BİLECİK ŞEYH EDEBALİ ÜNİVERSİTESİ

I.ULUSAL ELEKTROKİMYA VE BİYOSENSÖR UYGULAMALARI ÇALIŞTAYI

30 Ekim- 1 Kasım 2021

(Özet Kitapçığı)

İÇİNDEKİLER

1. Önsöz.....2
2. Düzenleme ve Bilim kurulu.....3
3. Çalıştay Programı.....7
4. Çalıştay Özetleri.....11
5. Elektrokimyaya Giriş.....12
6. Elektroanalitik Yöntemler.....14
7. Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Sensör Uygulama Örnekleri.....17
8. Biyosensör Uygulamaları İçin Nanokompozit Elektrotların Elektrokimyasal Olarak Fabrikasyonu.....19
9. Nanopartikül Tabanlı Elektrokimyasal Sensörler; Esnek Elektrot Uygulamaları.....21
10. Elektrokimyasal Tekniklerle Oluşturulan Nanofilmler ve Uygulamaları.....22
11. Elektroeğirme ile Üretilen Nanolifler ve Biyoanalitik Kimyadaki Uygulamaları.....24
12. Metal Oksit Modifiye, Karbon Bazlı Elektrotlar, Katalitik Etkinlikleri ve Analitik Uygulamaları.....26
13. Elektrokimya ve Boya Duyarlı Güneş Pilleri.....28
14. Grafen Temelli Esnek Kağıtlar ve Elektrokimyasal Sensör Uygulamaları.....30
15. Organik Bileşiklerin Elektrot Mekanizmaları.....32
16. Enerji Uygulamaları İçin Elektrokimya.....33
17. Elektrokimyasal sensörlerde immobilizasyon teknikleri ve aptamer uygulamaları.....35
18. Enzim Temelli Biyosensörler.....36
19. Elektrokimyasal Nükleik Asit Sensörleri.....38
20. İmmünosensörler.....39
21. İlaç Analizlerinde Nano/Bio Materyal Modifiye Elektrotlar ve Sıyırma Voltametrisinin Kullanımı.....42
22. Tek Kullanımlı Elektrotların Analitik Uygulamaları.....43
23. Elektroanalitik Kimyada Validasyon.....45
24. Elektrokimyasal Nükleik Asit Biyosensörleri ve Güncel Uygulamaları.....46
25. Voltammetri Tekniği İle Elektrot Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi.....47
26. Ftolasyinlerle Modifiye Elektrot Geliştirilmesi.....49
27. İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Polimerizayonu ile Sensör Hazırlanması.....51
28. Moleküler Baskılanmış Polimer Bazlı Elektrokimyasal Biyomimetik Sensörlerin Hazırlanması.....52
29. Indiyum Kalay Oksit Temelli Immunosensörlerin Üretimi ve Örnek Uygulamaları.....54
30. Katılımcı Listesi.....56
31. Çalıştay Sponsoru.....59

Önsöz

Biyosensörler, analitlerin derişimi ile orantılı ölçülebilir sinyal elde edebilmek amacıyla bir biyolojik algılayıcı, duyarlı, hızlı cevap süresine sahip, basit ve ekonomik cihazlardır. Bu nedenle biyosensörler teşhis ve tedavide birden çok kullanım alanına sahiptir. Biyosensörlerin çeşitli uygulamaları arasında gıda teknolojisi, biyoteknoloji, genetik mühendisliği, nanoteknoloji, kanser dâhil tıbbi teşhisler, enzim çalışmaları, antikor çalışmaları ve DNA çalışmaları bulunmaktadır. Biyosensörlerin tasarımında enzimler ve nükleik asitler gibi birçok biyomateryaller kullanılabildiği gibi doğrudan doku veya mikroorganizmaların da kullanılması mümkündür. Biyosensörlerin tasarımında farklı dönüştürücü türleri kullanılmakla birlikte yaygın olarak elektrokimyasal dönüştürücüler kullanılmaktadır. Biyosensörler kablosuz sistemlerle birleştirilerek uzaktan, hızlı, yüksek doğrulukta verilerin elde edilmesi de sağlanmaktadır.

Elektrokimya, günümüzde enerji depolama cihazlarından sensörlere ve geri kazanım teknolojilerine kadar çok farklı uygulamalarda etkin olan çevre dostu bir tekniktir ve günlük hayatımızda elektrokimya uygulamalarının etkileri fazlasıyla hissedilmektedir. Elektrokimyasal biyosensörlerin hasta başı tıbbi cihazların geliştirilmesine ve in-vivo araştırmalara yüksek katkıları açık olarak görülmektedir. Canlılar hayatlarını devam ettirebilmek amacıyla çevrelerindeki değişimleri hızlıca algılayıp bunlara adapte olmak durumundadır. Canlıların yaşadığı çevrede ya da kendi içlerinde meydana gelen değişimleri algılama gücü, araştırmacıların ilgisini çeken ve onlara ilham kaynağı olan önemli bir unsur olmuştur. Biyolojik sistem ile teknolojinin birleşmesinin ürünü olan biyosensörler günümüzde göz kamaştırıcı bir seviyededir. Hiç şüphesiz, her geçen gün yapılan araştırmalarla yeni yeni bilgilerin literatüre kazandırılması ile teknolojideki gelişmelerin hız kesmeden devam etmesi, yeni biyosensörlerin çok yakın zamanda geliştirileceğinin habercisidir. Araştırmacılar bulunduğumuz yüzyılda nanoteknoloji sayesinde ileri teknolojiye sahip birçok biyosensör üretmekte ve yeni özellikler kazandırmak için çalışmalar yapmaktadır. Biyosensörler, analitin alınması ve sonuçların elde edilmesi arasında geçen süreyi oldukça kısaltmaktadır. Nanoteknoloji ile üretilen biyosensörler sayesinde daha az analite ihtiyaç duyulmakta ve aynı zamanda analizler yüksek düzeyde duyarlılık ve özgüllüğe sahip olmaktadır. Ölçüm düzeneklerinin otomasyon sistemine uygun ve taşınabilir olması değişik sektörlerde kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Biyosensörlerin geleceği ise üretim maliyetine ve aktif kullanımına bağlıdır. Biyosensörler geliştiren ülkeler ve üretici firmalar önemli kazançlar sağlarken, satın alan ülkeler ise büyük miktarda fonları bu cihazlar için kullanmaktadır.

Bu noktada ülkemizde biyosensör çalışmaları hakkında sempozyum, çalıştay ve kongre gibi bilimsel etkinliklerin yapılması ve kurumlar tarafından projelerle desteklenmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi olarak ilkini düzenlediğimiz Ulusal Elektrokimya ve Biyosensör Uygulamaları Çalıştayı 3 gün süren yoğun bir program dahilinde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Covid-19 pandemisi nedeniyle uzaktan katılım ile gerçekleştirmek zorunda kaldığımız Çalıştayımızda elektrokimya ve biyosensör alanında deneyimli hocalarımız tarafından 24 adet sözlü sunum yapılmış, 7 adet deneysel eğitim verilmiştir. Çalıştayımıza 17 farklı üniversiteden 51 araştırmacı katılım sağlamıştır. En başta teorik ve uygulamalı eğitimde bilgilerini ve tecrübelerini bizimle paylaşarak desteklerini esirgemeyen saygıdeğer davetli konuşmacı hocalarımız olmak üzere, bilim kurulu hocalarımıza, bu etkinliğin hazırlık ve organizasyon sürecinde destek olan bütün teknik ekibimize ve tüm katılımcılarımıza teşekkürü borç biliriz. Ayrıca Metrohm firmasına maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederiz. İlkini pandemi nedeniyle uzaktan katılımla gerçekleştirmek durumunda kaldığımız bu önemli tematik çalıştayın ilerleyen yıllarda yüz yüze ve artan katılımcı sayısı ile devam etmesi ümidiyle hepinize saygılarımızı sunarız.

DÜZENLEME

VE

BİLİM KURULU

ÇALIŞTAY ONURSAL BAŞKANI

Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Rektörü)

DÜZENLEME KURULU

Prof. Dr. Mehmet KURBAN (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Prof.Dr. Murat ALANYALIOĞLU (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Prof. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Prof. Dr. Ülküye Dudu GÜL (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Doç. Dr. Ersin DEMİR (Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi)

Doç. Dr. Mesut IŞIK (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Doç. Dr. Sevinç KURBANOĞLU (Ankara Üniversitesi)

Dr. Öğr. Üyesi Merve KESKİN (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Dr. Öğr. Üyesi Şaban KESKİN (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Öğr. Gör. Fatih TOZOĞLU (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

BİLİM KURULU

Prof. Dr. Bengi USLU (Ankara Üniversitesi)

Prof. Dr. Bilge EREN (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Prof. Dr. Deniz AKTAŞ UYGUN (Adnan Menderes Üniversitesi)

Prof. Dr. Dilek ODACI DEMİRKOL (Ege Üniversitesi)

Prof. Dr. Duygu EKİNCİ (Atatürk Üniversitesi)

Prof. Dr. Fatma ARSLAN (Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Fatma Nil ERTAŞ (Ege Üniversitesi)

Prof. Dr. Filiz KURALAY (Hacettepe Üniversitesi)

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK (Yıldız Teknik Üniversitesi)

Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN (Sakarya Üniversitesi)

Prof. Dr. Kadriye Arzum ERDEM GÜRSAN (Ege Üniversitesi)

Prof. Dr. Lokman UZUN (Hacettepe Üniversitesi)

Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Prof. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Prof. Dr. Recai İNAM (Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Sibel A. ÖZKAN (Ankara Üniversitesi)

Prof. Dr. Şükrü Beydemir (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Prof. Dr. Ümit DEMİR (Gebze Teknik Üniversitesi)

Prof. Dr. Uğur TAMER (Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Yusuf DİLGİN (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi)

Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi)

Doç. Dr. Abdurrahman AKDAĞ (Harran Üniversitesi)

Doç. Dr. Bora GARİPCAN (Boğaziçi Üniversitesi)

Doç. Dr. Burcu DOĞAN TOPAL (Ankara Üniversitesi)

Doç. Dr. Elif Burcu AYDIN (Namık Kemal Üniversitesi)

Doç. Dr. Ersin DEMİR (Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi)

Doç. Dr. Fatma AĞIN (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Doç. Dr. Halit ARSLAN (Gazi Üniversitesi)

Doç. Dr. Kader DAĞCI KIRANŞAN (Atatürk Üniversitesi)

Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR (Erzincan Üniversitesi)

Doç. Dr. Mesut IŞIK (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Doç. Dr. Rohini Karunakaran (AIMST University, Malaysia)

Doç. Dr. Samet Şahin (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Doç. Dr. Sevinç KURBANOĞLU (Ankara Üniversitesi)

Doç. Dr. Şükriye KARABİBEROĞLU (Ege Üniversitesi)

Dr. Öğr. Üyesi Ajeet Kaushik (Florida Polytechnic University)

Dr. Öğr. Üyesi Gülşah ÇONGUR (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Dr. Öğr. Üyesi Merve KESKİN (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Dr. Akhmad Irhas Robby (Korea National University of Transportation)

SEKRETERYA

Öğr. Gör. Fatih TOZOĞLU (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi)

Arş. Gör. Nida AYDOĞDU (Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi)

ÇALIŞTAY PROGRAMI

30 EKİM CUMARTESİ		
10:00-10:45	**Program Açılışı** **Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR** BŞEÜ Rektörü **Prof. Dr. Mehmet KURBAN** Müh. Fak. Dekanı **Doç. Dr. Mesut IŞIK** Düzenleme Kurulu Adına	
I. OTURUM BAŞKANI (Dr. Öğr. Üyesi Merve KESKİN)		
Saat	**Davetli Konuşmacı**	**Konu**
10:45-11:20	**Prof. Dr. Bengi USLU** Ankara Üniversitesi	Elektrokimyaya Giriş
11:20-11:55	**Doç. Dr. Halit ARSLAN** Gazi Üniversitesi	Elektroanalitik Yöntemler
11:55-12:30	**Prof. Dr. Lokman UZUN** Hacettepe Üniversitesi	Moleküler Baskılanmış Polimerler
12:30-13:30	**ÖĞLE ARASI**	
II. OTURUM BAŞKANI (Dr. Öğr. Üyesi Merve KESKİN)		
13:30-14:05	**Prof. Dr. Ümit DEMİR** Gebze Teknik Üniversitesi	Biyosensör Uygulamaları için Nanokompozit Elektrot Fabrikasyonu
14:05-14:40	**Prof. Dr. Uğur TAMER** Gazi Üniversitesi	Nanopartikül Tabanlı Elektrokimyasal Sensörler; Esnek Elektrot Uygulamaları
14:40-14:50	**ARA**	
14:50-15:25	**Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ** Dumlupınar Üniversitesi	Elektrokimyasal Tekniklerle Oluşturulan Nanofilmler ve Uygulamaları
15:25-16:00	**Prof. Dr. Dilek ODACI DEMİRKOL** Ege Üniversitesi	Elektroeğirme ile Üretilen Nanolifler ve Biyoanalitik Kimyadaki Uygulamaları
III. OTURUM BAŞKANI (Dr. Öğr. Üyesi Şaban KESKİN)		
16:10-16:45	**Prof. Dr. Fatma Nil ERTAŞ** Ege Üniversitesi	Metal Oksit Modifiye, Karbon Bazlı Elektrotlar, Katalitik Etkinlikleri ve Analitik Uygulamaları
17:20-17:55	**Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN** Sakarya Üniversitesi	Elektrokimya ve Boya Duyarlı Güneş Pilleri

31 EKİM PAZAR		
Saat	**Davetli Konuşmacı**	**Konu**
I. OTURUM BAŞKANI (Dr. Öğr. Üyesi Merve KESKİN)		
10:00-10:35	**Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU** Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	Grafen Temelli Esnek Kağıtlar ve Elektrokimyasal Sensör Uygulamaları
10:35-11:10	**Dr. Akhmad Irhas ROBBY** Korea National University of Transportation	Carbon Dots/ Polymer Dots for Biosensing
11:10-11:20	**ARA**	
11:20-11:55	**Prof. Dr. Recai İNAM** Gazi Üniversitesi	Organik Bileşiklerin Elektrot Mekanizmaları
11:55-12:30	**Prof. Dr. Duygu EKİNCİ** Atatürk Üniversitesi	Enerji Uygulamaları için Modifiye Elektrotlar
12:30-13:30	**ÖĞLE ARASI**	
II. OTURUM BAŞKANI (Doç. Dr. Mesut IŞIK)		
13:30-14:05	**Prof. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN** Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	Elektrokimyasal Sensörlerde İmmobilizasyon Teknikleri ve Aptamer Uygulamaları
14:05-14:40	**Prof. Dr. Fatma ARSLAN** Gazi Üniversitesi	Enzim Temelli Biyosensörler
14:40-14:50	**ARA**	
14:50-15:25	**Prof. Dr. Filiz KURALAY** Hacettepe Üniversitesi	Elektrokimyasal Nükleik Asit Sensörleri
15:25-16:00	**Prof. Dr. Deniz Aktaş UYGUN** Adnan Menderes Üniversitesi	İmmunosensörler
16:00-16:10	**ARA**	
III. OTURUM BAŞKANI (Dr. Öğr. Üyesi Gülşah ÇONGUR)		
16:10-16:45	**Doç. Dr. Burcu DOĞAN TOPAL** Ankara Üniversitesi	İlaç analizlerinde Nano/Bio Materyal Modifiye Elektrotlar ve Sıyırma Voltametrisinin Kullanımı
16:45-17:20	**Prof. Dr. Yusuf DİLGİN** Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi	Tek Kullanımlık Elektrotların Analitik Kullanımları

