem sensörlerin temel rezonans frekansını hemde sensör duyarlılığını etkilediği görülmüştür. Her bir kinetik model için hız sabiti, denge kapasitesi ve bunlarla ilişkili korelasyon katsayıları hesaplanarak tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Ho'nun II. derece denklem modelinin UOB buharlarının ftalosiyanın yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğini modellemek için en uygun model olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Gaz sensörleri, Adsorpsiyon kinetiği, Freundlich izotermi, Uçucu organik bileşikler, Yüzey akustik dalga, Cevap süresi.

INVESTIGATION OF ADSORPTION KINETIC ON ORGANIC BASED GAS SENSORS

Okan ÖZDEMİR

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Volatile organic compound (VOC) vapors are the primary sources of indoor environmental pollutants and are considered seriously harmful to the human body. There are notable correlations between VOC emissions and different kinds of cancers. Therefore an increasing number of reports have appeared on the VOC vapors detection and its development. Gas chromatography and mass spectrometry are the most prevalent among the available techniques for analyzing VOCs in the air. Despite of their good performances, their high cost and their uneasy implementation remain them unadapted for in situ and continuous measurements. There is an increased need for low-power, sensitive, selective and reliable gas sensors. For the analysis of volatile organic compounds, surface acoustic wave sensors coated with liquid or rubbery solid polymers have a number of useful attributes. Responses of these sensors vary in direct proportion to the extent of vapor sorption, which is typically rapid, reversible, and a linear function of vapor concentration.

Thin solid films of molecular materials based on phthalocyanines (Pcs) and related metal complexes are of considerable interest in a number of studies about semiconductivity of molecular materials. This interest is mainly based on their high thermal and chemical stability as well as high optical absorption in the visible range and photoconductivity. Pc compounds are well known as multifunction materials and gas sensing application employing Pc is one of the most studied areas. The great reactivity of phthalocyanines towards oxidizing species induced many studies on

sensors using those molecular semiconductors as sensitive elements. Metallophthalocyanines have exhibited high sensitivity towards weak concentrations of NO₂, good potentialities for detection of ozone or even potentialities to detect VOCs. It is well established that when the gas molecules interact with the surface, it results in detectable changes in physical properties of the films, which include conductivity, mass, and optical properties. Adsorption is by nature a surface phenomenon, governed by the unique properties of bulk materials that exist only at the surface due to bonding deficiencies. For a particular gas, the intensity and kinetics of these interactions are related to the nature of the Pc compound used as the sensitive material, the charge transport process, and separation of adjacent molecules, etc. Understanding the kinetics of the interactions between analyte molecules and sensing materials is important in designing appropriate adsorbers which selectively sense the target molecules. Kinetics is concerned fundamentally with the details of the process whereby a system gets from an initial state to final state and the time required for the transition, hence it gives idea about the mechanism of adsorption. Many attempts have been made to formulate a general expression describing the kinetics of sorption on solid surfaces for gas-solid phase sorption systems.

In order to develop a conventional VOC sensing system for several VOC vapors, it is of intrinsic importance to know influence of VOC structure on the sensing property. Therefore in this master thesis, the response and recovery behaviours of two different Pcs films to different analytes, which span a broad range of VOCs, were investigated by utilizing an AT-cut quartz crystal resonator. The sensing behaviour of the Pc based sensor to the nine VOC molecules having different functional groups and molecular weights were examined. The other aim of this thesis is to investigate the adsorption kinetics of nine VOC molecules on Pcs thin films. The effects of relative humidity, acting as an interference gas, on VOC sensitivities and adsorption kinetics of these VOC vapors on the films have also been studied. The experimental data were analysed using four adsorption kinetic models; the pseudo first- and second-order equations, Ritchie's equation and the Elovich equation to determine the best fit equation for the adsorption of VOC vapors onto the Pcs thin films. The results showed that the presence of humidity modifies both the baseline frequency and sensitivity of the films toward VOC vapors investigated. The rate constants, equilibrium capacities and related correlation coefficients for each kinetic model were calculated and discussed. Results show that the linear regression analysis with respect to Ho's pseudo second order rate equation generates a straight line that best fit to the data of adsorption of VOC vapors on Pc films. It, unexpectedly, does not fit Elovich's or Ritchie's equation which are widely used in describing the adsorption of gaseous particles on solid systems.

Keywords: Phthalocyanine, Gas sensors, Adsorption kinetics, Freundlich isotherm, Volatile organic compounds, Surface acoustic waves, Response time.

1.1 Literatür Özeti

Kapalı ortam hava kalitesi insanın sağlığını, öğrenme kapasitesini, iş verimliliğini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Son yıllarda iç hava kalitesi ile bağlantılı olarak; kapalı bina sendromu, hasta bina sendromu ve bina bağlantılı hastalıklar olarak adlandırılan sağlık problemlerinden sıkça bahsedilir olması, kapalı ortam hava kalitesinin sürekli olarak izlenmesinin ve kontrolünün ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Kapalı ortam havasının kalitesine bağlı olarak birçok sağlık probleminin yanında görme bozuklukları ile başlayıp, görsel performansın azalmasından dolayı yapılan iş veriminin düşmesi ve iş kazalarının yaşanmasıyla sonuçlanan durumlar ortaya çıkmaktadır. Bugün, kapalı hava kalitesinin en iyi göstergesi ortamdaki CO₂ miktarı ile uçucu organik bileşik buharlarının konsantrasyonudur. Uçucu organik buharlarının belirlenmesine yönelik geliştirilen sensörlerin en önemli sorunlarından birisi seçiciliktir. Bu da, ortamdaki uçucu organik buharını seçici olarak duyarlı algılayıcı malzemenin tasarım ve sentezlenmesinin ne kadar büyük bir öneme sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde, algılayıcı olarak inorganik metal oksitlerden polimerlere, aktif karbondan ftalosiyanın bileşiklerine kadar oldukça geniş bir malzeme grubunun kullanıldığı uçucu organik buharlarının algılanmasına yönelik sensör çalışmalarına rastlamak mümkündür [1-6].

Bugün, algılayıcı malzemelerin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları ve seçicilikleri daha çok deneme yanılma yöntemiyle belirlenmektedir. Hedef moleküllerin seçici ve arzu edilen hassasiyette algılanabilmesi için hedef moleküllerle algılayıcı arasındaki etkileşmenin kinetiğinin ve termodinamiğinin anlaşılması uygun algılayıcı tasarımı

açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir. Son zamanlarda, değişik gazlar ve uçucu organik buharlarının katı yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin anlaşılmasına yönelik çalışmaların sayısında hızlı artış dikkat çekmektedir.

Altındal ve diğerleri [7] CO₂ gazının top tipi ftalosiyanın ince film yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada ayrıca, top tipi ftalosiyanın ince filmlerin SO₂ ve CO gazına duyarlılıkları da test edilmiş ancak söz konusu filmlerin bu gazları algılamadığı sonucuna varılmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler I. derece, II. derece ve Ritchie denklemleri ile Elovich modeli kullanılarak analiz edilmiş ve CO₂ gazının top tipi ftalosiyanın yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğinin II. derece denkleme uygun olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Mori ve diğerleri [8] transduser olarak Pt-interdijital elektrotların algılayıcı olarak da bir p-tip metal-oksit yarıiletken olan SmFeO₃ 'ün kullanıldığı sensörlerin 350 °C ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda on beş farklı uçucu organik buharını algılama özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada, toz halindeki SmFeO₃ 'ün ppb seviyesindeki uçucu organik buharlarının algılanmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Hyodo ve diğerleri [9] CeO₂, CuO, Fe₂O₃, Mn₂O₃ ve NiO gibi metal-oksitlerle katkılanmış mikro dalga yardımcı solvotermal yöntemle hazırlanmış mesoporous γ Al₂O₃ tabanlı sensörlerin etanol buharı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada, tüm mAu/nPt/mp-Al₂O₃ sensörlerin duyarlılıklarının 0.2Au/0.8Pd/mp-Al₂O₃ sensörlerin duyarlılıklarından daha küçük olduğu rapor edilmiştir. Diğer yandan, Pt/mp-Al₂O₃ sensörün etanol duyarlılığının 0.8Pt/0.2Pd/mp-Al₂O₃ sensörün duyarlılığından bir miktar yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Araştırmacılar, ağırlıkça %10 metal-oksit ile %1 Pt'nin Al₂O₃ aynı anda katkılanmasıyla sensörlerin performanslarını önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Bohrer ve diğerleri [10] ticari olarak temin ettikleri kobalt (CoPc) ve metalsiz ftalosiyanın ince filmlerin diklorometan, su, dimetil formamid gibi oldukça geniş bir Lewis basite aralığını tarayan on iki farklı uçucu organik buharını algılama özelliklerini incelemişlerdir. Gerek metalsiz gerekse metalli ftalosiyanın ince filmler Au elektrotlardan oluşan interdijital elektrot yapısı üzerine organik moleküler demet büyütme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin söz konusu hedef molekülleri

algılama özellikleri filmlerin iletkenliklerindeki değişimler ölçülmek suretiyle belirlenmiştir. Çalışmada, analit moleküllerinin bazlığı belirli bir kritik değerin üzerine çıktığında CoPc tabanlı sensörün cevap karakteristiğinin Lewis basicity ile metallsiz ftalosiyanın tabanlı sensörün cevap karakteristiğinin ise hidrojen bağ bazlığı ile ilişkilendirilebileceği sonucuna varılmıştır. Çalışmada, hedef moleküllerle ftalosiyanın yüzeyindeki etkileşmenin I. derece kinetik modelle açıklanabileceği görülmüştür. O₂'nin sensörlerin performansına etkisinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda ise O₂ ile hedef moleküller arasındaki bağlanma yarışının sensörlerin cevap ve geri dönüşüm karakteristiğini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür.

J. Spadavecchiab, G. Ciccarella, R. Rella [11] spin coating yöntemiyle hazırlanan Zn(II) tetra-4-(2,4-di-*t*-amylphenoxy)-phthalocyanine, Zn(II) tris-(2,4-di-*t*-amylphenoxy)-[4-(4-mercapto-phenylimino-methyl)-phenoxy] ve Zn(II) tris-(2,4-di-*t*-amylphenoxy)-[4-(4-formyl)-phenoxy] ftalosiyanın filmlerde uçucu organik bileşikler filmlerin optik özelliklerindeki değişimleri ölçmek suretiyle incelemişlerdir. Araştırmacılar ftalosiyanın moleküler yapısındaki substitute gruplarına bağlı olarak, filmlerin optik özelliklerinde ciddi anlamda değişimler olduğunu gözlemişlerdir.

Esra Kaki ve diğerleri [12] metal ftalosiyaninlerden [4,4-cyclohexylidenebis(2-cyclohexylphenoxyphthalonitrile) molekülünü hazırlamışlar; karakterizasyonu ve elektrokimyasını incelemişler; bunu VOC gazlarının algılanmasında kullanmışlardır. Bu malzeme spin coating yöntemiyle kaplanıp sensör olarak kullanıldığında; duyarlılığı, cevap ve geri dönüşüm davranışı, seçiciliği farklı organik buharlarda iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Pc malzemede nemin VOC buharına etkisi araştırılmıştır. İnce film iletkenliği bağıl nem ile güçlü bir etkileşim sergilemektedir ancak pratikte bağıl nem sensörün cevap ve geri dönüşümünde küçük bir etkisi vardır. Sonuçlar; oda sıcaklığında ftalosiyanın malzemelerinin VOC algılanmasında uygun bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

John C. Crittenden ve diğerleri [13] trikloretilen ve tetrakloretilen organik uçucu bileşiklerini ve nemin termodinamik modellerini test etmişlerdir. Düşük konsantrasyonda bu uçucu organikler ve nem incelenmiştir. Bu çalışmada Dubinin – Radushkevich izotermi çalışılmıştır.

Kumar ve çalışma arkadaşları [14] oda sıcaklığında QCM tipi sensör ile benzen, tolüen ve ksilen (BTX) gazlarını gözlemlemiştir. Sensörde algılayıcı olarak çeşitli ftalosiyanin bileşikleri ile çalışılmış ve bunların arasından tert-butyl substitute edilmiş metalli ftalosiyanin en yüksek duyarlılığı göstermiştir. Duyarlılığı artırmak için ttb-CuPc/CNT hybrid nanomalzeme sentezlenmiş ve ölçümler sonucu duyarlılığın arttığı gözlemlenmiştir.

Ü. Salan ve A.Altındal [15] Azoquinoxaline bridged bisftalosiyaninlerin nem algılama özelliklerini empedans spektroskopisi yöntemiyle incelemişler ve nemin, empedansın hem gerçel hem de sanal kısmında bir düşüşe neden olduğunu saptamışlardır. Yazarlar, empedansın reel ve sanal kısmındaki azalmayı nemin ftalosiyanin filmin yüzeyinde adsorplanması sonucu ftalosiyaninin dielektrik sabitindeki değişime bağlamışlardır.

Abhishek Kumar ve diğerleri [16] QCM üzerine kaplı metalli Pc ile tolüen buharı algılamaya çalışmışlardır. Yapılan bu çalışmada hazırlanan ince filmin yapısı ve morfolojik özellikleri Infrared spektroskopisi, XRD, SEM ile karakterize edilmiştir. QCM'in oda sıcaklığında, ince filmin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak, tolüene verdiği cevap belirlenmiştir. Pc bileşiklerinin, özellikle metal atomu içerenlerin etkisi sensörün metrolojik karakteristiğine bağlı olduğu görülmüştür. Tolüen duyarlılığında, Pc metali değiştirilmesi ile kayda değer bir etki gözlenmemiştir ancak tert-butyl grupların güçlü etkisinin olduğunun da altı çizilmiştir. Sonuç olarak Metalli Pc'lerin tolüene karşı algılama davranışı kimyasal olarak malzemenin yapısına (Metal atomu ve yan gruplara), fiziksel olarak da ince filmin yapısı ve morfolojisine bağlı olduğu yorumlanmıştır.

Venkatasubramanian ve çalışma arkadaşları [17] CO₂, CH₄ ve N₂ gazlarının (hexafluoroisopropylidene)bisbenzoate ve zeolitik imidazolate yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğini kuvars mikrobalsan yöntemiyle incelemişlerdir. Test edilen her iki malzeme grubu için adsorpsiyon şiddetinin CO₂ > CH₄ > N₂ şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada, bir boyutlu (hexafluoroisopropylidene) bisbenzoate yüzeyindeki adsorpsiyonun tek-site Langmuir modeli ile açıklanabileceği ancak zeolitik imidazolate yüzeyindeki adsorpsiyonun çok daha karmaşık bir süreç olduğu rapor edilmiştir. Araştırmacılar, kuvars kristal tabanlı ölçüm tekniğinin moleküler adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için oldukça uygun bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır.

Hamzehlouyan ve diğer araştırmacılar [18] SO₂ gazının γ Al₂O₃ ve Pt/ γ Al₂O₃ yüzeyindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon yüzey reaksiyonlarını aydınlatmak amacıyla, sıcaklık programlanmış desorpsiyon ve yansıma Fourier transform spektroskopi ölçümleri yapmışlardır. Çalışmada, SO₂ gazının yüzeyde SO₂ molekülü şeklinde adsorplandığı ve farklı sülfür türlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Çalışmada ayrıca, Pt'nin yüzeyde sülfat oluşumuna ve sülfat'ın Al₂O₃ içerisine dağılmasına neden olduğu görülmüştür. Sıcaklık programlanmış desorpsiyon ve yansıma Fourier transform spektroskopi ölçümlerinden elde edilen verilerin ışığında hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon için çok adımlı bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasının amaçları şöyle özetlenebilir: i) Alkoller, hidrokarbonlar ve aromatikler olmak üzere üç farklı grup uçucu organik buharının moleküler yapılarının ftalosiyanın ince filmlerin algılama özelliklerine etkisinin incelenmesi ii.) üç farklı grupta toplam dokuz farklı uçucu organik buharının ftalosiyanın ince filmler yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi iii.) kısmi nemin üretilen sensörlerin performans parametreleri ve adsorpsiyon kinetiğine etkisinin belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Uçucu organik buharları endüstriyel uygulamalarının yanı sıra evlerde de (boya, vernik ve yapıştırıcılar gibi.) yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda, yaşam alanlarındaki hava kalitesinin uçucu organik buharları tarafından kirletilmesi insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Değişik kanser türleri ile uçucu organik buharı salınımı arasında bir ilişki olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla, uçucu organik buharlarının yerinde ve anında seçici bir şekilde algılanması büyük önem arz etmektedir. Ancak, gaz sensörlerindeki en temel problemlerden birisi seçiciliktir. Sensörlerde seçiciliği artırmanın en temel yolu hedef molekülleri seçici olarak algılayacak algılayıcı malzemenin geliştirilmesidir. Farklı moleküler yapılara sahip uçucu organik buharlarının algılayıcı yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğinin aydınlatılmasıyla

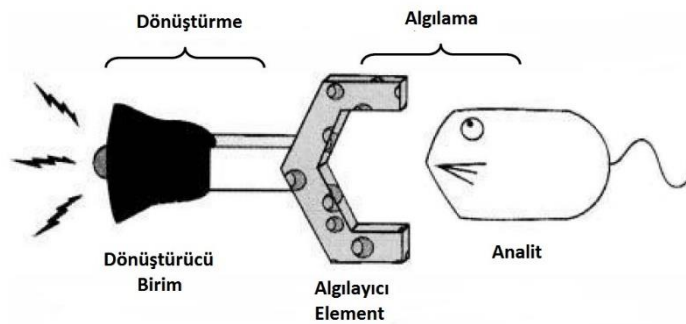
seçici algılayıcıların tasarımıılabileceği bu Yüksek Lisans tez çalışmasının hipotezini oluşturmaktadır.

2.1 Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler ortamdaki kimyasal bileşiğin türünü ve miktarını; kütle, frekans, iletkenlik, sıcaklık gibi fiziksel değişkenlere bağlı olarak ölçülebilir büyüklükte elektronik bilgiye dönüştüren aygıtlar olarak tanımlanabilir.

Bir kimyasal sensör en genel anlamıyla, bir algılayıcı birim bir transduserden birimi ve bir de bilgi işleme birimi olmak üzere üç birimden oluşur. Kimyasal sensörler; gerçek zamanlı analiz yapabilen, algılanmak istenen hedefe seçici dolayısıyla, hedef molekül hakkında dolaylı ya da direkt bilgi veren cihazlardır. Bir kimyasal sensörden alınan bilgi algılanmak istenen kimyasal türün konsantrasyonu ile alakalıdır.

Bir kimyasal sensörün çalışma prensibi; algılayıcı birimin hedef moleküllerle (analit de denir [19]) etkileşmesi sonucu iletkenlik, dielektrik sabiti, absorpsiyon katsayısı gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi esasına dayanır. Etkileşme sonucu algılayıcı birimin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler dönüştürücü birim tarafından ölçülebilir bir sinyale dönüştürülür. Şekil 2. 1’de bir kimyasal sensörün yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Sensör birimlerinin şematik gösterimi

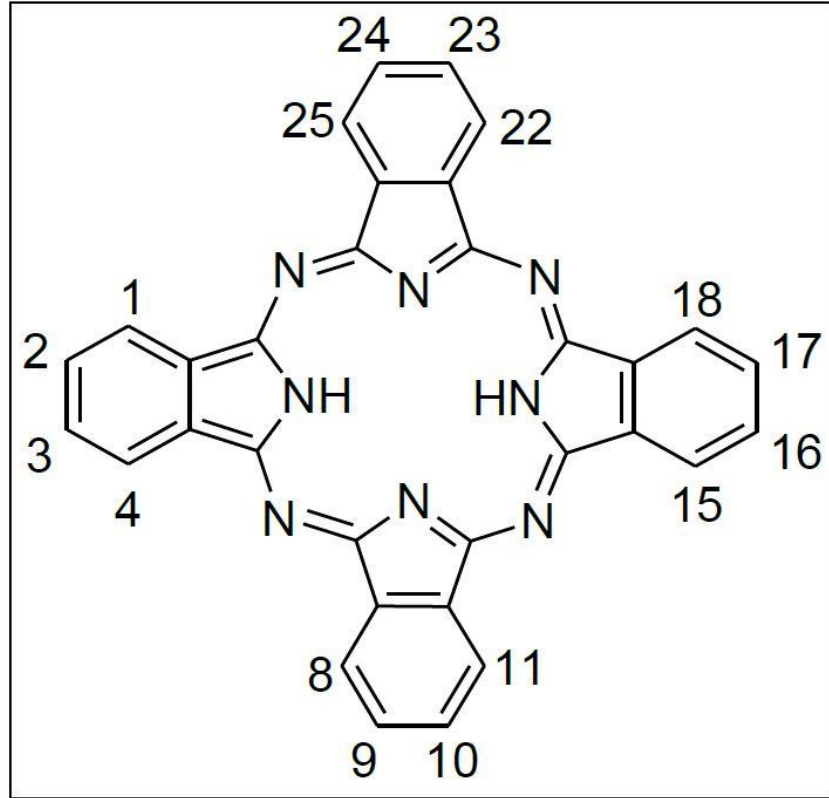
Kimyasal sensörler, anında ve hızlı ölçüm tekniğine uygun olmaları, örnek toplamayı ve hazırlamayı gerektirmemeleri, ucuz ve az enerji harcamaları gibi nedenlerden dolayı dünya gündemindedir. Son yıllarda kimyasal sensörlere, elektronik aygıt üretim endüstrisinden gıda sanayine kadar oldukça geniş bir alanda giderek artan bir ihtiyaç belirmektedir. Aşağıda bir kimyasal sensörü oluşturan birimler kısaca tanıtılmıştır.

2.1.1 Algılayıcı (Tanımlayıcı) Birim

Algılayıcı birim (ya da seçici olacağından dolayı tanımlayıcı birim) sensörün belirli bir analiti ölçmesi için özelleştirilmiş birimdir. Sensörün en önemli birimi olarak kabul görülmesinin nedeni bu birimin sensörün diğer sensörlerden farkını ortaya koymasıdır [19]. Algılayıcı birim kimyasal ve ısı olarak kararlı, hedef moleküllerle spesifik olarak etkileşecek, özel tasarlanmış bir malzemeden oluşur. Ayrıntılı bir literatür taraması bu malzemelerin SnO_2 ve ZnO gibi inorganik metal oksit malzemeler olabileceği gibi ftalosiyeninler ve Alq_3 gibi organik malzemelerden de oluşabileceğini gösterecektir. Bu Yükek Lisans tezi kapsamında algılayıcı birim olarak farklı pozisyonlarda bağlanmış substitute gruplar içeren iki farklı moleküler yapıya sahip ftalosiyeninler kullanılmıştır. Aşağıda ftalosiyenin bileşiklerinin bazı temel özelliklerinden bahsedilmiştir.

2.1.1.1 Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler, yapısındaki dört isoindolin grubunun azo grupları ile bir arada tutulması ile oluşturulmuş, porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makro halkalı organik moleküllerdir. 18π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyeninler, dört isoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmuş çok kararlı moleküllerdir [20]. Ftalosiyeninler, çevresel faktörlere karşı kararlılık, parlaklık ve ışığa dayanıklılık gibi çok önemli özelliklere sahiptirler. Şekil 2. 2’de tipik bir ftalosiyenin moleküler yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Ftalosiyanin molekülünün yapısı ve numaralandırılması

Ftalosiyaninlerin, yapı olarak bitkilere yeşil rengini veren klorofil ve kana rengini veren hemin ile yakın benzerliği vardır [21]. Soret bandı (300-400 nm) ve Q-bandı (600-800 nm) olmak üzere iki karakteristik soğurma bantlarına sahiptirler. Bu nedenlerden ötürü pigment ve boya olarak kullanılmaktadırlar [22]. Spesifik foto- ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda uygulama bulabilmektedirler ve değişik aygıtların üretiminde kullanılabilmektedirler. Ftalosiyaninler merkezi üzerinde çeşitli sübstitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, optoelektronik cihazlarda, güneş pillerinde, alan etkili transistörlerde, iletken polimerlerde ve gaz sensörlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [23].

Ftalosiyaninler, merkezlerinde metal bulundurma durumuna göre ikiye ayrılırlar. Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “di-hidrojen ftalosiyanin” (H₂Pc) ya da sadece “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) ise merkezde bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (ZnPc, SnPc gibi) [20].

Ftalosiyeninler, isoindolin gruplarının elektron çekiciliği veya elektron vericiliğine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [24]. Ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı sahip oldukları avantajlar aşağıda belirtilmiştir:

- Kolaylıkla kristallendirilebilir ve süblimleştirilebilir olmaları, yüksek saflıkta malzeme üretiminde kullanımını sağlamaktadır. Diğer moleküllerin aksine, yüksek saflıkta malzeme üretimi için oldukça fazla sayıda farklı saflaştırma yönteminin uygulanması gerekmemektedir [25].
- Metalli ftalosiyeninler açık havada birkaç yüz °C'ye kadar dayanabilmektedir. Vakum altında ise pek çok ftalosiyenin molekülü 800 - 900 °C'ye kadar bozunmadan kalabilmektedir [26]. Birçok ftalosiyenin erime noktası yoktur. Ancak çok yüksek vakum ve çok yüksek sıcaklıklarda süblimleşebilirler [27].
- Yapısındaki 18 elektron içeren konjüge π sistemi, ftalosiyeninlerin, Soret bandı (300-400 nm) ve Q-bandı (600-800 nm) olmak üzere iki bölgede soğurma yapabilmelerine olanak sağlar [22].
- Periyodik cetveldeki IA grubundan VB grubuna kadar birçok elementin ftalosiyenin halkasına bağlanmasıyla 70 farklı iyonun ftalosiyenin çekirdeğinde yer aldığı kompleksler sentezlenebilmektedir [20]. Farklı metal iyonları farklı özelliklere neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak da ftalosiyeninler çeşitli çalışma alanlarında kullanılmaktadır.
- Ftalosiyeninler yarı iletken ve metalik iletken özellik gösterebilmektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} S.cm⁻¹ ile 10^{-4} S.cm⁻¹ arasında değişmektedir [27].

Ftalosiyeninler, organik malzemeler arasında, yüksek mobiliteye sahip olmaları, farklı dalga boylarını soğurmaları, sentezlenmelerinin ucuz ve kolay olması nedeniyle organik elektronikte kullanımı son yıllarda hızla artmıştır. Kimyasal gaz sensörlerinde metalli ve metallsiz her iki tür ftalosiyeninler kullanılmaktadır. Bu malzemelerle hazırlanan sensörlerin duyarlılıkları ppm mertebesine kadar ulaşabilirken, algılama ve geri dönüşüm süreleri memnun edicidir.

2.1.2 Dönüştürücü Birim

Dönüştürücü; sensörün algılayıcı kısmında gerçekleşen olayları ve değişimleri anlamlı fiziksel büyüklüklere çeviren birimdir. Genellikle elektrik, optik, sıcaklık, frekans, kütle, basınç, pH gibi değerlerdeki değişimleri birbirine dönüştürerek anlaşılabilir bilgi oluştururlar.

