

QCM TABANLI SIVI ORTAM ALGILAMA SİSTEMİ TASARIMI

QCM-BASED LIQUID MEDIA SENSING SYSTEM DESIGN

Pınar ÖZEN¹, M. Ali EBEOĞLU¹

¹ Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü
Dumlupınar Üniversitesi
pinarozen@dpu.edu.tr , mebeoglu@dpu.edu.tr

Özet

Günümüzde endüstriyel işlemler sırasında çevremiz, bilinçli veya bilinçsiz olarak kimyasallarla kirlenmektedir. Atmosfer ve içme/kullanma sularının kalitesi sürekli denetlenmelidir. Sulardaki olası kimyasal kirlenmelerin neler olabileceği bilinmemektedir. Bu kirlenmeleri belirleyebilmek için gerçek zamanlı sistemlere gereksinim vardır. Bu çalışmada sıvılardaki kirlenmeleri belirleyebilmek için sekiz adet Quartz Crystal Microbalance (QCM)'den oluşan sensör dizisi ve sensörlerin sıvı ile temasını sağlayan ve sıvı dolaşımını sağlayan bir sistem tasarlanmıştır. QCM sensörün kirlenmiş sıvı ile temasında değişen salınım frekansını algılamak için arayüz devresinde osilatör devreleri kullanılmıştır. Her bir sensörün farklı algılayıcı ile kaplanması, aynı kirlenmeye her bir sensörün farklı frekans tepkileri oluşturmasını sağlamaktadır. Tüm sensörlerden alınan frekans kaymaları, kirlenmenin nitelik ve nicelik bilgisini taşımaktadır. Geliştirilen sistem sulardaki kirlenmeleri gerçek zamanlı belirleyebilecek ve denetimlerde kullanılabilir.

Abstract

Today, our environment is contaminated with chemicals during industrial processes consciously or unconsciously. The atmosphere and drinking / using water quality should be supervised continuously. The possible chemical contaminants in waters have been known. Real time systems are needed to determine these pollutants. In this study, a system consisting of a sensor array which consists of eight Quartz Crystal Microbalance (QCM) sensors and a liquid vessel which has liquid circulation and provides sensors to contact with liquid has been designed to identify contaminants in liquids. Oscillator circuits have been used in interface circuits to detect the changing frequency of oscillation of QCM sensor in contact with contaminated liquid. Coating each sensor with different sensing material provides each sensor to generate different frequency responses to the same pollutant. The frequency shifts from all the sensors include quality and quantity information of the pollutant. The developed system can determine the pollutants in water real time and can be used in controls.

1. Giriş

Çevremizin ve kalitesinin hayatımızı sürdürebilmemiz için önemi tartışılmazdır. Yeryüzünün büyük bir bölümünü oluşturan ve hayatımızda çok önemli bir yeri olan suyun çeşitli nedenlerle kirlenmesi yaşamımızı giderek zorlaştırmaktadır. Tarımsal alanlarda üretimi artırmak amacıyla kullanılan kimyasal gübreler, zararlı böceklerle karşı kullanılan kimyasallar, yağmur suları ile toprak altına geçerek yeraltı sularının kirlenmesine neden olabilmektedir [1]. Su, tek hücreli mikroorganizmalar, hayvan bitki ve bizler için gerekli, vazgeçilmez ve yeri doldurulamaz bir maddedir. İnsan vücudunun büyük bir kısmı sudan oluşmaktadır. Bu oran çocuklarda % 75, yaşlılarda ise % 65 dolayındadır. Bu özelliklerinin yanında su, mikroorganizmaların gelişmesini, besinlerin ayrışmasını sağlayan kimyasal tepkimeler için de en uygun ortamı oluşturmaktadır.

