

**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU**

PROJE ADI: Katkılı Zeytinyağlarının Grafen Gaz Sensörü İle Tespit Edilmesi

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Doktor Öğretim Üyesi Cihan Kuru
PROJE NOSU: 2017-01.BŞEÜ.03-11**

**ARAŞTIRMACILAR:
1-Doktor Öğretim Üyesi Yunus Enre Şimşek**

Rapor Dönemi Tarihi: 01.08.2017-01.08.2018

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2018**

KATKILI ZEYTİNYAĞLARININ GRAFEN GAZ SENSÖRÜ İLE TESPİT EDİLMESİ

ÖZET

Zeytinyağı, Akdeniz mutfağının en önemli besin kaynaklarından biridir. İçerdiği faydalı yağlar ve antioksidanların kanser ve koroner kalp rahatsızlıklarına karşı oldukça etkili olduğu bilinmektedir [1]. Maalesef, günümüzde piyasada satılan birçok zeytinyağı farklı katkı maddeleri içermektedir. Bunlar genellikle daha ucuz ve çeşitli sağlık sorunlarına yol açtığı düşünülen tohum yağlarıdır. Zeytinyağlarının içeriği ve kalitesi kromatografik yöntemler kullanılarak belirlenebilir [2, 3]. Ancak, bu yöntemler oldukça zahmetli olmakla beraber sadece eğitilmiş personeller tarafından kullanılabilen pahalı cihazlara ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışmada, katkılanmış zeytinyağlarını tespit etmek amacıyla düşük maliyetli ve portatif grafen bazlı gaz sensörleri üretilecek ve test edilecektir. Karbon atomlarının hegzagonal biçimde dizilmesiyle oluşan sadece bir atom kalınlığındaki grafen, üzerine yapışan moleküllere karşı oldukça duyarlıdır. Grafen üzerine yapışan moleküller grafene elektron vererek ya da grafenden elektron çekerek iletkenliğini değiştirir. Bu da grafeni sensör uygulamaları için eşsiz kılmaktadır. Bu proje kapsamında, kimyasal buharlaştırma tekniğiyle büyütülmüş tek katmanlı grafeni kullanarak gaz sensörleri üretilmiştir. Üretilen gaz sensörleri ayçiçeği yağı ve mısır yağı ile katkılanmış zeytinyağlarını tespit etmede kullanılmıştır. Grafen gaz sensörünün katkı ve katkısız zeytinyağlarına verdiği tepki analiz edilerek grafen bazlı sensörün katkılı zeytinyağlarını ayırt etmedeki başarısı değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: grafen, zeytinyağı, katkılama, gaz sensörü

DETECTION OF ADULTERATED OLIVE OIL BY GRAPHENE BASED GAS SENSOR

ABSTRACT

Olive oil is one of the major nutritional sources in Mediterranean cuisine. Olive oil has been known to have a preventive effect on cancer and coronary heart disease owing to the fact that it contains essential oils and antioxidants [1]. Unfortunately, nowadays, many commercial olive oils contain various additives. These often include seed oils, which are cheaper and known to cause several health problems. The ingredient and quality of olive oils can be determined by chromatographic methods [2, 3]. However, these methods are extremely laborious and require trained staff as well as expensive equipment. In this study, we will develop low cost and portable graphene gas sensors with the aim of detecting adulterated olive oils. Graphene, only one atom thick hexagonally arranged carbon atoms, is highly sensitive to adsorbed molecules. Molecules adsorbed on graphene can donate electrons to graphene or withdraw electrons from graphene modulating its conductivity. That makes graphene a unique platform for sensing applications. In this project, gas sensors was fabricated by employing Chemical Vapor Deposition grown single layer graphene. The fabricated sensors was used to detect olive oil adulterated with sunflower oil and corn oil. The success of the graphene based sensor to discriminate adulterated olive oils was evaluated by analyzing the response of the sensor towards pure olive oil and adulterated olive oil samples.

Keywords: graphene, olive oil, adulteration, gas sensor

TEŞEKKÜR

Projemizi destekleyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi BAP teşvik fonuna teşekkürlerimi sunarım.

Proje Yürütücüsü
Doktor Öğretim Üyesi Cihan Kuru

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. YÖNTEMLER	6
2.1 Grafen Gaz Sensörlerinin Üretilmesi	6
2.2 Yağ Numunelerinin Ölçümleri	7
2.3 Temel Bileşen Analizi	9
2.4 Raman Analizi	9
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	10
4. SONUÇ	25
KAYNAKLAR	26
EKLER	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. (a) Amonyum persülfat çözeltisinde yüzen PMMA/grafen filmleri. (b) SiO₂ kaplanmış Si alttaşlar üzerine transfer edilmiş PMMA/grafen numuneleri. (c) Grafen gaz sensörünün yakından görüntüsü. (d) Grafen gaz sensörünün uzaktan görüntüsü.

Şekil 2. Yağ numunelerinin grafen gaz sensörü ile ölçümünde kullanılan deney düzeneği.

Şekil 3. CVD yöntemiyle büyütülmüş grafenin raman spektrumu.

Şekil 4. Sızma zeytinyağı, ayçiçeği yağı ve mısırözü yağı numunelerinin ölçüm sonuçları.

Şekil 5. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytinyağı numunelerinin ölçüm sonuçları.

Şekil 6. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytinyağı numunelerinin ölçüm sonuçları.

Şekil 7. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında normalleştirme eğrisi.

Şekil 8. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-264 saniye aralığında normalleştirme eğrisi.

Şekil 9. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında normalleştirme eğrisi.

Şekil 10. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-239 saniye aralığında normalleştirme eğrisi.

Şekil 11. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında elde edilen verileri için Yamaç Birikinti Grafiği.

Şekil 12. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-264 saniye aralığında elde edilen verileri için Yamaç Birikinti Grafiği.

Şekil 13. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında elde edilen verileri için Yamaç Birikinti Grafiği.

Şekil 14. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-239 saniye aralığında elde edilen verileri için Yamaç Birikinti Grafiği.

Şekil 15. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında yükleme eğrileri ve çift kutup vektör dağılımı

(*Zeytin Yağı 1 (A), • Zeytin Yağı 2 (B), ♦ Ayçiçeği % 10 (C), + Ayçiçeği % 30 (D), × Ayçiçeği % 50 (E))

Şekil 16. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-264 saniye aralığında yükleme eğrileri ve çift kutup vektör dağılımı (*Zeytin Yağı 1 (A), • Zeytin Yağı 2 (B), ♦ Ayçiçeği % 10 (C), + Ayçiçeği % 30 (D), × Ayçiçeği % 50 (E))

Şekil 17. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında yükleme eğrileri ve çift kutup vektör dağılımı (*Zeytin Yağı 1 (A), • Zeytin Yağı 2 (B), ♦ Mısırözü % 10 (C), + Mısırözü % 30 (D), × Mısırözü % 50 (E))

Şekil 18. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-239 saniye aralığında yükleme eğrileri ve çift kutup vektör dağılımı (*Zeytin Yağı 1 (A), • Zeytin Yağı 2 (B), ♦ Mısırözü % 10 (C), + Mısırözü % 30 (D), × Mısırözü % 50 (E))

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Ölçümü yapılan yağ numunelerinin pik noktasındaki akım değişimi ve pik noktasına çıkış süresi değerleri.

Tablo 2. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında elde edilen veriler için özdeğer, varyans ve kümülatif varyans yüzdeleri.

Tablo 3. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-264 saniye aralığında elde edilen veriler için özdeğer, varyans ve kümülatif varyans yüzdeleri.

Tablo 4. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısır özü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında elde edilen veriler için özdeğer, varyans ve kümülatif varyans yüzdeleri.

Tablo 5. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısır özü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-239 saniye aralığında elde edilen veriler için özdeğer, varyans ve kümülatif varyans yüzdeleri

1. GİRİŞ

Akdeniz mutfağının en temel besin öğelerinden biri olan zeytinyağının, bölgede kronik kalp hastalıkları ve bazı kanser türlerinin daha az rastlanmasında doğrudan etkisi olduğu düşünülmektedir. Nitekim, zeytinyağında bulunan fenolik bileşiklerin serbest radikal süpürücü etkisi ve damarlarda kolesterol birikimine karşı etkin bir rol oynadığı birçok çalışmada ortaya konmuştur [4-6]. Zeytinyağları üç ana kategoriye ayrılabilir: sızma zeytinyağı, rafine edilmiş zeytinyağı ve riviera zeytinyağı [7]. Sızma zeytinyağı hiçbir kimyasal ya da ısı işlem görmeden zeytinin soğuk olarak sıkılmasıyla elde edilir [8]. Böylece, içerisinde hiçbir katkı maddesi bulunmadığı gibi besin değerleri de en yüksek seviyededir. Bu yüzden sızma zeytinyağı en pahalı zeytinyağı ürünüdür.

Üreticiler sızma zeytinyağlarını gerek daha düşük kalitedeki zeytinyağlarıyla gerekse çeşitli bitkisel yağlarla (ayçiçeği, mısır, pamuk vb.) katkılayarak kar marjlarını arttırmaktadır. Bu, alıcılar için büyük bir ekonomik kayba neden olmaktadır. Bunun yanında, hileli zeytinyağları büyük sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Örneğin, 1980' li yıllarda İspanya' da üzüm çekirdeği yağıyla katkılanmış zeytinyağı ürünleri 400 kişinin ölümüne ve yaklaşık 20,000 kişinin de hastalanmasına neden olmuştur [9]. Bu bağlamlarda hileli zeytinyağlarının tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Hileli zeytinyağlarını ayırt etmek amacıyla birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Lorenzo ve diğerleri kütle spektroskopisi yöntemiyle ayçiçeği yağı ve pirina yağıyla katkılanmış sızma zeytinyağlarını 100%' e yakın bir oranla tespit etmeyi başarmıştır [10]. Bunun yanında, yüksek performanslı sıvı kromatografisi tekniğiyle farklı bitkisel yağlarla karıştırılmış sızma zeytinyağları başarılı bir şekilde tespit edilmiştir [11]. Diğer bir çalışmada ise, El-Abassy ve arkadaşları Raman spektroskopisi yöntemiyle % 0.05 gibi çok düşük oranlarda ayçiçeği yağıyla karıştırılmış sızma zeytinyağlarını saf sızma zeytinyağından ayırma başarısı göstermiştir [12]. Bunlara ek olarak, FTIR spektroskopisi yöntemi çeşitli katkı

yağlarının FTIR spektrumundaki farklılıkları baz alarak hileli zeytinyağlarını belirlemede kullanılmış ve % 5' lik bir saptama limiti elde edilmiştir [13,14]. Ancak bahsedilen tüm bu yöntemler uzun bir numune hazırlama süreci pahalı cihazlar ve eğitilmiş personeller gerektirmektedir. Bu da hileli zeytinyağlarının belirlenmesi işlemi zaman alan ve pahalı bir iş haline getirmektedir. Bu nedenle kısa sürede hileli zeytinyağlarını tespit edebilen, kullanımı basit, düşük maliyetli ve taşınabilir ölçüm sistemlerine gereksinim duyulmaktadır. Böyle bir sistem, her alıcının satın aldığı zeytinyağının kalitesini kolayca belirlemesine olanak sağlayacaktır.

Elektriksel iletkenlik değişimine dayanan sensörler çeşitli gaz ve biyolojik moleküllerin saptanmasında hızlı ve düşük maliyetli bir çözüm sunmaktadır. Bu tür sensörler ortamdaki moleküllerle etkileştiklerinde, elektriksel iletkenliklerinde bir değişim meydana gelir ve bu da moleküllerin cinsi ve konsantrasyonu hakkında bilgi verir. Bir dizi metal oksit ve polimer tabanlı gaz sensöründen oluşan e-burunlar çeşitli gıda ürünlerinin kalitesini belirlemek için kullanılmaktadır. E-burundaki her sensor gıdanın kokusuna farklı bir tepki göstererek bir tepki deseninin oluşmasına neden olur. Oluşan tepki deseni ortamdaki gaz moleküllerinin bir parmak izi gibidir ve bu tepki deseni analiz edilerek gıdanın içeriği, kalitesi ve bozulup bozulmadığı hakkında bilgi edinilebilir. Örneğin, e-burunlar kırmızı et, tavuk ve balık gibi ürünlerin tazeliğini değerlendirmede kullanılmıştır [15]. Böylece, bu tür ürünlerin optimum paketlenme ve saklama koşulları ile raf ömürleri belirlenebilir. Diğer bir çalışmada ise, bir dizi metal oksit sensöründen oluşan e-burun, katkılı zeytinyağlarını saf zeytinyağlarından ayırt etme başarısı göstermiş ve bununla birlikte katkının türünü de belirleyebilmiştir [16].

