

ELEKTRONİK BURUN TEKNOLOJİSİ VE ÖRNEK UYGULAMASI

Abdullah Alper EFE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ELEKTRONİK BİLGİSAYAR EĞİTİMİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

ELEKTRONİK BURUN TEKNOLOJİSİ VE ÖRNEK UYGULAMASI

Abdullah Alper EFE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ELEKTRONİK BİLGİSAYAR EĞİTİMİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Abdullah Alper EFE tarafından hazırlanan **ELEKTRONİK BUNIN
TEKNOLOJİSİ VE ÖRNEK UYGULAMASI** adlı bu tezin Yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.


Prof. Dr. İnan GÜLER

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Elektronik Bilgisayar Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Yrd.Doç.Dr.Ayhan ERDEM

Üye : Prof.Dr. İnan GÜLER

Üye : Yrd.Doç.Dr.M. AKÇAYOL

Tarih : 25/09/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

Abdullah Alper EFE tarafından hazırlanan **ELEKTRONİK BURUN TEKNOLOJİSİ VE ÖRNEK UYGULAMASI** adlı bu tezin Yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İnan GÜLER

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Elektronik Bilgisayar Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Yrd.Doç.Dr.Ayhan ERDEM

Üye : Prof.Dr. İnan GÜLER

Üye : Yrd.Doç.Dr.M.Ali AKÇAYOL

Tarih : 25/09/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

ELEKTRONİK BURUN TEKNOLOJİSİ VE ÖRNEK UYGULAMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Abdullah Alper EFE

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ekim 2006

ÖZET

İnsandaki beş duyu ve beyin fonksiyonları, enstrümantasyon ve bilgisayar tabanlı otomasyon için ana model kabul edilmiştir. Yapay burun insan koku alma sistemini taklit eder. Dolayısıyla koku sinirlerince oluşturulan bilginin, hangi yöntemlerle kemo-elektriksel sinyallere çevrildiği ve bu sinyallerin hafızayla nasıl eşleştirildiği önemlidir. Bu çalışmada, özellikle kimyasal gazları/kokuları (analitleri) tanımlamak, ayırt etmek, sınıflandırmak maksadıyla kuartz kristal rezonatörler bir sensör dizisinde algılayıcı elemanlar olarak kullanılmıştır. Sensör dizisi on dakika boyunca kuru hava akışına ve ardından on dakika boyunca seçilen analitlerin akışına maruz bırakılmıştır. Analitleri tanımlamak ve sınıflandırmak maksadıyla, kuartz kristal rezonatörlerin frekans farkları veri setleri, diskriminant fonksiyon analizi kullanılarak, SPSS programı yardımıyla analiz edilmiştir. Sonuç olarak, analitler yüksek bir yüzdeyle doğru olarak sınıflandırılmıştır. Diğer taraftan, analitlerin konsantrasyonları ise düşük bir yüzdeyle doğru olarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 702.1.023

**Anahtar Kelimeler : Yapay Burun, Elektronik Burun, Sensör Dizisi
Kimyasal Sensörler, Koku Algılama**

Sayfa Adedi : 115

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. İnan GÜLER

TECHNOLOGY OF ELECTRONIC NOSE AND A SAMPLE APPLICATION

(M.Sc. Thesis)

Abdullah Alper EFE

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

October 2006

ABSTRACT

Five senses and brain functions of human, have been accepted as main model for instrumentation and computer based automation. Artificial nose imitates odor sensing mechanism of human. Thus, methods for data transduction of chemo-electrical signals that made by odor neurons and matching signals with memory are important. In this study, especially in order to describe, discriminate and classify chemical gases/smells (analytes), quartz crystal resonators were used as sensitive components in a sensor array. The sensor array was exposed to dry air flow for ten minutes and then selected analytes' flow for ten minutes. This process of measurement was repeated for each concentration of the same analyte. In order to describe and classify analytes, the data sets of the quartz crystal resonators' frequency differences were analyzed by using discriminat function analysis with the help of SPSS program. As a result, the analytes were classified correctly at a high percentage. On the other hand, the concentrations of the analytes were determined correctly at a low percentage.

Science Code : 702.1.023

**Key Words : Artificial Nose, Electronic Nose, Sensor Array,
Chemical Sensors, Odour Dedection**

Page Number: 115

Adviser : Prof. Dr. İnan GÜLER

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. İnan GÜLER' e, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocalarım Yrd.Doç. Dr. O. Ayhan ERDEM' e ve Yrd.Doç.Dr. M.Ali AKÇAYOL'a, manevi destek ve teşvikleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli eşim ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KOKU BİLGİSİ	8
2.1. Koku ve Koku Alma Duyusu.....	8
2.2. Kokunun Karakteristik Niteliği.....	10
2.3. Koku Algılama Teorileri	11
2.4. İnsan Burnu ve Elektronik Burun Kıyaslaması.....	16
3. ELEKTRONİK BURUN VE SENSÖR DİZİLERİ	17
3.1. Sensörler ve Temel Elemanları	17
3.1.1. Uyarıcı.....	18
3.1.2. Süzgeç	18
3.1.3. Algılayıcı madde	19
3.1.4. Algılayıcı eleman	20
3.1.5. Uyarıcı enerji ve taşıyıcı işaret.....	20
3.1.6. Dönüştürücü	20
3.1.7. İşaret işleyici	21

3.1.8. Belirtici/gösterge	21
3.2. Elektronik Burun	21
3.3. Elektronik Koku Algılama Yöntemleri	24
3.3.1. Koku sensörü	24
3.3.2. Koku sensörü çeşitleri	24
3.4. Koku İşleme	42
3.4.1. Sensörden gelen bilginin elektronik sinyallere çevrilmesi.....	42
3.4.2. Koku sınıflama ve karar verme	44
3.4.3. Performans artırımı için AI algoritmalarının kullanılması.....	48
4. ÖRNEK ELEKTRONİK BURUN İÇİN METARYEL VE YÖNTEM	51
4.1. Algılayıcı Eleman.....	52
4.2. Kaplama Yöntemi	53
4.3. Sensör Dizisi	55
4.4. Ölçüm Düzenegi.....	56
4.5. Analiz Yöntemi	60
5. ÖRNEK UYGULAMA DENEYSEL SONUÇLARI	63
5.1. Ölçüm Veri Setlerinin Grafikleri	63
5.2. Ölçüm Veri Setlerinin Analiz Sonuçları	72
5.2.1. Veri işleme	72
5.2.2. Grup ortalamaları eşitliği testi.....	73
5.2.3. Öz değerler	75
5.2.4. Standardize edilmemiş ayırma fonksiyon katsayıları	76

Sayfa

5.2.5. Aşamalı (Stepwise) AFA istatistikleri	77
5.2.6. Sınıflandırma istatistikleri.....	79
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	116

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Kimyasal gaz sensörlerinin halen kullanılan veya öngörülen bazı uygulama alanları	5
Çizelge 2.1. Hendrik Zwaardemaker'in dokuz değişik koku grubu	2
Çizelge 3.1. Elektronik burun grupları tarafından kullanılan sensörler	22
Çizelge 3.2. İnsan burnu (İ) ve elektronik burun (E) algılama limitlerinin bazı gazlar için karşılaştırılması (ppm).....	23
Çizelge 3.3. Piezoelektrik kuartz malzemenin özellikleri.....	31
Çizelge 3.4. Piezoelektrik kristal dönüştürücünün elektriksel eşdeğer devre elemanlarının fiziksel karşılıkları.....	32
Çizelge 4.1. Teorik bir gaz sensörü dizisinin seçici olduğu gazlar ve bilinmeyen iki farklı gaza karşı cevapları	51
Çizelge 4.2. Algılayıcı kimyasal kaplama maddeleri.....	54
Çizelge 4.3. Örnek analit maddeleri.....	58
Çizelge 4.4. Örnek analitlerin buldukları sıcaklıklara göre Antonie katsayıları	59
Çizelge 5.1. Veri işleme özeti	73
Çizelge 5.2. Wilks' lambdanın anlamlılık testi.....	73
Çizelge 5.3. Grup ortalamaları eşitliği testi	74
Çizelge 5.4. Box's M'in anlamlılık testi	75
Çizelge 5.5. Test sonuçları	75
Çizelge 5.6. Öz değerler.....	76
Çizelge 5.7. Standardize edilmemiş ayırma fonksiyon katsayıları	77
Çizelge 5.8. Aşama (stepwise) yöntemleri.....	78
Çizelge 5.9. Analize dahil edilen / hariç tutulan değişkenler.....	78
Çizelge	Sayfa

Çizelge 5.10. Sınıflandırma fonksiyon katsayıları.....	80
Çizelge 5.11. Veri seti istatistikleri tablosunun açıklaması	82
Çizelge 5.12. Veri seti istatistikleri.....	83
Çizelge 5.13. Değişik zaman dilimlerindeki veri setlerine ayrı ayrı uygulanan AFA'ya göre, doğru sınıflandırma ve toplam varyansı açıklama Yüzdeleri.....	101
Çizelge 6.1. Birinci ölçüm (referans) veri sınıflandırma sonuçları.....	102
Çizelge 6.2. Değişik analitlere göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları.....	104
Çizelge 6.3. Değişik konsantrasyonlara göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları.....	106
Çizelge 6.4. Değişik analitlere göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları.....	109

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İnsan burnunun ve elektronik burnun koku alma modeli	10
Şekil 2.2. Koku molekülleri arasındaki küçük farklılıklar	11
Şekil 2.7. Koku soğancığının kafatasındaki yeri ve yapısının detayları	15
Şekil 3.1. Sensör sistemi ve temel elemanları.....	18
Şekil 3.2. Kuartz kristaldeki piezoelektrik etki.....	27
Şekil 3.3. Piezoelektrik kristal dönüştürücü.....	30
Şekil 3.4. Piezoelektrik kristal dönüştürücünün elektriksel eşdeğer devresi	31
Şekil 3.5. Yüzeysel algılayıcı bir tabaka ile kaplanan rezonans durumundaki TSM kuartz kristal rezonatörü temsil eden elektriksel eşdeğer Devre	33
Şekil 3.6. Optik bloğun diyagramlarla ifade edilmesi.....	41
Şekil 3.7. Mantar ve sarımsak kokusunun grafiksel olarak gösterilmesi.....	43
Şekil 3.8 Yapay Burunda veri işleme sisteminin basit yapı.....	44
Şekil 3.9. Örüntü tanıma (pattern recognition) problemi ve ayırma analizinin uygulanması.....	47
Şekil 3.10. (a) Doğrusal (lineer) ayırma analizi, (b) Karesel (quadratic) ayırma analizi	47
Şekil 3.11. Biyolojik ve yapay sinir modelleri.....	49
Şekil 4.1. Kuartz kristal rezonatör	53
Şekil 4.2. Algılayıcı kimyasal madde kaplama yöntemi.....	54
Şekil 4.3. Sensör dizisi	56
Şekil 4.4. Ölçüm düzeneği	57
Şekil 5.1. S_1 için birinci ölçüm veri grafiği.....	63
Şekil	Sayfa

Şekil 5.2. S ₁ için ikinci ölçüm veri grafiği	64
Şekil 5.3. S ₂ için birinci ölçüm veri grafiği.....	64
Şekil 5.4. S ₂ için ikinci ölçüm veri grafiği	65
Şekil 5.5. S ₃ için birinci ölçüm veri grafiği.....	65
Şekil 5.6. S ₃ için ikinci ölçüm veri grafiği	66
Şekil 5.7. S ₄ için birinci ölçüm veri grafiği.....	66
Şekil 5.8. S ₄ için ikinci ölçüm veri grafiği	67
Şekil 5.9. S ₅ için birinci ölçüm veri grafiği.....	67
Şekil 5.10. S ₅ için ikinci ölçüm veri grafiği.....	68
Şekil 5.11. S ₆ için birinci ölçüm veri grafiği.....	68
Şekil 5.12. S ₆ için ikinci ölçüm veri grafiği	69
Şekil 5.13. S ₇ için birinci ölçüm veri grafiği.....	69
Şekil 5.14. S ₇ için ikinci ölçüm veri grafiği	70
Şekil 5.15. S ₈ için birinci ölçüm veri grafiği.....	70
Şekil 5.16. S ₈ için ikinci ölçüm veri grafiği	71
Şekil 5.17. S ₉ için birinci ölçüm veri grafiği.....	71
Şekil 5.18. S ₉ için ikinci ölçüm veri grafiği	72
Şekil 5.19. CF grup grafikleri	84
Şekil 5.20. CTC grup grafikleri	85
Şekil 5.21. TCE grup grafikleri.....	86
Şekil 5.22. BEN grup grafikleri	87
Şekil 5.23. TOL grup grafikleri.....	88

Şekil	Sayfa
Şekil 5.24. HEX grup grafikleri	89
Şekil 5.25. HEP grup grafikleri.....	90
Şekil 5.26. ACE grup grafikleri	91
Şekil 5.27. Analit gruplarının birleştirilmiş grafiği.....	92
Şekil 5.28. Analit gruplarının birleştirilmiş grafiği.....	94
Şekil 5.29. Farklı analit gruplarının aynı yoğunluğa göre birleştirilmiş grafikleri .	96
Şekil 5.30. Aynı analit gruplarının farklı yoğunluğa göre birleştirilmiş grafikleri	97
Şekil 5.31. Ana analit gruplarının grafikleri	99
Şekil 5.32. Ana analit gruplarının birleştirilmiş grafiği	100

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

n	Sensör dizisi adedi
m	Giriş kokusu adedi
X_{nm}	Sensör dizisi çıkışı
R_{nm}	Önişlem cevap matrisi
j	Koku kümesi

Kısaltmalar

Açıklama

IR	Infrared
EN	Electronic Nose
AI	Artificial Intelligence
GA	Genetic Algorithms
PCA	Principle Component Analysis
SAW	Surface Acoustic Wave
GC	Gas Chromatography
PARC	Pattern Recognition
CA	Cluster Analysis
BP	Back Propagation
DFA	Discriminant Function Analysis
HAS	Headspace Analizi
MS	Mass Spectrometry
SOM	Self Organisation Map
DLC	Disqotic Liqid Cristal
NN	Neural Network

Kısaltmalar

Açıklama

VOCs	Volatile Organic Compounds
ACE	Acetone
A/D	Analog/Digital
AFA	Ayrırma Fonksiyon Analizi
AG	Avustralya Grubu
ANN	Artificial Neural Networks
ANOVA	Analysis of Variance
BEN	Benzene
BHM	Biyolojik Harp Maddeleri
BTWC	Biological and Toxin Weapons Convention
BWC	Biological Weapons Convention
CA	Cluster Analysis
CF	Chloroform
ChemFET	Chemical FET
CTBT	Comprehensive Test Ban Treaty
CTBTO	Comprehensive Test Ban Treaty Organization
CTC	Carbontetrachloride
CWC	Chemical Weapons Convention
DFA	Discriminant Function Analysis
ENFET	Enzim FET
FA	Factor Analysis
FET	Field Effect Transistor
FL	Fuzzy Logic
GC	Gas Chromatography
HEP	Heptane
HEX	Hexane
IAEA	International Atomic Energy Agency
IDT	Inter Digital Transducer
ISFET	Ion Sensitive FET
Kısaltmalar	Açıklama

KHM	Kimyasal Harp Maddeleri
KİS	Kitle İmha Silahları
LB	Langmuir-Blodgett
MANOVA	Multivariate Analysis of Variance
MEMS	MicroElectroMechanical System
MGC	Multi Gas Controller
MIS	Metal Insulator Semiconductor
MOS	Metal Oxide Semiconductor
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor FET
MS	Mass Spectrometer
NBC	Nuclear Biological Chemical
NNPT	Nuclear Non-Proliferation Treaty
Pc	Phthalocyanine
PCA	Principle Component Analysis
ppb	part per billion
ppm	part per million
QCM	Quartz Crystal Microbalance
QCR	Quartz Crystal Resonator
SAW	Surface Acoustic Wave
sccm	standard cubic meter per minute
TBA	Temel Bileşenler Analizi
TCE	Trichloroethylene
TOL	Toluene
TSM	Thickness Shear Mode
VNO	Vomero Nasal Organ
VOC	Volatile Organic Compound
WMD	Weapons of Mass Destruction
YSA	Yapay Sinir Ağları

1. GİRİŞ

Elektronik burunlar günümüz dünyasında tıp ve ilaç sektöründen, gıda analizi ve kalite kontrolüne; savunma ve güvenlik sektöründen, tarım ve hayvancılığa; makine ve otomasyon sektöründen, parfümeri ve kozmetiğe kadar bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ancak, ülkemizde Elektronik Burun öngörülen teknolojiler kapsamına yeni girmiştir. Oysa yapay burunlar iş gücü maliyeti ve özellikle de can güvenliği olmayan yerlerde rahatça kullanılabilmesi ve hassas ölçüm yapabilmesi açısından büyük kolaylıklar sağlamaktadır.

İnsanın koku alma sistematiği, yıllardır bilim çevrelerinin dikkatini çekmiş ve bu konuda uzun süreli, yüksek maliyetli çalışmalar yapılması teşvik edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde insan ve hayvanlardaki bu sistem, gelişen bilgisayar teknolojisi kullanılarak taklit edilmeye çalışılmıştır.

Koku algılama üzerine yapılan ilk çalışmanın 1961’de Moncrie tarafından yapıldığı düşünülmektedir. Yaptığı çalışma mekanik bir burun olarak nitelenebilmektedir. Elektronik burun kavramı ilk olarak 1964’te Wilkens ve Hatman, 1965’te Buck ve Dravnieks tarafından kullanılmıştır. Kokuyu sınıflandıran akıllı bir kimyasal algılayıcı olarak elektronik burun kavramı ise 20 yıl sonra İngiltere Warwick üniversitesinde çalışan Persaud tarafından ve 1985’te Japonya Hitachi’de Ikegami tarafından ortaya atılmıştır. “Elektronik burun” bir terim olarak 1980’lerin sonunda ortaya atılmış ve 1987’de bir konferansta kullanılmıştır. 1989’da NATO İleri Düzey Çalıştay’ında (NATO Advanced Workshop) kemosensörel bilgi işleme konulu bir oturumda, Yapay koku algılama sistemi tartışılmış ve bir Yapay Koku Algılama sistemi (Artificial Olfactory System) tasarımı ileri sürülmüştür. Elektronik Burun konu başlığıyla ilgili ilk konferans 1990 yılında düzenlenmiştir.

Kısaca yapay burun olarak nitelendirilen bu cihaz; bir yapay zeka desteği ile insanın koku alma sistematiğini taklit eden bir mekanizmadır. İnsandaki koku alma sistemi, on binden fazla kokuyu rahatlıkla ayırt edebilmektedir. Burundaki proteinlerden oluşan reseptörlerin yerine, elektronik burunda, bir dizi kimyasal sensor kullanılmaktadır. Sensörlerin çevreden topladıkları sinyaller, elektronik sistemler yoluyla ikili kodlara dönüştürülmekte ve bir bilgisayara gönderilmektedir.

Sensörler, fiziksel ya da kimyasal nicelikleri ölçebilen araçlar olup dış ortamın algılanmasını sağlarlar. Günümüzde kullanılan sensörler sayesinde, dünya insanın sahip olduğu beş duyu organının ötesinde algılanmaktadır. Artık savaş alanları görsel medya vasıtasıyla anında televizyon ekranlarına yansıtılmakta; uzaydaki uydular ile yer yüzeyindeki nesnelere algılanmakta ve çok hassas olarak yerleri tespit edilmekte; uçaklar insansız olarak sayısal dünya modeli üzerinde uçurulmakta; çeşitli haberleşme sistemleriyle uzay dinlenilmekte; diğer bir gezegendeki kaya parçalarına robot kolları vasıtasıyla dokunulabilmektedir.

Günümüzde gerek askeri gerekse sivil alanda çeşitli kimyasal maddelere karşı insan yaşamının, sağlığının veya çevrenin korunması amacıyla çeşitli kimyasal niceliklerin algılanması, tanımlanması ve sınıflandırılması için kimyasal sensörlerin geliştirilmesi çalışmalarına devam edilmektedir. Kimyasal niceliklerin oldukça karmaşık bir yapıda olması biyoloji, kimya, fizik, elektronik, matematik gibi farklı alanlarda disiplinler arası bir çalışmayı gerekli kılmaktadır.

Kimyasal gaz sensörleri üzerine yapılan araştırmalar bilhassa, gaz-algılayıcı madde etkileşimi ve bu etkileşime dayanan uygun algılayıcı maddelerin özellikleri ve süreçlerinin optimizasyonu konusundaki problemler üzerine yoğunlaştırılmıştır

Özellikle bilimsel araştırmalarda kimyasal gaz analizi için “Gaz Kromatografisi” (GC: Gas Chromatography), “Kütle Spektrometresi” (MS: Mass Spectrometer) vb. gibi analitik yöntemlere başvurulur. GC, MS gibi analitik yöntemlerde, örnek hazırlama ve ölçüm süreleri uzundur. Ayrıca sistemin kullanımı ve sonuçların

yorumlanması uzmanlık gerektirir. Bu nedenle, bu cihazlar genellikle araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır. GC, MS gibi analitik yöntemlerle karşılaştırıldıklarında, kimyasal gaz sensörlerinin örnek hazırlama, ölçüm ve geri dönüşüm süreleri oldukça kısadır. Ayrıca sistemin kullanımı ve sonuçların yorumlanması da bir uzmanlık gerektirmemektedir.

Günümüzde özellikle dünyadaki az gelişmiş ülkeler veya çeşitli ülkelerdeki diktatörlerce, ülke savunması “Nükleer Biyolojik Kimyasal” (NBC: Nuclear Biological Chemical) gibi “Kitle İmha Silahlarına” KİS (WMD: Weapons of Mass Destruction) dayandırılma yoluna gidilmesi sebebiyle, kitle imha silahı olarak kullanılabilen kimyasal gazların sensörlerce tanınması savunma ve güvenlik alanında önemli hale gelmiştir.

NBC silahlarının yayılımını durdurmak için konvansiyonlar, 20.yy’ın son on yılında uluslar arası toplum tarafından güçlendirilmiştir. Fakat ne yazık ki, antlaşmaların kabulündeki ve tahkik protokollerindeki başarısızlıkların yanısıra ulusal savaşlar ve uluslar arası alanda kayan dengeler nedeniyle, silahlanma ve tahkik bir kez daha tartışmaya değer bir alan haline gelmiştir.

ABD Teknoloji Değerlendirme Bürosunun 1993’teki bir çalışmasının rapor sonuçları göstermektedir ki, bir tek uçak ile 100 kg antraks sporu aerosol olarak açık, durgun bir gecede Washington D.C. üzerinde yayılarak, bir ile üç milyon insanın ölümüne sebebiyet verilebilir. Eğer bunun on katı sarin gazı kullanılırsa, kayıpların 300 misli artacağı değerlendirilmektedir.

Teroristler eylemlerinde çoğunlukla geleneksel (konvansiyonel) bir yöntem olan patlayıcıları kullanmalarına rağmen, maksimum etkiyi yaratmak amacıyla bir şekilde KİS’na sahip olmaları durumunda, sadece birkaç bina ve insan için değil belki de bir şehir veya ülke hatta tüm dünya açısından tehlike oluşturabilirler.

Söz konusu NBC tehditlerinden biri olan KHM fizyolojik etkilerine göre boğucu, sinir, kan zehirleyici, yakıcı, göz yaşartıcı, kusturucu, çevreye ve bitkilere zarar

verici gazlar şeklinde olabilirler. NBC tehditlerinden diğeri olan BHM fizyolojik etkilerine göre hastalık yapıcı mikroorganizmalar olan bakteriler, virüsler, mantarlar gibi patojenler; zehirleyiciler; organizmalarda doğal olarak varolan biyokimyasal bileşikler gibi biyoregülatörler şeklinde olabilirler.

Muhtemel KHM emarelerinin (sıvı, gaz yayılımı veya sızması vb.) monitör edilmesi, bulunması, doğru olarak sınıflandırılması için çeşitli gelişmiş kimyasal gaz dedeksiyon sistemleri kullanılarak, muharebe alanına yerleşmiş dost güçler ya da sivil savunma açısından gereksinim duyulan bilgiler sağlanabilir. Günümüzde patlayıcılarda bulunan kimyasal maddelerin veya kokuların çeşitli kimyasal sensörler ile dedekte edilmesi konusunda çalışmalara devam edilmektedir.

Gaz kaçağı olasılıklarına karşı önlemlerin zamanında alınabilmesi için gaz çeşit ve konsantrasyonlarının, bir kimyasal gaz sensörü ile sürekli olarak monitör edilmesi gerekebilir. Bir arıza ve tehlike anında, kimyasal gaz sensörü durumu monitörde göstermenin veya sirenle duyurmanın yanısıra, bir aktuatör vasıtasıyla otomatik olarak gaz akışını kesebilir ya da havalandırmayı çalıştırabilir.

Kısaca kimyasal gaz sensörleri, gerek savunma ve güvenlik alanlarında kimyasal gazların ve patlayıcıların dedekte edilmesinde gerekse endüstrinin çeşitli kollarında gaz kaçaklarının tespit edilmesinde; GC ve MS gibi yöntemlerden daha pratik olmaları nedeniyle, daha yaygın bir biçimde kullanım potansiyeli göstermektedir.

Kimyasal gaz sensörlerinin halen kullanılan veya öngörülen bazı uygulama alanları Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Kimyasal gaz sensörlerinin halen kullanılan veya öngörülen bazı uygulama alanları

PROBLEM / UYGULAMA	
ENDÜSTRİ	İnsan sağlığına zararlı veya zehirleyici, yanıcı, patlayıcı gaz sızıntıları, baca gazları kontrolü / Kimyasal analiz / Ürün-süreç kontrolü: Ürün sınıflandırma, fermantasyon süreci kontrolü, kalite-kontrol, depo kontrolü vb.
PETRO-KİMYA/BOYA	Petrol, doğal gaz boru hatlarında, rafinerilerde sızıntı kontrolü vb.
MADENCİLİK	Yanıcı, patlayıcı gaz kontrolü vb.
KOZMETİK/PARFÜM	Üretimde kullanılan gazların kontrolü vb.
OTOMOTİV	Ekzost gazlarının kontrolü vb.
GIDA/İÇECEK	Gıda kalite analizi, raf ömrü veya bozulma tayini vb.
EV GEREÇLERİ	Buzdolabı veya fırında gıda, çamaşır makinesinde kirlilik kontrolü vb.
SAĞLIK/İLAÇ	Tıbbi, biyolojik analiz ve teşhis; solunum gazlarının kontrolü vb.
TARIM	Zehirleyici tarım ilaçlarının kontrolü vb.
ÇEVRE	Hava kirliliğinin, atık maddelerin kontrolü vb.
SAVUNMA	Kimyasal harp maddelerinin, biyolojik harp maddelerinin tespiti, mayın ve patlayıcı maddelerin bulunması vb.
GÜVENLİK	Güvenlik geçiş-kontrolleri / Havaalanı, tünel, metro vb. gibi topluma açık yerlerin güvenliği / Toplu ulaşım araçlarının güvenliği / Kazazedeler veya kayıp insanların bulunması / Uyuşturucu maddelerin bulunması / Yangın, alev veya duman tespiti vb.

Yukarıda bahsedilen çoğu kimyasal madde ve niceliklerin analizi oldukça karmaşık, çok yer kaplayan, uzman personel ve zaman gerektiren, pahalı ekipmanlar (GC, MS vb.) ile iyi tanımlanmış laboratuvar şartları altında yapılabilir. Bu analizler hassas ve kesin sonuç vermelerine karşın örnek toplama, hazırlama ve laboratuvar ortamını gerektirmeleri nedeniyle pratik değildir. Günümüzde teknolojik ilerlemelerle beraber laboratuvar ortamının dışında da kullanılabilen, küçük boyutlu, mikroelektronığa uygun, kolay kullanımlı, düşük maliyetli kimyasal sensörlere olan ihtiyaç artmaktadır. Son yıllarda silikon katı hal yarıiletken (solid-state semiconductor) teknolojisine dayanan veya dayanmayan pek çok kimyasal sensör geliştirilmiştir. Bu sensörler metal oksitler, seramikler, iletken polimerler, katalitler, cam elyafı, zarlar, ısıl çiftler, iyon seçici elektrotlar vb. gibi malzemelere dayanmaktadır.

“MikroElektro Mekaniksel Sistem” (MEMS); mekanik elemanların, sensörlerin, aktuatörlerin ve elektronik elemanların ortak bir silikon taban (substrat) üzerine mikrofabrikasyonla entegrasyonudur. MEMS teknolojisi ile çoklu fonksiyonlar, tek bir sistem tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Günümüzde aynı teknolojiler sensör teknolojilerine de uygulanarak daha küçük boyutlarda sensör sistemleri yapılabilmektedir. Melez (hibrid), yani tek tip sensör yerine farklı tiplerdeki sensörlerden oluşan sensör dizilerinin kullanılması ile sistemin duyarlık ve seçiciliği de artırılmaktadır.

Kimyasal sensörler, elektrokimyasal temelli sensörler; yarıiletken temelli sensörler (ISFET, MOSFET, ENFET, Chem-FET, IDT, MOS vb. yapıdaki); osilasyonlu kütle algılayıcı sensörler (QCM, SAW vb.); optik temelli sensörler; iyonizasyon temelli sensörler; katalitik veya kalorimetrik temelli sensörler şeklinde olabilirler.

Yukarıda da ifade edildiği üzere çeşitli kimyasalların savunma, güvenlik, endüstri ve benzeri alanlarda insan yaşamı, sağlığı veya çevre açısından ne kadar büyük tehlike oluşturduğu açıkça görülmektedir. Özellikle bu tehlikeleri tanımlama, ayırt etme, sınıflandırma amacıyla bu örnek çalışma seçilmiştir. Çalışmada, değişik gruplardan

uçucu organik kimyasallar seçilerek, bir “Kuartz Kristal Mikrobalans” (QCM: Quartz Crystal Microbalance) sensör dizisi (sensor array) ile yapılan ölçümler incelenmiştir. Ölçüm sonuçlarına istatistiksel bir çok bileşenli analiz (Multi Component Analysis) yöntemi olan “Ayrırma Fonksiyon Analizi” AFA (DFA: Discriminant Function Analysis) uygulanmıştır. Yapılan analizlerle, ölçülen analitlerin tanımlanmaları ve sınıflandırılmaları yüksek bir doğruluk ve güvenilirlik düzeyi ile; analitlerin konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi ise düşük bir doğruluk düzeyi ile gerçekleştiği görülmüştür.

Birinci bölüm giriş bölümü olup, çalışmanın amacı, elektronik burun sisteminin genel yapısı ve kullanım alanları ve bu araştırma için yararlanılan kaynaklar açıklanmıştır.

İkinci bölümde, koku bilgisi ve kokunun karakteristik niteliğinden bahsedilmiştir. Koku algılama teorileri ele alınmış ve insan burnu ve elektronik burun kıyaslaması yapılmıştır.

Üçüncü bölümde, elektronik burun ve sensor dizileri ele alınmıştır. Sensörler ve temel elemanları, elektronik burun, elektronik koku algılama yöntemleri, koku sensörü ve koku işleme konuları incelenmiştir.

Dördüncü bölümde, örnek elektronik burun için materyel ve yöntem konularından bahsedilmiştir. Algılayıcı eleman, kaplama yöntemi, sensör dizisi vb. başlık halinde konu detaylandırılmıştır.

Beşinci bölümde, deneysel sonuçların analizleri yapılmıştır. Ölçüm veri setlerinin grafikleri, analiz sonuçları, veri işleme, grup ortalamaları eşitliği testi gibi konular ele alınmış olup; öz değerler, standardize edilmemiş ayırma fonksiyon katsayıları, aşamalı (stepwise) AFA istatistikler ve sınıflandırma istatistikleri elde edilmiştir.

Altıncı bölüm, araştırmadan elde edilen sonuçları, sisteme sağlayacağı faydaları ve önerileri içermektedir.

2. KOKU BİLGİSİ

2.1. Koku ve Koku Alma Duyusu

Kokular, bir maddenin havaya karışmış veya buharlaşmış olan moleküllerinden oluşur. Buharlaşma ne kadar yoğun olursa, koku da o kadar belirgin olur.

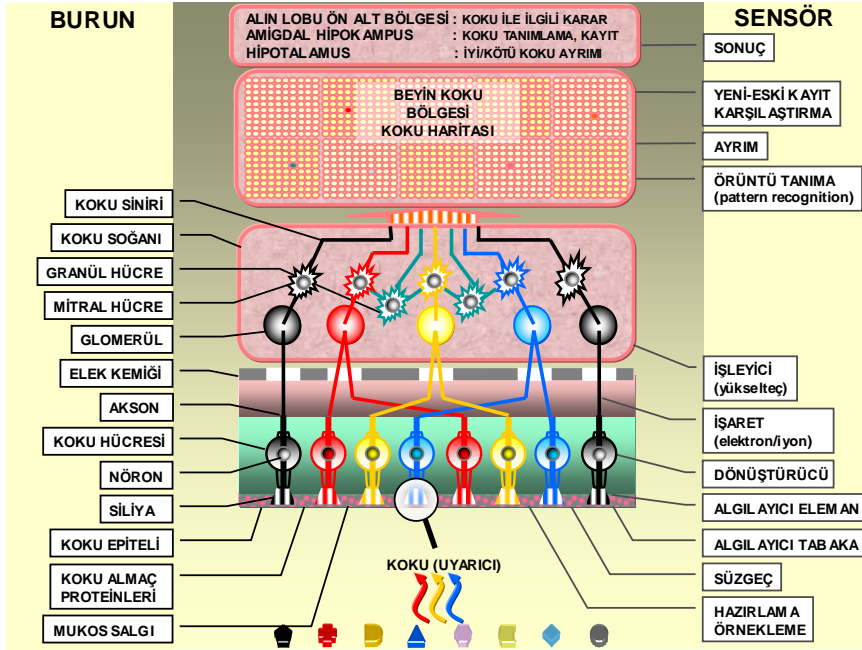
Bazı kokuların, bu kokuları hiç koklamamış bir kişiye anlatılması veya tanımlanması oldukça güçtür. Kör bir kişiye renk tarif edilmesi nasıl zorsa; savaş alanındaki patlamaların meydana getirdiği kokuyu koklamamış, koku duyusu sağlıklı olan kişiye bile, böyle yeni bir kokunun tarif edilmesi de güçtür. Bu nedenle tanımsız olan bir koku, genellikle başka bir referans kokuya benzetilerek tanımlanma yoluna gidilir. Bunun nedeni algılanılan yeni kokunun daha önceden algılanmamış ve tanımlanmamış olmasından kaynaklanır. Bunun yanı sıra bu yeni koku hoşta gidip gitmemesine bağlı olarak “güzel” ya da “kötü” olmak üzere kabaca çeşitine veyahut miktarına bağlı olarak “kuvvetli” ya da “zayıf” olmak üzere konsantrasyonuna göre kategorize edilebilir. Genellikle yararlı olan maddelerin kokuları güzel, zararlı olanların ise kötüdür. Ancak normalden daha yüksek konsantrasyonlardaki bir koku da güzel olmayabilir.

Koku ve tat alma duyuları, aynı fonksiyonun iki sonucu gibidir. Aslına bakılacak olursa, bu iki duyu aynı şeyi yapıyor. Tat alma duyusu, maddenin katı ve sıvı haline duyarlı iken; koku alma duyusu, maddenin havaya karışmış moleküllerine karşı duyarlıdır. Bir bakıma dil ile katı ve sıvı madde moleküllerinin tadı alınırken; burun ile maddelerin havaya karışmış moleküllerinin tadı alınmaktadır. Kısaca kimyasal analizler, bir çok kimyasal ölçüm cihazından daha hızlı bir biçimde insanların ve diğer canlıların koku ve tat alma duyuları ile kolaylıkla yapılabilmektedir.

Sürekli aynı koku uyarımına maruz kalındığı takdirde, “koku adaptasyonu” nedeni ile bu kokuya karşı duyarlılık geçici olarak düşmektedir. Bu sayede bir iş yaparken dikkatimiz dağılmaz. Bununla beraber diğer kokulara karşı seçicilikte ise pek bir değişim olmamaktadır. Böylece ortamda sürekli bir koku olmasına rağmen, diğer farklı bir koku örneğinin bir gaz kaçağı algılanabilmektedir.

Kokular, burun boşluğunun üst tarafında bulunan “koku epiteli” ve alt tarafında bulunan “Vomero Nasal Organ” (VNO, bazı memelilerde dışının yaydığı feromonları algılar. İnsanlarda varsa da işlevi pek iyi bilinmemektedir.) yardımıyla insanlar tarafından algılanır [1].

Bir madde burun ile koklandığında, maddenin kokusu koku epiteline ulaşır. Madde burun ile daha derin nefes alınarak koklanırsa, kokunun konsantrasyonu artırılarak algılanması daha da kolaylaştırılmış olunur. Koku epiteli, 2-3 cm²’lik bir alan olup, gözlerin arasındaki bölgenin hemen altındadır ve “mukus salgısı” ile kaplıdır. Burada koku molekülleri, “koku nöronlarının” “kirpik” gibi uzantıları üzerindeki “koku almaç” proteinlerine bağlanır. Koku almaçları, “koku genleri” tarafından yaptırılan özel proteinlerdir. Her kokunun kendine özgü koku almaç proteini vardır. Nöronlar burundan “koku soğanına” 3-4 cm uzanmış durumdadır. Nöronların “akson” denilen uzantıları, burnun tavanındaki “elek” (etmoid) kemiğin delikli levhasından geçerek, beynin alın lobunun alt yüzeyindeki sağlı sollu koku soğanlarına gelir. Burada “mitral” hücreler denen diğer sinir hücrelerinin dendritleriyle “sinir kavşağı” (sinaps) yapılırlar ve “sinir yumağı” (glomerül) denilen yoğun çalılıklar oluşturulur. Kısaca aksonlar, koku soğanının sinir yumağı denilen yapılarında sona erer. Alınan sinyaller burada yoğunlaştırılır. Her kokunun kendi almaç, kendi nöronu olduğu gibi kendi sinir yumağı vardır. İnsan burnunda 1000 çeşit koku almaç proteini, 1000 çeşit koku nöronu, 1000 çeşit glomerül ve bunları yaptırılan 1000 çeşit koku geni vardır [2].



