



ARAŞTIRMA MAKALESİ (Research Article)

SUDAKİ KSİLEN SEVİYESİNİN FTALOSİYANİN KAPLI QCM SENSÖR İLE TESPİT EDİLMESİ

Fırat AYDEMİR^{1,*}, M. Ali EBEOĞLU²

¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği, Kütahya, firat.aydemir@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-8965-1429

² Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Kütahya, mali.ebeoglu@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0003-3045-3003

*Geliş Tarihi (Received Date):*22.06.2018

*Kabul Tarihi (Accepted Date):*26.07.2018

ÖZ

Bu çalışmada su kaynakları için zararlı kimyasallardan biri olan ksileni tespit etmeye yarayan bir sistem tasarımı gerçekleştirilmiştir. Sistemde, Ftalosiyanın ile kaplı kuvars kristal mikrobaleans (Quartz Crystal Microbalance - QCM) kimyasal sensör olarak kullanılmıştır. Sensörü hazırlamak için airbrush tekniğine dayanan otomatik bir kaplama düzeneğinden yararlanılmıştır. Tasarlanan ölçüm sistemi sayesinde QCM sensörün salınım frekansındaki değişimler mikrodeneleyicili kontrol ünitesi tarafından gözlemlenmiş ve değişimlere göre numune suda ksilen olup olmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sensörün ve sistemin tepkisinin ölçüm yapılan aralıkta lineer bir tepki olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda ölçüm verileri Wi-Fi bağlantısı ile internet ortamına aktarılmış, geliştirilen Android uygulaması sayesinde veri değişimleri çevrimiçi olarak gözlemlenebilmiştir.

Anahtar kelimeler: *QCM sensör, ksilen, Wi-Fi.*

DETECTING XYLENE LEVEL IN WATER BY USING QCM SENSOR COATED WITH PHTHALOCYANINE

ABSTRACT

In this study, a system design was developed to detect the xylene which is the one of the harmful chemicals for water resources. In the system, phthalocyanine coated quartz crystal microbalance (Quartz Crystal Microbalance - QCM) was used as chemical sensor. For sensor preparation an automatic coating instrument is employed which is based on airbrush technique. By using the designed measuring system, changes in the oscillation frequency of the QCM sensor were observed by the microcontroller based control unit and it was determined whether the sample includes xylene or not. According to the results obtained, it has been observed that the response of the sensor and the system is a linear response in the measured range. Moreover, the measurement data was transferred to the internet via Wi-Fi connection and the data changes can be observed online with the developed Android application.

Keywords: *QCM sensor, xylene, Wi-Fi.*

1. GİRİŞ

Dünyadaki içilebilir tatlı su kaynakları gün geçtikçe azalmakta ve bu durum insanları su kaynaklarını korumaya yöneltmektedir. Ayrıca içilebilir suların kalitesini belirlemek için de çalışmalar yapılmaktadır. Kullanılabilir ve içilebilir su kaynaklarının korunmasında, yüzey sularına ve yeraltı sularına karışan her türlü kirleticinin tespit edilmesi ve bunlardan korunma yollarının bulunması gerekmektedir. Kaynak sularına karışan zararlılardan bir tanesi de ksilendir. Ksilen, toprağa, yüzey ve yeraltı sularına sızarak, buralarda aylarca kalabilmektedir. Endüstri bölgelerinde yaşayan insanların büyük bir çoğunluğu 0,08–3,7ppm miktarında ksileni solumakta ve 0,53-1,8ppm miktarında ksileni su ile birlikte içmektedir [1]. Bu sonuçlar bize, sudaki ksilen miktarının sürekli olarak gözlemlenmesinin gün geçtikçe daha da önem arz ettiğini göstermektedir.