Bu çalışmada, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilmiş tek katmanlı grafen kullanılarak ayçiçeği ve mısır gibi bitkisel yağlarla katkılanmış sızma zeytinyağlarının saf sızma zeytinyağından ayırt edilmesi ve katkı yağlarının oranlarının tespit edilmesi

hedeflenmektedir. Keşfedildiğinden bu yana bilim insanları tarafından büyük ilgi gören grafen, birçok çalışmaya konu olmuştur [17-21]. Bunlardan en yaygın olanı grafenin kimyasal ve biyolojik sensör uygulamalarıdır. Tek katmanlı grafenin kalınlığı bir karbon atomunun çapı kadardır [18]. Grafen, üzerine adsorbe olan moleküllere karşı oldukça hassastır, bu da grafeni sensör uygulamaları için çok önemli kılmaktadır [22]. Aynı zamanda, grafenin elektriksel gürültüsü düşük olduğu için grafen bazlı bir sensörün sinyal-gürültü oranı yüksektir [23]. Böylece, grafen çok düşük konsantrasyonlardaki moleküllerin tespit edilmesine olanak sağlamaktadır. Grafenin bu mükemmel sensör özellikleri göz önünde bulundurulduğunda katkılı zeytinyağlarını tespit etmek için biçilmiş bir kaftan olduğu aşıkardır. Katkılı zeytinyağlarının ve katkı oranlarının belirlenmesi amacıyla gaz sensör ölçümlerinden elde edilen sonuçlara Temel Bileşenler Analizi yöntemi uygulanmış ve sensörün katkılı zeytinyağlarını tespit etmedeki başarısı değerlendirilmiştir.

Temel Bileşenler Analizinde kullanılan matematik ve algoritmalar ayrıntılı bir biçimde Jolliffe yayınlarında bulunmaktadır [24, 25]. Temel Bileşenler Analizi ilk kez 1901 yılında Pearson tarafından p-boyutlu uzayda veri noktalarına uyan doğru ve düzlem üzerine çalışırken bulunmuştur [26]. 1933 yılında Hotelling Faktör Analizine benzer Temel Bileşenler Analizinin cebirsel biçimini türetmiştir [27]. Günümüzde ise Temel Bileşen Analizi düşük boyutlu ölçekte kompleks çok değişkenli verilerin görselleştirmesine dayanan bir algoritma olarak bilinmektedir. Ayrıca bu analiz yardımıyla orijinal veriler ile taşınan varyansın çoğunu koruyan bir analiz olarak da bilinmektedir. Bu sayede Temel Bileşen Analizi açıklayıcı veri analizi ve model tanımlamada etkili bir araç olarak da kullanılmaktadır. Temel Bileşen Analizi orijinal varyansın genelleştirilmesiyle orijinal veri kümesinin boyutsal olarak azaltılmasını sağlamaktadır. Bu orijinal yüksek boyutlu uzayın (değişkenler olarak dalga uzunluğu) temel bileşenler denilen daha küçük bağımsız değişkenler kümesine dönüşümü ile gerçekleştirilmektedir. Temel Bileşen Analizi ile veri tahmini sadece nesnelere ve nesnelere

yapıları arasındaki varyansla ilgilidir. Geometrik açıdan p-boyutlu uzayda n sayıda noktaların ağırlık merkezinden geçen bir doğru (ilk temel bileşen) vardır ve bu ilgili veri kümesindeki en yüksek varyans bilgisini taşımaktadır [28]. Temel Bileşen Analiz algoritmaları; kullanılan algoritmaya bağlı olarak kovaryans ve korelasyon matrislerine dayanmaktadır ve bu yüzden veriler bazı varsayımları karşılamak zorundadır. İki ana varsayım şu şekildedir.

- a) Doğrusallık: tüm değişkenler doğrusal olarak korele olmalı ve,
- b) Normal dağılım: her bir değişken normal dağılıma uymalıdır [29].

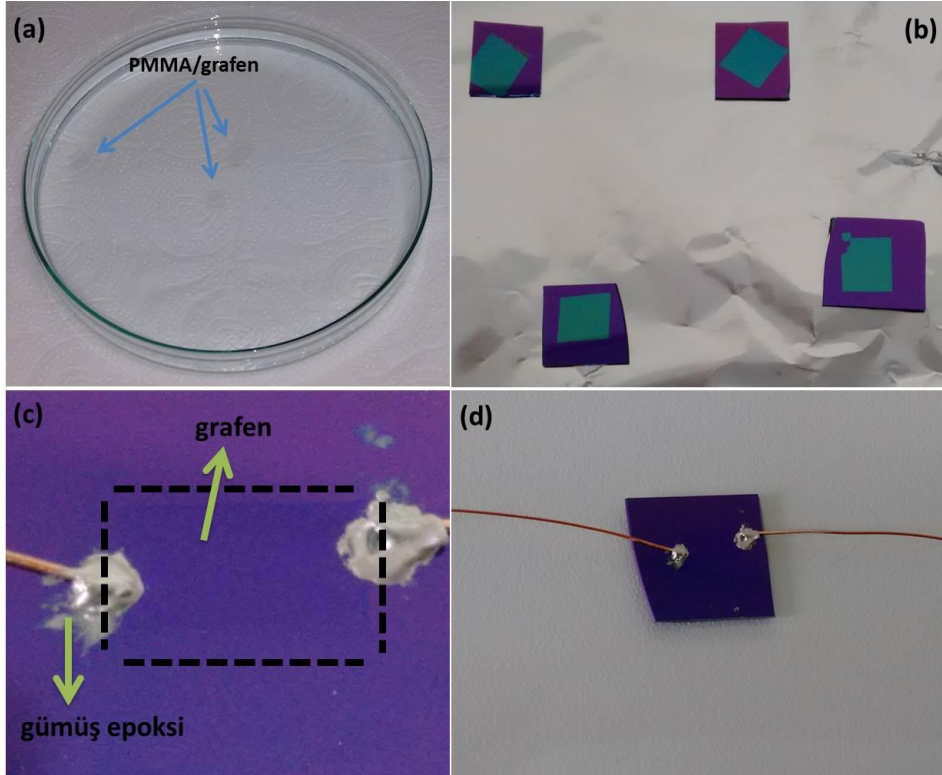
Temel Bileşen Analizi sonucunda üç sonuç elde edilmektedir– varyans, yüklemeler ve skorlar. Birkaç şekilde orijinal veri matrisinin Temel Bileşen Analizi modelini oluşturmak mümkündür. Bu modeller, üstel yöntem, tek değişken ayrımı, doğrusal olmayan iteratif kısmi en az kareler vb. yöntemlerdir. Doğrusal olmayan veriler, çekirdek (kernel) ya da sağlam (robust) sistemlerde kaynaklanan sorunların üstesinden gelmek için Temel Bileşen Analizi algoritmaları kullanılabilir. Ayırt Edici Fonsiyon Analizi, Bağımlı bileşen Analizi, Kendi-Düzenleyici Haritalar (Kohonen haritalar) gibi algoritmalar Temel Bileşen Analizine alternatif yöntemler olarak kullanılabilir ve düşük boyutlu ölçekte tahminleme ve görsellemede kullanılabilir. Veri noktaları k-boyutlu uzayda (k Temel Bileşeni gösterir) dağılmaktadır ve veri kümesi varyans denilen parametreyle tanımlanabilir [30]. Bir veri kümesinde varyans ortalamasının standart sapmasının veri sayısının bir eksiğinin bölünmesiyle hesaplanır. Bu hesaplama özdeğerlerin toplamı ortalamadan tüm verilerin (skorların) uzaklığının karesi olarak da tahmin edilebilmesine olanak sağlar. Bu toplama S denilirse i'ninci Temel Bileşen orijinal veri kümesinin toplam değişiminin $\frac{\lambda_i}{S}$ bir kısmına karşılık gelir [31]. Temel Bileşenler taşıdıkları varyasyon bakımından azalan biçimde düzenlenir. Bu yüzden bu bileşenlerin pek az bir kısmı orijinal veri kümesini tanımlayabilmektedir. Ancak Temel Bileşenlerin optimal sayısının tahmini orijinal verilerin yapısı ve topolojisi gibi faktörlere bağlıdır. Optimal sayı, literatürde araştırmacının konusuna göre iki ile yirmiye kadar ulaştığı görülmektedir.

Açıklayıcı bilgi vermeyen Temel Bileşenlerin sayısını azaltmanın birkaç yolu vardır. İlk ve en sık kullanılan yöntem kümülatif varyans eşitliğini veren varyans açıklamalı kriterler yöntemidir. Genelde bu eşik % 90-95 aralığındadır. Bu eşik Temel Bileşen Analizini gerçekleştiren araştırmacı ile ayarlanır ve araştırmacının isteği doğrultusunda değiştirilebilir [32]. Cattell yamaç birikinti grafiği (scree plot) varyansa karşı Temel Bileşenleri göstermekte kullanılır. Bu grafikteki veriler azalan biçimde gösterilir ve grafikte eğri bir noktadan sonra düzleşmeye başlar. Bu nokta dirsek (elbow) olarak bilinmektedir [33]. Kaise Kriteri ise özdeğeri 1'den küçük olan Temel Bileşenlerin, Temel Bileşen Analizinde kullanılmasını ifade etmektedir [34]. Analiz sonucu elde edilen Temel Bileşenler ile orijinal veriler arasındaki ilişki yükleme değerleri olarak bilinmektedir. Geometrik anlamda yüklemeler en yüksek varyasyonun yönündeki orijinal veri uzayının izdüşümü olarak tanımlar. Böylece her bir Temel Bileşen yükleme bileşeni her bir gizli değişkene katkı sağlayan en önemli doğruları tanımlamaktadır. Bu bilgi doğru seçiminde ve boyut azaltmadaki en önemli adımdır. Yükleme matrisi P (m,p) boyutlarına sahiptir. Yüklemeler çoğunlukla Temel Bileşenlere göre çizilmektedir. Orijinal verilerin Temel Bileşen Analizinin modeli gerçekleştirildiğinde Temel Bileşenlerin birkaçı seçilmektedir. Skorlar modeli gerçekleştirilen düşük boyutlu uzaydaki orijinal verilerin koordinatlarıdır. Sıradan düzende oluşmuş verilerin bulunduğu orijinal uzayın aksine Temel Bileşenler varyansla tanımlanan veri kümesinin yapısına göre organize olurlar. Skorlardan elde edilen bilgi etil alkol tabanlı yakıtlarda katkı maddelerinin araştırılması [35], sütteki katkı maddelerinin belirlenmesi [36], safran baharatında yabancı maddelerinin tespiti [37], değirmende çekilmiş kahvelerde ürün kalitesinin belirlenmesi [38], ballarda mineral ve bioaktivitenin belirlenmesi [Kaygusuz, 2016], süt katkı maddelerinin miktarının belirlenmesi [39] gibi pek çok uygulamada kullanılabilir.

2. YÖNTEMLER

2.1 Grafen Gaz Sensörlerinin Üretilmesi

60 mm x 40 mm ebatlarındaki bir bakır folyo üzerine Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemiyle büyütülmüş tek katmanlı grafen, üzerine Poly (methyl methacrylate) PMMA kaplanmış şekilde Graphenea şirketinden satın alınmıştır. PMMA katmanı grafeni alttaşlar üzerine transfer ederken destek görevi görerek grafenin mekanik dayanımını artırır. Üzerinde PMMA/grafen bulunan bakır folyo bir makas ile yaklaşık 1 cm x 1 cm' lik küçük parçalara ayrılmıştır. Bu işlem yapılırken bakır folyonun bükülmesi engellenmelidir. Aksi halde üzerindeki grafen katmanında yırtıklar ve kopmalar oluşmaktadır. Bu yüzden bakır folyo ile işlem yapılırken büyük özen gösterilmiştir. Daha sonra, hazırlanan bakır folyo parçaları 0.1 molarlık amonyum persülfat çözeltisine yüzer durumda bırakılmıştır. Yaklaşık 3 saat sonra tüm bakırın aşındığı gözlenmiştir (Şekil 1a). Yüzer durumdaki PMMA/grafen filmi bir Si alttaş kullanılarak içerisinde saf su bulunan bir kaba yine yüzeyde kalacak şekilde dikkatlice yerleştirilmiştir. Gece boyunca PMMA/grafen filmi saf suda bekletilerek olası amonyum persülfat kalıntılarında temizlenmiştir. Sonrasında yüzen PMMA/grafen filmleri 300 nm kalınlığında SiO₂ ile kaplanmış Si alttaşlar üzerine el yordamı ile transfer edilmiştir. PMMA/grafen filmleri alttaşlar üzerine transfer edildikten sonra bir gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Bu işlem sonunda, PMMA/grafen filmleri Şekil 1b'de görüldüğü gibi alttaş üzerine yapışır. Grafenin alttaşa tutunmasını arttırmak için PMMA/grafen/alttaş numuneleri etüvde 100 °C' de bir saat boyunca ısıtılmıştır. Daha sonra, PMMA katmanı aseton içerisinde çözülerek alttaşlar üzerinde sadece grafen filminin kalması sağlanır. Alttaş üzerindeki grafen, eni 3 mm ve boyu 5 mm olacak şekilde sivri bir obje ile kenarlarından kazınarak tekrar boyutlandırılmıştır. Buradaki amaç, hazırlanan grafen numunelerinin boyutlarının standart olması ve sensör ölçüm sonuçlarında sensörün boyutlarından kaynaklanabilecek farklılıkların bertaraf edilmesidir.