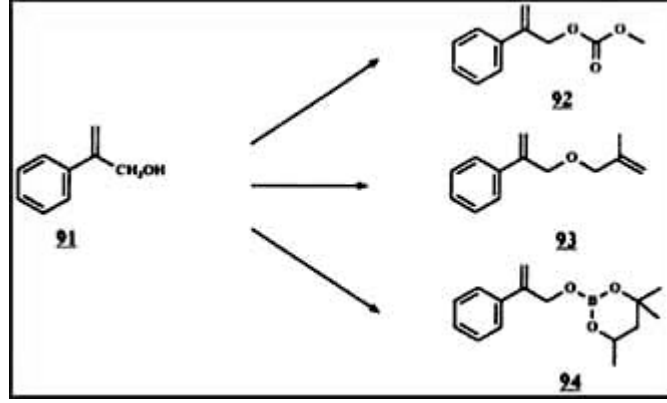
Şekil 2.1. İnsan burnunun ve elektronik burnun koku alma modeli

Her koku, koku soğanında belirli glomerül kümelerini etkiler. Beyin koku soğanlarındaki glomerüllerin iki boyutlu haritasında hangi glomerüllerin uyarıldığına bakarak kokuyu tanır. Koku soğanlarından sonra sinyal, “priform kortekse” gelir. Buradan üç yöne dağılır. [1] “Hipotalamus”: Kokunun iyi veya kötü olduğu burada anlaşılır. [2] “Amigdal-Hipokampus-Şakak Lobu”: Bu üçlüye “şakak kompleksi” de denilir. Kokunun ne olduğu burada anlaşılır ve belleğe kaydedilir. [3] “Alın Lobu Ön Alt Bölgesi”: Kokuyla ilgili kararlar burada alınır [1].

2.2. Kokunun Karakteristik Niteliği

Kokuya karakteristik niteliğini veren, moleküller arasındaki mikroskobik değişikliklerdir. Örneğin, pişmiş taze bir yumurta ile çürük bir yumurtayı birbirinden ayıran özellik, çevreye yaydıkları koku taneciklerinin yapılarındaki farklılıktır. Çeşitli moleküllerin kimyasal yapıları arasındaki farklılıklar ise oldukça hassas ayrımlara dayanmaktadır. Tek bir karbon atomu değişikliği bile çekici bir kokuyu itici hale dönüştürebilmektedir.

Kakaonun, lavanta çiçeğinin veya çileğin kendilerine has kokuları, koku moleküllerini meydana getiren atomlar ve aralarındaki bağların özel olarak düzenlenmesinin sonucudur [2].



Şekil 2.2. Koku molekülleri arasındaki küçük farklılıklar

Şekil 2.2.'de de görüldüğü gibi moleküller arasındaki çok küçük farklılıklar, çiçeklerin ve meyvelerin birbirlerinden çok farklı kokulara sahip olmasına neden olmaktadır. 91'de yapısı görülen kimyasal maddenin üç türevinin kokusu da gül gibidir. Ancak her biri farklı kokusuyla birbirinden ayrılır. 92 Leylak ve baharat, 93 ozon ve meyve, 94 tarçın, karanfil, baharat ve leylak kokularıyla karışık gül gibi kokar [2].

2.3. Koku ve Koku Algılama Teorileri

Kesin sınıflandırmalar yapılamayan bir bilim dalında her zaman güçlüklerle karşılaşılır. Bundan dolayı ayrımlar, pek çok kimse tarafından tanımlanmaya çalışılmıştır. Kokuların çok çeşitli olmalarından dolayı, üç temel renkte olduğu gibi temel kokular tam olarak belirlenebilmiş veya doyurucu bir şekilde kategorize edilebilmiş değildir. İlk defa XIX.yy'da (1895) Hendrik Zwaardemaker tarafından birbirlerini etkileyerek değişik bir kokunun belirmesine yol açmayan kokuların bir listesi yapılmıştır. Buna göre dokuz değişik grup olduğu, dolayısıyla da dokuz ayrı tip alıcının bulunduğu ileri sürülmüştür [3].

Çizelge 2.1. Hendrik Zwaardemaker'in dokuz değişik koku grubu

1	MEYVE	ETERAL
---	-------	--------

2	<i>KAFURU, BADEM</i>	<i>AROMATİK</i>
3	<i>ÇİÇEK</i>	<i>FROGRANT</i>
4	<i>MİSK</i>	<i>AMBROSİYAL</i>
5	<i>YANIK</i>	<i>EMPIROMATİK</i>
6	<i>PEYNİR, YAĞ, TER</i>	<i>KAPRİLLİK</i>
7	<i>TAHTAKURUSU</i>	<i>RİPALSİV</i>
8	<i>ÇÜRÜK ET, BİTKİ</i>	<i>NÖSENTİK</i>
9	<i>SARMISAK, KÜKÜRT, KLOR</i>	<i>ALYEŞİZ</i>

1946'da Linus Pauling [4] tarafından belirli bir koku kalitesinin, kimyasal bileşimin moleküler şekil ve büyüklüğüne bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Koku alma duyusundaki belirli reseptörlere uyan, hava ile taşınan kimyasal moleküllerin koktuğunu 1949'da ifade eden R.W. Moncrieff'in ileri sürdüğü "sterik koku teorisi" fikrini 1952'de geliştiren John Amoore [5] tarafından incelenen 600 organik bileşik içindeki yüksek görülme sıklıklarından dolayı, insanlar için yedi temel koku olduğu ve bu kokuların belirli biçim (shape) ve büyüklükteki (volume) moleküllerden meydana geldiği ileri sürülmüştür. Aynı zamanda John Amoore tarafından diğer kokuların bu yedi temel kokunun karışımından meydana geldiği ileri sürülmüştür.

Çizelge 2.2. John Amoore'un yedi değişik koku grubu

KOKU		MOLEKÜL ŞEKİL/BÜYÜKLÜK	
1	KAFURİ	CAMPHORACEOUS	Küre şeklinde
2	ETERİK	ETHEREAL	Çok küçük ve ince
3	ÇİÇEK	FLORAL	Uçurtma şeklinde
4	MİSK	MUSKY	Disk şeklinde
5	NANE	PEPPER/MINTY	Çivi şeklinde
6	SERT/ACI/KESKİN	PUNGENT	Belirsiz
7	ÇÜRÜK/BOZUK	PUTRID	Belirsiz

*Koku
algılama*

teorilerini başlık halinde aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

Dalga Teorisi: Kokulu maddelerin ses ve ışık gibi bir takım dalgalar yayması ilkesine dayanmaktadır.

Korpüsküler Teori: Kokulu madde partiküllerini havada taşınması sonrası olfaktör yüzey zarında bir takım kimyasal değişimlere yol açması temeline dayanmaktadır.

Kimyasal Teori: Olfaktif mukozaya ulaşan koku partikülleri mukus tabakasında eriyip lipid/su erime oranına bağlı olarak bir kısmı lipid tabakaya geçer ve burada oluşturduğu kimyasal bir reaksiyon ile olfaktör sinir uyarılmaktadır.

Fiziksel Teori: Moleküllerdeki elektrik potansiyelin reseptör moleküllerini ve böylece olfaktör sinirin uyarılmasına dayanmaktadır.

Elektrokimyasal Teori: Koku partiküllerinin mukozada erimesi olayı molekül bağlarında ve elektrostatik değişime yol açarak reseptörlerin uyarılmasına yol açmaktadır.

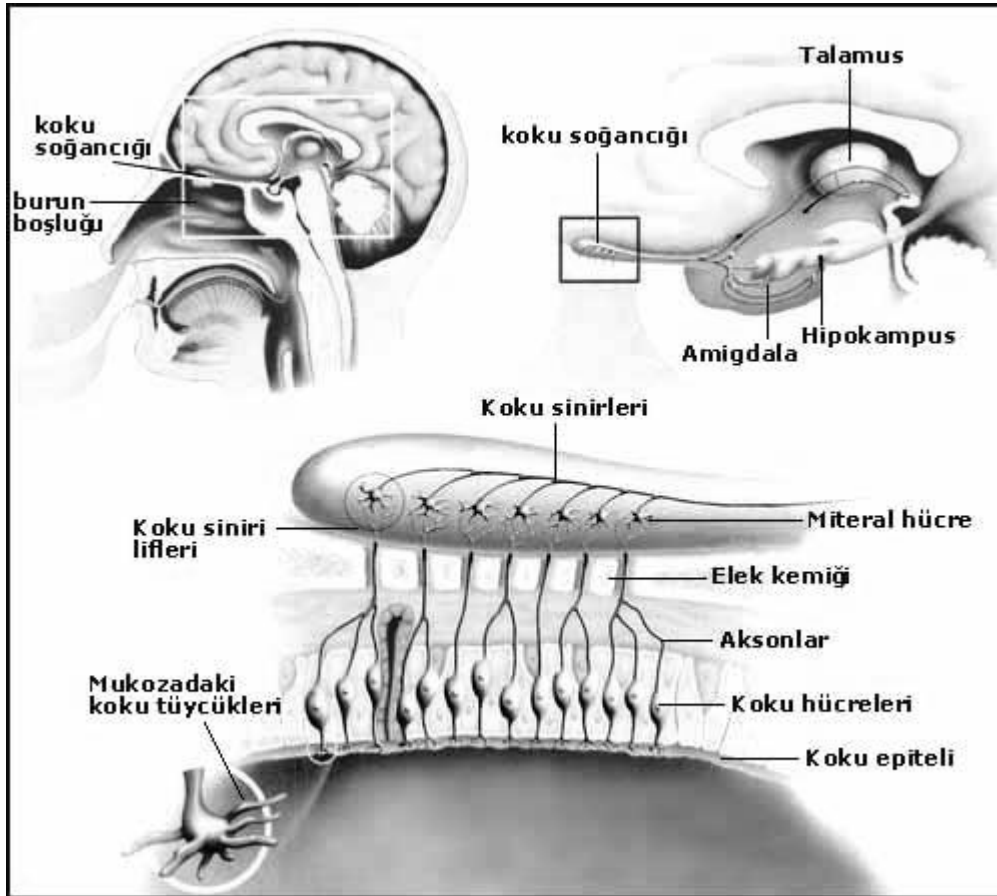
Stereokimyasal Teori: Moleküllerin şekli ile kokusu arasındaki ilişkiye dayanmaktadır.

Vibrasyon Teorisi: Koku moleküllerinin ve reseptör hücrelerinin titreşim özelliği ve karşılaştıklarında yarattıkları rezonans temeline dayanmaktadır.

Penetrasyon Teorisi: Koku moleküllerinin hücre zarına teması sonrası hücre zarındaki iyon alış - verişi esasına dayanır.

Koku Bağlayıcı Protein Teorisi: Son yıllarda olfaktör mukozada koku moleküllerini taşıyan G proteini adı verilen bir protein bulunmuştur. Bu teoriye göre olfaktörel reseptöre bir koku molekülü tutunduğunda, dolu ve boş elektron seviyesi aralığı titreşimsel moda eşitse, tutunulan tarafa doğru bir elektron tüneli oluşmaktadır. Bu elektron tünelini takiben G-protein basamaklarını oluşturmaktadır. Bu nedenle reseptörler, belirli kokuların titreşim frekanslarına ayarlanır.

Bütün bu teoriler reseptör hücrelerin uyarılmasını açıklamaya yöneliktir. Uyarımdan sonra uyarının taşınması diğer sinir hücrelerindeki uyarıların iletilmesi gibidir [2].



Şekil 2.3. Koku soğancığının kafatasındaki yeri ve yapısının detayları [2].

Koku soğancığı beynin ön bölümünde, koku bölgesinin ve kafatasını oluşturan kemiğin hemen üzerinde yer almaktadır. (Şekil 2.3) İki koku bölgesine karşılık iki de koku soğancığı bulunur; her birinin büyüklüğü bir bezelye tanesi kadardır. Ancak boyutları çok küçük olmasına rağmen, yaptığı işler bakımından dev bir haberleşme merkezine veya üssüne benzetilebilir. Koku alıcılarından gelen tüm sinyaller önce bu merkezde toplanmaktadır. Milyonlarca bilgi bu bölümde yeniden düzenlenmekte ve buradan da yorumlanması için, özel koku sinirleri kanalıyla beyindeki koku korteksi, hipokampus, amigdala ve hipotalamusa gönderilmektedir [2].

2.4. İnsan Burnu ve Elektronik Burun Kıyaslaması

İnsan burnu, içinde koku numunelerinin bulunduğu bir teneke kutudan yayılan lavanta gibi tanıdık bir kokuyu bile, çiçeğini görmediği takdirde güçlükle tanımaktadır.

İnsan burnu kokulara hoş ya da iğrenç gibi bir tepki verirken, yapay burun sadece koklamaktadır. Ancak, Elektronik burnun duygusal bir tepki vermemesi aslında bir dezavantaj değildir. Yapay zeka duygular ile bağlantılı olmadığından, hoş olmayan kokuları, örneğin gıda depolarında bozulan besinlerden yayılan kokuları belirlemek için birebirdir. Yapay burun, aynı zamanda iz süren köpeklere karşı bir alternatif olarak da gündeme gelmektedir [2].

Elektronik burun, insan burnunun yerine geçmek yerine yardımcı bir aygıt olarak düşünölmelidir. Kamera ve fotoğraf makinası nasıl gözün yerini tutmuyor ama yardımcı oluyorsa, yapay burun ile burun arasındaki ilişki de bu şekildedir.

3. ELEKTRONİK BURUN VE SENSÖR DİZİLERİ

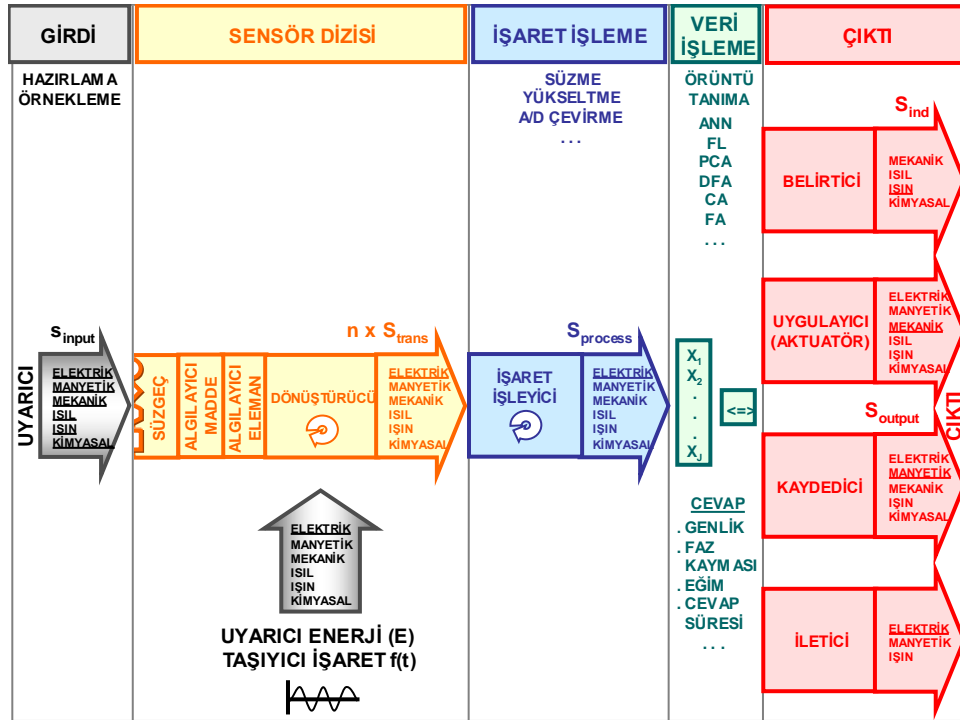
3.1. Sensörler ve Temel Elemanları

Sensör (sensor), fiziksel ya da kimyasal nicelikleri ölçebilen aygıt olup, dış ortamın algılanmasını sağlar. İnsanlar çeşitli yöntemlerle bilgiye ulaşırlar da ancak duyu organları vasıtasıyla bunları algılayabilmektedir. Bir fiziksel ya da kimyasal uyarım, genellikle canlı organizmalarda duyu organları ile kimyasal prensiplerle ölçülürken; elektriksel olmayan fiziksel ya da kimyasal uyarımın bulunduğu form, geliştirilen sensörler ile diğer bir forma ve genellikle de kolay işlenebilmesi açısından elektriksel işarete dönüştürülerek ölçülmektedir.

Sensörler sınıflandırılırken özellikleri (duyarlık, seçicilik vs.); üretildikleri malzeme (organik, inorganik, iletken, yarıiletken vs.); ölçtükları uyarım (ısı, radyoaktivite vs.);

kullandıkları dönüşüm mekanizması (ısıl-elektrik, ısıl-optik, ısıl-manyetik vs.); uygulama alanları (iletişim, enerji, güvenlik, otomotiv, ev gereçleri, çevre, sağlık, tarım, bilimsel ölçme vs.) ; çalıştıkları sıcaklık (oda sıcaklığı, yüksek sıcaklık vs.) göz önünde bulundurulur [6].

Bir sensör sisteminin temel elemanları şunlardır: Uyarıcı, süzgeç, algılayıcı madde, uyarıcı enerji/taşıyıcı işaret, dönüştürücü, işaret işleyici, belirtici (ya da uygulayıcı, kaydedici, iletili). Ancak bu elemanlardan bazıları her sensörde bulunmayabilir. Bunlara ilave olarak bir “akıllı” (smart) sensör sisteminde, elde edilen veriler bir mikroişlemci tarafından işlenebilir.



Şekil 3.1. Sensör sistemi ve temel elemanları

3.1.1. Uyarıcı (Stimulus)

Ölçülmek istenen fiziksel ya da kimyasal niceliklerdir. Elektriksel, manyetik, mekanik, ısı, ışın, kimyasal formlarda olabilirler [6]. Şekil 3.1. de görüldüğü gibi uyarıcılar, sensör çeşitlerine göre değişik isimler alabilmektedir. Örneğin, kimyasal

uyarıcıları ve çeşitli niceliklerini algılayan, ölçebilen sensörlerde; kimyasal uyarıcılara genellikle “analit” denilmektedir.

3.1.2. Süzgeç (Filter)

Uyarıcının seçimli olarak algılayıcı maddeye geçmesine izin veren, bunun dışındakileri geçirmeyen, süzen elemandır. Genellikle zar (membrane) şeklindedir. (Süzgeç olarak kullanılan bazı maddeler : Teflon vs.)

3.1.3. Algılayıcı madde (Sensitive material)

Uyarıcı ile seçimli bir şekilde fiziksel ya da kimyasal etkileşime giren katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerdir. Genellikle bir tabaka halinde olup, bazen çözelti şeklinde de olabilir. Tabaka halinde olması durumunda “şekillendirilebilir” olması; algılayıcı eleman üzerine homojen olarak “kaplanabilir” olması (coatable); (ısı, kimyasal vb.) uyarımlar sonucu bozulmaması yani “kararlı” olması (stable); uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani “geri dönüşümlü” olması (reversible); genelde sadece istenilen uyarıma duyarlı bunun dışındakilere az yada hiç duyarlı olmaması yani “seçici” olması (selective) vb. gibi özelliklere sahip olmaları istenilir. (Algılayıcı madde olarak kullanılan bazı maddeler: Katı veya sıvı bir adsorban, iletken bir polimer, elektrolitik bir çözelti vs.)

Algılayıcı tabaka değişik yöntemlerle algılayıcı eleman üzerine kaplanır veya yerleştirilir. (Kaplama yöntemlerinden bazıları: Jel içinde tutma, polimer matriste tutma, elektrot yüzeyinde biriktirme, boyama, daldırma, damlatma (smearing), püskürtme (airbrush), LB (Langmuir Blodget) kaplama, spin kaplama (spin coating), vakum sublimasyon vs.) [7].

Bir kimyasal bileşiğin algılanma mekanizması, algılayıcı eleman ile temas halindeki algılayıcı maddenin birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine

dayanır. İstenilen “duyarlık” ve “seçiciliğin” sağlanması, algılayıcı maddenin seçimiyle yakından ilgilidir. Bunlara ek olarak bir sensörün duyarlığı, seçiciliği kaplama yöntemlerine de bağlı olabilir. Her kaplama maddesi için, her kaplama yöntemi kullanılamamaktadır. Seçilen algılayıcı madde ile analit molekülleri arasındaki etkileşmelerin kuvvetli olması durumunda duyarlık ve seçicilik artarken, sensörün “geri dönüşümlülüğü” azalmaktadır. Bu etkileşmelerin zayıf olması durumunda, sensör iyi bir geri dönüşümlülük gösterirken, bu kez duyarlık ve seçicilik zayıflamaktadır. Bununla beraber algılayıcı maddelerin, maksimum duyarlık ve geri dönüşümün sağlandığı sıcaklıklara ısıtılması durumunda, yapısal değişikliklere uğramaması yani “kararlılık” da istenilen bir özelliktir [7].

3.1.4. Algılayıcı eleman (Sensitive component)

Uyarıcı ile etkileşim sonucu fiziksel ya da kimyasal parametreleri değişen elemandır.

3.1.5. Uyarıcı enerji ve taşıyıcı işaret

Bazı dönüştürücülerde, uyarıcı bir enerji ile uyarılır veya bu uyarıcı elektriksel bir taşıyıcı işareti modüle eder. Taşıyıcı işaret akım jeneratörleri, osilatörler tarafından üretilen gerilim, akım, frekans vb. gibi formlarda olabilir. Taşıyıcı işarettaki bozulmalar dönüştürücünün transfer fonksiyonunu etkileyeceğinden dolayı kararlı olmaları istenilir.

3.1.6. Dönüştürücü (Transducer)

Dönüştürücülerin, bir enerji dönüşümünü gerçekleştiren çeşitlerine “enerji dönüştürücüsü”; elektriksel olmayan bir uyarıcının elektriksel işarete dönüşümünü gerçekleştiren çeşitlerine “işaret dönüştürücüsü” denilir. Dönüştürücüler, dış ortamın algılanmasını sağlayan bir algılayıcı eleman ile beraber gerekli bir elektronik devreden oluşur [7].

Elektriksel işaretlerin ölçülmesi, işlenmesi ve bir yerden başka bir yere iletilmesi kolaydır. Elektriksel olmayan uyarıcıların ölçümünde ya “temaslı” ya da “temassız” ölçmeler yapılır. Temaslı ölçmede dönüştürücü incelenen uyarımın meydana geldiği ortamın içindedir. Bu yöntemin avantajı yapılan ölçmelerin basit ve yüksek hassasiyetli olması; dezavantajı ise dönüştürücünün ilgili ortama veya olaya etki etme ihtimalidir. Temassız ölçmelerde dönüştürücü, incelenen uyarımın meydana geldiği ortamın dışındadır ve bu ortama veya olaya etkisi yoktur [7].

Dönüştürücüler iki farklı yapıda olabilir. “Kendiliğinden uyarımlı (aktif) dönüştürücüler”: Çalışmaları için dışarıdan herhangi bir uyarıcı enerji veya taşıyıcı işarete gerek duymazlar. Dönüştürücü ölçülecek olan uyarıcı ile uyarılır ve dışarıdan bir enerji alınmaksızın, bu uyarıcı işarete dönüştürülür [7]. Bunlara örnek olarak güneş pilleri verilebilir. “Dışarıdan uyarımlı/modülasyonlu (pasif) dönüştürücüler”: Çalışmaları için dışarıdan uygun bir uyarıcı enerji veya taşıyıcı işarete gerek duyarlar. Dönüştürücüde ölçülecek olan uyarıcı, dışarıdan gelen bir enerji akışını veya taşıyıcı işaretini modüle eder [6]. Bunlara örnek olarak fotodirençler verilebilir.

3.1.7. İşaret işleyici (Signal processor)

Dönüştürücü çıkışındaki elektrik işareti genellikle ya çok zayıftır ya da istenilmeyen bileşenlere sahiptir. Bu nedenle bu işaret, bir takım işlemlere tabi tutulur veya bir başka forma çevrilir. Sonuç olarak elektrik işareti belirtici, kaydedici, iletici veyahut çeşitli aktuatör sistemlerinde kullanılacak uygun bir forma dönüştürülür. (Bu işlemler şunlar olabilir: Süzme, yükseltme, zayıflatma, doğrusallaştırma, çoklama, tetikleme, empedans dengeleme, Analog/Dijital çevirme, gerilim-akım izleme, gerilim-akım ölçekleme vs.)

3.1.8. Belirtici/gösterge (Indicator/display)

Genellikle dönüştürücüden gelen elektriksel işaret, insanların duyuları ile algılayabileceği elektriksel olmayan bir forma (görüntü, ses vs.) dönüştürülür. Bazı durumlarda ise işaret, diğer bir sistemin girdisi olabilir ve bu sistemi aktive edebilir.

Bu durumda “uygulayıcı” (actuator: aktuatör) terimi kullanılır. Bazen de bu işaret, daha sonra kullanılmak üzere “kaydediciye” depolanabilir ya da başka bir yerde kullanılmak üzere diğer bir yere “iletici” ile iletilebilir [6].

3.2. Elektronik Burun

Elektronik Burun; kokuyu tespit eden aktif meteryallerden oluşan, kimyasal bileşenleri elektrik sinyallerine dönüştüren, ardından bilinen kokuları sınıflandırıp, bilinmeyenleri de tanımlayarak, uygun sinyaller haline getiren modüler bir sistemdir.

Burunun bir sayısal elektronik devre gibi evet-hayır prensibine göre çalıştığı düşünülmektedir. Belirli bir koku, belirli bir alıcıda ya bir uyarım meydana getirir ya da getirmez. Dolayısıyla örneğin belirli bir koku, yedi adet alıcısı olan bir alıcı dizisi ile teorik olarak “evet-evet-hayır-evet-hayır-evet-evet” (1101011) şeklinde algılanabilir [8].

Yapay bir koklama sistemi örnekleme ünitesi, kimyasal (genellikle gaz) sensör dizisi, elektronik devre ile beraber örüntü tanıma algoritmasının (pattern recognition algorithm) bir araya getirilmesiyle meydana gelir. Gaz sensörleri genellikle çok geniş bir seçiciliğe sahip olup, bir çok kimyasal bileşiğe karşı tepki vermeye eğilimlidirler. Bu, tek bir kimyasal bileşiğin algılanmasının söz konusu olduğu birçok uygulama için bir dezavantaj gibi gözükmese de, kahve gibi kompleks bir kimyasal bileşiğin algılanmasının söz konusu olduğu uygulamalar için bir avantajdır. Bir kimyasal bileşiğe dizideki birçok sensör tarafından tepki verilmesine rağmen, bu tepkiler genellikle bazı farklılıklar içerir. Sensör dizisinin kimyasal bileşiğin buharını koklamasıyla bir ölçüm veri seti elde edilir. Örüntü tanıma algoritması ile bu ölçüm veri seti daha önce kaydedilmiş ölçüm veri seti ile çeşitli yöntemlerle karşılaştırılarak koku tanımlanmaya çalışılır. Bir kimyasal bileşiğin “parmak izini” (fingerprints) tespit eden böyle bir sisteme “elektronik burun” (e-burun) (e-nose: electronic nose) denilmektedir [8].

Çizelge 3.1. Elektronik burun grupları tarafından kullanılan sensörler .

Aktif Materyal	Sensör Tipi	Hedef Koku/Gaz
Metal oksit kalın filmler	Kemorezistör, Ticari TGS&FIS'ler	Alkol, Keton, Yanıcı materyaller
Metal oksit ince filmler	Düşük güçlü kemorezistörler	No _x , H ₂ , NH ₃
İletken polimerler	Kemorezistörler, kemodiyotlar	Polar Moleküller, organik buharlar, Falokyanin
Elektrokimyasal hücreler	Elektrodlar	NH ₃ , CO, Etanol vb.
Lipid katman	Kemorezistörler	Organik buharlar

Koku algılama üzerine yapılan ilk çalışmanın 1961'de Moncrie tarafından yapıldığı düşünülmektedir. Yaptığı çalışma mekanik bir burun olarak nitelenebilmektedir. Elektronik burun kavramı ilk olarak 1964'te Wilkens ve Hatman, 1965'te Buck ve Dravnieks tarafından kullanılmıştır. Kokuyu sınıflandıran akıllı bir kimyasal algılayıcı olarak elektronik burun kavramı ise 20 yıl sonra İngiltere Warwick üniversitesinde çalışan Persaud tarafından ve 1985'te Japonya Hitachi'de Ikegami tarafından ortaya atılmıştır. "Elektronik burun" bir terim olarak 1980'lerin sonunda ortaya çıkmış ve 1987'de bir konferansta kullanılmıştır. 1989'da NATO İleri Düzey Çalıştay'ında (NATO Advanced Workshop) kemosensörel bilgi işleme konulu bir oturumda, Yapay koku algılama sistemi tartışılmış ve bir Yapay koku algılama sistemi (Artificial Olfactory System) tasarımı ileri sürülmüştür. Elektronik Burun konu başlığıyla ilgili ilk konferans 1990 yılında düzenlenmiştir [8].

Koku algılama sistemi bugünlerde, sadece insanın günlük hayatında değil endüstri alanında da uygulamalara sahiptir. Bu uygulamalar içinde; gıda üretimi kalite kontrolü, güvenlik ve emniyet, çevre gözleme, kapalı alanlarda hava kalitesi kontrolü, sağlık ve tıbbi teşhis, farmakolojik uygulamalar ve askeri amaçlar bulunmakta ve bu alanlar giderek genişlemektedir. İnsan koku alma sistemi bu uygulamalarda halen öncelikli araçtır. Bu alandaki çalışmalar çok pahalıdır. Bunun yanında bu konudaki uzmanlar kısa süreli olarak çalışmakta; yorgunluk, zihni yorgunluk, öznel olma ve tehlikeli kimyasallara maruz kalma gibi olumsuzluklarla karşı karşıyadır [8].

Elektronik burunlar insandaki gibi binlerce kokuyu değil, sadece sınırlı sayıda kokuyu algılayabilmektedir. Bazı gazlar için insan burnunun algılama limitleriyle,

elektronik burunların algılama limitlerinin karşılaştırılması, duyarlılıkları konusunda bir fikir verebilir. İnsan burnu ile CO, CO₂ gibi gazlar hiç algılanamazken; (kokusuz) H₂S ve NH₃ gibi gazlara sensörlerden daha fazla duyarlılık gösterilir [4].

Çizelge 3.2. İnsan burnu (İ) ve elektronik burun (E) algılama limitlerinin bazı gazlar için karşılaştırılması (ppm) [4]

CO		CO ₂		H ₂ S		ASETİK ASİT		SO ₂		NH ₃		Cl ₂		NO ₂	
E	İ	E	İ	E	İ	E	İ	E	İ	E	İ	E	İ	E	İ
30	∞	5000	∞	10	0,14	10	4	2	0,5	50	3	0,5	0,2	5	3

3.3. Elektronik Koku Algılama Yöntemleri

Bu bölümde yapay koku alma yöntemleri ve koku sensörleri üzerinde durulmuştur.

3.3.1. Koku sensörü

Kokunun dalga boyu (ışığı gibi) ya da frekansı (ses gibi) yoktur. Günlük hayatımızda kokular bilinen nesnelere kokularına benzetilerek tanımlanır. Örneğin, bir nesnenin kokusunun balığa benzediği söylenmektedir. Sensör sistemi de kokuları aynı yöntemle tanımaktadır; farklı moleküller seçiciliğe sahip sensör cihazları bir sıra içinde tertiplenmektedir.

Sensör bir kokuyu tespit ettiğinde, o kokunun moleküler yapısına ait bilgiyi taşıyan bir elektrik sinyali üretmektedir. Ardından da sensör sinyallerinin karakteristiği çıkarılmakta, birleştirilmekte ve kokuya ait örnek karşılık olarak kaydedilmektedir. Veritabanında kayıtlı olan kokulara ait örneklerin biriyle eşleştirilerek, sistem analiz edilen kokunun belirli bir koku olduğuna karar vermektedir.

3.3.2. Koku sensörü çeşitleri

Koku sensörleri beş ana başlık altında toplanabilir [3].

İletkenliğe dayalı sensörler

İletkenliğe dayalı sensörler iki alt gruba ayrılmaktadır.

İletken polimer sensörler

Polimer koku sensörlerinin, belirli molekül karışımlarına karşı hassasiyetleri vardır ve çok az bir alıcı dahi olsa hassasiyetlerini göstermemeleri söz konusu değildir. Polimer sensör, kokan duyarlı olduğu maddeden dolayı elektriksel bir direnç göstermektedir. Bu sinyal sinir ağına (Neural Net) beslenmekte ve bilgisayar yazılımı sayesinde sinir hücreleri ağındaki bilgiler örnek tanımla yöntemlerini kullanarak analiz edilmektedir. Böylece koku tespit edilmiş olmaktadır. Bu sensör tipinin olumsuz yanı sadece polimer maddesinin hassas olduğu ve harekete geçtiği maddeleri tanımlaya bilmekle sınırlı olmasıdır [3].

İletken polimerlerin, koku sensörü elementi olarak seçilmesinin nedeni şu şekilde açıklanabilmektedir:

Oda sıcaklığında sensörler hızlı yüze çekme ve dışa verme (adsorption and desorption) hareketleri göstermektedir. Sensör elementleri ısıtma işlemine gerek duyulmadığından düşük güç harcamaktadır. Polimerin yapısı, kimyasal bileşiklerin sınıflandırma özellikleriyle yakından ilgilidir [9].

İnce polimerik filmler, patlayıcılardaki uçucu nitrojen tabanlı bileşikler gibi kimyasal ileticilere benzemektedir. Bunun bir örneği karbon siyah polimer karışımlarıdır. Bu özel metod; uçucu maddelerin (aseton, benzen, etanol, metanol, nitrometan, toluen vb.) bileşenlerini ayırt eden düzenekteki gibi çoklu algılama sistemi temeline dayanmaktadır. Polimer ağı bir sünger gibi çalışmakta ve analiz edilen maddeyi emerken şişmektedir. Aynı anda, direnç artar çünkü materyalin içinde bulunan iletken karbon siyah yollarının önü kesilmektedir. Analiz edilen madde geri çekildikten

sonra polimer eski durumuna geri dönmekte ve iletici yollar tekrar açılmaktadır. Ardından da verilerin konsantrasyonlarını ve kimyasal bileşenlerini belirlemek için sinirsel örnek tanımlama ağı (pattern recognition neural net) yazılımı tarafından değerlendirilmektedir [9].

İllinois Üniversitesinden, kimyacılar Kenneth Suslick ve Neal Rakow, basit, hızlı, ucuz ve kokuları görselleyerek çalışan bir yapay burun yapmışlardır. “Koku görme” (Smell - Seeing) olarak adlandırılan bu teknik, metal atomlarına yapışan yuvarlak şekilli metaloporfirinler (metalloporphyrins) olarak bilinen uçucu molekül hassasiyetli kaplanmış boya düzeneğinde ortaya çıkan renk değişimleri prensibine dayanmaktadır.

Bir anlamada bu teknik, turnusol kağıdının sıvının asit yada baz olduğunu anlamak için kullanılması yöntemine benzemektedir. Yöntemde bu işlem genelleştirilerek, kimyasal özelliklerin tümü, diğer kimyasallarla bağlantıya geçtiğinde renk değiştiren farklı boya dizileri tarafından ortaya çıkarılmaktadır. Dizideki renk değişimleri her buhar molekülüne ait tek bir renk parmakizi (color fingerprint) bırakmaktadır.

Sensör dizisini oluşturmak için, herbiri farklı renklerden oluşan seri halindeki küçük noktalar, kağıt, plastik bir tabaka veya camın üzerine boyanmaktadır. Ardından dizin, koku yayan bir maddeye maruz bırakılmadan önce ve sonra herhangi bir tarayıcı veya sıradan bir dijital fotoğraf makinesi ile resmedilmektedir.

Önceki ve sonraki görüntüler kıyaslanarak, kokunun renk değişim dokusu oluşturulmaktadır. Ardından bu renkler laboratuvardaki renk parmakizleriyle karşılaştırılarak, kimyasal bileşik tespit edilmektedir.

Bu sistem prensiplerine dayanan yapay burunlar, gıda endüstrisinde koku, eklenti ve bozulmaları, parfümeride sahte ürünleri, gümrükleme ve kontrol noktalarında yasaklanmış bitki, meyve ve sebzeleri ve kimyasal çalışma alanlarında zehir ve atıkları tespit etmek için uygulama alanı bulmaktadır.

Koku görme prensibine dayanan yapay burunların avantajı, kullanılan diğer yöntemlerin aksine sensör, değişken nem ortamlarından etkilenmemektedir. Neme bağlı kalmadan kokuların tespit edilmesi yapay burunlarda önemli bir avantajdır [2].

Piezo elektrik etki ve Quartz Kristal Rezonatörler(QCR)

Quartz rezonatör koku sensörleri, duyarlı bir zarla kaplı piezoelektrik quartz kristal osilatörlerden oluşmaktadır. Koku moleküllerinin, zar üzerinde yüzeye çekilmesi artan kütle nedeniyle rezonans frekansında azalmaya yol açmaktadır. Bu frekans değişikliği, sensör çıktısı olarak kullanılabilir ve aygıtın yanıtı farklı zar (membrane) materyalleri kullanılarak çeşitlendirilebilmektedir.