Dönüştürme yöntemleri fiziksel ve kimyasal dönüştürme olarak iki şekilde sınıflandırılabilirler.

Kimyasal dönüştürme; algılama sürecinde, algılayıcın elementin kimyasal bileşimindeki değişimine dayalı ölçüm yapan dönüştürme şeklidir. Diğer bir deyişle ölçülen ürünün konsantrasyonu, algılayıcı malzemede yaptığı etkiye göre belirlenmeye çalışılmaktadır. Eğer birincil ürün belirlenebilir değilse, ikincil bir ürünün algılanmasıyla da bu ürün dolaylı yoldan belirlenebilir.

Fiziksel dönüştürme; kimyasal yapıya değil, analitle etkileşimde olan algılama elemanın fiziksel özelliklerine odaklanır. Başlıca metotları; kütle, kırınım indisi, dielektrik özellikler ya da elektriksel direnç dayalı ölçümlerdir. Bu tip sensörler algılayıcı bir kimyasalla kaplanıp modifiye edildiğinde kimyasal sensör halini almaktadır.

Dönüşümlerin temelinde fizik yasaları yer almaktadır. Bu dönüşümler; termodinamik, mekanik etki, rezistif, kapasitif, elektrokimyasal ve optik olmak üzere 6 kategoriye ayrılabiliriz [19].

Mekanik etkiye dayalı dönüştürücüler; algılayıcı eleman üzerindeki kütle değişiminin öne çıktığı dönüşümlerdir. Kütle değişimi QCM olarak bilinen piezoelektrik kristalinin titreşimine dayalı dolaylı yoldan ölçülmektedir. Cihazdan alınan cevap sinyali cihaz üzerindeki toplam kütleye bağlı olarak değişmektedir. QCM dışında yüzey titreşimlerini izleyen SAW ve etkileşimle eğilmeye uğrayarak kütle değişimi ölçen microcantilever dönüştürücüler de bu sınıfa girer [28].

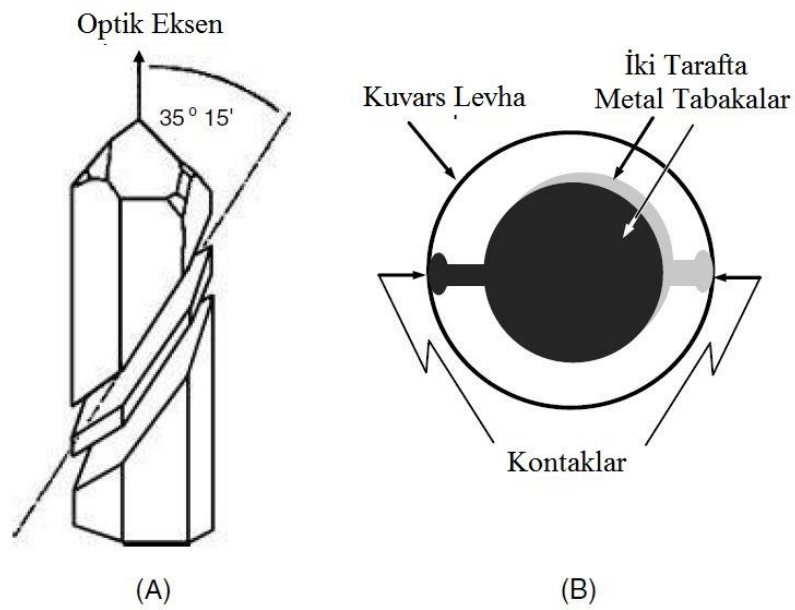
2.1.2.1 Kuvars Kristal Mikrobalans

Kuvars kristal mikrobalans (QCM; Quartz Crystal Microbalance) düşük kütle ölçümünün gerekliliği ve birçok avantajı dolayısıyla fiziksel, kimyasal ve biyosensörlerde sıkça

kullanılan sensör tipidir. Piezoelektrik özelliğe dayalı çalışan QCM, bir rezonatörün titreşim ile kütle değişimi arasındaki ilişkinin açıklanmasıyla ortaya çıkmıştır.

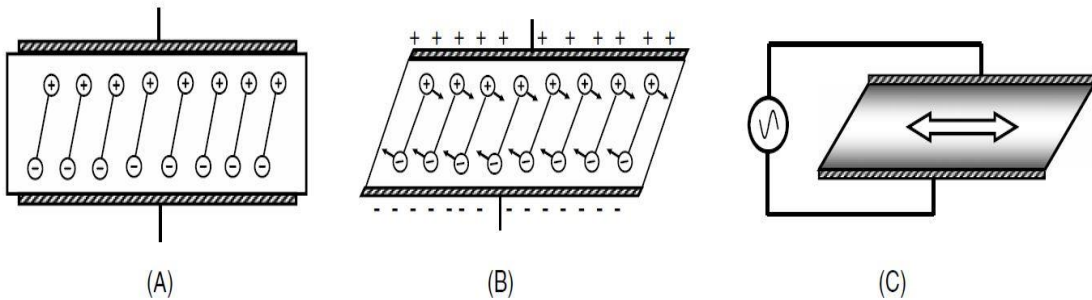
2.1.2.2 Kalınlık – Kesim Yöntemi (Thickness - Shear Mode)

Piezoelektrik özellikli kuvars kristalleri, optik eksenlerinden belirli açılarla kesildiğinde farklı özellikler göstermektedir. Bu kesimlerin en avantajlısı Şekil 2. 4 (A)'daki gibi AT kesimdir. AT kesimin avantajlarından en önemlisi termal büyüklük katsayısındaki değişimin ihmal edilebilmesidir.



Şekil 2. 3 (A) AT Kesim şekli (B) QCM cihazı

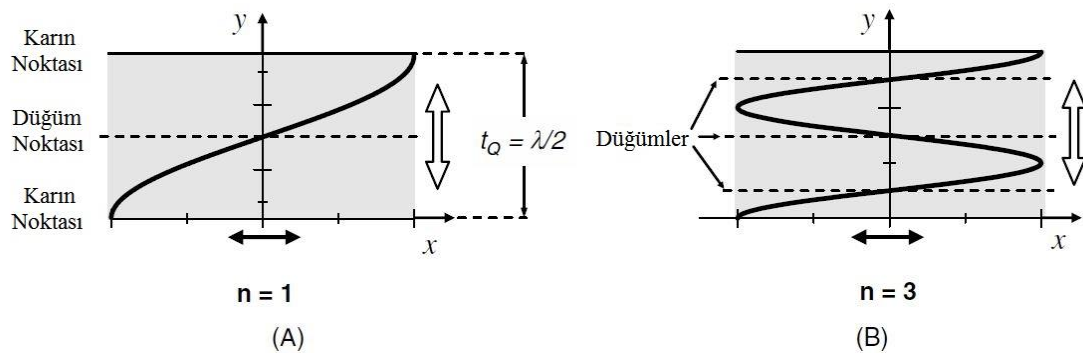
Şekil 2. 3 (B)'de QCM cihazı gösterilmiştir. 2 mm kalınlıktaki AT- kesim disk, iki tarafından tabaka halindeki metal (Altın, Gümüş, Platin vs.) elektrotlarla tutturulmuştur. Aktif bölge, bu iki elektrot arasında ve 5-20 mm çapındadır.



Şekil 2. 4 QCM cihazının yüklenme sonucu aldığı şekiller (A) Polarize olmamış hal (B) DC voltaj altındaki hal (C) AC voltaj altında alacağı hal

Şekil 2. 4 (A)'da olduğu gibi AT – Kesim kuvars plakası voltaj olmadığında dengededir. Voltaj (DC) uygulandığında kristaldeki moleküler dipoller elektrostatik kuvvet ile kaymaya uğrayacak ve Şekil 2. 4 (B)'deki halini alacaktır. Şekil 2. 4 (B)'de DC voltaj altındaki piezoelektrik kristalin deformasyonunu göstermektedir. Kuvarsa ters voltaj uygulandığında ise önceki yönlenmenin tersine bir yönlenmeye uğrayacaktır. Bu kristale AC voltaj uygulanırsa, uygulanan potansiyelin pozitif ve negatif arasında gidip gelmesinden dolayı kristal, Şekil 2. 5 (C)'deki gibi, iki tarafa sırasıyla bükülüp düzelecek ve bunun sürekliliğinde bir titreşim halini alacaktır. Bu yapıya piezoelektrik rezonatör denilmektedir. Bu durum sadece dar bir frekans aralığı çevresinde ortaya çıkmakta ve maksimum genlikli titreşimin ulaştığı değere rezonans (f_0) frekansı denilmektedir.

Rezonans frekansı kristalin kalınlığına, elastikliğine ve yoğunluğuna bağlıdır. Uygulanan voltaj arttığında deformasyon da artacak, elastik deformasyon nedeniyle potansiyel enerji depolanacaktır. Voltaj azlığında baskı azalacak ve kristal eski haline dönecektir. Ters voltaj uygulandığında aynı etki karşı tarafta olacak ve sürekliliğinde titreşen bir cihaz elde edilmiş olunur.



Şekil 2. 5 Farklı harmoniklerde dalga boyunun gösterimi

Şekil 2. 5 (A)'da rezonans durumunda radyal yer değiştirme gösterilmiştir. Bu durum temel kip olarak da adlandırılır. Şekil 2. 5'ten anlaşılacağı gibi dalga boyu kristal kalınlığının (t_Q) iki katıdır. Rezonans halinde duran dalga formu düğümde yer değişiminin olmadığını ima etmekte ve maksimum yer değiştirme kristalin yanıl yüzlerinde çıkmaktadır. ($y=0$ ve $y=t_Q$) Rezonatörler kristal yüzeyine paralel düğümsel yüzey sayısı (n) kadar harmoniklerde çalışabilir. Doğası gereği sadece tek sayılı harmonikler uyarılabilir. ($n= 1,3,5, \dots$) Titreşim genliği harmonik sayısının karesiyle ters orantılıdır.

Bu cihazlarda titreşim bütün kristal hacminde genişir. Bu yüzden bulk – akustik dalga dönüştürücüsü denir. QCM’ler, deformasyon tipi nedeniyle, TSM piezoelektrik kristali olarak da tanımlanabilir.

2.1.3 Sensör Karakteristiği

Sensörün karakteristiğini belirleyen bazı parametreler vardır. Bu parametreler sensörün performansını ve kalitesini belirlemektedir. Bütün sensörler için geçerli olan karakteristik parametreleri şu şekilde sayabiliriz:

- Seçicilik
- Duyarlılık
- Tespit etme ve ölçme kapasitesi
- Cevap süresi
- Geri dönüşüm süresi
- Tekrarlanabilirlik ve Çalışma Ömrü

2.1.3.1 Seçicilik

Seçicilik; sensörün bileşik bir numunenin içerisinde, istenilen dışında diğer analitlere cevap vermeden, analiti algılayıp cevap verebilmesidir [29]. Bu şartı sağlayan algılayıcı elementin geliştirilmesinin zor olması, bunun yerine, birden fazla sensör kullanarak modellenmesine yönlendirmiş. Akıllı sensör olarak bilinen bu sensörler dizisinde amaç; farklı analitlere farklı cevaplar veren sensörlerin bir araya getirilip, istatistiki hesaplamalarla bileşik analitler arasından her birini seçebilmesidir.

2.1.3.2 Duyarlılık

Sensörün, analiti ölçebildiği en düşük aralıktır. Yüksek duyarlılık düşük aralık ölçebilmeyi gerektirmektedir. Aynı amaçla kullanılan farklı sensörlerden daha kısa aralıkları ölçebilen sensör diğerlerine göre daha duyarlıdır [29].

2.1.3.3 Tespit Sınırı ve Ölçüm Kapasitesi

Sensörden beklenen belli bir seviyedeki konsantrasyonu ölçebilmesidir. Sensörün cevap verebildiği en düşük konsantrasyon değerine tespit sınırı (LOD, limit of detection) denir. Tespit sınırı; sensörün ortamda en düşük konsantrasyon olduğu

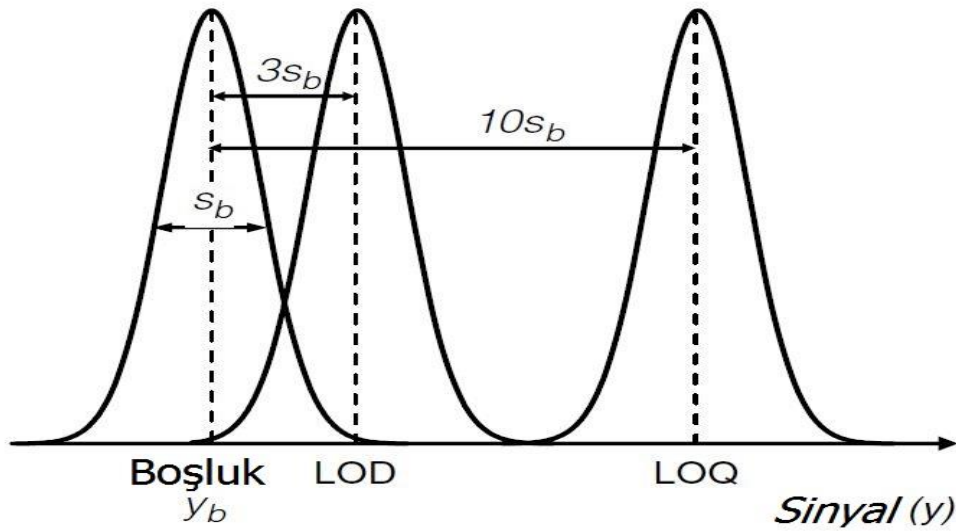
durum ile ortamın boş olduğu durum arasındaki farkı algıladığı sınırdır. Tespit sınırı duyarlılık ile karıştırılmamalıdır. Duyarlılık en düşük değişim aralıklarını belirtirken, tespit sınırı ölçülebilen en düşük değerdir [28].

y_b : ortalama değer, s_b : standart sapma olmak üzere, LOD;

$y_{LOD} = y_b + k.s_b$ 'dır. k nümerik faktörü kural olarak 3 alınmaktadır.

Ölçülebilecek en yüksek değer ise (LOQ, limit of quantification) ölçüm sınırı olarak adlandırılmaktadır. Bu değer ölçülebilen en düşük değer ile en yüksek değer arasındaki fark kadardır.

$y_{LOQ} = y_b + k.s_b$ 'dır. k nümerik faktörü kural olarak 10 alınmaktadır.



Şekil 2. 6 Tespit sınırlarının grafiksel anlatımı

2.1.3.4 Cevap Süresi

Sensörlerin analiti algılamaya başlamasından itibaren, verdiği cevabın bir dengeye ulaşmaya kadar geçen süreye cevap süresi denir. Bu süre analit difüzyon hızına, analitin alıcıyla etkileşim oranına bağlıdır. Genel olarak 1 dakika gibi bir sürenin altındaki cevap süreleri ideal iken bazı koşullarda malzeme ve analit türüne göre 10 dakika civarındaki cevap süreleri de tatmin edici olabilmektedir.

2.1.3.5 Geri Dönüşüm Süresi

Maksimum algılama durumundaki sensörün, analitin ortamdan çekilmesi ile eski durumuna dönmesi için geçen süreye geri dönüşüm süresi denir. Geri dönüşüm süresinin kısa olması; tekrar ölçüm yapabileceği duruma hızlıca geri dönmesi demektir. Hem zaman kaybını azaltmak hem de analitin peş peşe verildiği durumlarda daha doğru sonuçlar elde etmek için bu süre 1-2 dakika civarında olması kabul edilebilir [29].

2.1.3.6 Tekrarlanabilirlik ve Çalışma Ömrü

Sensörlerin, özellikle anında ve yerinde ölçüm yapabilmesi için kullanım kolaylığı yanı sıra, tekrarlanabilir ve uzun ömürlü olması hedeflenir. Tekrarlanabilirlik hem maddi hem de zaman açısından önemli bir parametredir. Kan şekeri ölçen cihazlarda kullanılan algılayıcı malzemeler tek kullanımlık, kullan - at tipidir. Bunun yerine kendini temizleyen, tekrar kullanılabilen ve uzun ömürlü malzemelerin üretilmesi istenmektedir [29]. Aynı koşulların özellikle gaz ve sıvı fazındaki analitleri ölçen tüm cihazlar için sağlanması günümüzde önemli bir ihtiyaç olmuştur.

2.1.4 Sensörlerin Kullanım Alanları

Sensörlerin kullanımının en yaygın olduğu alanlardan biri sağlıktır. Sağlık alanında sensörler, kan, gaz, iyon gibi etmenlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.. İnsan metabolizmasının gözlenmesinin gerekliliği ile bu alandaki çalışmalar artış göstermiştir. Önceleri kan ve üre analizleri günler sürebilirken şimdi birkaç saat hatta dakikada yapılabilmektedir. Sağlık alanında yapılmak istenen gelişmelerden birisi de şeker hastaları için yapay pankreas üretmek. Bunun için üretilcek cihazda sensörün görevi, kandaki şekeri anlık takip edip, gerektiği zaman vereceği sinyal ile insülinin müdahale etmesini sağlamaktır. Laboratuvar ve fabrika ortamlarında çevrimiçi ya da çevrimdışı işlemler sırasında, ortamın güvenliği ya da süreçlerin devamlılığını gözlemek için de sensör teknolojisinden faydalanılmaktadır. Fabrikalardaki zararlı atıkların gazları ya da işlemler sırasında kullanılan ürünlerin çevreye ve canlıya vereceği zarardan ötürü kullanım miktarının bir limiti vardır. Bu miktarlar kimyasal sensörleri ile ölçülmektedir [28].

Havadaki, sudaki ve topraktaki bakterilerden kimyasallara bütün etmenlerin, gerek insan sağlığı gerekse doğanın dengesi için kontrol edilmesi gerekmektedir. Sensörlerle bu etmenlerin miktarları belirlenip azlığı ya da çokluğu durumunda müdahale edilmek istenmektedir. Halka açık sularda bakteri, asit, fosfor, kalsiyum ve flor miktarları; tarım alanlarında yetiştirilecek ürünlerin verimi için topraktaki mineraller ve kimyasallar aynı şekilde izlenip kontrol edilmektedir. Aynı zamanda bunların gerçek zamanlı ve yerinde yapılması da önem taşımaktadır.

2.2 Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

İçerisinde karbon atomu içeren organik bileşiklerin atmosferdeki varlıkları, insan ve diğer canlılara etkilerinden dolayı araştırma çalışmalarına konu olmuştur. Açık ve kapalı alanlarda (ev, ofis, laboratuvar, toplu kullanım alanları) bu bileşiklerin varlığının ve miktarının belirlenmesi için izlenmekte ve modellenerek işleyiş mekanizması anlaşılmaya çalışılmaktadır. Uçucu organikler atmosferin alt kısımlarında, hava kirliliğinin önemli bir etmenidir. Genelde UOB'ler 20 °C'de 0,13 kPa ile 101,3 kPa basınçlar altında mevcuttur [30].

Organik bileşiklerin egzoz gazları, petrol buharları, endüstriyel atıklar gibi insani aktiviteler sonucu ortaya çıkmasıyla, bu bileşiklerin gözlenmesi ve kontrolünün sağlanması önem kazanmıştır [31]. Bu bileşiklerin çevreye zararındaki en önemli roller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Ozon tabakasının hasar görmesi,
- Yer seviyesinde fotokimyasal ozon oluşumu,
- Zehirli ve kanserojen etkiler,
- Sera etkisinin artması,
- evre dayanıklılığını azaltması.

Uçucu organik bileşikler günlük yaşantıda i içe olduğumuz; tekstil ürünleri, duvar ve eşya boyaları, araç yakıtları, deodorant ve kozmetik ürünleri, temizlik ürünleri ve plastik ürünlerde mevcuttur. Bu da oda içi hava kalitesini doğrudan etkilemektedir. En çok karşımıza çıkan UOB'ler aşağıda listelenmiştir. Deneylerde kullanılan UOB'lar aşağıda belirtilmiştir. Kloroform, Aseton, Benzen, Tolüen, Ksilen, Diklorometan, Trikloretilen, Karbontetraklorid, Etanol, Metanol, İzopropil alkol.

Zararlı UOB'ler güçlü toksik gazlar değildirler ancak yüksek miktarlarda ve uzun süreli direkt solunumlarda sağlığı önemli derecede etkilemektedirler. Birçok UOB kanserojen madde olarak sınıflandırılmaktadır [31].

2.3 Adsorpsiyon

Gaz, buhar ya da sıvı haldeki akışkan moleküller katıların ya da diğer sıvı fazların yüzeyine tutunabilmektedir. Bu olaya adsorpsiyon denir [32]. Yüzeydeki birimler ile hedef birimler arasında hem itici hem çekici kuvvetler mevcuttur. Diğer bir deyişle adsorpsiyon; bir yüzey ile etkileşimdeki akışkanın bir çözünme sürecidir [33]. Adsorpsiyon; katı bir yüzeyin yakınında var olan akışkanın, yoğunluğunun değişmesine dayanan bir olaydır. Bilinen her kimyasalda, her sıcaklıkta ve basınçta ortaya çıkabilmektedir. Gaz adsorpsiyonu durumu ise geçici olarak gaz fazından geçiş yapan gaz moleküllerinin karşı yüzey civarında etkileşimi ile ortaya çıkmaktadır. Yoğunlaşmış fazdaki moleküller bir müddet yüzeyde kalmakta ve gaz fazına geri dönmektedirler. Yüzeyde bağlı kalma süresi adsorp eden malzemeye, absorplanan gaz molekülünün cinsine ve sayısına, sıcaklığa, yüzey homojenliğine ve kılcal (capillary) kuvvet gibi birçok faktörlere bağlıdır. Adsorpsiyon, doğası gereği, yüzeyde gerçekleşen bir olaydır ve malzemenin bulk özelliklerine bağlıdır [33].

Gaz fazındaki moleküller yoğunlaşıp adsorp olduktan sonra tekrar gaz fazına dönmelerine desorpsiyon denir. Bir yüzeyde adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı anda gerçekleşebilmektedir. Bu durumda dinamik bir denge söz konusudur ve buna adsorpsiyon dengesi denir [32].

Adsorplayıcı yüzey, kuyularla donatılmış iki boyutlu bir düzlem olarak düşünülebilir. Bu kuyular adsorpsiyon siteleri olarak adlandırılmaktadır. Bir gaz molekülü yüzey ile iki şekilde çarpışmaktadır; enerji kaybının olmadığı elastik çarpışma ve gaz moleküllerinde enerji değişikliğine neden olan elastik olmayan çarpışma. Yüzeyle etkileşime geçen moleküller adsorplanmış ve daha sonra gaz haline geri dönmüşse, yüzey potansiyel kuyusundan kaçmak için enerji kaybetmiştir. Yüzeydeki sığ potansiyel kuyular van der Waals gibi zayıf etkileşimlere tekabül ederken derin kuyular ise kimyasal bağlar gibi güçlü etkileşimlere tekabül eder. Sığ potansiyellerde moleküller gaz fazına geçmeden enerji alarak kuyudan kuyuya difüze olur. Derin potansiyellerde ise adsorplanan

molekölün kuyudan kurtulmak için belli bir aktivasyon enerjisini aşmış olması gerekmektedir. Bu tür kuyulardan kaçmak zordur. Kimyasal bağ ile bağlanmış moleküllerin gaz fazına dönebilmesi için yüksek enerjiye ihtiyacı vardır [34].

Kimyasal adsorpsiyon; adsorp edilen ve adsorp eden arasında güçlü kimyasal (kovalent) bağ oluştuğu durumdur. Bu tür bağlar, bağ yapan atom ya da moleküllere bağlı olduğu için “spesifik adsorpsiyon” olarak da bilinir. Fiziksel adsorpsiyon ise, “spesifik olmayan adsorpsiyon” olarak da bilinir, adsorp eden ve adsorp edilen arasındaki zayıf van der Waals kuvvetlerinin sonucudur.

Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez güçlü bağ içeren önemli bir aktivasyon enerjisiyle yüksek sıcaklıkta meydana gelir. Bu tür olaylarda adsorpsiyon ısısı genellikle yüksektir.

Bir molekülün fiziksel adsorpsiyonu; adsorp eden yüzeyin alanı, gözeneklilik, yüzey kimyası, absorplayıcı numunenin cinsi, hedef molekülün haricinde başka absorplanan moleküllerin varlığı gibi birçok faktör tarafından etkilenmektedir. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyon karmaşık bir olgudur. Adsorplayıcının yüzey alanı adsorpsiyonu en çok etkileyen faktörlerden birisidir. Yüzey alanı; malzemenin yüzeysel (dış) alanı ve gözenek duvarlarından (iç) oluşur. Hedef moleküller bu gözeneklerin çapından büyük olduğunda yapısal engellerden dolayı daha az adsorpsiyon gerçekleşir [33].

Bazı sistemlerde adsorpsiyon, moleküllerin katı maddeye nüfuz ettiği, absorpsiyon ile birlikte oluşur. Absorpsiyon süreci difüzyon ile gerçekleşir ve adsorpsiyona göre daha yavaş mekanizmaya sahip olup deneysel yollarla birbirinden ayırt edilebilir.

Kimyasal adsorpsiyon ve katı fazdaki yığına nüfuz etme olayının (absorpsiyon) yokluğunda, sadece zayıf fiziksel adsorpsiyon durumu vardır. Fiziksel adsorpsiyona sebep olan kuvvetler çoğunlukla dispersiyon (dağılım) kuvvetleri ve kısa menzilli itme kuvvetleridir. Bununla beraber elektrostatik kuvvetler de polar moleküllerin adsorpsiyonuna neden olmaktadır. Bunların tamamı van der Waals kuvvetleri olarak ele alınmaktadır [34].

Adsorpsiyon olayını tamamen anlamak için olayın sürecinin, başlangıç ve denge durumundaki hallerinin incelenmesi gerekmektedir. Bunun için adsorpsiyon kinetiği ve izotermi kavramları anlaşılmalıdır.

2.3.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasının inceleyip adsorpsiyon hakkında bilgi veren modellemelerdir [35]. Adsorpsiyon kinetiği, adsorplayıcı yüzeyde adsorplanan molekülleri sürecin başlangıç durumundan denge durumuna dek zamanın bir fonksiyonu olarak incelemektedir. Bu modellerden elde edilen veriler adsorplayıcının performansı, adsorplanma oranı ve sürecin işleyişi hakkında bilgi vermektedir.

Adsorpsiyon kinetiğini deneysel verileri fit ederek açıklamaya çalışan modeller geliştirilmiştir. Bunlardan Pseudo First Order, Pseudo Second Order, Ritchie ve Elovich modelleri tezimizde incelenmiştir.