Doğal kaynakları sürekli tüketen endüstriyel çalışmalar ve atıklar arasındaki zincir, tarım ve kimyasallar günümüz insan sağlığını da etkileyen önemli çevre problemleridir. Endüstriyel işlemler sonucu oluşan atıklar ve ürünler çevre ve insan sağlığı için zararlı kimyasallar içerir. Kimyasallar çevreye, yasal veya yasadışı atıklar, kazara dökülme veya sızıntılar, üretim veya kullanım boyunca düzenli salıverme ile çevreye boşaltılan kirlenici kaynaklar şeklinde yayılırlar. Kaliteli bir çevrenin öneminden dolayı kirliliğin denetimi ve izlenmesi pek çok araştırmacının güncel çalışma alanlarıdır. Günümüzde, küçük miktarlardaki zararlı kimyasalların belirlenmesi uzun süreli ve yüksek maliyetli işlemler gerektirir. Bu nedenle dünya genelinde araştırmacılar çevre için kirlenmeleri belirleyen hızlı ve ucuz yeni analiz yöntemleri için araştırmalar yapmaktadırlar [2].

İnsan ve çevre sağlığı için ciddi sorunlara neden olan su kirliliğinin tespiti, denetim için önlemlerin alınmasını sağlayabilecektir. Önceden önlemleri almak, problemler ortaya çıktıktan sonraki maliyetlerle karşılaştırılmayacak kadar düşük maliyetli ve kolaydır. Günümüzde kimyasal kirlenmelerin belirlenmesi için gerçek zamanlı ve sahada ölçüm yapabilen sistemlere gereksinim vardır. Kimyasal sensörler bu ve benzeri uygulama alanlarında kullanıma oldukça uygundur. Bu nedenle örnek ile doğrudan etkileşen, örnek hazırlamayı gerektirmeyen, düşük maliyetli, küçük hacimli ve mikroelektronığe uygunluğu nedeni ile kimyasal sensörlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır [3].

2. Sensörler

Sensörler buldukları ortamdaki fiziksel değişimlerden etkilenerek kendi bünyelerinde oluşan değişimleri elektriksel işaretlere dönüştüren aygıtlardır. Bir sensör dizisi birçok kimyasalı, elektriksel niceliklere dönüştürerek tanımlanabilir bir veriye çevirebilmektedir. Sensör dizisinden oluşan bir denetim sistemi, bulunduğu ortamı algılayabilmek için farklı yapıda veya aynı yapıda farklı algılama özelliklerine sahip sensörlerden oluşur. Bu nedenle sensörler gereksinim duyulan alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzdeki sistemlerde algılama için tek bir sensör kullanımının yerine sensör dizileri tercih edilmektedir. Tasarımda kullanılan sensör dizisinde algılayıcı eleman olarak birbirinden farklı algılayıcı özellikleri olan 8 adet Quartz Crystal Microbalance (QCM) sensörü kullanılmaktadır.

2.1. Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM)

Kütle algılayıcı sensör olan Quartz Crystal Microbalance (QCM), piezoelektrik özelliktedir. Kuvvet uygulandığında elektrik, elektrik uygulandığında ise fiziksel boyutlarda değişim (burkulma) oluşmaktadır.

1950'ye kadar frekans kayması Δf sadece nitel olarak tanımlanmış bir olguydu. Küçük kütle değişimlerinin izlenmesine olan ilgi, araştırmacıların yapıyı incelemesine zemin hazırlamıştır. 1960'da kuvars kristalin salınım frekansının, kuvarsin geometrik boyutları ve elektrotların kalınlığı ile belirlendiği ortaya çıkarılmıştır. Bu nedenle kristal veya QCM üreticileri istenen frekans değerinde QCM sensör üretmek için kuvars kristalleri hazırlayıp kuvars elektrotlarının kütlelerini veya kalınlıklarını denetleyerek salınım frekansını belirleme yöntemini seçmişlerdir. Günümüzde bu üretim yöntemi ile üretim sürdürülmektedir [4].