Selülozlar, gaz kromatografik sabit gaz materyalleri ve lipidler (hem doğal hem sentetik) gibi bir çok zar materyali görüntülenmiştir. Frekans değişiklikleri dizideki en büyük değişiklik veya örnek (pattern) vektörünün boyu ile ilgili olarak normalize edilmiştir. Belirli bir analiz edilen koku kümesi arasındaki farklılıkları vurgulamak için bir örnekteki yanıt (response) örneği diğerlerinden çıkarılmaktadır. Bir dizi sensör, alkollü içecek, parfüm ve kokulu maddeler üzerinde denenmiştir. Ana bileşen analizi (Principal Component Analysis) çok değişkenli verilerdeki farklılıkları görüntülemek için kullanılmış ve tanımlama (identification) işlemi ise örnek tanımlama sinir ağı (Neural Network Pattern Recognition) ile yapılmıştır [10].

Örnek uygulamamızdaki sensör dizisinin Quartz Kristal Rezonatörlerden oluşmasından dolayı piezoelektrik etki ve Kuartz Kristal Rezonatörleri daha detaylı olarak inceleyelim.

Piezoelektrik Etki

“Piezo” (press) kelimesi, sıkıştırma anlamında Yunanca “piezen” önekinden gelmektedir. Pierre ve Jaques Curie kardeşler (1880: 90) tarafından 1880’de piezoelektrik etki keşfedildi. 1917’de P. Langevin tarafından su içinde ses

dalgalarının üretilmesi ve algılanmasında x-kesimi kuartz (quartz) plakalarından yararlanılmasından sonra piezoelektrik etkinin kullanımı artmıştır [6].

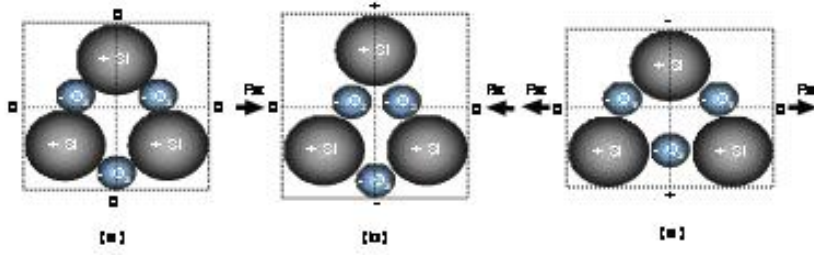
Piezoelektrik malzemeler, “doğal” ve “yapay” olmak üzere iki temel gruba ayrılır. Doğal olanların mekanik ve ısı kararlılıkları yüksektir ve frekans cevapları iyidir. Yapay olanların (özel işlemler uygulanarak piezoelektrik etki kazandırılanlar) ise çıkış gerilimleri veya duyarlıkları yüksektir.

Piezoelektrik etki bütün maddelerde görülmemektedir. Simetrik yük dağılımına sahip maddeler, piezoelektrik özelliğe sahip değildirler. Kalıcı kutuplaşmış malzemeler tarafından bu etki gösterilir. Mekanik şekil değiştirmeler ile simetri merkezi olmayan kristallerde yüklerin konumları birbirlerine göre değiştirilerek, kutuplaşmaya sebep olunabilir. Şiddetli bir elektrik alanı altında ısıtılan ferroelektrik maddelerde de aynı özellik görülmektedir. Kristallerin kesilme doğrultusu ile oluşan etkinin büyüklüğü belirlenebilmektedir [10].

Piezoelektrik malzemelerin kararlılık, yüksek çıkış, sıcaklıktan ve nemden etkilenmeme, kolay şekil alma gibi özelliklere sahip olmaları istenilir. Bu özelliklerden en önemlisi ise kararlılıktır. En kararlı piezoelektrik ve ferroelektrik olmayan malzemelerden birisi de kuartzdır (quartz) SiO_2 . Oda sıcaklığında düşük sıcaklık katsayısına sahip kuartz malzemeler, çıkışları çok küçük olmalarına rağmen, kararlı olmaları nedeniyle osilatörlerde ve sensör uygulamalarında sıkça kullanılır. Bunun için kuartz malzemenin çıkışı yükseltilir. Buna karşılık örneğin roşel (rochelle) tuzu $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ kristalinin yüksek bir çıkışı olmasına rağmen, nemden kolay etkilenir ve maksimum çalışma sıcaklığı $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Baryum titanatın BaTiO_3 piezoelektrik duyarlığı roşel tuzundan daha az olmasına rağmen, daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda kurşun titanat türü seramikler tercih edilmektedir [10].

Piezoelektrik etkinin 1927'de A. Meissner tarafından önerilen modeline göre: Kuartz (SiO_2) kristali, bir silikon (Si) ve iki oksijen (O_2) atomundan oluşur. x, y ve z eksenlerinden kesilen tek bir kuartz kristal hücrede, 3 silikon (Si) atomu ve 6 oksijen

(O) atomu vardır. Oksijenler 3 çift (O₂) olarak kümelenir. Her silikon atomu 4 pozitif yük, her bir çift oksijen atomu 4 negatif yük taşır. Bu yüzden bir gerinime maruz kalmayan kuartz hücre elektriksel olarak nötrdür [6].

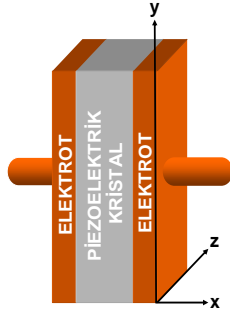


Şekil 3.2. Kuartz kristalindeki piezoelektrik etki (a) Nötr piezoelektrik hücre, (b,c) Bir basma veya çekme kuvveti nedeni ile piezoelektrik hücre [6]

Piezoelektrik kristalin x eksenine boyunca bir kuvvet, karşılıklı olarak zıt yönlerden kristalin iki yüzeyine uygulanırsa; silikon atom tarafında pozitif yük, oksijen atom çifti tarafında negatif yük birikir. Bundan dolayı kristalin y eksenine doğrultusundaki diğer iki yüzeyinde bir elektrik yükü [$Q=d.F$; d: Kristalin yük duyarlığı C/N, F: Uygulanan kuvvet N] oluşur. Çıkış geriliminin [$E=Q/C$] büyüklüğü ve polaritesi, uygulanan kuvvetin büyüklük ve yönüne bağlıdır. Eğer kristal x eksenine boyunca karşılıklı olarak zıt yönlerden uzatılırsa; y eksenine doğrultusundaki diğer iki yüzeyinde bu kez ters polariteli bir elektrik yükü oluşur. Kısaca piezoelektrik kristalin denge durumu, dışarıdan uygulanan bir kuvvet ile bozulur. Bu etkiye “piezoelektrik etki” denilir. Eğer kuvvet bir süre daha uygulanmaya devam edilirse, yükler içsel kaçak ve sızıntılardan dolayı tekrar nötrleşir. Bundan dolayı bir piezoelektrik malzeme kararlı durum yerine, değişen kuvvetlere karşı tepki verir. Yani piezoelektrik malzemeler DC değil, AC elemandırlar [11].

Yüksek frekanslı alternatif gerilim farkıyla, kristalde yüksek frekanslı salınım üretilir. Bunun sonucunda kristal yüzeylerinin bitişiğindeki ortamda basınç dalgaları meydana gelir. Bu, ses üstü jeneratörlerin çalışma prensibini oluşturur. Piezoelektrik etki, aynı zamanda kristale doğru kuvvet uygulanmasıyla, istenilen frekansın alınması ve yükseltilmesi için de kullanılabilir [6].

Piezoelektrik kristal mekanik enerjiyi elektriğe, elektriği mekanik enerjiye dönüştürür yani piezoelektrik etki geri dönüşümlüdür. Elektrik yükünün alınabilmesi için kristal kesiminin zıt taraflarına iletken elektrotların yerleştirilmesiyle, elektrotlarla beraber dielektrik piezoelektrik malzeme bir kapasitör oluşturur. Piezoelektrik malzemelerdeki bahsedilen iki olay aşağıdaki formüllerle ifade olunabilir [7].



Şekil 3.3. Piezoelektrik kristal dönüştürücü

$$\xi = g F \quad (3.1.)$$

ξ : Gerilim ile oluşturulan elektrik alanı

g : Elastikiyet modülü sabiti

F : Uygulanan kuvvet

$$\epsilon = d \xi \quad (3.2.)$$

ϵ : Elektrik alanı ile oluşturulan gerinim

d : Piezoelektrik sabiti

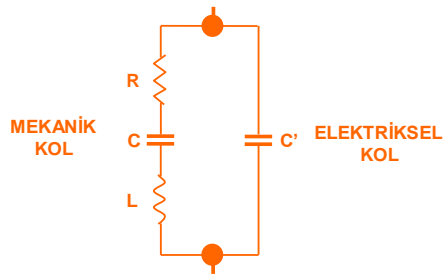
ξ : Gerilim ile oluşturulan elektrik alanı

Piezoelektrik malzemelerin elektriksel özelliklerinin bozulmaya başladığı belirli sıcaklıklar vardır. Yani piezoelektrik duyarlık sıcaklığa bağlıdır. Örneğin, kuartz için duyarlık, 1 °C'lik sıcaklık değişiminde % -0,016 düşer [6]. 20 °C'deki piezoelektrik kuartz malzemenin özellikleri Çizelge 3.3.'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Piezoelektrik kuartz malzemenin özellikleri (20 °C'deki) [6]

ÖZELLİKLER	KUARTZ
Yoğunluk ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	2,65
Dielektrik sabiti ϵ_r	4,5
Elastik modülü (10^{10} N/m)	7,7
Piezoelektrik sabiti (pC/N)	2,3
Elektromekanik kuplaj sabiti (%)	10
Akustik empedans ($10^6 \text{ kg/m}^2\text{s}$)	14,3

Alternatif gerilim devresindeki bir piezoelektrik kristal dönüştürücü, elektriksel bir eşdeğer devre ile temsil edilebilir [6].



Şekil 3.4. Piezoelektrik kristal dönüştürücünün elektriksel eşdeğer devresi

Butterworth tarafından “Kalınlık Makaslama Modunda” (TSM: Thickness Shear Mode) titreşen bir rezonatörün Şekil 3.4.’deki gibi elektriksel bir eşdeğer devre ile temsil edilebileceği gösterilmiştir. Van Dyke (1945: [257,171]) tarafından elektriksel eşdeğer devre elemanlarının her biri, rezonans halindeki piezoelektrik kristal

rezonatörün fiziksel özellikleriyle ilişkilendirilmiştir. Bu devre, “Butterworth-Van Dyke” elektriksel eşdeğer devresi olarak da adlandırılmaktadır [12].

Çizelge 3.4. Piezoelektrik kristal dönüştürücünün elektriksel eşdeğer devre elemanlarının fiziksel karşılıkları

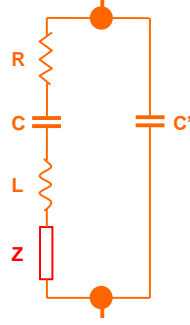
ELEMAN	BİRİMİ	FİZİKSEL KARŞILIĞI	
R	DİRENÇ	Ohm	İç sürtünme ile kaybolan enerji
C	KAPASİTÖR	Farad	Kristalin hacmi, esnekliği, titreşimlere uyumluluğu
L	İNDÜKTÖR	Henry	Kristalin kütlesi
C'	KAPASİTÖR	Farad	Kristalin iki elektrot arasında olmasından kaynaklanan sabit kapasite

Rezonans durumunda sistemin elektriksel davranışını mekanik kol (R, C, L); rezonanstan uzak durumlarda elektriksel kol (C') belirler. Elektriksel eşdeğer devre elemanları R, C, L, C' aşağıdaki gibi verilir [12].

$$R = \eta/(\mu C) ; C = (8K^2C')/(N\pi)^2 ; L = 1/(\omega_s^2 C), (\omega_s=2\pi f_s) ; C' = (\epsilon A)/h_s \quad (3.3)$$

- A : Metal elektrotların yüzey alanı
 h_s : Kuartz kristalin kalınlığı
K : Kuartz kristalin elektromekanik kuplaj katsayısı
 ϵ : Kuartz kristalin dielektrik katsayısı
 μ : Kuartz kristalin (makaslama) sertliği
 η : Kuartz kristalin vizkositesi
 f_s : Kuartz kristal rezonatörün seri rezonans frekansı

TSM kuartz kristal rezonatörün yüzeyinin bir algılayıcı tabaka ile kaplanması durumunda, Şekil 3.5.'deki gibi elektriksel karakteristik etkilenir [11].



Şekil 3.5. Yüzeyi algılayıcı bir tabaka ile kaplanan rezonans durumundaki TSM kuartz kristal rezonatörü temsil eden elektriksel eşdeğer devre [11]

Kuartz Kristal Rezonatörler (QCR: Quartz Crystal Resonators)

Rezonatörler, belli bir frekansta çok düşük enerji kaybıyla titreşebilirler. Mekanik rezonatörler, çok yüksek kalite faktörlerinin olması; sıcaklık değişimlerine, yaşlanmaya karşı stabil olmaları nedenleriyle haberleşme sistemlerinde frekans seçici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [12].

Kimyasal bir algılayıcı tabaka ile kaplanmış kuartz kristal rezonatörlerin kimyasal sensör olarak kullanımı, 1964 yılında King tarafından gaz kromatografisinde dedektör olarak önerilmiştir [13].

QCR'ler elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye çeviren elektromekanik dönüştürücülerdir. QCR'lerin metal elektrotlarına bir alternatif gerilim uygulandığı takdirde, kuartz kristalin piezoelektrik özelliğinden dolayı, metal elektrotlar arasında kuartz kristalin kalınlığı boyunca akustik "makaslama" (shear) dalgaları oluşur. Bu dalgaların frekansı, gerilim kaynağının frekansına eşittir. Gerilim kaynağının frekansı, kuartz kristalin mekaniksel rezonans frekansına eşit olduğu zaman, kuartz kristalde oluşan dalgaların genliği maksimuma ulaşır [11].

Sensör uygulamalarında, kuartz kristalin yüzeyindeki kütle değişimlerine en duyarlı titreşim (rezonans) modu "Kalınlık Makaslama Modu" dur [11].

QCR'lerin istenen modda titreşebilmesi ve diğer modların bastırılabilmesi, kristalin uygun doğrultularda kesilmesine; uygun bir geometride olmasına; kristal yönelimine; kristalin tutturulduğu yapıya ve sürücü osilatör devresine bağlıdır. TSM'de titreşmesi istenen bir kuartz kristalin (döndürülmüş y-kesimler olan) AT veya BT kesilmiş olması gerekir. AT-kesilmiş bir kuartz kristal, kalınlığı y eksenine doğrultusunda; uzunluğu x eksenine doğrultusunda olan ve uzunluğu doğrultusunda (x-ekseni) saat ibresinin tersi yönünde $35^{\circ}15'$ döndürülmüş bir tabakadır. Bir piezoelektrik QCR doğal ya da sentetik tek bir kuartz kristalinden kesilebilir [11].

İlk olarak Sauerbrey (1959: 206-222, 260-262) tarafından ince metal film kaplamada, film kalınlığını belirlemek amacıyla titreşen bir kuartz kristali kullanılmıştır. Sauerbrey tarafından TSM'de titreşen AT-kesim kuartz kristalin rezonans frekansındaki değişim (Δf) ile kuartz kristalin yüzeyindeki ilave kütle değişimi (Δm) arasındaki ilişkiyi veren matematiksel bir ifade (Sauerbrey denklemi) geliştirilmiştir [11].

Kuartz kristalin rezonans frekansı (f_0), yüzeyindeki kütle değişiminden (Δm) dolayı kayma frekansı (Δf) kadar değişir. Kuartz kristalin rezonans frekansı (f_0), kristalin kalınlığı (d) ve dolayısıyla kristalin kütlesi (m) ile ters orantılıdır [4]:

$$f_0 = N/d \quad (3.4.)$$

f_0 : Kuartz kristalin rezonans frekansı

N : Kuartz kristalin frekans sabiti

(Oda sıcaklığında AT-kesim için: $N_{AT}=0,168$ MHz)

d : Kuartz kristalin kalınlığı

$$m = \rho Ad \quad (3.5)$$

m : Kuartz kristalin kütlesi

- ρ : Kuartz kristalin yoğunluğu
 A : Kuartz kristalin kesit alanı
 d : Kuartz kristalin kalınlığı

Kristal kütlesindeki pozitif yöndeki bir değişim ($+\Delta m$), rezonans frekansında negatif yönde bir değişime ($-\Delta f$) neden olur.

$$\Delta f = -f_0 \cdot (\Delta m/m) \quad (m \gg \Delta m \text{ ise}) \quad (3.6)$$

Kayma frekansı (Δf) aşağıdaki denklem ile bulunabilir [4]:

$$\Delta f = -C_f f_0^2 (\Delta m/A) \quad (3.7.)$$

- Δf : Kuartz kristalin rezonans frekansındaki kayma (Hz)
 C_f : Sonsuz kalınlıktaki kuartz kristalin Sauerbrey kütle duyarlık sabiti
(Hz.cm²/g) (AT-kesim kuartz kristal için: $C_f = -2,3 \times 10^6$)
 f_0 : Kuartz kristalin rezonans frekansı (Hz)
 Δm : Kuartz kristalin yüzeyindeki ilave kütle değişimi (g)
 A : Kuartz kristalin yüzeyindeki algılayıcı tabakanın alanı (cm²)

Sonsuz kalınlıktaki kuartz kristalin Sauerbrey kütle duyarlık sabiti (C_f) [13]:

$$C_f = f_0^2 / (\rho N) \quad (3.8.)$$

- ρ : Kuartz kristalin yoğunluğu (2649 kg/m³)
 N : Kuartz kristalin frekans sabiti

AT-kesim kuartz kristalin frekans sabiti (N_{AT}), kuartz kristalin kalınlığı doğrultusunda yayılan yatay makaslama dalgalarının hızının (v_s) yarısına eşittir. Kalınlığı rezonans dalga boyunun yarısına eşit kuartz kristal için N_{AT} [13]:

$$N_{AT} = (v_s/2) = 2h_s f_0 \quad (3.9.)$$

v_s : Kuartz kristal içindeki makaslama dalgasının hızı

h_s : Kuartz kristalin kalınlığı

Kuartz kristal içindeki makaslama dalgasının hızı (v_s) [10]:

$$v_s = (\mu/\rho)^{1/2} \quad (3.10.)$$

μ : Kuartz kristalin makaslama kalınlığı

ρ : Kuartz kristalin kütle yoğunluğu

Bölüşüm katsayısı (partition coefficient) (K) algılayıcı tabaka yüzeyindeki analit moleküllerinin hacimsel konsantrasyonunun (C_L), kendi gaz fazındaki konsantrasyonuna (C_G) oranıdır [14] :

$$K = C_L/C_G \quad (3.11.)$$

C_L : Algılayıcı tabaka yüzeyindeki analit moleküllerinin hacimsel konsantrasyonu

C_G : Analit moleküllerinin kendi gaz fazındaki konsantrasyonu

C_L değeri, kuartz kristal yüzeyine gazların ad/absorbe olması nedeniyle gerçekleşen rezonans frekansındaki kaymadan (Δf_G) ve kuartz kristal yüzeyine algılayıcı tabakanın kaplanması nedeniyle gerçekleşen rezonans frekansındaki kaymadan (Δf_L) yararlanılarak hesaplanabilir [14]:

$$C_L = (\Delta f_G/\Delta f_L) \cdot \rho_L \quad (3.12.)$$

Δf_G : Kuartz kristal yüzeyine gazların ad/absorbe olması nedeniyle

gerçekleşen rezonans frekansındaki kayma

Δf_L : Kuartz kristal yüzeyine algılayıcı tabakanın kaplanması nedeniyle gerçekleşen rezonans frekansındaki kayma

ρ_L : Algılayıcı tabakanın yoğunluğu

Bir analitin algılanabilmesi amacıyla, bir piezoelektrik kuartz kristalin yüzeyi genellikle ilgili analite karşı duyarlı, seçici uygun bir kimyasal algılayıcı tabaka ile ince bir film halinde kaplanır. Analit moleküllerinin kuartz kristal yüzeyindeki bu kimyasal algılayıcı tabaka tarafından adsorplanması sonucu kuartz kristalin kütledeki değişim, yukarıda da bahsedildiği üzere rezonans frekansında bir değişime neden olur. Kısaca analitin kütlesine/konsantrasyonuna bağlı olarak rezonans frekansı değişir. Kuartz kristal yüzeyinde biriken kütle miktarı çok küçük olduğu için, bu metoda “mikro-gravimetrik” veya “mikro-balans” teknik de denilmektedir [11]. Bu metod özellikle hidrokarbonlar, alkoller ve aromalar gibi nispeten büyük moleküllerin dedeksiyonuna elverişlidir.

QCR sensörlerin rezonans frekansları, ortamdaki analit moleküllerinin çeşit ve konsantrasyonuna bağlı olduğu kadar; kullanılan kaplama malzemesinin moleküler yapısına, kalınlığına, elektriksel özelliklerine ve ayrıca kristalin mekanik bağlantısına ve sıcaklık vb. gibi faktörlere de bağlıdır [11].

Yüksek duyarlılıkları, cevap sürelerinin kısıtlı olması, oda sıcaklığındaki sıcaklık katsayılarının küçük olması, kolay üretilebilirlikleri, mikroelektronığa uygunlukları, düşük maliyetli olmaları vb. gibi nedenlerden ötürü; kuartz kristaller sensör uygulamalarında tercih edilmektedir.

Bu metodun kullanıldığı sensörlere bir örnek “osilasyonlu higrometre” olup, bir osilatör devresinin parçası olan soğutulmuş ince piezoelektrik kuartz kristal plakasının üzerine biriken nem ile kütle değişiminin algılanması prensibi ile çalışır [6]. Diğer bir örnek olarak, bir piezoelektrik kuartz kristalin üzerinde enzim immobilizasyonu ile gerçekleştirilen enzim biyosensörleri, enzim moleküllerine bağlanan örnek analitler ile kütle değişiminin algılanması prensibi ile çalışır.

Günümüzde QCR'ler uzay uygulamalarında da optik yüzeylerdeki kirliliğin detekte edilmesinde, dış ortam gazlarının ve bileşenlerinin ölçülmesinde termogravimetrik analiz yardımıyla kullanılmaktadır [15].

QCR'da Kaplama Yöntemleri

“Damlatma” (smearing) yönteminde, kaplama yapılan ortamdan çok fazla etkilenilir. Kaplama çözeltisinin hızla buharlaşması nedeni ile homojen bir filmi tekrarlı olarak elde etmek gayet güçtür. Bundan dolayı bu yöntemde kaplamalar düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir [11].

“Jet püskürtme” (jetspray) yönteminde, kaplanılacak olan kimyasal algılayıcı madde önce uçucu bir çözücü içinde çözülür. Bu kaplama çözeltisi, kuartz kristalinin yüzeyine basınç denetimli olarak, belli bir taşıyıcı gaz (azot N_2) yardımıyla püskürtülerek; kaplanan madde miktarı ve kalınlığının yol açtığı frekans kayması (Δf), kullanılan bir frekansmetre ile ölçülerek izlenir. Bu yöntem sayesinde kaplanan madde miktarı, kalınlığı kolaylıkla denetlenmekte ve oldukça kaliteli homojen filmler tekrarlı olarak elde edilebilmektedir. Damlatma yönteminin aksine, bu yöntemde elde edilen algılayıcı tabakalar daha duyarlıdır [15].

QCR sensörlerde algılayıcı tabaka kaplama kalınlığı artırıldıkça sensör duyarlılığı ve cevabındaki artış belli bir noktaya kadar devam eder, optimum tabaka kalınlığından sonra ise sensör cevabında azalış veya düzensizlikler görülebilmektedir [11].

QCR'da Adsorpsiyon ve Desorpsiyon

Adsorpsiyon, uçucu moleküllerin uygun bir yüzeye tutunması olarak tanımlanmaktadır. Adsorplanan maddeye “adsorbat”, adsorplayan maddeye “adsorban” veya “substrat” adı verilir. Adsorpsiyon olayının tersi “desorpsiyon” olarak adlandırılır. Adsorpsiyon hızı daha fazla olan madde, adsorpsiyon hızı daha düşük olan madde ile adsorban yüzeyinde yer değiştirir. Bu olaya “elüsyon” denilir. Moleküller ve atomlar yüzeylere iki yolla tutunabilirler. “Fizisorpsiyonda” tutunan

ile tutan arasında bir Van Der Waals etkileşimi vardır. “Kemisorpsiyonda” moleküller veya atomlar genellikle bir moleküler bağ (hidrojen/dipol bağlar) oluşumuyla yüzeye bağlanırlar. Adsorpsiyon olayı “hızlı” gerçekleşen bir olaydır ve adsorbanın doymuşluğa yaklaşması oranında hız azalır. Adsorpsiyon “seçimsel” (selective) bir olaydır, yani aynı bir adsorban tarafından bazı gazlar az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmaz. Adsorbanın birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gaz miktarı, gazın konsantrasyonu veya kısmi basıncı ile orantılıdır; ancak adsorban doyduğunda gazın basıncının artırılmasının bir etkisi yoktur [16].

Yüzey akustik dalga tabanlı sensörler

Yüzey akustik dalga (surface acoustic wave) cihazları piezoelektrik tabakalar (örn. quartz) üzerindeki ince filmle kaplanmış elektrotlardan oluşmaktadır. Uygulanan bir radyo frekans voltajı, Rayleigh yüzey akustik dalga (YAD) (örn. yüzey osilasyonu) üretmektedir. Kokuların kaplama üzerindeki yüzeye çekilmesi yoğunluğunu ve elastik modüllerini artırır, böylece frekansda değişikliğe yolaçan dalgaya zarar verir. Basınç ve ısı etkilerini dengelemek için örnek sensör, genelde referans YAD aygıtına bağlanır ve frekans referansı değişikliği tespit edilir [6].

YAD, piezoelektrik tabaka materyali yüzeyine akustik dalga yayarak ve dalgaları toplayarak çalışmaktadır. Eğer yüzeye çekilen herhangi bir molekül değişime uğramış yüzeyde mevcut ise, dalga özellikleri (örn. harmonik içerik, faz, genlik vb.) ev sahibi – misafir etkileşimine benzer bir şekilde değişmektedir. Akustik dalga, inter-dijital transdüserin radyo frekansına uygulanmasıyla ortaya çıkmaktadır. Inter – dijital transdüserler, ince metal parmak benzeri yapıya sahiptir ve yüzey dalgasının tespit ve yayılmasında kullanılmaktadır. Yüzey için tek bir kristal yönlendirmeye uygun olarak seçimi, yüzeyde akustik dalga yayınlanmasına yol açacaktır [17].

YAD sensörlerinin avantajı, her bir koku molekülü için miktar ve nitelik analizi yapabilmesidir. Bu tip sensörlerde normal çalışma frekansı 500 MHz’dir. Sensörde yüzey sıcaklığı, farklı analizler yapılırken sensörün sıfırlanması için gereken buhar

buğusunun oluşturulmasında, yüzeyi soğutan küçük bir termoelektrik element tarafından kontrol edilmektedir [18].

MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effective Diod)'ler

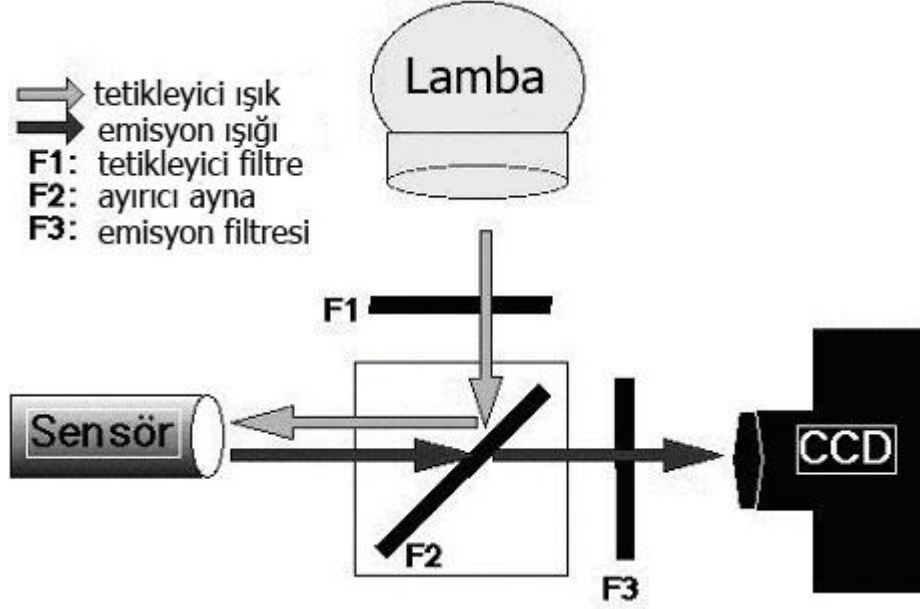
MOSFET'ler, iletkenlik voltaj karakteristiğinde gaz molekülleri bir değişme oluşturmasından dolayı, gaz dedektörü olarak konfigüre edilmişlerdir. Çeşitli boyutlarda zelolit kaplamalarla değiştirilen 4 MOSFET sensörü üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Gazın maruz kaldığı değişim kapasite oranı her bir sensör için sinyal olarak kullanılmıştır. Örnekler bir dizi çözülebilir gaz, amonyak ve hidrojen için oluşturulmuştur. MOSFET'in kullanıldığı palladyum ve platinyum 3 farklı ısıda uygulanmış ve hidrojen konsantrasyonunda amonyak, etan ve etanolun olup olmadığını anlamak için kullanılmıştır. İridyumlu üçüncü MOSFET daha sonra kullanılmış ve aygıtlar 6 farklı ısıda işlem görmüştür [18].

Optik Sensörler

Fiberoptik koku sensörleri, canlı koku alma sistemindeki bir dizi olfaktörel sinir reseptörleri gibi bir dizi kemosensörlerden meydana gelmiştir. Olfaktörel algılayıcının bilgisayardaki simülasyonuna, algıladığı maddeye göre zamanla değişen giriş bilgilerini göndermektedir. Şekil 3.6.'de görüldüğü gibi bu sistemde zamana göre değişen değerlerin kaydedilmesi için basit bir CCD kamera kullanılmıştır. Olfaktörel algılayıcı, koku tipine göre değişen sinirsel uyarım örneğini oluşturmakta ve bu örnek Zaman Gecikmeli Sinir Ağı (Delay Line Neural Network) tarafından tanınmaktadır. Böylece olfaktörel algılayıcı ve DLNN kombinasyonu tanımlama ve yoğunluk bilgilerini iki farklı kod olarak çıkış ünitesine taşımaktadır [18].

Sensör tasarımı, renk azalmasını yükseltmek için kullanılır ve kavramsal olarak oldukça basittir. Mavi ışık yayan diyot (LED), floresanı harekete geçirme kaynağı olarak kullanılmaktadır. Diyottan yayılan ışık, ışık demetine odaklanan bir lensten geçip, filtreye aktarılmakta, polimer filmde etkili olması için 370 mm'lik dar bir alanda ışığın geçmesini mümkün kılmaktadır. Polimer film borosilikat cam tabakaları kaplamaktadır. Bu da yayılan ışığın düzlemsel dalgalar oluşturmasını

sağlamaktadır. Pompa, gazları içeren havayı tabakalara çekmektedir. Fotoçoğaltıcı (fotomultiplier) dedektör, ışık yoğunluğunda azalmayı fark edip, alarmı harekete geçirmektedir [17].



Şekil 3.6. Optik bloğun diyagramlarıyla ifade edilmesi [19].

Spektrometri tabanlı sensörler

Spektrometri tabanlı sensörler gaz ve kütle olmak üzere iki alt başlığa ayrılmaktadır.

Gaz kromatografisi

Gaz kromatografisi çeşitli tekniklerden oluşmaktadır. Bu tekniklerin hepsi de, kromatografi sütunu için kaplanması amacıyla, kullanılan emilmiş katı materyal tercihen azalan moleküler ağırlık sırasında emilmiş karışımı, bileşenlerine ayırmaktadır. Her bir gaz kendine özgü tutma (retention) süresi ya da kromatogramda görülen simetrik tepenin ortasına kadar geçen süre ile ifade edilmektedir [20].

Kütle Spektrometrisi

Kütle spektrometresi cihazında her bileşimin kütle spektromları alınarak, bu sonuçlara göre o bileşikler tanınmaktadır. Yapılan bu işleme kütle spektrometrisi denilmektedir [11].

3.4. Koku İşleme

Bu bölümde kokunun algılanma süreçleri detaylandırılmaktadır.

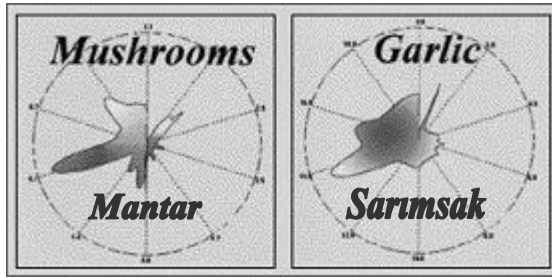
3.4.1. Sensörden gelen bilginin elektronik sinyallere çevrilmesi

Koku Görme yönteminde; örnekler renk parmakizi (color fingerprints) kütüphanesi ile kıyaslanarak, mevcut kimyasal bileşiklerin niteliği ve miktarı hızlı bir şekilde tanımlanabilir [21].

Polimer ağ, analiz edilen maddeyi emerken aynı bir sünger fonksiyonu görmekte ve genişmektedir. Aynı anda, direnç artar çünkü materyalin içinde bulunan iletken siyah karbon yollarının önü kesilmektedir. Analiz edilen madde geri çekildikten sonra polimer eski durumuna geri dönmekte ve iletici yollar tekrar açılmaktadır.

Geleneksel floresans algılamasında, genellikle analiz edilecek madde ile etkileşime geçmesi için izole edilmiş monomerler kullanılmaktadır. Monomerik molekül, sabit ışık altında iken; ışık, monomerik ünitelerle analiz edilen madde etkileşime geçinceye kadar yayılmaya devam etmektedir. Sonuç olarak, analiz edilen madde monomerik molekülün frekansını düşürmektedir. Sinyalin sesinin yükseltilmesi için katı, sert, üç boyutlu, kapalı gruplarla çekilen omurgadan meydana gelen polimerler sentez haline getirilmiştir. Moleküllerin difüzyonunu geliştiren ve küçük moleküller barındıran, filmlerin içindeki polimer form boşluklarının sert ve üç boyutlu yapısıdır [19].

YAD sensörü, gaz basıncı yoğunluğunun algılanma yeteneği temeline dayanmaktadır. Gaz basıncı, hem maddenin kendisinin hemde sıcaklığının bir fonksiyonudur. Bu nedenle, kristalin yüzey sıcaklık derecesi sürekli kontrol edilmelidir. Kristalin sıcaklık derecesine yakın gaz basıncıyla analizi yapılan madde, kristal yüzeyi üzerinde daha uzun kalacaktır ve sıcaklık derecesinin üzerindeki buhar basıncıyla algılanması onlardan daha kolay olacaktır. Bu özellik, uçucu olmayan buharlardan uçucu olanları ayırmak için genel bir yöntem sağlamaktadır [22].



Şekil 3.7. Mantar ve sarımsak kokusunun grafiksel olarak gösterilmesi [22].

Mantar kokusu, en yüksek noktalardan oluşan bir bileşik kümesinden ayrıştırılmış ve genellikle sulfurouz ve hem en yüksek kromatogramlar hem de gaz parmakizi (vaporprint) imajı olarak gösterilmiştir. Bileşenlerin tutma süreleri, yazılımdaki sensör sinyallerinin azaltılmış düzeneğini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu yolla yazılım, analiz edilen nesneyle ilgili alarm düzeyini ayarlama ve basit sensör düzenlerini tanımla işlemini yapabilmektedir.

Çevreye duyarlı floresan boyalar, benzersiz bir dizi optik sensörün biçimlendirdiği ve kimyasal ve fiziksel özelliklerinin çeşitlilik arzettiği polimerlerle birleştirilmektedir. Kısa gaz palsleri, yapay sinir ağlarının takibeden koku algılama ve tanımlama işlemleri için öğrenilen bir dizi farklı geçici yanıtları (response) yükseltmektedir [23].

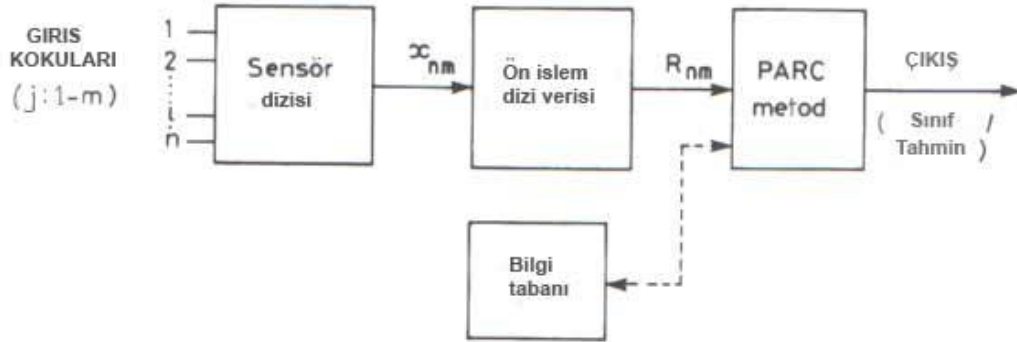
Koku görme metodunda ise koku işleme süreci, turnusol kağıdı mantığıyla, eğer bir çözeltinin asit olup olmadığını saptanmak istenirse, kağıdın maviden pembeye dönüp dönmediğinin bakılması gibidir. Sadece bu işlem biraz daha genelleştirilerek, farklı kimyasallarla etkileşime geçtiklerinde renk değiştiren, bir çok farklı boyadan

oluşan bir dizi sensör tarafından çözümlenmektedir. Dizideki değişimlerin sonuçlanması her bir kokuya benzersiz tek bir renk parmakizi sağlamaktadır. Bu sensör dizisinin çıkış imajı koku üreten bir maddeye maruz kalmadan önce ve sonra ucuz bir elektronik kamera veya sıradan bir tarayıcı ile taranmaktadır. Ardından imajlar arasında çıkarım yapılarak, kokunun renk değişim örneği elde edilmektedir [20].