Şekil 1. (a) Amonyum persülfat çözeltisinde yüzen PMMA/grafen filmleri. (b) SiO₂ kaplanmış Si alttaşlar üzerine transfer edilmiş PMMA/grafen numuneleri. (c) Grafen gaz sensörünün yakından görüntüsü. (d) Grafen gaz sensörünün uzaktan görüntüsü.

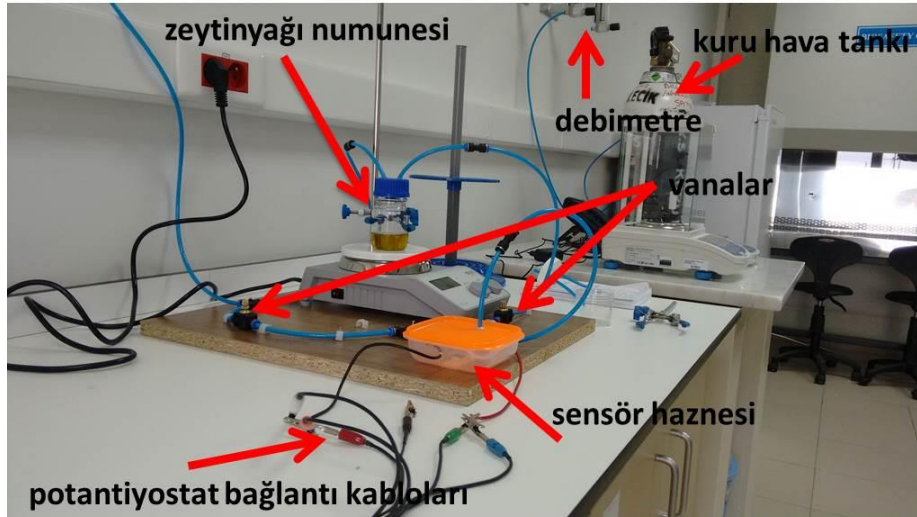
Son olarak alttaşlar üzerine transfer edilmiş grafene gümüş epoksi kullanılarak birer çift bakır tel bağlanmıştır. Hazırlanan grafen gaz sensörlerinin son hali Şekil 1c ve d' de görüldüğü gibidir.

2.2 Yağ Numunelerinin Ölçümleri

Yağ numunelerinin grafen gaz sensörü ile ölçümlerini gerçekleştirmek için kullanılan deney düzeneği Şekil 2' de gösterilmektedir. Deney düzeneği iki hattan oluşmaktadır. Hatlardan biri önce yağ numunesinin bulunduğu hazneye oradan da sensör haznesine bağlanır. Bu hat boyunca akıtılan kuru hava yağ numunesinin buharını sensörün bulunduğu hazneye taşır ve böylece sensör, ölçümü yapılan yağ numunesine bir tepki gösterir. Diğer hat ise direkt olarak sensör haznesine bağlanır. Bu hattın amacı sensöre sadece kuru hava sağlayarak, sensörü yağ numunesine maruz bıraktıktan sonra iyileştirmektir (iletkenliğini yağ buharına maruz bırakılmadan önceki durumuna geri döndürmek). Hatlar 6 mm çapındaki

hortumlar ve bunları birbirlerine bağlayan pnömatik bağlantı rakorlarından oluşmaktadır. Hatları açıp kapatmak için manuel valfler kullanılmıştır. Kuru havanın akış hızı şamandıralı bir debimetre ile kontrol edilmektedir. Yağ numunelerinin ölçümü aşağıdaki prosedüre göre yapılmıştır:

- Ölçülen yağ numunelerinin hacmi 40 mL' dir.
- Kuru havanın akış hızı 100 sccm olarak ayarlanmıştır.
- Sensör 1 saat boyunca kuru havaya maruz bırakılarak stabilize edilmiştir.
- Yağ numuneleri, buhar basınçlarını arttırmak amacıyla sensöre giden hat açılmadan 30 dakika önce başlanarak ve açıldıktan sonra da ölçüm boyunca yaklaşık 80 °C' de ısıtılmıştır.
- Sonrasında, sensör 10 dakika boyunca ölçümü yapılan yağ numunesinin buharına ve ardından da iyileştirme için 10 dakika boyunca tekrar kuru havaya maruz bırakılmıştır.
- Ölçüm boyunca sabit bir potansiyel farkı altında sensörden geçen akım değeri bir potansiyostat ile kaydedilmiştir.
- Uygulanan potansiyel farkının değeri 1 V' tur.



Şekil 2. Yağ numunelerinin grafen gaz sensörü ile ölçümünde kullanılan deney düzeneği.

2.3 Temel Bileşen Analizi

Temel Bileşen Analizi ve normalleştirme eğrileri analizi Mathworks® MATLAB 2016 yazılımı ile yapılmıştır. Deneysel verilerin normalleştirilmesi (normalisation) deney sistemi, çevre, ölçüm cihazı ya da ölçümden kaynaklanan gürültülerin sebep olduğu veri farklılıklarının olduğu durumda kullanılabilir. Literatürde en sık karşılaşılan veri normalleştirme yöntemleri min-max normalleştirme, z-skor normalleştirme, ondalık skor normalleştirme ve standartlaştırılmış anlık normalleştirmedir. Bu çalışmada katkılı zeytinyağlarının akım değerlerinin normalleştirilmesi için min-max normalleştirilmesi kullanılmıştır. Min-max normalleştirilmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılarak incelenen tüm veriler [0,1] aralığında normalleştirilmektedir.

$$Y = \frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}$$

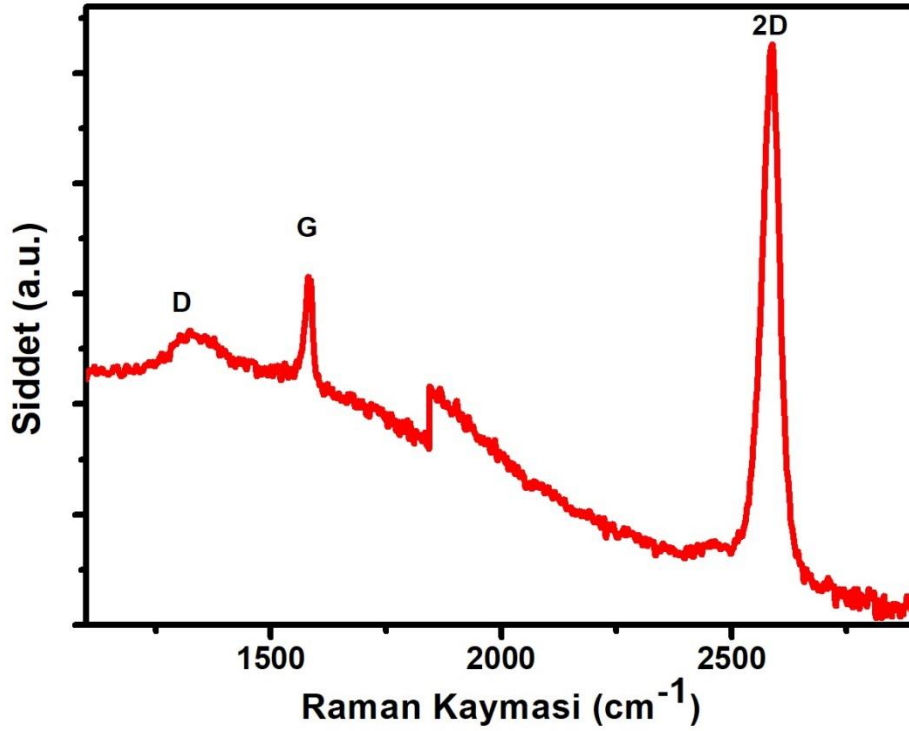
Bu eşitlikte X_i i veri değeri, X_{max} ve X_{min} X veri grubunun en yüksek ve en düşük verisi ve Y ise normalleştirilmiş X değerini vermektedir [40].

2.4 Raman Analizi

CVD yöntemiyle büyütülmüş grafenin yapısal karakterizasyonu Kaiser Raman Rxn sistemiyle 514 nm dalga boylu ve 10 W gücünde lazer ışığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Grafenin yapısal karakterizasyonu raman spektroskopisi yöntemiyle yapılmıştır. CVD yöntemiyle bakır folyo üzerinde büyütülmüş grafenin raman grafiği Şekil 3'te gösterilmektedir. Grafenin üç ana piki olan D, G ve 2D pikleri sırasıyla 1324 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} ve 2588 cm^{-1} ' de görülmektedir. D piki grafendeki kristal hatalarının, G piki karbon atomlarının düzlem içi titreşimlerinin ve 2D piki de ikili rezonans geçişinin bir sonucudur [41]. D pikinin şiddetinin düşük olması grafenin kristal yapısında az sayıda kusurun bulunduğu anlamına gelmektedir [42]. Ayrıca, grafenin G ve 2D piklerinin keskin olması ve G pikinin şiddetinin 2D pikinin şiddetinden çok daha düşük olması grafenin tek katmanlı olduğunu göstermektedir [42].



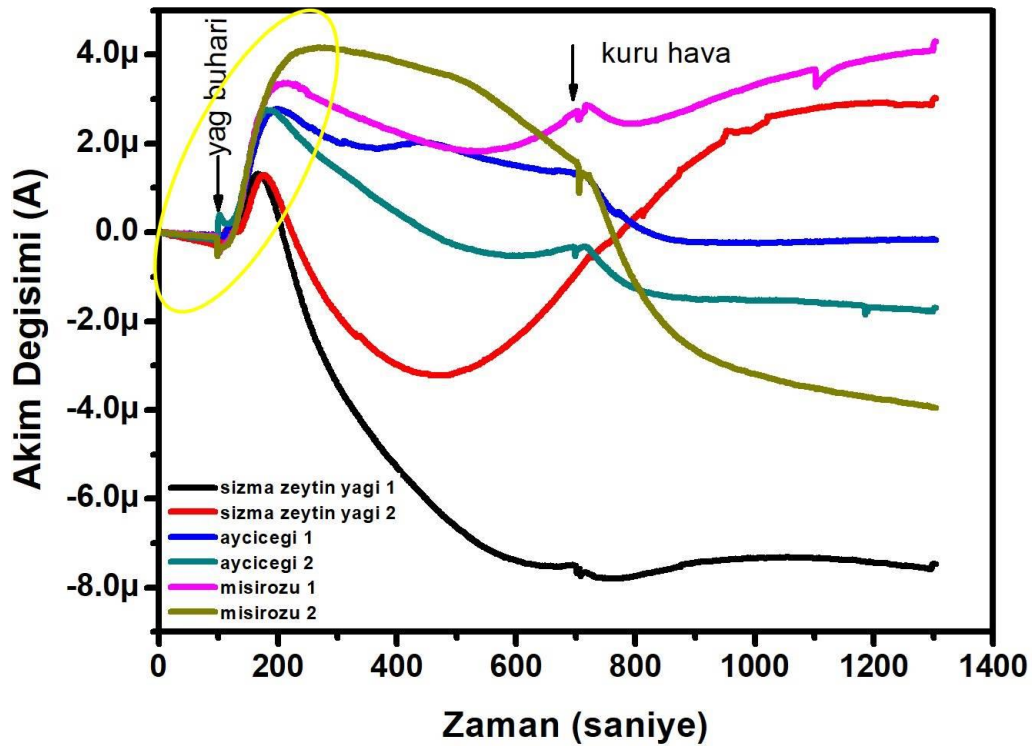
Şekil 3. CVD yöntemiyle büyütülmüş grafenin raman spektrumu.

Bir malzeme üzerinden akan elektrik akımı uygulanan potansiyel farkına ve malzemenin iletkenliğine bağlıdır. Sabit bir potansiyel farkı altında akımdaki değişim malzemenin iletkenliğindeki değişimin bir sonucudur. Grafen, farklı yağ numunelerinin

buharına maruz bırakıldığında üzerine yapışan moleküller grafene elektron transfer ederek ya da grafenden elektron çekerek taşıyıcı konsantrasyonunu değiştirir ve bunun sonucu olarak da grafenin iletkenliğinde bir değişim meydana gelir. Bu değişimi gözlemleyerek ortamda bulunan gazları tespit etmek mümkün olabilir.