QCM'lerin, çözelti faz mikrodengeleyici olarak sıvıyla temas halinde de çalışabileceği gösterilmiştir [5]. Bunun sonucunda QCM sensörler üzerilerine yapılan kaplama özelliklerine göre seçici olabilen, eser miktarlardaki analitleri algılayabilen sensörlere dönüştürülmüşlerdir. Böylece bilim dünyası eser miktarlardaki kütle değişimleri ile salınım frekansını arasında doğrusal bir ilişkilendirme yapabilen sensör yapılarını bulmuştur. Sauerbrey Eşitliği Eşitlik (1)'de verilmiştir [6].

$$\Delta f = -\frac{2 \cdot \Delta m \cdot f_0^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} = -\frac{2 f_0^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m \quad (1)$$

Algılamayı ölçebilmek için de kararlı osilatör devreleri kullanılmaktadır [7]. Bu yöntemle QCM sensör dizilerine mikroterazi özelliği kazandırılmıştır. Kurulan elektronik sistemlerden frekans değişim bilgileri alınarak da algılama ile ilgili olarak nicel ve nitel yöntemler ile birikimi izleme [8], tür belirleme (tespiti) [9], immunoserolojik yöntem [10], sıvıların sıvı karışımları ayırma ve bileşenlerini tanımlama yöntemiyle (kromatografik) tespiti [11], korozyon görüntüleme [12] ve elektrokimyasal analizler [13] gibi birtakım çözelti ölçümleri yapılabilmektedir. Kanazawa ve Gordon, çözeltide çalışan QCM'lerin, temas halinde oldukları çözeltinin akışkanlığa karşı direncini ve yoğunluğunu algılamaya da duyarlı olduklarını gösterdiler [14]. Gürol ve ark. sıvı ortamda kirliliği tespit etmek için QCM üzerine kaplanmış ftalosyaninleri kullanmışlardır [15].

Mosbach ve ark. 1997 yılında yayınladıkları bir makale ile polimer kaplanmış QCM sensörlerle gerçekleştirilen bir sistemi yayımlamışlardır. QCM doğrudan moleküler tanıma tayinlerinde kullanılabilen bir sensördür. Günümüzde QCM sensörler biyometrik ve kimyasal tanı alanlarında kullanılmaktadırlar [16].

QCM kristalin elektrotlarına elektriksel güç uygulandığında, piezoelektrik etki yoluyla mekanik güç elde edilir. Bu etki ile kuvars kristal, osilatör devresi vasıtasıyla doğal frekansında rezonans üretir. Osilasyon frekansı, kuvars kalınlığı, kuvars yoğunluğu, kesim şekli, çevresel koşullar (sıcaklık, basınç, nem, v.s.) ve en önemlisi üzerinde biriken kütle gibi pek çok faktöre bağlıdır. QCM salınım frekansı kütlesi ile orantılıdır ($\Delta m \sim \Delta f$). Üzerine biriken kütle miktarına göre salınım frekansı düşer.

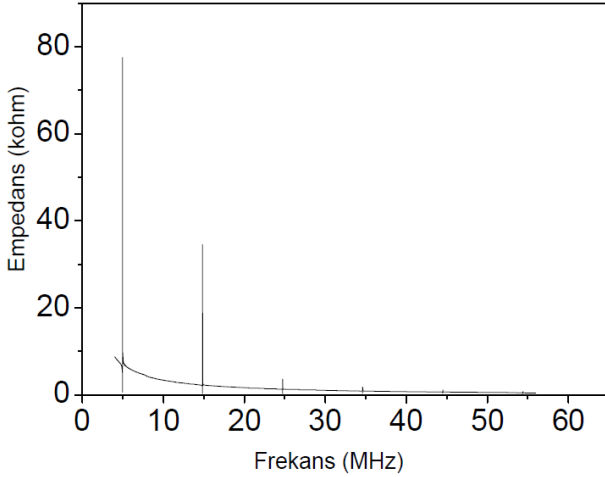
Osilasyon frekansının, kütlelerin bir fonksiyonu olarak değişebilir olması nedeniyle kuvars kristal bir kütle sensörü olarak kullanılır. Piezoelektrik detektör özelliğinin sağlanması için kuvars kristaller belli bir açıyla kesilir. Ayrıca, AT-kesim QCM'ler, yüzeylerindeki kütle değişimlerine daha duyarlıdır. Bu çalışmada AT-kesim, 5 MHz, her iki yüzeyinde eşit çaplı (4mm), dairesel, simetrik, metal (Au) elektrotlar bulunan Şekil 1'deki kuvars kristaller kullanılmıştır.