1 KASIM PAZARTESİ		
Saat	**Davetli Konuşmacı**	**Konu**
I. OTURUM BAŞKANI (Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU)		
09:15-10:00	**Prof. Dr. Sibel A. ÖZKAN** Ankara Üniversitesi	Elektroanalitik Kimyada Validasyon
10:00-10:35	**Assoc. Prof. Rohini KARUNAKARAN** AIMST University, Malaysia	Wireless and Wearable Biosensors
10:35-10:45	**ARA**	
10:45-11:20	**Yeliz Yavuz Çevik** Elektrokimya Ürün Grubu Müdürü (Metrohm)	Biyosensör Uygulamalarında Metrohm Elektrokimya Çözümleri
11:20-11:55	**Prof. Dr. Kadriye Arzum ERDEM GÜRSAN** Ege Üniversitesi	Elektrokimyasal Nükleik Asit Biyosensörleri ve Güncel Uygulamaları
11:55-13:30	**ÖĞLE ARASI**	
II. OTURUM BAŞKANI (Doç. Dr. Ersin DEMİR)		
13:30-14:05	**Doç. Dr. Şükriye KARABİBEROĞLU** Ege Üniversitesi	Voltammetri Tekniği İle Elektrot Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi
14:05-14:40	**Doç. Dr. Ersin DEMİR** Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi	Ftolasyinlerle Modifiye Elektrot Geliştirilmesi
14:40-14:50	**ARA**	
14:50-15:25	**Doç. Dr. Fatma AĞIN** **Arş. Gör. Gökçe ÖZTÜRK** Karadeniz Teknik Üniversitesi	İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Polimerizasyonu İle Sensör Hazırlanması
15:25-16:00	**Doç. Dr. Sevinç KURBANOĞLU** Ankara Üniversitesi	Moleküler Baskılanmış Polimer Bazlı Elektrokimyasal Biyomimetik Sensörlerin Hazırlanması
16:00-16:35	**Doç. Dr. Elif Burcu AYDIN** Namık Kemal Üniversitesi	İndiyum Kalay Oksit Temelli İmmunosensörlerin Üretimi ve Örnek Uygulamaları
16:35-16:45	**ARA**	
III. OTURUM BAŞKANI (Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU)		
16:45	DEĞERLENDİRME ve KAPANIŞ	

ÇALIŞTAY ÖZETLERİ

Elektrokimyaya Giriş

Bengi USLU

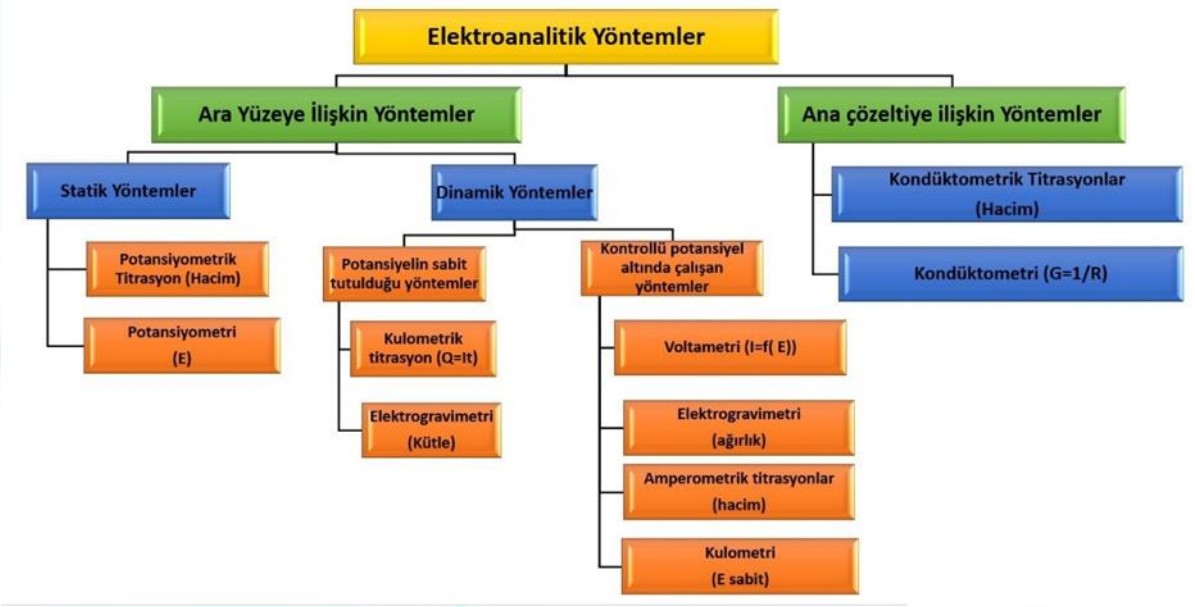
Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 06560, Ankara/Türkiye, buslu@pharmacy.ankara.edu.tr

Özet

Temel olarak elektrokimya çözelti/elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron transferleri ile ilgilenir. Bu transferler yüzeyde oluşan indirgenme veya yükseltgenme tepkimeleri ile elektrokimyasal hücre adı verilen bir yapı içinde gerçekleşir. Elektrokimyasal hücre: (1) İncelenen maddeyi içeren bir çözelti ya da eritilmiş tuz, (2) Maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar, (3) Bu elektrotları birbirine bağlayan dış devreden oluşur[1].

Elektrokimyasal hücreler kimyasal tepkime sonucu elektrik üreten voltaik (diğer bir ifadeyle galvanik) hücreler ile kimyasal tepkimeyi yönlendirecek elektrik enerjisini de içeren elektrolitik hücreler olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrotların elektrokimyasal hücre içindeki hareketleri iki farklı türde akım yaratır. Bunlardan birincisi elektrodun daha negatif potansiyellere yönlendirilmesiyle ortaya çıkar. Negatif potansiyellerde elektronların enerjisi artar; bu enerji öyle bir seviyeye ulaşır ki elektronlar elektrottan çözeltiye doğru akarlar. Bu akıma indirgenme akımı adı verilir. Elektrot daha pozitif potansiyellere yönlendirildiğinde de tam tersine elektronların enerjisi azalır ve öyle bir seviyeye düşer ki çözeltideki elektronlar elektroda doğru akmaya başlarlar. Bu akıma da yükseltgenme akımı adı verilir. Bu süreçlerin gerçekleştiği kritik potansiyeller ise sistemdeki kimyasal maddelerin standart potansiyelleri ile (E0) alakalıdır[1].

Elektrokimyada kütle aktarımı analiz edilecek maddenin elektrot yüzeyinden veya elektrot yüzeyine aktarım mekanizmalarına işaret eder. Kütle aktarımı üç farklı şekilde gerçekleşir. Bunlardan birincisi konveksiyondur. Konveksiyon bir maddenin mekanik bir güç uygulanmasıyla ortaya çıkan hareketidir. Genellikle elektrolit çözeltisinin karıştırılması, hücre içinde akıtılması, titreştirilmesi, bazen de elektrodun hareket ettirilmesiyle (döndürme veya titretme gibi) ortaya çıkar. Doğal konveksiyon elektrokimyasal hücrelerde daima mevcuttur; çünkü bu hücrelerdeki termal değişimler veya yoğunluk değişimleri bir hareket yaratır. Ancak doğal konveksiyon kütle aktarımını çok etkilemez. Voltametrik deneylerde güç uygulanması ile ortaya çıkan konveksiyon ise genellikle elektrot yüzeyine kütle aktarımını arttırıcı bir etki sağlar. Kütle aktarımının ikinci yolu göçtür. Göç yüklü taneciklerin potansiyel değişimi nedeniyle hareket etmesidir. Bu hareket elektriksel alanın etkisi ile yüklü taneciklerin zıt yüklü kutba çekilmesiyle ortaya çıkar. Elektrot ile çözelti ara yüzeyine yakın bir noktada bulunan ve herhangi bir yükü olan tüm tanecikler bu elektrostatik güçle ya çekilirler ya da itilirler. İyonların çözünme etkileri ve çözeltide meydana getirdiği difüze tabaka etkileşimleri nedeniyle gerçek çözeltilerde göçü doğru bir şekilde hesaplamak güçtür. Bu nedenle, birçok elektrokimyasal ölçüm kendisi elektrolize girmeyen, ancak tepkimeye girecek maddeleri göçsel etkilerden koruyacak bir elektrolit içeren çözeltilerde gerçekleştirilir. Kütle aktarımının son yolu ise difüzyondur. Difüzyon her çözeltide meydana gelir ve bunun nedeni çözünenlerin eşit olmayan derişimleridir. Difüzyon özellikle elektroliz deneylerinde önemlidir, çünkü dönüşüm reaksiyonu ancak elektrot yüzeyinde gerçekleşir.Difüzyon derişimle orantı olması nedeniyle miktar tayininde kullanılabilmektedir. Elektroanalitik yöntemler ölçülen elektrik sinyaline göre farklı gruplar altında sınıflandırılabilirler.



Şekil 1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması[2]

Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında, ara yüzeydeki yük aktarımının stokiyometrisi ile hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyon derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri bilgilerini de içeren çok sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verir. Sunum kapsamında tüm elektroanalitik yöntemlere ait temel bilgilere değinilmiş, özellikle voltametrik ve polarografik yöntemler ve çeşitleri (doğrusal tarama voltametrisi, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi/polarografisi, kare dalga voltametrisi/polarografisi, sıyırma voltametrisi gibi) detaylı olarak açıklanmıştır. Ayrıca yöntemlerin tıp, eczacılık, biyokimya ve çevre çalışmalarında uygulama alanları hakkında bilgiler verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimya, elektroanalitik yöntemler, elektrokimyasal hücre, analiz

Kaynaklar

1) Bozal-Palabıyık, B. (2015). Yeni nesil nanosensör tasarımı ve antiparkinson ilaç analizlerinde kullanımı, Yayımlanmamış Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

2) Yıldız, A. ve Genç, Ö. (Editörler). (1998). Enstrümantel Analiz, Bilim Yayıncılık.

Elektroanalitik Yöntemler

Halit ARSLAN

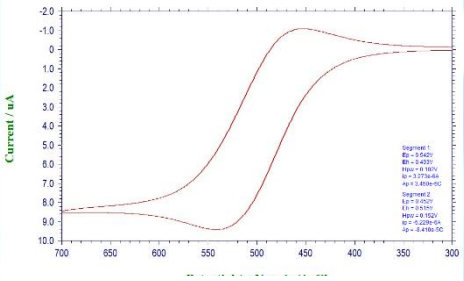
Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü 06500 ANKARA, halit@gazi.edu.tr

Özet

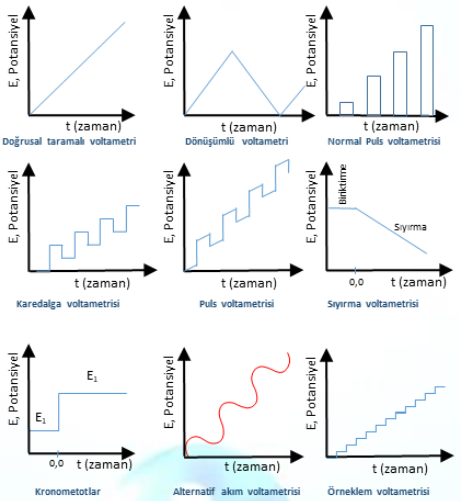
Dünyada her şey maksimum düzensizlik minimum enerji kuralına uyar. Elektrikte de durum aynıdır. Yüksek ve düşük elektriksel yük yoğunluğuna sahip iki cisim düşünelim. Bu cisimlerden yüksek yük yoğunluğuna sahip olan fazla yükünü, düşük yük yoğunluğuna sahip olana vererek kararlı hale gelmeye çalışır. Bu işlem atomik düzeyde elektron transferi ile gerçekleşir. Bir iletkenden 96,485 coulombs elektrik yükü geçerse, 1 mol elektron geçmiş sayılır. Redoks tepkimelerindeki elektron alış verişini bir iletkenden geçirebilirsek, elektrik akımı elde ederiz. Bu işlemi elektrokimyasal hücrede gerçekleştiririz. Elektrokimyasal hücreler içerisinde gerçekleşen tepkimelere göre, galvanik ve elektrolitik hücreler olarak adlandırlır. Galvanik hücrelerde (piller) elektrokimyasal tepkime kendiliğinden olurken, elektrolitik hücrede tepkimeyi başlatabilmek için dışarıdan elektrik enerjisi vermek gerekir (elektroliz). Buna göre herhangi bir redoks tepkimesinde, birim zamanda elektrokimyasal hücreden geçen akımı bir ampermetre ile ölçerek, Q =I×t den bu zaman diliminde kullanılan elektrik yükünü ve dolaylı olarak da kullanılan elektron sayısını bulabiliriz. Elektron sayısından, elektronun mol sayısını, denkleştirilmiş redoks eşitliğinden de analitin mol sayısını bulabiliriz. Bu düşünce hem galvanik hem de elektrilitik hücreler için geçerlidir. Elektroanalitik kimyada analitin kontrollü olarak elektrikle etkileşmesi için daha çok elektrolitik hücrelerde çalışılır. Akım, potansiyel, direnç ve elektrik yükünden faydalanılarak kalitatif ve kantitatif analiz yapma işlemine elektroanalitik kimya denir. Başka bir ifadeyle elektroanalitik kimya; madde-elektrik etkileşimine dayanan analizler grubudur. Elektroanalitik metotların çoğunda (iletkenlik metotları hariç) elektrokimyasal tepkimeler, elektrot-çözelti ara yüzeyi denilen çok küçük bir bir bölgede (~100 Å veya ~10 nm) gerçekleşir.[1] Bu bölgede meydana gelen olaylar statik ve dinamik olarak ikiye ayrılır (Şekil 1).[2] Hücre akımının farkedilemeyecek kadar küçük (i=0) olarak tutulduğu statik metot, derişime karşı potansiyelin incelendiği potansiyometrik analizler olarak adlandırılır. Dinamik metotlar sabit akım yöntemleri ve kontrollü potansiyel yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılır. Sabit akım yöntemlerinde akım, belli bir zaman aralığında sabit tutularak Q=I×t'den kulometri ve elektrogravimetri yapılır. Kontrollü potansiyel yöntemleri ise, sabit ve değişken potansiyel uygulamaları olarak ikiye ayrılır. Sabit potansiyel yönteminde; 1. çalışma elektroduna uygulanan potansiyel sabit tutularak analit elektrot yüzeyinde indirgenir/yükseltgenir), bu sırada geçen akımın ölçülmesi yoluyla amperometrik analizler yapılır. 2. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel sabit tutularak analit elektrot yüzeyinde indirgenir (veya yüseltgenir) bu sırada geçen akımın zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile kulometri veya elektrogravimetri yapılir. Değişken potansiyel uygulamalarına ise voltametrik metotları örnek verilebilir. Voltametri; çalışma elektrodunda polarizasyonun olması için gerekli tedbirlerin alındığı elektroanalitik metotlar grubudur. Polarizasyonun olması için; çözeltide kütle aktarımının sadece difüzyonla olması sağlanır.