2.3.1.1 Pseudo 1. Derece Denklem Modeli

First Order modeli, adsorpsiyon sitelerinin doluluk oranını değerlendiren bir modeldir. Adsorpsiyonun doldurulmamış sitelerle direkt orantılı olduğunu söylemekte ve eşitliği aşağıdaki gibi kurmaktadır.

$$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = k_{ads}(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

(2.1)'de yer alan q_e ifadesi denge durumunda adsorplanmış hedef moleküllerin miktarını gösterirken, q_t ise t anındaki adsorplanmış hedef moleküllerin miktarını göstermektedir. k_{ads} First Order modelinin oran sabitidir.

$$t = 0 \rightarrow q_t = 0 \quad (2.2)$$

$$t = t \rightarrow q_t = q_t \quad (2.3)$$

Yukarıdaki sınır koşullarını yazıp denklemi integre edersek;

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_{ads}}{2.303} t \quad (2.4)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2.303} t \quad (2.5)$$

şeklinde lineer halini alır.

Deneysel veriler kullanılarak (2.5) için $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye grafiği çizilirse; doğrunun eğimi yardımıyla k_{ads} sabiti bulunur. Doğrunun y eksenini kestiği nokta ise denge durumundaki gazın adsorpsiyon miktarını verir.

2.3.1.2 Pseudo 2. Derece Denklem Modeli

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamaya çalışan bir diğer model olan Pseudo Second Order'da, adsorpsiyon olayı adsorplanmamış sitelerinin karesiyle doğru orantılı olduğu varsayılmıştır.

$$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.6)$$

(2.6)'e (2.2) ve (2.3) denge koşulları burada yazılıp integre edilirse denklem lineer hale getirilebilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.7)$$

q_e denge durumunda adsorplanan molekül miktarı, q_t t anında adsorplanan molekül miktarı ve k_2 ifadesi pseudo second order oran sabitidir. t/q_t 'nin t'ye grafiği çizildiğinde, eğim yardımıyla denge durumundaki adsorpsiyon miktarı hesaplanırken, y ekseninin kesildiği noktadan da k_2 hesaplanabilir.

2.3.1.3 Ritchie Modeli

Ritchie modeli gaz sistemlerinin adsorpsiyon kinetiğini incelemek için geliştirilmiş bir modeldir. Adsorpsiyon oranı t anında işgal edilmemiş sitelerin kesrine bağlıdır.

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha(1 - \theta)^n \quad (2.8)$$

Modelde geçen ifadeler; θ , adsorplanan gaz tarafından işgal edilen sitelerin yüzey kesiti; n, her bir adsorplanan gaz molekülü tarafından işgal edilen site sayısı; α , modelin oran sabitidir.

t anında adsorp eden site olmadığı varsayılırsa sınır koşulları yine (2.2) ve (2.3) olur.

$\theta = \frac{q_t}{q_e}$ 'dır. Gaz adsorpsiyonu 2. derece reaksiyon kabul edildiği için $n = 2$ olduğundan denklem integre edildiğinde;

$$\frac{q_e}{q_e - q_t} = 1 + \alpha t \quad (2.9)$$

halini alır.

Tekrar bir düzenleme ile lineer halini yazarsak;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{\alpha q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (2.10)$$

olur. $1/q_t$ 'nin $1/t$ 'ye grafiğinin y eksenini kestiği noktadan denge kapasitesini, eğimden de α katsayısı bulunur.

2.3.1.4 Elovich Modeli

Katı yüzeylerde gaz adsorpsiyon oranı, yüzeydeli adsorplanma miktar arttıkça azalmaktadır. Bunun için modellenmiş en kullanışlı modellerden biri de Elovich modelidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-b q_t} \quad (2.11)$$

şeklinde verilen Elovich denkleminde yer alan a ve b ifadeleri deneysel sabitlerdir. q_t daha öncesinde bahsedildiği gibi t anındaki adsorpsiyon miktarıdır. Chien ve Clayton'ın [36] $ab t \gg 1$ varsayımı kabul edilerek, (2.2) ve (2.3) sınır koşullarını yazılarak denklem aşağıdaki lineer haline getirilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{b} \ln ab + \frac{1}{b} \ln t \quad (2.12)$$

$q_t - \ln(t)$ grafiği çizildiğinde eğim yardımıyla b , kesme noktasıyla ise a bulunabilir.

2.3.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; sistemde ne kadar adsorp olayının olduğunu ön görmede kullanılan ilişkidir [35]. Clithon'a [37] göre adsorpsiyon izotermi; adsorplayıcının birim ağırlığındaki adsorplanan molekül miktarı ile denge durumunda kalan molekül miktarı arasındaki ilişkiyi anlatan matematiksel - grafiksel gösterimdir. Adsorpsiyon izotermi her sistem için farklı olup, her bir uygulama için deneysel veriler yardımıyla ayrı ayrı hesaplanabilmektedir.

Adsorpsiyon izotermi için de birçok model geliştirilmiştir. Bunlardan bazılarında elde edilen deneysel veriler kullanılıp hesaplamalar yapılmıştır. Tezde incelenen Freundlich, Langmuir, Temkin, Hurkins – Jura, Halsey, Radlich – Peterson, Dubinin – Raduskevich ve Jovanovich izotermi ve matematiksel bağıntıları aşağıda anlatılmıştır [38].

2.3.2.1 Freundlich İzotermi

Freundlich denge halindeki sistemin adsorpsiyonu hakkında bilgi edinmek için önce belli varsayımlarda bulunmuştur. Bu izotermi göre, adsorpsiyon yüzeyin pürüzlü ve heterojen olduğu yerde gerçekleşmektedir. Adsorplanan moleküllerin birbiri aralarında etkileştiği ve dolayısıyla adsorpsiyon enerjisinin eksponansiyel olarak azaldığı varsayılmaktadır. Denge durumunda adsorplanan hedef molekül miktarı

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (2.13)$$

ifadesiyle verilmiştir. q_e (mg/g) denge durumunda birim adsorplayıcıda adsorplanan molekül miktarı iken, C_e (mg/L) de denge konsantrasyonudur. K_F (L/g) bağ enerjisiyle ilgili olup, Freundlich sabitidir. $1/n_F$ ise heterojenlik (farklılık) faktörüdür.

K_F ve n_F adsorpsiyon kapasitesine ve şiddetini etkiler. Düşük konsantrasyonlarda $n_F = 1$ olup Henry ile özdeşir. Yüksek konsantrasyonlarda ise $n_F = \infty$ olup, adsorplanan miktar konsantrasyon ifadesine bağlı olmamakta ve K_F olmaktadır.

Denklem deneysel verilerimizi fitleyebilmemiz için lineerleştirilirse;

$$q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (2.14)$$

haline dönüşür. q_e 'nin $\ln C_e$ 'ye grafiğinden n_F ve K_F hesaplanabilmektedir.

2.3.2.2 Langmuir İzotermi

Literatürde çokça kullanılan ve ilk izoterm modellerinden biri olan Langmuir izotermi yaklaşıma göre katı yüzey adsorpsiyon sitelerine sahip ve bunların sayısı sabittir. Bunun yanı sıra her bir site sadece bir molekül adsorplayabilmektedir. Bütün siteler eşdeğer enerjiye sahip olup adsorplanan moleküller arasında etkileşimler ihmal edilmiştir. Tek tabakada oluşan adsorpsiyonu iyi bir biçimde açıklamaktadır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.15)$$

C_e (mg/L) denge durumundaki konsantrasyon, q_e (mg/g) denge durumunda birim adsorplayıcıdaki adsorplanan molekül miktarı, q_m (mg/g) yüzeyde tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığındaki adsorplanan molekül miktarıdır. K_L (L/mg) ise Langmuir için elde edilen sabitlerdir.

C_e/q_e 'nin C_e 'ye grafiğinden elde edilen eğim yardımıyla q_m ve grafiğin kesme noktasında da K_L bulunabilmektedir.

2.3.2.3 Temkin İzotermi

Temkin izotermine göre adsorpsiyon ısı, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki etkileşimin artması ile doğrusal olarak azalır. İzotermin varsayımında adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (2.16)$$

eşitliğiyle ifade edilen izotermde q_e (mg/g) denge durumunda adsorplanan molekül miktarı, C_e (mg/L) denge durumunda konsantrasyon, K_T (L/g) Temkin sabiti, b_T (J/mol) adsorpsiyon ısıyla ilgili sabit, R (8.314 J/mol K) ideal gaz sabiti, T (K) sıcaklıktır. Lineer hale getirilen denklem aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (2.17)$$

Doğrusal denklemin $q_e - \ln C_e$ grafiğinin eğimiyle b_T , kesme noktasıyla da K_T sabitleri bulunabilmektedir.

2.3.2.4 Hurkins – Jura İzotermi

Çoklu tabakaları ve homojen olmayan gözeneklere sahip yüzeyler için açıklanmak istenen izotermin denklemi aşağıdaki gibi kurulmuştur.

$$q_e = \sqrt{\frac{A_H}{B_H + \log C_e}} \quad (2.18)$$

A_H (g²/L) ve B_H (mg²/L) denge durumundaki adsorpsiyon için iki karakteristik sabitlerdir. q_e (mg/g) denge durumunda birim adsorplayıcı malzemenin başına düşen adsorplanan molekül miktarı, C_e (mg/L) denge durumunda konsantrasyondur. Denklem lineer hale getirilirse;

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B_H}{A_H} - \frac{1}{A_H} \log C_e \quad (2.19)$$

halini alır.

$1/q_e$ 'nin $\log(C_e)$ 'ye göre çizilen grafiğinden eğim ile A_H , grafiğin eksenini kesme noktası ile de B_H hesaplanabilmektedir.

2.3.2.5 Halsay İzotermi

Halsay izotermi de çoklu katmanlar ve türdeş olmayan gözenekli yapılar için uygundur.

$$q_e = \exp\left(\frac{\ln K_{Ha} - \ln C_e}{n_{Ha}}\right) \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilen izoterm modeli lineer hale getirilirse;

$$\ln q_e = \frac{\ln K_{Ha}}{n_{Ha}} - \frac{\ln C_e}{n_{Ha}} \quad (2.21)$$

halini alır. q_e (mg/g) denge durumunda birim adsorplayıcı malzemenin başına düşen adsorplanan molekül miktarı, C_e (mg/L) denge durumunda konsantrasyonu iken K_{Ha} (mg/L) ve n_{Ha} izoterm sabitleridir.

$\ln(q_e) - \ln(C_e)$ grafiğinin eğiminden n_{Ha} bulunabilirken, kesme noktasından K_{Ha} bulunabilmektedir.

2.3.2.6 Radlich – Peterson İzotermi

Langmuir ve Freundlich izotermelerini tek bir çatı altında toplamaya çalışılan bu izoterm üç parametreye sahiptir.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (2.22)$$

şeklinde ifade edilen izotermde q_e (mg/g) denge durumunda birim adsorplayıcı malzemenin başına düşen adsorplanan molekül miktarı, C_e (mg/L) denge durumunda konsantrasyonudur. K_R (L/g) ve a_R (L/mg) izoterm için türetilmiş sabitlerdir. g ifadesi ise 0-1 arasında değişmektedir. Bu ifade için iki limit durumu vardır; 0 olduğunda Henry'e uyarken 1 olduğunda denklem Langmuir formunu alır.

Denklemini lineer hale getirdiğimizde;

şeklinde ifade edilen izotermde q_e (mg/g) denge durumunda birim adsorplayıcı malzemenin başına düşen adsorplanan molekül miktarı, C_e (mg/L) denge durumunda konsantrasyonudur. K_R (L/g) ve a_R (L/mg) izoterm için türetilmiş sabitlerdir. g ifadesi

ise 0-1 arasında değişmektedir. Bu ifade için iki limit durumu vardır; 0 olduğunda Henry'ye uyarken 1 olduğunda denklem Langmuir formunu alır.

Denklemini lineer hale getirdiğimizde;

$$\ln \frac{C_e}{q_e} = g \ln C_e - \ln K_R \quad (2.23)$$

olur. $\ln(C_e/q_e)$ ifadesinin $\ln(C_e)$ 'ye grafiğinden gerekli sabitler bulunabilmektedir.

2.3.2.7 Dubinin – Raduskevich İzotermi

Dubinin - Raduskevich izotermi adsorplayıcı malzemenin gözenekli yapısıyla alakalıdır. Türetilen enerji denkleminde adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. İzoterm için kurulan denklemin lineer hali;

$$\ln q_e = \ln Q_D - B_D [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2 \quad (2.24)$$

şeklinde. C_e (mg/L) denge durumunda konsantrasyonu, q_e (mg/g) denge durumunda birim adsorplayıcı malzemenin başına düşen adsorplanan molekül miktarı, Q_D (mol/g) maksimum adsorplanma kapasitesi, B_D (mol²/kJ²) izotermin sabitidir.

Adsorpsiyon enerjisi E (kJ/mol) de

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (2.25)$$

ile verilmektedir.

2.3.2.8 Jovanovich İzotermi

Jovanovich izoterminde Langmuir izotermine benzer varsayımlarla yeni bir izoterm türetilmiştir.

$$q_e = q_m (1 - e^{-K_J C_e}) \quad (2.26)$$

şeklindeki denklemin lineer hali;

$$\ln q_e = \ln q_m - K_J C_e \quad (2.27)$$

olmaktadır. C_e (mg/L) denge durumunda konsantrasyonu, q_e (mg/g) denge durumunda birim adsorplayıcı malzemenin başına düşen adsorplanan molekül miktarı, q_m (mg/g)

yüzeyde tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığındaki adsorplanan molekül miktarıdır. K_d (L/g) ise izotermin sabitidir.

$\ln(q_e)$ 'nin C_e 'ye grafiği çizilerek, eğiminden K_d , kesme noktasından da q_m bulunabilmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

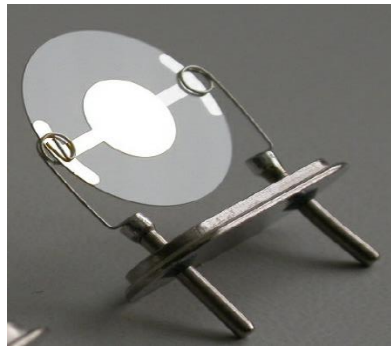
Bu bölüm, tez çalışmalarında kullanılan algılayıcı malzemelerin, transduserın ve söz konusu algılayıcıların uçucu organik bileşiklerini algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzeneğin tanıtılmasına ayrılmıştır.

3.1 Sensörlerin Üretimi

Tez kapsamındaki çalışmalarda üretilen sensörlerde algılayıcı olarak iki farklı moleküler yapıya sahip ftalosiyanın bileşikleri transduser olarak da QCM kullanılmıştır. Aşağıda sensörle ilgili üretim aşamaları ayrıntılı olarak tanıtılmıştır.

3.1.1 Transduserlerin Temizlenmesi

Tez kapsamındaki çalışmalarda transduser olarak temel rezonans frekansı 10 MHz. olan AT – kesim QCM kullanılmıştır. Kullanılan QCM’lerin her iki yüzeyinde de simetrik olarak kaplanmış dairesel altın elektrotlar bulunmaktadır. QCM’ler International Crystal Manufacturing Company, Inc. firmasından satın alınmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan QCM fotoğrafı Şekil 3. 1’de gösterilmiştir.



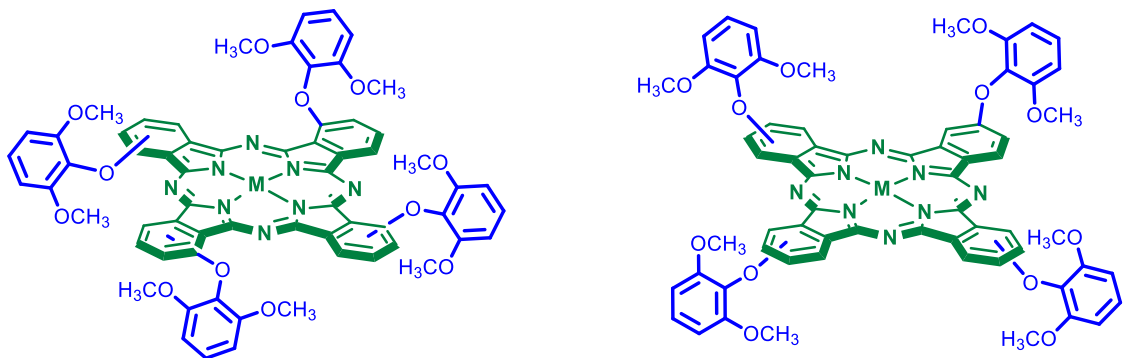
Şekil 3. 1 Transduser olarak kullanılan kuvars kristalinin fotoğrafı

QCM'lerin titreşim frekansı kütle değişimlerine oldukça duyarlıdır. Bu nedenle, kuvars yüzeyindeki kirlilik ve kusurların ortadan kaldırılması hem sensörlerin güvenilirliği hem de algılayıcı malzemenin QCM yüzeyine bağlanması için son derece önemlidir. Kuvars yüzeyi algılayıcı olarak kullanılan malzemelerle kaplanmadan önce aşağıdaki temizlik aşamalarından geçirilmiştir.

1. Aseton içerisinde ultrasonik temizleme
2. Deiyonize su ile durulama.
3. Kloroform ile temizleme
4. Deiyonize su ile durulama.
5. Azot gazı ile kurutma

3.1.2 Algılayıcı Filmlerin Kaplanması

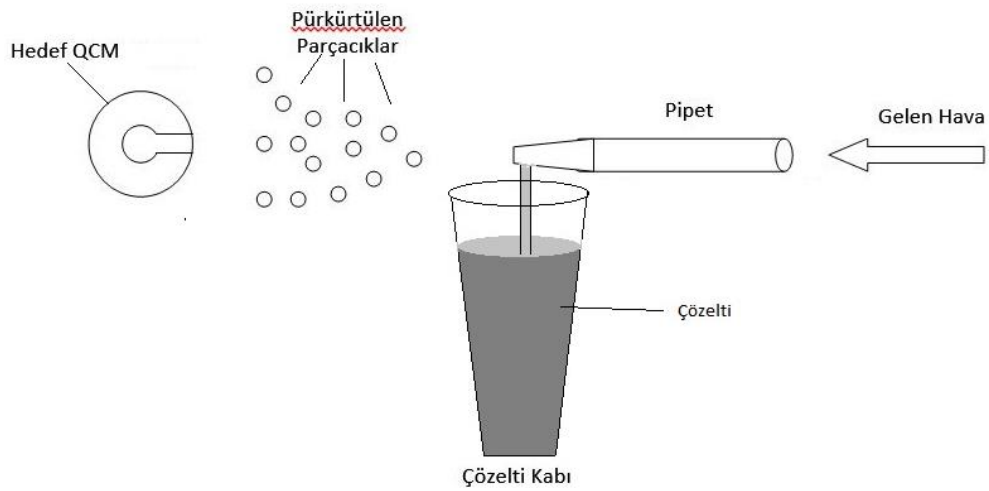
Temizleme işlemlerinden geçirilen kuvars sensör üretiminin ilk aşaması olan algılayıcı tabakaların kaplanması için hazır hale getirilmiş olur. Tez kapsamında algılayıcı olarak merkezinde (M) kalay (Sn) bulunan aynı substitute grupların farklı pozisyonlarda bağlandığı iki ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır. Algılayıcı malzemelerin sentezi Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyelerince yapılmıştır. Kullanılan ftalosiyanın bileşiklerini moleküler yapıları Şekil 3. 2'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 Algılayıcı olarak kullanılan ftalosiyanın bileşiklerinin moleküler yapıları

Algılayıcı filmlerin hazırlanmasında kaplanan madde miktarının kolay denetlenebilir olması, homojen kalınlıkta kaplama elde edilebilmesi ve ekonomik olması gibi avantajlarından dolayı püskürtme yöntemi seçilmiştir. Püskürtme düzeneği biri düşey

diğeri yatay olmak üzere birer uçları birbirlerine mümkün olduğunca yakın olacak şekilde yerleştirilmiş iki kapiler borudan oluşmaktadır. Yatay konumdaki kapiler borunun boşta olan ucundan belirli bir akış hızında azot gazı gönderilir. Bu esnada, düşey konumdaki kapiler borunun bir ucu kaplanacak malzemenin çözeltisinin içerisine daldırılır. Yatay konumdaki kapiler borunun ucundan azot gazı gönderildiğinde çözelti içerisine daldırılmış boruda oluşan vakum, çözeltinin kapiler boru içerisinde yukarı doğru yükselmesine neden olur. Kapiler boruda yükselen çözelti azot gazı tarafından karşısına yerleştirilmiş olan yüzeyi temizlenmiş olan kuvars yüzeyine püskürtülür. Şekil 3. 3’de püskürtme düzeneği şematik olarak gösterilmiştir. Böylece, ilgili bileşiğin ince filmi hazırlanmış olur. Bu yöntemle hazırlanan filmin kalınlığı gerek çözeltinin konsantrasyonu gerekse püskürtme süresi ile kontrol edilebilmektedir.



Şekil 3. 3 Püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi

Algılayıcı malzemelerin ince filmleri hazırlanmadan önce temizlenen QCM’lerin frekansı ölçülerek kaydedilmiştir. Daha sonra, ftalosiyanın bileşiği kloroformda çözülmek suretiyle 3×10^{-3} M konsantrasyonunda çözeltisi hazırlanmıştır. Sprey düzeneği yardımıyla bu çözelti kuvars yüzeyine püskürtülmek suretiyle kaplanmıştır. Film kalınlığını belirlemek için, yüzeyi algılayıcı ile kaplanmış olan QCM’lerin rezonans frekansındaki değişimler ölçülerek kaydedilmiştir. Kaplamadan önceki ve sonraki frekans değerlerinden, Sauerbrey eşitliği yardımıyla ne kadar malzeme kaplandığı tespit edilmiştir.

3.2 Uçucu Organik Buharların Ölçüm Yöntemi

Uçucu organik buharlarının ftalosiyanın yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla, tez çalışmaları kapsamında üretilen sensörlerin, üç farklı grupta toplam dokuz uçucu organik buharını algılama özellikleri test edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelenmek üzere kullanılan uçucu organiklerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3. 1’de gösterilmiştir. Ortamdaki nem oranının adsorpsiyon kinetiğine etkisini belirlemek amacıyla algılama ölçümleri oda sıcaklığında ve farklı relatif nem (RN) ortamlarında tekrarlanmıştır.

Aşağıdaki tabloda kullanılan uçucu organiklerin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [39].

Çizelge 3. 1 Kullanılan uçucu organik buharlarının bazı fiziksel özellikleri

Uçucu Organik Bileşik	Dipol momenti (D)	Dielektrik sabiti	Vizkosite (PO) 25 °C’de mPA s	Yoğunluk (gr/cm ³)
Etanol	1.69 ± 0.03	25.3	1.074	0.789
İzopropil Alkol	1.58 ± 0.03	20.18	2.038	0.785
Metanol	1.70 ± 0.02	33.0	0.544	0.791
Benzene	-	2.2825	0.604	0.874
Toluene	0.375 ± 0.010	2.379	0.560	0.865
p – Xylene	0.07	2.2735	0.457	0.86
Karbontetraklorür	-	1.685	0.908	1.594
Trikloretilen	0.8	3.390	0.545	1.463
Diklorometan	1.60 ± 0.03	8.93	0.413	1.325

Sensörlerin gaz algılama ölçümleri için teflondan silindirik bir test odacığı tasarlanmıştır. Tasarlanan test odacığı yaklaşık 100 cm³ iç hacme sahiptir. Odacığın kapak kısmında QCM elektrotlarının bağlanabileceği soketler vardır. Bu sayede QCM'ler osilatör ve frekansmetreye bağlanabilmektedir. Şekil 3. 4'de kullanılan test odacığının resmi gösterilmiştir.

Sensörler test odacığına yerleştirilip elektriksel bağlantıları yapıldıktan sonra, QCM'lerin temel rezonans frekansında titreşimlerini sağlamak için bir osilatör devresi tasarlanmıştır. Osilatör devresinin yapımında MC12061 entegre devresi kullanılmıştır.



Şekil 3. 4 Sensörlerin algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan test odacığı

QCM sensörlerin uçucu organik buharlarını algılama özelliklerinin belirlenmesinde referans olarak azot gazı kullanılmıştır. Sensörler test odacığına yerleştirildikten sonra osilatör devresi yardımıyla sensörlerin temel rezonans frekansında titreşimleri sağlanmıştır. Titreşim frekansı bir frekansmetre yardımıyla ölçülerek kaydedilmiştir. Frekans değişimlerinin ölçülmesinde kullanılan frekans metre Şekil 3. 5'de gösterilmiştir. QCM'lerin titreşim frekansı kararlı hale gelinceye kadar belirli bir süre sensörlerin bulunduğu ortamdan 100 sccm akış hızında azot gazı geçişi sağlanmıştır.



Şekil 3. 5 Rezonans frekansındaki değişimlerin ölçülmesinde kullanılan frekans metre

Gerek referans gazın (azot gazı) gerekse uçucu organik buharlarının akış hızları bilgisayar kontrollü kütle akış ölçerler (Alicat marka) yardımıyla kontrol edilmiştir.

Titreşim frekansı kararlı hale geldiğinde ortamın dengede ve inert olduğu varsayılmıştır. Bu aşamadan sonra ölçülmek istenen gazlar bağlı oldukları kütle akış ölçerler ile sisteme dahil edilmiştir. Gazlar, test edilmek istenen konsantrasyonda ayarlanarak taşıyıcı gaz ile bir noktada birleştirilmiş ve karışımları sağlanmıştır. Bu şekilde karıştırılan gazlar sensörlerin bulunduğu test odacığına gönderilerek sensörlerin üzerinden geçirilmiştir. Karışım 20 dakika süreyle sensörlerin üzerinden geçirilmiş ve hedef gazın QCM'in rezonans frekans üzerine etkisi ölçülerek kaydedilmiştir. 20 dakikanın sonunda hedef gaz akışı kesilerek, 20 dakika boyunca sadece taşıyıcı gaz akışına izin verilmiştir. Bu şekilde sensör ortamı tekrar inert hale getirilmeye çalışılmış; bu esnada da sensörlerin geri dönüşebilirlikleri test edilmiştir. Bu işlemle inert ortam tekrar sağlandığı için QCM yeni bir ölçüme hazır hale getirilmiş olur. Yapılan bu iki aşamalı ölçümler her gazın yedi farklı konsantrasyonu için yapılmıştır. Her bir ölçümde toplam akış hızı 100 sccm'de sabit tutulmuştur. Sadece taşıyıcı gaz verildiği durumda azot gazının akışı 100 sccm iken, hedef gaz ile verildiğinde azot akışı azaltılarak toplam akışın değişmemesi sağlanmıştır.

Nem faktörünün sensörler için öneminden dolayı deneylerimiz nemsiz durumun dışında nemli ortamlarda da yapılmıştır. Nemsiz durumlarda yapılan tüm işlemler beş farklı nem durumunda da tekrarlanmıştır.

Sensörlerin algılama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kurulan sensör test sisteminin fotoğrafı Şekil 3. 6’da gösterilmiştir.