3.4.2. Koku sınıflama ve karar verme

Bir dizi koku sensörü tarafından oluşturulan sinyaller, çeşitli teknikler kullanarak işleminden geçirilebilmektedir. Şekil 3.8. elektronik bir burnun temel veri işleme yapısını göstermektedir. Bir dizi koku ($j:1 - m$), n adet koku sensörüyle ortaya koyulduğunda, X_{nm} çıkış sensörü, önişlemlendirilmekte veya koşullandırılmaktadır.

Böylece, R_{nm} cevap matrisi örnek tanımlama (PARC: Pattern Recognition) motoruna beslenmektedir. Bazı durumlarda, cevap vektörleri doğrusal bir şekilde koku sensörlerinin bir araya getirilmesine bağlıdır.



Şekil 3.8. Yapay burunda veri işleme sisteminin basit yapısı

Koku sensörleri dizisi tarafından üretilen verinin dikkatli bir şekilde incelenmesi önemlidir. Böylece sensörden en iyi bilginin seçilebilmesi için, önişlemlendirme ve PARC metodları uygulanır. Sensör i 'den koku j 'ye kadar her bir r_{ij} yanıtının çizimi esnasında; net bir şekilde küçük ve gürültülü sinyaller üreten sensörlerin hızlı bir şekilde tanımlanması mümkündür. Birbirine çok benzeyen karışık kokular arasında

ayrım yapmaya çalışılırken, cevap vektörünün uzunluğunu normalize etmek faydalı olabilmekte ve böylece vektör uzunluğu konsantrasyonunda değişimler ortadan kaldırılabilmektedir.

Parametrik Analiz Teknikleri

Elektronik burunlarda örnek tanımlama yöntemlerinden olan Parametrik Analiz Teknikleri kendi arasında üçe ayrılmaktadır. Bunlar: Lineer Kalibrasyon Metodu, Lineer Diskriminant Analizi ve Nonlineer Parametrik Teknikler'dir [9].

Ayırma Fonksiyon Analizi AFA (DFA: Discriminant Function Analysis)

Ayırma fonksiyon analizi (AFA), X veri kitesindeki (population) gözlemlerin, (p adet) belirleyici karakteristik “özniteliklerinin” (features) [bağımsız değişkenler] ele alınarak; (g adet) gruptan ilgili gerçek gruplarına hata payı minimum olacak şekilde, sınıflandırılmalarını tahmin eden “ayırma fonksiyonlarının” (discriminant functions) [bağımlı değişkenler] bulunduğu bir yöntemdir.

Her grubun belirleyici özniteliklerine göre tanımlandığı bir grup karakteristiği vardır. Bazı grupların bazı öznitelikleri birbirine benzerlik (similarity) gösterirken, bazı öznitelikleri de farklılık (dissimilarity) gösterebilir. (g adet) grupta (p adet) öznitelik belirlendiğinde, (k adet) öznitelik birbirine benzerse (p-k adet) belirleyici öznitelik, grupları birbirlerinden ayıracak farklılıklara sahiptir. Birbirleri içine girmiş benzer özniteliklere sahip grupları birbirlerinden ayırmak için, ANOVA (Analysis of Variance) ve MANOVA (Multivariate Analysis of Variance) yöntemleri gibi grupları ortalama vektörlerine göre genel ortalama vektöründen farklı olmalarını sağlayacak, birbirlerinden ayıracak ayırma fonksiyonları AFA ile bulunur. Bu nedenle veri kitlelerine AFA uygulanabilmesi için, veri kitlelerinin ANOVA ve MANOVA için gerekli olan varsayımları taşıması gerekmektedir [23]:

Temel varsayımları;

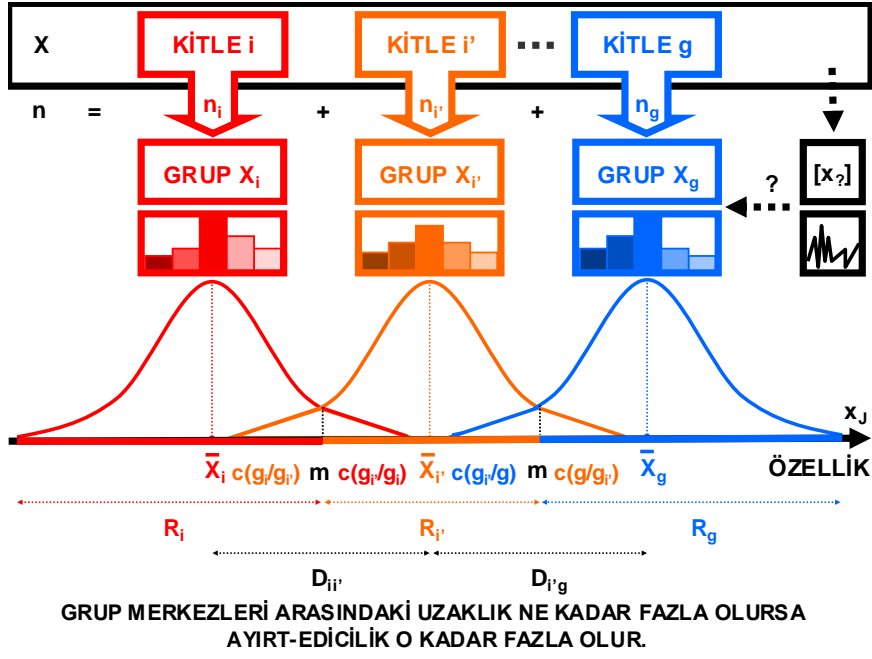
- X kitlesi, çok değişkenli (multivariate) $x_J \sim N(\mu, \sigma^2)$ “normal dağılım” göstermelidir. [X_i gruplarındaki değişkenlerin (x_j) gözlemleri, normal dağılım göstermelidir.]
- Değişkenlerin (x_j) kovaryansları ortak/eşit (homojen/benzer) (Σ) olmalıdır. [X_i gruplarındaki değişkenlerin (x_j) gözlemleri, ortak kovaryans matrisine (S) sahip olmalıdır.]
- Değişkenlerin (x_j) ortalama vektörleri (μ_i) farklı olmalıdır. [X_i gruplarındaki değişkenlerin (x_j) gözlemlerinin ortalama vektörleri (\bar{x}_i) arasında bir korelasyon olmamalıdır.] [Değişkenler (x_j) arasında çoklu ($x_1=2+x_1+3x_2$ vb. gibi) bağımlılık olmamalıdır.]
- X_i gruplarının birbirlerinden ayrılmasında gereksiz, etkisiz değişkenler (x_j) olmamalıdır. [X_i gruplarının birbirlerinden ayrılmasında doğru, gerekli, etkili değişkenler (x_j) olmalıdır.] [Bunun için “Aşamalı” AFA yöntemi uygulanabilir.]

Temel amaçları;

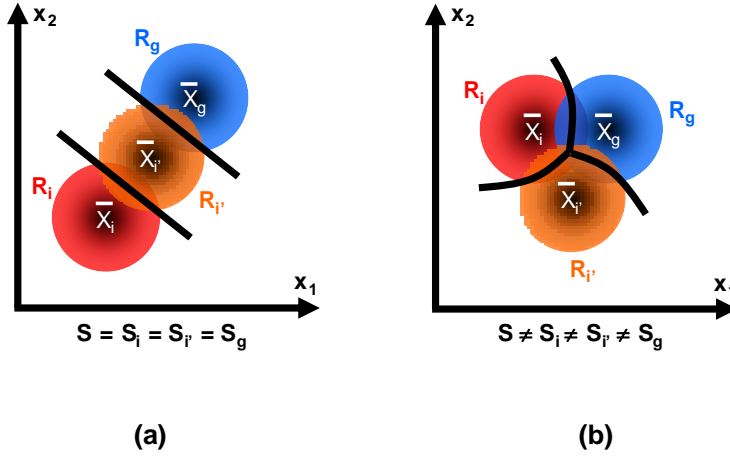
- Grupları birbirlerinden ayırmayı sağlayan ayırma fonksiyonlarının belirlenmesi,
- Belirlenen ayırma fonksiyonları yardımıyla yeni gözlenen bir verinin ilgili gruba sınıflandırılmasının tahmin edilmesi,

AFA'nın temel varsayımlarından birisi grupların kovaryans matrislerinin birbirlerine eşit olması şeklinde ise de, bu varsayımın sağlanamaması durumunda da AFA uygulanabilmektedir. Grupların kovaryans matrislerinin eşit olduğu varsayıldığında “Doğrusal” AFA (“Lineer” DFA); grupların kovaryans matrislerinin eşit olmadığı varsayıldığında “Karesel” AFA (“Quadratic” DFA) uygulanır [23].

Veri kitlesi gereğinden fazla, etkisi az değişkenler içeriyorsa modele önemli katkıda bulunanları seçmek; ayırmada etkili olanları bulmak için “İleri/Geri Aşamalı” AFA (“Forward/Backward Stepwise” DFA) uygulanır [23]. Bunun için SPSS programında “stepwise” yöntemine başvurulabilir. SAS, SPSS, BMDP, STATISTICA, MINITAB vb. gibi istatistiksel programlar ile AFA uygulanabilmektedir.



Şekil 3.9. Örüntü tanıma (pattern recognition) problemi ve ayırma analizinin uygulanması



Şekil 3.10. (a) Doğrusal (linear) ayırma analizi, (b) Karesel (quadratic) ayırma analizi

Parametrik olmayan klasik teknikler

Parametrik olmayan klasik teknikler kendi arasında ana parça analizi ve küme analizi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Ana Parça Analizi (PCA - Principal Component Analysis)

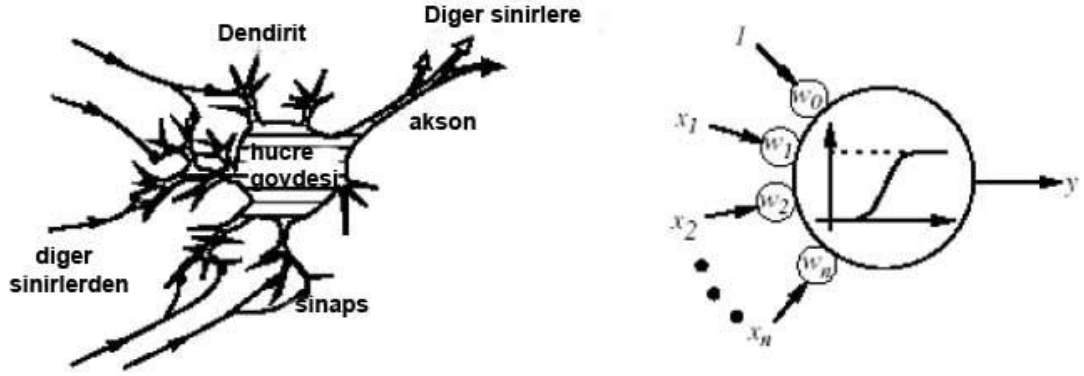
PCA PARC metodu ile denetlenen doğrusal bir güçtür ki; bu metod basit ve karışık kokuları (Alkol, bira, kahve vb.), elektronik bir buruna gelen yanıtlardan ayırmak için çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Aslında düz açılı vektör doğrusal kombinasyonları sürecinde, r_j cevap vektörünün ifade edilmesi, bazen vektör ayrışması olarak başvurulmasını gerektirmektedir.

Küme Analizi (CA - Cluster Analysis)

Küme Analizi (CA: Cluster Analysis), bilinmemesi olasılığı olan vektörlerin ait olduğu grupları veya kümeleri tespit etmek ve n boyutlu uzaydaki cevap vektörlerini ayırt etmek için kapsamlı bir şekilde kullanılan, denetimsiz, parametrik olmayan bir tekniktir [10].

3.4.3. Performans arttırımı için yapay zekalı algoritmaların kullanılması

Yapay zeka araştırmalarında ihtiyaç duyulan en büyük olgu, duygu ve düşünce yetisinin davranışa dönüşmesini birbirine bağlayabilecek sistemlerdir. Duyarlılık, tekrarlanabilirlik ve ayırt etme herhangi bir problemin tasnifinde üç ana konudur.



Şekil 3.11. Biyolojik ve yapay sinir modelleri [24].

Yapay Sinir Ağları (Artificial Neural Network), Ana Parça Analizi (Principal Component Analysis) gibi geleneksel metodlar üzerinde; özellikle adaptasyon devresi (öğrenme, kendi organizasyonunu oluşturma, genelleştirme ve eğitim vb.) gürültü ve hata toleransı, dağıtılmış paylaşılan hafıza, öğrenmek için hızlı işlem sırası üreten kendine has paralel çalışma ve çok önemli mikroçip teknolojisi olan VLSI (Very Large Scale Integration) öntanımı değiştirme gibi bir çok muhtemel avantaja sahiptir.

Dezavantajlar, ağı boyutuna göre aniden yükselebilen ve uzayabilen eğitim zamanı gerçeğini içermektedir ve bu ağ çıkışını yorumlamak zordur. Buna rağmen, inceleme altında birçok YSA örnekleri mevcuttur. ÇKA (Çok Kanallı Algılama), tahmin edebilen sınıflandırıcı olarak, yaygın bir şekilde kullanımı yüzünden en önemlisidir. Sınıflama sorunlarına YSA'ların uygulanmasıyla, giriş vektörlerinin karakteristiğiyle ilgili geleneksel metotlardan çok daha az kısıtlayıcı var sayımlara ihtiyaç kalmaktadır [6].

Yapay Burunda Yapay Sinir Ağları kullanımı

Elektronik Burun teknolojisinde, koku sınıflama aşamasında Öğrenen Perseptronlar, Öğrenen Vektör Niteleme vb. çeşitli algoritmalar kullanılsa da, Geri Yayılım (BP: Back Propagation) tekniği en önemlisidir. Bu teknik iki aşamaya sahiptir. Birincisi; öğrenilen veride sunulan, ağı bilinen her bir koku sınıfını nasıl tanımladığının öğrenimi esnasındaki öğrenme bölümüdür. İkinci bölüm ise; öğrenilmiş ağı (trained

network), öğrenilen kümelerden türetilme, aynı sınıftaki bilinmeyen kokuları sınıflandırması esnasında geri çağırım aşaması (recall phase) olarak nitelendirilmektedir (örn.; tahmin, geçerlilik) [24].

Yapay Burun'da Genetik Algoritmalar'ın kullanımı

Genetik Algoritmalar (GA) , en iyinin korunumu ve doğal seçim ilkesinin benzetim yoluyla bilgisayarlara uygulanması ile elde edilen bir arama yöntemidir [24].

GA'lar, kısıtlanan tasarım aralığı bölgesinden parametrelerin bir kümesini ve uygun ağ mimarisini otomatik olarak belirlemektedir [17].

4. ÖRNEK ELEKTRONİK BURUN İÇİN METARYEL VE YÖNTEM

Yapılan araştırmalar kokuların insan burnundaki 1000 farklı reseptör tarafından algılandığını göstermektedir. Günümüzde değişik kimyasal maddelerin algılanması, tanımlanması ve sınıflandırılmasında insan burnunun koku algılama yöntemine benzer biçimde, değişik kimyasal maddelere karşı seçici sensör dizilerine sıklıkla başvurulmaktadır. Örneğin, bir sensör dizisindeki dokuz adet sensörün $[S_0, S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8, S_9]$ teorik olarak Çizelge 4.1.'deki gazlara karşı seçici olduklarını ve ayrıca bilinmeyen iki farklı gaza karşı cevaplarının da tablodaki gibi olduğunu düşünelim (S_0 sensörü referans içindir.).

Çizelge 4.1. Teorik bir gaz sensörü dizisinin seçici olduğu gazlar ve bilinmeyen iki farklı gaza karşı cevapları

SENSÖR	SEÇİCİ OLUNAN GAZ			BİLİNMEYEN GAZ İÇİN SENSÖR CEVABI	
				[I]	[II]
S_1	CO	veya	CO_2	1	0
S_2	H_2	veya	CO_2	1	1
S_3	H_2	veya	O_2	0	1
S_4	0	0
S_5	0	0
S_6	0	0
S_7	0	0
S_8	0	0
S_9	0	0
...
S_n
SINIFLANDIRMA =>				CO_2	H_2

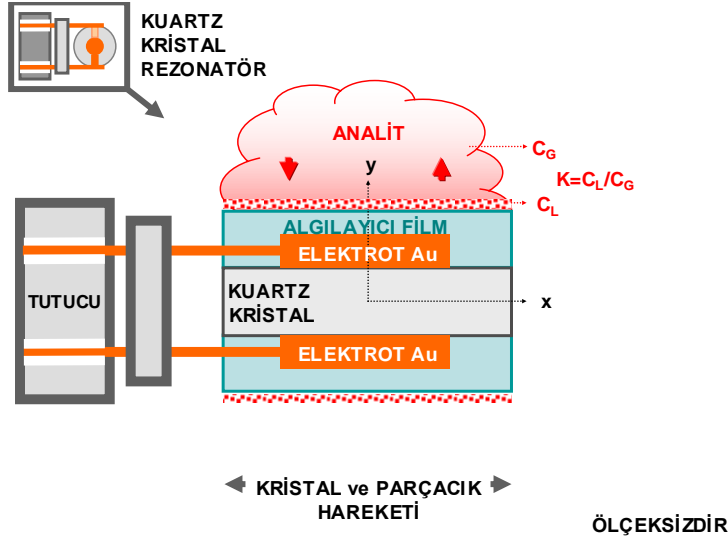
Bir gaz sadece S_1 ve S_2 sensörlerini uyarırsa, bu uyarımın değerlendirilmesi sonucunda gazın " CO_2 " olduğu düşünülebilir. Çünkü iki sensör de CO_2 gazına karşı duyarlıdır. Eğer başka bir gaz sadece S_2 ve S_3 sensörlerini uyarırsa, gazın " H_2 " olduğu düşünülebilir. Çünkü iki sensör de H_2 gazına karşı duyarlıdır. Çizelge 4.1.'de ideal olarak her bir sensörün sadece iki gaza karşı duyarlı ve seçici oldukları ve ayrıca sensör cevaplarının 1 değeri ile temsil edilen ideal bir seviyede olduğu kabul edilmiştir. Oysa gerçek şartlarda sensörler tam seçici değildirler ve birçok gaza karşı duyarlılık gösterebilmektedirler ve ayrıca sensör cevapları da çok değişik seviyelerde olabilmektedir. Bu nedenle sonuçların değerlendirilmesi ve yorumlanması, daha karmaşık işlemleri gerekli kılmaktadır.

Ele alınan çalışmada kimyasal maddelerin buharlarının/kokularının (analitlerin) algılanması, tanımlanması ve sınıflandırması amacıyla algılayıcı eleman olarak biri referans olmak üzere on adet "Kuartz Kristal Rezonatörden" (QCR) oluşturulan sensör dizisi kullanılmıştır. Algılayıcı elemanlar olan kuartz kristallerin yüzeyleri, çeşitli algılayıcı kimyasal maddeler ile kaplanmıştır.

4.1. Algılayıcı Eleman

Algılayıcı eleman olarak kullanılan (4-4 QCR)'ler, "Kalınlık Makaslama Modunda" (TSM: Thickness Shear Mode) salınan (10 MHz); her iki yüzeyinde eşit çaplı (4mm), simetrik, dairesel, metal (Au) elektrotlar bulunan; AT-kesim ($35^{\circ}15'$); ince piezoelektrik kuartz kristallerden oluşmaktadır. AT-kesim QCR'lerin seçilmesinin nedeni, çıkışlarının zayıf olmasına rağmen sıcaklık ve nem karşısında kararlı olmaları; titreşim modu olarak TSM'nin seçilmesinin nedeni ise, bu modda AT-kesim QCR'lerin yüzeylerindeki kütle değişimlerine karşı daha duyarlı olmalarıdır.

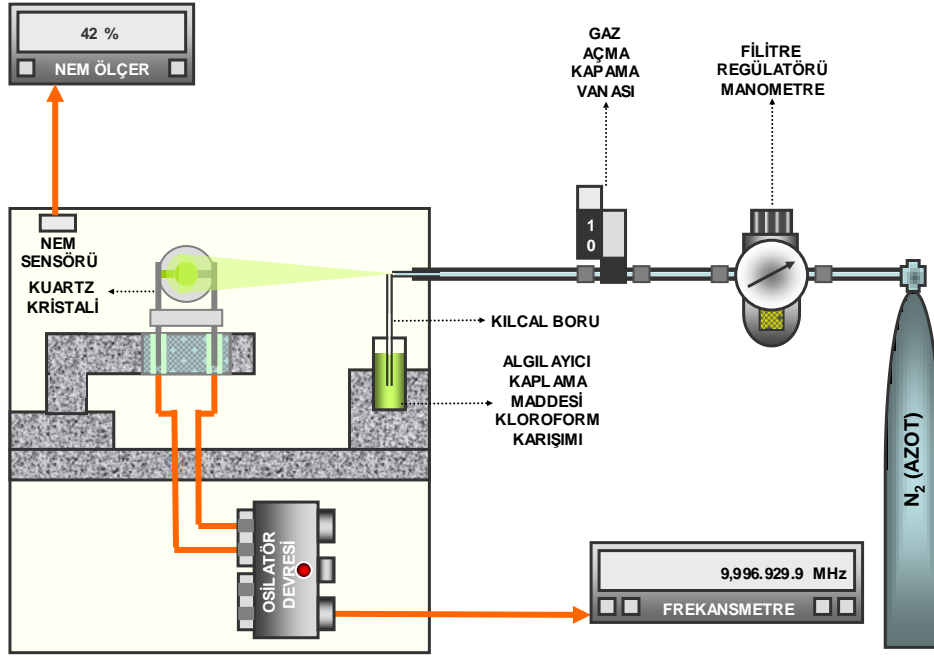
Kullanılan kuartz kristallerin rezonans frekansları, üretildikleri çalışma frekansından [± 4 Hz] değişebilmektedir. Kullanılan QCR'ler Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kuartz kristal rezonatör (QCR)

4.2. Kaplama Yöntemi

Algılayıcı kimyasal madde kaplama yöntemi olarak “jetsprey” metodu kullanılmıştır. Bu metod algılayıcı eleman üzerine kimyasal maddelerin kontrollü bir biçimde homojen olarak kaplanmasına; tekrarlı olarak aynı kalitede kaplamaların yapılabilmesine imkan tanımaktadır. Kullanılan kaplama yöntemi Şekil 4.2.’de; algılayıcı kimyasal kaplama maddeleri Çizelge 4.2.’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Algılayıcı kimyasal madde kaplama yöntemi

Çizelge 4.2. Algılayıcı kimyasal kaplama maddeleri

S ₁	1-Kloro-2-di-n-hekzilamino-4,5-disiyano ftalosiyani	benzen'in	metalsiz
S ₂	8,9-Bis(hidroksiimino)-7,10 diamino tetrakosan	ın	Paladyum kompleksi
S ₃	Karbobenzoksigliisin-siyanmetil		
S ₄	14,15-Bis(hidroksimino)-13,16-ditiya kompleksi	oktakoson	oksim'in bakır
S ₅	0-(Salisilideniminoaset)2-pikolilamin		
S ₆	Di-tert-butyl 4-nitro-4-(2-(tert-butoxycarbonyl) ethyl) heptandionate		
S ₇	8,9-Bis(hidroksiimino)-7,10 diamino tetrakosan	ın	Nikel kompleksi
S ₈	n-(Karbobenzoksigliisil)-2-pikolilamin		
S ₉	8,9-Bis(hidroksiimino)-7,10 diamino tetrakosan		
S ₀	Aminoftalonitril		

Kaplama işlemine başlanmadan önce algılayıcı kimyasal kaplama maddeleri, iyi bir çözücü ve uçucu olan “kloroform” içerisinde karıştırılarak çözülmüştür. Kaplama maddesi ve kloroform karışımı, cam bir hazneye bir pipetle konularak, karışımın içine çok ince bir kılcal boru Şekil 4.2.’deki gibi daldırılmıştır. Kaplama karışımının kuartz kristal yüzeyine püskürtülmesinde azot (N₂) gazı kullanılmıştır. Azot gazının

kullanılmasının nedeni, oksijen gibi oksitlenmelere sebep olmamasıdır. Kaplama karışımının içinde bulunan kılcal borunun yukarıdaki ağzının üzerinden azot gazının püskürtülmesi ile karışımdan kılcal boru yardımıyla yukarı doğru çekilen kaplama maddesi, azot gazı ile beraber kuartz kristali yüzeyine taşınarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminden sonra kuartz kristali yüzeyine taşınmış olan kloroform buharlaşmaktadır.

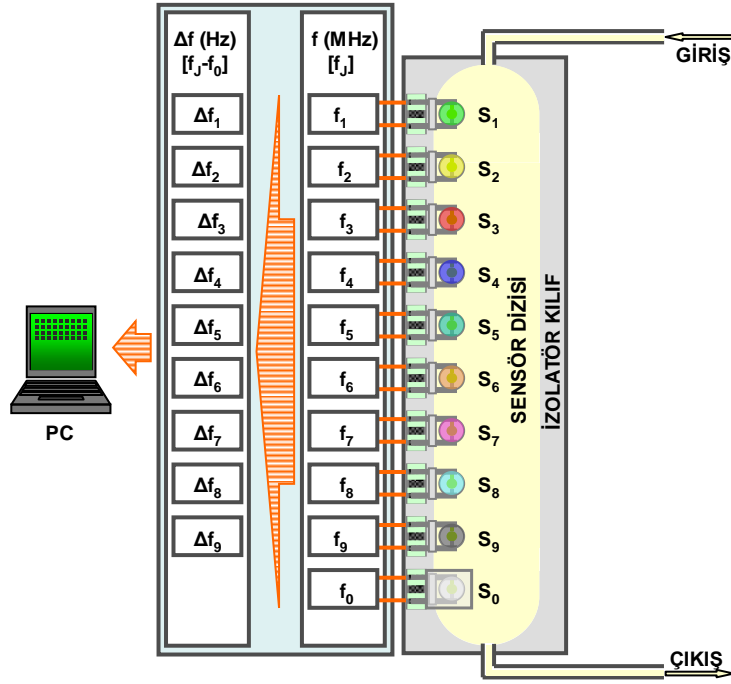
Kuartz kristalinin yüzeyi bir madde ile kaplandığı için çalışma frekansı kaymaktadır. Kaplama işlemi esnasında, osilatör ve frekansmetre yardımı ile kuartz kristalinin ilk çalışma frekansından (f_0) olan negatif yöndeki kayması ($-\Delta f$) takip edilmiştir. Bu frekans kayması, kuartz kristali yüzeyindeki kaplama maddesi miktarı ile bağlantılıdır. Kuartz kristalinin ön yüzeyi 11 KHz'lik bir frekans kayması sağlayıncaya kadar kaplama işlemine devam edilmiş; ön yüzey kaplandıktan sonra aynı işlem arka yüzeye de uygulanmıştır. Böylece kuartz kristallerin her iki yüzeyi de aynı miktarda kimyasal madde ile kaplanmıştır.

4.3. Sensör Dizisi

Sensör dizisinde referans olarak kullanılan kuartz kristali, ortamdaki algılanmak istenen analit ile etkileşmesinin önlenmesi amacıyla kendi metal kılıfına konmuştur. Diğer sensörlerin ölçüm sonuçları, referans sensörünün ölçüm değeri baz alınarak; yani onun değerinden çıkarılarak hesaplanır. Böylece bir bakıma sensörlerde gerilim, frekans, sıcaklık vb. gibi değişim nedenleriyle oluşabilecek hatalar kısmen telafi edilmiş olur.

Gazlar için iki temel örnekleme metodu kullanılmaktadır. "Flow Injection" örnekleme metodunda, bilinen bir gaz sabit akış hızında bir sensöre sürekli olarak pompalanmakta; konsantrasyonu bilinmeyen örnek analit, bu gaz akışına sensör girişinden önce enjekte edilmektedir. "Static Headspace" örnekleme metodunda ise, belirli bir örnek analit üzerindeki "headspace" in analit ile doymasına izin verilmekte; sonra bu örnek analit sensöre pompalanmaktadır. Her iki metotta da sıcaklık, nem ve basınç kontrol edilir [25].

Bu çalışmada “akış enjeksiyon” (flow injection) örnekleme metodu kullanılmıştır. Bu maksatla algılayıcı kimyasal maddeler ile kaplanan kuartz kristallerinden oluşan 9 adet sensör ve referans sensörü Şekil 4.3.’te gösterilen, dış ortamdan iyi bir şekilde izole edilmiş kapalı bir muhafaza içerisine yerleştirilmiş ve muhafazanın herhangi bir yerinden gaz kaçağı olmamasına özen gösterilmiştir.



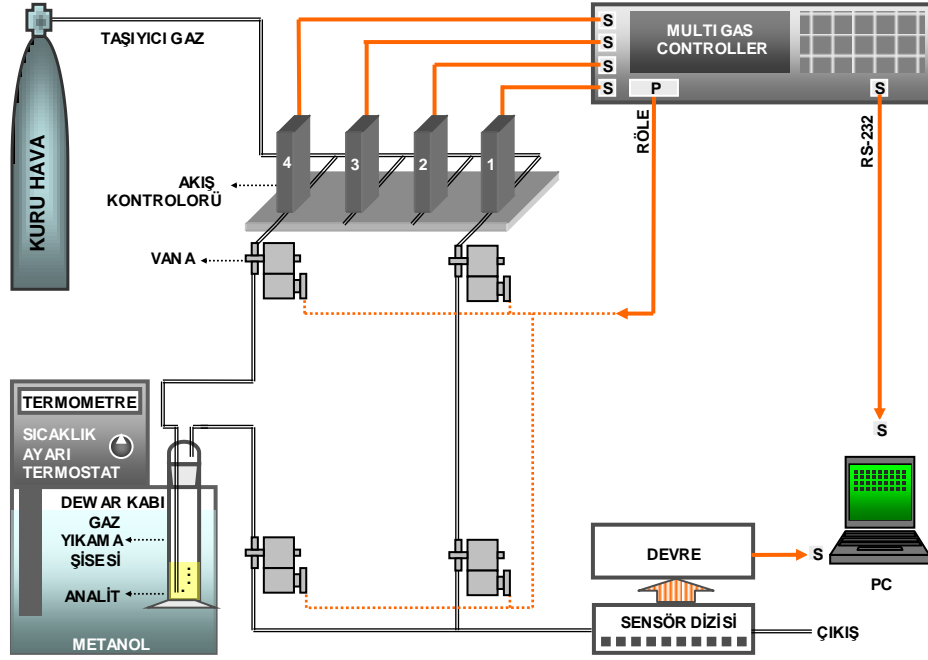
Şekil 4.3. Sensör dizisi

4.4. Ölçüm Düzenegi

Oluşturulan sensör dizisindeki QCR'ler, temel rezonans frekanslarında salınmalarını sağlayan ve her 6 s'de bir frekans farklarından (Δf) oluşan veri setlerini seri port üzerinden bilgisayar ortamına aktaran devreye bağlanarak Şekil 4.4.'teki ölçüm düzenegi hazırlanmıştır.

Bu çalışmada örnek analit olarak uçucu klorlu organik bileşiklerden kloroform, karbontetraklorür, trikloretilen; aromatiklerden benzen ve toluen; alifatiklerden

hekzan ve heptan; ketonlardan aseton seçilmiştir. Seçilen örnek analitlerin listesi Çizelge 4.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Ölçüm düzeneği

Çizelge 4.3. Örnek analit maddeleri

I UÇUCU KLORLU ORGANİK BİLEŞİKLER		
1	Kloroform (Chloroform)	CF
2	Karbontetraklorür (Carbontetrachloride)	CTC
3	Trikloretilen (Trichloroethylene)	TCE
II AROMATİKLER		
4	Benzen (Benzene)	BEN
5	Toluen (Toluene)	TOL
III ALİFATİKLER		
6	n-Hekzan (n-Hexane)	HEX
7	n-Heptan (n-Heptane)	HEP
IV KETONLAR		
8	Aseton (Acetone)	ACE

Örnek analitlerin konsantrasyon seviyelerinin (ppm) hesaplanması “Antonie Eşitliği” ile yapılmıştır. Bu eşitliğe göre, sıcaklığa bağlı olarak bir sıvının buhar basıncı (P) [25]:

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

P : Analitin buhar basıncı

t : Analitin bulunduğu sıcaklık

A,B,C : Analitin Antonie katsayıları

Örnek analitlerin ölçümler sırasında buldukları sıcaklıklar ve bu sıcaklıklardaki analitler için “Antonie Eşitliğinin” katsayıları (A, B, C) Çizelge 4.4.’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Örnek analitlerin buldukları sıcaklıklara göre Antonie katsayıları

ANALİT		ANTONIE KATSAYILARI		
ÇEŞİTİ	t_{analit} (C°)	A	B	C
CF	-10	6,90328	1163,03	227,40
CTC	-10	6,89406	1219,58	227,16
TCE	0	7,02808	1315,04	230
BEN	0	6,90656	1211,083	220,79
TOL	27	6,95464	1344,80	219,482
HEX	-10	6,87024	1168,20	224,210
HEP	5	7,0188	1264,37	216,64
ACE	-10	7,23157	1277,03	237,33

Örnek analitler, Şekil 3-4'teki gibi bir gaz yıkama şişesine konulmuştur. Ölçüm süresince gaz yıkama şişesindeki analit metanol dolu “dewar kabı” içerisinde tutulmuştur. Analiti istenen konsantrasyon seviyesinde elde edebilmek maksadıyla, analitin sıcaklığı (t_{analit}) dewar kaptaki bulunan bir termostat vasıtasıyla Çizelge 4.4.'teki değerlere göre ayarlanmıştır.

Sensör dizisi, geri dönüşümün sağlanması için 10 dk süresince sadece kuru hava; ardından 10 dk süresince kuru havayla taşınan her bir analitin zamanla artırılan belli [250, 500, 1.000, 2.000, 4.000, 6.000, 8.000, 10.000, 12.000 ppm] konsantrasyon seviyelerine dönüşümlü bir şekilde maruz bırakılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bütün bu ölçümler süresince ortamın sıcaklığı [$t=23-26^{\circ}\text{C}$] ve nem oranı [% 25-36] kayıt edilmiştir.

[0-600s] zaman diliminde MGC (Multi Gas Controller) kontrolünde, “1 nolu” akış kontrol kanalından sadece kuru hava akışı (200sccm) sensör dizisine uygulanmıştır. Böylece sensör dizisindeki QCR'ler yüzeyinde daha önce birikmiş olan analit molekülleri uzaklaştırılmıştır. Genellikle bu süreç esnasında bilgisayar ekranında, her bir sensör için görülen değişen frekans farklarının, zamanla kararsız durumdan kararlı duruma geçerek belli sabit değerler civarında kaldıkları görülmüştür.

[600-1200s] zaman diliminde MGC (Multi Gas Controller) kontrolünde, ölçülen analitin 250 ppm konsantrasyon seviyesi için hesaplanan değerlere göre, “1 nolu” akış kontrol kanalından sadece kuru hava akışı, direkt olarak; “4 nolu” akış kontrol kanalından analit akışı, analitin bulunduğu gaz yıkama şişesinden kuru hava akışı geçirilmek suretiyle analit molekülleri sensör dizisine taşınarak uygulanmıştır. Böylece sensör dizisi ölçülmek istenen analite maruz bırakılmıştır. Genellikle bu süreç esnasında bilgisayar ekranındaki her bir sensör için sadece kuru hava uygulama esnasında görülen belli sabit değerler civarındaki frekans farklarının, zamanla kararlı durumdan kararsız duruma geçerek değişen değerler aldıkları; bununla birlikte daha sonra doyuma ulaşarak tekrar belli sabit değerler civarında kararlı duruma geçtikleri görülmüştür.

MGC kontrolünde sensör dizisine uygulanan örnek analit akışı, cihaza girilen değerden [+0,8sccm]; kuru hava akışı, cihaza girilen değerden [± 1 sccm] sapabildiği görülmüştür. Örnek analitlerin uygulanan akış miktarlarına göre, hesaplanan konsantrasyon değerleri ise [-22 ve +11ppm] arasında değişmiştir.

Farklı analitlerin ve konsantrasyonlarının, dizideki kuartz kristalleri yüzeyindeki farklı algılayıcı kimyasal tabakalar tarafından değişik oranlarda ad/absorplanmasına bağlı olarak, QCR’lerin rezonans frekans değerleri değişik oranlarda kaymaktadır. Kuartz kristallerin kayan frekansları, referans sensörünün ölçülen frekansından çıkarılmak suretiyle, dizideki her bir sensörün frekans farkları (Δf) bulunarak veri setleri elde edilmiştir. Bu suretle belli bir analit, sensör dizisinde meydana getirdiği frekans değişimlerinden oluşan veri setleriyle sayısal olarak tanımlanmıştır.

4.5. Analiz Yöntemi

Genellikle sensörler, bir analit için tam bir seçicilik sağlamamakta ve farklı analitlere değişik tepkiler verebilmektedir. Bu problemin aşılabilmesi ve diğer cevaplardan aranan cevabın doğru bir biçimde ayırt edilebilmesi maksadıyla çeşitli matematiksel yöntemlere başvurulur.