Şekil 1. Elektroanalitik metotların sınflandırılması

Voltametri; polarizasyon şartları altında, çalışma elektroduna uygulanan potansiyele karşı, geçen akımın çizildiği ve voltamogram adı verilen grafiklerin yorumlanmasıyla elde edilen metotlar grubudur (Şekil 2). Voltametri ve polarografi'de (Polarografi: voltametride çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodunun kullanıldığı metot) çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulanır. Oluşan akım, kapasitif ve faradayik akım olmak üzere iki bileşenden oluşur. Voltametride kapasitif akımın yok edilmesi veya toplam akım içerisindeki payının azaltılması için, çalışma elektroduna uygulanan ve zamanla doğrusal olarak artan potansiyele, alternatif akım karakteri kazandırabilmek için çeşitli şekillerde ve küçük genlikli dalgalar bindirilir. Voltametri bu küçük genlikli dalganın şekline göre farklı isimler alır (Şekil 3). Voltametri ayrıca çözeltinin veya çalışma elektrodunun durgun ve hareketli olmasına göre isimler alır. Elektrodun veya çözeltinin hareket halinde olduğu voltametri türüne hidrodinamik voltametri denir. Elektroanalitik metotlar içerisinde en çok kullanılanı voltametrik metotlardır. Elektroanalitik metotların çoğunda çalışma elektrodunun potansiyelinin kontrol edilmesi veya doğru olarak okunması gerekir. Voltametrik çalışmalarda, voltamogramlarda görülen piklerin potansiyellerinden kalitatif, akımlarının büyüklüğünden ise kantitatif analizler yapılır. Bu nedenle çalışma eektrodunun potansiyelinin doğru olarak okunması önemlidir. Bu amaçla; çalışma elektrodunun potansiyelini okuması için, çalışma ve karşıt elektrot dışında, referans elektrot olarak adlandırılan üçüncü bir elektrottan daha faydalanılır. Üç elektrotlu sistemler potansiyostat adı verilen ve referans elektrottan gelen bilgileri okuyarak çalışma elektrodunun potansiyelini otomatik olarak ayarlayabilen, hücreden geçen akımı son derece doğru ve hızlı okuyabilen, ayrıca içerisinde bulunan elektronik devreler ve yazılım vasıtasıyla bütün elektroanalitik metotları yapabilen cihazlardır. Elektronik sanayiinde meydana gelen gelişmelerle potansiyostatların boyutları, kütleleri (cebe girecek kadar) ve fiyatı çok küçülmüştür. Bu çok önemli bir avantajdır. 2008 yılında Phoenix uzay aracına yerleştirilen ve marsa gönderilen bir potansiyostat ve iyonseçici elektrotlar yardımıyla mars yüzeyinden alınan toprak örneği ıslatılmış ve çözünen tuzların iyon içerikleri yerinde belirlenmiştir.[3] Voltametrik metotların çoğunda (Kulometri ve elektrogravimetri hariç) analiz sonucu numune kaybı neredeyse olmaz. 10^{-6} M çözelti ile 1000 den fazla ölçüm yapılabilir. Ayrıca elektroanalitik tepkimelerde analit elektrot ile birebir etkileşmek zorundadır. Buda analitin, derişiminden çok aktivitelerinin hesaplandığını gösterir. Bir çok avantajı bulunan voltametrik metotlar; kimyanın bütün dallarında, astronomi, sağlık, tarım malzeme bilimi gibi daha birçok alanda faydalı bilgiler üretir.



Şekil 2. 5,0×10^{-4} M $Fe(CN)_6^{3-}$'nin DMF içindeki dönüşümlü



Şekil 3. Voltametride çalışma elektroduna uygulanan potansiyeller ve voltametrik metot çeşitleri

Kaynaklar

1) Bard, A.J, . and Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods*, New York. 2nd Ed, John Wiley and Sons Inc.

2) Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. (2006.) *Principles Of Instrumental Analysis*, Florence, Kentucky, U.S.A. 6th Ed, Thomson Brooks/Cole.

3) Harris, D. C. (2007). *Quantitative chemical analysis*. New York, NY: W.H. Freeman and Co.

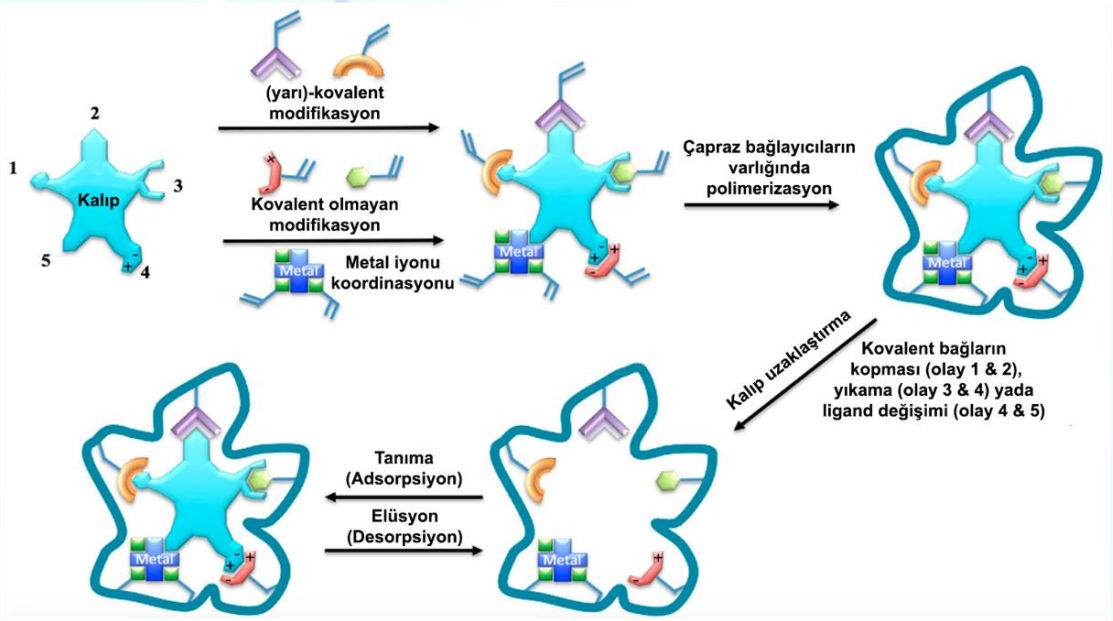
Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Sensör Uygulama Örnekleri

Lokman UZUN

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Biyokimya Anabilim Dalı, Beytepe, Ankara, lokman@hacettepe.edu.tr

Özet

Moleküler baskılama, kalıp olarak adlandırılan ilgilenilen molekülün varlığında meydana gelen bir tür polimerizasyon yaklaşımıdır.[1] Moleküler baskılanmış polimerler (MIP'ler), polimerik yapının oluşturulmasından sonra kalıba karşı seçici bir tanıma yeteneğine sahiptir.[2] Polimerik matristen kalıp çıkarıldıktan sonra, baskılanmış boşlukların hem kimyasal hem de fiziksel tanıma yetenekleri ortaya çıkar. Kalıpların polimerden çıkarılması, yalnızca boyut ve şekil olarak değil, aynı zamanda etkileşim noktaları ve şablon moleküllerin koordinasyon kürsi açısından da tamamlayıcı olan boşlukları ortaya çıkarır.[1] Literatürde, MIP'lerin tanıma yeteneğinin, enzim, antikor, aptamer ve nükleotidler dahil biyolojik ligandlar kadar yüksek olduğu rapor edildiği için plastik-antikor, -enzimler ve -proteinler olarak da adlandırıldılar.[3] Bir çok polimerizasyon tekniğinin kolaylıkla entegre edildiği moleküler baskılama tekniği beş ana tipte sınıflandırılmıştır. Bunlar kovalent, kovalent olmayan, yarı kovalent, iyonik ve metal koordinasyon yöntemleri olarak özetlenelebilir. Sensör platformunda tanıma elemanı olarak kullanımları, sensör uygulamalarında büyüyen alanlardan biridir.[4] Bu çalışmada, kütle duyarlı, optik ve elektrokimyasal sensörler dahil olmak üzere farklı sensör platformlarında MIP'lerin kullanımıyla ilgili son yayınlarımız özetlenecektir.[4-6] Ayrıca, gıda bilimi, biyobelirteç tespiti/sağlık bilimi ve ilaç analizleri için MIP tabanlı sensörlerin kullanımı ise, floresan nanopartiküller ve kontrollü gözenekli nanofilm geliştirilmesiyle mümkün olmuştur. Son olarak, elde edilen sonuçlar MIP tabanlı tanıma öğelerinin yüksek seçicilik ve tekrarlanabilirlilik ile ilgi çekici bir performans gösterdiğini vurgulamıştır.



Şekil 1. Moleküler baskılama amacıyla kullanılan 5 temel etkileşimin şematik gösterimi. 1: kovalent, 2: yarı-kovalent, 3: kovalent, 4: iyonik, ve 5: metal iyon koordinasyonu.

Anahtar Kelimeler: MIP'ler, seçicilik, tanıma, biyosensör.

Kaynaklar

1) Yılmaz, E., Garipcan, B., Patra, H. K., & Uzun, L. (2017). Molecular imprinting applications in forensic science. Sensors, 17(4), 691.

2) Armutcu, C., Özgür, E., Çorman, M. E., & Uzun, L. (2021). Interface imprinted polymers with well-oriented recognition sites for selective purification of hemoglobin. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 197, 111435.

3) Uzun, L., & Turner, A. P. (2016). Molecularly-imprinted polymer sensors: Realising their potential. Biosensors and Bioelectronics, 76, 131-144.

4) Cömert, Ş. C., Özgür, E., Uzun, L., & Odabaşı, M. (2022). The creation of selective imprinted cavities on quartz crystal microbalance electrode for the detection of melamine in milk sample. Food Chemistry, 372, 131254.

5) Çorman, M. E., Cetinkaya, A., Ozcelikay, G., Özgür, E., Atici, E. B., Uzun, L., & Ozkan, S. A. (2021). A porous molecularly imprinted nanofilm for selective and sensitive sensing of an anticancer drug ruxolitinib. Analytica Chimica Acta, 1187, 339143.

6) Ozgur, E., Patra, H. K., Turner, A. P., Denizli, A., & Uzun, L. (2020). Lanthanide [Terbium (III)]-Doped Molecularly Imprinted Nanoarchitectures for the Fluorimetric Detection of Melatonin. Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(36), 16068-16076.

Biyosensör Uygulamaları İçin Nanokompozit Elektrotların Elektrokimyasal Olarak Fabrikasyonu

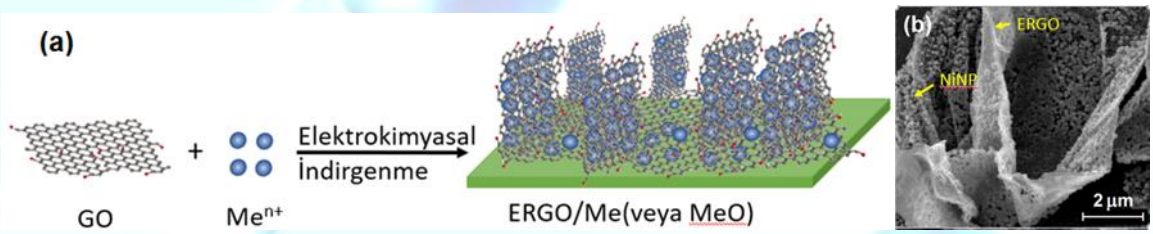
Ümit DEMİR

Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Kimya Bölümü, 41400 Gebze/Kocaeli, Türkiye, demiru@gtu.edu.tr

Özet

Grafen (G) veya indirgenmiş grafen oksit (rGO) bazlı nanokompozit elektrotlar, elektrokataliz, foto-kataliz, enerji ve sensör uygulamalarında büyük bir potansiyele sahiptirler. Özellikle metal (Me) ve-ya metal oksit (MeO) nanoparçacıkları ile dekore edilmiş G veya rGO'ten oluşan 3 boyutlu (3B) ve sıra düzenli morfolojiye ve büyük yüzey alanına sahip hibrit nanokompozitler, iyileştirilmiş elektrik-sel ve elektronik özellikleri nedeniyle son yıllarda en çok çalışılan araştırma konularındandır.

Çalışma grubumuz, GO ve Me iyonları aynı hücrede ve aynı potansiyelde eş zamanlı indirgenerek Me nanoparçacıkları ile dekore edilmiş elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) nanokom-pozitlerin elde edilmesinde kullanılabilecek yeni bir elektrokimyasal metot geliştirmiştir (Şekil 1a). Ayrıca, bu metot ile elektrolit ortamdaki çözünmüş oksijenin veya nitrat iyonlarının katodik indir-genmesi ile elektrot yüzeyinde oluşturulan hidroksit iyonlarının, Me^{n+} iyonları ile metal hidroksitler halinde ERGO üzerinde eş zamanlı olarak çöktürülmesi ve daha sonra ERGO/MeO'e dönüştürülme-side mümkündür. Bu yaklaşım, oldukça pratik, ucuz ve yeşil bir yöntem olup, Me veya MeO ile de-kore edilmiş ERGO yapılarının 3B ve sıra düzenli olarak doğrudan elektrot üzerinde oluşturulmasına imkân sağlayan ideal bir yöntemdir.



Şekil 1. GO ve Men+ iyonlarının birlikte indirgenmesi ile nanokompozit elektrotların oluşturulması (a), ERGO/NiNP nanokompozit elektrotun SEM görüntüsü (b).