Şekil 1: QCM tabanlı 5 MHz frekanslı sensörler

3. Sistem Tasarımı

Bu tasarımda TÜBİTAK-MAM tarafından üretilen QCM sensörler kullanılmıştır. Algılanması gereken hedef kimyasallar için algılayıcı ara yüzey malzemeleri kimya grubu tarafından belirlenmiştir. Kaplanmış olan QCM'lerin Z-f eğrileri Agilent HP-4294A empedans analizör ile analiz edilmiş ve 11. Harmoniğe kadar incelenmiştir. Bunun bir örneği Şekil 2'de görülmektedir.



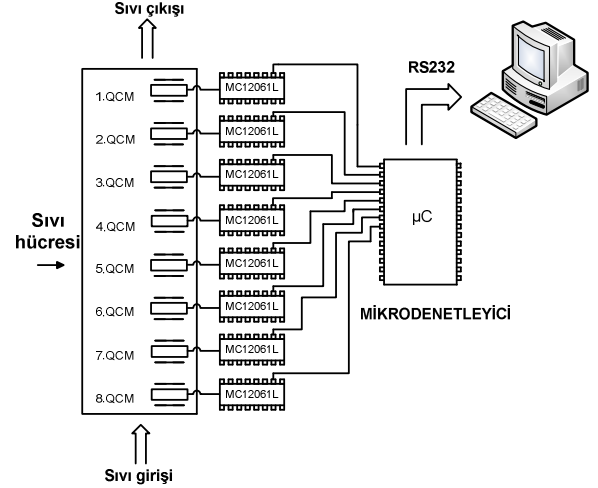
Şekil 2: Kaplanmış QCM'in saf su ortamındaki empedansı

Kaplama işleminde, sentezlenen kaplama kimyasalları QCM yüzeyine püskürtme yöntemi ile frekans kayması temel alınarak kaplanmıştır. Böylece hedef analitlerin tespiti için her biri farklı algılama özelliğine sahip malzeme ile kaplanmış olan, yani, farklı seçicilik özelliğine sahip sekiz adet QCM'den oluşan sensör dizisi oluşturulmuştur. Tasarlanan sistem bu sensör dizisi ve sensör dizisinin sıvı ile temasını sağlayacak olan sıvı hücrelerinden oluşmaktadır. Bu sistemin, suya karışan kimyasallar için QCM sensörlerde farklı frekans kaymalarına neden olması beklenmektedir. QCM sensörlerin frekans değişimlerini belirleyebilecek ve de kaydedebilecek bir elektronik sistem tasarlanmıştır. Sonuçta algılanacak olan kimyasal/kimyasalların bilgilerinin çıkarılabileceği parmak izi (fingerprint) oluşturulabilmektedir.

QCM sensörlerin frekanslarını belirlemek için tasarlanan ve deneylerde kullanılan sisteminin genel görünümü Şekil 3'teki gibidir.