Kütle akış ölçerler Şekil 3. 6'da görüldüğü gibi gaz yıkama şişelerine bağlanmıştır. Kütle akış ölçerlerden gelen azot yardımı ile şişede bulunan uçucu organiklerin buharları süpürülmüştür. Azot, şişenin tepesinden sıvının içerisine doğru ilerleyen kanal yardımıyla ilerleyip şişenin yan kısımlarından yükselmektedir. Bu sırada şişe içindeki buharı dışarıya sürükleyip test odacığına götürmektedir.

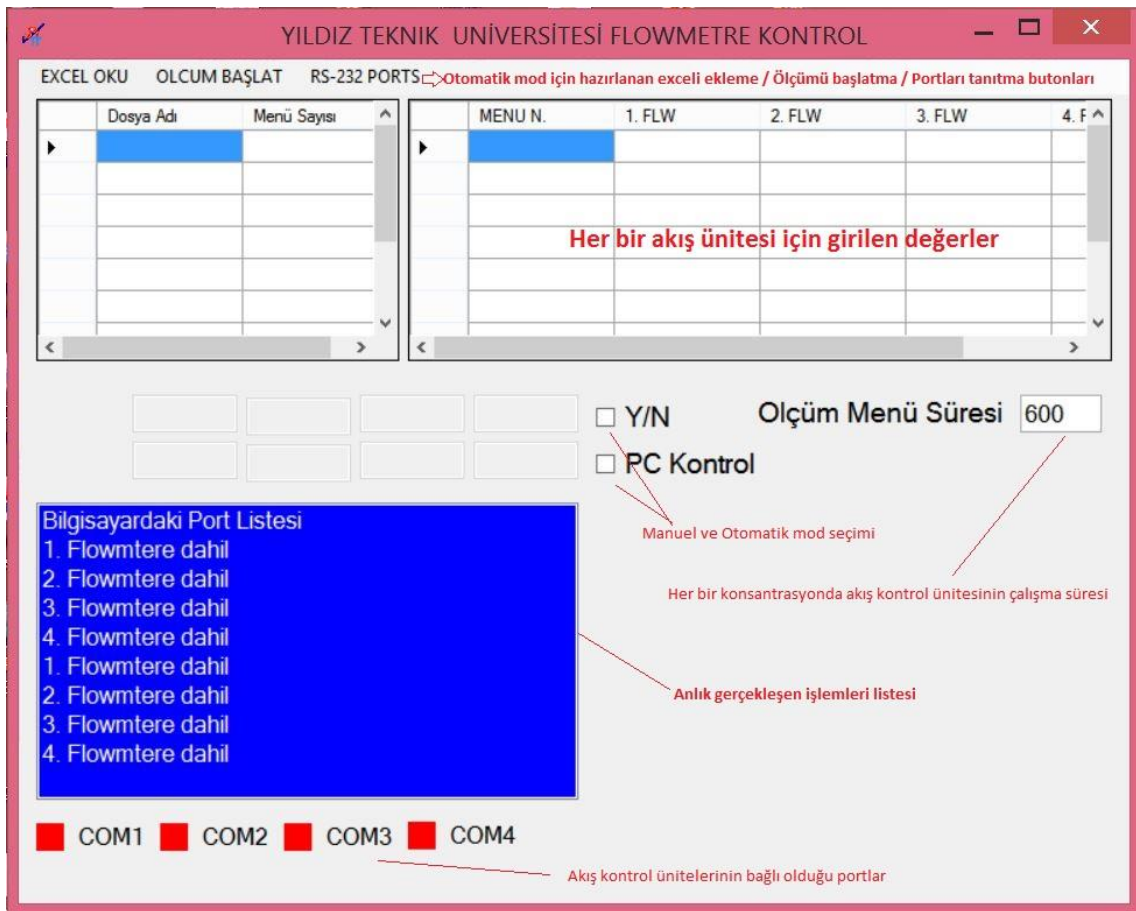
3.3 Ölçümler

34

akış ölçer ile nasıl kontrol edildiği ve frekans değişiminin nasıl kayıt altına alındığı anlatılmıştır.

3.3.1 Akışların Programlanması

Gaz akışlarının kontrolü, seçili gazları orantılı bir şekilde sisteme gönderebilmeyi sağlamıştır. Kütle akış ölçerler daha önce de söylendiği gibi sccm biriminde gaz geçişine izin vermiştir. Gaz akış kontrolünün eş zamanlı ve doğru yapılabilmesi için bir yazılım hazırlanmıştır. Menülerin uygulanabilmesi için Excel’de hazırlanan tablo yazılım yardımı ile istenilen değerler istenilen zamanda uygulanmıştır.



Şekil 3. 7 Akışların kontrolünü sağlayan programın görüntüsü

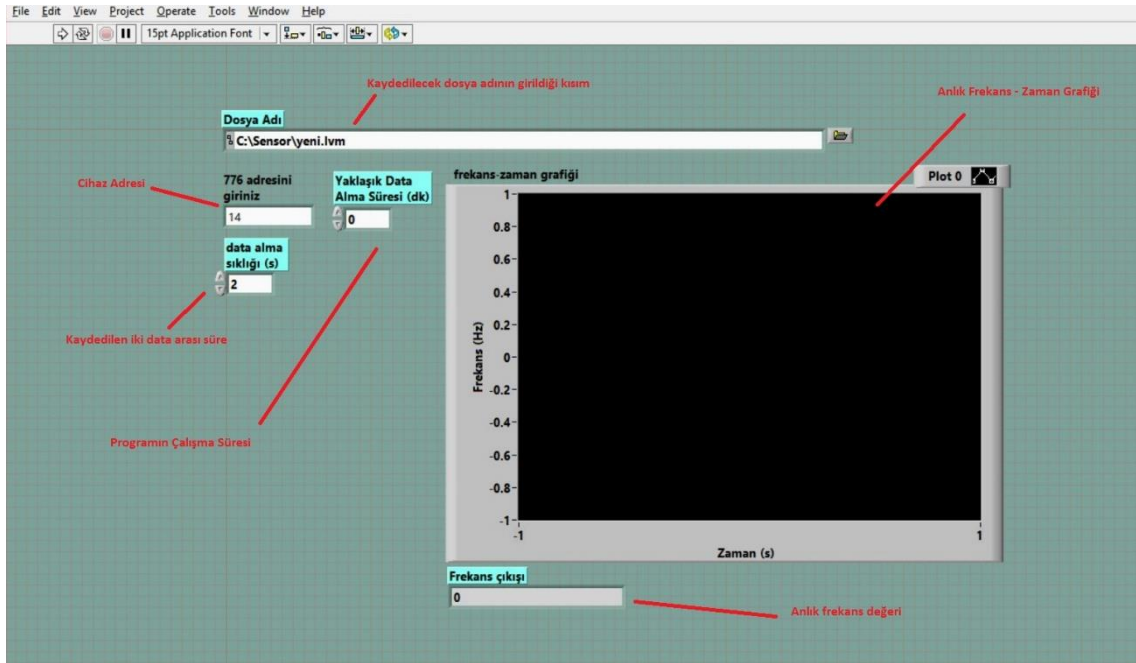
Deneyimizde her bir menü (gaz ölçümü ya da inert duruma getirme) 20 dakika sürmektedir.

3.3.2 Ölçümlerin Kayıt Altına Alınması

Adsorpsiyon sonucu QCM cihazındaki frekans değişimleri, kullanmış olduğumuz Keithley 776 programmable counter/timer frekansmetre ile ölçülmüştür. Cihazın verdiği verilerin anlık değeri ve bu verilerin sürekli grafiği LabView adlı programla izlenmiştir. Aynı zamanda bu veriler aynı program ile kayıt altına da alınmıştır.

LabView birçok enstrümanın dijital ortamdan verilen komutlarla kullanılmasını sağlayan bir arayüz programıdır. Bu sayede cihazlar farklı modlarda çalıştırabilmekte ve elde edilen veriler kaydedilebilmektedir.

Şekil 3. 8; sahip olduğumuz frekansmetre için özelleştirilmiş olan bir LabView uygulamasının görüntüsüdür. Resimde görüldüğü gibi cihazın fiziksel adresinin ve programın çalışma süresinin gerekli yerlere yazılması ve kayıt altına alınacak veriler için de bir dosya adı verilmesi gerekmektedir. Program çalıştırıldığında veriler ekrandan okunabilmekte ve vermiş olduğumuz isimdeki dosyaya kaydedilmektedir.



Şekil 3. 8 Frekansmetredeki değişimleri izleyen ve kaydeden Labview programının özelleştirilmiş bir uygulaması

ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde iki farklı moleküler yapıya sahip ftalosiyanın ince filmlerin kullanıldığı sensörlerin alkoller, hidrokarbonlar ve aromatikler olmak üzere üç farklı gruptan toplam dokuz farklı uçucu organik buharını algılama özelliklerinden elde edilen sonuçlar verilecektir. Ayrıca, ortamdaki nem oranının (RN) sensörlerin algılama özellikleri ve adsorpsiyon kinetiğine etkisinin belirlenmesine yönelik çalışmalardan elde edilen veiler sunulacaktır.

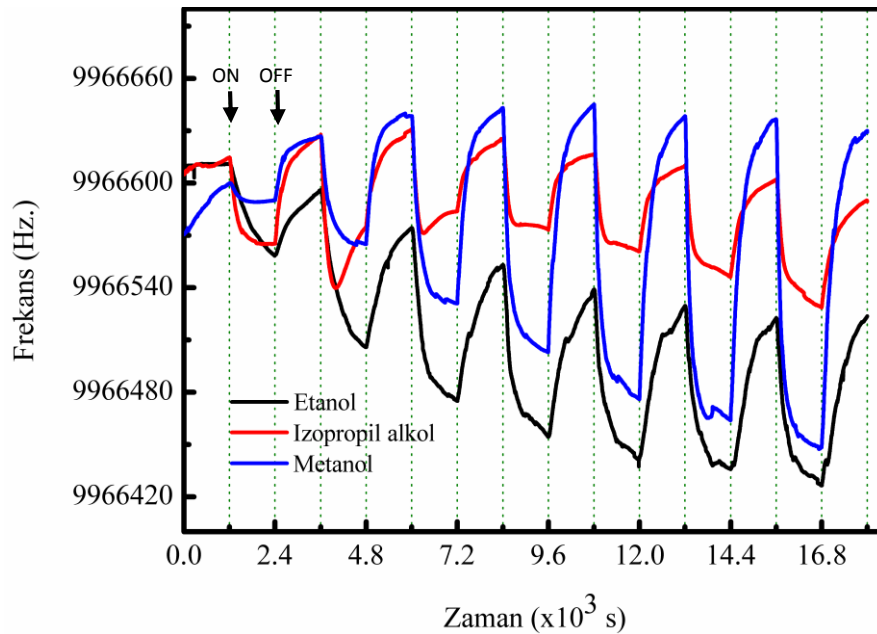
4.1 Sensörlerin Uçucu Organik Buharı Algılama Özelliklerinden Elde Edilen Sonuçlar

Kuvars kristallerin bir yüzeyine kaplanan filmlerin uçucu organik buharlarını algılama özelliklerini belirlemek amacıyla filmler; %5 ile %35 arasında değişen yedi farklı konsantrasyonda uçucu organik buharına tutulmuş ve bu esnada rezonans frekansındaki değişimler ölçülerek kaydedilmiştir. Bu ölçümler sensörün bulunduğu ortamdaki nem oranı değiştirilerek (%0 ile %50 arasında) tekrarlanmıştır. Sensörlerin algılama özellikleri 20 dakika süreyle uçucu organik buharına maruz bırakma ve 20 dakika süreyle N₂ gazı ile yıkama şeklinde gerçekleştirilmiştir. Gerek kuru (nemsiz) ortamdaki gerekse nemli ortamlardaki ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

4.1.1 QCM1 Sensörünün Uçucu Organik Buharı Algılama Özellikleri

Algılayıcı olarak QCM1'in kullanıldığı sensörün %0 nem ortamında alkol (etanol, izopropil alkol, metanol) buharlarının yedi farklı konsantrasyonuna cevap karakteristikleri Şekil 4. 1'de gösterilmiştir. Şekil 4. 1'den görülebileceği gibi test edilen tüm alkol buharları için, sensörün hedef moleküllerle etkileşmeye başlamasından sonra rezonans frekansı düşmeye başlamaktadır. Test edilen tüm alkol buharları için

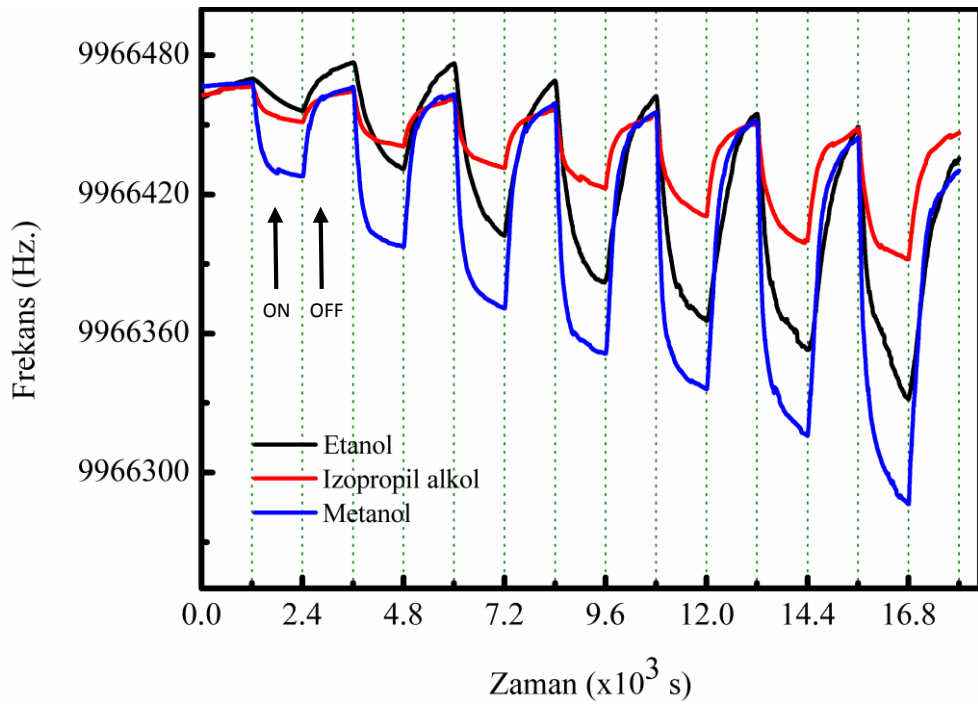
rezonans frekansındaki değişimin iki aşamalı bir değişim olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Sensör yüzeyi hedef moleküllerle etkileşmeye başladığında; rezonans frekansı başlangıçta hızlı bir şekilde azalmakta ve ilerleyen zamanla rezonans frekansının azalma hızı yavaşlamaktadır. Üç farklı alkol buharının %5 ile %35 arasında değişen yedi farklı konsantrasyonu için gerçekleştirilen ölçümlerde sensörün cevap karakteristiklerinin alkol buharının türüne oldukça bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Aynı konsantrasyonlardaki alkol buharları için, % 0 nem ortamında en büyük frekans değişimi metanol buharında gözlemlenirken en düşük frekans değişimi izopropil alkol buharında gözlemlenmiştir. %0 nem ortamında yapılan algılama testlerinde QCM1 sensörünün cevap karakteristiğinin izopropil alkol konsantrasyonundan neredeyse bağımsız olduğu gözlemlenirken etanol ve metanol buharları için frekans değişiminin artan konsantrasyonlarla arttığı görülmüştür. Yine Şekil 4. 1’den açık bir şekilde görülebileceği gibi sensör cevabının izopropil alkol ve metanol buharları için geri dönüşebilir olduğu gözlemlenirken etanol buharına cevap karakteristiğinin geri dönüşebilir olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 1 QCM1 sensörünün % 0 nem ortamında alkol buharlarına cevap karakteristikleri

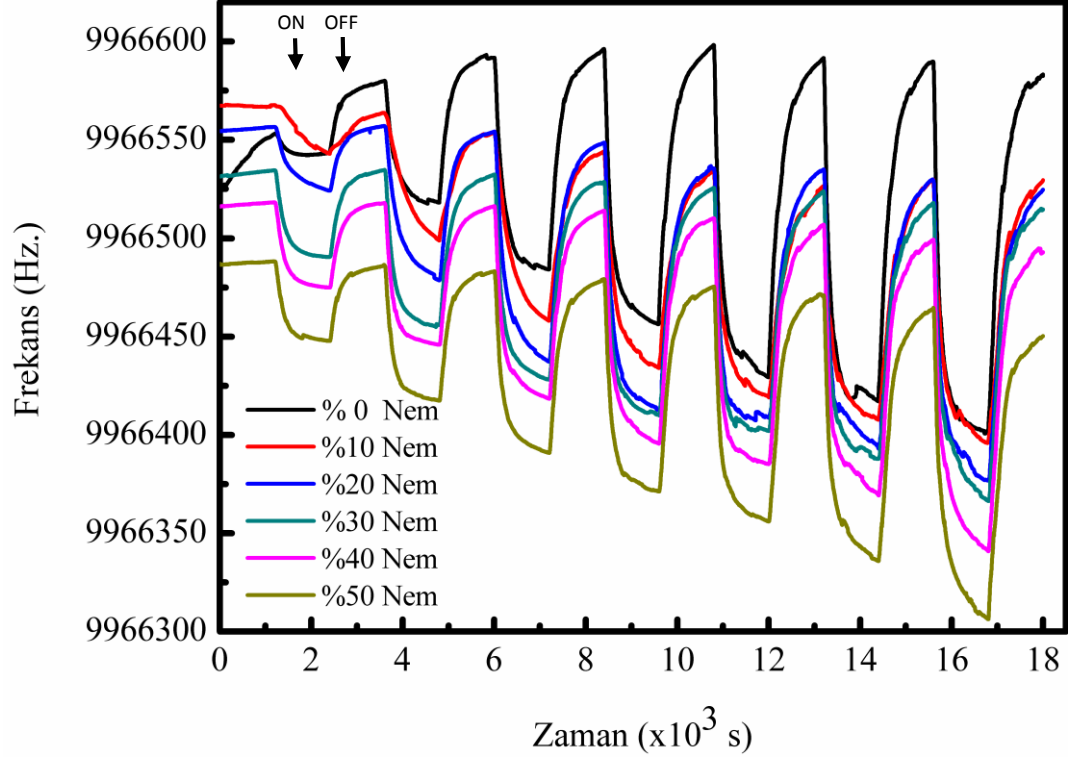
Ortamdaki RN oranının QCM1 sensörünün alkol buharlarına cevap karakteristiği üzerindeki etkisini test amacıyla sensörün cevap karakteristiği farklı RN ortamlarında ölçülmüştür. Şekil 4. 2 QCM1 sensörünün %50 RN ortamında alkol buharlarına cevap karakteristiklerini göstermektedir. %50 RN ortamında elde edilen cevap

karakteristikleri %0 RN ortamında elde edilen cevap karakteristiklerine benzemektedir (sensör yüzeyinin alkol buharlarına maruz kalmaya başlamasıyla birlikte sensörün rezonans frekansı düşmeye başlamakta ve rezonans frekansındaki düşüş iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir). Şekil 4. 2'nin dikkatlice incelenmesinden görülebileceği gibi QCM1 sensörünün %50 RN ortamında izopropil alkol cevabının, % 0 RN ortamındaki cevap karakteristiğine benzer olarak, neredeyse izopropil alkol konsantrasyonundan bağımsız olduğu görülecektir. QCM1 sensörünün %50 RN ortamında da en büyük duyarlılığı metanol buharına gösterdiği gözlemlenirken en düşük duyarlılığı izopropil alkol buharına gösterdiği görülmüştür. QCM1 sensörünün geri dönüşebilirlik özelliğinin ortamdaki RN oranına bağlılığının incelenmesinde ise QCM1 sensörünün geri dönüşümünün de alkol buharının türüne oldukça bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, artan RN oranı ile QCM1 sensörünün etanol buharı için geri dönüşebilirlik özelliği iyileşirken metanol buharı için, az da olsa, geri dönüşebilirlik özelliğinin kötüleştiği görülmüştür.



Şekil 4. 2 QCM1 sensörünün % 50 nem ortamında alkol buharlarının yedi farklı konsantrasyonuna cevap karakteristikleri

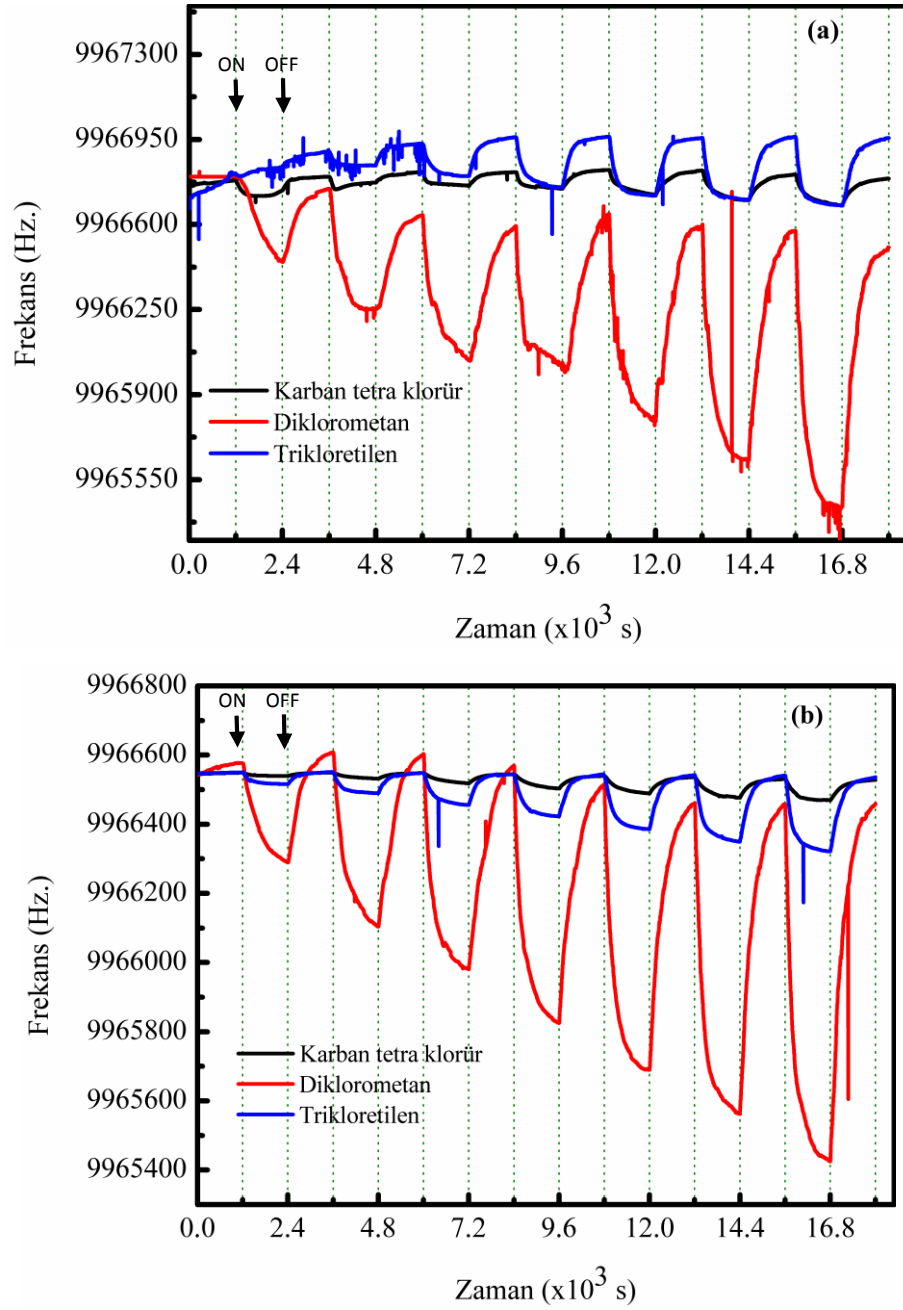
Şekil 4. 3 RN oranının QCM1 sensörünün metanol buharına cevap karakteristiğine etkisini göstermektedir.



Şekil 4. 3 RN oranının QCM1'in metanol algılama özelliğine etkisi

%0 ile %50 arasında beş farklı RN ortamında gerçekleştirilen ölçümlerde, artan nem oranı ile sensörün başlangıçtaki rezonans frekansının azaldığı gözlemlenirken nemin, sensör duyarlılığı üzerinde fazlaca bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4. 4 (a) ve (b) sırasıyla, QCM1 sensörünün %0 ve %30 RN ortamında farklı konsantrasyonlardaki hidrokarbon (karbontetraklorid, diklorometan ve trikloretilen) buharlarına cevap karakteristiklerini göstermektedir.

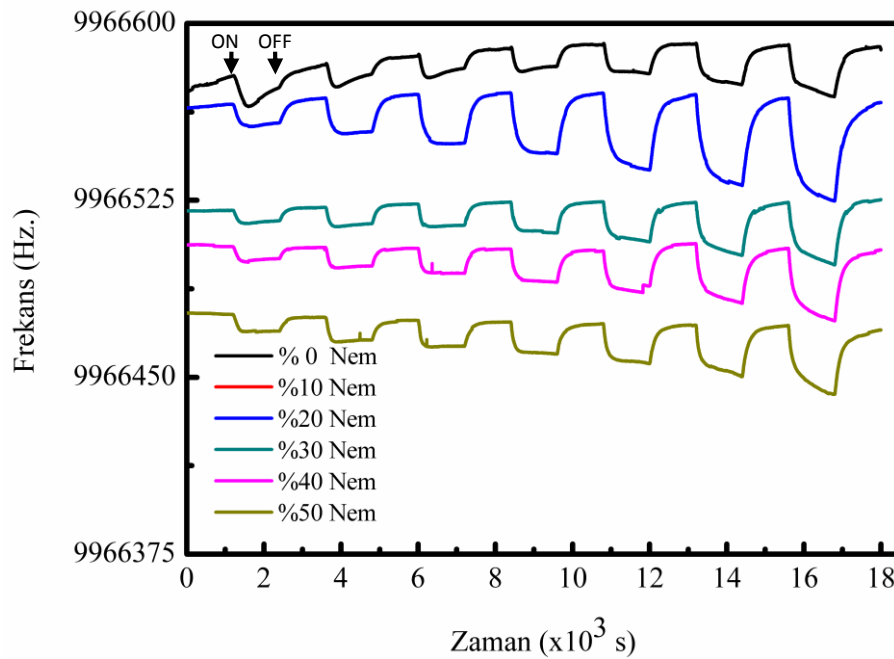


Şekil 4. 4 QCM1 sensörünün %0 RN ortamında (a) ve %30 RN ortamında (b) hidrokarbon buharlarına cevap karakteristikleri

%0 ile %50 arasında farklı RN ortamlarında klorlü hidro kabon buharlarına duyarlılıkları test edilen QCM1 sensörünün cevap karakteristiklerinin karşılaştırılmasından görülebileceği gibi, QCM1 sensörünün klorlü hidro kabon buharlarına cevap karakteristikleri alkol buharlarına cevap karakteristiklerine benzemektedir. Test edilen tüm nem oranlarında QCM1 sensörü ile en büyük duyarlık diklorometan buharı için elde edilirken en düşük duyarlık karbon tetra klorür buharı için gözlemlenmiştir. % 0 RN ortamında organik buharlarının aynı konsantrasyonu için karbon tetra klorür için 130

Hz.'lik, trikloretilen için 280 Hz.'lik bir frekans değişimi gözlemlenirken diklorometan buharı için 1130 Hz.'lik bir frekans değişimi gözlemlenmiştir.