Günümüzde farklı kimyasal sensör sistemleri bulunmaktadır. Bu kimyasal sensör sistemleri arasında, sıvı ve gaz ortamlarda kullanılmak üzere kuvars kristal mikrobals (Quartz Crystal Microbalance - QCM) tabanlı sensör sistemlerini temel alan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır [2-14]. Bu çalışmalarda QCM sensörler için farklı arayüz ve sürücü devreleri kullanılmış olsa da, bu çalışmada da kullanılan osilatör devreleri sadelikleri ve kararlılıkları nedeni ile en iyi tercih durumundadırlar [15]. Çalışmaların çoğunda ölçümler gaz ortamında yapıldığından, bu devreler sıvı ortamında çalışmamaktadır. Sıvı ortamda kararlı bir çalışma elde edilebilmesi için özel osilatör devre tasarımları gerekmektedir. Diğer yandan sıvı ortamda kimyasalları tespit etmeyi hedefleyen çalışmalarda ya çok zaman alan ya da çok pahalı sistemler örneğin; network analizörü tabanlı cihazlar kullanılmıştır.

Bu çalışmada, QCM sensörü sürmek için daha önceki çalışmamızda tasarlamış olduğumuz [16] otomatik kazanç kontrollü (AGC) osilatör devresi tasarımı kullanılmıştır. Bu osilatör devresi hem sensör kaplama düzeneğinde hem de sensör ölçüm sisteminde yer almaktadır. Ardından osilatör devresinin frekans değişimlerini okuyacak olan mikrodenetleyicili kontrol devresi kurulmuştur. Aynı zamanda bir Wi-Fi modülü ile internet ortamına bu verilerin aktarımı sağlanmakta ve geliştirilen bir Android uygulaması üzerinden de sudaki ksilen değişimi uzaktan izlenebilmektedir. Yazımızın geri kalanında öncelikle QCM sensörlerin ve osilatör devresinin çalışma mantığından bahsedilecek, ardından sensör hazırlanmasına ve tasarlanan ölçüm ve kontrol devresine değinilecektir. En son olarak ksilen ile kirlenmiş saf suda ölçüm sonuçları paylaşılacaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. QCM, Osilatör Devresi ve Sensör Hazırlama

Kuvars kristal rezonatör, iki adet altın paralel elektrot arasına yerleştirilmiş kuvars diskinden oluşmaktadır. Elektrotlar arasına alternatif bir gerilim uygulandığında kristal, rezonans frekansına bağlı olarak salınmaya başlamaktadır. Sensör uygulamalarında düşük sıcaklık bağımlılıkları nedeni ile AT kesim kristaller kullanılmaktadır. Bu çalışmada da 5MHz rezonans frekanslı AT kesimli bir QCM kristal kullanılmıştır. Kuvarsın yüzeyine gelen herhangi bir kütleye göre salınım frekansında değişim meydana gelmekte, bu da kuvars kristalinin hassas bir terazi olarak kullanımına olanak sağlamaktadır ve böylece kuvars kristal mikrobals olarak adlandırılır. Bu frekans değişimi Eş. 1'deki gibidir [17].

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

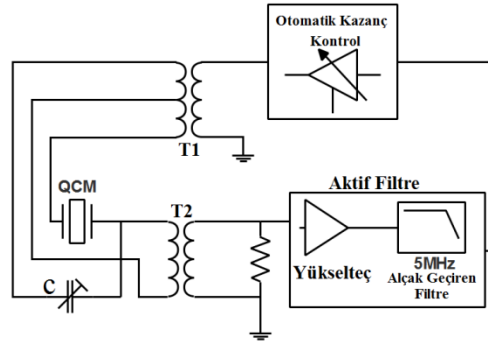
Δf – salınım frekansındaki değişim, Δm – birim alandaki kütle değişimi, f_0 – kristalin temel salınım frekansı, A –elektrot yüzeyi, ρ_q –kuvars yoğunluğu, μ_q –kuvarsın kesim katsayısı.