Eldeki veri setinin türüne, büyüklüğüne, ulaşılmak istenen bilginin türüne (nicel, nitel, sınıflandırma) bağlı olarak çeşitli “Veri İşleme Yöntemleri” (Data Processing Methods) / “Örüntü Tanıma Teknikleri” (Pattern Recognition Techniques) yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler “Yapay Sinir Ağları” YSA (ANN: Artificial Neural Networks) ve istatistiksel çok bileşenli analiz (Multi Component Analysis) yöntemleri olan “Temel Bileşenler Analizi” TBA (PCA: Principle Component Analysis), “Ayırma Fonksiyon Analizi” AFA (DFA: Discriminant Function Analysis), Kümeleme Analizi (CA: Cluster Analysis) veyahut çeşitli grafik analizleri olabilir [26].

Bu veri işleme yöntemlerinde veri olarak, bir dizideki sensörlerden doğrudan elde edilen veriler ya da dizideki sensörlerin bazı belirleyici karakteristik değerlerinden elde edilen veriler kullanılabilir.

Verinin tümü hakkında mümkün olduğu kadar çok bilgiyi taşıyan değişkenler birbirlerinden ne kadar bağımsız olursa, ayırt etme yetenekleri de o nispette güçlü olur. Sınıflandırma sırasında en önemli belirleyici değişkenler kullanılarak gereksiz bilgiler ihmal edilebilir [27].

Biyolojik sinir sistemini örnek alan, birbirine bağlı ve paralel olarak çalışan bir dizi algoritmadan oluşan bir ANN sisteminde, bilinmeyen veriler bir dizi referansla karşılaştırılarak tanımlanmaya çalışılır [27].

Grafik analizleri, küçük veri setleri arasında basit karşılaştırmalar yapmak amacıyla kullanılır. Fakat veri grupları büyüdükçe ve birkaç referansa karşı karşılaştırma yapmak gerektiğinde PCA, DFA, CA gibi istatistiksel yöntemlere başvurulur [26].

Bu çalışmada sensörlerin örnek analitlere verdiği cevapları birbirlerinden ayırmayı sağlayan fonksiyonlar yardımıyla, ölçülen bir analitin sınıflandırma hatası minimum olacak şekilde ilgili grubuna sınıflandırılmasına karar verilmesi; ayrıca analitlerin tahmin edildikleri gibi ilgili gruba sınıflandırılıp sınıflandırılmadıklarının gözlemlenerek, sensör cevaplarının (değişkenlerin) ayırt ediciliklerinin test edilmesi

amacıyla örnek analitlere ilişkin olarak elde edilen ölçüm verileri, DFA yöntemi ile analiz edilmiştir.

Bu maksatla, sensör dizisindeki 9 adet [S_J] sensörle (bağımsız değişken) yapılan ölçümler sonucunda elde edilen “frekans farklarının” [Δf_{SJ}] “minimum frekans farkından” farkı olan [Δf^o_{SJ}] frekans değerlerinden oluşan 6624 adet [n] ölçüm veri seti [Δf^o_{in}], 8 adet [a] analitin her biri için 9 adet [c] farklı konsantrasyon seviyelerinde olmak üzere toplam [i=axc=8x9=72] adet [Δf^o_{72n}] gruba (bağımlı değişkene) ayrılarak DFA gerçekleştirilmiştir.

Frekans farkları:

$$\Delta f_{SJ} = f_{SJ} - f_{S0} \quad (4.2.)$$

“Frekans farklarının” “minimum frekans farkından” farkları:

$$\Delta f^o_{SJ} = \Delta f_{SJ} - \Delta f_{SJmin} \quad (4.3.)$$

Ölçüm veri seti:

$$\Delta f^o_{[i(a,c)]n} = \{\Delta f^o_{iS1}, \Delta f^o_{iS2}, \dots, \Delta f^o_{iSJ}\}$$

$$\Delta f^o_{[1]1} = \{\Delta f^o_{1S1}, \Delta f^o_{1S2}, \dots, \Delta f^o_{1S9}\}$$

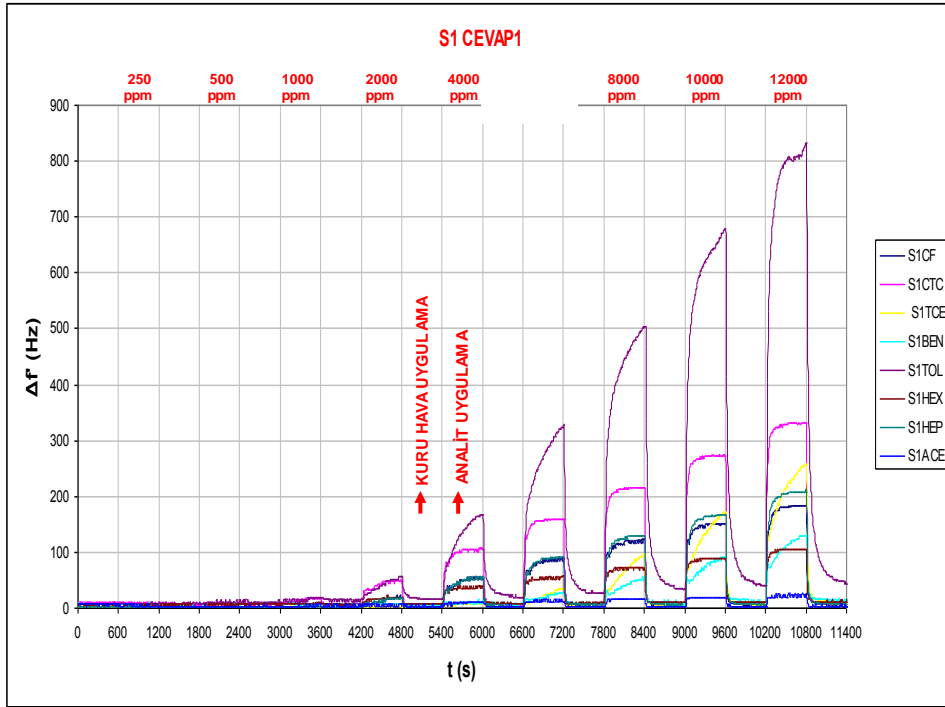
$$\Delta f^o_{[CF,250ppm]1} = \{\Delta f^o_{[CF,250ppm]S1}, \Delta f^o_{[CF,250ppm]S2}, \dots, \Delta f^o_{[CF,250ppm]S9}\}$$

5. ÖRNEK UYGULAMA DENEYSEL SONUÇLARI

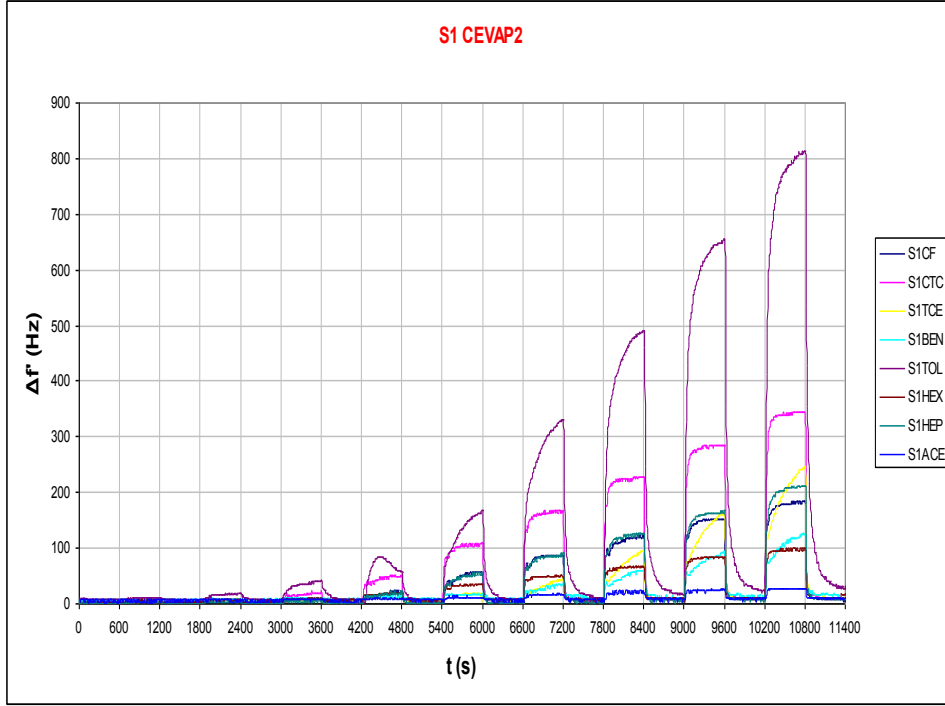
5.1. Ölçüm Veri Setlerinin Grafikleri

Δf_{SJ} (Hz) değerleri y-ekseninde; zaman (s) x-ekseninde olmak üzere oluşturulan grafikler sensörlere göre Şekil 5.1.'den Şekil 5.18.'e kadar gösterilmiştir.

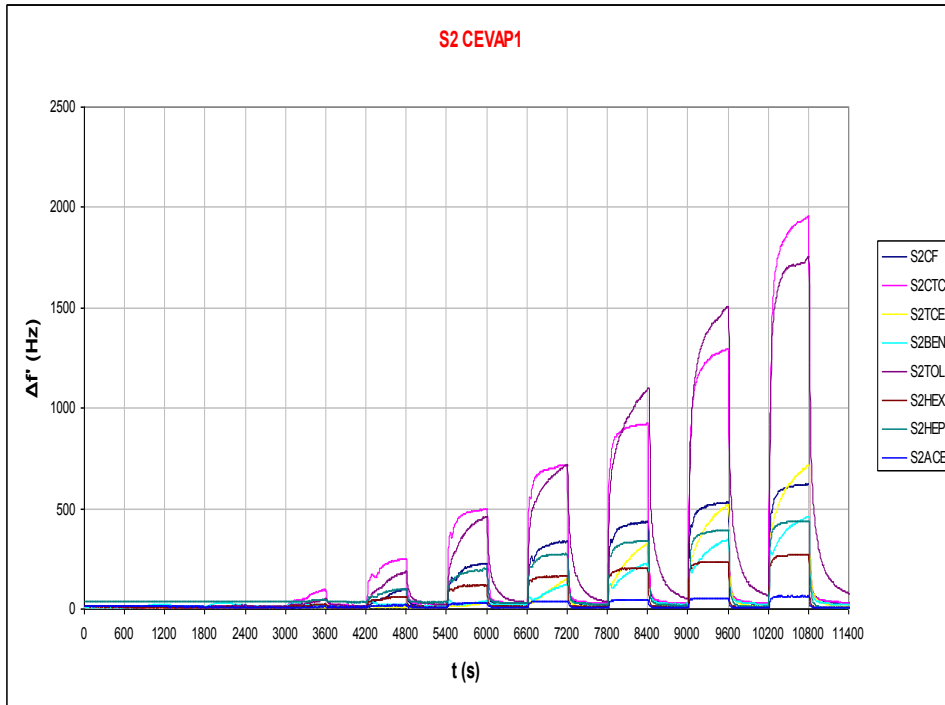
Şekil 5.1.'den Şekil 5.18.'e kadar olan grafiklerden görüleceği üzere, pozitif yönde yukarı doğru değişen $[\Delta f_{SJ}]$ değerleri, kuartz kristali yüzeyinde biriken analit moleküllerinin arttığını; negatif yönde aşağı doğru değişen $[\Delta f_{SJ}]$ değerleri, kuartz kristali yüzeyinde birikmiş olan analit moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir.



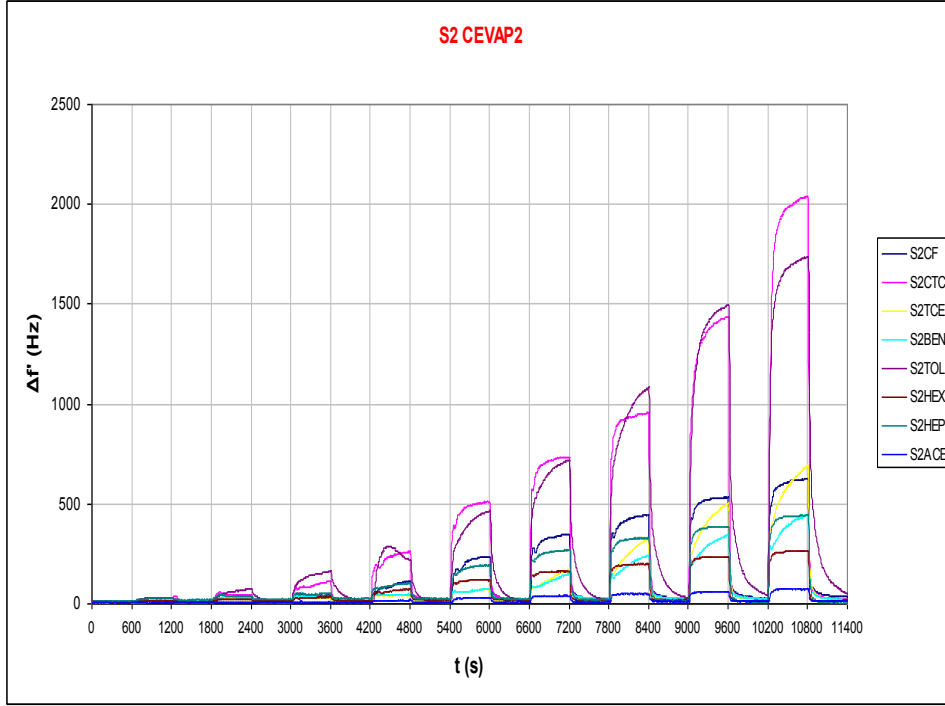
Şekil 5.1. S₁ için birinci ölçüm veri grafiği



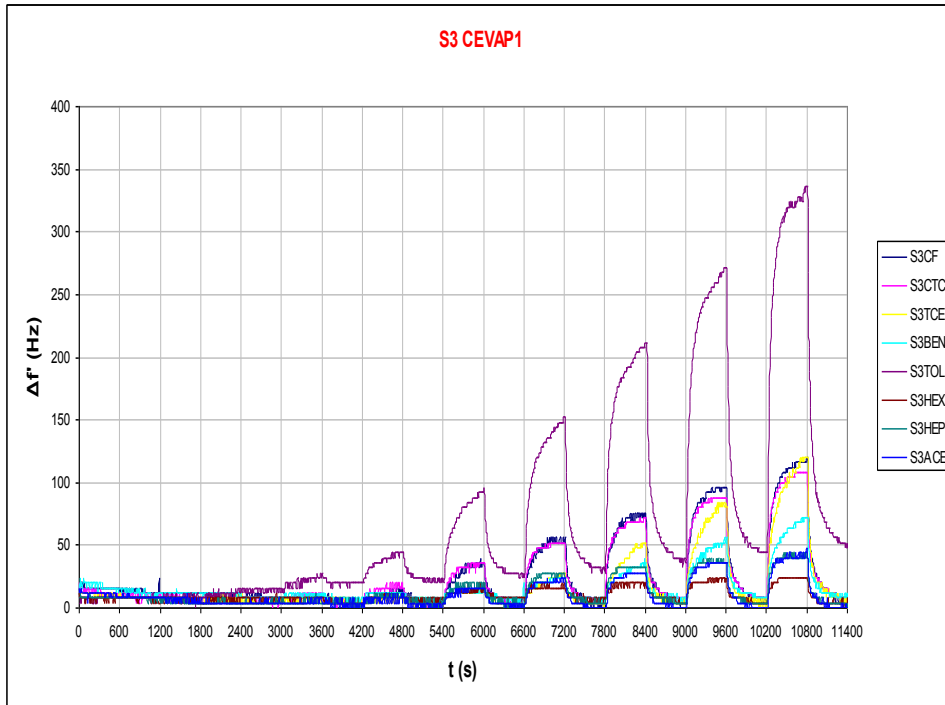
Şekil 5.2. S₁ için ikinci ölçüm veri grafiği



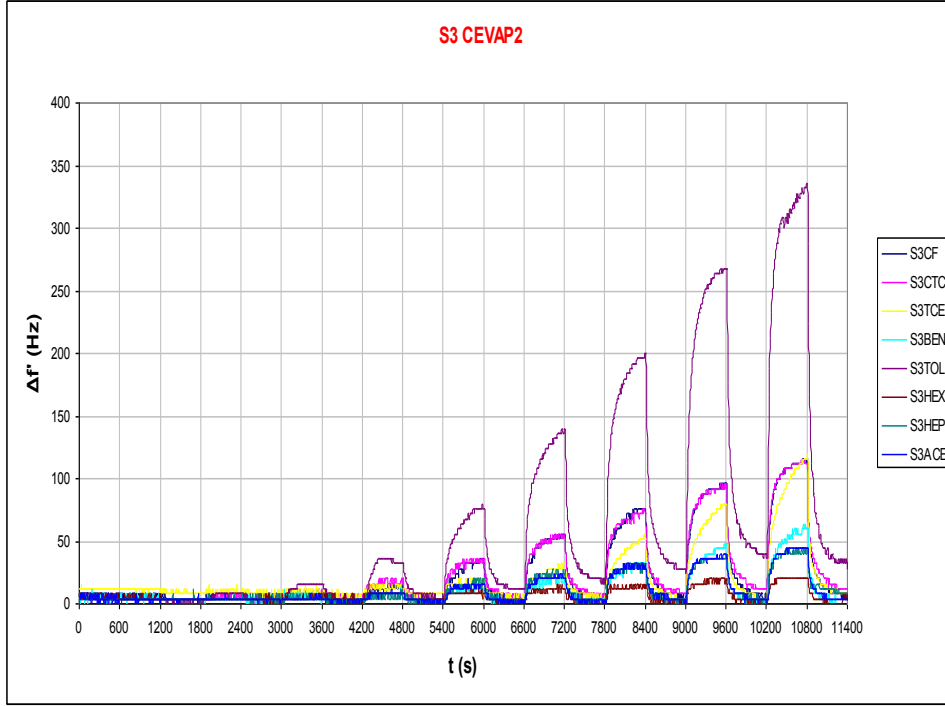
Şekil 5.3. S₂ için birinci ölçüm veri grafiği



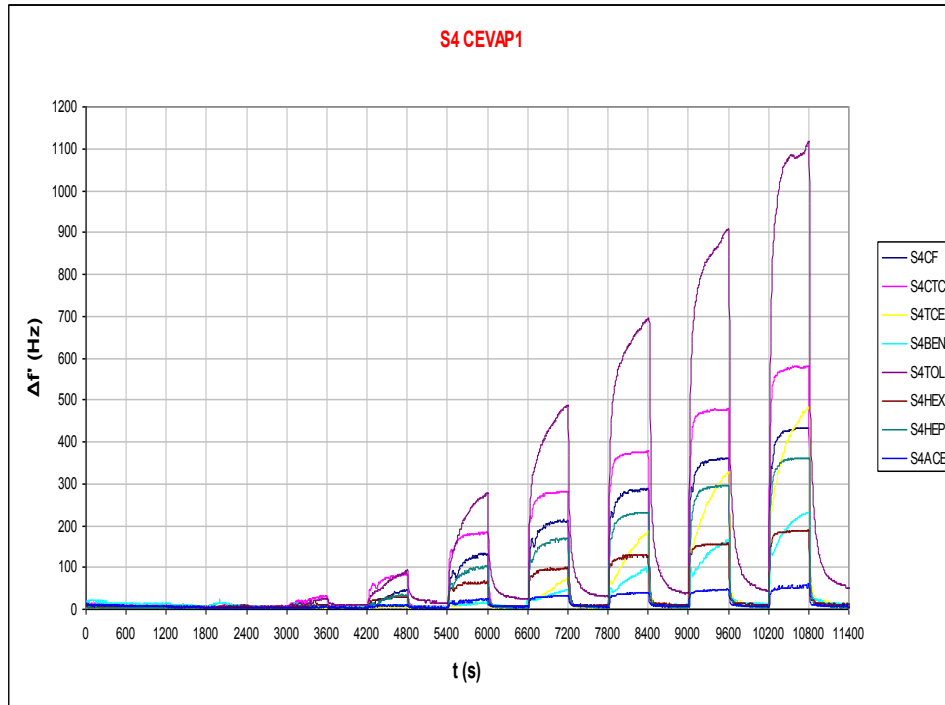
Şekil 5.4. S_2 için ikinci ölçüm veri grafiği



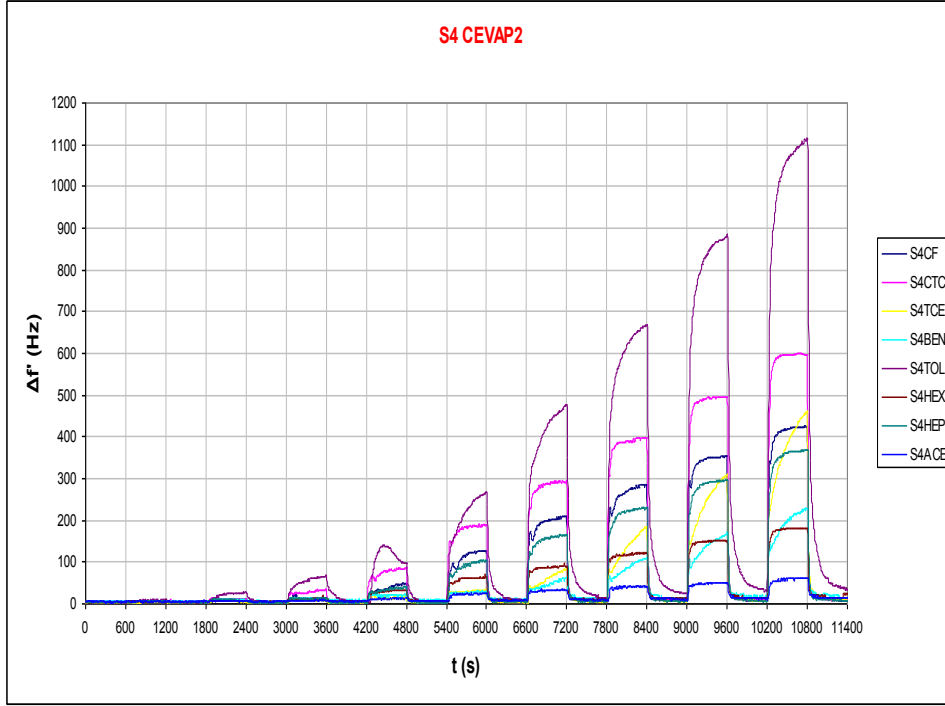
Şekil 5.5. S_3 için birinci ölçüm veri grafiği



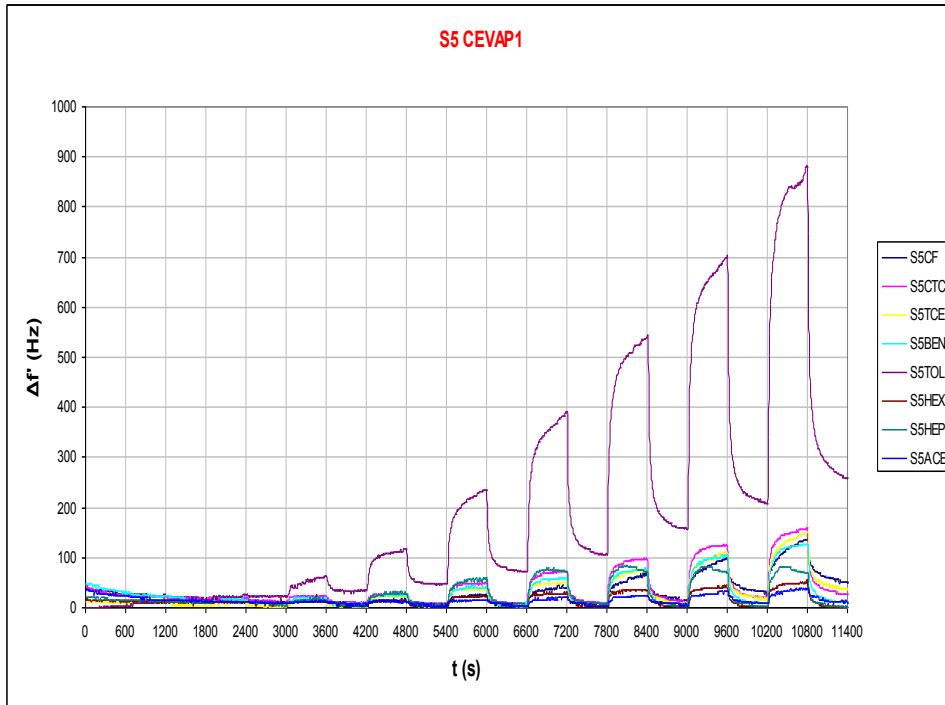
Şekil 5.6. S_3 için ikinci ölçüm veri grafiği



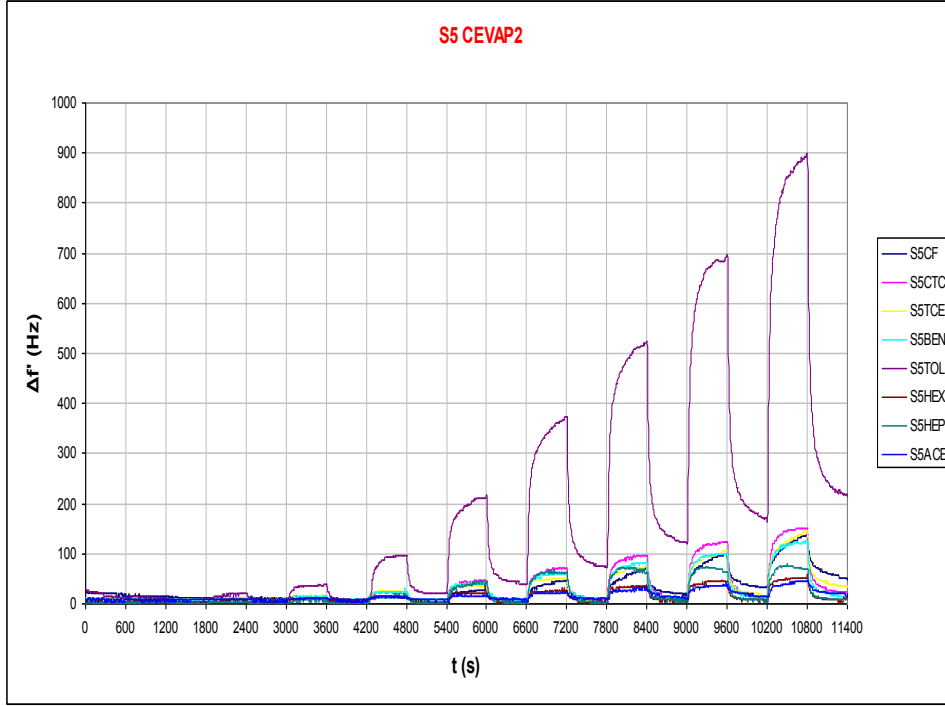
Şekil 5.7. S_4 için birinci ölçüm veri grafiği



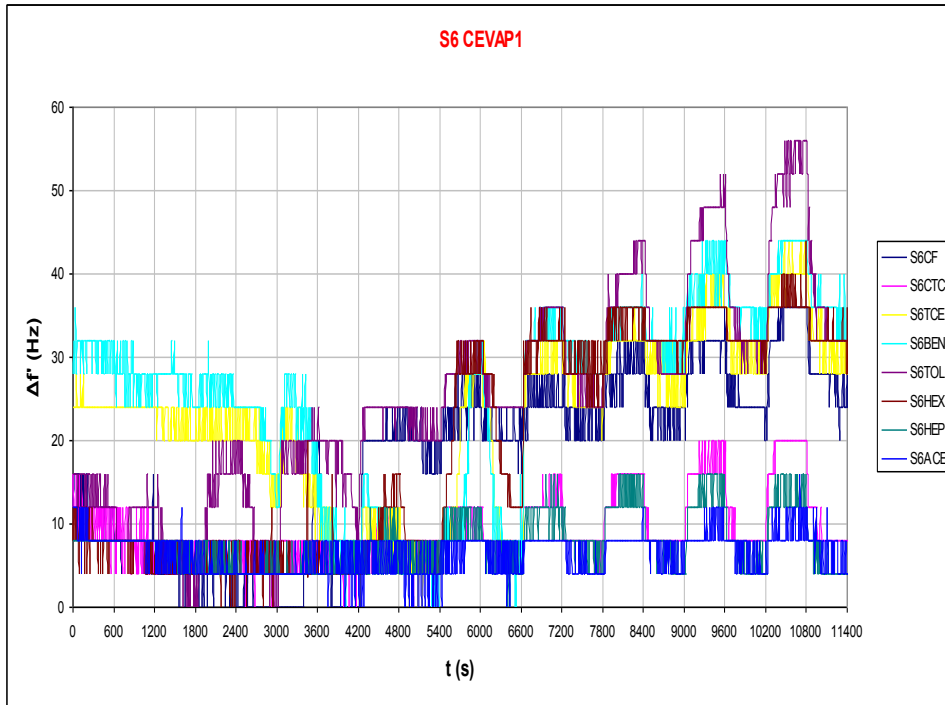
Şekil 5.8. S₄ için ikinci ölçüm veri grafiği



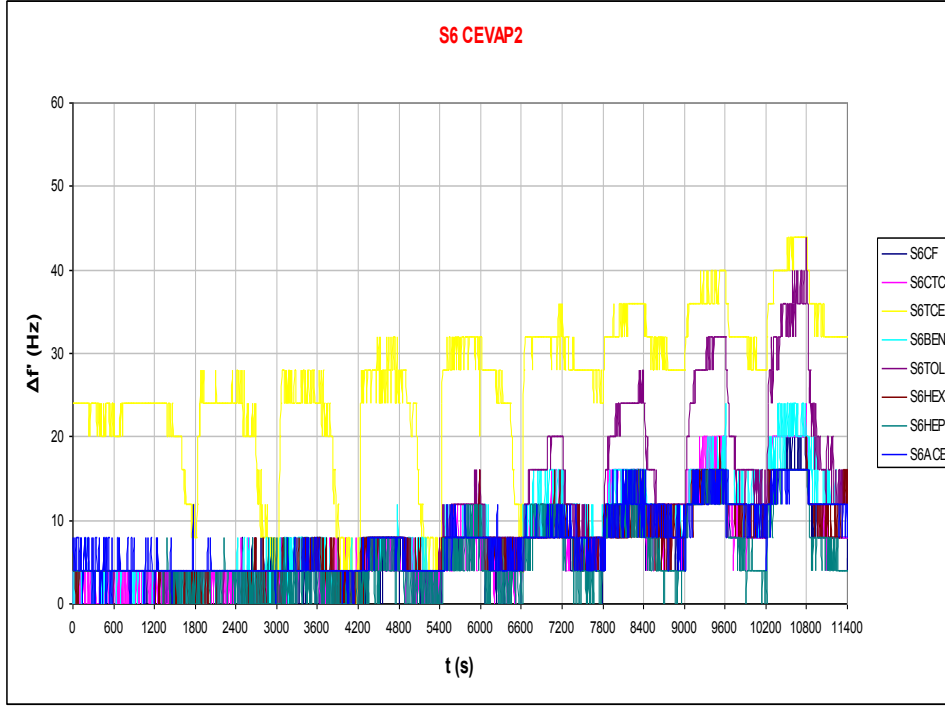
Şekil 5.9. S₅ için birinci ölçüm veri grafiği



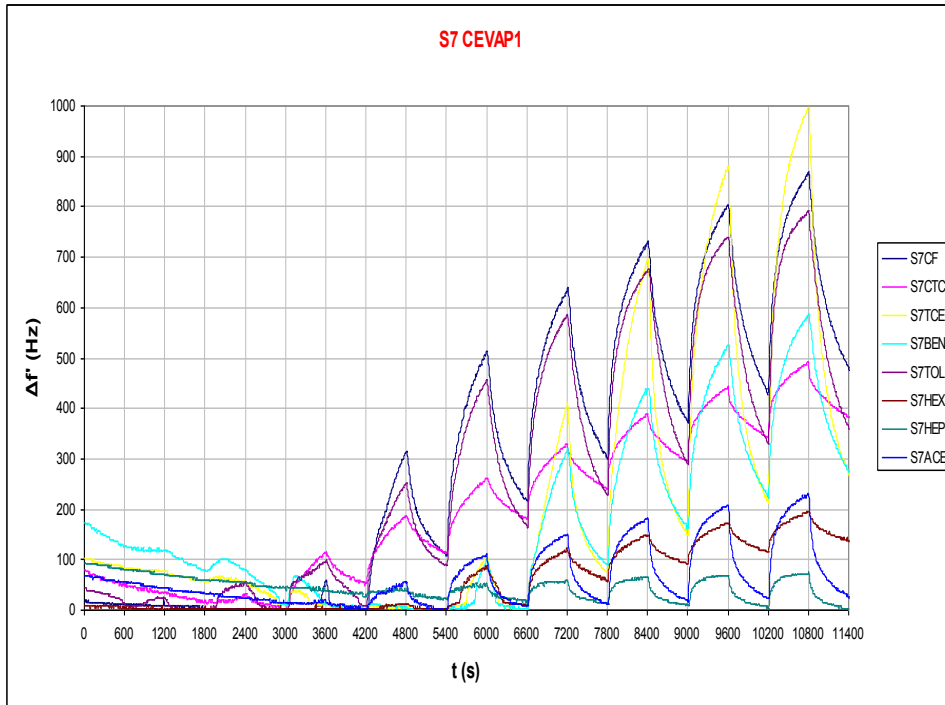
Şekil 5.10. S₅ için ikinci ölçüm veri grafiği



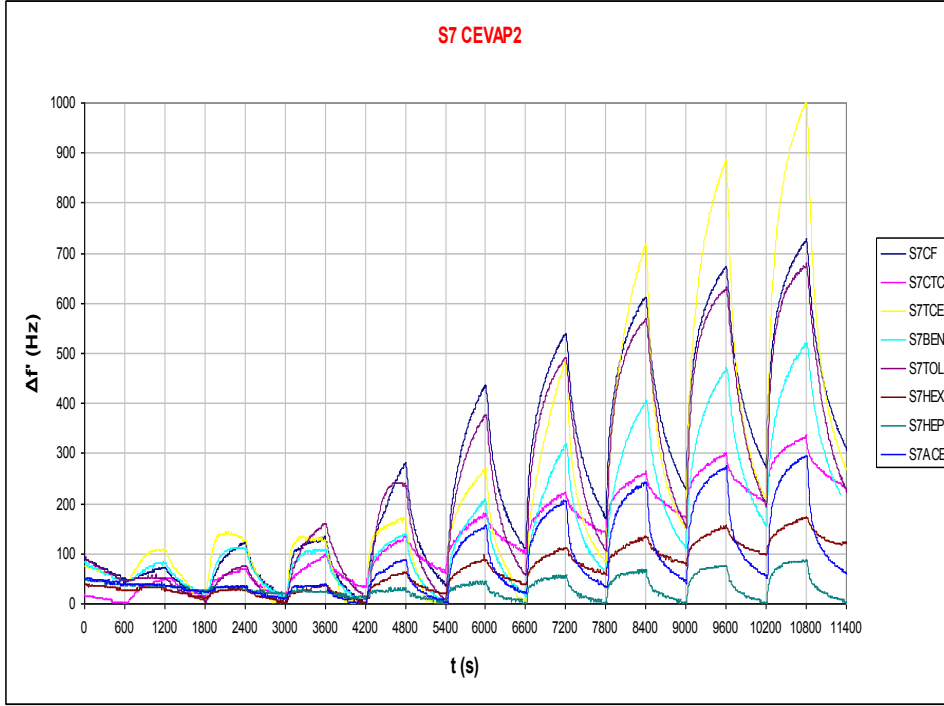
Şekil 5.11. S₆ için birinci ölçüm veri grafiği



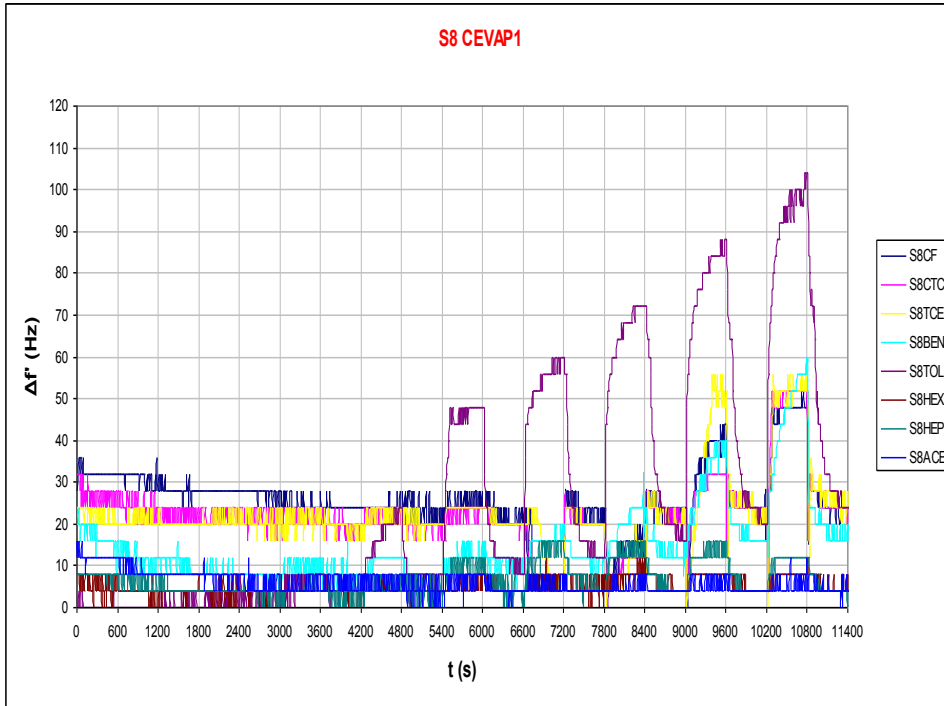
Şekil 5.12. S_6 için ikinci ölçüm veri grafiği