QCM1 sensörünün algılama özelliklerinin incelendiği bir diğer uçucu organik grubu aromatiklerdir. Şekil 4. 5'de QCM1 sensörünün farklı RN ortamlarında xylene buharına cevap karakteristikleri gösterilmiştir. Bu ölçümlerde, RN oranının düşük değerleri için sensör duyarlılığı artarken RN oranının yüksek değerleri için duyarlılığın RN oranından etkilenmediği gözlemlenmiştir.

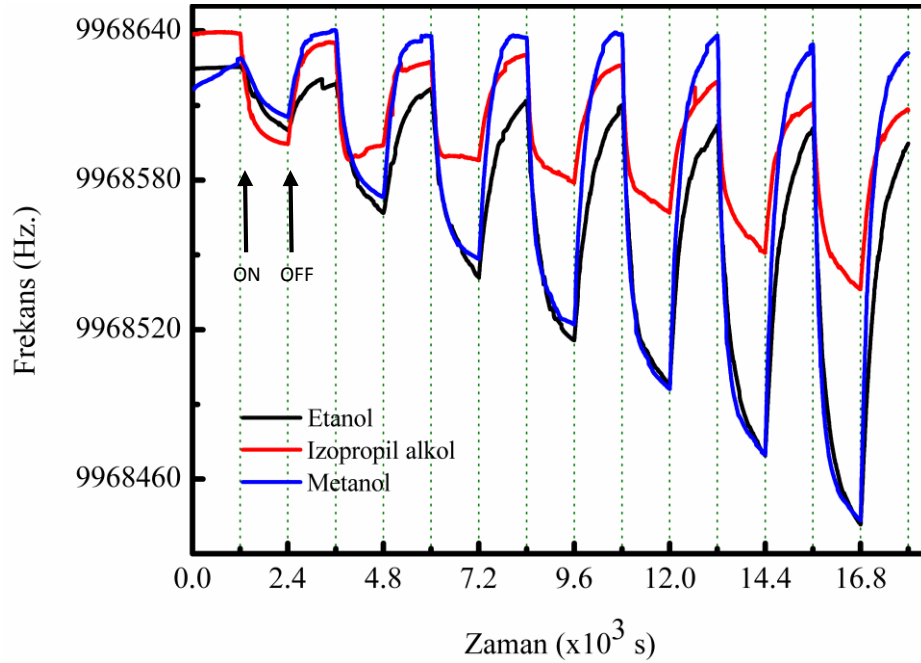


Şekil 4. 5 RN in QCM1 sensörünün xylene algılama özelliklerine etkisi

4.1.2 QCM2 Sensörünün Uçucu Organik Buharı Algılama Özellikleri

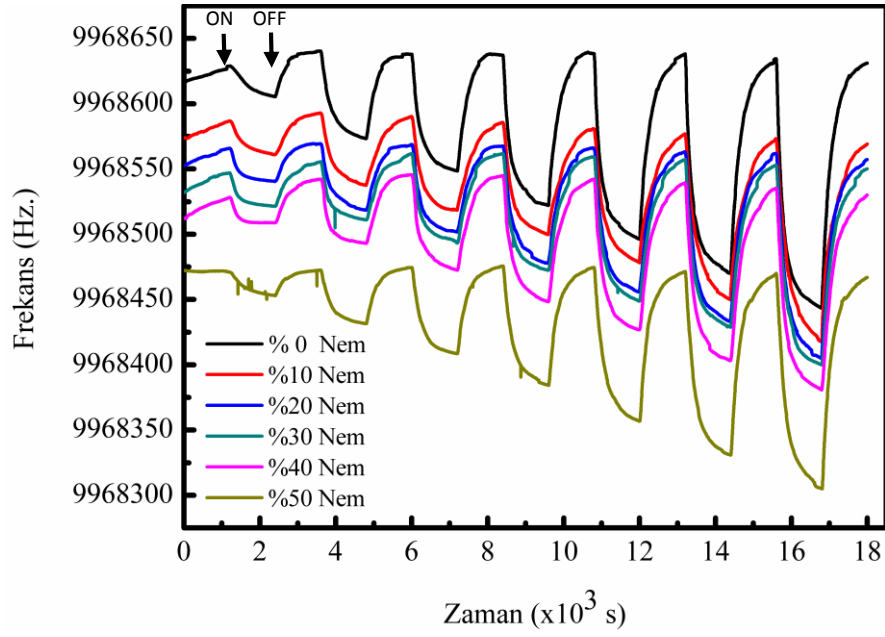
Bu kısımda, algılayıcı malzemenin QCM tabanlı sensörlerin uçucu organik buharı algılama özelliklerine etkisinin incelenmesinde elde edilen sonuçlar verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, Şekil 4. 6'da QCM2 sensörünün %0 RN ortamında alkol buharlarına cevap karakteristikleri gösterilmiştir. QCM1 sensörünün alkol buharlarına cevap karakteristiklerine benzer olarak QCM2 sensörünün alkol buharlarına cevap karakteristiklerinin de iki aşamalı olduğu gözlemlenmiştir. Algılayıcı olarak 2 no'lu bileşiğin kullanıldığı QCM2 sensörü içinde en büyük duyarlılık metaol buharına gözlemlenirken en düşük duyarlılık izopropil alkol buharında gözlemlenmiştir. Ölçümlerde, hedef moleküllerin aynı konsantrasyonunda izopropil alkol buharında 74

Hz.'lik, etanol buharında 160 Hz.'lik bir frekans düşmesi gözlemlenirken metanol buharı için 192 Hz.'lik bir değişim ölçülmüştür.



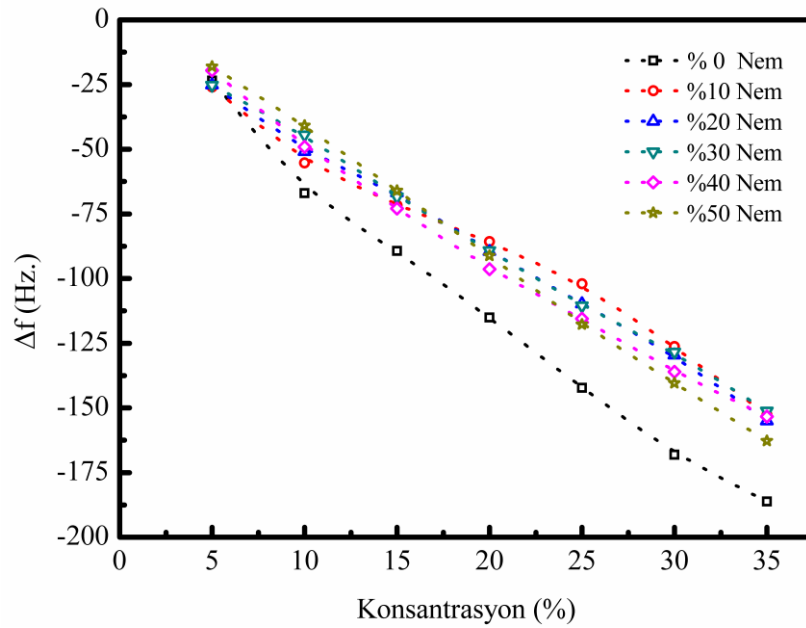
Şekil 4. 6 QCM2 sensörünün %0 RN ortamında alkol buharlarına cevap karakteristikleri

QCM1 ve QCM2 sensörlerinin %0 RN ortamında alkol buharlarına duyarlılıklarının karşılaştırılmasında izopropil alkol ve metanol duyarlılıklarının algılayıcı malzemenin moleküler yapısına bağlı olmadığı ancak QCM2 sensörünün etanol duyarlılığının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ortamdaki nem oranının QCM2 kaplı sensörün alkol buharlarını algılama özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla sensörün cevap karakteristiği %0 ile %50 arasında değişen nem ortamlarında ölçülmüştür. Bu ölçümlerde alkol buharı konsantrasyonu yine % 5 ile % 35 arasında değiştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu ölçümlerden elde edilen sonuçlar Şekil 4. 7’de topluca gösterilmiştir. Şekil 4. 7’nin dikkatlice incelenmesinden görülebileceği gibi, ortamdaki nem oranı sensörün başlangıçtaki rezonans frekansında (alkol buharı bulunmayan N₂ ortamındaki rezonans frekansı) düzenli bir azalmaya neden olmaktadır.



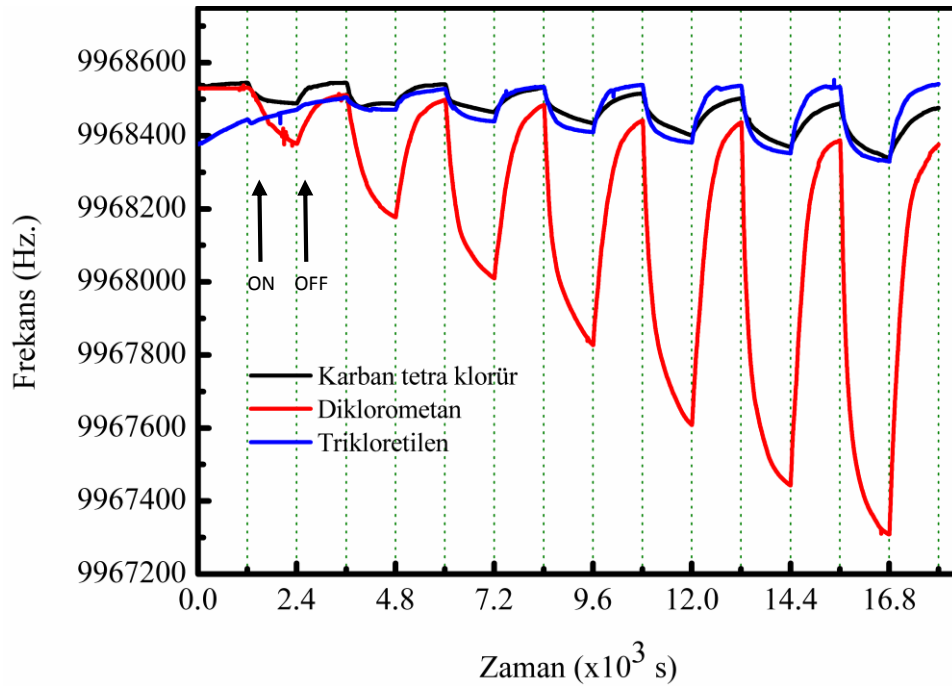
Şekil 4. 7 Ortamdaki nem oranının QCM2 sensörün metanol buharına cevap karakteristiğine etkisi

Ortamdaki nem oranının QCM2 kaplı sensörün alkol buhar/buharlarını algılama özellikleri üzerindeki etkisi sensörün değişen nem ortamlarındaki duyarlıkları karşılaştırılmak suretiyle incelenmiştir. Şekil 4. 8’de QCM2 sensörünün farklı nem ortamlarında metanol buharının yedi farklı konsantrasyonuna maruz bırakılması durumunda ölçülen frekans değişimleri gösterilmiştir. Şekil 4. 8’den açık bir şekilde görüleceği gibi metanol buharının hemen her konsantrasyonu için en büyük frekans değişimi nemsiz ortamda yapılan ölçümlerde gözlemlenmiştir.



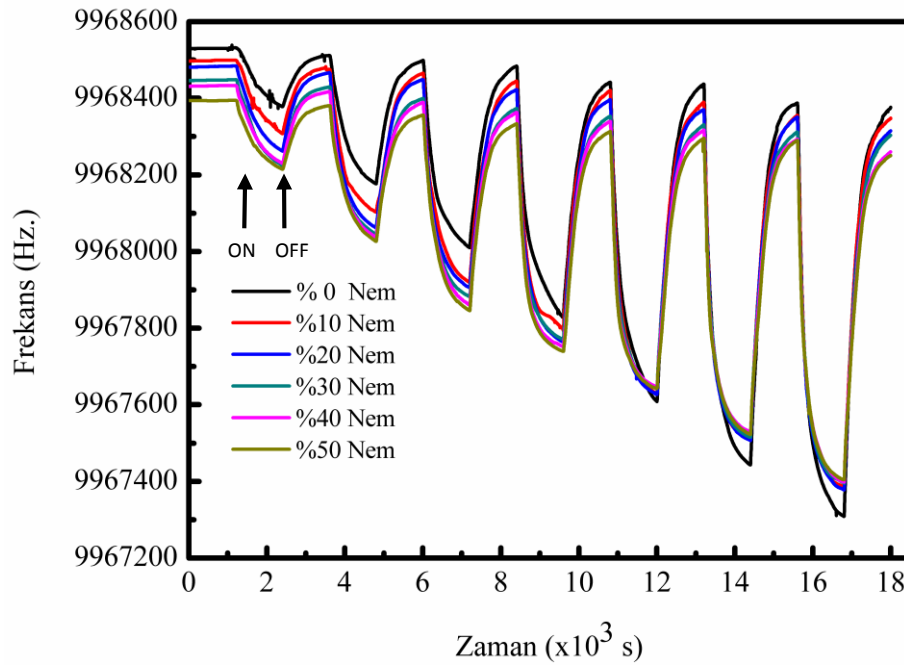
Şekil 4. 8 Ortamdaki nem oranının QCM2 sensörünün metanol duyarlılığına etkisi

QCM2 sensörünün hidrokarbon ve aromatik buharlarını algılama özelliklerinin ölçümlerinde QCM1 sensörünün cevap karakteristiklerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4. 9'da QCM2 sensörünün % 0 RN ortamında hidrokarbon buharlarına cevap karakteristikleri gösterilmiştir. QCM2 sensörünün de test edilen hidrokarbon buharları arasında en büyük duyarlılığı diklorometan buharına gösterdiği görülmüştür. RN oranının QCM2 sensörünün hidrokarbon algılama özelliği üzerindeki etkisini göstermesi bakımından, Şekil 4. 10'da RN oranının QCM2 sensörünün diklorometan algılama özelliğine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4. 9 QCM2 Sensörünün hidrokarbon buharlarına duyarlılığı

Şekil 4. 10'dan açık bir şekilde görülebileceği gibi QCM2 sensörünün diklorometan duyarlılığının neredeyse RN oranından bağımsız olduğu gözlemlenmiştir.



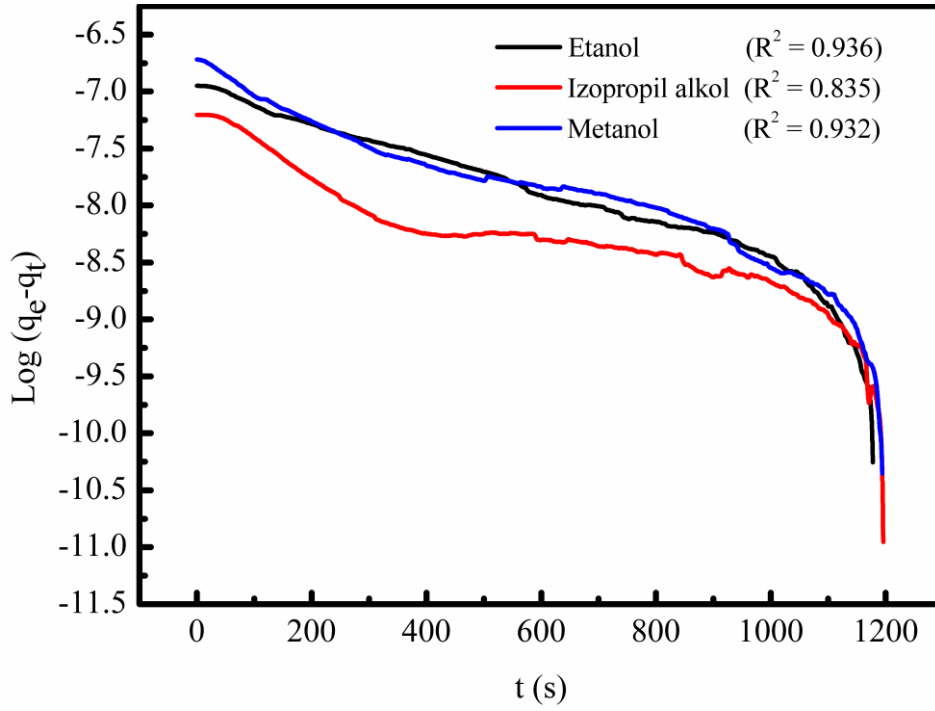
Şekil 4. 10 RN Oranının QCM2 sensörünün diklorometan duyarlılığına etkisi

4.2 Adsorpsiyon Kinetiği

İki farklı algılayıcı kullanılarak toplam dokuz farklı organik buharı için elde edilen adsorpsiyon verileri I. derece, II. derece, Ritchie ve Elovich modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu kısımda, elde edilen adsorpsiyon verilerinin söz konusu modellere uygunluğunun test edilmesinden ulaşılan sonuçlar verilmiştir.

4.2.1 Alkol Buharlarının Adsorpsiyon Kinetiği

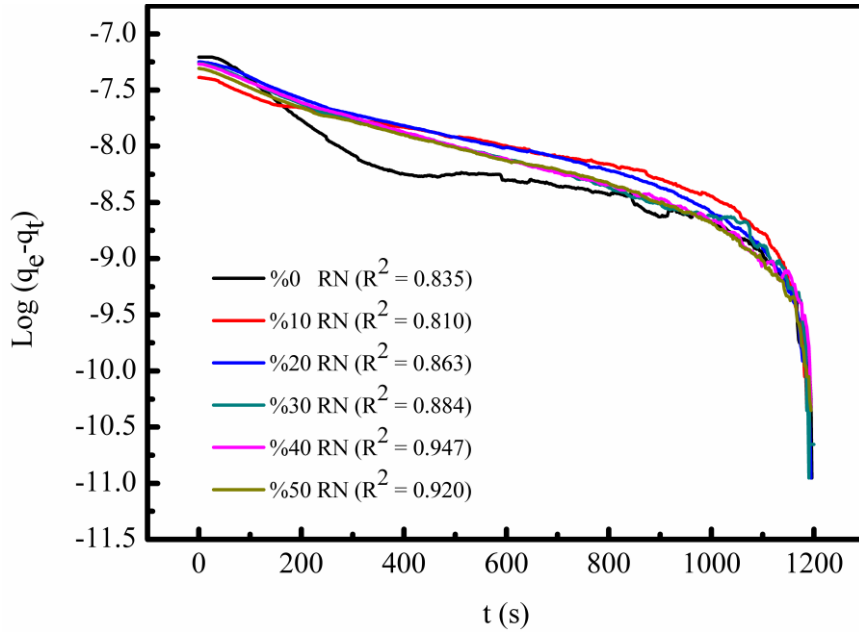
Şekil 4.11 QCM1 Sensörü kullanılarak % 0 Rn ortamında, %25 konsantrasyondaki alkol buharları için elde edilen adsorpsiyon verilerinin I. derece denkleme göre modellenmesi gösterilmiştir. Şekil'den de görüldüğü gibi adsorpsiyon verileri, adsorpsiyon sürecinin ilk zamanlarında I. derece denklemin öngörülerıyla kısmen uyumlu olmasına rağmen ilerleyen zamanla modelden sapmaya başladığı görülmüştür. % 0 RN ortamında elde edilen adsorpsiyon verilerinde korelasyon katsayısının 0.835 ile 0.936 arasında değiştiği ve sonuç olarak I. derece denklemin % 0 RN ortamında QCM1 yüzeyindeki alkol adsorpsiyonunu modellemek için uygun bir model olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 11 Alkol buharlarının QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyonunun I. derece denkleme göre modellenmesi

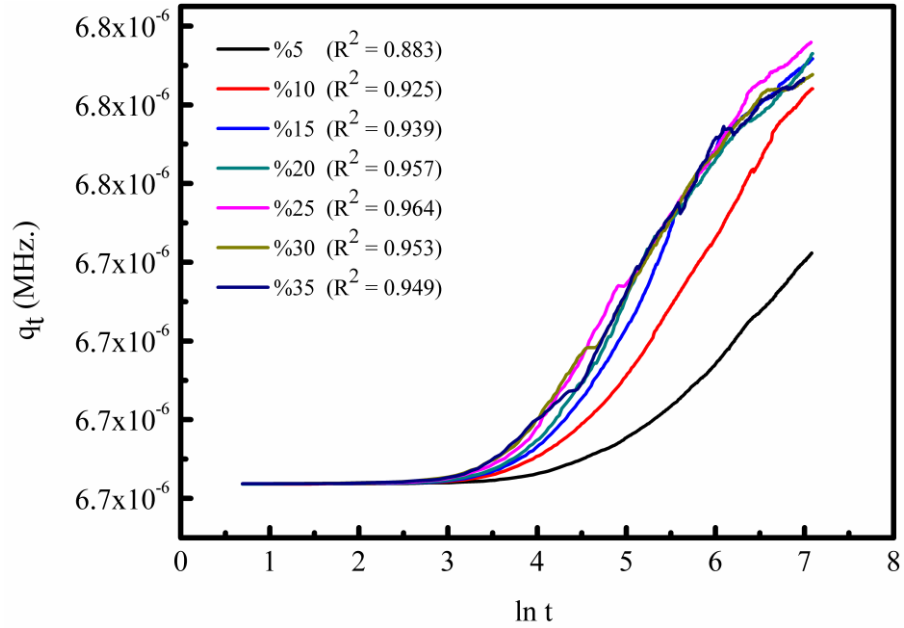
QCM2 sensörü ile yapılan ölçümlerden elde edilen verilerin de benzer davranış sergilediği gözlemlenmiştir. QCM2 sensörü ile yapılan ölçümlerde korelasyon katsayısının genelde daha küçük olduğu (0.904 ile 0.910 arasında değiştiği) görülmüştür.

RN oranının QCM1 yüzeyinde alkol buharı adsorpsiyon kinetiğine etkisinin incelenmesinden elde edilen sonuçlar IPA buharı için Şekil 4. 12’de gösterilmiştir. Şekil 4. 12’de gösterilen korelasyon katsayılarının incelenmesinden görülecektir ki artan RN oranı ile adsorpsiyon işlemi I. derece denklemin öngörülerine yaklaşmaktadır.



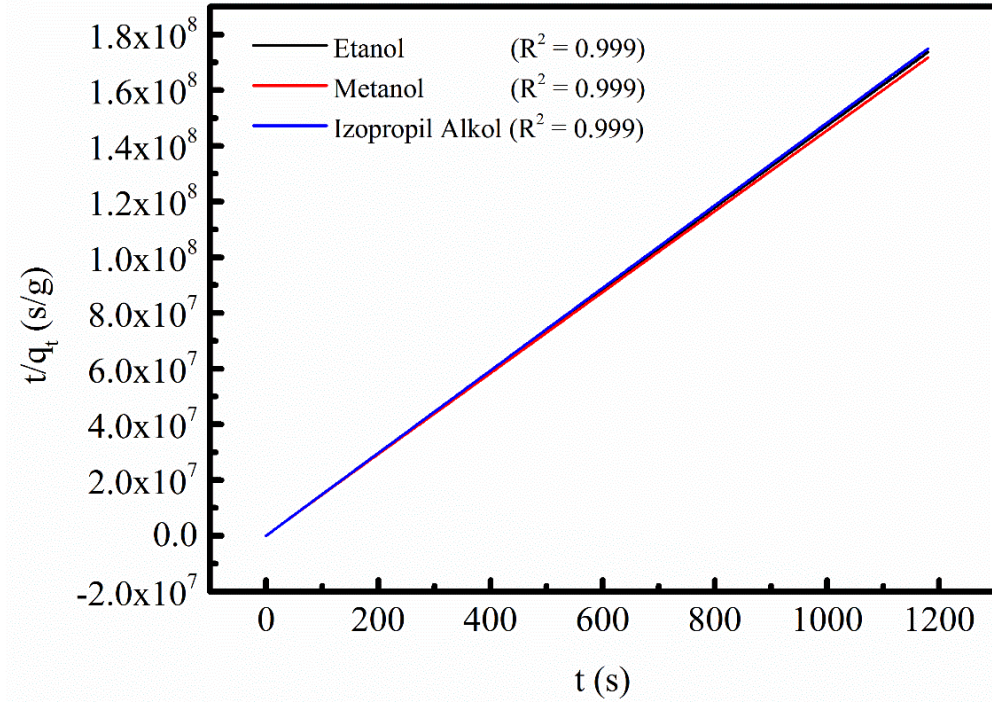
Şekil 4. 12 RN Oranının IPA adsorpsiyon kinetiğine etkisi

Alkol buharlarının QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyonunu modellede kullanılan diğer bir model Elovich denklemdir. Şekil 4. 13’de Etanol buharının farklı konsantrasyonlarının QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyon verilerinin Elovich denklemine göre modellenmesinden elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Elde edilen verilerden hesaplanan korelasyon katsayılarının 0.883 ile 0.964 arasında değişmesi göstermektedir ki, etanol buharının gerek düşük gerekse yüksek konsantrasyonlardaki adsorpsiyonunu temsil etmek için Elovich modeli uygun bir model değildir.



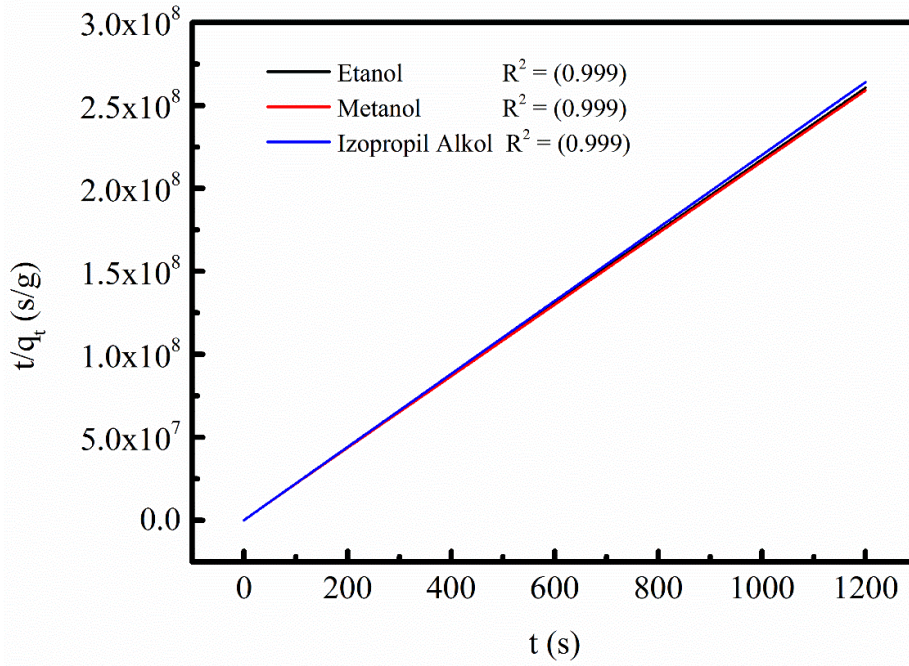
Şekil 4. 13 Farklı konsantrasyonlardaki etanol buharı adsorpsiyonundan elde edilen verilerin Elovich modeline uygulanması

Şekil 4. 14'de QCM1 sensörü için alkol grubundaki gazların %0 RN'de %25 konsantrasyonu ele alınmış ve II. Derece modeli incelenmiştir.