QCM 'ler sıvı ortamda kullanılmaya başlandığında, üzerine gelen herhangi bir kütle değişimine ek olarak sıvı ile teması sonucu ek bir frekans kayması oluşur, bu kayma da Eş. 2'de gösterildiği gibidir [18].

$$\Delta f = - \sqrt{f_0^3 \frac{\rho_L \eta_L}{\pi \rho_q \mu_q}} \quad (2)$$

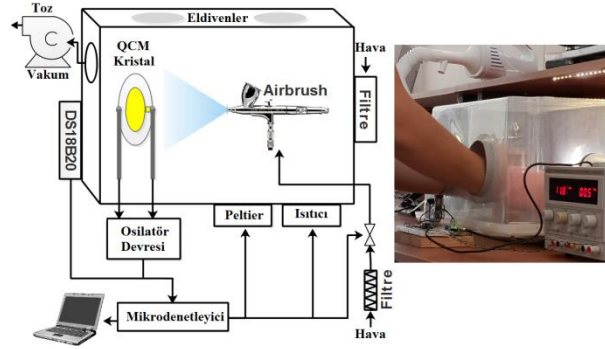
burada ρ_L – sıvının yoğunluğu ve η_L –sıvının viskozitesidir.

Gaz ortamında çalışan QCM osilatör devrelerine kıyasla, sıvı ortamda çalışan osilatör devreleri sıvı teması nedeni ile büyük bir enerji sönümlenmesiyle karşı karşıya kalırlar. Bu kaybolan enerjiyi telafi edebilmek için osilatör devresi, salınımı devam ettirecek şekilde kazancı denetlemelidir. Bu amaçla otomatik kazanç kontrolü (Automatic Gain Control - AGC) kullanımı faydalı olmaktadır. Bu gereksinimleri karşılayacak olan osilatör devresi tasarımı önceki çalışmamızda [16] tamamlanmıştır. Bahsi geçen osilatör devresinin blok şeması Şekil-1'de gösterilmektedir. Kullanılan AGC entegresi sayesinde QCM 'in yüzeyine gelen yüke göre kazanç otomatik olarak ayarlanmakta ve osilatörün salınımı devam ettirilmektedir. Geri besleme koluna yerleştirilmiş olan aktif filtre entegresi ile de QCM 'in temel frekansı olan 5MHz'de filtreleme yapılmıştır, aynı zamanda bu filtre içerisinde yer alan yükselteç yardımıyla AGC entegresinin yükü hafifletilmiştir. QCM 'i devreden izole etmek için iki transformatör kullanılmıştır.



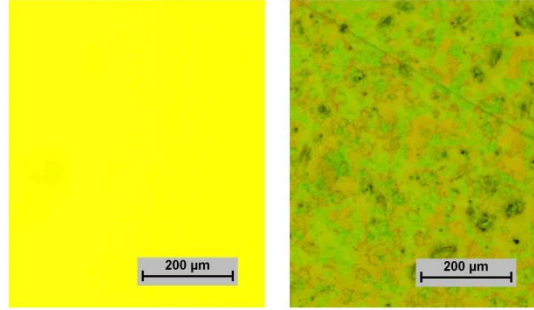
Şekil 1. Osilatör devresinin taslak şeması.

QCM 'in yüzeyi kimyasal bir malzeme ile kaplanarak, hedef analite duyarlı hale getirilebilir [19]. Bu kaplama kimyasalı QCM 'in bir sensör olarak kullanılmasına imkân sağlamasının yanı sıra, seçiciliğini ve hassasiyetini arttırmak için kullanılır.



Şekil 2. Kaplama düzeneği.

Bu uygulamada kaplama kimyasalı olarak Ftalosiyanın kullanılmıştır. Sensör kaplaması için Şekil 2’de blok şeması gösterilmiş olan kaplama düzeneği kullanılmıştır [20]. Tasarlamış olduğumuz bu kaplama düzeneğinde mikrodnetleyicili kontrol ünitesi bilgisayar yazılımından ayarlanmış olan kaplama frekansına göre kaplama prosedürünü gerçekleştirmektedir. Kaplama kabini içerisindeki ortam koşulları her kaplama işleminde sabit tutularak, özdeş kaplamalar yapılmaya çalışılmaktadır. Şekil 3’de kaplama yapılmamış ve kaplama yapılmış QCM kristalinin yüzey görüntüsünün mikroskop altındaki fotoğrafı yer almaktadır.