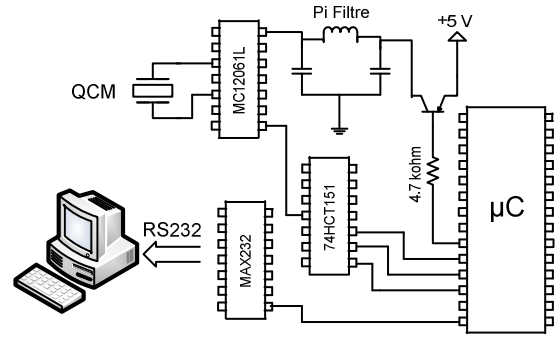
Tasarımda kullanılan sensör dizisinde algılayıcı eleman olarak birbirinden farklı algılayıcı özellikleri olan 8 adet QCM sensörü kullanılmaktadır. Sensörlerin salınım frekansları 5 MHz'dir. QCM sensörler, sıcaklıkla salınım frekans değişimi en küçük olan AT-kesim, her iki yüzeyinde dairesel, simetrik, metal (Au) elektrotlar bulunan piezoelektrik kuvars kristallerden oluşmaktadır. Kuvars Kristal Mikrobalaans (QCM) sensörde 5 MHz AT kesimli kuvars kristallerinin salınım frekansının Eşitlik (1)'de verilen, yüzeye yapışan ya da yüzey tarafından emilen kütleyle orantılı değişimi özelliğinden yararlanılmaktadır [6,17].

Tasarımda osilatör devreleri için MC12061L entegreleri kullanıldı. QCM'ler iletken bir ortam olan sıvı içerisinde çalışacağından, birbirlerinin çıktılarını etkilememeleri için osilatörler aynı anda değil de sırayla çalışacak şekilde tasarlandı. PIC16F877A mikrodenetleyici ile kontrol edilen bu sistemde çıkışlar da bir çoğullayıcı ile sırayla alınacak şekilde kodlanmış ve veriler RS232 seri haberleşme protokolü kullanılarak PC'ye aktarılacak şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 3: Sensör dizisi sıvı ölçüm düzeneği şematik gösterimi

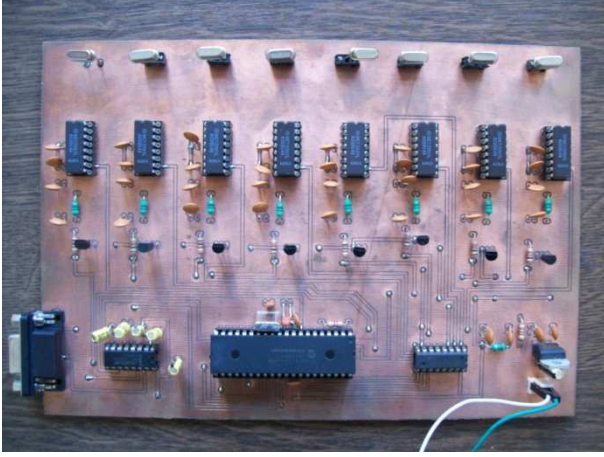
Sıvı hücredeki QCM'lerden birinin bağlantılarının şematik görünümü Şekil 4'tedir.



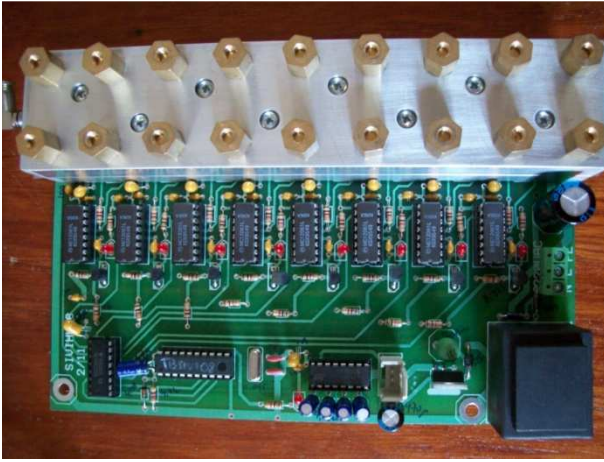
Şekil 4: Sıvı hücredeki QCM'lerden herhangi birinin bağlantılarının şematik görünümü

Bu tasarımın ilk örnek devresi oluşturulmak üzere Dumlupınar Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği bölümündeki PCB laboratuvarının imkanlarıyla baskı devre yapıldı. Kartın üzerine gerekli elemanlar yerleştirildikten sonra PIC programı ile ilgili son düzenlemeler yapıldı ve elde edilen kartla bazı denemeler yapıldı. Baskı devreyle elde edilen kart Şekil 5'te görülmektedir.