Şekil 4. 14 %0 RN'de %25 konsantrasyondaki alkol buharlarının QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyonunun II. derece denkleme göre modellenmesi

Grafikten de anlaşıldığı gibi, deneysel verilerle model tam bir uyum içerisindedir. Elde edilen doğrular için korelasyon sayılarının 1'e çok yakın olması bu modelin alkol buharlarının QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için iyi bir model olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde, Şekil 4. 15'de %0 RN ve %25 konsantrasyondaki alkol grubu buharların QCM2 yüzeyindeki adsorpsiyon verilerinin II. Derece denkleme göre modellenmesini göstermektedir. Sonuçlar QCM1 ile kıyaslandığında büyük benzerlik göstermektedir.



Şekil 4. 15 %0 RN’de %25 konsantrasyondaki alkol buharlarının QCM2 için II. derece denklem modeli

Alkol gazlarını tüm nem ve konsantrasyonlarını kıyasladığımızda, II. derece modelin korelasyon sayısı (0.999999974 - 0.999994358) arasında çıkmaktadır.

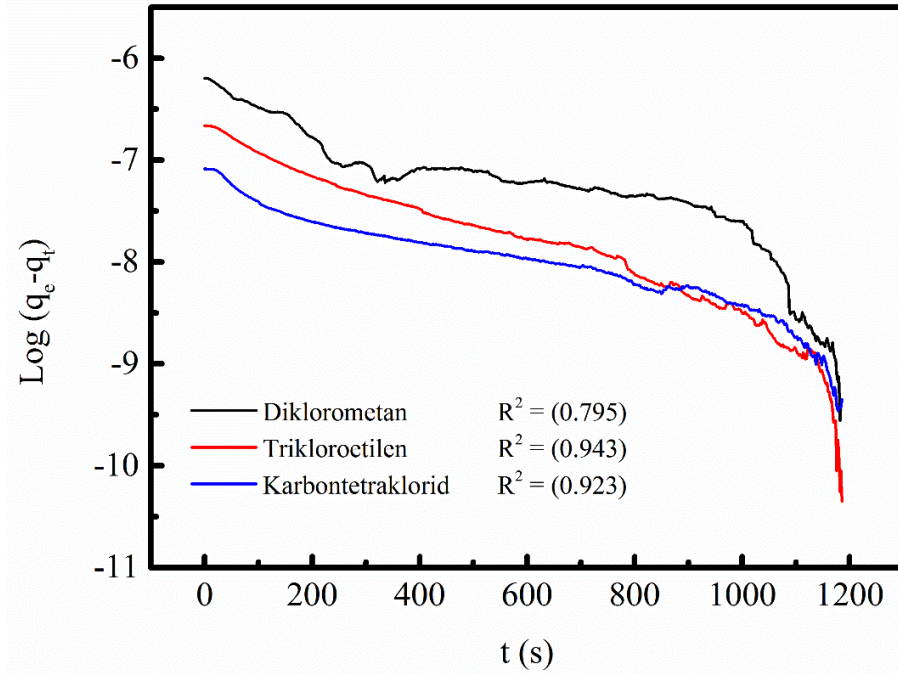
%0 RN’de alkol buharları arasında yapılan kıyaslamada II. derece modelinin metanol için diğer gazlara göre daha uyumlu olduğu gözlenirken; yüksek nemde izopropil alkolün daha uyumlu olduğu gözlenmiştir. Genel olarak nem artışı ile korelasyon sayısı bir miktar artmıştır.

Tüm sonuçlarda, genel olarak QCM1 ve QCM2 arasındaki fark incelendiğinde, adsorpsiyon olayını iyi anlatan modellerde QCM1 sensörünün QCM2 sensörüne göre daha yüksek korelasyona sahip olduğu gözlenmiştir. Bu da göstermektedir ki alkol buharı adsorpsiyon kinetiği algılayıcı olarak kullanılan malzemenin moleküler yapısına oldukça bağlıdır.

4.2.2 Hidrokarbon Buharlarının Adsorpsiyon Kinetiği

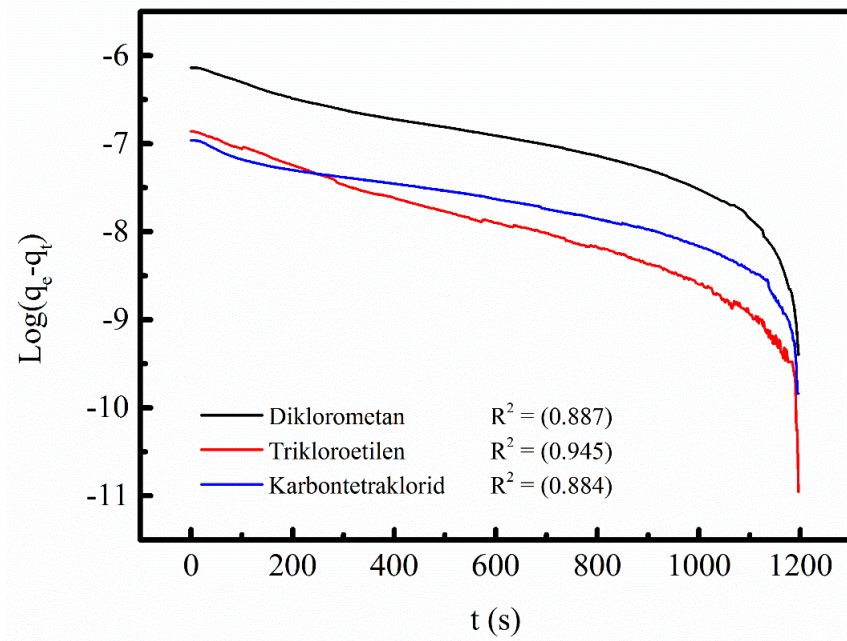
Şekil 4. 16 %0 RN ve %20 konsantrasyondaki hidrokarbon grubu buharların QCM1 sensörü yüzeyindeki adsorpsiyon verilerinin I. derece denkleme göre modellenmesinden elde edilen sonuçları göstermektedir. Görüldüğü gibi korelasyon katsayıları 0.795 ile 0.943 arasında değişmektedir. Hidrokarbon grubu buharlarının

diğer RN ve konsantrasyonları içinde benzer sonuçlar bulunmuştur. Buda, I. Derece modelin hidrokarbon grubu buharların QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için uygun bir model olmadığını göstermektedir.



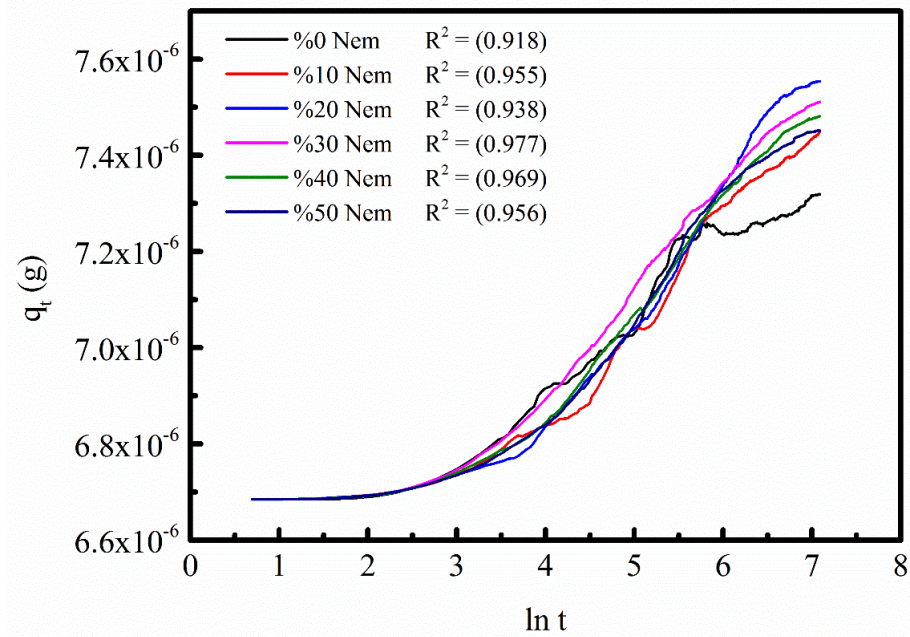
Şekil 4. 16 QCM1 yüzeyinde %20 konsantrasyondaki hidrokarbon grubu buharların %0 RN koşullarındaki adsorpsiyonunun I. derece denkleme göre modellenmesi

Şekil 4. 17 aynı RN ve aynı konsantrasyondaki hidrokarbon grubu buharların QCM2 yüzeyindeki adsorpsiyonunun I. Derece denkleme göre modellenmesini göstermektedir. Hesaplanan korelasyon katsayılarından da anlaşılacağı gibi I. Derece denklem hidrokarbon grubu buharların QCM2 yüzeyindeki adsorpsiyonunu modellemek içinde uygun bir model değildir.



Şekil 4. 17 QCM1 yüzeyinde %20 konsantrasyondaki hidrokarbon grubu buharların %0 RN koşullarındaki adsorpsiyonunun I. derece denkleme göre modellenmesi

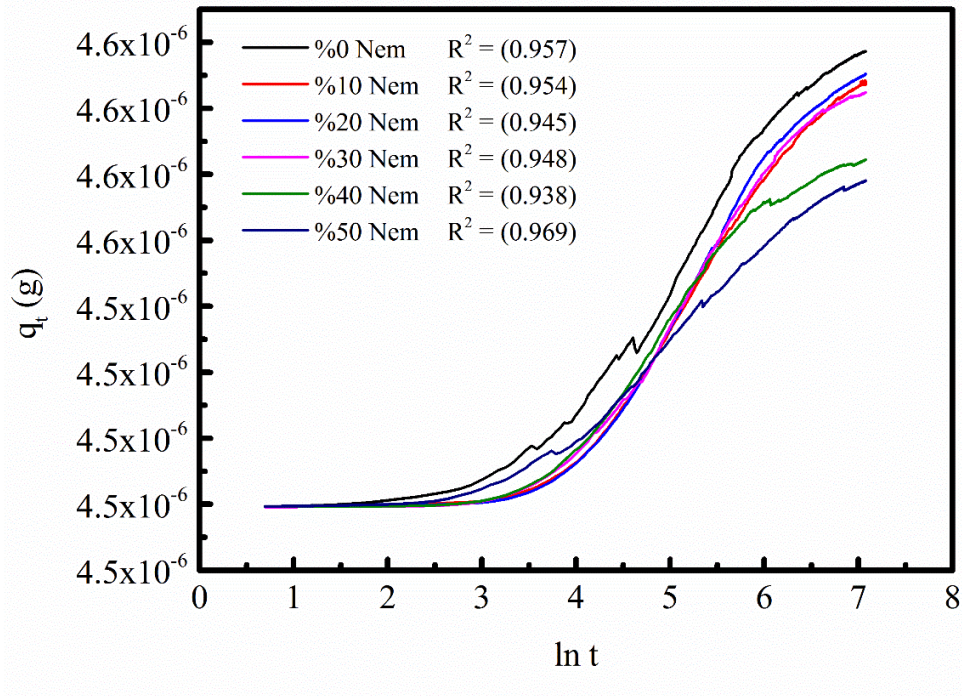
Şekil 4. 18 Farklı RN oranlarında ve %20 konsantrasyondaki diklorometan buharının QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğinin Elovich modeline göre analiz sonuçlarını göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan hesaplanan korelasyon katsayıları artan RN oranı ile bir miktar artsada ideal durumdan uzaktır. Dolayısıyla, Elovich modelinin bu adsorpsiyon kinetiği için uygun bir model olmadığı sonucuna varılmıştır.



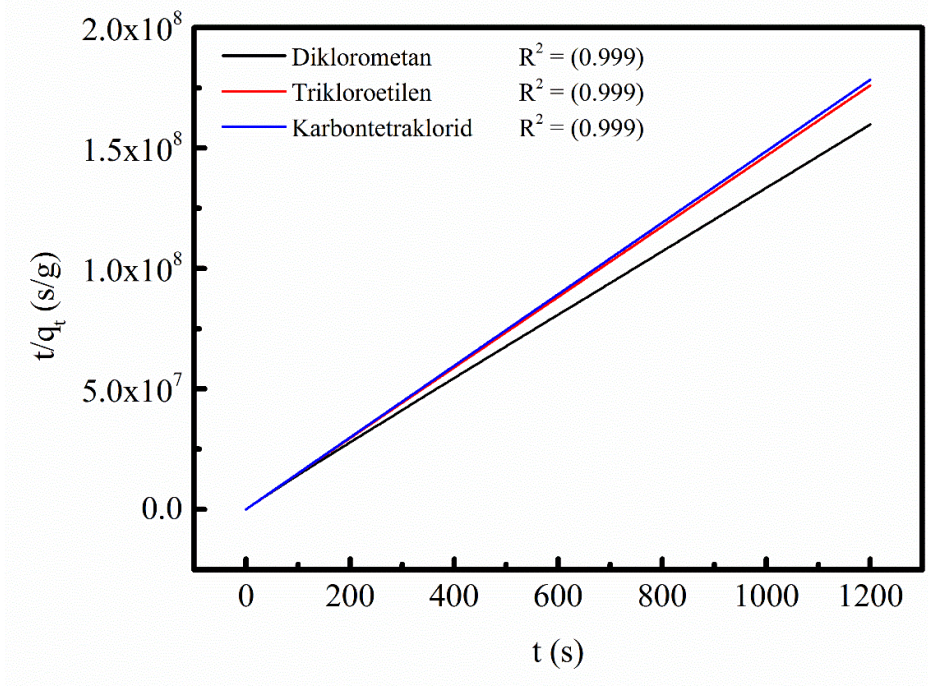
Şekil 4. 18 %20 konsantrasyondaki diklorometan buharının farklı RN koşullarında QCM1 yüzeyindeki adsorpsiyon verilerinin Elovich modeline göre analizi

Şekil 4.19 %20 konsantrasyondaki trikloroetilen buharının farklı RN koşullarında QCM2 yüzeyindeki adsorpsiyonundan elde edilen verilerin Elovich modeli ile analizinden elde edilen sonuçları göstermektedir. Bu analizler sonucunda korelasyon katsayılarının 0.938 – 0.969 arasında değiştiği dolayısıyla Elovich modelinin trikloroetilen buharı adsorpsiyonu içinde uygun bir model olmadığı görülmektedir.

Şekil 4. 20’de %30 RN’de QCM1 sensörü için hidrokarbon gazlarının %20’lik konsantrasyonlarının II. derece denkleme göre modellenmesi verilmiştir. Korelasyon katsayılarından da görüldüğü gibi bu model en uygun modeldir. Diğer konsantrasyon ve nem durumlarına bakıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

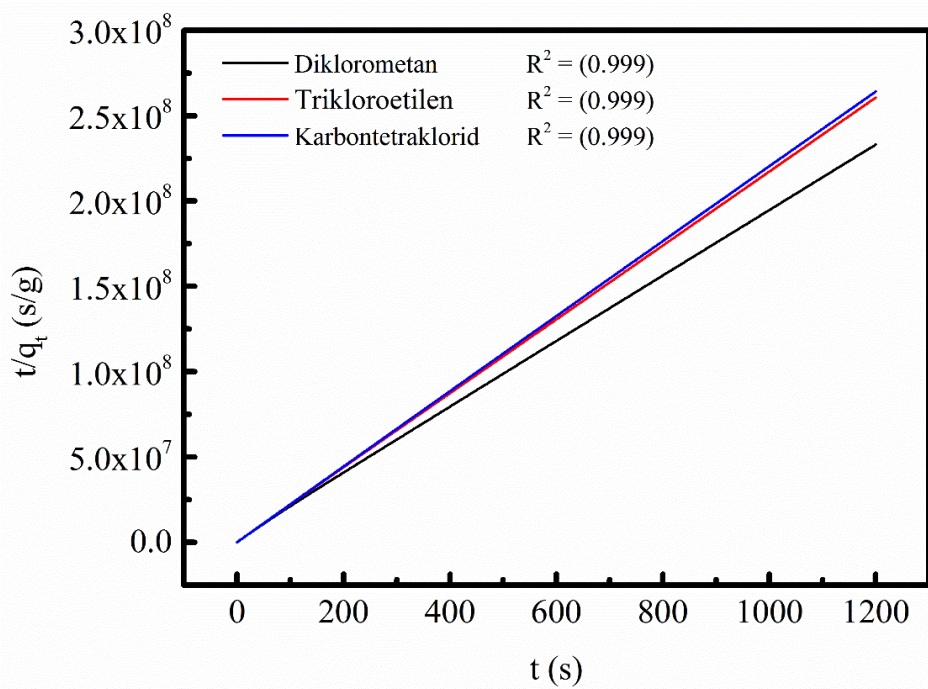


Şekil 4. 19 QCM2 sensöründe %20lik konsantrasyona sahip trikloroetilen gazının 6 farklı nem durumunda Elovich modeli



Şekil 4. 20 %30 RN ortamında QCM1 sensöründe ölçülen hidrokarbon gazların %20lik konsantrasyonlarının II. derece modelinin incelenmesi

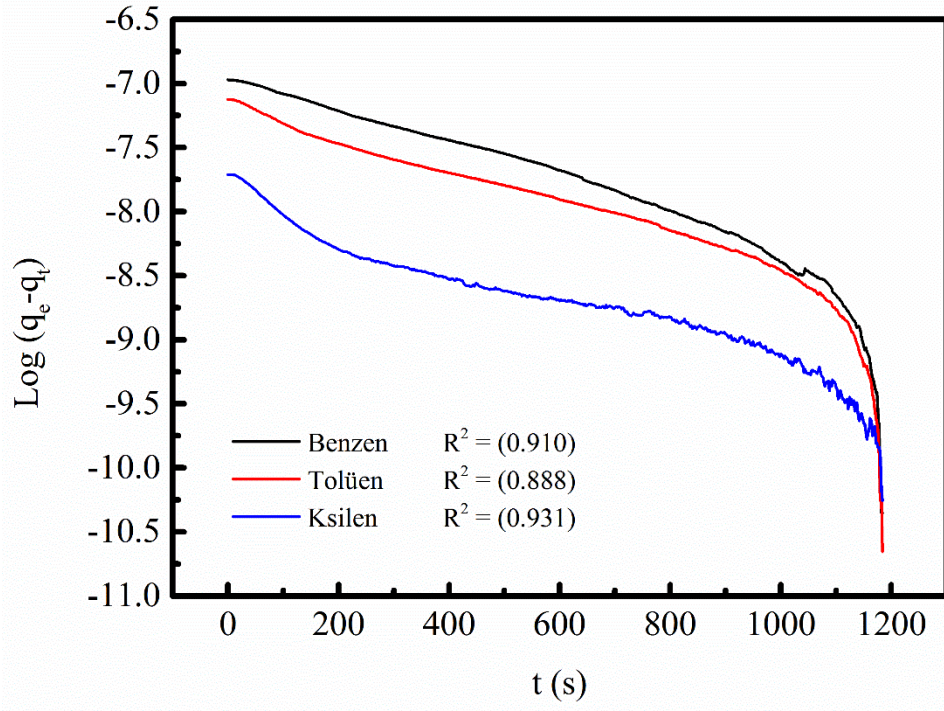
Şekil 4. 21’de ise %30 RN’de QCM2 sensörü için hidrokarbon gazlarının %20’lik konsantrasyonlarının II. derece denkleme göre değişimleri gösterilmiştir. QCM1’de olduğu gibi bu sensörde de hidrokarbonların korelasyon katsayıları yüksektir. Tüm nemlerde ve konsantrasyonlarda II. derece model en uygun model çıkmıştır.



Şekil 4. 21 %30 RN’deki QCM2 sensörünün %20lik konsantrasyondaki hidrokarbon gazları için hesaplanan II. derece modeli

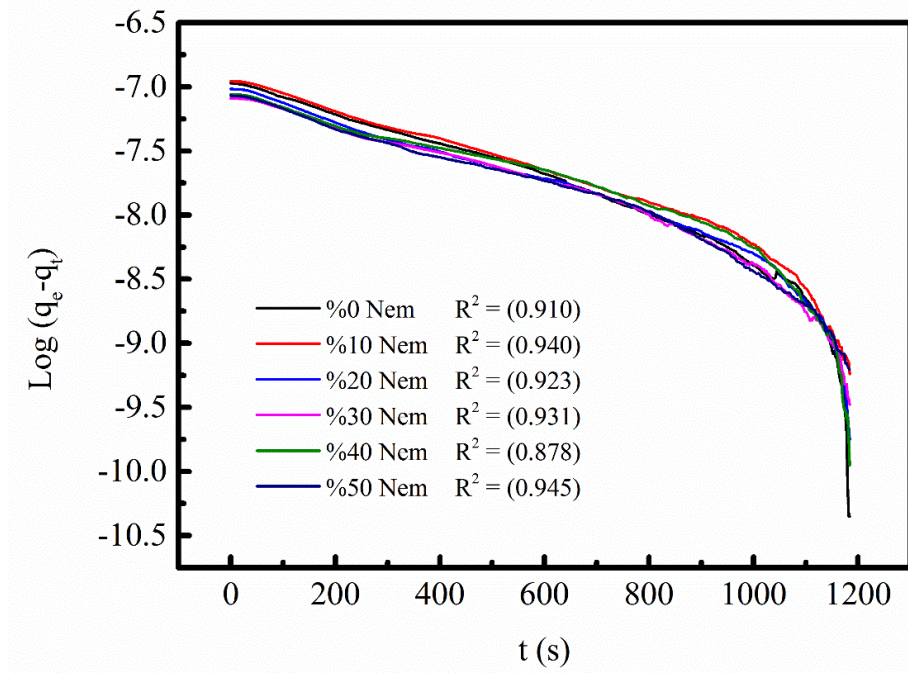
4.2.3 Aromatik Buharlarının Adsorpsiyon Kinetiği

Şekil 4. 22’de aromatiklerin %0 RN’de %30luk konsantrasyonları ele alınıp I. derece denkleme uygulanmıştır. Grafikten görüldüğü gibi korelasyonlar düşük ve model aromatik adsorpsiyonu için uygun değildir. Diğer nem durumları ve konsantrasyonlar için de sonuçlar I. derece model için benzerdir.



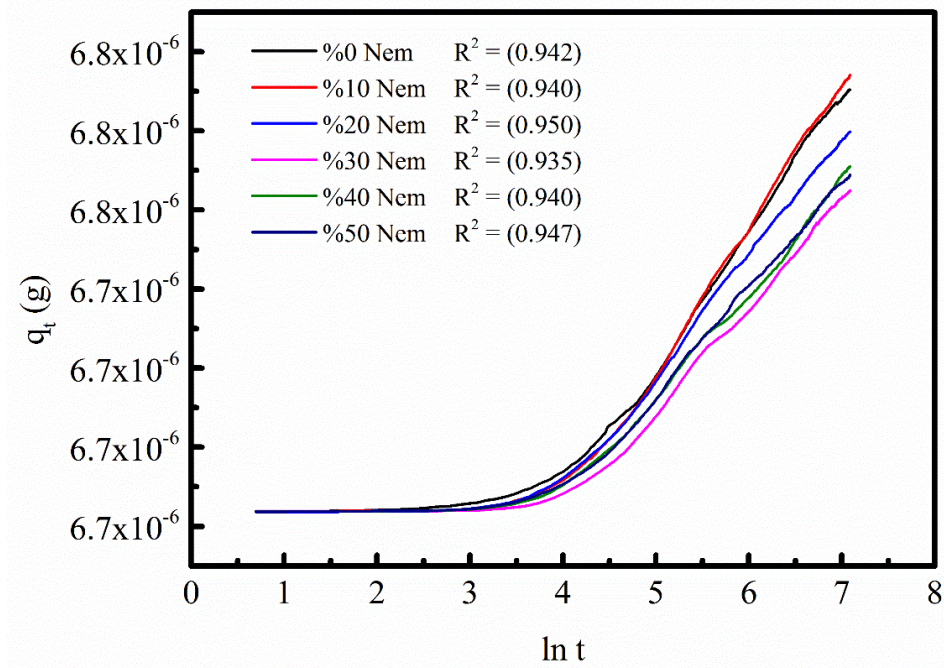
Şekil 4. 22 %0 RN ortamda QCM1 sensöründe algılanan aromatik buharlarının %30’luk konsantrasyonları için I. derece kinetik modeli

Şekil 4.23’te QCM1 sensöründe algılanan benzen gazının %30luk konsantrasyonunun tüm nemlerde I. derece modeli incelenmiştir. Korelasyon sayıları bu modelde aromatikler için önceden de tartışıldığı gibi düşüktür. Nem faktörünün etkisine bakılacak olursa; nemdeki değişim korelasyonu büyük derecede etkilememiş, genelde aynı düzeyde seyretmiştir.