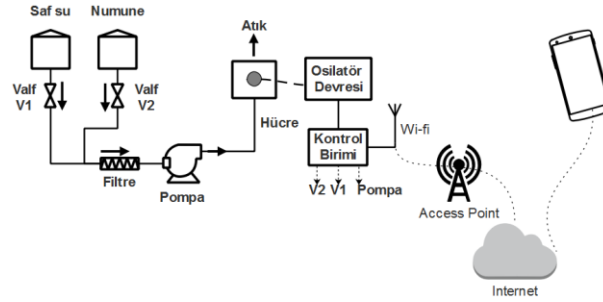


Şekil 3. Kaplamasız ve kaplamalı QCM yüzeyi.

2.2. Ölçüm Sistemi

Tasarlanan ölçüm sistemi Şekil 4’de de gösterildiği gibi temel olarak kontrol ünitesi, osilatör devresi, sıvı hücresi ve diğer çevre bileşenlerinden oluşmaktadır.

Kontrol birimi, minimum maliyetle bütün donanım gereksinimlerini sağlayacak şekilde Arduino Nano geliştirme kartı kullanılarak kurulmuştur. İnternet bağlantısı için ESP8266 Wi-Fi modülü kullanılmış ve yerel kablosuz ağa bağlanarak verileri internet üzerinden mobil uygulamaya aktarması sağlanmıştır. Sıvı hücresine sıvı akışını sağlamak için 6V DC gerilimle çalışan mini bir pompa kullanılmış, sıvı akışlarını kontrol edebilmek için elektronik valfler yerleştirilmiştir. Hücre içerisindeki sıvının sıcaklığını ölçebilmek için sıvı ortamda çalışabilen DS18B20 sıcaklık sensörü kullanılmıştır.



Şekil 4. Ölçüm Sistemi.

Sistem normal ölçüm durumuna geçmeden önce, değeri bilinen miktarlarda ksilen içeren sıvılar ile ölçümler yapılarak bir eğitim verisi çıkarılmıştır. Eğitim verileri elde edilirken ilk önce saf su ile temel çalışma frekansı tespit edilmiş, ardından ksilen içeren su ile ölçüm alınmıştır. Bu işlem farklı ksilen miktarları için tekrar edilmiştir. Saf su ölçümleri yapılırken kontrol birimi ilk önce on dakika V1 valfini açıp, pompayı aktif edip sıvı hücreesine saf su girişini sağlamıştır. Saf su ölçümü tamamlandıktan sonra yirmi dakika V2 valfi açılıp numune sıvı hücreye aktarılmış ve onun ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu işlem beş farklı ksilen oranı için tekrar edilerek, sensörün ksilene vermiş olduğu tepkinin oluşturulması sağlanmıştır.

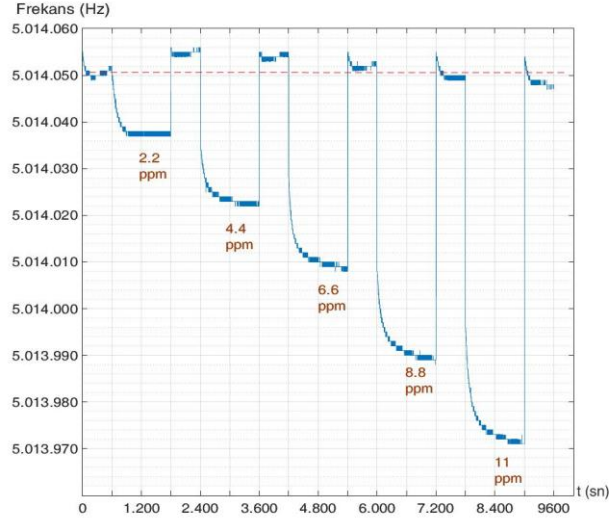
Sistemde pompanın girişine bir filtre yerleştirilerek, sıvılarda bulunabilecek olan istenmeyen maddelerin QCM yüzeyine gelerek gereksiz bir ağırlık oluşturması engellenmiştir.