Bu yöntem ile hazırlanan ERGO/NiNPs veya ERGO/NiO nanokompozit elektrotları (Şekil 1b), Glukoz ve NADH sensörü ve kapasitör uygulamalarında kullanılmış ve yüksek elektrokatalitik performans ve kapasitans değerlerine ulaşılmıştır.[1,2] Ayrıca bu yöntem modifiye edilerek hazırlanan ERGO/Cu nanokompozit elektrotlarının etanolün elektro oksidasyonunda oldukça yüksek elektrokatalitik etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.[3]

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit Elektrot, Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit, Biyosensor.

Kaynaklar

1) Urhan, B.K, Demir, Ü., Öznülüer Özer, T., Öztürk Doğan, H. (2020). Electrochemical fabrication of Ni nanoparticles-decorated electrochemically reduced graphene oxide composite electrode for non-enzymatic glucose detection. Thin Solid Films, 693, 137695.

2) Urhan, B.K., Demir Ü. (2019). Electrochemical fabrication of Ni or Ni(OH)2@Ni nanoparticle-decorated reduced graphene oxide for supercapacitor applications. Electrochimica,302, 109-118.

3) Öznülüer, T., Demir, Ü., Doğan, H. (2018). Fabrication of underpotentially deposited Cu monolayer/electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposites for enhanced ethanol electro-oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, 235, 56–65.

Nanopartikül Tabanlı Elektrokimyasal Sensörler; Esnek Elektrot Uygulamaları

Uğur TAMER

Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 06330 Etiler Ankara, utamer@gazi.edu.tr

Özet

Son yıllarda, esnek elektrot tabanlı sensörlerin kullanımı, kolay ve düşük maliyetli olmaları nedeni ile artan bir ilgi görmektedir. Esnek elektrotlar ile yapılan ölçümler kısa analiz süresi ve küçük hacimli numune kullanımı gibi avantajlar da sağlamaktadır. Bu bakımdan klasik elektrotlara göre uygulama alanları artmaktadır. Esnek tabanlı sensörler, çevre analizi, biyotıp, gıda güvenliği, kimya endüstrisi ve klinik analiz gibi alanlarda uygulama bulmaktadır. Tipik bir esnek tabanlı elektrokimyasal sensör, alt tabaka malzemesi olarak bir plastik veya kağıt olan bir elektrot alanı ve iki veya üç elektrotlu bir ölçüm sistemdir. Hücrelerde hidrofobik bariyerler inşa etmek için, kimyasal buhar fazlı biriktirme, yumuşak litografi, mum desenleme ve mürekkep püskürtmeli baskı gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. iki veya üç elektrotlu sistemler inşa etmek için fotolitografi, şablon baskı ve mürekkep püskürtmeli baskı gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada biyolojik numune içerisinde bir hedef analitin miktarı veya varlığını tayin etmek amacıyla hazırlanan kâğıt tabanlı bir elektrokimyasal akış hücresi inşası sunulacaktır. Elektrokimyasal akış hücresi iki ana bileşenden oluşan ve amperometrik sinyal elde etmek için AuNP ve MWCNT ile modifiye edilmiş kâğıt tabanlı elektrot yerleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Tek kullanımlık veya tekrar kullanılabilir nitelikte özel olarak üretilmiş kâğıt tabanlı elektrotlara uyumlu olacak şekilde tasarlanan elektrokimyasal akış hücresinin sterolitografi tekniği ile üretilmiştir. Bu sunumda biyolojik numunelerde (kan ve idrar) bazı katekolaminlerin tayini için geliştirilen yüksek perfomanslı sıvı kromatografi-elektrokimyasal dedektör (HPLC-EC) sistemi tanıtılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Yüksek perfomanslı sıvı kromatografi-elektrokimyasal dedektör (HPLC-EC), esnek elektrotlar, elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal Tekniklerle Oluşturulan Nanofilmler ve Uygulamaları

Betül YILMAZ-ALHAN, Gamze ÇELİK, Zafer ÜSTÜNDAĞ[a]

[a]*Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, zustundag@gmail.com*

Özet

Bu çalışmada, elektrokimyasal tekniklerle oluşturulan nanofilmler ve onların uygulamaları hakkında bilgiler verilmiştir [1-4]. Özellikle ekibimizin çalışmış olduğu elektrokimyasal diazonyum tuzu indirgenmesi, amin oksidasyonu, elektrokimyasal polimerizasyon ve molekülen baskılanmış polimer yüzeylerin oluşturulması, karakterizasyonları ve uygulamaları hakkında bilgiler sunulmuştur.

Elektrokimyasal tekniklerle elde edilen nanofilmlerin; dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS, impedimetri) gibi elektrokimyasal tekniklerle, infrared spektroskopisi (IR), Raman spektroskopisi, X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi spektroskopi teknikleriyle, prob mikroskopisi (AFM, STM) ve elektron mikroskopisi (SEM, TEM) gibi mikroskopi teknikler ile elipsometri gibi optik teknikle karakterizasyonları kendi çalışmalarımızdan verilen örneklerle anlatılmıştır. Genellikle 1-200 nm kalınlığında elde edilen nanofilmlerin karakterizasyonlarında kullanılan bu tekniklerin avantajlarından ve meydana gelen çeşitli sorunların çözümlerinden bahsedilmiştir [5,6].

Çalışmada, elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen nanofilmlerin, diğer kimyasal ve fiziksel yöntemlerle elde edilen filmlere olan üstünlüklerinden ve uygulama performanslarından bahsedilmiştir. Uygulama alanı olarak çeşitli katyonların, molekül ve biyomolekül gruplarının tekli/eş-zamanlı çoklu tayinlerinden örnekler verilmiştir. Aptamer esaslı veya elektrokatalitik etkisi yüksek nanofilmlerle yapılan bu çalışmalarla, literatür değerleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal tekniklerle elde edilen nanofilmlerin, voltametri (CV, DPV, SWV), impedimetri ve amperometri gibi elektrokimyasal tekniklerle uygulamalarının yanı sıra yüzey plazmon rezonans (SPR), kuartz kristal mikrobalans (QCM), SPR ile kombine edilmiş elipsometri (SPR-TIRe) gibi tekniklerle uygulamalarından örnekler verilmiştir.

Kaynaklar

1) E. Ç.-Yeter, S. Şahin, M.O. Çağlayan, Z. Üstündağ, An electrochemical label-free DNA impedimetric sensor with AuNP modified glass fiber/ carbonaceous electrode for the detection of HIV-1 DNA, Chemical Papers, 75 (2021) 77–87.

2) D. Işık, S. Şahin, M.O. Çağlayan, Z. Üstündağ, Electrochemical impedimetric detection of kanamycin using molecular imprinting for food safety, Microchemical Journal, 160 (2021) 105713.

3) Z. Üstündağ, M.O. Çağlayan, R. Güzel, E. Pişkin, A.O. Solak, A Novel Surface Plasmon Resonance Enhanced Total Internal Reflection Ellipsometric Application: Isophtalic Acid Nanofilm on Gold Surface, Analyst,136 (2011) 1464-1471.

4) Z. Üstündağ, A.O. Solak, EDTA modified glassy carbon electrode: preparation and characterization, Electrochimica Acta, 54 (2009) 6426–6432.

5) R.R. Nigmatulin, A.P. Alekhin, D. Baleanu, E. Dinç, Z. Üstündağ, H. Ekşi, A.O. Solak, Analysis of the effect of potential cycles on the reflective IR signals of nitro groups in nanofilms: Application of the fractional moments statistics, Electroanalysis, 22 (2010) 419-426

6) Z. Üstündağ, A.A. İ-Turan, A.O. Solak, E. Kılıç, A. Avseven, Analysis of 2-benzo[c]cinnoline nanofilm at the gold surface, Instrumentation Science and Technology, 37 (2009) 284-302

Elektroeğirme ile Üretilen Nanolifler ve Biyoanalitik Kimyadaki Uygulamaları

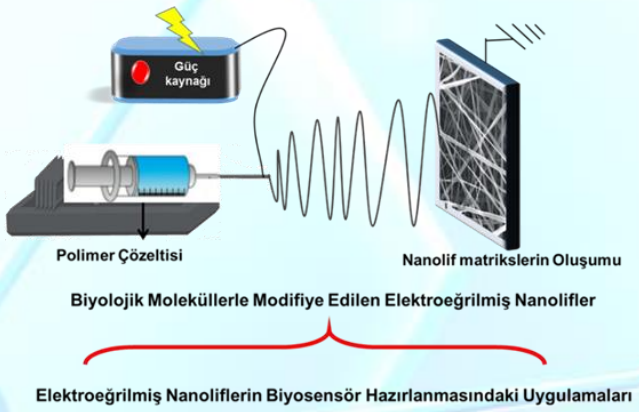
Fatma ÖZTÜRK KIRBAY[a], Simge ER[a], Dilek ODACI DEMİRKOL[a*]

[a]*Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, dilekodaci.od@gmail.com*

Özet

Nanomalzemeler boyutları 1-100 nm arasında olan malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar. Elektroeğrilmiş nanolifler (ESNL), geniş yüzey alanları, kontrol edilebilir yüzey konformasyonu, yüzey modifikasyona imkan sağlaması, homojen çapta ve yüksek biyouyumluluk göstermesi nedeniyle nano ölçekli biyosensörlerin tanıma yüzeyini oluşturmak için umut verici malzemeler olarak ortaya çıkmıştır. ESNL'nin küçük boyutlarından dolayı *in vitro* ve *in vivo* duyarlılığı diğer sensörlere göre daha iyidir.[1] Biyokonjugasyon işlemlerinde ortamın hidrofilikliği oldukça önemlidir. Bu amaçla ESNL hazırlanmasında kullanılan polimer çözeltilerinin içerisine çeşitli hidrofilik yapıda polimeler, nanomalzemeler veya nanokompozitlerin eklenmesiyle birlikte elde edilen nanoliflerin temas açıları düşürülerek nanolifler biyolojik moleküllerin immobilizasyonu için hazır hale getirilir.[2]

Elektroeğirme, elektrik alanına maruz bırakılan polimer çözeltisinin püskürtülmesiyle polimernanoliflerin (çapı 100 nm den küçük) üretilebildiği bir işlemdir (Şekil 1). Elektroeğirme işlemini etkileyen faktörler; çözelti parametreleri, sistem parametreleri ve çevresel (ortam) parametreleri olmak üzere üç ana grup şeklinde sınıflandırılır. Elektroeğirme işlemi, bir iğne ucu ile kolektör arasında uygulanan bir elektrik alanı olarak açıklanabilir. Elektroeğirme işlemi esnasında, bir polimer çözeltisi ya da erimiş bir polimer iğne yardımıyla şırınga içine yüklenir. İğnenin ucuna yüksek voltaj verilerek polimer çözeltisi yüklü hale getirilir. Polimer çözeltisi, bir şırınga pompa sistemi tarafından kolektör üzerine püskürtülür. Hammadde çözeltisinin yüzey gerilimi, elektrik alanının kuvveti tarafından aşılır ve lif, iğne ucundan sarkan damla yüzeyinde "Taylor Konisi" adı verilen konik bir biçimde oluşturulur. Nanolif uzar ve toplayıcı yüzeyinde birikir.[3] Elektroeğirmede kullanılan ve mikron altı aralıkta bile ince nanolifler oluşturabilen ve çeşitli uygulamalar için kullanılabilen çok çeşitli polimerler vardır. Elektroeğirme ile yapılan nanoliflerin sentetik polimerlerden, doğal polimerlerden veya proteinleri, nükleik asitleri ve hatta polisakkaritleri içeren doğal ve sentetik polimer karışımlarından oluşturulduğu bildirilmiştir.[4] Tipik doğal polimerler kolajen, kitosan, jelatin, kazein, selüloz asetat, ipek proteini, kitin, fibrinojen vb. içerir. sentetik olanlara örnek olarak poliglikolit (PGA), polilaktit (PLA) ve poli (é-kaprolakton) (PCL) gibi çeşitli polimerler verilebilir.



Şekil 1. Elektroeğirme sisteminin şekilsel gösterimi

Bu çalışmada, PS, PVDF, PCL vb gibi çeşitli polimerlere PVA, PEI, PAMAM dendrimerleri eklenmesi sonrasında sentezlenen ESNL'lerin hazırlama koşulları açıklanmıştır. Ayrıca ESNL'lere enzimler, antikorlar, aptamerlerin konjugasyonu ile hazırlanan biyosensör sistemlerinin elektrokimyasal ölçüm sistemlerine entegrasyonuna yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroeğirme, nanolif, biyofonksiyonel yüzey, biyoanalitik kimya, biyosensörler.

Teşekkür

Çalışmalardaki desteklerinden dolayı TÜBİTAK (215Z194), Türkiye Bilimler Akademisi Üstün Başarılı Genç Bilim İnsanları Ödüllendirme Programı (TÜBA-GEBİP) ve Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (FGA-2021-22688 ve FGA-2019-20482) teşekkür ederiz. F.Ö. Kırbay ve S. Er destekleri için YÖK 100/2000 (Sensör Teknolojileri) Doktora Burs Programına teşekkür ederler.

Kaynaklar

1) Cleeton, C., Keirouz, A., Chen, X., Radacsi, N. (2019). Electrospun Nanofibers for Drug Delivery and Biosensing, ACS Biomaterials Science & Engineering, 5(9), 4183-4205.

2) Oner, A., Tufek, E., Yezer, I., Birol, A., Demir, M., Er, S., Demirkol, D. O. (2021). High generation dendrimer decorated poly-Ɛ-caprolactone/polyacrylic acid electrospun nanofibers for the design of a bioelectrochemical sensing surface, Reactive and Functional Polymers, 161, 104853.

3) Unal, B., Kirbay, F. O., Yezer, I., Demirkol, D. O., Timur, S. (2019). Electrospun Nanofibers: Functional and Attractive Materials for the Sensing and Separation Approaches in Analytical Chemistry, 134–178.

4) Keshvardoostchokami, M., Majidi, S. S., Huo, P., Ramachandran, R., Chen, M., Liu, B. (2021). Electrospun nanofibers of natural and synthetic polymers as artificial extracellular matrix for tissue engineering. Nanomaterials, 11(1), 21.

Metal Oksit Modifiye, Karbon Bazlı Elektrotlar, Katalitik Etkinlikleri ve Analitik Uygulamaları

Fatma NİL ERTAŞ

Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir fatmanil.ersoyertas@ege.edu.tr

Özet

Elektrokimyasal teknikler enerji üretiminden korozyon araştırmalarına ve malzeme üretiminden eser analize kadar çok geniş uygulama alanına sahiptir. Özelikle son 20 yılda, nanoteknoloji ve yüzey karakterizasyon yöntemlerinin gelişimine paralel olarak elektrokimyasal sistemlerin yüzey modifikasyonları üzerinde durulmakta ve bu yolla katalitik etkinlik artışları hem analitik hem de enerji üretim alanında büyük yankı uyandırmaktadır[1].