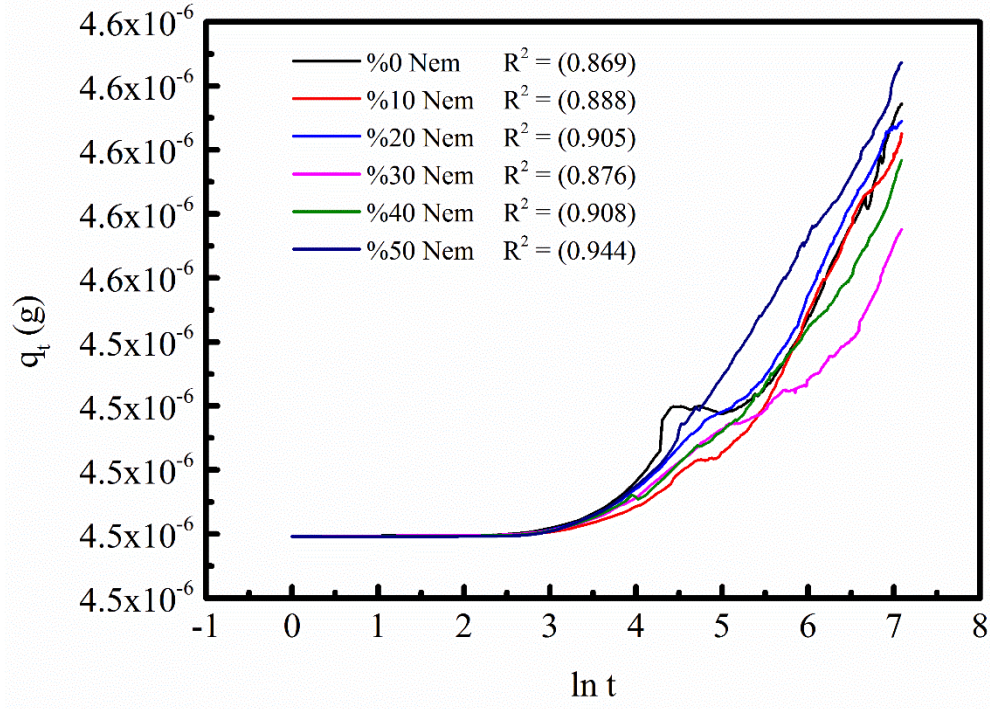
Şekil 4. 23 Farklı nemlerde QCM1 sensöründe benzen gazının %30luk konsantrasyonu için hesaplanan I. derece kinetik modeli

Şekil 4. 24'te QCM1 sensöründe benzen gazının %30luk konsantrasyonunun tüm nemlerinin elovich modeline uygunluğu bakılmıştır. Elovich modeli de I. derece modelinin de olduğu gibi bu tür gaz adsorpsiyonuna uygun değildir. Nem değişimine rağmen korelasyon sayısı kayda değer değişiklik göstermemiştir.



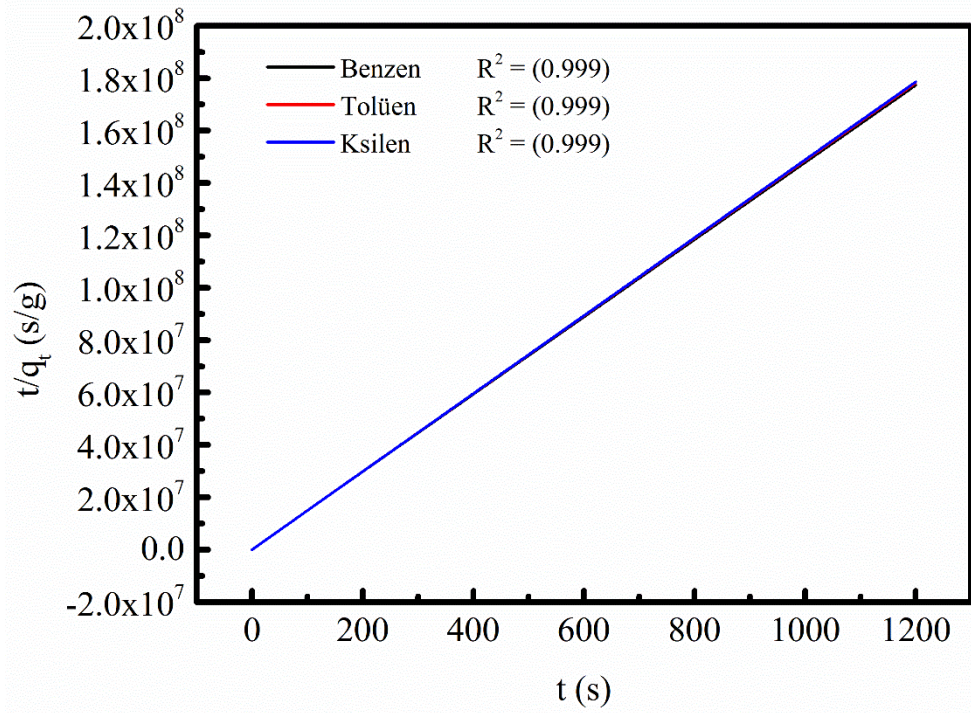
Şekil 4. 24 Benzen gazının %30'luk konsantrasyonu için 6 farklı nem durumunda QCM1 sensöründeki cevapların Elovich modelinde incelenmesi

Şekil 4. 25'te ise QCM2 sensöründe benzenin %35'lik konsantrasyonu Elovich modeline uygulanmıştır. Farklı nem değerlerinde hesaplanan modelin, önceki sonuçlar gibi uygun olmadığı gözükmemektedir. Ayrıca QCM1 ve QCM2 arasında kıyaslama yapıldığında yine QCM1 sensörünün daha yüksek korelasyona sahip olduğu gözlenmiştir.



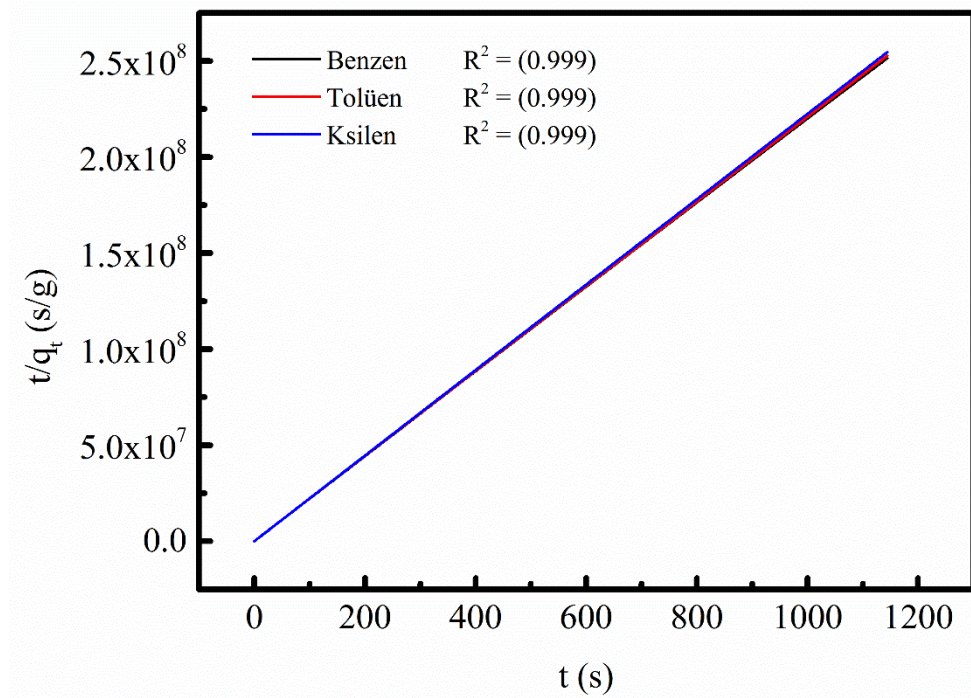
Şekil 4. 25 Farklı nem durumunda QCM2 sensöründe %35lik konsantrasyonu algılanan benzen gazının Elovich modeli

Şekil 4. 26'da %20 RN'de QCM1 sensörünün aromatik gazlarının II. derece modele uygunluğu test edilmiştir. Gazların %25'lik konsantrasyonları baz alınan modelde; korelasyon sayıları yine 1'e çok yakın çıkmış ve bu modelin diğer gaz gruplarında olduğu gibi bu gaz grubunda da en uygun model olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 26 %20 RN ortamındaki QCM1 sensörünün %25 konsantrasyonundaki aromatik gazların adsorpsiyonunun II. derece kinetik model incelenmesi

Şekil 4. 27'de ise Şekil 4. 26'daki durumla aynı şartlarında, QCM2 sensörünün II. derece modele uygunluğu bakılmıştır. Korelasyon sayıları çok yüksek olsa da QCM1 sensörünün sonuçlarına göre düşüktür.



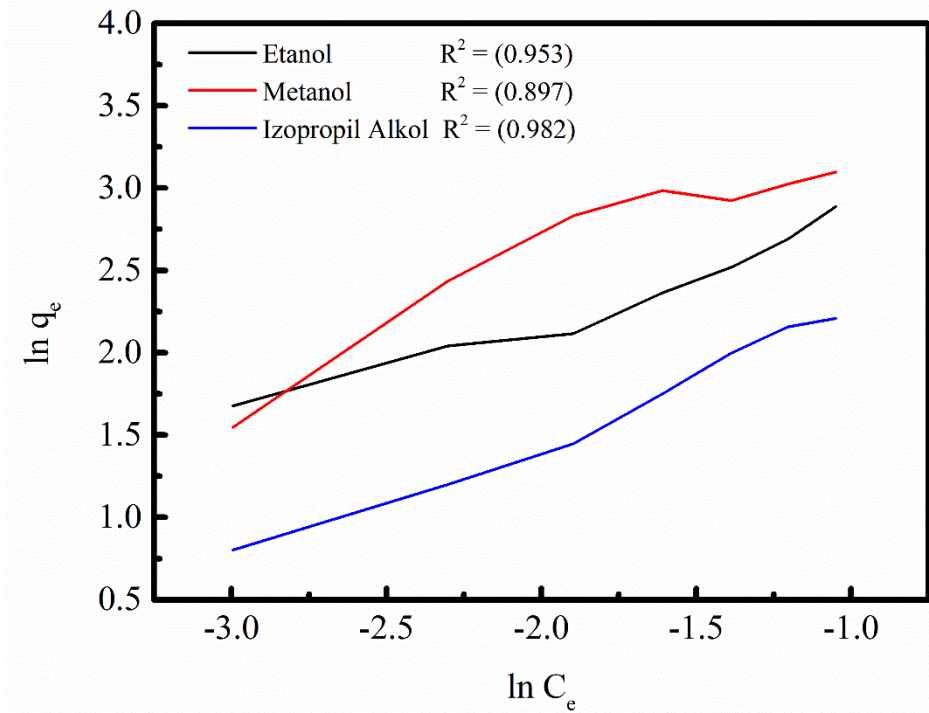
Şekil 4. 27 %20 RN ortamındaki QCM2 sensörünün %25 konsantrasyonundaki aromatik gazların adsorpsiyonunun II. derece kinetik model incelenmesi

4.3 Adsorpsiyon İzotermi

QCM1 ve QCM2 sensörlerinin dokuz farklı organik uçucu bileşik buharlarında denge durumları incelenerek izotermi hesaplanmıştır. Literatürde yaygın olan sekiz farklı izoterm için yapılan hesaplamalardan Freundlich ve Langmuir izotermi uçucu organik bileşik buharlarına daha uygun olduğu görülmüştür. Aşağıda her grup için yapılan hesaplardan uygun izotermi denklemlerinin lineer hallerinin grafikleri çizilmiştir. Hesaplanan korelasyon katsayılarına bakılarak uygun model belirlenmeye çalışılmıştır.

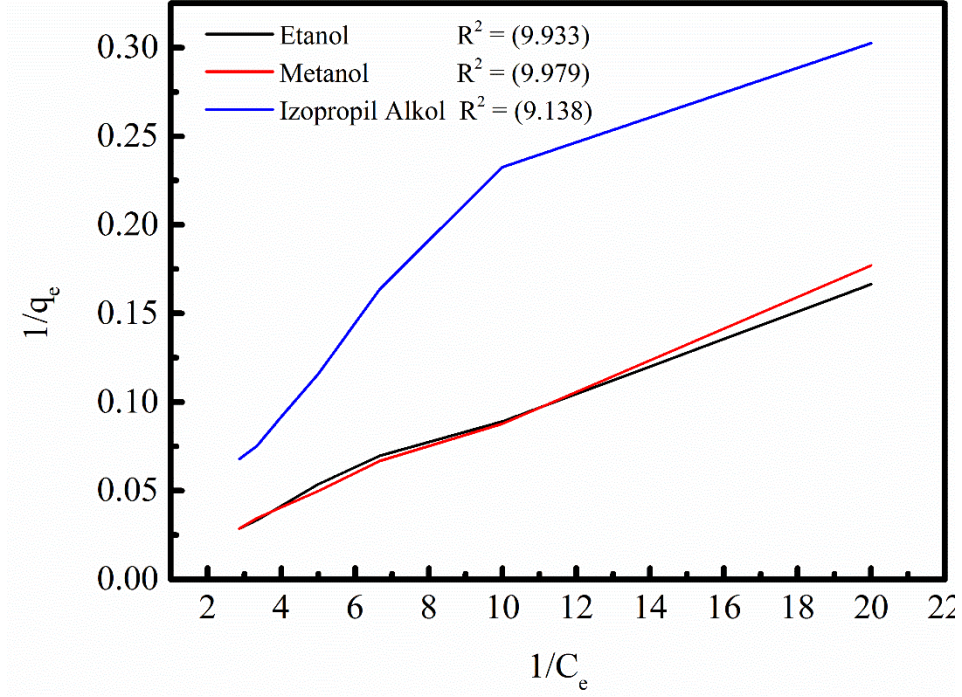
4.3.1 Alkol Buharlarının Adsorpsiyon İzotermi

QCM1 sensöründe algılanan alkollerin %20 RN'deki cevapları Freundlich izotermi hesaplanmış ve Şekil 4. 28'de gösterilmiştir. Konsantrasyon değişimiyle denge durumları incelendiğinde; izopropil alkol test edilen diğer alkollere göre modele daha uygun gözükmemektedir. QCM2 için hesaplanan Freundlich izotermi korelasyon sayıları Etanol için 0.9918, metanol için 0.9972, izopropil alkol için ise 0.9619 çıkmıştır. QCM2 sensörünün korelasyon sayıları daha yüksektir ancak alkol gazları arasındaki kıyaslamaya bakıldığında bu sensörde izopropil alkolün diğerlerine göre daha iyi uyduğu görülmektedir.



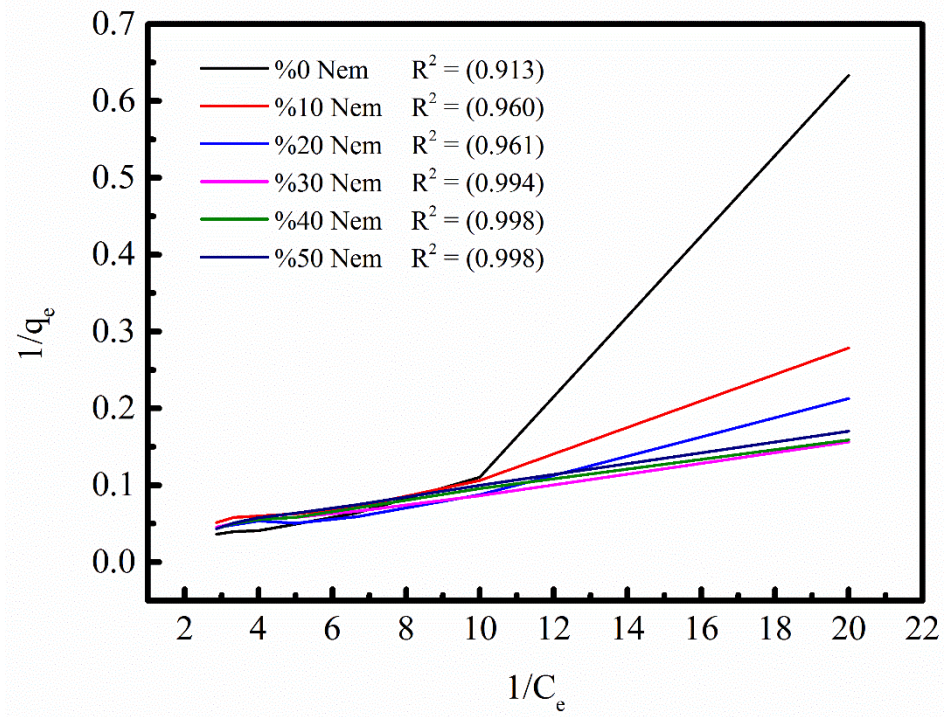
Şekil 4. 28 %20 RN ortamında QCM1 sensöründe algılanan alkol grubu gazların Freundlich izotermi

Şekil 4. 29’da QCM2 için %20 RN’deki alkollerin Langmuir izotermine bakılmıştır. Bu izoterme göre etanol ve metanol arasında çok bir fark bulunmamakla birlikte, korelasyon sayıları oldukça yüksektir. İzopropil alkolün korelasyonu ise diğerlerine göre düşük çıkmıştır. QCM1 için de hesaplanan izoterme göre korelasyon sayıları etanol, metanol ve izopropil alkol için sırasıyla; 0.9235, 0.9613 ve 0.9624 çıkmıştır.



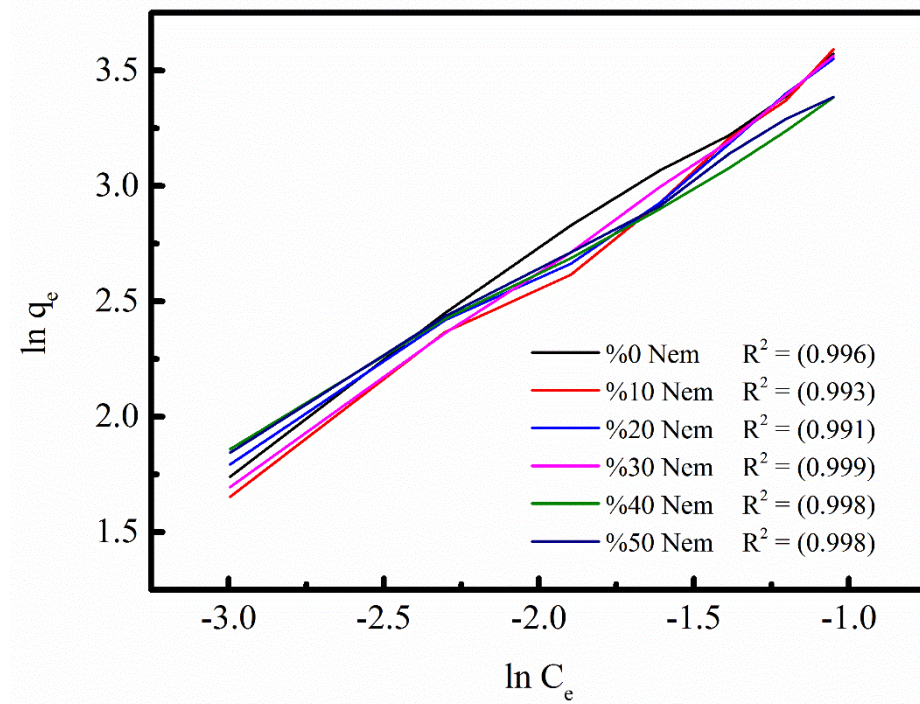
Şekil 4. 29 %20 RN ortamında QCM2 sensöründe alkol grubu gazların Langmuir izotermi

Şekil 4. 30’da QCM1 sensöründe metanol adsorpsiyonu için tüm RN’lerde Langmuir izotermine bakılmıştır. Nemsiz ortamda oldukça düşük korelasyon sayısı elde edilirken, yüksek nem değerlerinde 1’e çok yaklaşmıştır. QCM2 sensöründe Langmuir izoterm korelasyonları nem arttıkça 0.9795’ten 0,9989’a doğru ilerlemiştir.



Şekil 4. 30 Metanol gazının QCM1 sensöründeki adsorpsiyonunun 6 farklı nem durumunda Langmuir izotermi

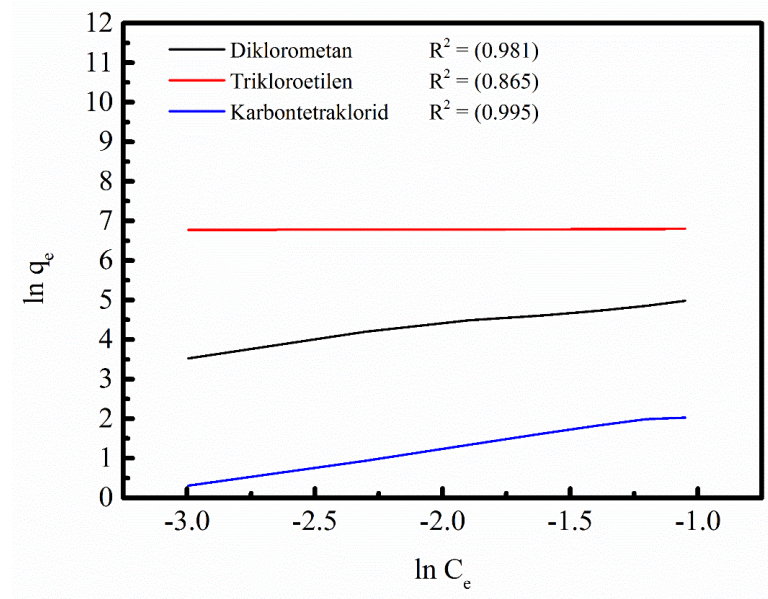
Şekil 4. 31'de QCM2 sensöründe etanol gazının tüm nemlerdeki Freundlich izotermi hesaplanmıştır. Genel olarak görülmektedir ki tüm durumlarda korelasyon sayıları oldukça yüksektir. QCM1 sensöründeki değerler de bu şekilde yüksektir.



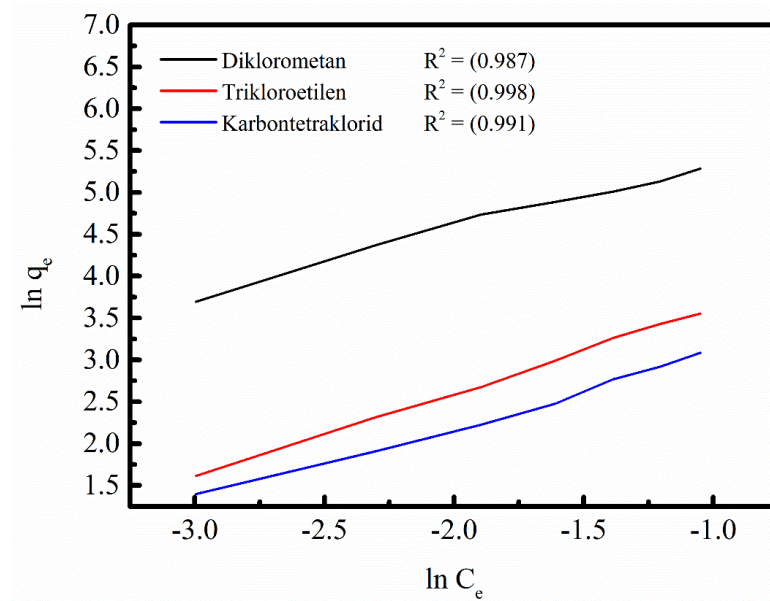
Şekil 4. 31 Etanol gazının QCM2 sensöründeki adsorpsiyonunun 6 farklı nem durumunda Freundlich izotermi

4.3.2 Hidrokarbon Buharlarının Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4. 32’de hidrokarbon grubundaki gazların QCM1 sensöründeki adsorpsiyonu sonucu elde edilen verilerinin Freundlich izotermi gösterilmektedir. %50 RN’de yapılan deneyin sonuçlarına bakıldığında diklorometan ve karbontetraklorid gazlarının korelasyonlarının yüksek olduğu gözükmemektedir. Şekil 4. 33’de de gösterildiği gibi aynı şartlarda aynı izotermin QCM2 sensöründeki diklorometan, trikloroetilen ve karbontetraklorid korelasyonları sırasıyla; 0.9869, 0.9987 ve 0.9916’dır.



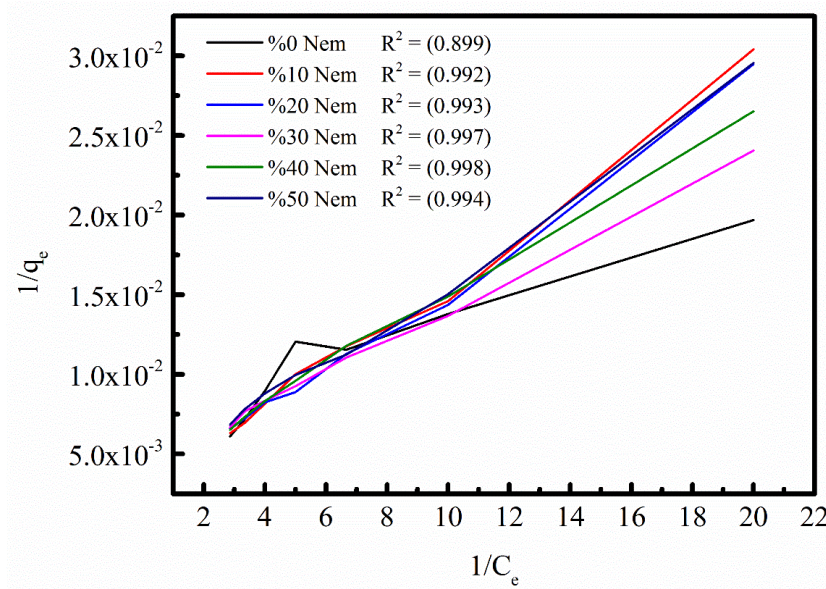
Şekil 4. 32 %50 RN ortamında QCM1 sensöründe algılanan hidrokarbon grubu gazlar için Freundlich izotermi



Şekil 4. 33 %50 RN ortamında QCM2 sensöründe algılanan hidrokarbon grubu gazlar için Freundlich izotermi

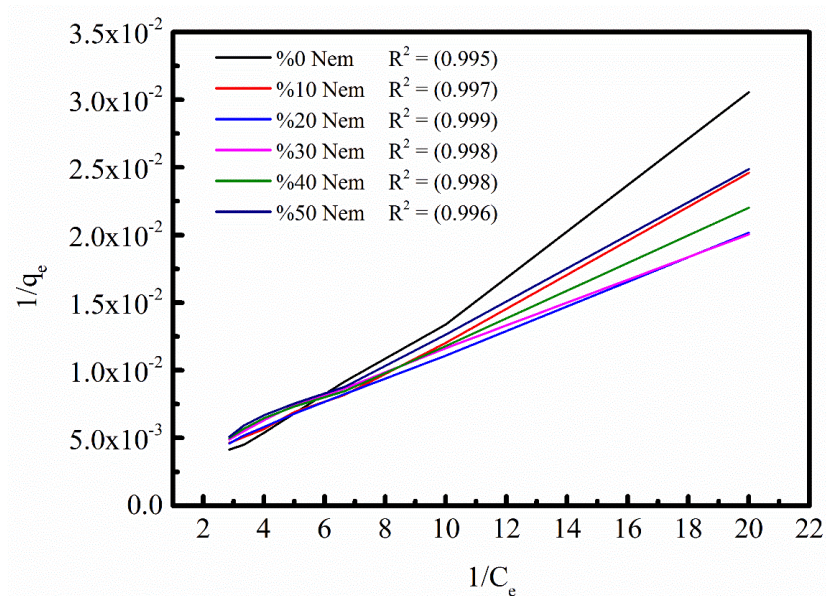
Sonuçlar QCM2 sensöründe daha iyi gözükmetedir. Freundlich izotermin korelasyon sayıları yüksek olsa da, Langmuir izotermi hidrokarbon grubunu daha iyi şekilde açıklamaktadır.

Şekil 4. 34’de QCM1 sensöründe 6 farklı RN’de diklorometan gazı Langmuir izotermi incelenmiştir. Yapılan hesaplamalarda korelasyon sayıları oldukça yüksek bulunmuştur.