2.3. Eğitim Verisi ve Numune Test Sonucu

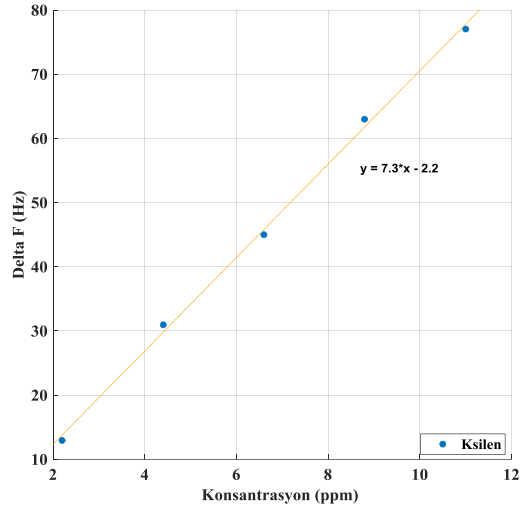
Sistem eğitimi sırasında, beş farklı konsantrasyonda ksilen içeren numune sıvı ile ölçümler alınmıştır. Her numune öncesi saf su ile temel frekans tekrar elde edilmiş ve bu temel frekans ile numune sıvıdaki çalışma frekansı arasındaki fark sensör tepkisi olarak değerlendirilmiştir. Farklı numuneler için elde edilmiş olan frekans tepkileri Şekil 5’de gösterildiği gibidir. Bu ölçümler farklı zamanlarda tekrarlanmış olup aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Elde edilen eğitim verileri bilgisayar ortamına aktarılıp, Matlab ortamında bu eğitim verilerinin işlenmesi neticesinde Şekil 6’da gösterilen eşitlik elde edilmiştir.

Sonrasında kontrol biriminde yer alan Arduino ’nun yazılımının güncellenmesi neticesinde, 21 Hz’lik bir frekans kayması oluşturan numune sıvı içerisinde, 3,18 ppm miktarında bir ksilen varlığı tespit edilmiştir. Nitekim oluşturulan numunedeki ksilen miktarı gerçekte 3,3 ppm’dir. Böylelikle tasarlanan sistem yaklaşık %4 hata payı ile ksilen miktarını tespit etmiştir. Sensör hassasiyeti de 7 Hz/ppm ve \pm %4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. Sensörün farklı miktarlardaki ksilene olan tepkisi.



Şekil 6. Sensörün ksilen tepkisinin eşitliği.

Geliştirilen Android uygulamasının ekran alıntısı Şekil 7'de gösterildiği gibidir. Sensör sisteminin IP numarası girilerek sisteme uzaktan bağlantı yapılmakta ve anlık ksilen ve sıvı sıcaklık bilgileri ekrana gelmektedir. Bu şekilde internet erişimi olan her yerden ölçüm sisteminin değerleri izlenebilir hale gelmiştir.



Şekil 7. Android Uygulaması.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada sudaki ksilen seviyesini tespit etmeye yarayan bir elektronik dil sistemi tasarımı gerçekleştirilmiştir. Öncelikle QCM kristali, ksilene duyarlı bir kimyasal olan Ftalosiyanin ile kaplanarak sensör üretimi gerçekleştirilmiştir. Ardından daha önceki çalışmamızda tasarlamış olduğumuz osilatör devresi kullanılarak QCM sensörünün sıvı ortamda salınımı sağlanmıştır. Tasarlanan mikrodenetleyici tabanlı ölçüm sistemi kullanılarak farklı ksilen konsantrasyonları için eğitim verileri elde edilmiştir. Eğitim verileri Matlab ortamında işlenmiş ve sensörün ksilene karşı ölçüm yapılan aralık için lineer bir tepki verdiği görülmüştür. Bu tepkinin duyarlılık eşitliği “ y (Delta F (Hz)) = $7.3x$ (konsantrasyon (ppm)) + 2.2” olarak türetilmiştir. Bu eşitlik doğrultusunda ölçüm sistemi tekrar programlanmış ve test ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçta tasarlanan elektronik dil ile ksilen miktarı %4 hata ile ölçülebilen bir sistem elde edilmiştir. Daha sonra uzaktan erişim için sisteme Wi-Fi modülü eklenerek test sonuçlarını internet ortamına aktarılmıştır. Android uygulaması sayesinde çevrimiçi olarak ölçüm sonuçlarının izlenmesine olanak sağlamıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Kandyala R, Raghavendra SPC, Rajasekharan ST. (2010) Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. Journal of Oral and Maxillofacial Pathology: JOMFP.;14(1):1-5.
- [2] Saraoğlu H. M., Selvi A. O., Ebeoğlu M. A., Taşaltın C., Electronic Nose System Based on Quartz Crystal Microbalance Sensor for Blood Glucose and HbA1c Levels From Exhaled Breath Odor, IEEE Sensors Journal, 13(11), 4229 – 4235.
- [3] Ferrari M., Ferrari V., Marioli D., Taroni A., Suman M., and Dalcanale E., (2006), In-liquid sensing of chemical compounds by QCM sensors coupled with high-accuracy ACC oscillator, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 55, 828-834.
- [4] Harbeck M., Erbahar D. D., Gürol I., Musluoğlu E., Ahsen V., and Öztürk Z. Z., (2010), Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds, Sensors and Actuators B: Chemical, 150, 346-354.