Elektrokimyaya dayalı endüstriyel uygulamalarının çoğunun temelinde oksijen ve hidrojenin elektrokimyasal davranışı vardır. Bunlardan enerji dönüşüm sistemleri açısından odak noktasını teşkil eden hidrojen açığa çıkma (HER) ve oksijen indirgenme (ORR) tepkimelerinin durgun kinetiği ve soy metale dayalı (Pt, Pd, Ir ve Ru) katalizör gerektirmesi, ticari uygulamaların yaygınlaşmasını zorlaştırır. Bu nedenle düşük maliyetli, verimli ve kararlı ve aynı anda farklı tepkimelerde elektrokatalitik etki gösteren iki işlevli katalizörlerin geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır[2].

Nano yapılı geçiş metal oksitleri, üstün katalitik özellik gösteren fonksiyonel malzemeler olarak ilgi çekmektedir. Genellikle karbon bazlı elektrotlar üzerinde biriktirilen geçiş metal oksitleri ve diğer metal nanoparçacıklarla modifikasyonu sonucu oluşan kompozitlerinin elektrokatalitik özellikleri üzerinde durulmaktadır. Bu elektrotların soy metal nanoparçacıklarla modifikasyonu ile ORR sinyali üzerinde gözlenen sinerjik etki, kompozitin hiper d-hipo-d etkileşimine bağlanmıştır. Geçiş metallerinin oksit yapılarında farklı değerliklerde olması da katalitik aktiviteye önemli katkıda bulunmuştur[3].

Geçiş metal oksitlerinin sentez tekniği de yüzey özellikleri ve katalitik etkinliği belirleyici rol oynamaktadır. Çalışma elektrot yüzeyleri, fiziksel adsorpsiyon, elektropolimerizasyon, kovalent bağlama ve diğer tekniklerle modifiye edilebilir ancak elektrokimyasal birikim teknikleri potansiyel aralığı ve uygulama şekli değiştirilerek, hızlı ve kolay bir yolla daha ince ayar yapma olanağı tanır.

Bu teknikler içinde sabit potansiyelde birikim, döngülü tarama ve pulslü birikim teknikleri sayılabilir. Pulslü birikim daha ince yapılı birikimlere yol açtığından, elektrokatalitik davranışı artırıcı rol oynamaktadır.

Analitik uygulamalarda ise biyouyumlu yapıları nedeniyle geçiş metal oksit nanoparçacıkları ORR üzerinden enzime dayalı biyosensör çalışmalarının yanı sıra immünosensörler, DNA sensörleri ve aptasensörler için biyolojik malzemenin immobilizasyonunda işlev görür[4,5]. Bu çalışmada bu alandaki güncel literatür taraması ve araştırma grubunda bu alanda yürütülen çalışmalardan örnekler verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokataliz, geçiş metal oksitleri, ORR, voltammetri

Kaynaklar

1) Seh Z.W., Kibsgaard, J., Dickens, C.F., Nørskov, C.J.K., Jaramillo, T.F. (2017). Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, Science 355, 4998.

2) Wang Y., Li, J., Wei, Z. J. (2018). Transition-metal-oxide-based catalysts for the oxygen reduction reaction, Mater. Chem. A, 6: 8194–8209.

3) Özdokur K.V., Koçak S., Ertaş, F.N. (2019). Nanostructured Metal-Metal Oxides and Their Electrocatalytic Applications, Chapter in Advanced Coating Materials Ed, Li, L., Yang, Q., Wiley Interscience, ISBN: 9781119407560.

4) Ozdokur, K.V., Demir, B., Yavuz, E., Ulus, F., Erten, Ç., Aydın, İ., Demirkol, D.O., Pelit, L., Timur, S., Ertaş, F.N. (2014). Pyranose oxidase and Pt–MnOx bionanocomposite electrode bridged by ionic liquid for biosensing applications, Sensors and Actuators B, 197: 123–128 pp.

5) Kırlangıç, I.A., Kara, P., Ertaş, F.N. (2021). Development of Transition Metal Oxide Film Coated Platforms for Aptamer Based Electrochemical Detection of Ochratoxin A, Journal of The Electrochemical Society, 168: 057516.

Elektrokimya ve Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Barış Seçkin ARSLAN[a], Nagehan ÖZTÜRK[a], Saadet SEVİNDİK[a], Merve GEZGİN[a], Mehmet NEBİOĞLU[a,b], İlkay ŞİŞMAN[a,b]

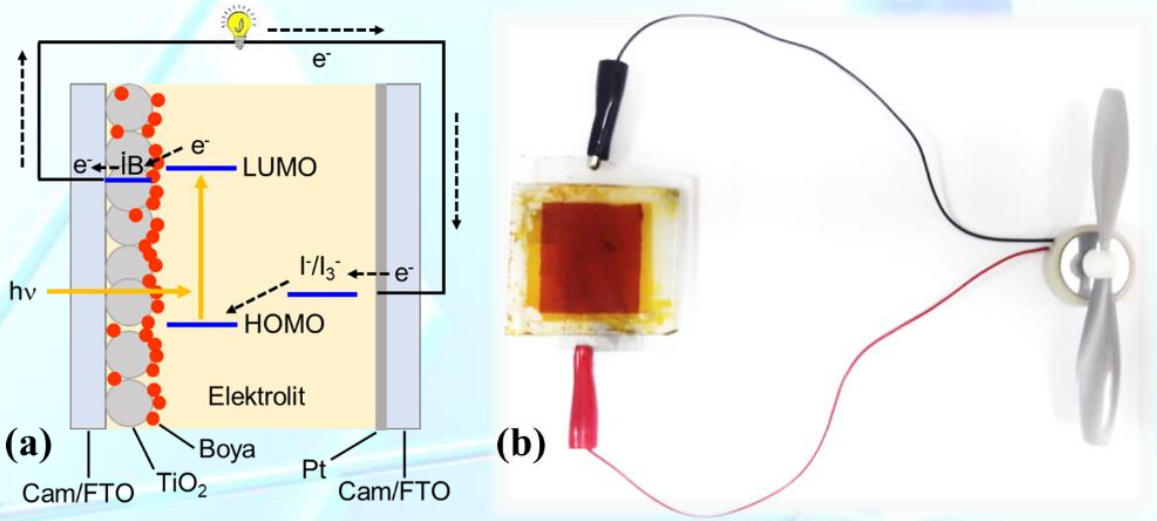
[a]Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü 54050 Serdivan/SAKARYA, [b]Sakarya Üniversitesi BİMAYAM 54050 Serdivan/SAKARYA, isisman@sakarya.edu.tr

Özet

Enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. Üstelik fosil yakıt kullanımının olumsuz etkileri sebebiyle hem birtakım doğal felaketler meydana gelmekte hem de toprak, su ve hava kirliliğinin yol açtığı olumsuz etkilerden dolayı dünyamızdaki canlılar da büyük zarar görmektedir. Buna göre çevre sorunlarına yol açmayan, canlıların yaşamlarını tehdit etmeyen, temiz, güvenilir ve sürdürülebilir yenilenebilir enerjiler geleceğimiz için büyük önem taşımaktadır. Bütün evrenin temel enerji kaynağı olan güneş, yenilenebilir enerji kaynakları içinde en temiz ve en tükenmez olanlardan biridir. Dünyadaki elektrik enerjisinin büyük bir kısmının önümüzdeki yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanacağı ve söz konusu kaynaklar içerisinde de güneşten sağlanan üretimin diğerlerine göre daha fazla olacağı öngörülmektedir.

Günümüzde güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren güneş pilleri ya da fotovoltaik panellerde çoğunlukla silisyum esaslı malzemeler kullanılmaktadır.[1] Son yıllarda silisyuma alternatif olarak boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) geliştirilmiştir. BDGP'lerin silisyum esaslı güneş pillerine göre maliyet-etkinlik, ayarlanabilir ışık geçirgenliği, esnek substratlara uygulanabilirlik ve düşük ışık şiddetindeki ortamlarda verimli çalışabilirlik gibi avantajları vardır.[2]

Bir BDGP'nin fotoanot, elektrolit ve katot olmak üzere üç temel bileşeni vardır. BDGP güneş ışığına maruz kaldığında fotoanot üzerindeki boya molekülündeki elektron uyarılır. Uyarılan elektron, önce metal oksite (TiO_2 gibi) geçer ve oradan da katoda aktarılır. Daha sonra katottan elektrolite geçen elektron, buradan da boyaya transfer edilir ve böylece boyanın eksilen elektronu geri kazanılmış olur. Bu reaksiyonlar sonunda devre tamamlanır ve elektrik akımı elde edilmiş olur (Şekil 1). Görüldüğü gibi BDGP'lerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların karakterize edilmesiyle BDGP'lerin fotovoltaik performansları başta olmak üzere birçok özelliği ortaya konulabilmektedir.



Şekil 1. a) BDGP'nin çalışma prensibi. **b)** Laboratuvar ölçekli bir BDGP.

Elektrokimyasal tekniklerden belki de en çok kullanılan dönüşümlü voltametri (CV) ile BDGP'lerde duyarlaştırıcı boya moleküllerinin elektron aktarma/yenileme kapasiteleri belirlenebilmektedir.[3] Doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniğiyle de bir BDGP'nin en önemli özelliği olan enerji dönüşüm verimi (PCE) tespit edilmektedir. Aynı teknikle akım dönüşüm verimi de (IPCE) elde edilmektedir. Bir BDGP'nin fotovoltajının ortaya çıkarılması ise elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle (EIS) mümkün olmaktadır.

Özetle duyarlaştırıcı boyaların sentezi, pil üretimi ve elektrokimyasal karakterizasyon şeklinde basit ve çevre dostu aşamaların tamamlanmasıyla bir BDGP 'de güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşüm işlemi gerçekleştirilebilir. Başka bir deyişle mevcut ticari silisyum esaslı fotovaltaiklere alternatif olarak BDGP'ler rahatlıkla kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Güneş enerjisi, Boya duyarlı güneş pilleri, Elektrokimya

Kaynaklar

1) Ogbomo, O.O., Amalu, E.H., Ekere, N.N., & Olagbegi, P.O. (2017). A review of photovoltaic module technologies for increased performance in tropical climate. Renewable and sustainable energy reviews, 75, 1225–1238.

2) Fakharuddin, A., Jose, R., Brown, T.M., Fabregat-Santiago, & F., Bisquert, J. (2014). A perspective on the production of dye-sensitized solar modules. Energy & environmental science, 7, 3952–3981.

3) Arslan, B.S., Arkan, B., Gezgin, M., Derin, Y., Avcı, D., Tutar, A., Nebioğlu, M., & Şişman, İ., (2021). The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 404, 1–10.

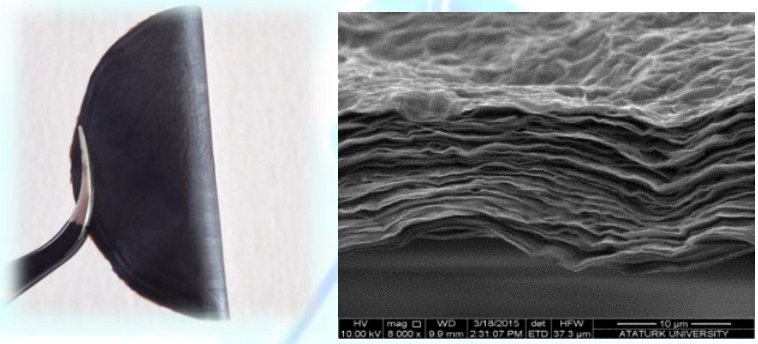
Grafen Temelli Esnek Kağıtlar ve Elektrokimyasal Sensör Uygulamaları

Murat ALANYALIOĞLU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Programı, Bilecik, murat.alanyalioglu@bilecik.edu.tr

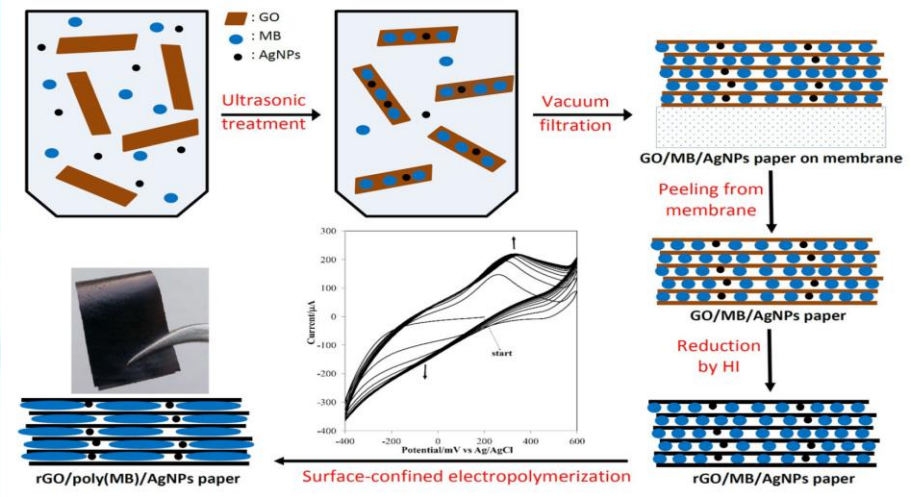
Özet

Camsı karbon, kalem grafit, platin tel gibi klasik elektrotlar; esnek olmayan ve şekil verilemeyen yapıları, düşük elektroaktif yüzey alanları gibi sınırlamalara sahiptir. Bu nedenle, lab-on-a-chip, in-vivo ve in-situ ileri elektrokimyasal uygulamalarda yetersiz kalmaktadırlar. Grafenin keşfedildiği 2004 yılından[1] bu yana elektrot materyal tasarımında önemli gelişmeler olmuştur. Grafenin sahip olduğu esnek, dayanıklı ve elektriksel iletken yapısı esas alınarak grafen temeli kağıtların (GTK) üretimi üzerine çalışmalar süregelmektedir.[2-6] İstenilen kalınlıkta hazırlanabilen GTK'ler esnek, katkılanabilir, kalıplanabilir ve kesilip şekil verilebilir yapıdadırlar (Şekil 1). Çift taraflı yüzeylerinin ve tabakalı yapılarının kullanımıyla daha geniş elektroaktif yüzey alanı ve böylece yüksek duyarlılık sağlarlar. GTK'ler; yarıiletken nanopartiküller, metal nanopartiküller ve polimerler gibi farklı materyaller ile katkılanarak elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri geliştirilebilmektedir.[3-6]



Şekil 1. Esnek GTK yapısı ve yan kesit SEM görüntüsü.