Grafen gaz sensörünün sızma zeytinyağı, mısırözü yağı ve ayçiçeği yağına tepkisi Şekil 4'te akım değişiminin zamana karşı grafiği çizilerek gösterilmiştir. Sensör 100. saniye ile 700. saniye arasında yağ numunelerinin buharına maruz bırakılmıştır. Sonrasında ise sensörün bulunduğu haznedeki yağ buharını boşaltmak için 700. ile 1300. saniyeler arasında hattan kuru hava geçirilmiştir. Her yağ numunesi sensörün tutarlılığını belirlemek için iki defa ölçülmüştür. Sensör yağ numunelerinin buharına maruz bırakıldığında sensörden geçen akım belirli bir süre artış göstererek bir pik noktasına ulaşmış (Şekil 4'te sarı oval içerisinde gösterilmiştir.) ve 700. saniyeye kadar mısırözü yağının ilk ve sızma zeytinyağının ikinci ölçümü hariç bir düşüş göstermiştir. Akım, mısırözü yağının ilk ve sızma zeytinyağının ikinci ölçümünde ise pik noktası ile yaklaşık 500. saniye arasında bir azalma gösterdikten sonra tekrar artmıştır. 700. saniyeden sonra akım ayçiçeği yağının her iki ölçümü ve mısırözü yağının ikinci ölçümü için azalmaya devam ederken mısırözü yağının ilk ve sızma zeytinyağının ikinci ölçümü için ise bir artış göstermiştir. Sızma zeytinyağının ilk ölçümünde ise akımda 700. saniyeden sonra belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Akımdaki değişim tüm yağ numunelerinin ilk ve ikinci ölçümlerinde pik noktasına kadar iyi ölçüde tekrar edilebilir bir davranış göstermektedir. Pik noktasında sensörden geçen akımdaki değişimin değerleri sırasıyla sızma zeytinyağının ilk ve ikinci ölçümleri için $1.26 \mu\text{A}$ ve $1.32 \mu\text{A}$, ayçiçeği yağının ilk ve ikinci ölçümleri için $2.75 \mu\text{A}$ ve $2.74 \mu\text{A}$, mısırözü yağının ilk ve ikinci ölçümleri için ise $3.36 \mu\text{A}$ ve $4.14 \mu\text{A}$ ' dir (Tablo 1). Fakat bu noktadan sonra yağ numunelerinin ölçüm sonuçlarında tutarsızlıklar gözlenmiştir. Örneğin, sızma zeytinyağının ilk ölçümünde akım, pik noktasına ulaştıktan sonra ortama kuru hava verilene kadar sürekli

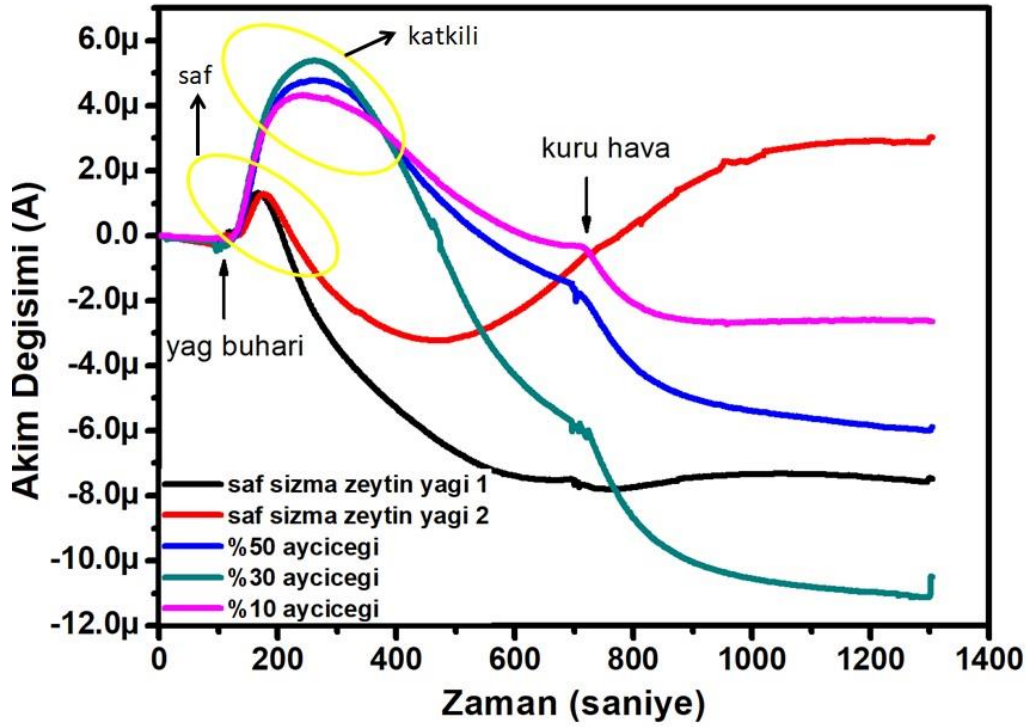
olarak azalmaya devam ederken sızma zeytinyağının ikinci ölçümünde akım pik noktasına ulaştıktan sonra yaklaşık 500. saniyeye kadar azalmış ve sonrasında bir artış göstermiştir. Bu yüzden, farklı yağ numunelerini ayırt etmek için ölçüm sonuçlarının pik noktalarına kadar olan kısmı göz önünde bulundurulmuştur. Farklı yağ numunelerinin pik noktalarındaki akım değişim değerleri yağları ayırt etmede başarılı bir şekilde kullanılabilceği gibi bu pik değerlerine ulaşma süresi de iyi bir ayırıcı parametre olabilir. Bu değerler sırasıyla sızma zeytinyağının ilk ve ikinci ölçümleri için 166 s ve 174 s, ayçiçeği yağının ilk ve ikinci ölçümleri için 195 s ve 188 s, mısırözü yağının ilk ve ikinci ölçümleri için ise 214 s ve 279 s' dir (Tablo 1). Pik noktasındaki akım değişimi ve bu noktaya ulaşma süresi sızma zeytinyağı için en küçük ve mısırözü yağı için en yüksek değerleri alırken, ayçiçeği yağı için ise bu ikisinin arasında değerler almaktadır.



Şekil 4. Sızma zeytinyağı, ayçiçeği yağı ve mısırözü yağı numunelerinin ölçüm sonuçları.

Tablo 1. Ölçümü yapılan yağ numunelerinin pik noktasındaki akım değişimi ve pik noktasına çıkış süresi değerleri.

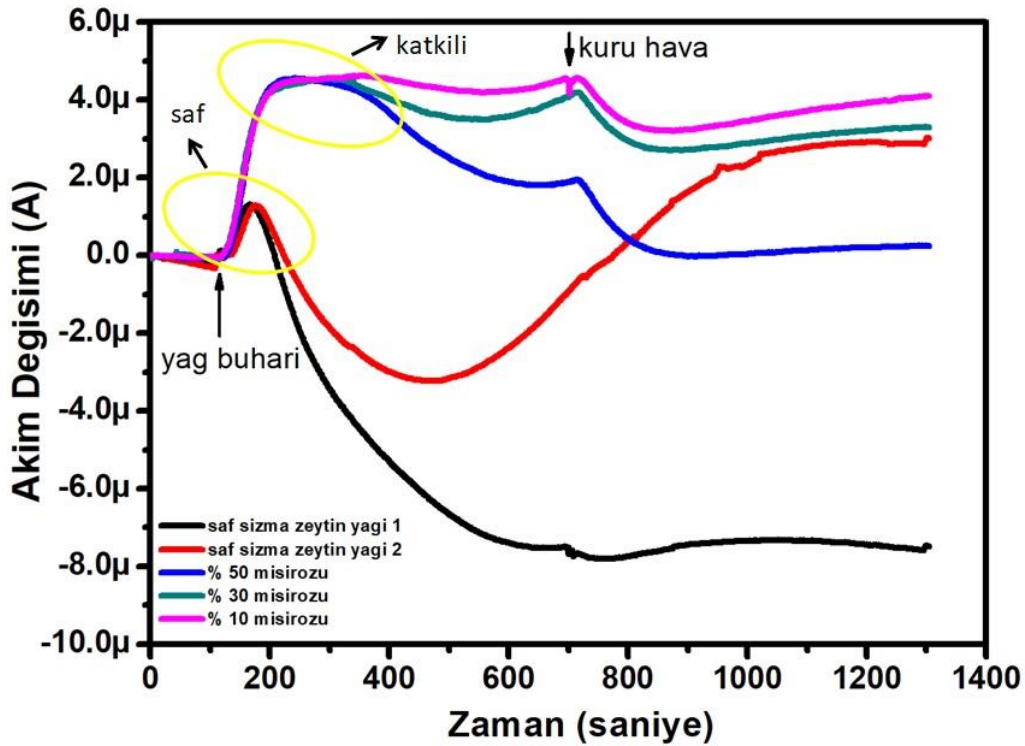
Ölçüm	Pik noktasında akım değişimi (μA)	Pik noktasına çıkış süresi (s)
Saf sızma zeytinyağı 1	1.26	166
Saf sızma zeytinyağı 2	1.32	174
Ayçiçeği yağı 1	2.75	195
Ayçiçeği yağı 2	2.74	188
Mısırözü yağı 1	3.36	214
Mısırözü yağı 2	4.14	279
%50 ayçiçeği	4.78	264
%30 ayçiçeği	5.39	261
%10 ayçiçeği	4.33	242
%50 mısırözü	4.56	239
%30 mısırözü	4.38	236
%10 mısırözü	4.49	234



Şekil 5. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytinyağı numunelerinin ölçüm sonuçları.

Saf sızma zeytinyağı ve %50, %30 ve %10 oranlarında ayçiçeği yağı ile katkılanmış sızma zeytinyağlarının ölçüm sonuçları Şekil 5' te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafen gaz sensörü, ayçiçeği yağıyla katkılanmış zeytinyağlarının buharına maruz bırakıldığında akım önce artış göstererek bir pik noktaya ulaşmış ve sonrasında da düşüş göstermiştir.

Pik noktalarındaki akım değişimi ve bu pik değerlerine ulaşma sürelerine bakıldığında ayçiçeği yağıyla katkılanmış zeytinyağlarının saf sızma zeytinyağından kolaylıkla ayırt edilebildiği görülmektedir. Pik noktasında, akımdaki değişim saf sızma zeytinyağının ilk ve ikinci ölçümleri için $1.26 \mu\text{A}$ ve $1.32 \mu\text{A}$ iken %50, %30 ve %10 oranlarında ayçiçek yağıyla katkılanmış zeytinyağları için sırasıyla $4.78 \mu\text{A}$, $5.39 \mu\text{A}$ ve $4.33 \mu\text{A}$ 'dir (Tablo 1). Pik noktalarına ulaşma süresi saf sızma zeytinyağlarının ilk ve ikinci ölçümleri için 166 s ve 174 s iken %50, %30 ve %10 oranlarında ayçiçek yağıyla katkılanmış zeytinyağları için sırasıyla 264 s, 261 s ve 242 s' dir (Tablo 1). Ayçiçeği yağıyla katkılanmış zeytinyağlarının hem pik noktalarındaki akım değişimi hem de pik noktalarına ulaşma süreleri saf sızma zeytinyağına oranla çok daha fazla olduğundan katkılı zeytinyağları başarılı bir şekilde ayırt edilebilmektedir. Ancak, katkı oranı ile bu parametreler korelasyon içinde olmadığından sensör ayçiçeği katkı miktarını tespit etmede başarılı olamamıştır.

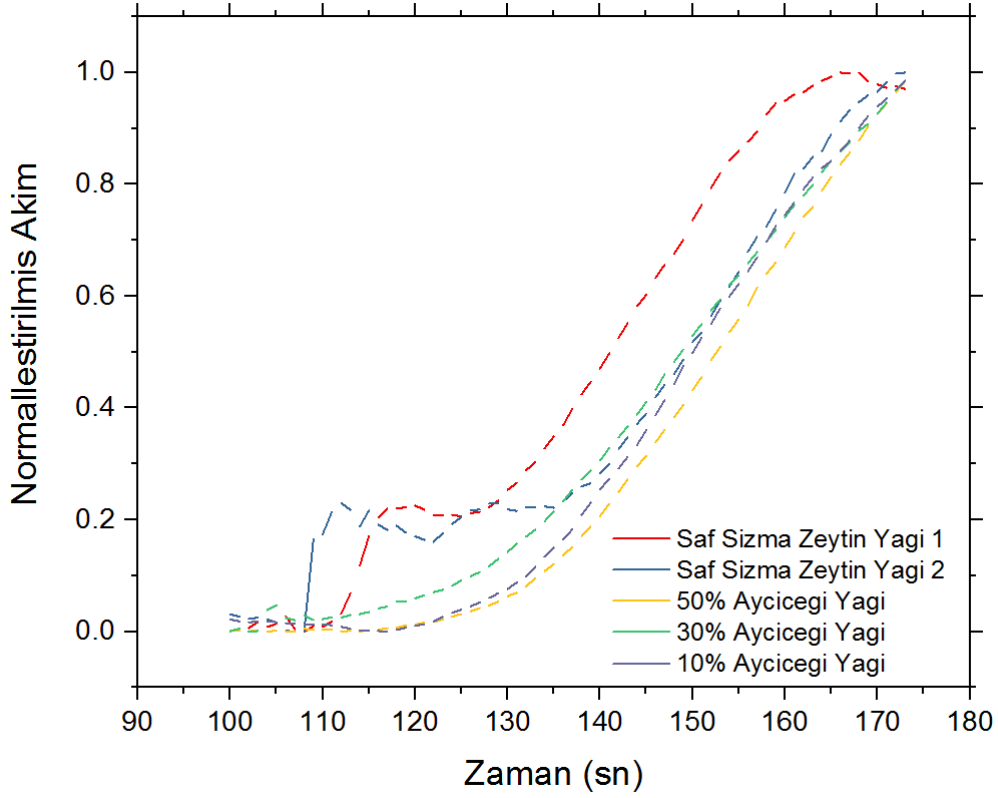


Şekil 6. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytinyağı numunelerinin ölçüm sonuçları.