- [5] Harbeck M., Erbahar D. D., Gürol I., Musluoğlu E., Ahsen V., and Öztürk Z. Z., (2011), Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors: Comparison of gas and liquid sensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155, 298-303.
- [6] Erbahar D. D., Gürol I., Musluoğlu E., Ahsen V., and Öztürk Z. Z., (2012), Pesticide sensing in water with phthalocyanine based QCM sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 562-568.
- [7] Sharma P., Ghosh A., Tudu B., Sabhapondit S., Baruah B. D., Tamuly P., (2015), Monitoring the fermentation process of black tea using QCM sensor based electronic nose, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 219, 146-157.
- [8] Ayad M. M. and Torad N. L., (2009), Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal microbalance, *Talanta*, 78, 1280-1285.
- [9] Ozmen A. and Dogan E., (2009), Design of a Portable E-Nose Instrument for Gas Classifications, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 58, 3609-3618.
- [10] Rabe J., Buttgenbach S., Schroder J., and Hauptmann P., (2003), Monolithic miniaturized quartz microbalance array and its application to chemical sensor systems for liquids, *IEEE Sensors Journal*, 3, 361-368.
- [11] Nimsuk N. and Nakamoto T., (2007), Improvement of capability for classifying odors in dynamically changing concentration using QCM sensor array and short-time Fourier transform, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127, 491-496.
- [12] Speller N. C., Siraj N., Vaughan S., Speller L. N., and Warner I. M., (2017), QCM virtual multisensor array for fuel discrimination and detection of gasoline adulteration, *Fuel*, 199, 38-46.
- [13] Speller N. C., Siraj N., McCarter K. S., Vaughan S., and Warner I. M., (2017), QCM virtual sensor array: Vapor identification and molecular weight approximation, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246, 952-960.
- [14] Xu X., Cang H., Li C., Zhao Z. K., and Li H., (2009), Quartz crystal microbalance sensor array for the detection of volatile organic compounds, *Talanta*, 78, 711-716.
- [15] Eichelbaum F., Borngräber R., Schröder J., Lucklum R. and Hauptmann P., (1999), Interface circuits for quartz-crystal-microbalance sensors, *Review of Scientific Instruments* 70:5, 2537-2545.
- [16] Aydemir, F., Ebeoğlu, M. A., (2018), A QCM sensor array based electronic tongue with the optimized oscillator circuit using FPGA, *IEEE Transactions on Instrumentation & Measurement*, 67(2).
- [17] Sauerbrey G., (1964), Mitteilung aus dem, *Phys. Inst., Austral. Edu. Union, Tech. Univ. Berlin, Berlin, Germany, Tech. Rep. 18, 617.*

- [18] Kanazawa K. K. and Gordon J. G., (1985), Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid, *Anal. Chem.*, 57(8), 1770–1771.
- [19] Nimsuk N. and Nakamoto T., (2007), Improvement of capability for classifying odors in dynamically changing concentration using QCM sensor array and short-time Fourier transform, *Sens. Actuators B, Chem.*, 127(2), 491–496.
- [20] Aydemir, F., Ebeoğlu, M. A., (2017), Development of an Airbrush Spray-Coating Instrument for QCM, *ICAS'17*, 260-262.