Bu sunumda; nitrit,[3] NADH,[4] dopamin[5] ve metal iyonları[6] gibi değişik türlerin elektrokimyasal olarak belirlenmesi için tasarlanmış esnek GTK'lerin üretimi üzerine yapılmış çalışmalar paylaşılmıştır. GTK'lerin üretimi için grafen oksit (GO) ve/veya katkılanmış GO içeren dispersiyonun uygun bir membran üzerinden vakum-filtrasyonu uygulanmıştır (Şekil 2).[4]



Şekil 2. GTK üretim şeması örneği.[4]

Üretilen GTK'lerin karakterizasyonu için STM, TEM, SEM, EDAX, XPS, XRD, Raman spektroskopi, FTIR spektroskopi, EIS, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopi, kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılmıştır. GTK'lerin kullanımıyla yapılan elektrokimyasal sensör çalışmalarında oldukça geniş doğrusal çalışma aralıkları, yüksek duyarlılık ve düşük tayin limitlerine ulaşılmıştır. GTK'lerin esnek özellikleriyle yakın zamanda klasik elektrotlara kıyasla daha yaygın kullanımı öngörülmektedir.

Çalışmalarımıza verdikleri desteklerden dolayı TÜBİTAK (proje no: 113Z342) ve Atatürk Üniversitesi'ne (proje no: 2014/59 ve FBA-2018-6920) teşekkür ederiz.

Anahtar Kelimeler: Grafen kağıt, esnek elektrot, elektrokimyasal sensör, vakum-filtrasyon

Kaynaklar

1) Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., & Zhang, Y. (2004). S. a. Dubonos, I. Grigorieva and A. Firsov. Science, 306, 666-669.

2) Yao, Y., & Ping, J. (2018). Recent advances in graphene-based freestanding paper-like materials for sensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *105*, 75-88.

3) Dağcı, K., & Alanyalıoğlu, M. (2016). Preparation of free-standing and flexible graphene/Ag nanoparticles/poly (pyronin Y) hybrid paper electrode for amperometric determination of nitrite. ACS applied materials & interfaces, 8(4), 2713-2722.

4) Topçu, E., Dağcı, K., & Alanyalıoğlu, M. (2016). Free-standing graphene/poly (methylene blue)/AgNPs composite paper for electrochemical sensing of NADH. *Electroanalysis*, *28*(9), 2058-2069.

5) Kıranşan, K. D., Topçu, E., & Alanyalıoğlu, M. (2017). Surface-confined electropolymerization of pyronin Y in the graphene composite paper structure for the amperometric determination of dopamine. *Journal of Applied Polymer Science*, *134*(30), 45139.

6) Erçarıkcı, E., & Alanyalıoğlu, M. (2020). Dual-functional Graphene-based flexible material for membrane filtration and electrochemical sensing of heavy metal ions. IEEE Sensors Journal, 21(3), 2468-2475.

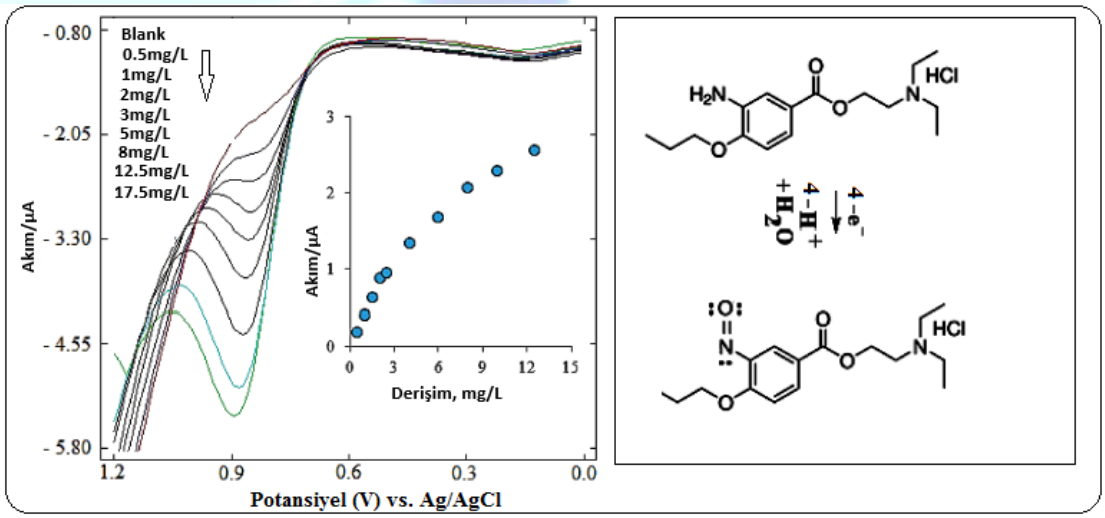
Organik Bileşiklerin Elektrot Mekanizmaları

Recai İNAM

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 06500 Ankara, rinam@gazi.edu.tr

Özet

Kromatografik yöntemler başta olmak üzere bir dizi analitik teknik, organik bileşikler ile ilaç ve pestisitlerin tayinleri için kullanılmaktadır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), kütle spektrometrisi (MS), kapiler elektroforez, süper kritik akışkan kromatografi, bioassay ve enzim immunoassay bu kapsamda değerlendirilebilir. Diferansiyel puls voltametri (DPV), kare dalga voltametri (SWV), dönüşümlü voltametri (CV) gibi elektroanalitik teknikler; basit, seçici, duyarlı ve ucuz olmalarının yanında oldukça hızlı tekniklerdir ve daha az çözücü kullanımı ile ön plana çıkmaktadır. Organik moleküllerin elektrot yüzeyindeki davranışları ile indirgenme-yükseltgenme mekanizmalarını kavramak ve anlamlandırmak en az nitel ve nicel tayinleri kadar önemlidir. Camsı karbon, Pt, Au, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve modifiye elektrotlar döngüsel voltametri(CV), kare dalga voltametri (SWV), diferansiyel puls voltametri (DPV) gibi tekniklerde çalışma elektrotu olarak kullanılmakta; organik bileşiklerin voltametrik davranışı ile elektro-oksidasyon, elektro-redüksiyon mekanizmaları açıklanabilmektedir[1]. İncelenen organik bileşikler arasında insektisitler, herbisitler, fungisitler, antibiyotikler, antiviral ilaçlar, antifungal ve antienflamatuar ilaçlar yer almakta olup, bunların değişik elektrotlar üzerindeki davranışları ve elektrot mekanizmaları açıklanabilmektedir. Örneğin bu mekanizmalar H^+ katılımı, e- aktarımı, radikal oluşumu ve kararlı rezonas yapılar ile desteklenmektedir.



Şekil 1. Kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ile kalibrasyon grafiğinin oluşturulması ve önerilen elektro-oksidasyon mekanizması.

Kaynaklar

1) Demir E, İnam O, İnam R (2018). Determination of ophthalmic drug proparacaine using multi-walled carbon nanotube paste electrode by square wave stripping voltammetry. Analytical Sciences, 34, 771-776.

Enerji Uygulamaları İçin Elektrokimya

Duygu EKİNCİ

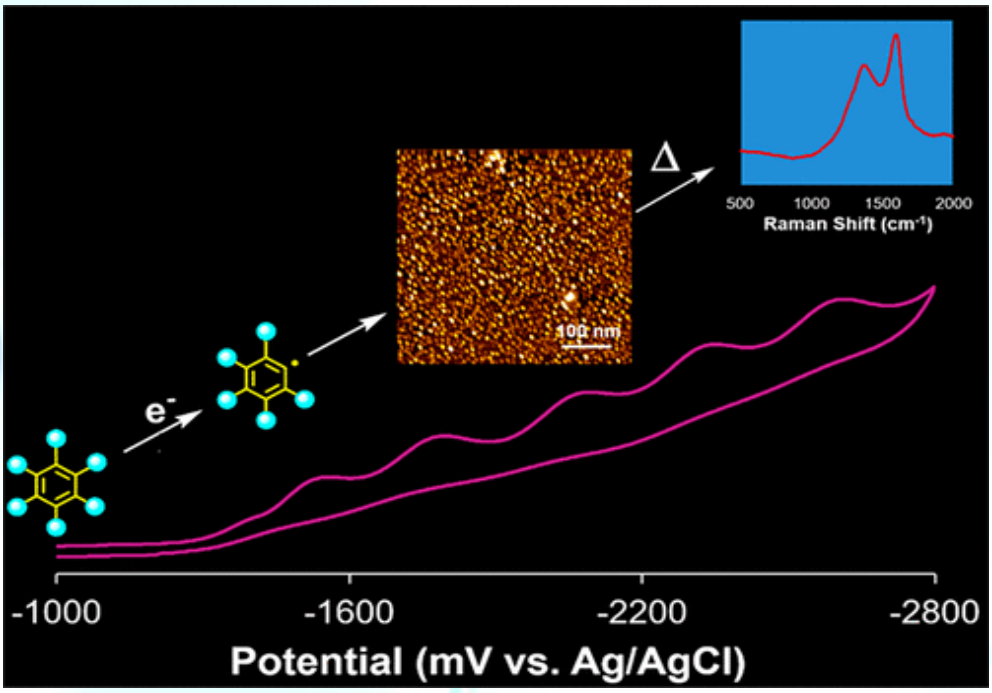
Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 25240 Erzurum Türkiye , dekin@atauni.edu.tr

Özet

Yaşadığımız dünya koşullarında, yoğun nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler enerjiye olan talebin hızla artmasına sebep olmuştur. Dünya genelinde mevcut küresel enerji arzının yaklaşık % 90'lık payı, fosil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Ancak, gezegenimizde fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle, yakın gelecekte küresel çapta ciddi bir enerji kriziyle karşı karşıya kalmamız kaçınılmazdır. Bu doğrultuda, enerji arz talep dengesini koruyabilmek için, tüm ülkeler alternatif enerji kaynakları arayışı içerisine girmiştirler. Bu noktada, güneş, rüzgâr, jeotermal ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimi ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yüzleştiği en büyük sorun, zaman, konum ve havaya bağlı olarak elde edilen enerjinin kesik kesik doğasıdır.[1] Bu amaç doğrultusunda, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin, verimli bir şekilde kullanılabilmesi için depolanması gerekmektedir.

Tüm enerji depolama teknolojileri arasında, elektrokimyasal sistemler olan süperkapasitörler en dikkat çekici adaylar olarak ortaya çıkmıştır. Süperkapasitörler, elektrot/elektrolit arayüzeyinde faradayik veya faradayik olmayan prosesler vasıtasıyla yükü depolayan aygıtlardır.[2] Elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da isimlendirilen süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu (>10 kW kg^{-1}), hızlı şarj-deşarj kinetikleri (saniyeler içerisinde), uzun çevrim ömürleri (>10^5 çevrim) ve geniş çalışma sıcaklık aralıkları (-40 °C ile +65 °C arası) gibi birçok avantaja sahiptirler. Bununla birlikte, süperkapasitörler (~8 Wh kg^{-1}) modern Li-iyon bataryalardan (~300 Wh kg^{-1}) daha düşük enerji yoğunluğu sergilemektedirler.[3] Bu yüzden, son zamanlarda bilim camiası, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu geliştirmek ve bataryalarla kıyaslanabilir bir düzeye çıkarmak için, yüksek performanslı malzemelerin hazırlanması ve etkili sentez yöntemlerinin araştırılmasına yönelik çalışmalara odaklanmıştır.

Bu doğrultuda biz de çalışmalarımızda süperkapasitör uygulamalarında yeni aktif elektrot materyallerinin sentezi ve onların kapasitif performanslarının araştırılmasını amaçladık. Bu amaç doğrultusunda öncelikle, elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde (EDLC) aktif elektrot materyali olarak sıklıkla kullanılan karbon filmlerin sentezi için basit ve düşük maliyetli bir prosedürü geliştirdik (Şekil 1).[4,5] Bu yeni metodoloji iki adım bir prosedürü içermektedir: i- polihalojenlenmiş aromatik bileşiklerin elektrokimyasal redüksiyonu ile poliaromatik halkalarının oluşumu ve ii- poliaromatik yüzey filmlerinin ısıtılması ile karbon ağlarının üretimi. Bu prosedür izlenerek, grafen, nanoçiçek ve nanomantar benzeri farklı karbon yapılarının pahalı ekipmanlar gerektirmeksizin ılımlı şartlar altında sentezlenebileceği ispat edildi. Üstelik sonuç karbon nanoyapılar düşük maliyetli enerji depolama aygıtları için oldukça ümit vericiydi.



Şekil 1. Süperkapasitör uygulamaları için karbon nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitörler, karbon filmler, metal nanopartikül/karbon kompozit filmler.

Kaynaklar

1)Espinar, B., Mayer, D. (2011). The role of energy storage for mini-grid stabilization IEA PVPS. International Energy Agency, T11-02.

2)Wang, Y., Song, Y., Xia, Y. (2016). Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. Chem. Soc. Rev., 45, 5925-5950.

3)Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., Lou, X. W. (2012). Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. Adv. Mater., 24, 5166-5180.

4)Kudas, Z., Gur, E., Ekinci, D. (2018). Synthesis of Graphene-like Films by Electrochemical Reduction of Polyhalogenated Aromatic Compounds and their Electrochemical Capacitor Applications. Langmuir, 34, 7958-7970.

5)Kudas, Z., Cepni, E., Gur, E., Ekinci, D. (2021). Production of novel carbon nanostructures by electrochemical reduction of polychlorinated organic rings under mild conditions for supercapacitors. New J. Chem., 45, 14765.

Elektrokimyasal sensörlerde immobilizasyon teknikleri ve aptamer uygulamaları

Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Teknolojiler Anabilim Dalı, Bilecik, oguzhan.caglayan@bilecik.edu.tr

Özet

Yüzey modifikasyon ve fonksiyonelleştirme işlemleri bir biyosensörün analitik performansını belirleyen en önemli süreçlerden birisidir. Biyolojik kökenli tanı elemanının ilgi duyulan ve tespit edilmesi amaçlanan bileşen ile etkileşiminde yüzey alanının yüksek olması, etkileşim bölgelerinin serbestliği ve çok sayıda tanı elemanının algılayıcı yüzeyine bağlanması gibi kriterler dikkate alınır. Bu nedenle, algılama yüzeyinin yapısına bağlı olarak farklı kimyasal rotalar ile yüzey modifikasyon, fonksiyonelleştirme ve dekorasyon süreçleri uygulanır. Bu süreçler çok sayıda araştırmacı tarafından zamanla geliştirilmiş ve artık birer reçete halini almıştır. Elektrokimyasal sensörlerde de elektrot yüzeylerinin fizikokimyasal işleme tabi tutulması ve karakterizasyonları çoğu zaman iyi bilinen tekniklerin kullanılmasını içerir. Literatür bu yönde çok sayıda alternatif ve çok sayıda tekrarlanmış rutin süreçlere ev sahipliği yapar. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar, tabaka üstü tabaka modifikasyonları ile çoklu tabaka oluşumları ve birlikte adsorpsiyon teknikleri 30 yıllık bir deneyimin sonucu geliştirilmiş tekniklerdir. En yüksek yüzey doluluğu ve yüzey alanına ulaşmak için nanoteknolojiden de yardım alınmaktadır. Bu bölümde, elektrokimyasal sensörlerde yüzey modifikasyon teknikleri ve aptamer tanı elemanı özelinde modifikasyon yöntemleri tartışıldı. Ayrıca elektrokimyasal kokain sensörlerinde aptamer uygulamaları ele alındı.

Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal sensörler, aptamerler, yüzey modifikasyon, fonksiyonelleştirme, dekorasyon

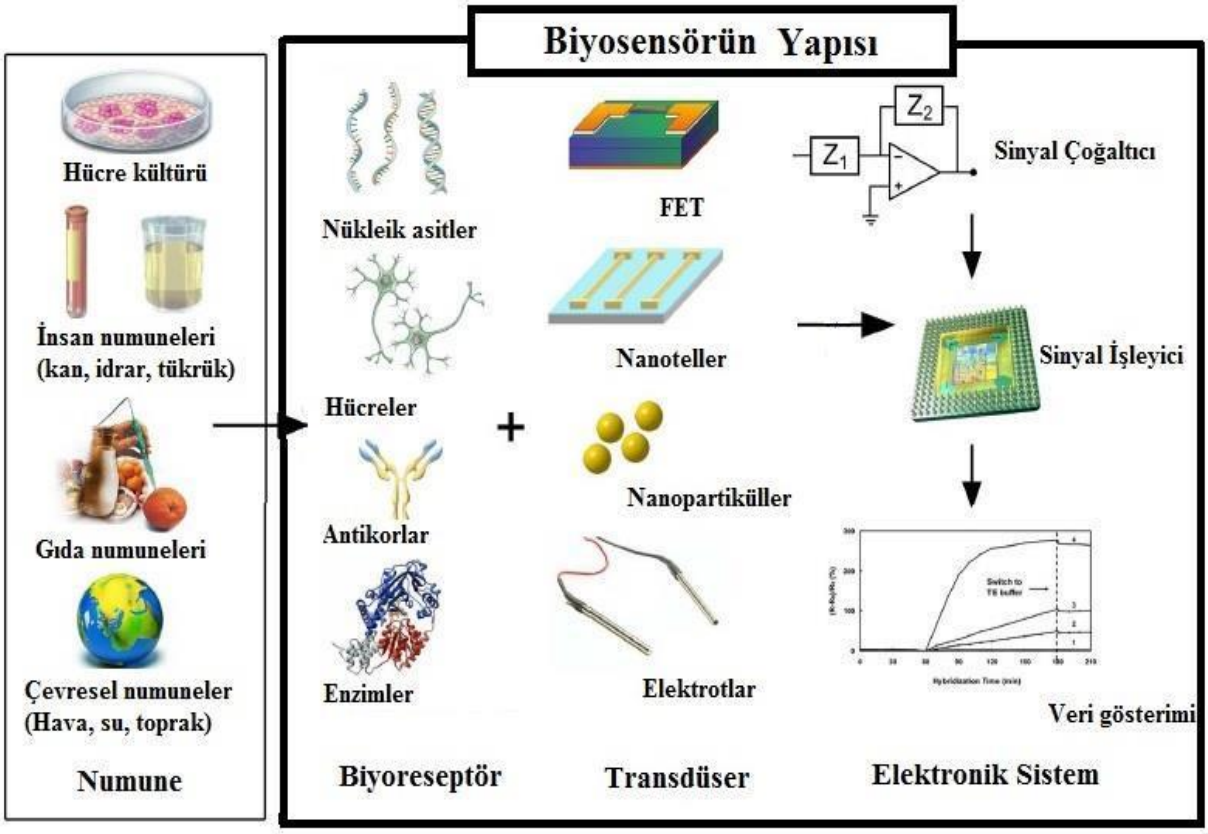
Enzim Temelli Biyosensörler

Fatma ARSLAN

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, fatma@gazi.edu.tr

Özet

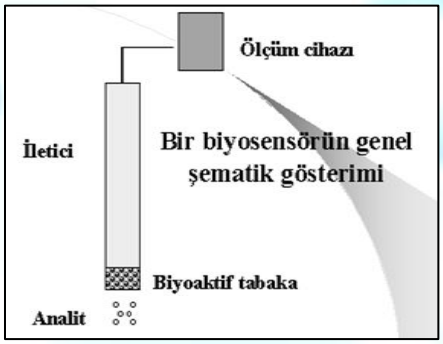
Canlılar etraflarındaki uyarıları, değişimleri algılayıp bunlara adapte olmaya çalışır ve ona göre de belirli tepkiler verirler. Araştırmacılar canlılardaki bu algılama ve adapte olma süreçlerini örnek alarak, biyolojik bir sürecin elektriksel sinyale dönüşümünü laboratuvar ortamında elde etmiş ve biyosensörleri geliştirmişlerdir. Biyosensörler, biyokimyasal moleküllerin seçimlilik özellikleri ile modern elektronik tekniklerin birleştirilmesiyle geliştirilen biyoanalitik cihazlardır. Biyosensör sistemi, üç temel bileşenden oluşmaktadır. Tespit edilecek olan bileşeni, çeşitli kimyasalların varlığında ayırt eden biyolojik ajan (biyoreseptör). Biyoalgılama olayını ölçülebilir bir sinyale dönüştüren bir dönüştürücü (transduser). Sinyali okunabilir bir forma dönüştüren sistem (sinyal işlemcisi).



Şekil 1. Biyosensörlerin yapısı

Enzimler, biyosensörlerde en yaygın kullanılan biyoalgılama materyalleridir. Enzimlerin en önemli özellikleri; tepkimeleri yaklaşık 10^6-10^{16} kat hızlandırmak için muazzam bir katalizör gücüne, tayin edilecek maddeye olan spesifikliğine, %100 verimle tepkimeleri gerçekleştirebilme özelliğine ve tepkime sonunda yeniden kullanılabilme niteliğine sahip olmalarıdır[1,2]. Bu önemli özelliklerinden dolayı enzimler biyosensör sistemlerinde en fazla kullanılan biyokimyasal moleküllerdir. Biyosensör teknolojisinin tarihsel geçmişinindeki ilk çalışmaların enzim sensörleriyle başladığı görülmektedir. 1962'de Clark - Lyson ve Updike - Hick tarafından rapor edilen glukoz tayinine yönelik glukoz oksidaz enzim elektrotları bu konudaki ilk örnekleri oluşturmaktadır[3].

Enzim sensörleri, biyoaktif tabaka, iletici ve ölçüm sisteminden oluşur. Diğer biyosensörlerden tek fark biyoaktif tabakada biyomolekül olarak enzimlerin yer almasıdır. Tayini yapılacak olan madde yani substrat biyosensördeki enzim tabakasıyla tepkimeye girerek ürün oluşturur. Tepkimeye giren madde miktarındaki azalma veya ürün miktarındaki sinyal artışları substrat miktarıyla doğru orantılı olarak değişir. Bu sinyallerin ölçüm cihazıyla tespit edilmesi prensibine dayanarak bir örnekteki madde miktarı belirlenir.



Şekil 2. Enzim biyosensörlerinin genel çalışma prensibi

Enzim sensörleri tayin yöntemine göre sınıflandırılabilir. Bunlar; 1. Elektrokimyasal esaslı enzim biyosensörleri (amperometrik, potansiyometrik, kondüktometrik, impedimetrik), 2. Kalorimetrik esaslı enzim biyosensörleri (termistörler), 3. Optik esaslı enzim biyosensörleri (fotometrik, fluometrik, biyoluminesans), 4. Piezoelektrik esaslı enzim biyosensörleridir. İdeal bir enzim biyosensörü, yüksek seçiciliğe, geniş tayin aralığına, düşük tayin limitine, kısa cevap süresine, uzun raf ömrüne, yüksek tekrarlanabilirliğe, yüksek kararlılığa, düşük maliyete ve küçültülebilir özelliğe sahip olmalıdır. İlk ticari enzim biyosensörü glukoz tespiti için 1970'lerde üretilmiştir.Bu zamandan beri, çeşitli biyosensör ürünleri dünya çapında 150'den fazla firma tarafından geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir. Bunlar içinde glukoz biyosensörleri, biyosensör pazarının %80'inden fazlasını kapsamakta ve gittikçe daha fazla biyosensör, tarımsal üretim, gıda işleme ve çevresel izleme alanlarında kullanılmaktadır. Çoğu otomatik biyosensör, ister masa üstü, ister taşınabilir tipte olsun, piyasada bulunabilmektedir. Yellow Springs Instruments[4] firması tarafından piyasaya sürülen enzim-esaslı elektrokimyasal sensörler, Örneğin, YSI 2700 SELECT, gıda analizinde, glukoz, sukroz, laktoz, laktat, glutamat, galaktoz, kolin, etanol vb ölçümü için geniş çaplı kullanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler : Enzim, biyosensör

Kaynaklar

1) Stryer, L. (1988). Biochemistry. New York, NY: W. H. Freeman.

2) Yanbin Li. (2006). Section 2.3 Biosensors, pp. 52-93, of Chapter 2 Hardware, in CIGR Handbook of Agricultural Engineering Volume VI Information Technology. Çevirmenler: Pınar DEMİRCİOĞLU ve İsmail BÖĞREKCİ, Çeviri Editörleri: Sefa TARHAN ve Mehmet Metin ÖZGÜVEN.

3) Clark, Jr. L. C., and C. Lyons. (1962). Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. Ann. N.Y. Acad. Sci. 105, 20-45.

4) Yellow Springs Instruments, (2005). YSI 2700 SELECT. Available at: www.ysi.com. Accessed December 2005.

Elektrokimyasal Nükleik Asit Sensörleri

Filiz KURALAY

Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06800 Ankara, filizkur@hacettepe.edu.tr

Özet

Nükleik asitler yaşamın en önemli biyomolekülleri arasındadır. Bu moleküllerden deoksiribonükleik asit (DNA) yaşam kalitesini belirlemede ve bu durumun diğer nesillere aktarılmasını sağlamada etkili bir rol üstlenmektedir. Bu nedenle DNA tayini, DNA'nın ilaç molekülleri ile etkileşiminin incelenmesi önemli araştırmalar arasında yer almaktadır. Elektrokimyasal sensörler bu bağlamda oldukça duyarlı, pratik ve ekonomik uygulamalar ortaya koymaktadır.[1,2] Nanomalzemelerin (karbon nanotüp, grafen, nanoyapıdaki polimer, nanopartikül gibi) sensör çalışmalarında kullanımı da bu elektroanalitik sistemlerin avantajlarını artırmaktadır.[3,4] Bu konuşmada nükleik asit ve nükleik asit-antikanser ilaç etkileşiminde kullanılan elektrokimyasal sensör çalışmalarına yer verilecektir. Elektrokimyanın nükleik asit sensör tasarımına getirebileceği avantajlar ifade edildikten sonra iletken polimer, karbon nanotüp ve grafen tabanlı platformlarda gerçekleştirilen sensör çalışmaları detaylı bir şekilde sunulacaktır.

Anahtar Kelimeler: Nükleik asit, deoksiribonükleik asit, elektrokimyasal sensör

Teşekkür: Filiz Kuralay, Asosiye Üye Desteği için Türkiye Bilimler Akademisi'ne teşekkür eder.

Kaynaklar

1) Kuralay, F., Erdem, A., Abacı, S., Özyörük, H., Yıldız, A. (2009). Poly(vinylferrocenium) coated disposable pencil graphite electrode for DNA hybridization, Electrochemistry communications, 11, 1242-1246.

2) Kuralay, F., Dükar, N., Bayramlı, Y. (2018). Poly-l-lysine coated surfaces for ultrasensitive nucleic acid detection, Electroanalysis, 30, 1556-1565.

3) Kuralay, F., Bayramlı, Y. (2020). Nanostructured poly(*o*-phenylenediamine)-based sensing platforms prepared for effective detection of mitomycin C, Analytical letters, 54(8), 1295.

4) Kuralay, F., Dükar, N., Bayramlı, Y. (2021). Designing functional materials: DNA/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) biointerfaces for advanced DNA direct electrochemistry and DNA-drug interaction detection, Materials science and engineering B, 272, 115382.