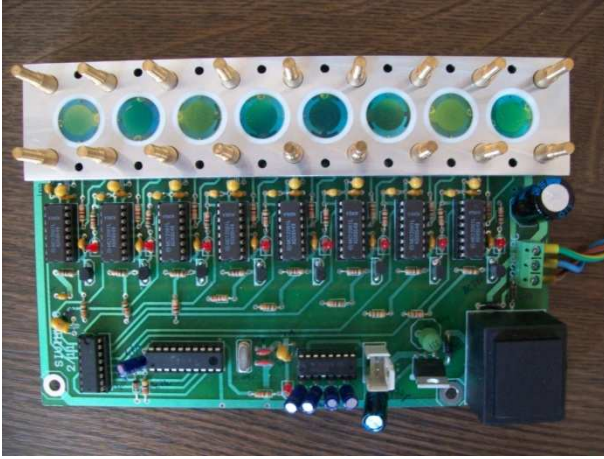
Tasarlanan bu devre ve mekanik sıvı sensör hücresi gerçek ölçümlerde kullanılmak üzere üretilmiştir. Osilatör devreleri ve sıvı hücresi Şekil 6'da görülmektedir. Şekilde görülen sıvı hücresinin metal kısmı paslanmaz çelikten yapılmıştır. 18 cm boyunda ve 4 cm eninde olan hücrede QCM yuvaları QCM'lerin çapı olan 1.5 cm çapında, içerisinde 4 adet altın elektrod bulunan oyuklardır. Dairesel oyukların içindeki beyaz kısımlar teflon malzemedir. QCM yuvaları arasında kanal boyunca sıvı geçişini sağlayacak küçük delikler vardır.



Şekil 5: PCB laboratuvarında yapılan baskı devre



(a)

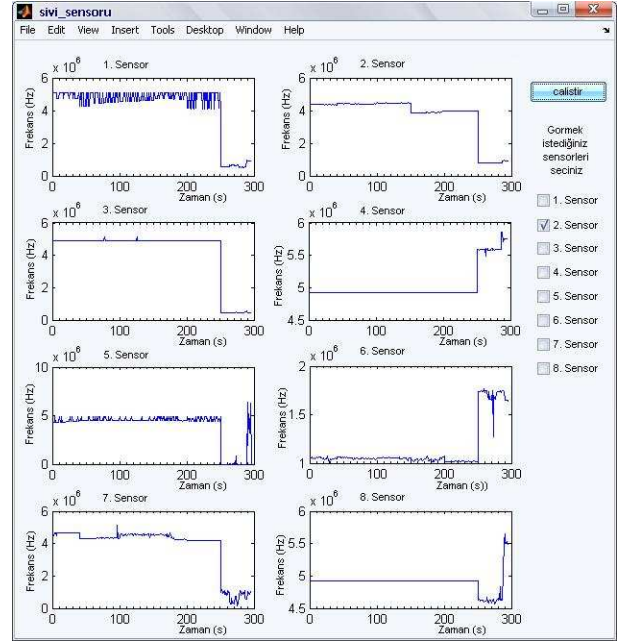


(b)

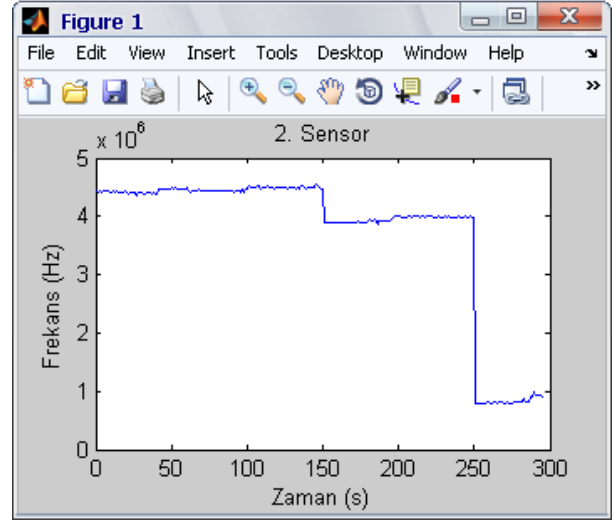
Şekil 6: a) Sıvı hücresi kapalı iken kartın üstten görünüşü
b) Sıvı hücresi açık iken kartın üstten görünüşü