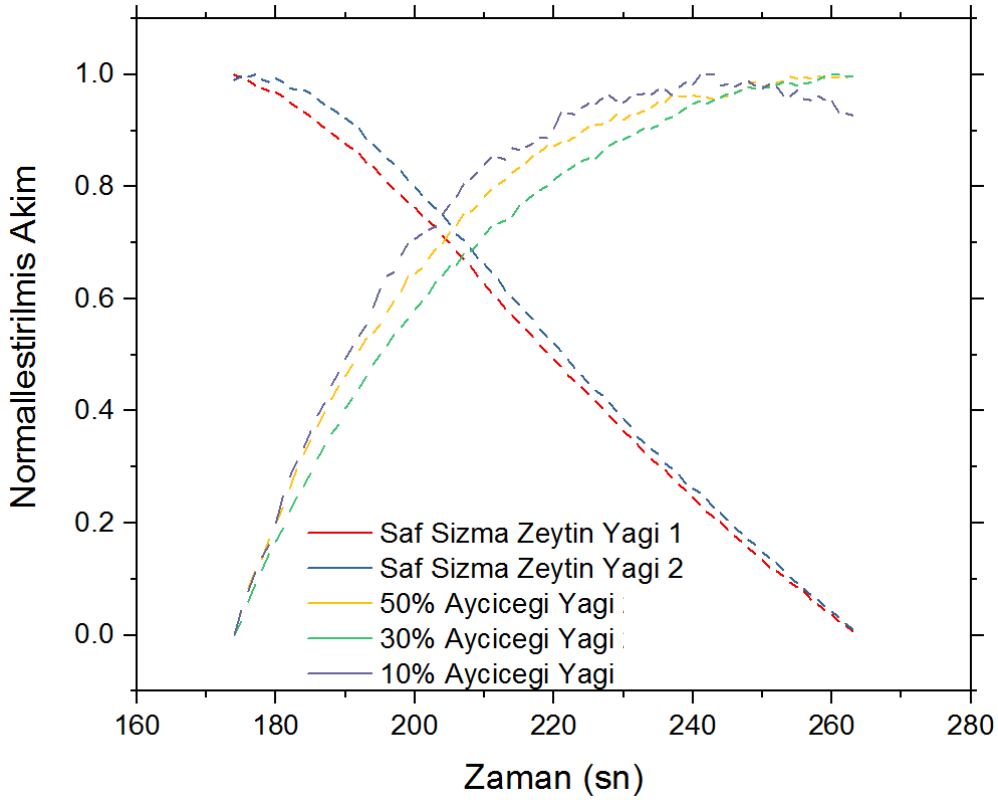
Şekil 6 saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış zeytinyağlarının ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Mısırözü katkılı zeytinyağları ayçiçeği katkılı zeytinyağlarına benzer davranışlar göstermektedir. Katkılı zeytinyağlarının pik noktalarındaki akım değişimi ve pik noktalarına ulaşma süreleri saf sızma zeytinyağına oranla belirgin bir şekilde farklı olduğundan mısırözü katkılı zeytinyağları ayırt rahatlıkla edilebilmektedir. Pik noktasında, akımdaki değişim saf sızma zeytinyağlarının ilk ve ikinci ölçümleri için 1.26 μA ve 1.32 μA iken %50, %30 ve %10 oranlarında mısırözü yağıyla katkılanmış zeytinyağları için sırasıyla 4.56 μA , 4.38 μA ve 4.49 μA 'dir (Tablo 1). Pik noktalarına ulaşma süresi saf sızma zeytinyağının ilk ve ikinci ölçümleri için 166 s ve 174 s iken %50, %30 ve %10 oranlarında mısırözü yağıyla katkılanmış zeytinyağları için sırasıyla 239 s, 236 s ve 234 s' dir (Tablo 1). %50, %30 ve %10 oranlarında mısırözü yağı ile katkılanmış zeytinyağlarının pik noktalarındaki akım değişimi değerleri ve bu noktalara ulaşma süreleri birbirlerine çok yakın olduğundan grafen gaz sensörü mısırözü katkı oranlarını belirlemede başarısız olmuştur.

Şekil 4-6'da gösterilen ölçüm sonuçlarının Temel Bileşen Analizleri için incelenen bölgelerinin zamana karşı [0 1] min-max. normalleştirilmiş akım değerleri Şekil 7-10'da gösterilmiştir. Elde edilen bu normalize amper değerleri veri olarak kullanılarak Temel Bileşen Analizi sonucunda skor değerleri hesaplanmıştır. Bu skor değerleri Temel Bileşen Analiz grafiklerinde (*, •, ♦, + ve ×) sembolleri ile gösterilmiştir.

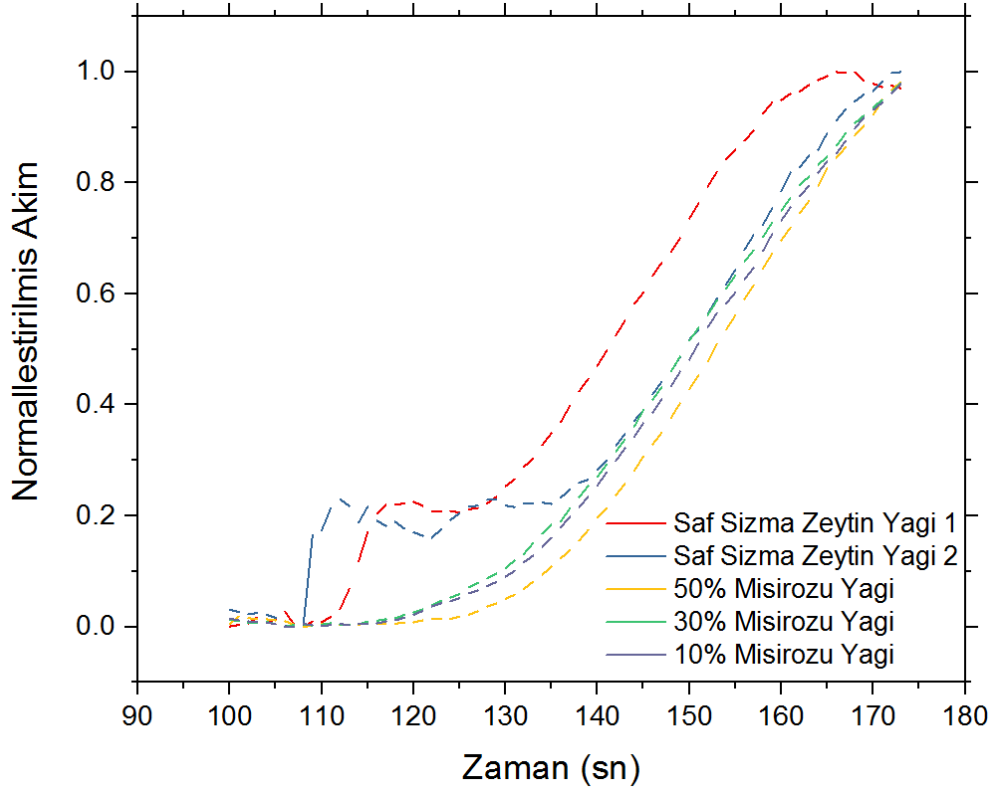
Temel Bileşen Analizi için gerekli olan Temel Bileşen faktör sayısını belirlemek için Yamaç Birikinti Grafiği (Scree Plot), Özdeğer (Eigenvalue), Varyans (Variance) ve Kümülatif Varyans (Cumulative Variance) Yüzdeleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 11-14'te ve Tablo 2-5'te gösterilmiştir.



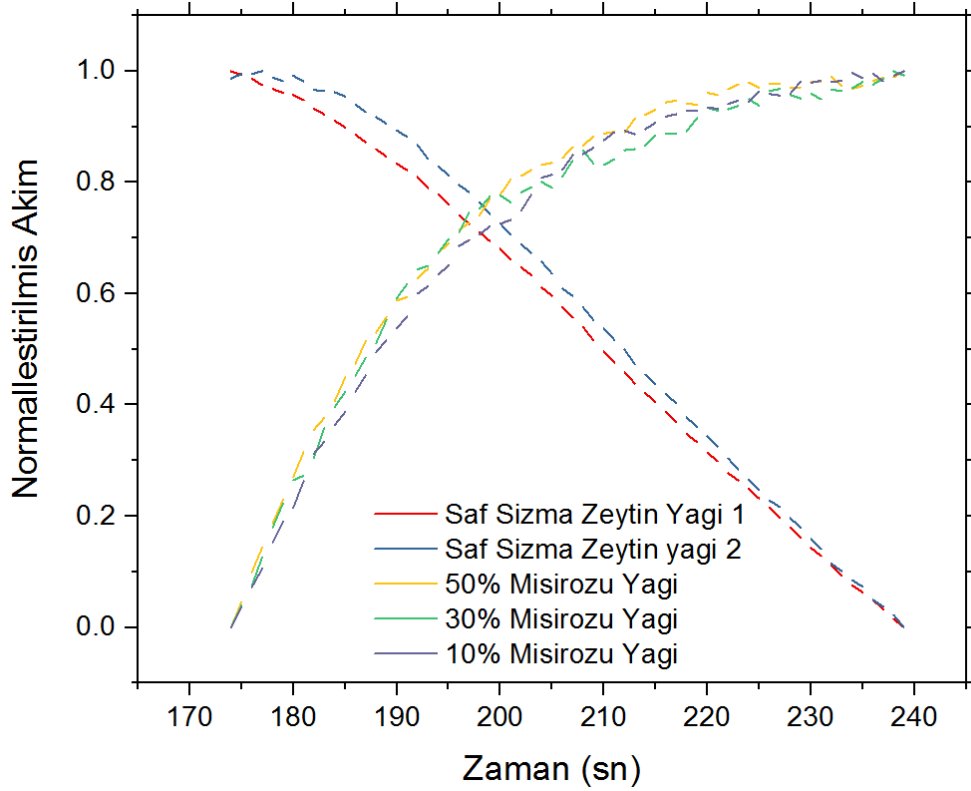
Şekil 7. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında normalleştirme eğrisi.



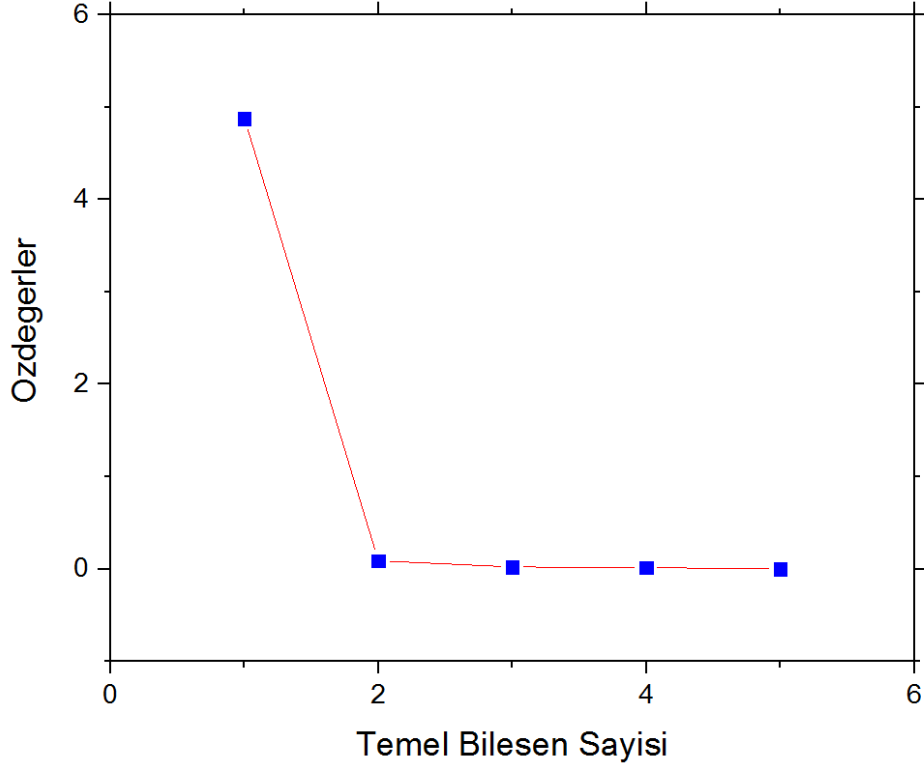
Şekil 8. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-264 saniye aralığında normalleştirme eğrisi.