Şekil 4. 34 6 farklı nem durumunda QCM1 sensöründe algılanan diklorometan gazının Langmuir izotermi

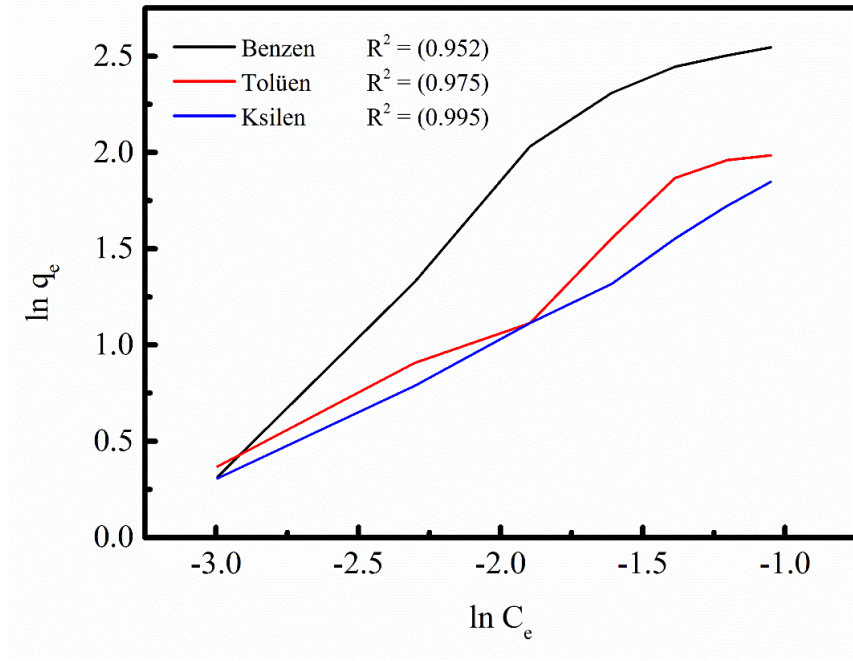
Aynı koşullarda QCM2 sensöründe diklorometan gazının Langmuir izotermi incelenmiştir. Şekil 4. 35’te görüldüğü gibi korelasyon sayıları 0.99 üzerindedir.



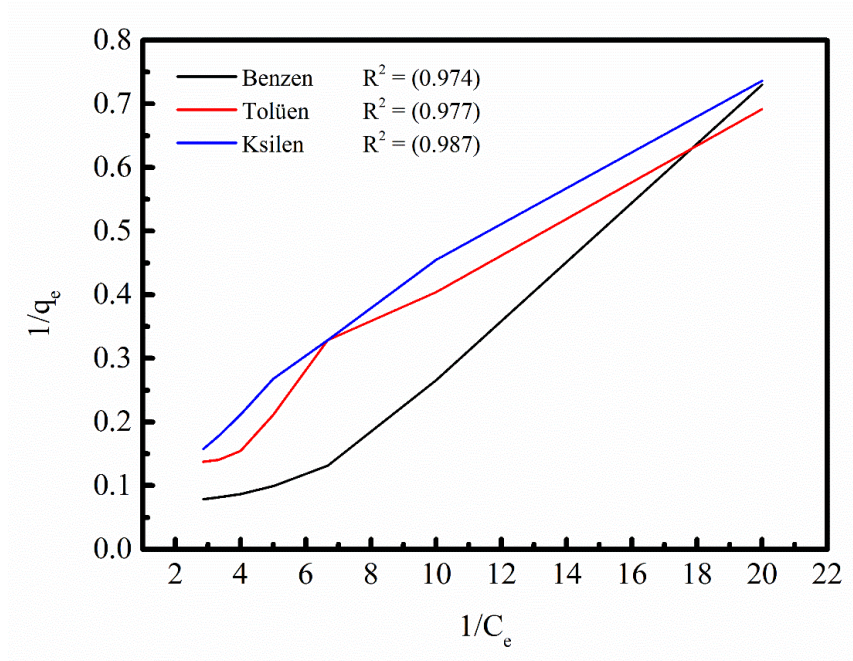
Şekil 4. 35 6 farklı nem durumunda QCM2 sensöründe algılanan diklorometan gazının Langmuir izotermi

4.3.3 Aromatik Buharlarının Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4. 36'da QCM1 sensöründe aromatik gazların 20 RN'deki Freundlich izotermi gösterilmiştir. Özellikle ksilen gazı için adsorpsiyon bu izotermle iyi açıklanabilmektedir. Aynı koşullar için hesaplanmış olan Langmuir izotermi Şekil 4. 37'de verilmiştir.



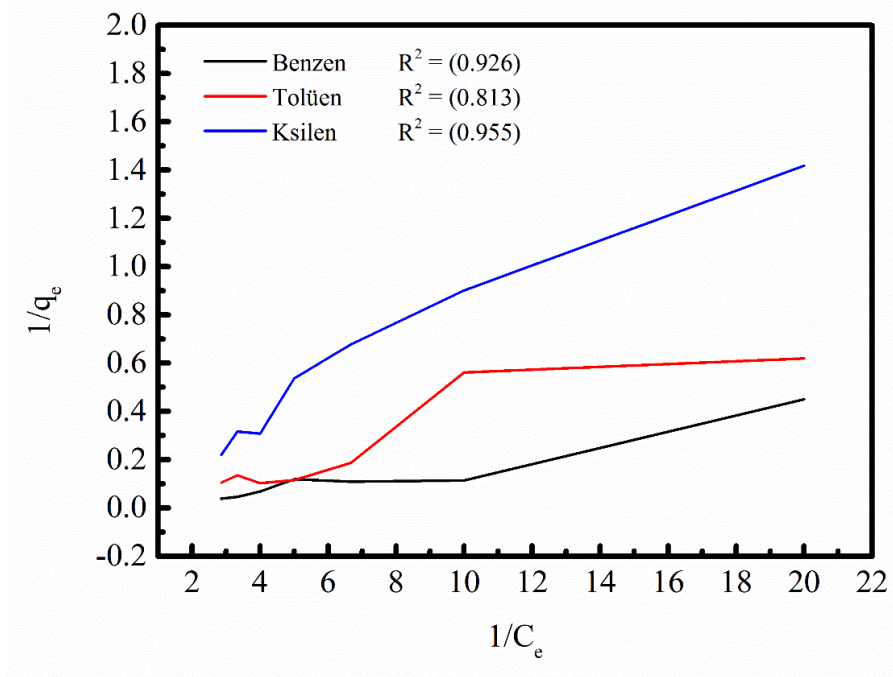
Şekil 4. 36 %20 RN'de QCM1 sensörü kullanılarak algılanan aromatik grubu gazların Freundlich izotermi



Şekil 4. 37 %20 RN'de QCM1 sensörü kullanılarak algılanan aromatik grubu gazların Langmuir izotermi

Aromatik grubu gazların geneli için her iki model de kullanılabilir gözükmemektedir.

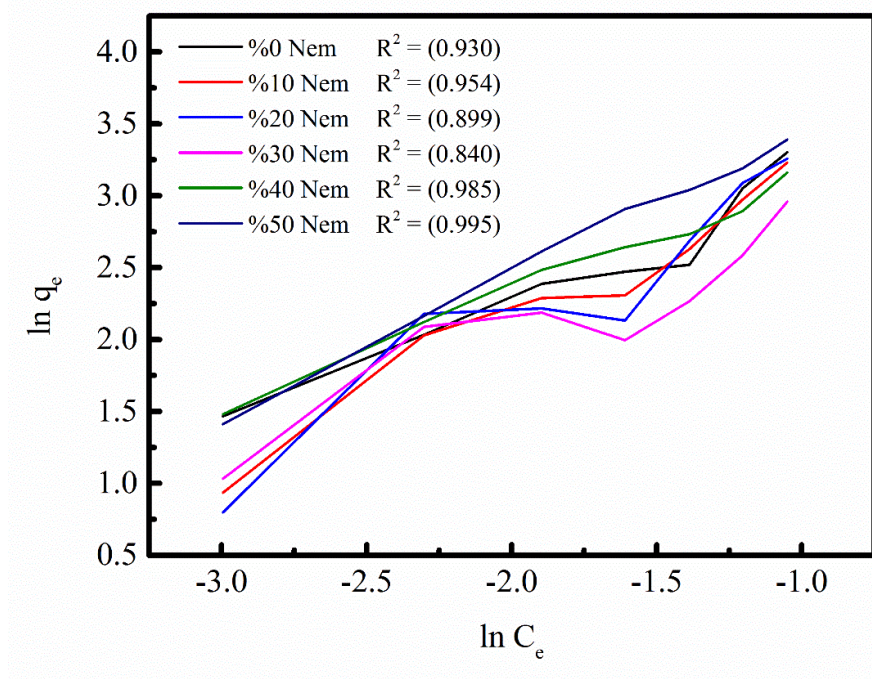
Yine aynı koşullarda QCM2 sensörü için Langmuir izotermi Şekil 4. 38’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 38 %20 RN’de QCM2 sensörü kullanılarak algılanan aromatik grubu gazların Langmuir izotermi

Şekil 4. 38’de görüldüğü üzere korelasyon sayıları QCM2 sensöründe QCM1 sensörüne göre düşük çıkmıştır. Freundlich ve diğer izotermeler arasında en iyi sonuçlara sahip olan Langmuir izotermidir.

Şekil 4. 39’da QCM2 sensöründe benzen gazının farklı RN’lerde Freundlich izotermine bakılmıştır. Korelasyon sayıları oldukça düşük olduğu görünen model, aromatik gazların adsorpsiyonunu açıklamada yetersiz kalmaktadır.



Şekil 4. 39 Benzen gazının 6 farklı nem ortamında QCM2 sensörü ile algılanmasında Freundlich izotermi

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında; algılayıcı olarak farklı moleküler yapılara sahip iki ftalosiyanın bileşiğinin kullanılışı sensörler üretilerek alkoller (etanol, izopropil alkol, metanol), hidrokarbonlar (karbontatrakloride, diklorometan, trikloretilen) ve aromatikler (benzene, toluen, ksilen) olmak üzere üç farklı gruptan toplam dokuz farklı uçucu organik buharını algılama özellikleri incelenmiştir. Sensörlerin algılama özellikleri hedef moleküllerin konsantrasyonuna ve ortamdaki kısmi nem oranına bağlı olarak incelenmiştir. Sensörlerin algılama özellikleri temel rezonans frekansı 10 MHz olan kuvars kristalleri kullanılarak belirlenmiştir. Tez kapsamında ayrıca, test edilen dokuz farklı uçucu organik buharının sensörler yüzeyindeki adsorpsiyonu I. derece, Ritchie ve Elovich modelleri kullanılmak suretiyle analiz edilmiştir. Aşağıda deneysel verilerin analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

- Algılayıcı olarak kullanılan tüm ftalosiyanın bileşikleri durumunda sensörlerin hedef moleküllere maruz bırakılması durumunda titreşim frekansının başlangıçta hızlı bir şekilde azaldığı ilerleyen zamanla daha yavaş bir azalma ile bir doyum durumuna gitme eğiliminde oldukları gözlemlenmiştir. Sensörlerin yüzeyinin N₂ gazı ile yıkanması aşamasında ise titreşim frekansının başlangıçta yine hızlı bir şekilde arttığı ve zamanla artma hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Sensörlerin gaz moleküllerine maruz bırakılması durumunda titreşim frekansındaki azalma hedef moleküllerin algılayıcı yüzeyinde adsorplanması dolayısıyla sistemin kütlesinin artmasına yorumlanmıştır. Başlangıçta, algılayıcı film yüzeyinde bulunan adsorpsiyon merkezlerinin tamamı boş olduğundan birim zamanda adsorplanan gaz molekülü sayısı da fazla olacak dolayısıyla sistemin birim zamandaki kütle artışı da hızlı olacaktır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri hedef moleküllerce

dolduruldukça birim zamanda adsorpsiyon miktarı azalmakta buda kütledeki artış hızının yavaşlamasına neden olmaktadır. Sensör yüzeyi N₂ gazına maruz bırakıldığında, adsorplanan gaz molekülleri yüzeyden atılmakta dolayısıyla sistemin kütlesi azalmakta buda rezonans frekansında artışa neden olmaktadır. Adsorpsiyon durumunda olduğu gibi, desorpsiyon durumunda da başlangıçta birim zamanda yüzeyden atılan gaz molekülü sayısı oldukça fazla iken gaz moleküllerinin yüzeydeki konsantrasyonu azaldıkça desorpsiyon hızı yavaşlamaktadır.

- Kısmi nemin sensörlerin performansına etkisinin incelenmesinde; sensörlerin başlangıç titreşim frekanslarının artan nem oranı ile azalırken sensör duyarlıklarının ortamdaki nem oranına bağlı olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, artan nem oranı ile sensörlerin geri dönüşebilirlik özelliklerinin kötüleştiği görülmüştür. Titreşim frekansının ortamdaki nem oranı ile azalması, algılayıcı yüzeyinde adsorplanan su moleküllerinin film yüzeyinde kalmayıp film içerisine difüze olmasına bağlanmıştır. Sensör duyarlıklarının iki farklı nedenden dolayı nem oranından bağımsız olduğu düşünülmektedir. Sensör duyarlıkları ya adsorplanan su moleküllerinin film yüzeyinde kalmayıp filmin içlerine doğru difüze olmasından ya da, film yüzeyinde farklı enerjilere sahip en az iki tür adsorpsiyon merkezlerinin bulunmasına bağlanmıştır. Bu durumda, su molekülleri ve hedef moleküller farklı merkezlerde adsorplanmakta dolayısıyla önceden yüzeyde su moleküllerinin adsorplanmış olması hedef moleküllerin adsorplanabileceği merkezlerin sayısını etkilememektedir. Adsorplanan su moleküllerinin filmin içine doğru difüze olmasından dolayı film yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin sayısında herhangi bir azalmaya sebebiyet vermemektedir. Artan nem oranı ile sensör geri dönüşebilirliğinin kötüleşmesi adsorplanan su moleküllerinin film içerisine difüze olduğu savını kuvvetlendirmektedir. Filmin içlerinedifüze olmuş su moleküllerinin desorpsiyonlarının daha zor ve yavaş olacağı için test edilen süre içerisinde tüm su molekülleri yüzeyden atılamamakta ve sensör cevabı başlangıç değerine dönememektedir.
- Tez çalışması kapsamında test edilen uçucu organik buharlarının algılayıcı filmler yüzeyinde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde, adsorpsiyon kinetiğinin

sadece ortamdaki nem oranına değil aynı zamanda uçucu organik buharının türünde oldukça bağlı olduğu görülmüştür.

- Nemsiz ve Düşük nem oranlarında gözlemlenen adsorpsiyonunun Elovich modeline uygun şekilde gerçekleştiği gözlemlenirken, nem oranının yüksek değerlerinde gözlemlenen adsorpsiyonun I. derece denklemin öngörülerıyla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.
- Adsorpsiyon kinetiğinin uçucu organik buharının türüne bağlılığının incelenmesinde ise, adsorpsiyon kinetiğinin uçucu organik buharının türünden bağımsız olduğu gözlemlenmiştir.
- Adsorpsiyon kinetiğinin algılayıcı filmin moleküler yapısına bağlılığının incelenmesinde ise adsorpsiyon kinetiğinin filmin moleküler yapısına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. QCM1 sensöründe gözlemlenen adsorpsiyonun II. derece denklemin öngörülerıyla uyumlu iken QCM2 sensöründeki adsorpsiyonun daha çok Elovich denkleminin öngörülerıyla uyumlu olduğu görülmüştür.
- Elde edilen verilerin topluca değerlendirilmesinde; algılayıcı olarak kullanılan bileşiklerin uçucu organik buharlarının algılanmasında büyük bir potansiyele sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Ftalosiyaninin ince filmlerin uçucu organik buharı algılama performanslarının (duyarlık, cevap süresi) ortamdaki nem oranından bağımsız olduğu görülmüştür. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiğinin de kısmi nem oranına bağlı olarak farklılıklar gösterdiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

-
- [1] Al Hardan, N. H., Abdullah, M. J., Abdul Aziz, A., Ahmad H. ve Low, L. Y., (2010). "ZnO Thin Films for VOC Sensing Applications", Vacuum 85(1): 101–106.
 - [2] Ren, F., Gao, L., Yuan, Y., Zhang, Y., Alqrni, A., Al-Dossary, O. M. ve Xu, J., (2016). "Enhanced BTEX Gas-Sensing Performance of CuO/SnO₂ Composite", Sensors and Actuators B: Chemical, 223: 914-920.
 - [3] Nag, S., Sachan, A., Castro, M., Choudhary V. ve Feller, J. F., (2016). "Spray layer-by-layer Assembly of POSS Functionalized CNT Quantum Chemo-Resistive Sensors with Tuneable Selectivity and ppm Resolution to VOC", Sensors and Actuators B: Chemical, 222: 362-373.
 - [4] Yin M. ve Liu, S., (2016). "Synthesis of CuO Microstructures with Controlled Shape and Size and Their Exposed Facets Induced Enhanced Ethanol Sensing Performance", Sensors and Actuators B: Chemical, 227: 328-335.
 - [5] Boscher, N. D., Bohn, T., Heier, P., Moisy, F., Untereiner, B., Heinze K. ve Choquet, P., (2014). "Optical Sensing Responses of CrIII(THPP)(H₂O)-based Coatings Obtained by an Atmospheric Pressure Plasma Method – Application to the Detection of Volatile Amines", Sensors and Actuators B: Chemical, 191: 553-560.
 - [6] Qi, H., Liu, J., Pionteck, J., Pötschke, P. ve Mäder, E., (2015). "Carbon Nanotube–Cellulose Composite Aerogels for Vapour Sensing", Sensors and Actuators B: Chemical, 213: 20-26.
 - [7] Altındal, A., Kurt, Ö., Şengül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (2014). "Kinetics of CO₂ Adsorption on Ball-Type Dicopper Phthalocyanine Thin Film", Sensors and Actuators B 202: 373–381.
 - [8] Mori, M., Itagaki, Y., Iseda, J., Sadaoka, Y., Ueda, T., Mitsuhashi H. ve Nakatani, M., (2014). "Influence of VOC Structures on Sensing Property of SmFeO₃ Semiconductive Gas Sensor", Sensors and Actuators B 202: 873–877.
 - [9] Hyodo, T., Hashimoto, T., Ueda, T., Nakagoe, O., Kamada, K., Sasahara, T., Tanabe S. ve Shimizu, Y., (2015). "Adsorption/Combustion-Type VOC Sensors Employing Mesoporous γ -Alumina Co-Loaded with Noble-Metal and Oxide", Sensors and Actuators B 220: 1091–1104.
 - [10] Bohrer, F. I., Sharoni, A., Colesniuc, C., Park, J., Schuller, I. K., Kummel, A. C. ve Trogler, W. C., (2007). "Gas Sensing Mechanism in Chemiresistive Cobalt and Metal-Free Phthalocyanine Thin Films", J. AM. CHEM. SOC., 129: 5640-5646.

- [11] Spadavecchia, J., Ciccarella G. ve Rella, R., (2005). "Optical Characterization and Analysis of the Gas/Surface Adsorption Phenomena on Phthalocyanines Thin Films for Gas Sensing Application", *Sensors and Actuators B* 106 : 212–220.
- [12] Kaki, E., Özkaya, A. R., Altındal, A., Salih B. ve Bekaroğlu, Ö., (2013). "Synthesis, Characterization, Electrochemistry and VOC Sensing Properties of Novel Metallophthalocyanines with fourcyclohexyl-phenoxyphthalonitrile Groups", *Sensors and Actuators B* 188: 1033– 1042.
- [13] Crittenden, J. C., Member, ASCE, Rigg, T. J., Perram, D. L., Tang, S. R. ve Hand, D. W., (1989). "Predicting Gas-Phase Adsorption Equilibria of Volatile Organics and Humidity", *J. Environ. Eng.*, 115(3): 560-573.
- [14] Kumar, A., Brunet, J., Varenne, C., Ndiaye A. ve Pauly, A., (2015). "Room Temperature Measurements of Aromatic Hydrocarbons by QCM-Based Gas Sensors: Intercomparison Between Phthalocyanines and Phthalocyanine/CNTs Hybrid Material", *Procedia Engineering* 120: 594 – 597.
- [15] Salan, Ü., Altındal, A., Bulut M. ve Bekaroğlu, Ö., (2005). "Synthesis and Characterization of a New Trans-2,2'-azoquinoxaline Bridged Bisphthalocyanine", *Tetrahedron Letters* 46: 6057-6061.
- [16] Kumar, A., Brunet, J., Varenne, C., Ndiaye A. ve Pauly, A., (2016). "Phthalocyanines Based QCM Sensors for Aromatic Hydrocarbons Monitoring: Role of Metal Atoms and Substituents on Response to Tolüene", *Sensors and Actuators B* 230: 320–329.
- [17] Venkatasubramanian, A., Navaei, M., Bagnall, K. R., McCarley, K. C., Nair S. ve Hesketh, P. J., (2012). "Gas Adsorption Characteristics of Metal–Organic Frameworks via Quartz Crystal Microbalance Techniques", *J. Phys. Chem. C*, 116: 15313–15321.
- [18] Hamzehlouyan, T., Sampara, C. S., Li, J., Kumar A. ve Epling, W. S., (2016). "Kinetic Study of Adsorption and Desorption of SO₂ Over γ -Al₂O₃ and Pt/ γ -Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental* 181: 587–598.
- [19] Janata, J., (2009). *Principles of Chemical Sensors*, Second Edition, Springer Dordrecht Heidelberg, New York.
- [20] Çetinkaya, A., (2015). *Click Tepkimeleri Kullanılarak Yeni Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Ceyhan, T., (1997). *Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyanınların Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] Kim, E., (2004). "Phthalocyanine Nanostructures", *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, 8: 629–689.
- [23] Suito, E. ve Uyeda, N., (1963). "Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au", *Kolloid Z.U.Z.Polym.*, 193.
- [24] Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., (1978). "Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The 'Superphthalocyanine'

- Dioxocyclopentakis (1 β -iminoisojndolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives.”, J. Am.Chem –Soc., 100: 4695–1705.
- [25] Guillaud, G., Simon, J. ve Germain, J. P.(1998). “Metallophthalocyanines-gas sensors, resistors and field effect transistors”, Coord. Chem. Rev., 180: 1433–1484.
 - [26] Lawton, E.A. (1958). “The thermal stability of copper phthalocyanine” J. Phys.Chem., 62: 384-384.
 - [27] Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., (1936). “A General Investigation of Derivatives.”, J.Chem. Soc., 1719-1736.
 - [28] Banica, F., (2012). Chemical Sensors and Biosensors Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom.
 - [29] Eggins, B.R., (2002). Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons, Northern Ireland, UK.
 - [30] Bloemen, H.J. ve Burn, J., (1993). Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment, First Edition, Times by Thomson Press (India) Ltd, New Delhi.
 - [31] Hester, R. E. ve Harrison, R. M., (1995). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
 - [32] Keller, J. ve Reiner, U., (2005). Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms, Springer Science + Business Media, Inc. USA.
 - [33] Itodo A.U ve Itodo H.U, (2010). “Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms”, Life Science Journal, 7(4): 31-39.
 - [34] Stadie, N., (2013). Synthesis and Thermodynamic Studies of Physisorptive Energy Storage Materials, Doktora Tezi, California Institute of Technology Pasadena, California.
 - [35] Kumar, P. S. ve Kirthika, K., (2009). “Equilibrium And Kinetic Study Of Adsorption Of Nickel From Aqueous Solution Onto Bael Tree Leaf Powder”, Journal of Engineering Science and Technology, 4(4): 351-363.
 - [36] Chien, S. H. ve Clayton W. R., (1980) “Applications of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils”, Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 265.
 - [37] Chilton, N., Jack, N., Losso, N., Wayne E. ve Marshall, R., (2002). “Freundlich Adsorption Isotherm of Agricultural by Product Based Powdered Activated Carbon in Geosmin Water System”, Bioresour. Technology, 85(2): 131-135.
 - [38] Sampranpiboon, P., Charnkeitkong, P. ve Feng, X., (2014). “Equilibrium Isotherm Models for Adsorption of Zinc (II) Ion from Aqueous Solution on Pulp Waste”, Wseas Transactions on Environment and Development, 10: 35-47.
 - [39] Lide, D. R. ed., (2010). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Okan ÖZDEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.06.1990 / Eminönü
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : okanozdemir90@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	-
Lisans	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2015
Lisans	Fizik Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2013
Lise	Fen	İbrahim Turhan YDA Lisesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014	Bağcılar Cumhuriyet İ.Ö.O	Ücretli Öğretmen

YAYINLARI

Makale

1. Özdemir, O., Süngü Mısırlıoğlu B. ve Altındal, A., (2016). "The Effect of Dipole Moment of Analytes on the Response of Phthalocyanine Thin Films", AIP Conference Proceedings 1722, 220003.
2. Aşıkoğlu Bozkurt, A., Özdemir, O. ve Altındal, A., (2016). "Highly Sensitive BTX Detection Using Surface Functionalized QCM Sensor", AIP Conference Proceedings 1722, 220006.

Bildiri

1. Özdemir, O., Süngü Mısırlıoğlu B. ve Altındal, A., (2015). "The Effect of Dipole Moment of Analytes on the Response of Phthalocyanine Thin Films, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9, 24-27 August 2015, Istanbul University, Istanbul, Turkey.
2. Aşıkoğlu Bozkurt, A., Özdemir O. ve Altındal, A., (2015). "Highly Sensitive BTX Detection Using Surface Functionalized QCM Sensor", 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9, 24-27 August 2015, Istanbul University, Istanbul, Turkey.
3. Özdemir O. ve Altındal, A., (2016). "Ftalosiyenin Kaplı IDT Mikroelektrotlar ile Aseton Buharı Algılanması", Adım Fizik Günleri V, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 21 - 23 Nisan 2016, Eskişehir.

Proje

1. Proje Yürütücüsü; Yrd. Doç. Dr. Nursel CAN, Proje Ekibi; Arş. Gör. Dr. Bahadır KESKİN, Arş. Gör. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU, Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL, Yüksek Lisans Öğrencisi Okan ÖZDEMİR, Pestisitlerin (Pesticides) Algılanmasına Yönelik Biyosensörlerin Geliştirilmesi, YTÜ Kapsamlı Araştırma Projeleri, 2016-01-01-KAP02 (15/02/2016 - 15/02/2018).
2. Proje Yürütücüsü; Arş. Gör. Asuman AŞIKOĞLU, Proje Ekibi; Arş. Gör. Dr. Bahadır KESKİN, Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL, Yüksek Lisans Öğrencisi Okan ÖZDEMİR, BTX gazlarını algılamaya yönelik sensörlerin geliştirilmesi, YTÜ Genç Araştırmacı Destek Projeleri, 2015-01-01-GEP01 (01/09/2015 - 01/09/2017).