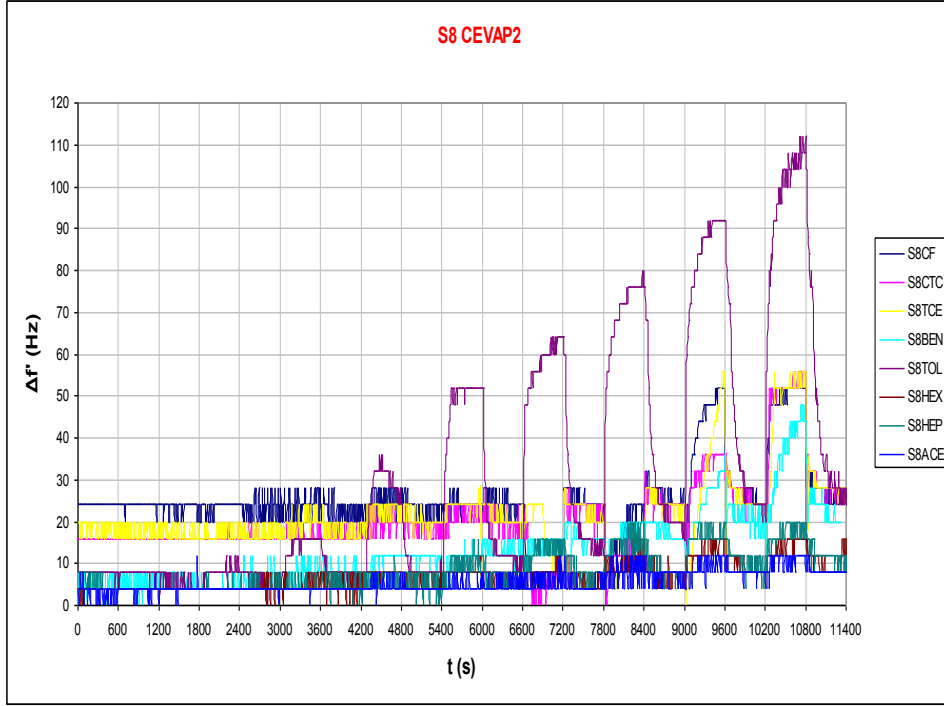
Şekil 5.13. S_7 için birinci ölçüm veri grafiği



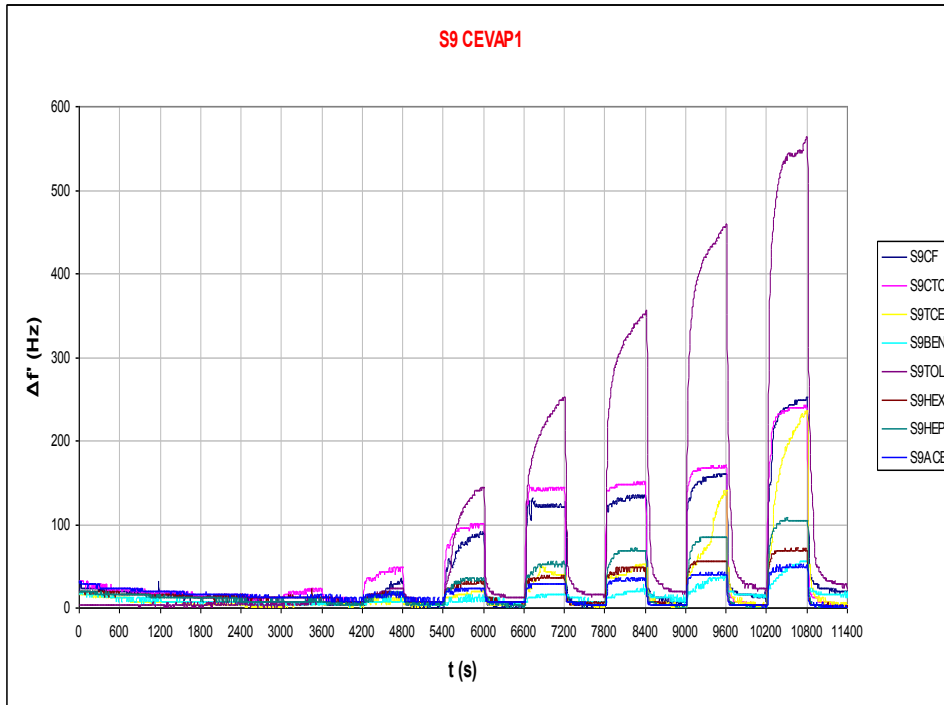
Şekil 5.14. S_7 için ikinci ölçüm veri grafiği



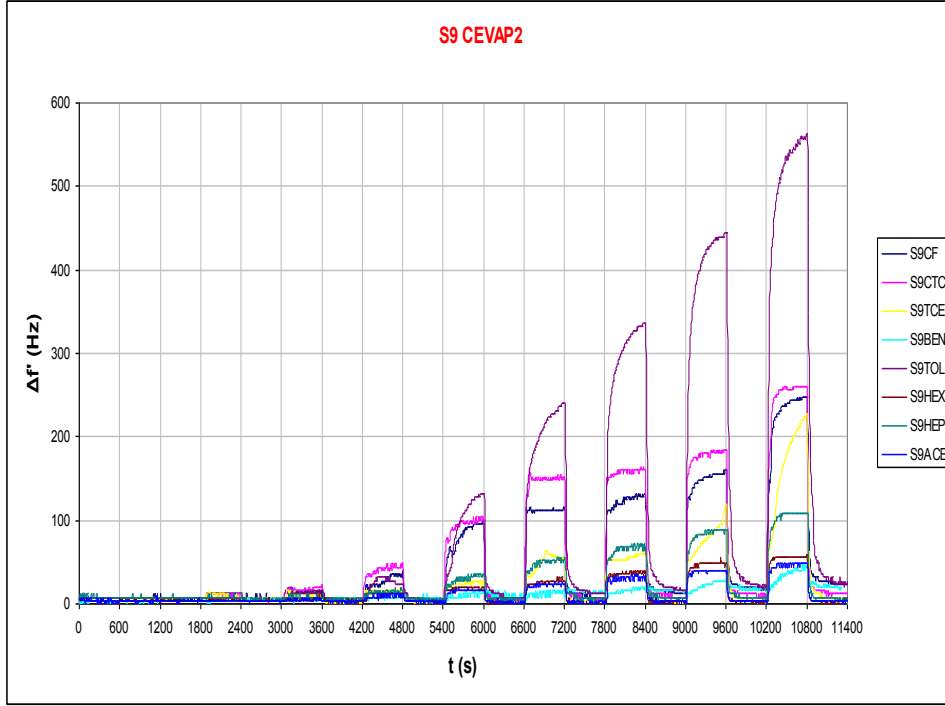
Şekil 5.15. S_8 için birinci ölçüm veri grafiği



Şekil 5.16. S₈ için ikinci ölçüm veri grafiği



Şekil 5.17. S₉ için birinci ölçüm veri grafiği



Şekil 5.18 S₉ için ikinci ölçüm veri grafiği

5.2. Ölçüm Veri Setlerinin Analiz Sonuçları

Ölçüm verilerine SPSS programı ile AFA uygulanması sürecinde elde edilen çıktılar aşağıdaki maddelerde özetlenmiştir.

5.2.1. Veri işleme

Çizelge 5.1.'de görüleceği üzere, grubu bilinen (birinci ölçüm) 6624 veri ile grubu bilinmeyen (ikinci ölçüm) 6624 veri olmak üzere toplam 13248 veri seti incelenmiştir.

Çizelge 5.1. Veri işleme özeti

VERİ İŞLEME ÖZETİ			
AĞIRLIKLANDIRILMAMIŞ VERİLER		n	%
GEÇERLİ VERİ SAYISI		6624	50
HARİÇ TUTULAN VERİ SAYISI	Kayıp veya grup kodlarının bölgesi dışında	6624	50
	En az bir kayıp ayırıcı değişken	0	0
	Kayıp veya grup kodlarının bölgesi dışında ve en az bir kayıp ayırıcı değişken	0	0
	TOPLAM	6624	50
TOPLAM İŞLENEN VERİ SAYISI		13248	100

5.2.2. Grup ortalamaları eşitliği testi

Wilks' lambda (Λ) 0 ile 1 değerleri arasında değişir. Küçük değerler ilgili oldukları değişkenin ayırma fonksiyonu için daha önemli olduğunu gösterir. 0'a yakın değerler grup ortalamalarının farklı olduğunu; 1'e yakın değerler grup ortalamalarının farklı olmadığını; tam bir olması ise tüm ortalamaların aynı olduğunu gösterir. Wilks' lambdanın "F" istatistiği hangi grup farklarının anlamlı olduğunu gösterir.

Çizelge 5.2. Wilks' lambdanın anlamlılık testi

p<0,05 ise	H ₀ :	Anlamlı fark yoktur.	RED
	H ₁ :	Anlamlı fark vardır.	KABUL
		(1) Değişkenin katkısı anlamlıdır. (Anlamlı olmayan değişkenlerin modelden çıkarılabileceği düşünülebilir.) (2) Grup farkları anlamlıdır. / Grup ortalamaları farklıdır.	

Çizelge 5.3.'te görüleceği üzere, Wilks lambda değeri en büyük olan sensör S₈, en küçük olan ise sensör S₅'tir. Dolayısıyla S₈ tarafından ayırma fonksiyonuna en az katkı, S₅ tarafından ise en fazla katkı sağlanmıştır. Tüm sensörler (değişkenler) için [p<0,05] olduğu için, sensörlerin ayırma fonksiyonuna olan katkıları anlamlıdır. Ayrıca grup ortalamaları da farklıdır.

Çizelge 5.3. Grup ortalamaları eşitliği testi

GRUP ORTALAMALARI EŞİTLİĞİ TESTİ					
SENSÖR	Λ	F	df1	df2	P
SENSOR1	0,062	1386,604	71	6552	0,000
SENSOR2	0,060	1457,032	71	6552	0,000
SENSOR3	0,078	1095,372	71	6552	0,000
SENSOR4	0,056	1548,019	71	6552	0,000
SENSOR5	0,042	2126,382	71	6552	0,000
SENSOR6	0,073	1177,581	71	6552	0,000
SENSOR7	0,073	1167,591	71	6552	0,000
SENSOR8	0,085	991,940	71	6552	0,000
SENSOR9	0,069	1237,388	71	6552	0,000

Kovaryans Matrisleri Eşitliğinin Box's M Test Sonuçları

Ölçüm verilerine "Doğrusal" AFA uygulanabilmesi için grupların kovaryans matrislerinin birbirine eşit olması gerekir. Bu koşulun verilerde denetlenmesi için kovaryans matrislerinin eşitliğinin test edilmesi gerekir. Bu amaçla kullanılan testlerden birisi de "Box's M" testidir. "Box's M" istatistiğinin anlamlılığı "F" testi ile yapılır.

Çizelge 5.4. Box's M'in anlamlılık testi

p<0,05 ise	H ₀ : Anlamlı fark yoktur.	RED	
	H ₁ : Anlamlı fark vardır.	KABUL	Kovaryans matrisleri farklıdır.

Çizelge 5.4.'te görüleceği üzere, elde edilen ölçüm verileri için [p<0,05] olduğundan grup kovaryans matrisleri homojen değildir. Dolayısıyla verilere “Karesel” AFA uygulanmıştır.

Çizelge 5.5. Test sonuçları

TEST SONUÇLARI	
Box's M	128480,554
F	45,893
df1	2700
df2	4692075
p	0,000

5.2.3. Öz değerler (Eigenvalues)

Büyük öz değerler ile ayırma fonksiyonundaki değişimin çoğunun ilgili fonksiyon tarafından açıklandığı gösterilir. Her bir öz değerın kare kökü ile ona karşılık gelen özvektörün uzunluğu verilir. Korelasyon ile ayırma sonuçları ve gruplar arasındaki ilişki ölçülür ve 1'e yakın değerler ile güçlü ilişki gösterilir.

Çizelge 5.6.'da görüleceği üzere, analizde 9 ayırma fonksiyonu kullanılmıştır. Her bir fonksiyonun toplam varyansın yüzde kaçını açıkladıkları görülmektedir. Buna göre ilk iki fonksiyon ile toplam varyansın (bağımlı değişkendeki değişimin) % 60,9'u açıklanmaktadır. Ayırma fonksiyon skorları ve gruplar arasındaki ilişki seviyesi de (0,672-0,990) değerleri arasında değişmektedir.

Çizelge 5.6. Öz değerler (λ)

ÖZ DEĞERLER (λ)				
FONKSİYON	λ	% VARYANS	% KÜMÜLATİF	KORELASYON
1	50,154	40,4	40,4	0,990
2	25,497	20,5	60,9	0,981
3	14,996	12,1	73,0	0,968
4	11,186	9,0	82,0	0,958
5	9,294	7,5	89,5	0,950
6	5,784	4,7	94,2	0,923
7	3,520	2,8	97,0	0,882
8	2,875	2,3	99,3	0,861
9	0,824	0,7	100,0	0,672

5.2.4. Standardize edilmemiş ayırma fonksiyon katsayıları

Bu katsayılar kullanılarak her bir ölçüm veri seti için ayırma sonuçları hesaplanabilir. Bu katsayılara “yapı katsayıları” (structure coefficients) veya “ayırma yükleri” (discriminant loadings) de denilmektedir.

İki gruplu AFA için bir ayırma fonksiyonu vardır. Fakat ikiden daha fazla grup olduğu zaman, ayırma fonksiyonlarının sayısı hangisi küçükse (g-1) veya (p) kadardır [g grup sayısı, p değişken sayısı].

Çizelge 5.7.'de görüleceği üzere, sensör (değişken) sayısı 9 olduğu için 9 ayırma fonksiyonu vardır. Ayırma fonksiyonları katsayıları/yükleri kullanılarak ayırma fonksiyonları yazılabilir. Örneğin, birinci ve ikinci ayırma fonksiyonları:

$$Y_1 = -2,106 - 0,088\Delta f_{s1} - 0,002\Delta f_{s2} - 0,071\Delta f_{s3} + 0,035\Delta f_{s4} + 0,133\Delta f_{s5} - 0,008\Delta f_{s6} - 0,001\Delta f_{s7} - 0,036\Delta f_{s8} - 0,013\Delta f_{s9} \quad (5.1.)$$

$$Y_2 = -2,783 - 0,003\Delta f_{s1} + 0,013\Delta f_{s2} - 0,148\Delta f_{s3} + 0,034\Delta f_{s4} + 0,003\Delta f_{s5} + 0,008\Delta f_{s6} + 0,007\Delta f_{s7} + 0,004\Delta f_{s8} - 0,022\Delta f_{s9} \quad (5.2.)$$

Çizelge 5.7. Standardize edilmemiş ayırma fonksiyon katsayıları

STANDARDİZE EDİLMEMİŞ AYIRMA FONKSİYON KATSAYILARI									
SENSÖR	FONKSİYON								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SABİT	-2,106	-2,783	-3,185	-1,858	-1,812	-1,337	-1,088	2,347	-0,630
SENSOR1	-0,088	-0,003	-0,001	-0,048	0,088	0,000	0,109	0,147	0,065
SENSOR2	-0,002	0,013	-0,020	0,014	0,011	-0,010	-0,004	-0,007	-0,001
SENSOR3	-0,071	-0,148	0,034	-0,072	-0,052	-0,033	-0,196	-0,128	0,189
SENSOR4	0,035	0,034	0,049	-0,056	-0,053	0,036	-0,071	-0,048	-0,038
SENSOR5	0,133	0,003	-0,028	0,036	0,005	-0,025	-0,020	-0,003	-0,064
SENSOR6	-0,008	0,008	0,197	-0,038	0,183	-0,043	0,112	-0,190	0,029
SENSOR7	-0,001	0,007	0,006	0,017	0,004	-0,007	0,004	0,025	-0,005
SENSOR8	-0,036	0,004	-0,031	0,083	0,055	0,268	0,037	0,002	0,017
SENSOR9	-0,013	-0,022	-0,028	0,085	-0,072	-0,014	0,122	-0,037	-0,018

5.2.5. Aşamalı (Stepwise) AFA istatistikleri

Sensör dizisinde kullanılan 9 sensörden (değişkenden) hangilerinin modelde etkin olduğunun araştırılması için “Aşamalı” AFA uygulanmıştır. Her bir adımda bir değişkenin modele dahil edilme veya hariç tutulma kriteri, seçilen aşama yöntemine göre değişmektedir.

Çizelge 5.8. Aşama (stepwise) yöntemleri

YÖNTEM	HER BİR ADIMDA MODELE DAHİL EDİLECEK DEĞİŞKEN
WILKS' LAMBDA	En küçük (Wilks' lambda) değerli En büyük (dahil edilecek F) değerli
AÇIKLANAMAYAN VARYANS	Gruplar arasındaki açıklanamayan değişimin toplamını minimize eden
D ² MESAFESİ	En büyük (D ²) değerli
EN KÜÇÜK F ORANI	En küçük (F) değerli
RAO's V AŞAMA	(Rao's V)'deki artışı maksimize eden

Burada her bir adımda modele dahil edilen değişkenler için Wilks' lambda yöntemi kullanılmıştır. Wilks' lambdanın "F" istatistiği ile grup ortalamalarının farklı olup olmadığı test edilir.

Çizelge 5.9.'da görüleceği üzere, [p<0,05] olduğu için grup ortalamaları farklıdır. Sensörlerin (değişkenlerin) modeldeki etkinlikleri sırayla S₅, S₂, S₄, S₇, S₆, S₈, S₉, S₁, S₃ şeklindedir. Dolayısıyla, sensör S₅ modelde en çok; sensör S₃ de en az etkindir.

Çizelge 5.9. Analize dahil edilen / hariç tutulan değişkenler

ANALİZE DAHİL EDİLEN / HARIÇ TUTULAN DEĞİŞKENLER													
ADIM	(sırayla) DAHİL EDİLEN	WILKS' LAMBDA (Λ)				TAM F				YAKLAŞIK F			
		Λ	df1	df2	df3	F	df1	df2	p	F	df1	df2	p
1	SENSOR5	0,042	1	71	6552	2126,382	71	6552	0,000				
2	SENSOR2	0,002	2	71	6552	2206,308	142	13102	0,000				
3	SENSOR4	0,000	3	71	6552					1761,330	213	19642,296	0,000
4	SENSOR7	0,000	4	71	6552					1513,369	284	26169,656	0,000
5	SENSOR6	0,000	5	71	6552					1293,560	355	32680,363	0,000
6	SENSOR8	0,000	6	71	6552					1130,394	426	39170,657	0,000
7	SENSOR9	0,000	7	71	6552					1017,906	497	45636,813	0,000
8	SENSOR1	0,000	8	71	6552					892,625	568	52075,164	0,000
9	SENSOR3	0,000	9	71	6552					786,161	639	58482,118	0,000

* Her bir adımda, toplam Λ'yı minimize eden değişken dahil edilir.
 * Maksimum adım sayısı: 18
 * Dahil edilecek minimum kısmi F: 3,84
 * Hariç tutulacak maksimum kısmi F: 2,71

5.2.6. Sınıflandırma istatistikleri

Grupların Önceki (Prior) Olasılıkları

Bir grubun “önceki olasılığı”, hakkında yeterli bilgi bulunmayan bir ölçüm verisinin bu gruba ait olma olasılığıdır. Grupların önceki olasılıkları, eğer grup büyüklükleri farklı ise gözlenen grup büyüklüklerine göre ya da eğer grup büyüklükleri eşit ise bütün gruplar için eşit olarak alınabilir. Grupların önceki olasılıkları toplamı 1’e eşittir.

Bu çalışmada ölçümler, 8 analit çeşitine ve 9 farklı konsantrasyona göre elde edildiği için toplam 72 grup vardır. Ayrıca her 10 dk’lık analit uygulama esnasında, her bir grup için 92 ölçüm veri seti elde edilmiştir. Kısaca büyüklükleri eşit olan 72 grup vardır. Dolayısıyla her bir grup için önceki olasılık [$P=1/72=0,013888889\cong 0,014$]’dir. Bir başka ifade ile tüm grupların önceki olasılıkları eşittir.

Sınıflandırma Fonksiyon Katsayıları

Her bir grup için sınıflandırma fonksiyon katsayıları kullanılarak sınıflandırma fonksiyonları yazılabilir. Sonraki bir ölçümün verileri bu fonksiyonlarda yerine konularak, sınıflandırma skorlarının hesaplanması suretiyle sınıflandırma skoru büyük olan gruba sınıflandırılabilirler.

Çizelge 5.10. Sınıflandırma fonksiyon katsayıları

FISHER'İN LİNEER AYIRMA FONKSİYONLARI											
ANALİT GRUBU		SINIFLANDIRMA FONKSİYON KATSAYILARI (bij)									
		SABİT	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
1	CF1	-42,45	-0,309	-0,011	0,053	-0,048	-0,051	0,619	-0,078	2,223	0,345
2	CF2	-34,24	-0,161	-0,014	0,19	-0,052	-0,167	0,206	-0,067	2,081	0,225
3	CF3	-27,12	-0,07	-0,011	0,006	-0,035	-0,138	0,173	-0,047	1,881	0,128
4	CF4	-41,6	0,405	0,014	-1,052	-0,31	-0,194	1,595	0,084	1,64	0,312
5	CF5	-67,89	0,307	0,015	-1,548	-0,306	-0,341	1,682	0,161	1,398	0,825
6	CF6	-88,69	-0,268	-0,009	-1,028	0,022	-0,304	1,672	0,168	-0,36	1,047
7	CF7	-105,5	-0,709	-0,065	-0,062	0,671	-0,405	1,849	0,117	-0,58	0,301
8	CF8	-139,7	-1,18	-0,112	0,398	1,162	-0,509	1,806	0,053	0,62	-0,017
9	CF9	-217,8	-2,067	-0,113	-0,187	1,2	-0,294	1,779	0,016	1,21	1,277
10	CTC1	-28,02	-0,027	-0,011	-0,485	-0,176	-0,018	0,619	-0,014	1,725	0,442
11	CTC2	-24,08	0,004	-0,002	-0,526	-0,141	-0,015	0,467	-0,015	1,666	0,337
12	CTC3	-23,89	0,091	0,032	-0,819	-0,226	0,018	0,356	0,028	1,63	0,345
13	CTC4	-30,49	0,285	0,099	-1,431	-0,349	-0,051	0,319	0,083	1,537	0,455
14	CTC5	-53,95	0,321	0,171	-1,987	-0,375	-0,205	0,448	0,1	1,348	0,745
15	CTC6	-81,14	0,171	0,219	-2,029	-0,253	-0,207	0,521	0,116	-0,305	0,873
16	CTC7	-110,8	0,264	0,224	-1,667	0,231	-0,385	0,646	0,091	-0,415	-0,121
17	CTC8	-202,9	0,26	0,347	-1,916	0,417	-0,506	0,51	0,072	0,636	-0,699
18	CTC9	-511,1	-0,139	0,804	-3,765	-0,297	-0,25	0,113	0,11	2,031	0,232
19	TCE1	-49,45	0,383	-0,02	-0,179	-0,259	-0,387	2,638	-0,024	1,463	0,205
20	TCE2	-42,58	0,26	-0,018	-0,042	-0,17	-0,337	2,361	-0,039	1,462	0,103
21	TCE3	-36,16	0,045	-0,014	-0,047	-0,068	-0,207	1,969	-0,062	1,518	0,115
22	TCE4	-25,31	-0,207	-0,003	-0,116	0,004	0,019	0,904	-0,056	1,548	0,142
23	TCE5	-38,77	-0,389	0,002	-0,225	0,004	0,173	1,814	-0,063	1,448	0,246
24	TCE6	-51,06	-0,222	0,037	-0,979	-0,224	0,35	2,491	0,07	0,376	0,491
25	TCE7	-81,25	0,185	0,035	-1,21	-0,033	0,355	2,264	0,229	-0,589	-0,378
26	TCE8	-125,1	0,517	-0,025	-1,462	0,245	-0,127	2,121	0,266	0,956	-0,726
27	TCE9	-164,7	0,354	-0,093	-1,861	0,393	-0,52	2,23	0,246	1,651	0,129
28	BEN1	-45,83	-0,118	-0,018	0,007	-0,016	0,032	2,932	-0,022	0,378	0,017
29	BEN2	-41,25	-0,031	-0,015	0,335	-0,019	-0,12	2,902	-0,044	0,17	-0,062
30	BEN3	-33,02	-0,107	-0,014	0,403	0,035	-0,111	2,53	-0,071	0,354	-0,071
31	BEN4	-15,05	-0,374	-0,007	0,542	0,119	0,052	1,108	-0,079	0,501	-0,055
32	BEN5	-22,5	-0,569	0,01	0,226	0,142	0,329	1,479	-0,07	0,419	-0,027
33	BEN6	-60,07	-0,207	0,038	-0,508	-0,085	0,403	3,012	0,033	0,311	-0,098
34	BEN7	-81,66	-0,05	0,07	-1,114	-0,077	0,551	2,935	0,127	0,359	-0,401
35	BEN8	-108,9	-0,053	0,065	-1,027	0,125	0,489	3,121	0,13	0,839	-0,812
36	BEN9	-145,1	-0,121	0,045	-0,829	0,416	0,36	3,199	0,106	1,617	-1,23
37	TOL1	-12,84	0,098	-0,018	0,606	-0,049	-0,18	1,327	-0,043	-0,233	-0,1
38	TOL2	-15,14	-0,072	-0,011	0,531	-0,014	0,024	1,451	-0,039	-0,306	-0,131
39	TOL3	-30,39	-0,623	0,001	0,805	0,165	0,438	1,71	-0,064	-0,419	-0,303
40	TOL4	-69,17	-1,327	0,046	0,454	0,435	1,155	1,726	-0,045	-0,266	-0,602
41	TOL5	-142,7	-2,289	0,07	-0,993	0,74	1,994	1,336	-0,018	0,774	-0,078
42	TOL6	-249,8	-2,99	0,011	-1,844	1,148	2,854	1,001	-0,016	0,196	0,156
43	TOL7	-354,2	-2,589	-0,028	-2,776	1,114	3,35	0,886	0,015	-0,174	0,017
44	TOL8	-504,1	-2,247	0,021	-3,703	0,951	3,887	0,894	0,032	-0,524	-0,132
45	TOL9	-778,1	-2,877	-0,043	-3,696	1,441	4,713	0,827	-0,056	-1,098	-0,415
46	HEX1	-9,714	-0,272	-0,006	0,283	-0,002	0,011	0,819	-0,05	0,086	0,258
47	HEX2	-7,494	-0,102	-0,006	0,164	-0,061	-0,028	0,624	-0,032	0,147	0,22
48	HEX3	-6,673	-0,115	-0,004	0,244	-0,037	-0,027	0,51	-0,034	0,147	0,148
49	HEX4	-10,11	0,007	-0,002	0,156	-0,015	-0,134	1,131	-0,045	0,146	0,083
50	HEX5	-35,87	0,116	-0,015	0,126	0,06	-0,295	2,756	-0,068	0,021	-0,003
51	HEX6	-58,53	0,224	-0,033	-0,142	0,182	-0,363	3,521	-0,062	0,008	-0,139
52	HEX7	-76,2	0,343	-0,051	-0,476	0,276	-0,421	3,889	-0,049	0,032	-0,198
53	HEX8	-88,09	0,475	-0,07	-0,742	0,355	-0,483	3,987	-0,035	0,024	-0,259
54	HEX9	-100,6	0,512	-0,088	-1,095	0,456	-0,476	4,026	-0,021	-0,032	-0,242
55	HEP1	-11,57	-0,101	0,047	-0,349	-0,243	0,146	0,632	0,032	0,24	0,362

56	HEP2	-9,386	-0,069	0,052	-0,465	-0,231	0,182	0,377	0,04	0,149	0,32
57	HEP3	-8,08	-0,172	0,051	-0,36	-0,138	0,237	0,289	0,024	0,136	0,203
58	HEP4	-9,525	-0,387	0,057	-0,301	0,012	0,344	0,448	-0,003	0,051	0,103
59	HEP5	-17,46	-0,678	0,041	-0,374	0,391	0,452	0,731	-0,048	0,13	-0,16
60	HEP6	-32,53	-0,804	-0,005	-0,393	0,79	0,417	0,886	-0,09	0,223	-0,455
61	HEP7	-57,13	-0,519	-0,078	-0,341	1,106	0,066	1,185	-0,12	0,213	-0,783
62	HEP8	-99,44	-0,019	-0,164	-0,223	1,342	-0,449	1,426	-0,142	0,26	-1,094
63	HEP9	-172,5	0,553	-0,26	-0,286	1,578	-0,974	1,569	-0,155	0,269	-1,346
64	ACE1	-13,39	-0,21	0,011	-0,312	-0,157	0,128	0,674	0	0,508	0,488
65	ACE2	-9,607	-0,058	0,013	-0,436	-0,172	0,086	0,365	0,011	0,495	0,412
66	ACE3	-7,25	-0,099	0,006	-0,152	-0,096	0,062	0,439	-0,008	0,283	0,272
67	ACE4	-7,934	-0,112	0,005	-0,15	-0,093	0,05	0,518	-0,003	0,317	0,283
68	ACE5	-9,258	-0,131	-0,006	0,223	-0,096	-0,062	0,583	-0,003	0,204	0,278
69	ACE6	-11,53	-0,285	-0,017	0,594	-0,009	-0,088	0,622	-0,011	-0,041	0,233
70	ACE7	-15,08	-0,453	-0,024	0,92	0,056	-0,079	0,563	-0,02	-0,216	0,217
71	ACE8	-22,49	-0,629	-0,036	1,391	0,112	-0,109	0,62	-0,039	-0,348	0,213
72	ACE9	-30,63	-0,828	-0,04	1,738	0,157	-0,087	0,616	-0,056	-0,527	0,257
Yi =		bi0+	bi1ΔfS1+	bi2ΔfS2+	bi3ΔfS3+	bi4ΔfS4+	bi5ΔfS5+	bi6ΔfS6+	bi7ΔfS7+	bi8ΔfS8+	bi9ΔfS9

Çizelge 5.10. (Devam) Sınıflandırma fonksiyon katsayıları

Veri Seti İstatistikleri

Çizelge 5.12.'de ilgili ölçüm veri seti için Çizelge 5.11.'deki değerler gösterilmiştir.

Çizelge 5.11. Veri seti istatistikleri tablosunun açıklaması

GERÇEK (ACTUAL) GRUP	Verinin gerçek (orijinal) grubu.
TAHMİNİ (PREDICTED) GRUP	Kesim noktası ile ilişkili olan ayırma fonksiyon skorlarına dayanarak en büyük sonraki (posterior) olasılık ile birlikte verinin ait olduğu grubun tahmini.
MUHTEMEL (CONDITIONAL) OLASILIK $[P(D>d G=g)]$	En yüksek muhtemel gruba üyeliği verilen gözlenen grup skorunun olasılığı.
SONRAKİ (POSTERIOR) OLASILIK $[P(G=g D=d)]$	Verinin tahmin edilen gruba ait olma olasılığı.
GRUP MERKEZİNE OLAN (D^2) UZAKLIĞI	Verinin ilgili gruba olan (D^2) uzaklığı.
AYIRMA FONKSİYON SKORLARI	Verinin yerine konulmasıyla bulunan standardize edilmemiş ayırma fonksiyon skorları.

Çizelge 5.12.'de görüleceği üzere, 6624 ölçüm veri setinden örnek olması açısından ilk 10'u alınmıştır. İlk birinci veri setinin gerçek grubu [1], tahmini grubu [1], sonraki olasılığı (tahmin edilen gruba ait olma olasılığı) $[P(G=g | D=d)=1,00]$, bu grup merkezine olan (D^2) uzaklığı $[D^2=2,340]$ ve ilgili ayırma fonksiyon skorları tabloda görülmektedir. Buna ilaveten ikinci en muhtemel grup bölümüne bakıldığında, tahmini grubu [22], sonraki olasılığı (tahmin edilen gruba ait olma olasılığı) $[P(G=g | D=d)=0,00]$, bu grup merkezine olan (D^2) uzaklığı $[D^2=98,449]$ 'dir. Görüldüğü gibi ikinci en muhtemel grupta, (D^2) uzaklığı birincisine nazaran çok artmıştır. Bu şekilde 6624 veri setinin her biri, algoritma tarafından bu işlemlerle yeniden sınıflandırılmaya tabi tutulmuştur.

Çizelge 5.12. Veri seti istatistikleri

VERİ SETİ İSTATİSTİKLERİ																			
VERİ SETİ NO	GRÇEK GRUP	1. EN MUHTEMEL GRUP						2. EN MUHTEMEL GRUP				AYIRMA SONUÇLARI							
		TAHMINİ GRUP	P(D>d G=g)		P(G=g D=d)	D ²	TAHMINİ GRUP	P(G=g D=d)	D ²	FONKSİYONLAR									
			p	df						1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	1	1	0,985	9	1,0	2,340	22	0,0	98,449	-1,446	-4,872	-3,120	1,542	-0,296	5,520	0,071	-0,952	1,155	
2	1	1	0,968	9	1,0	2,893	24	0,0	61,405	-1,163	-4,281	-3,255	1,832	-0,089	5,650	0,855	-0,440	0,398	
3	1	1	0,758	9	1,0	5,814	24	0,0	54,521	-0,812	-4,270	-3,250	2,023	-0,442	5,652	0,418	-1,026	0,137	
4	1	1	0,788	9	1,0	5,507	24	0,0	89,886	-1,095	-4,860	-3,115	1,733	-0,650	5,521	-0,365	-1,538	0,894	
5	1	1	0,985	9	1,0	2,340	22	0,0	98,449	-1,446	-4,872	-3,120	1,542	-0,296	5,520	0,071	-0,952	1,155	
6	1	1	0,788	9	1,0	5,507	24	0,0	89,886	-1,095	-4,860	-3,115	1,733	-0,650	5,521	-0,365	-1,538	0,894	
7	1	1	0,985	9	1,0	2,340	22	0,0	98,449	-1,446	-4,872	-3,120	1,542	-0,296	5,520	0,071	-0,952	1,155	
8	1	1	0,968	9	1,0	2,893	24	0,0	61,405	-1,163	-4,281	-3,255	1,832	-0,089	5,650	0,855	-0,440	0,398	
9	1	1	0,985	9	1,0	2,340	22	0,0	98,449	-1,446	-4,872	-3,120	1,542	-0,296	5,520	0,071	-0,952	1,155	
10	1	1	0,968	9	1,0	2,893	24	0,0	61,405	-1,163	-4,281	-3,255	1,832	-0,089	5,650	0,855	-0,440	0,398	

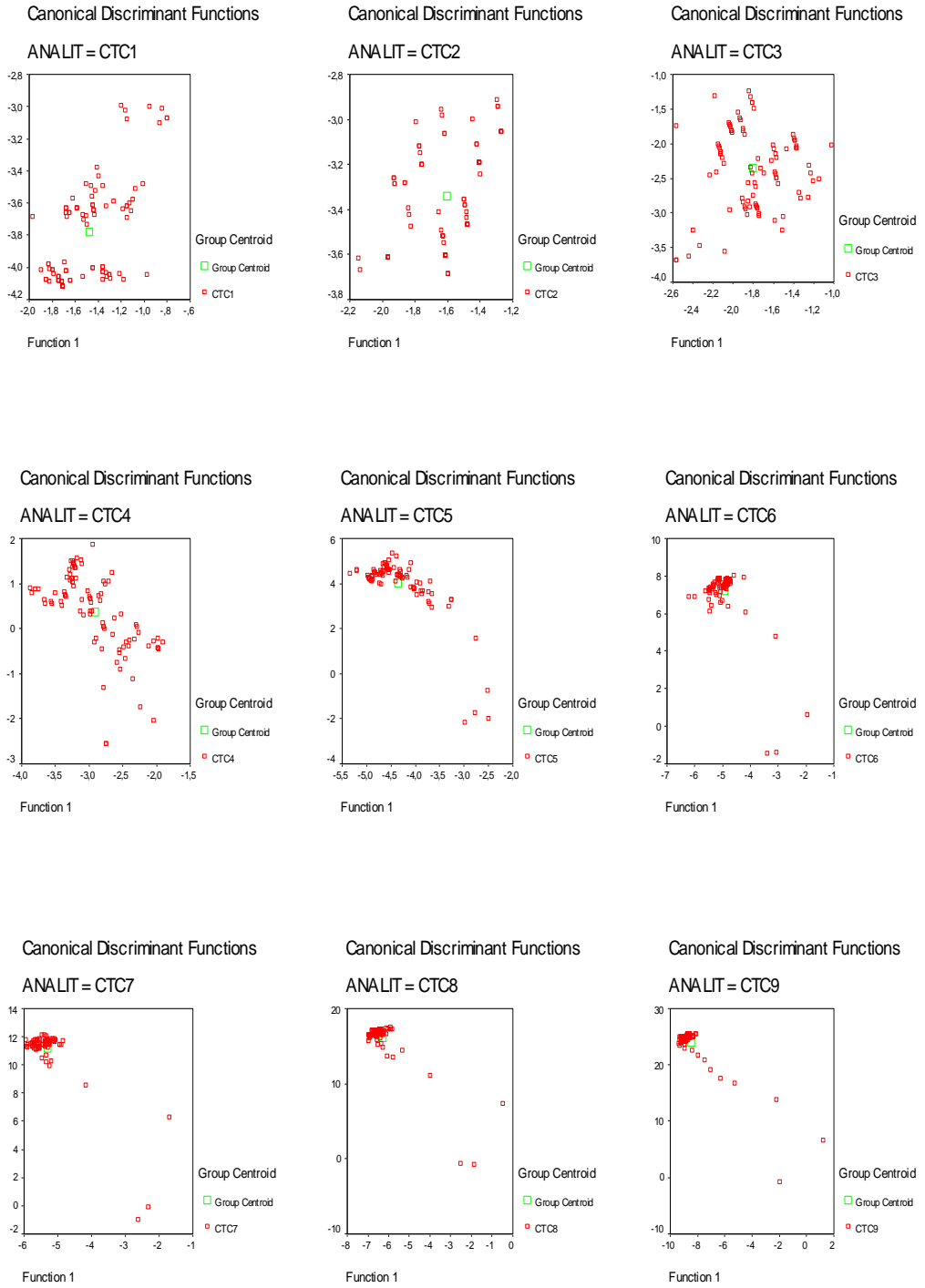
Grupların Grafikleri

Şekil 5.19'dan Şekil 5.26.'ya kadar olan bölümlerde birinci ölçüm (referans) verilerinin analit gruplarının merkezleri gösterilmiştir. Bu grafiklerde, birinci ve ikinci ayırma fonksiyonlarına göre, her bir analitin değişik konsantrasyonlardaki dağılım ve grup merkezleri görülmekte olup; konsantrasyon artırıldıkça dağılımlar grup merkezleri civarında yoğunlaşmaktadır. Ayırma fonksiyon analizi ile veri setleri, bu grup merkezlerine yakınlıklarına göre ilgili gruplara sınıflandırılmaktadır.