Yapılan ölçümlerde verilerin işlenmesi için MATLAB kodları yazıldı. Kullanıcının, alınan değerleri gerçek zamanlı olarak görebilmesi için bir arayüz tasarlandı. Tasarlanan bu arayüzün ekran görüntüsü Şekil 7.a'dadır. Arayüzde aynı anda 8 adet QCM'in her birinin güncel değerleri gerçek zamanlı olarak görüntülediğinden grafikler çok büyük değildir. Herhangi bir

veya birkaç sensörün verileri daha ayrıntılı görüntülenmek istenirse, sağ taraftaki seçme kutuları kullanılarak ilgili sensörlerin verileri Şekil 7.b'deki gibi tek başına ayrı ayrı pencerelerde görüntülenmektedir. Sistemin akış diyagramı Şekil 8'de görülmektedir.

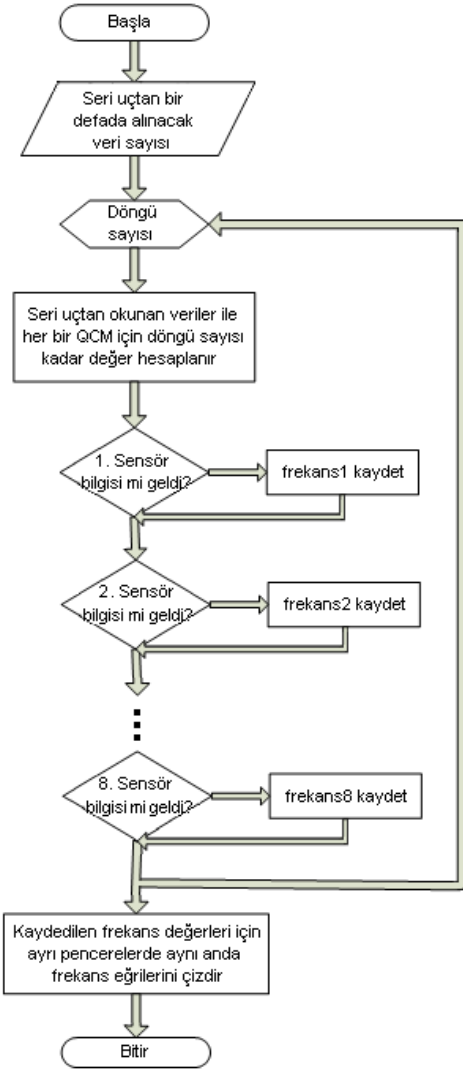


(a)



(b)

Şekil 7: a) Tasarlanan arayüzün ekran görüntüsü
b) Sonucu gösteren figür penceresi



Şekil 8: Sistemin akış diyagramı

4. Sonuçlar

QCM tabanlı sıvı sistem tasarımı için yapılan bu çalışma sonrasında elde edilen elektronik dil (electronic tonque) endüstriyel uygulamalarda hızlı, ucuz ve kolay kullanılabilir bir sistem ortaya çıkarmaktadır. Özellikle içilebilir temiz su kaynaklarının sürekli denetiminde kullanılabilir. Sistem PC denetimli olabildiği gibi mikrodenetleyici tabanlı sistemlerde de kullanılabilir yapıda tasarlanmıştır. Sistem geçmişe yönelik verilerin saklanması ve ulaşmada gerçek zamanlı erişim olanaklıdır. Verilerden nitelik ve nicelik çıkartımı için kurgulanacak yazılım ile de çıktılarda kirleticilerin istenen değerleri de oluşturulabilecektir.