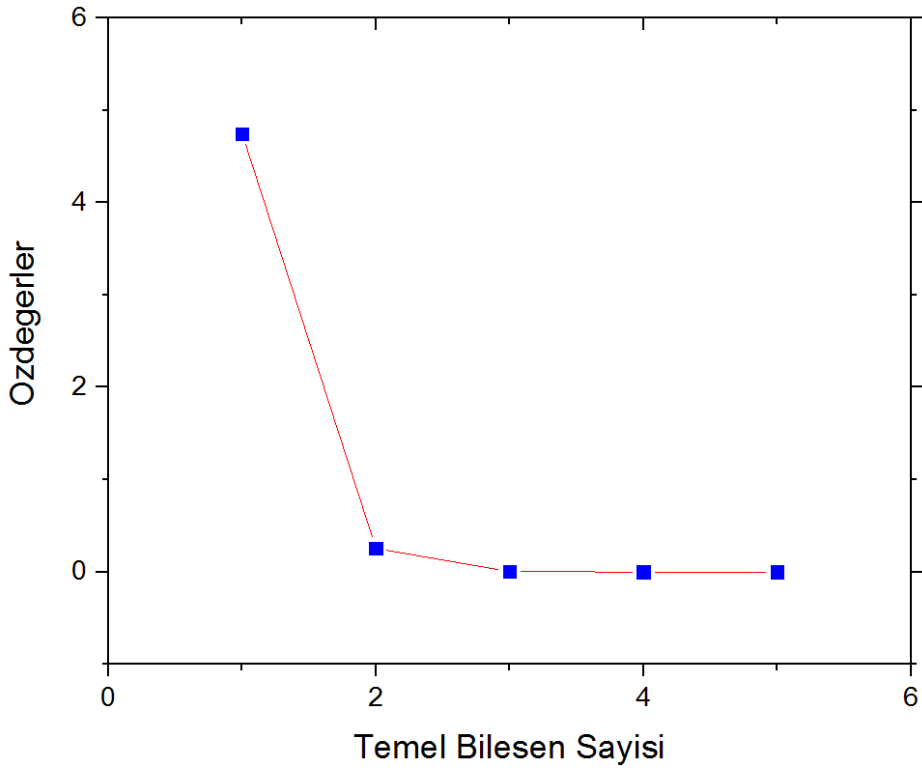
Şekil 9. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında normalleştirme eğrisi.



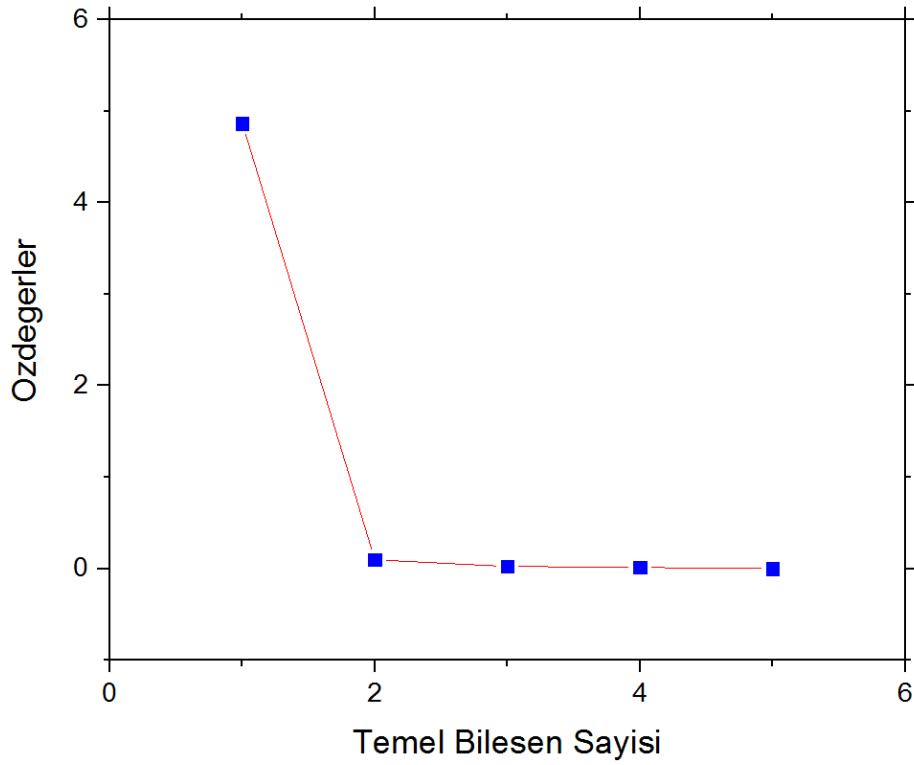
Şekil 10. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-239 saniye aralığında normalleştirme eğrisi.



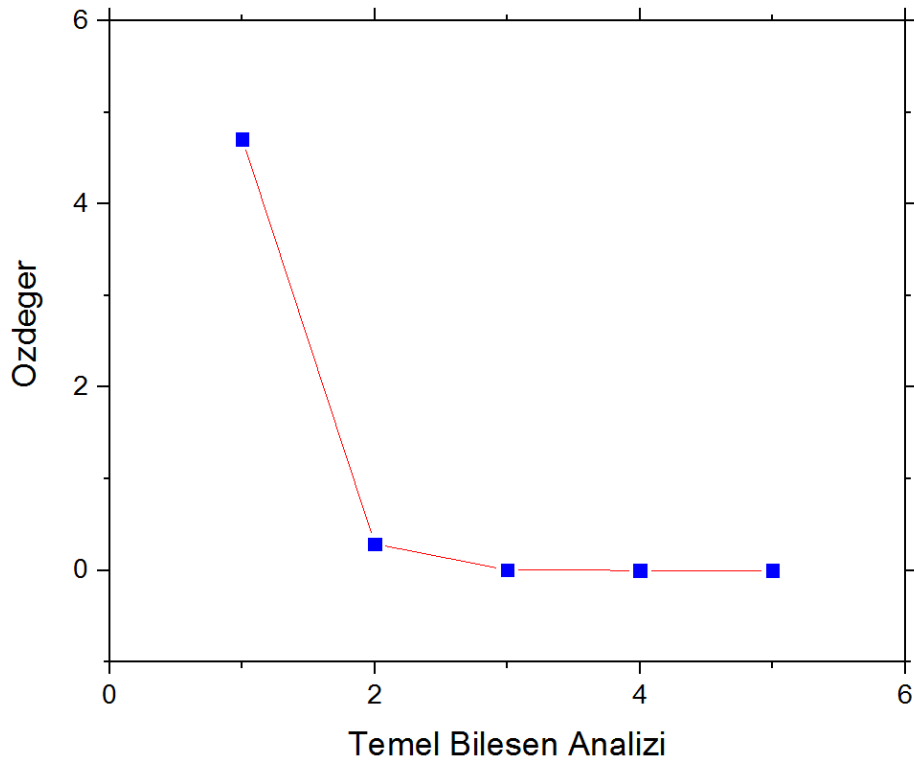
Şekil 11. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında elde edilen verileri için Yamaç Birikinti Grafiği.



Şekil 12. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-264 saniye aralığında elde edilen verileri için Yamaç Birikinti Grafiği.



Şekil 13. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında elde edilen verileri için Yamaç Birikinti Grafiği.



Şekil 14. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-239 saniye aralığında elde edilen verileri için Yamaç Birikinti Grafiği.

Tablo 2. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında elde edilen veriler için özdeğer, varyans ve kümülatif varyans yüzdeleri.

Temel Bileşen Sayısı	Özdeğer	Varyans Yüzdesi (%)	Kümülatif Yüzde (%)
1	4.87291	97.46	97.46
2	0.08889	1.78	99.24
3	0.02231	0.45	99.68
4	0.01548	0.31	99.99
5	3.99E-04	0.01	100.00

Tablo 3. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-264 saniye aralığında elde edilen veriler için özdeğer, varyans ve kümülatif varyans yüzdeleri.

Temel Bileşen Sayısı	Özdeğer	Varyans Yüzdesi (%)	Kümülatif Yüzde (%)
1	4.7426	94.85	94.85
2	0.25555	5.11	99.96
3	0.00139	0.03	99.99
4	3.36E-4	0.01	100.00
5	1.21E-4	0.00	100.00

Tablo 4. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısır özü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında elde edilen veriler için özdeğer, varyans ve kümülatif varyans yüzdeleri.

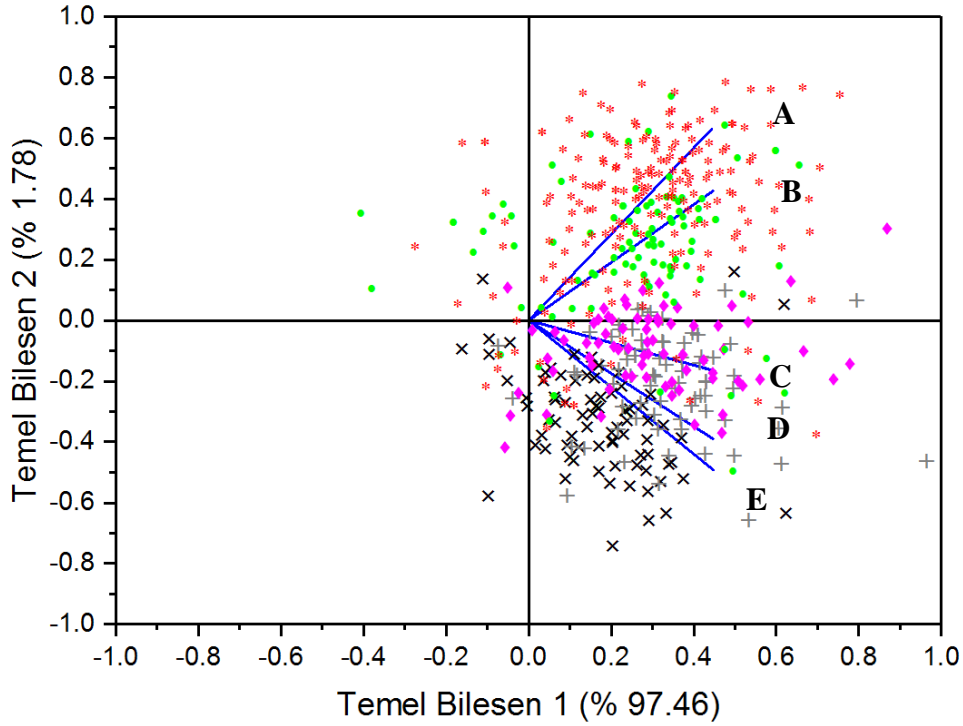
Temel Bileşen Sayısı	Özdeğer	Varyans Yüzdesi (%)	Kümülatif Yüzde (%)
1	4.86395	97.28	97.28
2	0.09759	1.95	99.23
3	0.02411	0.48	99.71
4	0.01385	0.28	99.99
5	5.05E-4	0.01	100.00

Tablo 5. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısır özü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-239 saniye aralığında elde edilen veriler için özdeğer, varyans ve kümülatif varyans yüzdeleri.

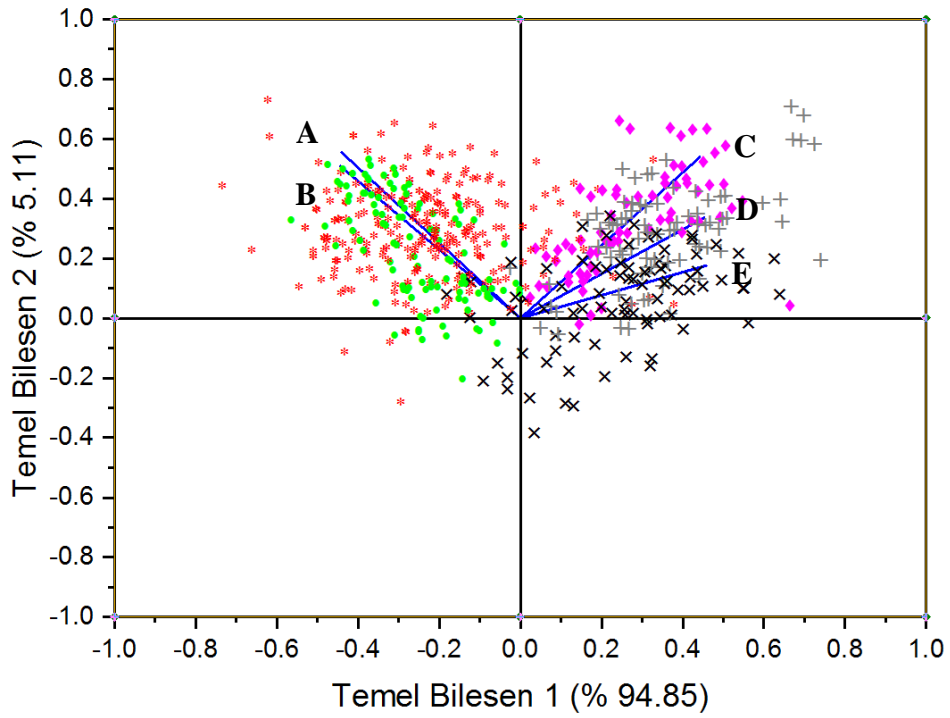
Temel Bileşen Sayısı	Özdeğer	Varyans Yüzdesi (%)	Kümülatif Yüzde (%)
1	4.70626	94.13	94.13
2	0.28888	5.78	99.90
3	0.0036	0.07	99.97
4	0.00108	0.02	100.00
5	1.79E-4	0.00	100.00

Şekil 11-14'te gösterilen yamaç birikinti grafikleri incelendiğinde özdeğer (eigenvalue) değerlerinde ani bir düşüşün ardından bir ikinci noktadan sonra özdeğerlerin çok az değiştiği görülmektedir. Bu ikinci nokta dirsek (elbow) olarak bilinmekte ve bu noktadan sonra bileşenlerin veri analizinde kullanılan varyansa yaptığı etki azalmakta ve ek varyansların katkıların çok az olduğunu göstermektedir [43, 44]. Yamaç birikinti grafiğinde gösterilen bu ikinci nokta (dirsek) etkisi ayçiçeği ve mısırözü katkılı zeytinyağları ve katkısız zeytinyağları için Temel Bileşenler Analizi ile hesaplanan özdeğer, varyans ve kümülatif yüzde değişim değerleri hesaplanarak da doğrulanabilir. Tablo 2-5'de katkılı ve katkısız zeytinyağları için özdeğer, varyans yüzdesi ve kümülatif yüzde değişimlerini göstermektedir. Tablo 2-5'teki sonuçlar incelendiğinde iki faktörlü bileşen analizinin ayçiçeği katkılı sızma zeytinyağlarının % 99.24-99.96'nı ve mısırözü yağı katkılı sızma zeytin yağlarının % 99.23-99.90'nı açıklayabileceği bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre tüm deney verilerine iki Temel Bileşen Analizi (Temel Bileşen 1 ve Temel Bileşen 2) uygulanmıştır.