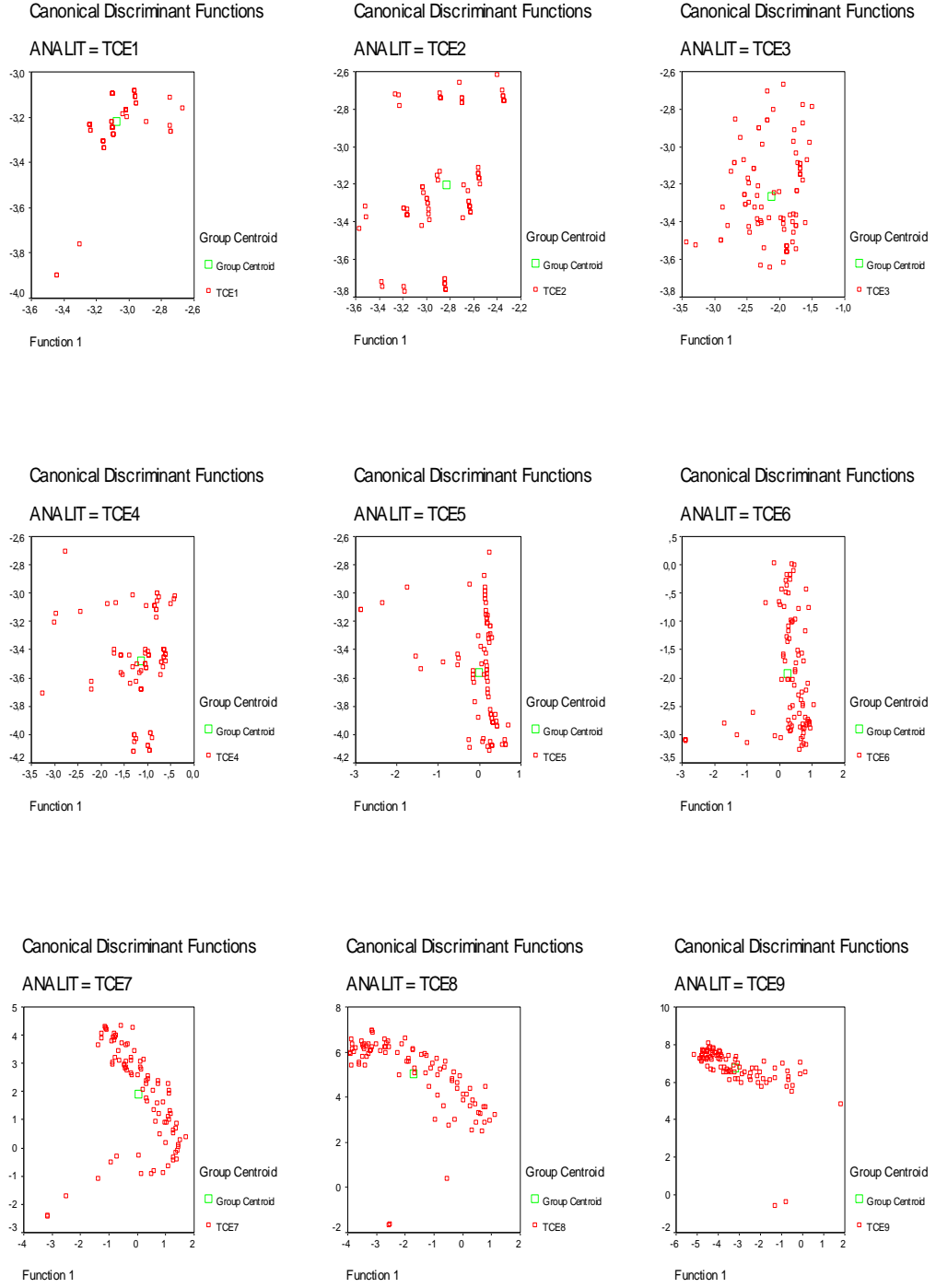
Şekil 5.27'de birinci ölçüm (referans) verilerinin analit gruplarının birleştirilmiş grafiği gösterilmiştir. Bu tek grafik ile tüm gruplara ait dağılım ve grup merkezleri bir araya getirilmiştir. Grafikde görülen dağılım ve grup merkezleri birbirlerinden ne kadar ayırık olursa, veri setlerinin ilgili gruplara sınıflandırılması da o ölçüde doğru olmaktadır. Bu analiz ile birinci ölçüm verilerinin % 98,07'i doğru olarak sınıflandırılmıştır. Toplam varyansın % 60,9'u birinci ve ikinci ayırma fonksiyonları tarafından açıklanmaktadır.



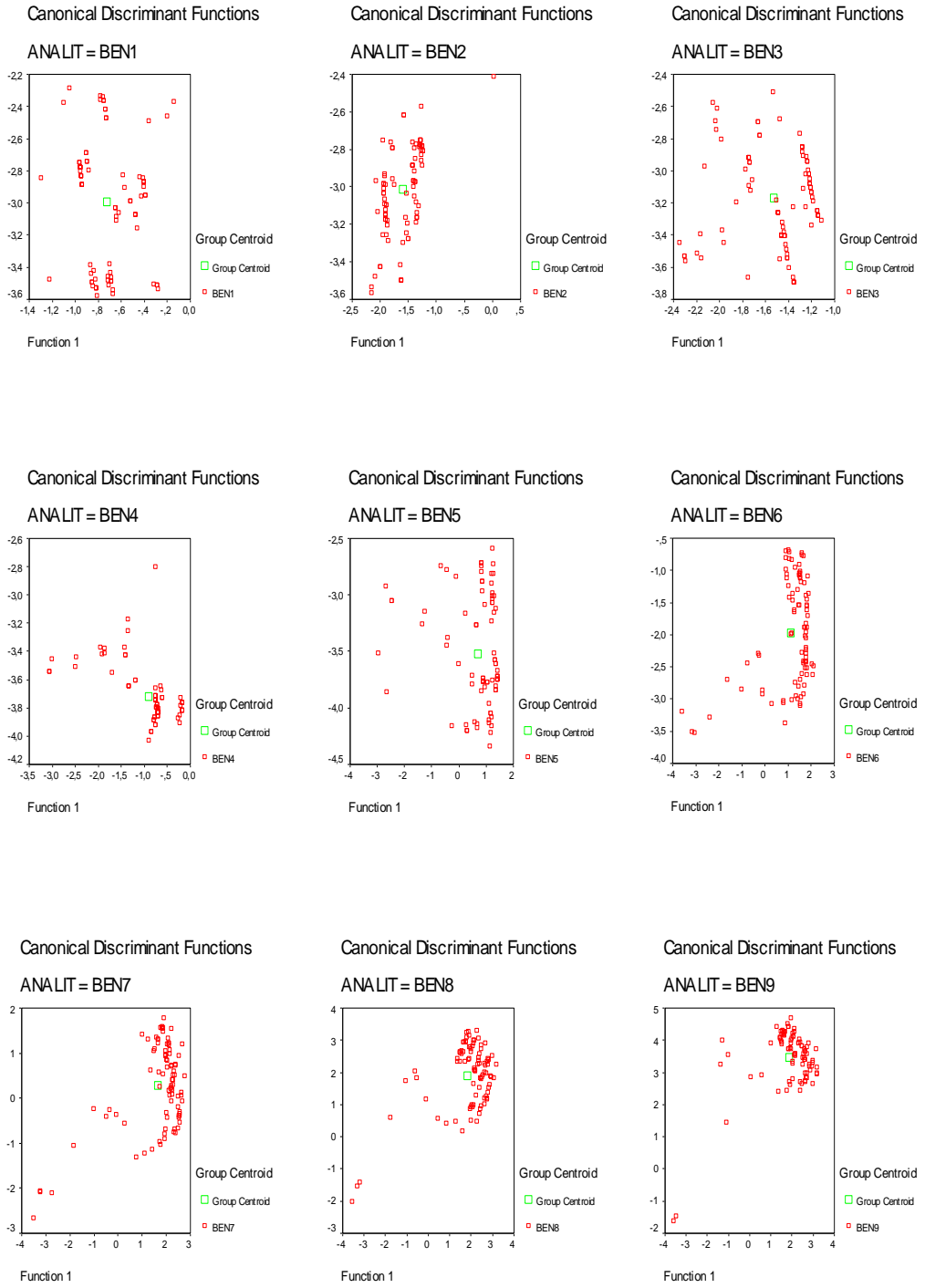
Şekil 5.19. CF grup grafikleri



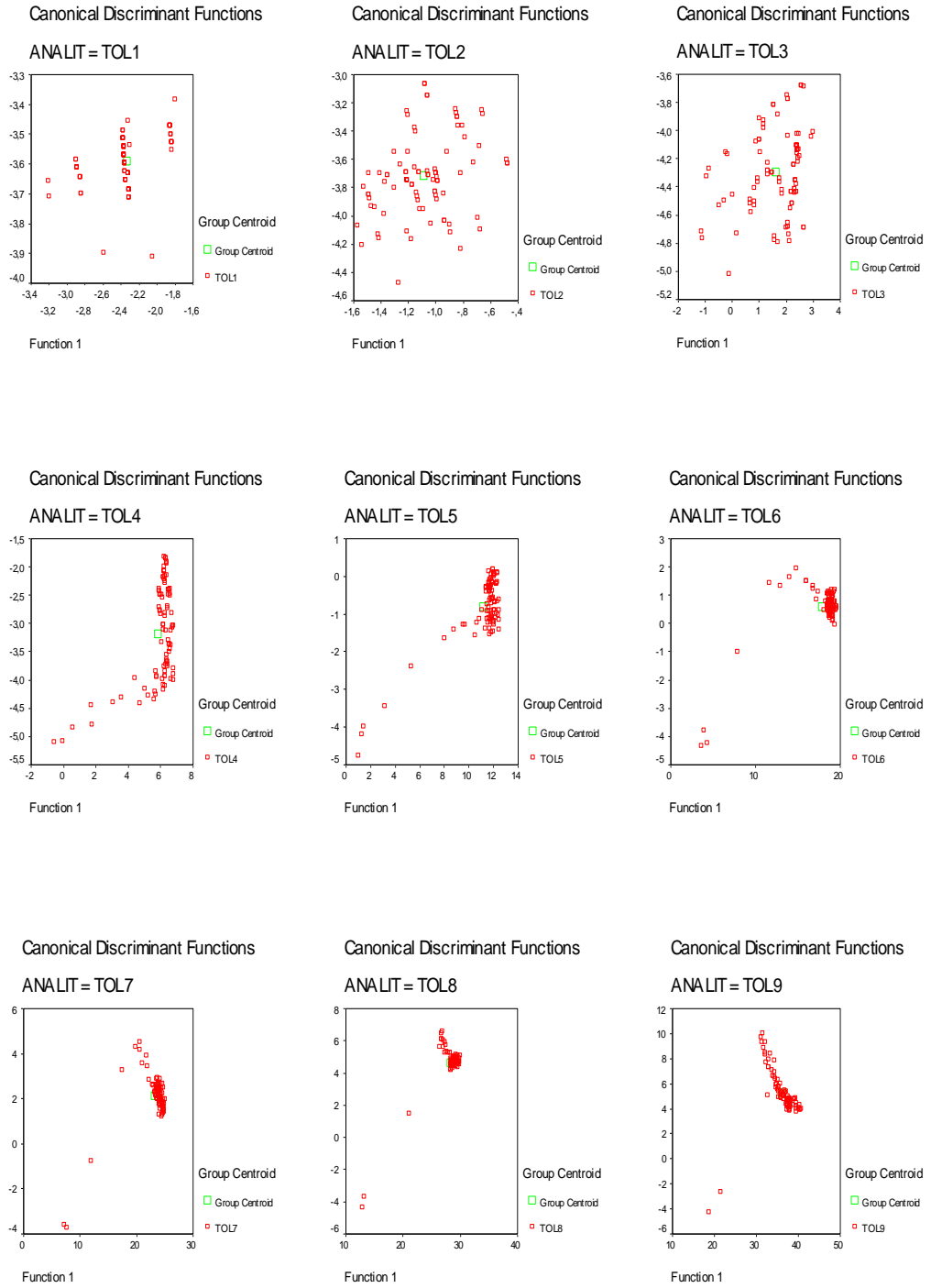
Şekil 5.20. CTC grup grafikleri



Şekil 5.21. TCE grup grafikleri



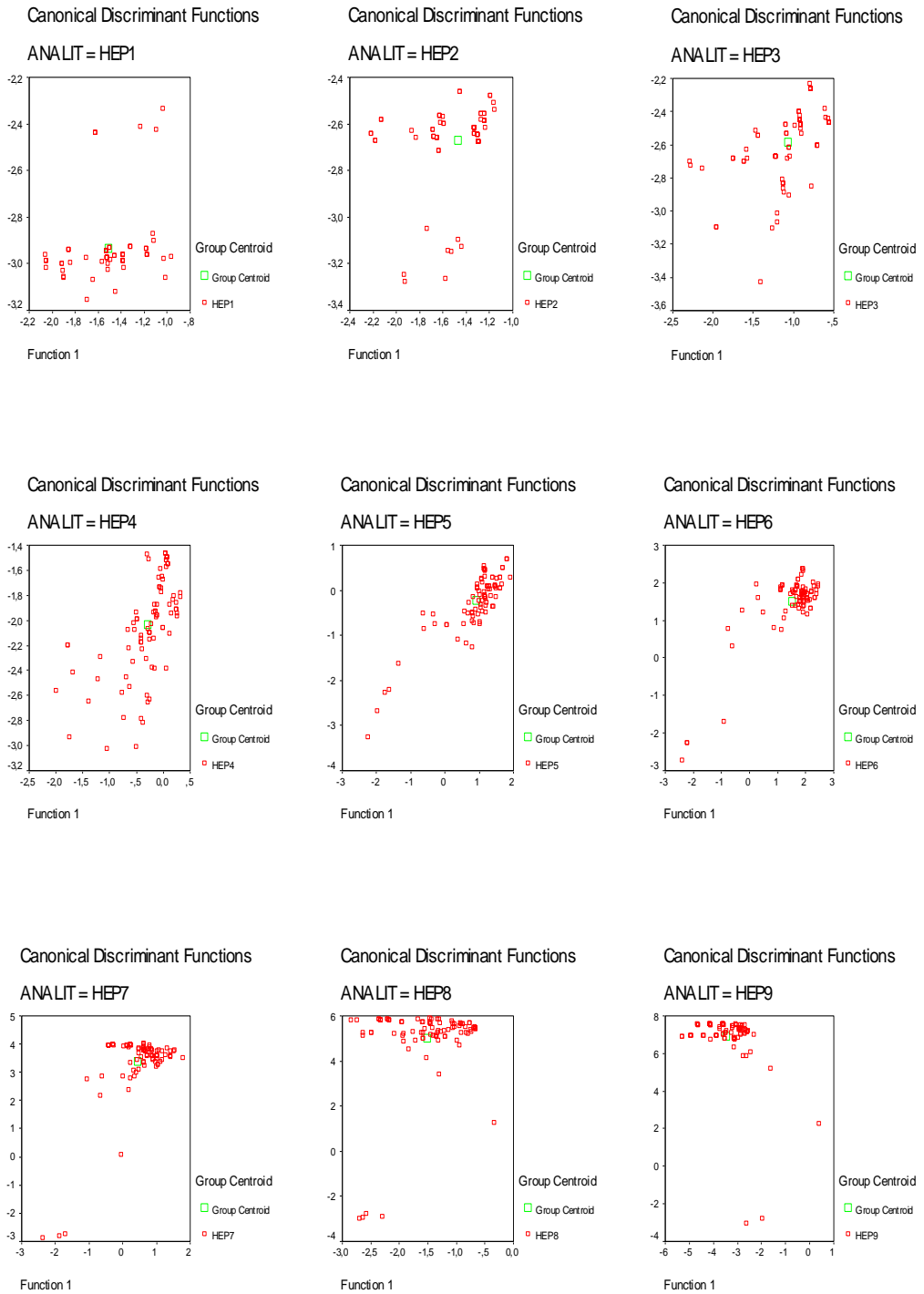
Şekil 5.22. BEN grup grafikleri



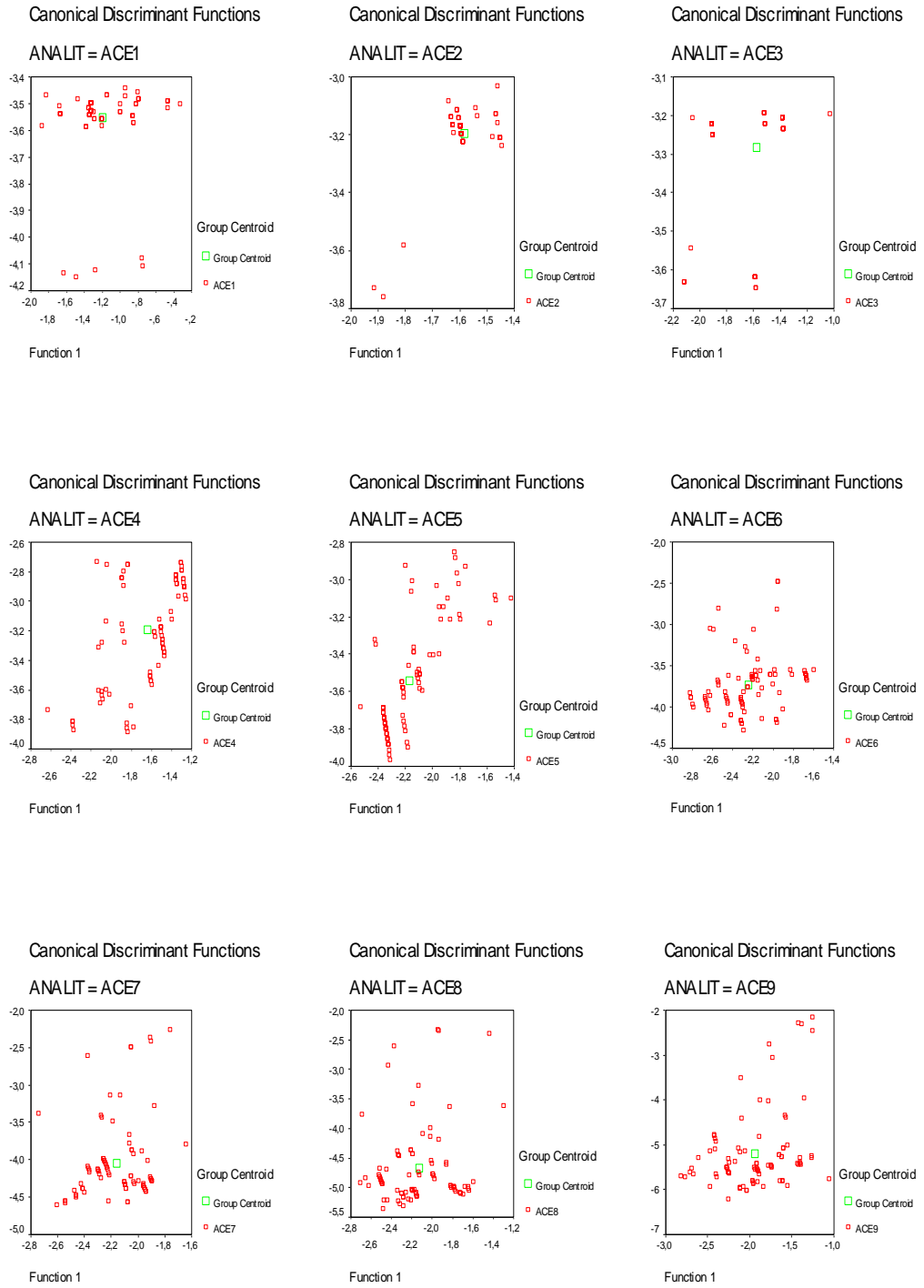
Şekil 5.23. TOL grup grafikleri



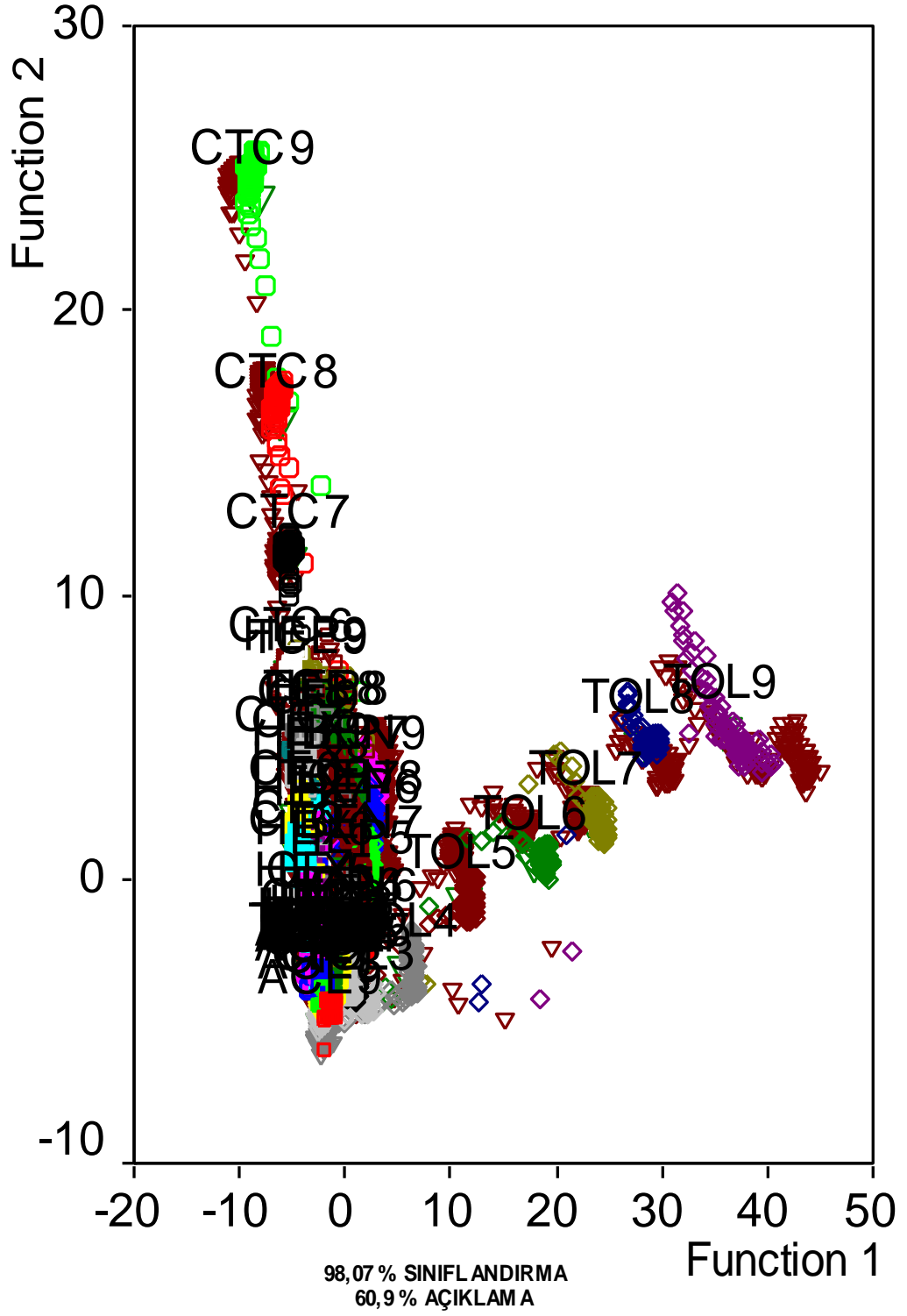
Şekil 5.24. HEX grup grafikleri



Şekil 5.25. HEP grup grafikleri



Şekil 5.26. ACE grup grafikleri



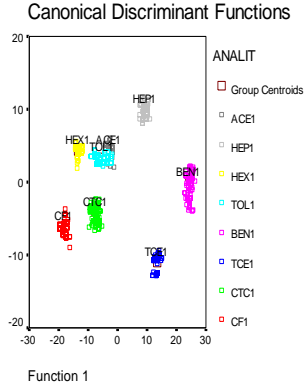
Şekil 5.27. Analit gruplarının birleştirilmiş grafiği [Birinci ölçüm verilerine göre]

Ayrıca birinci ve ikinci ölçüm verilerine birlikte AFA uygulanmıştır. Şekil 5.28.'de birinci ve ikinci ölçüm (referans) verilerinin analit gruplarının birleştirilmiş grafiği gösterilmiştir. Bu analiz ile ikinci ölçüm verilerinin % 94,7'i doğru olarak sınıflandırılmıştır. Toplam varyansın % 65,2'i birinci ve ikinci ayırma fonksiyonları tarafından açıklanmaktadır.

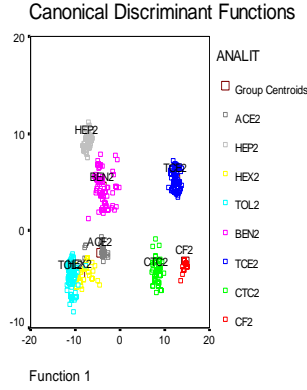
Farklı analit gruplarının aynı konsantrasyonlarına göre, birinci ölçüm verilerine AFA ayrı ayrı uygulanmıştır. Şekil 5.29.'da birinci ölçüm (referans) verilerinin farklı analit gruplarının aynı konsantrasyonlarına göre birleştirilmiş grafikleri gösterilmiştir. Bu grafiklerde, birinci ve ikinci ayırma fonksiyonlarına göre, her bir analitin aynı konsantrasyondaki dağılım ve grup merkezlerinin değişik bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir.

Aynı analit gruplarının farklı konsantrasyonlarına göre, birinci ölçüm verilerine AFA ayrı ayrı uygulanmıştır. Şekil 5.30.'da birinci ölçüm (referans) verilerinin aynı analit gruplarının farklı konsantrasyonlarına göre birleştirilmiş grafikleri gösterilmiştir. Bu grafiklerde, birinci ve ikinci ayırma fonksiyonlarına göre, aynı analitin her bir konsantrasyondaki dağılım ve grup merkezlerinin bir parabol boyunca sırayla değişik bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir.

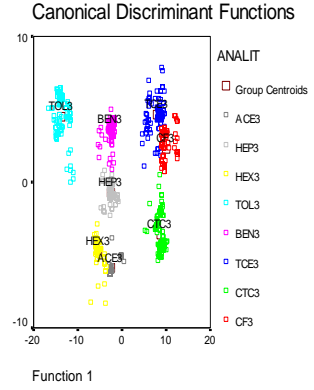
Şekil 5.29. ve Şekil 5.30.'da ölçüm verilerinin doğru sınıflandırılma yüzdeleri ile birinci ve ikinci ayırma fonksiyonlarının toplam varyansın yüzde kaçını açıkladıkları görülmektedir.



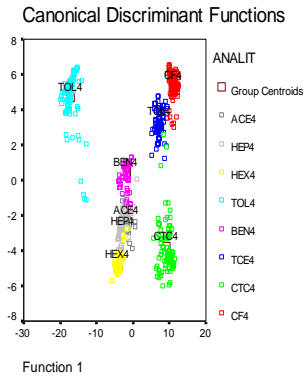
100 % SINIFLANDIRMA
78,9 % AÇIKLAM A



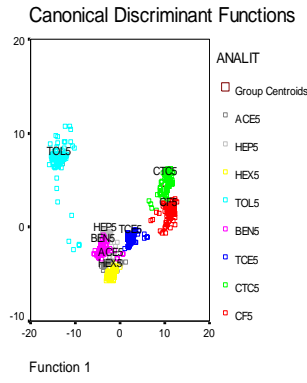
100 % SINIFLANDIRMA
74,2 % AÇIKLAM A



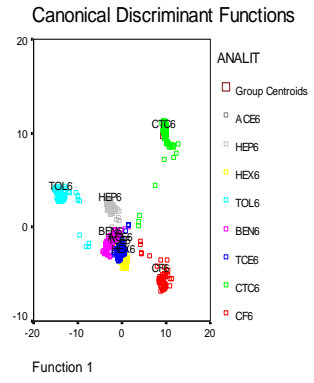
100 % SINIFLANDIRMA
80,7 % AÇIKLAM A



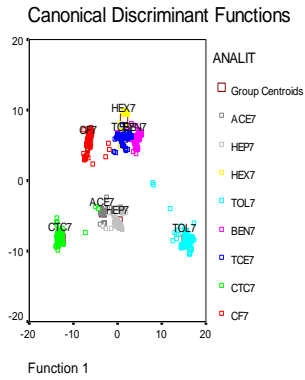
100 % SINIFLANDIRMA
85,2 % AÇIKLAM A



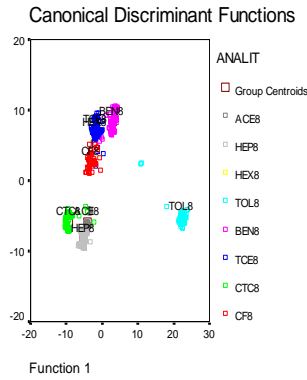
100 % SINIFLANDIRMA
75,5 % AÇIKLAM A



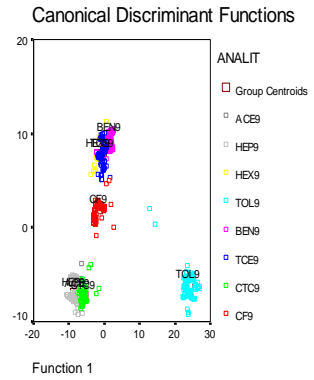
99,9 % SINIFLANDIRMA
68,9 % AÇIKLAM A



99,9 % SINIFLANDIRMA
67,5 % AÇIKLAM A

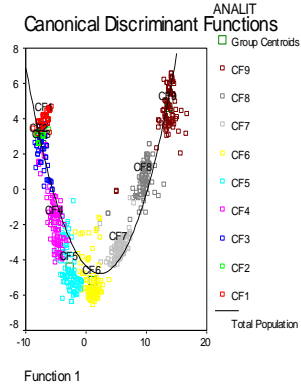


100 % SINIFLANDIRMA
72,9 % AÇIKLAM A

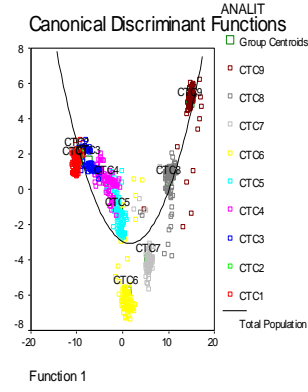


100 % SINIFLANDIRMA
74,6 % AÇIKLAM A

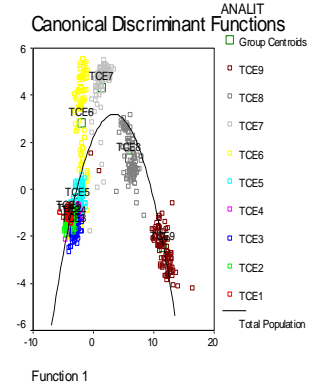
Şekil 5.29. Farklı analit gruplarının aynı konsantrasyonlara göre birleştirilmiş grafikleri (Birinci ölçüm verilerine göre)



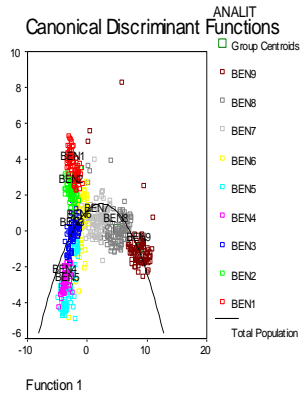
98,8 % SINIFLANDIRMA
91,3 % AÇIKLAM A



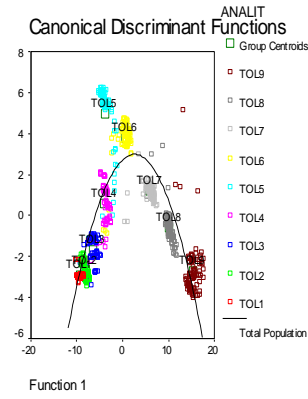
99,4 % SINIFLANDIRMA
92,6 % AÇIKLAM A



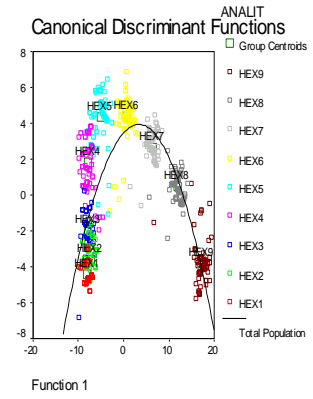
97,1 % SINIFLANDIRMA
84,0 % AÇIKLAM A



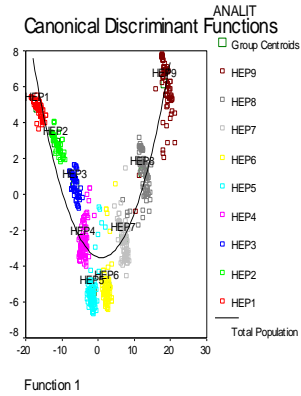
98,3 % SINIFLANDIRMA
77,4 % AÇIKLAM A



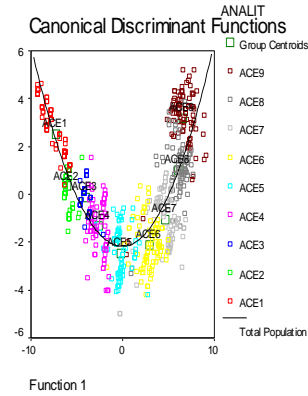
99,6 % SINIFLANDIRMA
94,6 % AÇIKLAM A



94,6 % SINIFLANDIRMA
98,5 % AÇIKLAM A



99,5 % SINIFLANDIRMA
98,6 % AÇIKLAM A



96,1 % SINIFLANDIRMA
93,8 % AÇIKLAM A

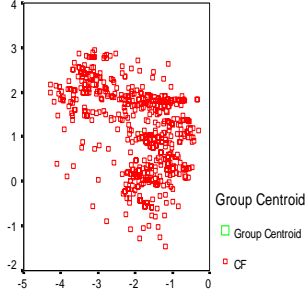
Şekil 5.30. Aynı analit gruplarının farklı konsantrasyonlara göre birleştirilmiş grafikleri (Birinci ölçüm verilerine göre)

Ana analit grupları birinci ölçüm verilerine AFA uygulanmıştır. Şekil 5.31.'de birinci ölçüm (referans) verilerinin ana analit gruplarının merkezleri; Şekil 5.32.'de ana analit gruplarının birleştirilmiş grafiği gösterilmiştir. Şekil 5.32.'de, birinci ve ikinci ayırma fonksiyonlarına göre, her bir ana analitin dağılım ve grup merkezleri görülmekte olup; analitlere ilişkin olarak elde edilen, birbirinden farklı ölçüm veri setlerinin değişik bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Grafikde görülen analitlerin dağılım ve grup merkezleri birbirlerinden ne kadar ayırık olursa, veri setlerinin ilgili gruplara sınıflandırılması da o ölçüde doğru olmaktadır.

Bu analiz ile birinci ölçüm verilerinin % 93,8'i doğru olarak sınıflandırılmıştır. Toplam varyansın % 69,4'ü birinci ve ikinci ayırma fonksiyonları tarafından açıklanmaktadır.