Tasarlanan sıvı hücresinde tüm QCM sensörlerin aktif algılama yapan yüzeyleri sıvı ile temas durumundadır. Sıvı ortamın iletkenlik oluşturabileceği olasılığı dikkate alınarak tüm osilatörlerin aynı anda aktif çalışır olmasının, sıvı nedeniyle QCM'lerden gelebilecek sızıntı akımının önlenmesini gerekli kılmaktadır. Bu nedenle osilatörler için sıralı ve belirli çalışma önerilmiştir. Sistemde frekans kaymalarını belirleyebilmek için osilatör frekansları 1 s

süreyle izlenir ve bir önceki adımda belirlenen frekans değerine göre değişim algılanan kütle ile ilgilidir.

Sistemde kullanılan QCM sensörlere tek yüzeylerine yapılan kimyasal kaplamalar ile seçicilik kazandırılmaktadır. Tasarım için sensör tabanları teflon, sıvı hücresi ise paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen ve taşınabilir bir sistem olan elektronik dil hızlı, ucuz ve kolay kullanılabilir bir sistem ortaya çıkarmaktadır.

5. Kaynaklar

- [1] //www.suyla.com
- [2] Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds, Mika Harbecka,*, Dilek D. Erbahara, Ilke Gürola, Emel Musluoğlu, Vefa Ahsena, Zafer Ziya Öztürk, a TÜBİTAK Marmara Research Center, Materials Institute, P.O. Box 21, 41470 Gebze, Kocaeli, Turkey, b Gebze Institute of Technology, Department of Chemistry, P.O. Box 141, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey c Gebze Institute of Technology, Department of Physics, P.O. Box 141, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey.
- [3] Andreas Mandelis, Constanstinos Christofides. Physics, Chemistry and Technology Solid State Gas Sensor Devices.
- [4] Simpson, P.S., 1990, Artificial Neural Networks, A Foundation, Paradigm, Applications and Implementation, s. 65-76, Pergamon Pres.
- [5] T. Numura and A. Minemura, Nippon Kagaku Kaishi, p. 1621, 1980.
- [6] Saraoğlu, H.M., Ebeoğlu, M.A., Özmen, A., Edin, B., 25-27 Mayıs 2005, Sevoflurane Anestezi Gazının Phthalocyanine-QCM Duyarga ile Algılanması, Biyomut'05 Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.
- [7] G. Sauerbrey, Z. Phys. Vol. 155, 206-222, 1959.
- [8] R. Shumacher, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29, pp. 329-343, 1990.
- [9] M. R. Deakin and H. Byrd, Anal. Chem., 61, pp. 290-295, 1989.
- [10] M. Thompson, C. L. Arthur, and G. K. Dhaliwal, Anal. Chem., 58, pp. 1206-1209, 1986.
- [11] P. L. Konash, and G. J. Bastinaas, Anal. Chem., 52, pp. 1929-1931, 1980.
- [12] M. Seo, I. Sawamura, and N. Sata, presented at the Electro-chemical Society Fall Mtg., Seattle, WA, Oct. 14-19, 1990.
- [13] S. Bruckenstein and M. Shay, J. Electroanal. Chem., 188, pp. 131-136, 1985.
- [14] K. K. Kanazawa and J. G. Gordon II, Anal. Chem., 57, pp. 1770-1771, 1985.
- [15] Gürol, I., Harbeck, M., Dündar, D., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5), Moscow (Russia), 2008.
- [16] GÜLTEKİN, A., Sentetik Reseptörlere Dayalı Nano Algılama Sistemleri, Trakya Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.
- [17] Saraoğlu, H.M., Ebeoğlu, M.A., Özmen A., Çakmak, N., Tekbıyık, P., 26-28 Nisan 2006, Hastalıkların Tanısı için Kuvarz Kristal Sensör Dizisi ile Nefes Analizi, Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, GAP V. Mühendislik Kongresi, El Ruha Oteli, Şanlıurfa.