Katkılı sızma zeytinyağları için elde edilen yükleme eğrileri ve çift kutup vektör dağılım grafiği Şekil 15-18'de gösterilmiştir. Şekil 15-16'da görüldüğü gibi katkısız zeytinyağlarının ve ayçiçeği katkılı zeytinyağlarının 100-174 saniye aralığında elde edilen skor değerlerinin Temel Bileşenler grafiğinin sağ tarafında toplanırken, Şekil 17-18'de gösterilen aynı katkılı yağların 174-264 saniye aralığında elde edilen skor değerleri katkısız zeytinyağları için sağ ve katkılı zeytinyağları için Temel Bileşen grafiğinin sol bölgesinde toplanmıştır. Şekil 15-18'de A, B, C, D ve E çizgi vektörleri ile gösterilen yükleme doğruları Temel Bileşen Analizlerinin yorumlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Yükleme doğruları arasındaki açı azaldıkça bu değişkenler arasındaki korelasyonun arttığı söylenebilir. Çünkü skorlar üzerinde aynı etkiye sahip olan değişkenler aynı ağırlığa (weights) sahiptirler. Ayrıca yükleme doğrusunun uzunluğu ya da bir başka deyişle orijinde uzaklığı artıkça skorların ağırlıkları artmakta ve temel bileşen analizlerinde bu skorların önemi artmaktadır [45, 46].

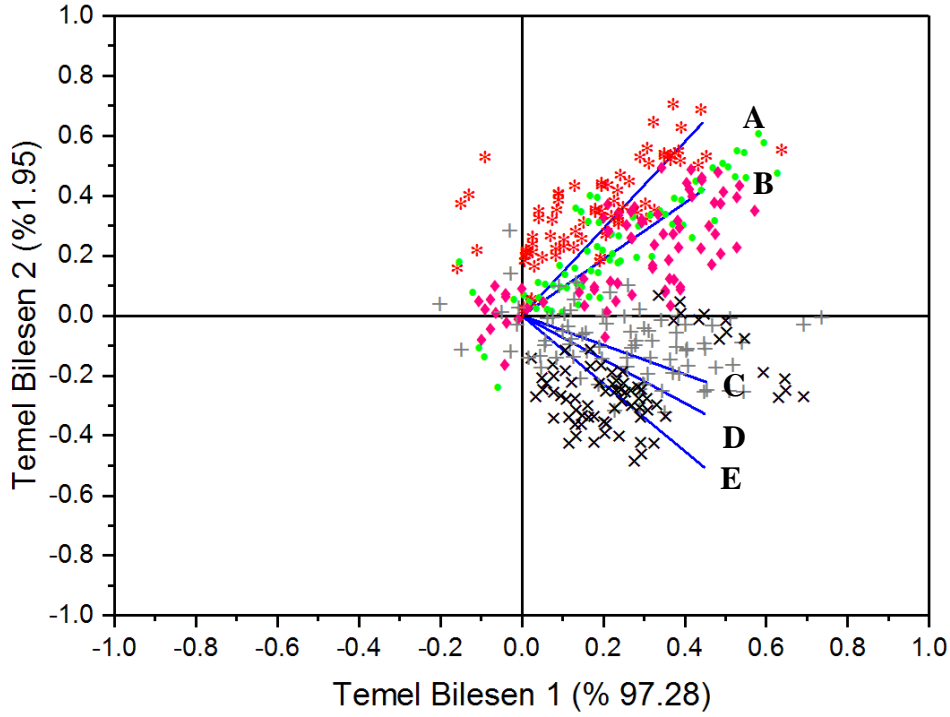


Şekil 15. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında yüklem eğrileri ve çift kutup vektör dağılımı (*Zeytin Yağı 1 (A), • Zeytin Yağı 2 (B), ♦ Ayçiçeği % 10 (C), + Ayçiçeği % 30 (D), × Ayçiçeği % 50 (E))

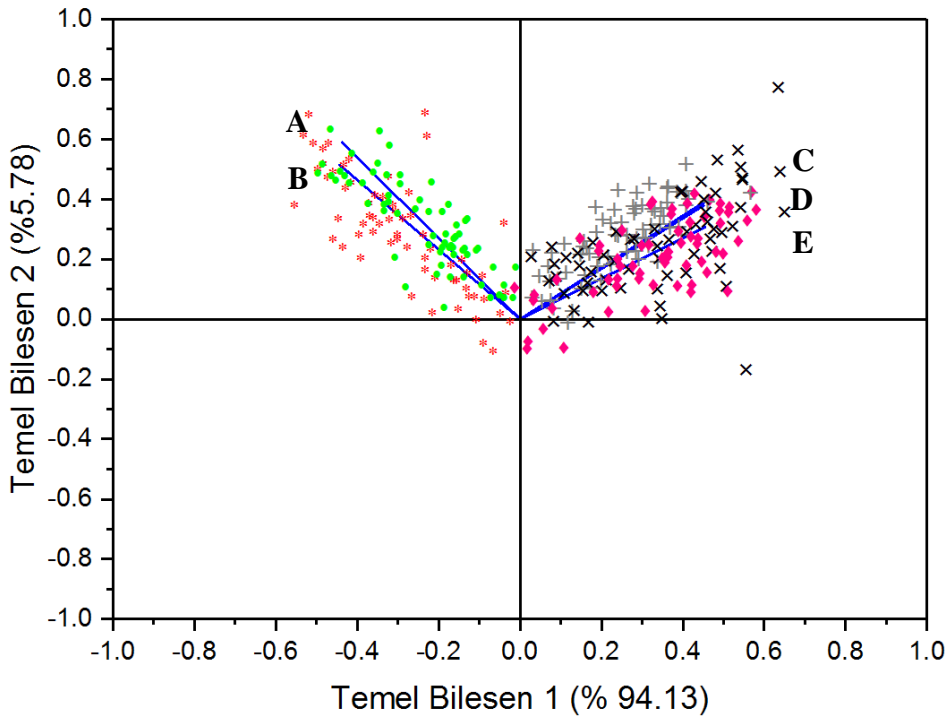


Şekil 16. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-264 saniye aralığında yüklem eğrileri ve çift kutup vektör dağılımı

(*Zeytin Yağı 1 (A), • Zeytin Yağı 2 (B), ♦ Ayçiçeği % 10 (C), + Ayçiçeği % 30 (D), × Ayçiçeği % 50 (E))



Şekil 17. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 100-174 saniye aralığında yükleme eğrileri ve çift kutup vektör dağılımı (*Zeytin Yağı 1 (A), • Zeytin Yağı 2 (B), ♦ Mısırözü % 10 (C), + Mısırözü % 30 (D), × Mısırözü % 50 (E))



Şekil 18. Saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerinin 174-239 saniye aralığında yükleme eğrileri ve çift kutup vektör dağılımı (*Zeytin Yağı 1 (A), • Zeytin Yağı 2 (B), ♦ Mısırözü % 10 (C), + Mısırözü % 30 (D), × Mısırözü % 50 (E))

Şekil 15-16'da gösterilen saf sızma zeytinyağı (A ve B) ve farklı oranlarda ayçiçeği yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerine (C, D ve E) ait yükleme doğruları ve Şekil 17-18'de gösterilen saf sızma zeytinyağı ve farklı oranlarda mısırözü yağıyla katkılanmış sızma zeytin yağı numunelerine (C, D ve E) ait yükleme doğruları kendi aralarında birbirlerine yakın bir şekilde küme oluşturdıkları açık bir biçimde görülmekte olup bu eğilim saf sızma zeytinyağlarının ve ayçiçek ve mısırözü katkılı sızma zeytinyağlarının kendi aralarında güçlü bir biçimde korele (bağlantılı) oldukları anlamına gelmektedir. Skor noktaları ve yükleme doğrularının üst üste konulmasıyla çizilen çift kutup grafikleri aynı şekiller üzerinde gösterilmektedir. Şekil 15-18'de gösterildiği gibi hangi numunelerin benzer ya da farklı oldukları açıkça görülmektedir. Ayçiçeği ve mısırözü katkılı zeytinyağlarında incelen her bir bölge için elde edilen amper (skor) verileri farklı bir biçimde kümelenmektedir. Şekil 15-16'da ayçiçek yağı katkılı sızma zeytinyağlarının 100-174 saniye aralığındaki skor değerleri katkısız sızma zeytinyağları için Temel Bileşen çift kutup vektör dağılımı, Temel Bileşen grafiğinin sağ üst kısmında toplanırken ayçiçeği katkılı sızma zeytinyağları sağ alt bölgede toplanmıştır. 174-264 saniye aralığında ise katkısız sızma zeytinyağları skorları şekilde sol üst bölgede toplanırken ayçiçek yağı katkılı sızma zeytinyağları sağ üst bölgede belirgin bir biçimde toplanmaktadır. Benzer bir eğilim de mısırözü katkılı sızma zeytinyağlarında görülebilir. 100-174 saniye aralığında normalize edilen skor değerleri Temel Bileşen Analizi sonucu katkısız sızma zeytinyağları için sağ üstte toplanırken (Şekil 17) mısırözü katkılı sızma zeytinyağlarının skor değerleri Temel Bileşen grafiğinde sağ altta toplanmıştır. 174-239 saniye aralığında elde edilen normalize amper değerlerinin Temel Bileşen Analizi skorları katkısız sızma zeytinyağı için Temel Bileşen Analiz grafiğinde (Şekil 18) sol üstte toplanırken mısırözü katkılı sızma zeytinyağlarının skor değerleri aynı grafikte sağ üst bölgede toplanmıştır. Temel Bileşen Analiz grafikleri incelendiğinde, ayçiçeği ve mısırözü katkılı sızma zeytinyağları ve saf sızma zeytinyağlarının 100-174 saniye aralığındaki skor

değerlerinin Temel Bileşenler grafiğinin sağ alt ve sağ üst bölgelerinde toplandığı; benzer bir eğilimin, ayçiçeği ve mısırözü katkılı zeytinyağlarının Temel Bileşenler Analizi skor değerleri için sırasıyla 174-264 saniye ve 174-239 saniye aralığında Temel Bileşenler grafiğinin sağ üst ve sol üst bölgelerde toplandığı bulunmuştur. Ayçiçeği ve mısırözü katkılı sızma zeytinyağları için sırasıyla 174-264 ve 174-239 saniye aralığında hem yükleme eğrilerinin birbirlerine yakınlığının ve hem de skor dağılımlarının kümelenmesinin daha belirgin olduğu sonucuna varılmıştır.

4. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada ayçiçeği ve mısırözü katkılı sızma zeytinyağlarının saf sızma zeytinyağından ayırt edilmesi ve katkı oranlarının belirlenmesi amacıyla grafen bazlı gaz sensörü ve Temel Bileşen Analizi kullanılmıştır. Gaz sensörü ölçüm sonuçları katkılı sızma zeytinyağlarını saf sızma zeytinyağından kolaylıkla ayırt edebilmesine karşın katkı oranlarını belirlemede başarılı olamamıştır. Elde edilen veriler Temel Bileşen Analizi yöntemiyle işlendikten sonra ayçiçeği ve mısırözü katkılı zeytinyağlarının yanı sıra katkı oranları da başarılı bir şekilde ayırt edilebilmiştir. Analiz sonuçları %50, %30 ve %10 oranlarında mısırözü ve ayçiçeği yağı ile katkılanmış sızma zeytinyağlarının skor değerlerinin kolay bir şekilde ayrıldığını göstermektedir. Bu çalışma kısa sürede hileli zeytinyağlarını tespit edebilen, kullanımı basit, düşük maliyetli ve taşınabilir ölçüm sistemlerinin geliştirilmesi için grafen gaz sensörünün iyi bir aday olduğunu göstermektedir. Katkılı zeytinyağları için ayrıntılı bir model oluşturmak amacıyla çörekotu, pamuk yağı, fındık yağı ve kanola yağı gibi katkı maddelerinin belirlenmesinde grafen bazlı sensörün kullanılabileceği ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1- Owen, R.W., Giacosa, A., Hull, W.E., Haubner, R., Würtele, G., Spiegelhalder, B. and Bartsch, H., 2000. Olive-oil consumption and health: the possible role of antioxidants. *The Lancet Oncology*, 1(2), pp.107-112.
- 2- Morales, M.T., Aparicio, R. and Rios, J.J., 1994. Dynamic headspace gas chromatographic method for determining volatiles in virgin olive oil. *Journal of Chromatography A*, 668(2), pp.455-462.
- 3- Vichi, S., Castellote, A.I., Pizzale, L., Conte, L.S., Buxaderas, S. and Lopez-Tamames, E., 2003. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 983(1), pp.19-33.
- 4- Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Gómez-Caravaca, A.M., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A. and Lercker, G., 2007. Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade Alessandra. *Molecules*, 12(8), pp.1679-1719.
- 5- Servili, M., Esposito, S., Fabiani, R., Urbani, S., Taticchi, A., Mariucci, F., Selvaggini, R. and Montedoro, G.F., 2009. Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. *Inflammopharmacology*, 17(2), pp.76-84.
- 6- Covas, M.I., Nyssönen, K., Poulsen, H.E., Kaikkonen, J., Zunft, H.J.F., Kiesewetter, H., Gaddi, A., de la Torre, R., Mursu, J., Bäuml, H. and Nascetti, S., 2006. The Effect of Polyphenols in Olive Oil on Heart Disease Risk Factors A Randomized Trial Olive Oil Polyphenols and Heart Disease Risk. *Annals of internal medicine*, 145(5), pp.333-341.

- 7- Kapoulas, V.M. and Andrikopoulos, N.K., 1986. Detection of olive oil adulteration with linoleic acid-rich oils by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 366, pp.311-320.
- 8- International Olive Oil Council. *Trade Standard Applying to Olive Oil and Olive-Pomace Oil*, Madrid, Spain, 1999; *COI/T.15/NC no. 2/Rev. 9*.
- 9- Wood, G.M., Slack, P.T., Rossell, J.B., Mann, P.J. and Farnell, P.J., 1994. Spanish toxic oil syndrome (1981): Progress in the identification of suspected toxic components in simulated oils. *Journal of agricultural and food chemistry*, 42(11), pp.2525-2530.
- 10- Lorenzo, I.M., Pavon, J.L.P., Laespada, M.E.F., Pinto, C.G. and Cordero, B.M., 2002. Detection of adulterants in olive oil by headspace–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 945(1), pp.221-230.
- 11- Visioli, F. and Galli, C., 1998. Olive oil phenols and their potential effects on human health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), pp.4292-4296.
- 12- El-Abassy, R.M., Donfack, P. and Materny, A., 2009. Visible Raman spectroscopy for the discrimination of olive oils from different vegetable oils and the detection of adulteration. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(9), pp.1284-1289.
- 13- Maggio, R.M., Cerretani, L., Chiavaro, E., Kaufman, T.S. and Bendini, A., 2010. A novel chemometric strategy for the estimation of extra virgin olive oil adulteration with edible oils. *Food Control*, 21(6), pp.890-895.
- 14- Gurdeniz, G. and Ozen, B., 2009. Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data. *Food chemistry*, 116(2), pp.519-525.
- 15- Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S.S., Siadat, M. and Balasubramanian, S., 2009. Meat quality assessment by electronic nose (machine olfaction technology). *Sensors*, 9(8), pp.6058-6083.

- 16- Oliveros, M.C.C., Pavón, J.L.P., Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Cordero, B.M. and Forina, M., 2002. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils. *Analytica Chimica Acta*, 459(2), pp.219-228.
- 17- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., Dubonos, S. and Firsov, A.A., 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065), pp.197-200.
- 18- Geim, A.K. and Novoselov, K.S., 2007. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), pp.183-191.
- 19- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. and Kang, Y.S., 2010. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), pp.52-71.
- 20- Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A.K., Kim, N.H. and Lee, J.H., 2011. Recent advances in graphene-based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(12), pp.4637-4648.
- 21- Palacios, T., 2011. Graphene electronics: thinking outside the silicon box. *Nature nanotechnology*, 6(8), pp.464-465.
- 22- Hill, E.W., Vijayaraghavan, A. and Novoselov, K., 2011. Graphene sensors. *IEEE Sensors Journal*, 11(12), pp.3161-3170.
- 23- Schedin, F., Geim, A.K., Morozov, S.V., Hill, E.W., Blake, P., Katsnelson, M.I. and Novoselov, K.S., 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 6(9), pp.652-655.
- 24- Jolliffe, I.T., 1986. Principal Component Analysis. Springer Series in Statistics.
- 25- Rencher, A.C., Christensen, W.F., 2012. Methods of Multivariate Analysis. Wiley Series in Probability and Statistics.

- 26- Pearson, K., 1901. LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 2(11), pp.559–572.
- 27- Hotelling, H., 1933. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology* 24, 498–520.
- 28- Kendall, M., 1980. *Multivariate Analysis*, MacMillan, New York.
- 29- Griffith, M.D., 2015. Review of *A Step-by-Step Approach to Using SAS for Factor Analysis and Structural Equation Modeling* (2nd ed.), by Norm O'Rourke and Larry Hatcher. *Structural Equation Modeling: A Multidisciplinary Journal* 23(1), pp.157–161.
- 30- Kachigan, S., 1991. *Multivariate Statistical Analysis: A Conceptual Introduction*, New York Radius Press
- 31- Kendall, M., 1980. Contours of Brownian processes with several dimensional times, *Z. Wahrsch. Geibete*, 52(3), pp.267-276
- 32- Osborne, J.W., Costello, A.B., Kellow, J.T., 2015. *Best Practices in Exploratory Factor Analysis. Best Practices in Quantitative Methods* pp.86–99.
- 33- Cattell, R.B., 1966. The Scree Test For The Number Of Factors. *Multivariate Behavioral Research* 1, 6(1), pp.245–276.
- 34- Kaiser, H.F., 1960. The Application of Electronic Computers to Factor Analysis. *Educational and Psychological Measurement* 20(1), pp.141–151.
- 35- Milanez, K.D.T.M., Silva, A.C., Paz, J.E.M., Medeiros, E.P., Pontes, M.J.C., 2016. Standardization of NIR data to identify adulteration in ethanol fuel. *Microchemical Journal* 124, pp.121–126.
- 36- Santos, P.M., Pereira-Filho, E.R., Colnago, L.A., 2016. Detection and quantification of milk adulteration using time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR). *Microchemical Journal* 124, pp.15–19.

- 37- Petrakis, E.A., Polissiou, M.G., 2017. Assessing saffron (*Crocus sativus* L.) adulteration with plant-derived adulterants by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy coupled with chemometrics. *Talanta* 162(1), pp.558–566.
- 38- Barbosa, M.F., Dantas, H.V., Pontes, A.S.D., Lyra, W.D.S., Diniz, P.H.G.D., Araújo, M.C.U.D., Silva, E.C.D., 2015. Identification of adulteration in ground roasted coffees using UV–Vis spectroscopy and SPA-LDA. *LWT - Food Science and Technology* 63(2), pp.1037–1041.
- 39- Kaygusuz, H., Tezcan, F., Erim, F.B., Yildiz, O., Sahin, H., Can, Z., Kolayli, S., 2016. Characterization of Anatolian honeys based on minerals, bioactive components and principal component analysis. *LWT - Food Science and Technology* 68, pp.273–279.
- 40- Santos, P., Pereira-Filho, E., Rodriguez-Saona, L., 2013. Rapid detection and quantification of milk adulteration using infrared microspectroscopy and chemometrics analysis. *Food Chemistry* 138(1), pp.19–24.
- 41- Malard, L.M., Pimenta, M.A.A., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S., 2009. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), pp.51-87.
- 42- Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S. and Geim, A.K., 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), p.187401.
- 43- Pořízka, P., Demidov, A., Kaiser, J., Keivanian, J., Gornushkin, I., Panne, U., Riedel, J., 2014. Laser-induced breakdown spectroscopy for in situ qualitative and quantitative analysis of mineral ores. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 101(1), pp.155–163.
- 44- Sirven, J.-B., Pailloux, A., Mbaye, Y., Coulon, N., Alpettaz, T., Gossé, S., 2009. Towards the determination of the geographical origin of yellow cake samples by laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, pp.451-463.

- 45- Bousquet, B., Travaillé, G., Ismaël, A., Canioni, L., Pierrès, K.M.-L., Brasseur, E., Roy, S., Hecho, I.L., Larregieu, M., Tellier, S., Potin-Gautier, M., Boriachon, T., Wazen, P., Diard, A., Belbèze, S., 2008. Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63(10), pp.1085–1090.
- 46- Bousquet, B., Sirven, J.-B., Canioni, L., 2007. Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62(12), pp.1582–1589.

EKLER

Proje No: 2017-01.BŞEÜ.03-11

Proje Başlığı: Katkılı Zeytinyağlarının Grafen Gaz Sensörü İle Tespit Edilmesi

Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:

Doktor Öğretim Üyesi Cihan Kuru, Doktor Öğretim Üyesi Yunus Emre Şimşek
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.08.2017-01.08.2018

a) Mali Bilanço ve Açıklamaları

Proje kapsamında toplam 10719 TL tutarında sarf malzemesi ile laboratuvar araç gereçleri satın alınmıştır. Alınan ürünlerin adedi ve fiyatları aşağıdaki listede verilmiştir.

Ürün	Adet	Toplam Fiyat (Kdv dahil değil)
AX 603 YAN KESKİ 120MM	1	12,10 TL
ZD10 HAVYA STANDI	1	7,50 TL
Lehim Teli 1,2mm 200Gr	1	20,50 TL
KROKODİL KABLO TAKIMI 30CM	5	14,50 TL
EA-18 MULTİMETRE PROBU	1	7,50 TL
FLUKE 106	1	270,00 TL
SR-965NB 40W KALEM HAVYA	1	34,90 TL
Monolayer Graphene on Cu (60 mm x 40 mm)	1	1,715.00 TL
Prime Si + SiO2 (wet), 4"	4	860 TL
C/W Conductive epoxy, 14 g	1	477,000 TL
Kasweld 2009 Kuru Hava Regülatörü	1	150 TL
50 L hacimli çelik tüp+22,32 M3 Kuru Hava	1	1625,04 TL
Pnömatik bağlantı rakoru	30	254,23 TL
ŞAMANDIRALI CAM TÜPLÜ DEBİMETRE	1	49,50 USD
PP Kulplu Beher, 1000 mL	1	20 TL
PE Piset, 500 mL, Acetone	1	18 TL
PE Piset, 500 mL, Distilled Water	1	18 TL
Piset, 500 mL	1	24 TL
Fırça	1	9 TL
Parafilm	1	55 TL
Pastör pipeti, 500adet/paket	1	20 TL
PSA tartım kabı, 250 adet/paket	1	53 TL
PP Huni	1	8 TL
Spatül, 150 mm	1	6 TL
PP Ölçülü kaşık	1	3 TL

PTFE Penset	2	278 TL
Penset, Küt uçlu	1	57 TL
Penset, Sivri uçlu	1	57 TL
İki ucu sivri makas	1	20 TL
Dijital saat	1	46 TL
Acetone, 2.5 L	1	74 TL
Pudrasız lateks eldiven, 100 adet/paket	5	70 TL
Toluene, 2.5 L	1	33 TL
Petri kutusu, 60X15mm, 18 adet/paket	1	44 TL
Ammonium persulfate, 1KG	1	245 TL
2-Propanol, 2.5 L	1	49 TL
Kap, 100 mL, 50 adet/paket	1	55 TL
Elmas uçlu cam kalemi	1	105 TL
Şişe, 500 mL, borosilikat cam	3	36 TL
PP Şişe, 500 mL	2	14 TL
Cam beher, 50mL	2	6 TL
Cam beher,400 mL	2	17 TL
Toz maskesi	1	2 TL
Lens temizleme kağıdı, 100 adet/paket	1	8 TL
Cooper sulfat pentahydrate, 1Kg	1	244 TL
Cam kristalizasyon kabı, 500 mL	2	74 TL
HDPE Bidon, 5 L	1	50 TL
Petri kutusu,180x30mm, 6 adet/paket	1	73 TL
Kıskaç, üç çeneli,0-25 mm	2	50 TL
Kıskaç, üç çeneli,0-70 mm	2	34 TL
Kıskaç, iki çeneli, nivolu	2	100 TL
Büret standı, 200 x 15	1	32 TL
Thioacetamide, 98% 100 Gr	1	415 TL
Palladium(II)Chloride, 98.0% 1 Gr	1	483 TL
Sodyum Tungstate Dihydrate, 99+%, ACS Reagent 100 Gr	1	255 TL

b) Makine ve Teçhizatın Konumu ve İlerideki Kullanımına Dair Açıklamalar

Kasweld 2009 kuru hava regülatörü, 50 litre hacimli çelik tüp ve şamandıralı cam tüplü debimetre Biyoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi D2 nolu laboratuvarında halen kullanılmaktadır.