Canonical Discriminant Functions

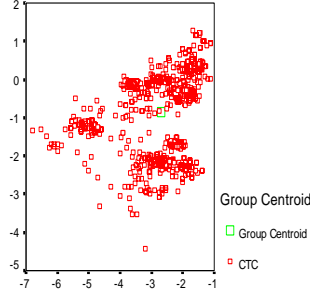
ANALIT = CF



Function 1

Canonical Discriminant Functions

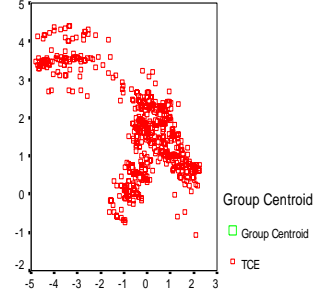
ANALIT = CTC



Function 1

Canonical Discriminant Functions

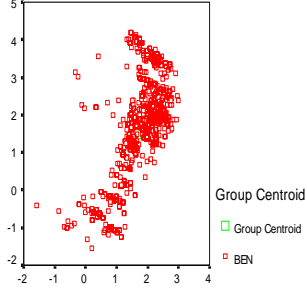
ANALIT = TCE



Function 1

Canonical Discriminant Functions

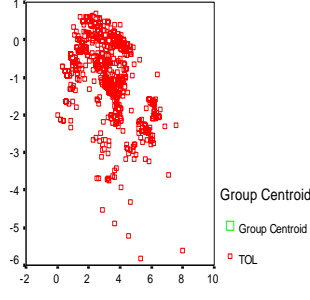
ANALIT = BEN



Function 1

Canonical Discriminant Functions

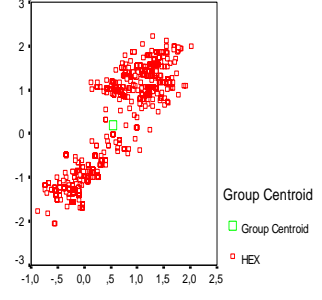
ANALIT = TOL



Function 1

Canonical Discriminant Functions

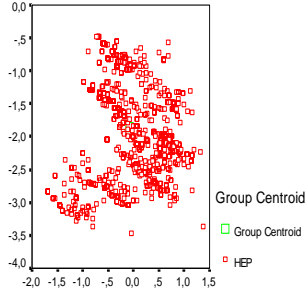
ANALIT = HEX



Function 1

Canonical Discriminant Functions

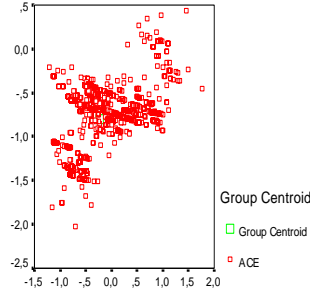
ANALIT = HEP



Function 1

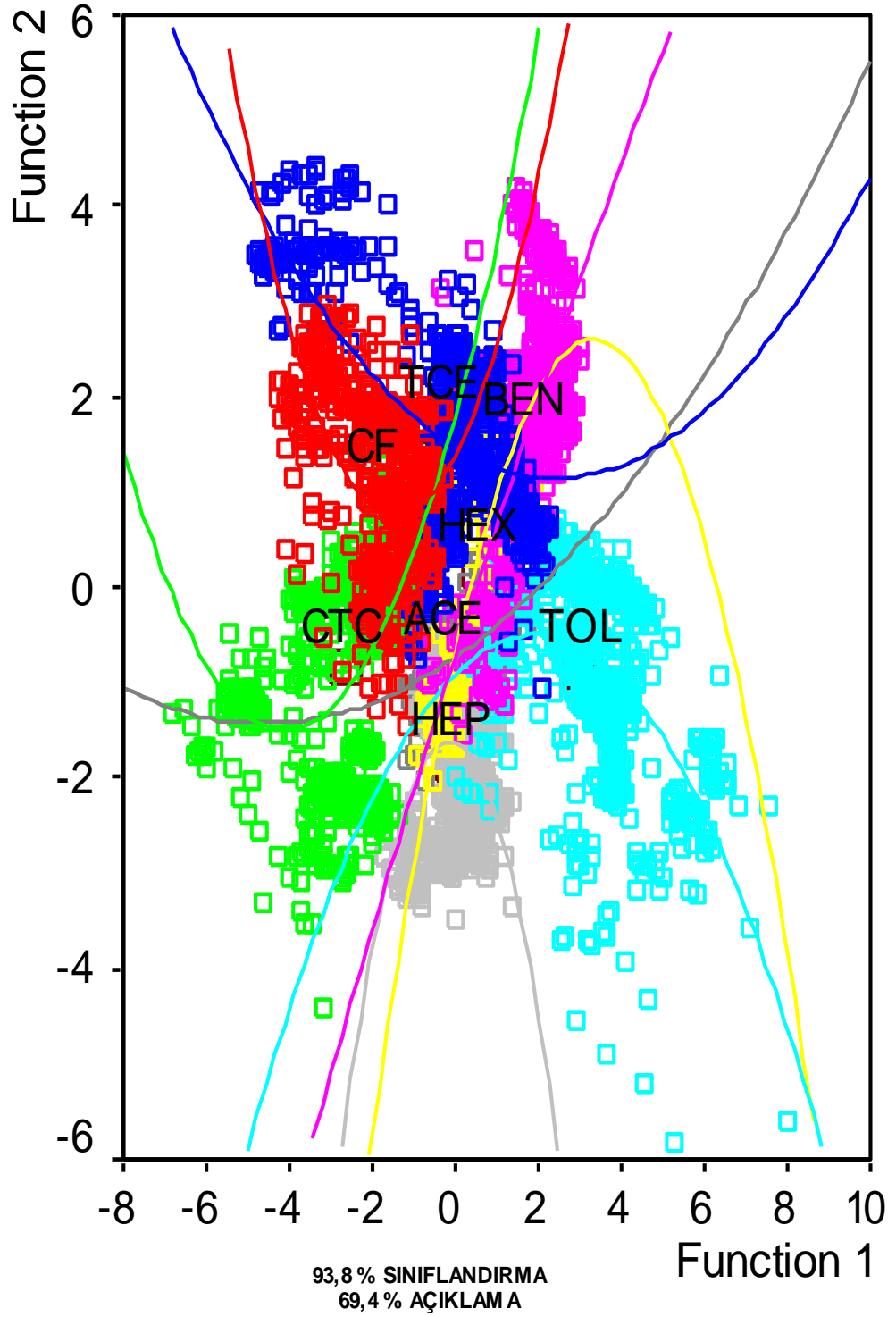
Canonical Discriminant Functions

ANALIT = ACE



Function 1

Şekil 5.31. Ana analit gruplarının grafikleri (Birinci ölçüm verilerine göre)



Şekil 5.32. Ana analit gruplarının birleştirilmiş grafiği (Birinci ölçüm verilerine göre)

Yukarıdaki analizlere ek olarak, dinamik durumun etkili olduğu [0-12s], [0-18s], [0-24s], [0-30s], [0-1dk] ile [0-2,5dk] zaman dilimlerindeki ve genelde doyuma ulaşılan [7,5-10dk] zaman dilimindeki birinci ölçüm verilerine ayrı ayrı AFA uygulanmıştır. İlgili zaman dilimlerindeki birinci ölçüm verilerinin doğru sınıflandırılma yüzdeleri ile birinci ve ikinci ayırma fonksiyonlarının toplam varyansı açıklama yüzdelerine ilişkin özet bilgi Çizelge 5.13.'te gösterilmiştir. Bu çizelgeden görüleceği üzere, ilk 12 s'deki % 56,3 olan doğru sınıflandırma yüzdesi; ilk 1 dk'da % 99,7'ye kadar yükselmiş, ancak bu arada toplam varyansı açıklama yüzdesi ise % 96,7'den % 78,3'e kadar gerilemiştir.

Çizelge 5.13. Değişik zamanlarda veri setlerine ayrı ayrı uygulanan AFA'ya göre, doğru sınıflandırma ve toplam varyansı açıklama yüzdeleri

VERİ SETİ İÇİN ZAMAN DİLİMİ [t ₀ -t ₁]	DOĞRU SINIFLANDIRMA %	ΣVARYANSI AÇIKLAMA %
[0-12s]	56,3	96,7
[0-18s]	76,9	94,6
[0-24s]	85,4	88,8
[0-30s]	93,6	85,4
[0-1dk]	99,7	78,3
[0-2,5dk]	97,6	65,2
[7,5-10dk]	99,8	85,7

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uygulanan ayırma analizinin test edilmesi maksadıyla, AFA’da kullanılan referans veri setlerinin tahmini grupları belirlenir. Bu tahmini gruplar ile gerçek gruplar karşılaştırılarak, referans verilerinin doğru olarak tahmin edilen grup üyelikleri yüzdeleri bulunur. Referans verilerinin yeniden tahmini sınıflandırılma sonuçları genellikle iyimser bir tahmin sunar.

Çizelge 6.1.’de birinci ölçüm verilerine göre, birinci ölçüm (referans) veri sınıflandırma sonuçları gösterilmiştir. Bu tablodan görüleceği üzere, birinci ölçüm verileri için doğru olarak tahmin edilen ilgili analitin konsantrasyon grup üyelikleri % 98,07 seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1. Birinci ölçüm (referans) veri sınıflandırma sonuçları [Birinci ölçüm verilerine göre]

BİRİNCİ ÖLÇÜM (REFERANS) VERİ SINIFLANDIRMA SONUÇLARI [BİRİNCİ ÖLÇÜM VERİLERİNE GÖRE] DOĞRU TAHMİN EDİLEN GRUP ÜYELİKLERİ %										
KONS. (ppm)	ANALİT									Σ%
	1	2	3	4	5	6	7	8		
	CF	CTC	TCE	BEN	TOL	HEX	HEP	ACE		
1	250	98,91	100,00	100,00	100,00	100,00	96,00	100,00	100,00	99,36
2	500	97,83	98,00	99,00	100,00	100,00	67,00	100,00	97,00	94,85
3	1000	92,39	98,00	100,00	100,00	100,00	91,00	100,00	91,00	96,55
4	2000	100,00	98,00	100,00	98,00	98,00	100,00	100,00	97,00	98,88
5	4000	100,00	100,00	93,00	99,00	100,00	98,00	99,00	95,00	98,00
6	6000	100,00	100,00	96,00	97,00	100,00	100,00	99,00	93,00	98,13
7	8000	100,00	100,00	99,00	100,00	100,00	100,00	99,00	93,00	98,88
8	10000	99,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	98,00	92,00	98,63
9	12000	99,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,00	97,00	99,38
Σ%		98,57	99,33	98,56	99,33	99,78	94,67	99,33	95,00	98,07

Referans veri sınıflandırma sonuçlarının genellikle iyimser bir tahmin sunması nedeniyle bu çalışmada ilave olarak, ikinci (sonraki) ölçüm verileri birinci ölçüm (referans) verilerine göre yeniden sınıflandırılmaya tabi tutulmuştur. Ölçüm verilerinin tahmini grupları ile gerçek grupları karşılaştırılmak suretiyle, ikinci ölçüm verilerinin doğru olarak tahmin edilen grup üyelikleri yüzdeleri bulunmuştur.

Çizelge 6.2.'de birinci ölçüm verilerine göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları değişik analitlere göre; Çizelge 6.3.'te değişik konsantrasyonlara göre gösterilmiştir.

Bu çizelgelerden görüleceği üzere, ikinci ölçüm verileri için doğru olarak tahmin edilen ilgili ana analitin grup üyelikleri % 76,31; ilgili analitin konsantrasyon grup üyelikleri % 32,49 ve yanlış olarak tahmin edilen ilgili analitin konsantrasyon grup üyelikleri % 43,83 seviyelerinde gerçekleştirilmiştir.

Referans verilerinin sınıflandırma sonuçlarına (% 98,07) nazaran sonraki verilerin sınıflandırma sonuçları düşmüştür. Bu sonuçlara göre; ikinci ölçüm verilerinin, hangi analite ait olduğu % 76,31 ile doğru olarak tespit edilmekte; ancak bu analitin konsantrasyonu % 32,49 ile doğru olarak, % 43,83 ile yaklaşık olarak bulunmaktadır. Buna ilaveten analitlerin konsantrasyonları artırıldıkça, analitlerin ve analit konsantrasyonlarının doğru olarak tahmin edilme yüzdelerinin yükseldiği Çizelge 6.3.'te görülmektedir.

Çizelge 6.2. Değişik analitlere göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları [Birinci ölçüm verilerine göre]

İKİNCİ (SONRAKİ) ÖLÇÜM VERİ SINIFLANDIRMA SONUÇLARI [BİRİNCİ ÖLÇÜM VERİLERİNE GÖRE]							
TAHMİN EDİLEN GRUP ÜYELİKLERİ %							
ANALİT	KONS.	DOĞRU ANALİT	DOĞRU KONS.	YANLIŞ KONS.	YANLIŞ KONS. FARKI		
ÇEŞİT	C	Pa	Pc	Pc±	C±		
TANIM	?	PPM	%	%	%	± ?	
1	CF	1	250	89,13	0,00	89,13	2,71
		2	500	85,87	0,00	85,87	2,00
		3	1000	52,17	2,17	50,00	1,00
		4	2000	23,91	17,39	6,52	1,00
		5	4000	100,00	93,48	6,52	-1,00
		6	6000	96,74	16,30	80,43	0,95
		7	8000	96,74	66,30	30,43	0,86
		8	10000	95,65	0,00	95,65	0,77
		9	12000	95,65	95,65	0,00	0,00
CF için Σ%			81,76	32,37	49,40		
2	CTC	1	250	38,04	0,00	38,04	2,77
		2	500	91,30	0,00	91,30	1,74
		3	1000	96,74	2,17	94,57	1,00
		4	2000	96,74	94,57	2,17	1,00
		5	4000	100,00	98,91	1,09	-1,00
		6	6000	100,00	95,65	4,35	-1,00
		7	8000	100,00	92,39	7,61	-1,29
		8	10000	98,91	16,30	82,61	0,30
		9	12000	98,91	93,48	5,43	-2,20
CTC için Σ%			91,18	54,83	36,35		
3	TCE	1	250	86,96	26,09	60,87	4,54
		2	500	25,00	0,00	25,00	3,30
		3	1000	43,48	1,09	42,39	3,44
		4	2000	31,52	1,09	30,43	2,79
		5	4000	93,48	1,09	92,39	1,99
		6	6000	100,00	92,39	7,61	-0,14
		7	8000	100,00	92,39	7,61	1,00
		8	10000	100,00	100,00	0,00	0,00
		9	12000	100,00	100,00	0,00	0,00
TCE için Σ%			75,60	46,01	29,59		
4	BEN	1	250	57,61	0,00	57,61	4,00
		2	500	88,04	0,00	88,04	3,00
		3	1000	36,96	0,00	36,96	2,24
		4	2000	72,83	0,00	72,83	1,94
		5	4000	94,57	0,00	94,57	1,00
		6	6000	96,74	73,91	22,83	2,00
		7	8000	83,70	0,00	83,70	0,79
		8	10000	76,09	76,09	0,00	0,00
		9	12000	44,57	40,22	4,35	-1,00
BEN için Σ%			72,34	21,14	51,21		

Çizelge 6.2. (devamı) Değişik analitlere göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları [Birinci ölçüm verilerine göre]

ÇEŞİT	C		Pa	Pc	Pc±	C±	
	?	PPM	Pa = Pc + Pc±				
	TANIM	?	PPM	%	%	%	± ?
5	TOL	1	250	0,00	0,00	0,00	0,00
		2	500	0,00	0,00	0,00	0,00
		3	1000	0,00	0,00	0,00	0,00
		4	2000	81,52	16,30	65,22	3,27
		5	4000	95,65	92,39	3,26	2,00
		6	6000	97,83	29,35	68,48	0,97
		7	8000	97,83	25,00	72,83	0,99
		8	10000	100,00	4,35	95,65	0,92
		9	12000	100,00	97,83	2,17	-1,00
TOL için $\Sigma\%$				63,65	29,47	34,18	
6	HEX	1	250	4,35	0,00	4,35	4,00
		2	500	7,61	0,00	7,61	3,00
		3	1000	1,09	0,00	1,09	1,00
		4	2000	2,17	2,17	0,00	0,00
		5	4000	34,78	32,61	2,17	1,00
		6	6000	26,09	9,78	16,30	-1,00
		7	8000	79,35	0,00	79,35	1,56
		8	10000	100,00	0,00	100,00	0,87
		9	12000	100,00	97,83	2,17	-3,00
HEX için $\Sigma\%$				39,49	15,82	23,67	
7	HEP	1	250	7,61	0,00	7,61	3,00
		2	500	92,39	0,00	92,39	2,04
		3	1000	100,00	0,00	100,00	2,20
		4	2000	100,00	0,00	100,00	1,20
		5	4000	98,91	29,35	69,57	1,08
		6	6000	96,74	92,39	4,35	1,25
		7	8000	97,83	96,74	1,09	1,00
		8	10000	97,83	96,74	1,09	1,00
		9	12000	97,83	97,83	0,00	0,00
HEP için $\Sigma\%$				87,68	45,89	41,79	
8	ACE	1	250	100,00	1,09	98,91	5,98
		2	500	100,00	0,00	100,00	5,43
		3	1000	97,83	0,00	97,83	5,02
		4	2000	95,65	5,43	90,22	4,29
		5	4000	95,65	13,04	82,61	1,57
		6	6000	100,00	64,13	35,87	0,12
		7	8000	100,00	5,43	94,57	-0,90
		8	10000	100,00	16,30	83,70	-1,87
		9	12000	100,00	23,91	76,09	-1,40
ACE için $\Sigma\%$				98,79	14,37	84,42	
ANALİT $\Sigma\%$				76,31	32,49	43,83	

Çizelge 6.3. Değişik konsantrasyonlara göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları [Birinci ölçüm verilerine göre]

İKİNCİ (SONRAKI) ÖLÇÜM VERİ SINIFLANDIRMA SONUÇLARI [BİRİNCİ ÖLÇÜM VERİLERİNE GÖRE]							
TAHMİN EDİLEN GRUP ÜYELİKLERİ %							
ANALİT	KONS.	DOĞRU ANALİT	DOĞRU KONS.	YANLIŞ KONS.	YANLIŞ KONS. FARKI		
ÇEŞİT	C	Pa	Pc	Pc±	C±		
		Pa = Pc + Pc±					
TANIM	?	PPM	%	%	%	± ?	
1	CF	1	250	89,13	0,00	89,13	2,71
2	CTC			38,04	0,00	38,04	2,77
3	TCE			86,96	26,09	60,87	4,54
4	BEN			57,61	0,00	57,61	4,00
5	TOL			0,00	0,00	0,00	0,00
6	HEX			4,35	0,00	4,35	4,00
7	HEP			7,61	0,00	7,61	3,00
8	ACE			100,00	1,09	98,91	5,98
250 ppm için $\Sigma\%$				47,96	3,40	44,57	
1	CF	2	500	85,87	0,00	85,87	2,00
2	CTC			91,30	0,00	91,30	1,74
3	TCE			25,00	0,00	25,00	3,30
4	BEN			88,04	0,00	88,04	3,00
5	TOL			0,00	0,00	0,00	0,00
6	HEX			7,61	0,00	7,61	3,00
7	HEP			92,39	0,00	92,39	2,04
8	ACE			100,00	0,00	100,00	5,43
500 ppm için $\Sigma\%$				61,28	0,00	61,28	
1	CF	3	1000	52,17	2,17	50,00	1,00
2	CTC			96,74	2,17	94,57	1,00
3	TCE			43,48	1,09	42,39	3,44
4	BEN			36,96	0,00	36,96	2,24
5	TOL			0,00	0,00	0,00	0,00
6	HEX			1,09	0,00	1,09	1,00
7	HEP			100,00	0,00	100,00	2,20
8	ACE			97,83	0,00	97,83	5,02
1000 ppm için $\Sigma\%$				53,53	0,68	52,85	
1	CF	4	2000	23,91	17,39	6,52	1,00
2	CTC			96,74	94,57	2,17	1,00
3	TCE			31,52	1,09	30,43	2,79
4	BEN			72,83	0,00	72,83	1,94
5	TOL			81,52	16,30	65,22	3,27
6	HEX			2,17	2,17	0,00	0,00
7	HEP			100,00	0,00	100,00	1,20
8	ACE			95,65	5,43	90,22	4,29
2000 ppm için $\Sigma\%$				63,04	17,12	45,92	

Çizelge 6.3. (devamı) Değişik konsantrasyonlara göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları [Birinci ölçüm verilerine göre]

ÇEŞİT	C		Pa	Pc	Pc±	C±
	TANIM	? PPM	Pa = Pc + Pc±			
			%	%	%	± ?
1	CF	5 4000	100,00	93,48	6,52	-1,00
2	CTC		100,00	98,91	1,09	-1,00
3	TCE		93,48	1,09	92,39	1,99
4	BEN		94,57	0,00	94,57	1,00
5	TOL		95,65	92,39	3,26	2,00
6	HEX		34,78	32,61	2,17	1,00
7	HEP		98,91	29,35	69,57	1,08
8	ACE		95,65	13,04	82,61	1,57
4000 ppm için Σ%			89,13	45,11	44,02	
1	CF	6 6000	96,74	16,30	80,43	0,95
2	CTC		100,00	95,65	4,35	-1,00
3	TCE		100,00	92,39	7,61	-0,14
4	BEN		96,74	73,91	22,83	2,00
5	TOL		97,83	29,35	68,48	0,97
6	HEX		26,09	9,78	16,30	-1,00
7	HEP		96,74	92,39	4,35	1,25
8	ACE		100,00	64,13	35,87	0,12
6000 ppm için Σ%			89,27	59,24	30,03	
1	CF	7 8000	96,74	66,30	30,43	0,86
2	CTC		100,00	92,39	7,61	-1,29
3	TCE		100,00	92,39	7,61	1,00
4	BEN		83,70	0,00	83,70	0,79
5	TOL		97,83	25,00	72,83	0,99
6	HEX		79,35	0,00	79,35	1,56
7	HEP		97,83	96,74	1,09	1,00
8	ACE		100,00	5,43	94,57	-0,90
8000 ppm için Σ%			94,43	47,28	47,15	
1	CF	8 10000	95,65	0,00	95,65	0,77
2	CTC		98,91	16,30	82,61	0,30
3	TCE		100,00	100,00	0,00	0,00
4	BEN		76,09	76,09	0,00	0,00
5	TOL		100,00	4,35	95,65	0,92
6	HEX		100,00	0,00	100,00	0,87
7	HEP		97,83	96,74	1,09	1,00
8	ACE		100,00	16,30	83,70	-1,87
10000 ppm için Σ%			96,06	38,72	57,34	
1	CF	9 12000	95,65	95,65	0,00	0,00
2	CTC		98,91	93,48	5,43	-2,20
3	TCE		100,00	100,00	0,00	0,00
4	BEN		44,57	40,22	4,35	-1,00
5	TOL		100,00	97,83	2,17	-1,00
6	HEX		100,00	97,83	2,17	-3,00
7	HEP		97,83	97,83	0,00	0,00
8	ACE		100,00	23,91	76,09	-1,40
12000 ppm için Σ%			92,12	80,84	11,28	
ANALİT için Σ%			76,31	32,49	43,83	

İkinci (sonraki) ölçüm verilerinin, sadece birinci ölçüm (referans) verilerine dayanılarak sınıflandırılması halinde, doğru olarak tahmin edilen grup üyelikleri yüzdeleri yukarıdaki çizelgelerde görüldüğü üzere düşmüştür. Bu nedenle öğrenmenin pekiştirilmesi için ikinci ve hatta daha fazla ölçüm verileri ayırma analizine dahil edilerek doğru tahmin yüzdesi artırılabilir. Bu maksatla birinci ve ikinci ölçüm verileri birleştirilerek yeniden AFA uygulanmıştır. İkinci ölçüm verileri, birinci ve ikinci ölçüm verilerine göre yeniden sınıflandırılmaya tabi tutularak, doğru olarak tahmin edilen grup üyelikleri yüzdeleri bulunmuştur.

Çizelge 6.4.'te birinci ve ikinci ölçüm (referans) verilerine göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları değişik analitlere göre gösterilmiştir.

Bu tablodan görüleceği üzere, ikinci ölçüm verileri için doğru olarak tahmin edilen ilgili ana analitin grup üyelikleri % 98,46; ilgili analitin konsantrasyon grup üyelikleri % 93,72 ve yanlış olarak tahmin edilen ilgili analitin konsantrasyon grup üyelikleri % 4,74 seviyelerinde gerçekleştirilmiştir.

Bu sonuçlara göre; ikinci ölçüm verilerinin hangi analite ait olduğu % 98,46 ile doğru olarak tespit edilmekte ancak bu analitin konsantrasyonu % 93,72 ile doğru olarak, % 4,74 ile yaklaşık olarak bulunmaktadır.

Çizelge 6.4. Değişik analitlere göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları [Birinci ve ikinci ölçüm verilerine göre]

İKİNCİ (SONRAKI) ÖLÇÜM VERİ SINIFLANDIRMA SONUÇLARI [BİRİNCİ ve İKİNCİ ÖLÇÜM VERİLERİNE GÖRE]							
TAHMİN EDİLEN GRUP ÜYELİKLERİ %							
ANALİT	KONS.	DOĞRU ANALİT	DOĞRU KONS.	YANLIŞ KONS.	YANLIŞ KONS. FARKI		
ÇEŞİT	C	Pa	Pc	Pc±	C±		
		Pa = Pc + Pc±					
TANIM	?	PPM	%	%	%	± ?	
1	CF	1	250	100,00	100,00	0,00	0,00
		2	500	94,57	76,09	18,48	1,00
		3	1000	100,00	86,96	13,04	0,00
		4	2000	100,00	98,91	1,09	1,00
		5	4000	100,00	98,91	1,09	-1,00
		6	6000	100,00	96,74	3,26	-1,00
		7	8000	97,83	96,74	1,09	1,00
		8	10000	100,00	98,91	1,09	1,00
		9	12000	100,00	100,00	0,00	0,00
		CF için Σ%			99,15	94,81	4,35
2	CTC	1	250	100,00	97,83	2,17	1,00
		2	500	100,00	86,96	13,04	-0,17
		3	1000	100,00	92,39	7,61	-1,00
		4	2000	100,00	96,74	3,26	-2,33
		5	4000	98,91	97,83	1,09	1,00
		6	6000	98,91	95,65	3,26	0,00
		7	8000	100,00	95,65	4,35	0,00
		8	10000	100,00	97,83	2,17	-1,00
		9	12000	100,00	96,74	3,26	-2,00
		CTC için Σ%			99,76	95,29	4,47
3	TCE	1	250	100,00	96,74	3,26	1,00
		2	500	100,00	78,26	21,74	0,90
		3	1000	97,83	83,70	14,13	-0,38
		4	2000	97,83	95,65	2,17	1,00
		5	4000	94,57	91,30	3,26	0,33
		6	6000	98,91	95,65	3,26	-1,33
		7	8000	100,00	97,83	2,17	-1,50
		8	10000	98,91	98,91	0,00	0,00
		9	12000	100,00	100,00	0,00	0,00
		TCE için Σ%			98,67	93,12	5,56
4	BEN	1	250	92,39	91,30	1,09	1,00
		2	500	91,30	88,04	3,26	1,00
		3	1000	96,74	75,00	21,74	0,00
		4	2000	93,48	92,39	1,09	1,00
		5	4000	95,65	86,96	8,70	0,50
		6	6000	93,48	91,30	2,17	1,00
		7	8000	96,74	95,65	1,09	1,00
		8	10000	100,00	96,74	3,26	1,00
		9	12000	100,00	97,83	2,17	-1,00
		BEN için Σ%			95,53	90,58	4,95

Çizelge 6.4. (devamı) Değişik analitlere göre, ikinci (sonraki) ölçüm veri sınıflandırma sonuçları [Birinci ve ikinci ölçüm verilerine göre]

ÇEŞİT	C		Pa	Pc	Pc±	C±	
			Pa = Pc + Pc±				
TANIM	?	PPM	%	%	%	± ?	
5	TOL	1	250	97,83	96,74	1,09	1,00
		2	500	93,48	93,48	0,00	0,00
		3	1000	97,83	95,65	2,17	-1,00
		4	2000	89,13	89,13	0,00	0,00
		5	4000	100,00	100,00	0,00	0,00
		6	6000	100,00	98,91	1,09	-1,00
		7	8000	100,00	100,00	0,00	0,00
		8	10000	100,00	98,91	1,09	1,00
		9	12000	100,00	100,00	0,00	0,00
TOL için $\Sigma\%$			97,58	96,98	0,60		
6	HEX	1	250	100,00	100,00	0,00	0,00
		2	500	100,00	98,91	1,09	1,00
		3	1000	97,83	95,65	2,17	0,00
		4	2000	95,65	93,48	2,17	0,00
		5	4000	98,91	92,39	6,52	-0,33
		6	6000	100,00	95,65	4,35	-3,50
		7	8000	98,91	97,83	1,09	-6,00
		8	10000	97,83	97,83	0,00	0,00
		9	12000	98,91	98,91	0,00	0,00
HEX için $\Sigma\%$			98,67	96,74	1,93		
7	HEP	1	250	100,00	100,00	0,00	0,00
		2	500	100,00	94,57	5,43	1,00
		3	1000	100,00	92,39	7,61	0,43
		4	2000	100,00	97,83	2,17	1,00
		5	4000	100,00	96,74	3,26	1,00
		6	6000	96,74	95,65	1,09	1,00
		7	8000	97,83	96,74	1,09	1,00
		8	10000	97,83	96,74	1,09	1,00
		9	12000	97,83	97,83	0,00	0,00
HEP için $\Sigma\%$			98,91	96,50	2,42		
8	ACE	1	250	98,91	98,91	0,00	0,00
		2	500	96,74	95,65	1,09	1,00
		3	1000	100,00	63,04	36,96	-0,18
		4	2000	98,91	97,83	1,09	1,00
		5	4000	100,00	88,04	11,96	0,82
		6	6000	100,00	84,78	15,22	0,71
		7	8000	100,00	75,00	25,00	0,09
		8	10000	100,00	78,26	21,74	-0,60
		9	12000	100,00	90,22	9,78	-2,33
ACE için $\Sigma\%$			99,40	85,75	13,65		
ANALİT $\Sigma\%$			98,46	93,72	4,74		

Yapılan analizler neticesinde, çalışmanın asıl amacı olan örnek analitlerin doğru olarak tanınma ve sınıflandırılma yüzdesi, analitlerin konsantrasyon seviyeleri değiştiği halde yüksek bir düzeyde gerçekleştirilmiştir.

Örnek analitlerin konsantrasyon seviyelerinin doğru olarak belirlenme yüzdesi ise düşük bir düzeyde gerçekleştirilmiştir. Bu konudaki doğruluk yüzdesinin artırılması için aşağıdaki hususlar önerilmektedir:

- Ayırma analizinde kullanılan duyarlı ve seçici sensör (değişken) sayısının artırılması,
- Ayırma analizinde sensörlere ait başka belirleyici özneliklere (değişkenlere) ait verilerin kullanılması,
- Ayırma analizine öğrenmenin pekiştirilmesi maksadıyla ikinci ve hatta daha fazla ölçüm verilerinin dahil edilmesi.

Bu çalışmada örnek analitlerin seçilen değişik konsantrasyon seviyeleri sensör dizisine uygulanmıştır. Fakat bilinmeyen analitin konsantrasyonu her zaman seçilen konsantrasyonlarda olmayabilir. Bu nedenle, seçilen konsantrasyon değerleri arasındaki aralıkların küçültülerek, daha fazla sayıda konsantrasyon değerlerinde ölçümlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Elektronik Burun, kullanım yoğunluğuna göre sırasıyla; tıp ve ilaç sektöründen, gıda analizi ve kalite kontrolüne, savunma ve güvenlik sektöründen, tarım ve hayvancılığa, makine ve otomasyondan, kozmetik ve parfümeri sektörüne kadar kullanım alanı genişlemiş ve süratle gelişmekte olan bir cihazdır.

Bir fotoğraf makinesi veya kamera, yalnızca göze destek olup, görme işlevini yerine getiremediği gibi, elektronik burun da insan burnunun işlevini tam olarak yerine getirememektedir, fakat kullanım yerine göre işgücü tasarrufu, objektiflik, hassaslık, netlik, can güvenliği sağlama gibi avantajları vardır.

İçeriği; elektronik, bilgisayar, kimya, fizik, biyoloji, tıp vb. bilimleri ilgilendirdiğinden kapsamlı bir konudur. Hassas ve geniş spektrumlu bir koku sensörü, yapay zekalı bir koku ayırt etme ve öğrenme mekanizması ve çok sayıda koku bilgisinin ilişkisel olarak tutulduğu bir veri tabanı tasarlanması durumunda yapay burun sisteminin tam verimle çalışması mümkündür.

Yapay burun teknolojisi; ülkemizde araştırma merkezlerinin ve akademik çevrelerin ele alması gereken, Tübitak'ın öngörülen teknolojiler programına yeni aldığı bir konudur.

Bu çalışma; ilgililer için bir referans olması ve kullanım alanına yönelik araştırmacıların, yapay burun teknolojisini, sistemlerine entegre ederken hangi aşamada kendilerine nasıl kolaylık sağlayacağını belirlemeleri amacıyla yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan analiz yönteminin, bazı kimyasal harp maddelerinin kimyasal sensörler ile ya da bazı kimyasalların elektronik burunlar ile algılanması neticesinde elde edilen ölçüm veri setlerine uygulanarak; ölçülen niceliklerin tanımlanması, ayırt edilmesi ve sınıflandırılmasında kullanılabileceği değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Efe, A., “Koku Algılama Mekanizması; Tıbbi Enstrumentasyon”, *Ders Dönem Raporu*, GÜFBE, 3-5,8-13 (2004).
2. Efe, A., “Koku Sensörleri; Biyoelektronikte Enstrumentasyon ve Kontrol”, *Ders Dönem Raporu*, GÜFBE, 6-8 (2003).
3. Nabiyev, V.V., “Yapay Zeka (problemler, yöntemler, algoritmalar)”, Ankara, 565-597 (2003).
4. Ahsen, V. vd., “Kimyasal Silahlara Karşı Kullanılan El Dedektörü Prototipi İmalı Projesi”, *MSB Araştırma Teknoloji ve Faaliyetler Bülteni*, 6, 28-31, (1998).
5. Alsan, Selim, “Nasıl Koku Alıyoruz?”, *Bilim ve Teknik*, Eylül, 90-94 (1998).
6. Altındal, A., “Organik Yarıiletken Filmlerin Karakterizasyonu ve Gaz Sensörü Olarak Uygulanması”, Doktora Tezi, *Marmara Üniversitesi*, 27-32 (1999).
7. Amoore, J. E., Molecular Basis of Odor, *Thomas Pub*, Springfield, 43-44 (1970).
8. Amoore, J.E., “The Stereochemical Specificities of Human Olfactory Receptors”, *Perfumery & Essential Oil Record*, 43, 321-330 (1952).
9. Amoore, J.E., “The Stereochemical Theory of Olfaction: Identification of The Seven Primary Odours”, *Proceedings of the Scientific Section*, 37, 1-12 (1962).
10. Askeland, D. R., Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri-II, Çeviri Editörü, Mehmet Erdoğan, *Nobel Yayın Dağıtım*, 45-48 (1996).
11. Zufall, F., "The Cellular and Molecular Basis of Odor Adaptation", *Chemical Senses*, **Oxford University Press**, 25, 473-481 (2000).
12. Bartelst, P. N. vd., "Electronic Noses and Their Applications in the Food Industry", *Food Technology*, 51, 12, , 44-51 (1997).
13. Basova, T. ve C. Taşaltın, A. G. Gürek, M. A. Ebeoğlu, Z. Z. Öztürk, V. Ahsen, “Mesomorphic Phthalocyanines as Chemically Sensitive Coatings for Chemical Sensors”, *Sensors and Actuators B*, 70-75 (2003).
14. Betts, R. K., “The New Threat of Mass Destruction”, *Foreign Affairs*, 77, Jan/Feb, 30-32 (1998).
15. Erdem, Z. vd. “Kuartz Kristal Algılayıcı Dizisi Sinyalleri için Öznitelik Çıkarma”, **9. Sinyal İşleme ve Uygulamalar (SİU) Kurultayı**, Gazi Magosa (KKTC), 25-27 (2001).

16. Gardner, J. W., "A Brief History of Electronic Noses", **Sensors and Actuators B**, 18-19, 211-220 (1994).
17. Gürdal, O., **Algılayıcılar ve Dönüştürücüler: Fiziksel Prensipler, Tasarım, Uygulama Pratiği** (2.Baskı), Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 23, 52-54 (2000).
18. Hirata, M. "Computer Aided Data Book f Vapor-Liquid Equilibria", **Elsevier**, Amsterdam,78-81 (1975).
19. Jehuda, Y., "Detection of Explosives by Electronic Noses", **Analytical Chemistry**, Mar, 99-105 (2003).
20. Madsen, M. G., "Spices, Flavor Systems, The Electronic Nose", **Food Technology**, 3, 44-46, 54 (2000).
21. Moncrieff, R. W., "What is Odor? A New Theory", **Am. Perfumer**, 54, 453 (1949).
22. Özdamar, K., "Paket Programlar ile İstatiksel Veri Analizi-II: Çok değişkenli Analizler" (4.Baskı), **Kaan Kitap Evi**, Eskişehir, 47-49 (2002).
23. Öztürk, Z. Z., "Gaz Sensör Teknolojileri", **NBC Savunma Sempozyumu**, İstanbul, 56-64 (1997).
24. Öztürk, Z. Z., "Kimyasal Savaş Maddelerinin Tespitinde Yeni Yöntemler: Yapay Sinir Ağları", **NBC'2000 Sempozyumu**, İstanbul, 67-70 (2000).
25. Öztürk, Z. Z., "Soluble Phthalocyanines for The Detection of Organic Solvents: Thin Film Structures with Quartz Microbalance and Capacitance Transducers", **Sensors and Actuators B**, 26-27, 208-212 (1995).
26. Pastacı, H., "Elektrik ve Elektronik Ölçmeler", **Nesil Matbaacılık**, İstanbul, 62-63 (2003).
27. Pauling, L., "Molecular Architecture and Biological Reactions", **Chem. Eng. News**, 24, 1375 (1946).
28. Rose, R. M., "Malzemelerin Yapı ve Özellikleri: Elektronik Özellikler - IV", Çeviri Editörleri, Kaşif Onaran, Sabri Altıntaş, **İ.T.Ü. Matbaası**, Gümüşsuyu (1986).
29. Smith, A., "İnsan Yapısı ve Yaşamı", Çeviri Editörleri, E., Onur, N., Tektaş, **Remzi Kitap Evi**, İstanbul, 68,78-79 (1993).
30. Taşaltın, C., Quartz Kristal Mikrobaleans (QCM) ve Interdigital Transduser (IDT)'lerde Arayüzey Film Preparasyon Parametrelerinin Gaz Algılamaya Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), M.Ü.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : EFE, Alper
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 02.09.1979 Gümüşhane
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 413 10 34
Faks : 0 (312) 417 96 44
e-mail : efealper@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Elektronik Bil. Böl	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Bilgisayar Bölümü	2001
Lise	Y.mahalle And. Tek. Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2001-2002	K.hamam End. Mes. Lisesi	Bil. Öğretmeni
2001-2006	Milli Eğitim Bakanlığı	Proje Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yüzme, Rafting, Helikopter Pilotluğu