İmmünosensörler

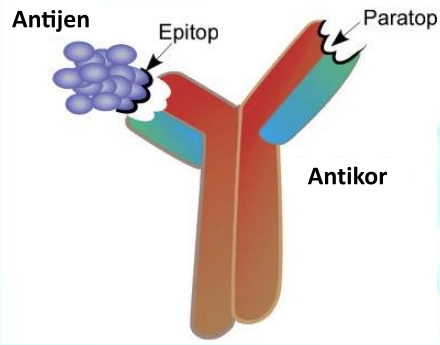
Deniz AKTAŞ UYGUN

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Aydın, daktas@adu.edu.tr

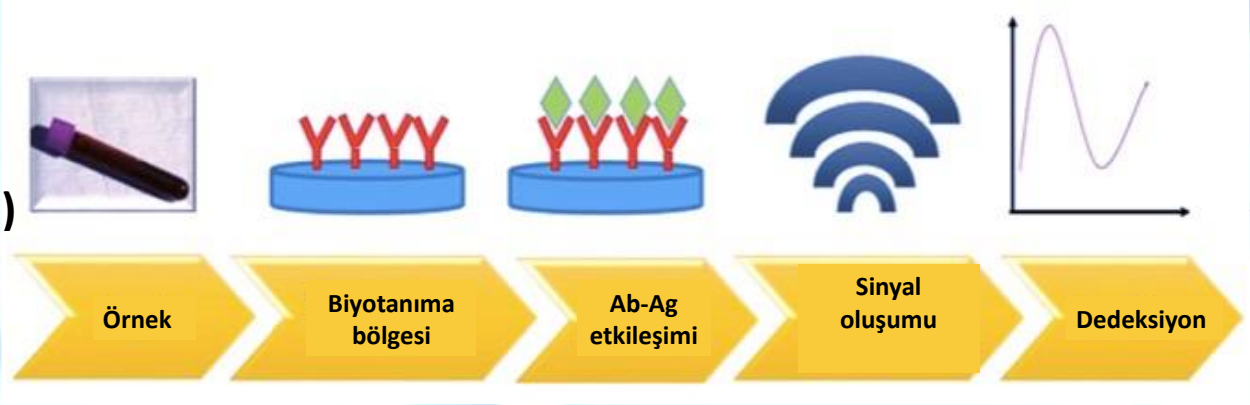
Özet

İmmünosensörler afinite bazlı analitik aygıtlar olup, bu biyosensörlerde biyotanıma bileşeni olarak antikorların veya antijenlerin kullanılmasıyla immünokimyasal bir reaksiyonun oluşması söz konusudur. İmmünosensörler oldukça duyarlıdırlar ve biyomoleküllerin femtomolara kadar derişimlerini belirleyebilirler. İmmünosensörlerde antikorun paratop ve antijenin epitop bölgesi arasında hidrojen bağı, iyonik bağ, hidrofobik etkileşimler ve van der Waals etkileşimlerini içeren non-kovalent etkileşimler vasıtasıyla bir immünokompleks oluşur (Şekil 1A).[1] İmmünosensörler doğrudan (etiketsiz, non-labeled) ve dolaylı (etiketli-labeled) immünosensörler olarak sınıflandırılmaktadır.[2] Doğrudan immünosensörler antikor-antijen etkileşimini bir etikete gerek kalmadan tespit edebilen immünosensörlerdir (Şekil 1B).[3] Doğrudan immünosensörler sandviç tipi immünosensörler olarak da hazırlanabilirler. Dolaylı immünosensörler etiket olarak enzimler ve nanopartikülleri içerebilirler ve yarışmalı ve yarışmasız olarak uygulanabilirler. Yarışmalı immünosensörler tek epitoplu küçük antijenler için tercih edilirken, yarışmasız immünosensörler birden fazla epitopa sahip büyük antijenler için kullanılmaktadırlar. Yarışmalı immünosensörler iki bölgeli (sandviç) immünosensörler olarak da adlandırılmakta ve düşük derişimdeki antijenlerin tayininde başarılı sonuçlar vermektedirler. Literatürde enzim etiketli sandviç immünosensörler ve nanopartikül etiketli sandviç immünosensörler ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

(A)



(B)



Şekil 1. (A) Antikor-antijen etkileşimi.[1] (B) Doğrudan bir immünosensörün çalışma prensibi.[3]

Antikorun yönlendirilmiş immobilizasyonu için Protein A/G'nin kullanıldığı immünosensörler ile antikorun sadece $F(ab')_2$, Fab, scFv ve VHH kısımlarının kullanılması ile hazırlanan birçok immünosensör çalışması da literatürde rapor edilmiştir.[4] İmmünosensörlerin hazırlanmasında sıfır, bir, iki ve üç boyutlu nanomalzemeler sıklıkla kullanılmaktadırlar. Nanomalzemeler yüksek elektriksel iletkenlik sağlayan, sinyal artışına katkıda bulunan ve biyomoleküller ile uyumlu olan malzemelerdir. Nanomalzemelerin kullanımı ile daha düşük dedeksiyon limitine ve artan duyarlılığa sahip immünosensörler hazırlanabilir. İlaveten, immünosensör tasarımında çevirici yüzeye biyomolekülün immobilizasyonunda ve aktivitesinin korunmasında nanomalzemelerin ciddi faydalar sağladığı bilinmektedir. İmmünosensörlerde elektrot yüzeyine antikor immobilizasyonunda en sık kullanılan yöntemler fiziksel adsorpsiyon, 11-merkaptoundekanoik asit, sisteamin ve maleimid ajanları ile yüzeye kovalent immobilizasyon, ve Protein A ve neutravidin kullanarak yüzeye bağlamadır.

İmmünosensörler çevirici sisteme göre de sınıflandırılmış ve elektrokimyasal, optik ve kütle temelli immünosensörler olarak literatürde rapor edilmiştir. Elektrokimyasal immünosensörler amperometri, voltametri, kondüktometri ve potansiyometri teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Optik temelli immünosensörler olarak yüzey plazmon rezonans (SPR) immünosensörleri ve kütle temelli immünosensörler kapsamında ise piezoelektrik immünosensörler tasarlanmıştır.

İmmünosensörler medikal, gıda ve çevre örneklerinin tayininde yoğun olarak kullanılmaktadır. Medikal alanında, karsinoembriyonik antijen (CEA), alfa-1-fetoprotein (AFP), prostat spesifik antijen (PSA), kanser antijeni-19 (CA19) ve transmembran büyüme faktörü (HER-3) biyobelirteçlerinin tayini ile C-reaktif proteini, miyoglobin ve glukoz tayinlerinde immünosensörlerden yararlanılmaktadır. İmmünosensörlerin gıda analizlerinde *E. coli*, *Salmonella* gibi patojenlerin, mikotoksinlerin, ilaç ve pestisit artıklarının tayininde ve çevre analizlerinde bakteri, virüs patojenlerinin ve bazı toksik maddelerin tayininde başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.[3]

Anahtar Kelimeler: İmmünosensör, nanomalzemeler, elektrokimyasal immünosensörler

Kaynaklar

1) Deng, X., Storz, U., & Doranz, B. J. (2018). Enhancing antibody patent protection using epitope mapping information. MAbs, 10, 204-209.

2) Mallarasouli, F., Kurbanoglu, S., & Ozkan, S.A. (2019). The role of electrochemical immunosensors in clinical analysis. Biosensors, 9, 86.

3) Tandon, S., George, S. M., McIntyre, R., & Kandasubramanian, B. (2020). Polymeric immunosensors for tumor detection. Biomedical Physics & Engineering Express, 6(3), 032001.

4) Matharu, Z., Bandodkar, A. J., Gupta, V., & Malhotra, B. D. (2012). Fundamentals and application of ordered molecular assemblies to affinity biosensing. Chemical Society Reviews, 41(3), 1363-1402.

İlaç Analizlerinde Nano/Bio Materyal Modifiye Elektrotlar ve Sıyırma Voltametrisinin Kullanımı

Burcu DOĞAN TOPAL

Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, Ankara, doganb@ankara.edu.tr

Özet

Sıyırma voltametrisi duyarlılığın 10-9-10-12 M düzeyine dek iyileştirilebildiği en hassas elektrokimyasal tekniklerdir. İlk aşamada analit uygun bir potansiyel altında ya da doğrudan fiziksel adsorpsiyonla, genellikle karıştırma koşullarında, elektrot yüzeyinde ön deriştirilir. Ardından potansiyelin anodik veya katodik yönde taranması sonucu yüzeyde deriştirilen maddeye ilişkin akım-potansiyel eğrilerinden gidilerek analiz gerçekleştirilir. Anodik sıyırma, katodik sıyırma, adsorptif sıyırma ve po-tansiyometrik sıyırma olmak üzere dört çeşit sıyırma voltametrisi vardır. Sıyırma voltametrisi genel-likle ilaç analizlerinde, klinik uygulamalarda, çevre analizlerinde ve kompleks tayinlerinde kullanıl-maktadır.

Adsorptif sıyırma voltametrisinde önderiştirme, karıştırılan bir çözeltiden elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyon ile sağlanır. Ayrıca çalışma elektrodunun yüzeyi modifiye edilerek, kimi bileşikler için adsorpsiyon daha seçimli hale getirilebilir ve yeterince analit biriktirildikten sonra, birikmiş madde doğrusal taramalı veya puls voltametrik yöntemlerle (diferansiyel puls ve kare dalga voltametrisi) tayin edilir. Adsorptif sıyırma voltametrisi ile biyolojik öneme sahip birçok bileşikler, ilaçlar ve pesti-sitler nanomolar düzeyde saptanabilmektedir.

Voltametride sıklıkla kullanılan çalışma elektrotları civa elektrotlar, katı elektrotlar (metal elektrotlar ve karbon elektrotlar), kimyasal modifiye elektrotlar ve mikroelektrotlardır. İletkenliği yüksek ve adsorpsiyona uygun bir yüzey sunan karbon elektrotlar, modifikasyona da elverişlidir. Karbon elektrotlar kullanım sıklığına göre camsı karbon, karbon pasta, karbon içerikli kompozit, kalem grafit ve kalın film grafit, karbon mikro elektrotlar biçiminde sıralanabilir. Modifiye elektrotların gelişmesine paralel olarak, sıyırma voltametrisi klinik, çevre, ilaç ve eser madde analizlerinde sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır.

Modifiye elektrotlar, çalışma elektrodu yüzeyinin seçimliliğini artırmak ve girişimci türlerin analitik sinyaline etkilerini eleyebilmek için yüzeyin niteliğini değiştirmek üzere modifiye edilmiş elektrotlardır. Modifiye elektrotlar, kimyasal modifiye elektrotlar ve biyolojik modifiye elektrotlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal Modifiye Elektrotlar, iletken veya yarı iletken bir malzemeden yapılan elektrot yüzeyinin, tek veya çok katmanlı atomik/moleküler, iyonik veya polimerik bir filmle kaplan-dığı koşullarda elektriksel, optik ve diğer özelliklerinin geliştirildiği, heterojen elektron iletim hızının artırıldığı elektrotlar biçimindedir. Biyolojik Modifiye Elektrotlarla biyolojik ortam tepkimelerinin reaktant ve ürünleri ölçülerek biyolojik önemi olan bileşiklerin¸ uygun seçicilik ve duyarlılıkta tayini yapılabilmektedir.

Ucuz, hızlı, duyarlı, aynı anda çoklu analize ve mikrohacim analit tayinine olanak tanıyan elektrokimyasal sensor, nanosensör ve biyosensör çalışmalarında adsorptif sıyırma voltametrisinin kullanımı önemli bir noktadadır.

Anahtar Kelimeler: Sıyırma voltametrisi, ilaç analizleri, nanosensör, biyosensör

Tek Kullanımlı Elektrotların Analitik Uygulamaları

Yusuf DİLGİN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 17100-Çanakkale, ydilgin@comu.edu.tr

Özet

Tek kullanımlı elektrotlar son yıllarda analitik kimya alanında büyük bir uygulama alanı bulmuştur. Bunun nedeni bu tür elektrotların oldukça basit ve pratik olmaları yanında diğer katı elektrotlarda mutlaka olması gereken ve zaman alan parlatma ve temizleme prosedürlerini ve elektrot hazırlanma basamaklarının tek kullanımlı elektrotlarda kullanılmamasıdır. Perde baskılı elektrotlar (SPE), indiyum kalay oksit (ITO) elektrotlar ve kalem grafit elektrotlar (PGE) en yaygın kullanılan tek kullanımlı elektrotlardandır. SPE'ler seramik bir alt tabakadan oluşur ve aynı gövdede bir arada üç elektrot sistemi (karbon işleme, Pt yardımcı ve gümüş-pseudo referans elektrotları) içerecek şekilde üretilmiştir. Bu önemli bir avantaj sağlamasına rağmen diğer tek kullanımlı elektrotlara göre oldukça pahalıdırlar. Bunlar arasında PGE'ler, elektrokimyasal sensör ve biyosensör tasarımında son zamanlarda oldukça sık kullanılmaktadır. Kalem uçları grafit, kil ve mumdan oluşur ve sertlikleri grafit ve kil oranına göre değişir. Bu malzemeler ilk kez 1990'lı yıllarda elektrot malzemesi olarak kullanılmış ve daha sonra bu elektrotların kullanımına dayalı birçok elektrokimyasal sensör ve biyosensör çalışması yapılmıştır. Son yıllarda birçok araştırmacının PGE uygulamalarına büyük ilgi göstermesi dikkat çekicidir. Bunun nedeni, PGE'lerin diğer katı elektrotlara göre tek kullanımlık, düşük maliyetli, modifikasyon kolaylığı, ticari olarak kolay elde edilebilirlik, yüksek elektrokimyasal reaktivite, iyi mekanik sertlik, kimyasal inertlilik, düşük zemin akım, geniş potansiyel aralık, analitlerin kolayca adsoprisyonu, otomosyona uyarlılık gibi avantajlara sahip olmasıdır. Ayrıca, bireysel yüzeyi sayesinde yenilenebilir yüzey ve tekrarlanabilir sonuçlar sağlar. [1-4]

Yalın veya ön işleme tabi tutulmuş PGE'ler elektrokimyasal sensör/biyosensör çalışmalarında yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu elektrotlar genellikle düşük elektrokatalitik aktiviteleri nedeniyle birçok analitin tespitinde duyarlığı ve seçiciliği düşük sonuçlar sergilemektedir. Genelde elektrokimyasal sensörlerin/biyosensörlerin tasarımında daha hassas ve seçici sonuçlar elde etmek için, PGE yüzeyi uygun bir elektrokatalizör veya elektron aracısı ile modifiye edilmiştir. Bu nedenle, farklı materyallerle (metal nanopartikül, iletken polimer, karbon nanotüp, organik redoks mediyatörler vb.) modifiye edilmiş PGE'ler, birçok bileşiğin elektrokimyasal tayininde yaygın olarak kullanılmıştır. Son zamanlarda ise çalışmalarımızda modifiye edilmiş PGE'ler akış enjeksiyon analiz (FIA) sisteminde ilk kez kullanılmıştır[3,4]. PGE'lerin FIA ile entegrasyonu, basit, ucuz, hassas, seçici, tek kullanımlık ve daha hızlı elektrokimyasal sensör ve biyosensörlerin geliştirilmesine, çeşitli analitlerin tayinine olanak sağlamıştır.

Kaynaklar

1) Wang, J., A. N. Kawde, and E. Sahlin. 2000. Renewable pencil electrodes for highly sensitive stripping potentiometric measurements of DNA and RNA. Analyst 125 (1):5–7.

2) Torrinha, Á., Amorim, C.G., Montenegro, M.C.B.S.M., Araújo, A.N., 2018, Biosensing based on pencil graphite electrodes, Talanta, 190, 235-247.

3) Sağlam, Ö., B. Kızılkaya, H. Uysal, and Y. Dilgin. 2016. Biosensing of glucose in flow injection analysis system based on glucose oxidase-quantum dot modified pencil graphite electrode. Talanta 147:315–321.

4) Ayaz, S., S. Karakaya, G. Emir, D. G. Dilgin, Y. Dilgin. 2020. A novel enzyme-free FI-amperometric glucose biosensor at Cu nanoparticles modified graphite pencil electrode. Microchemical Journal 154:104586.

Elektroanalitik Kimyada Validasyon

Sibel A. ÖZKAN

Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 06560, Yenimahalle, Ankara, ozkan@pharmacy.ankara.edu.tr

Özet

Analitik yöntem geliştirme ve validasyon, ilaç geliştirme, tayin ve üretiminde önemli bir rol oynar. Bu işlemlerin doğru olarak yapılabilmesi için iyi karakterize edilmiş, yeterli derecede yorumlanabilecek güvenilir sonuçların elde edilebileceği tamamen geçerli analitik yöntemlerin geliştirilmesi ve kullanılması gerekmektedir. [1, 2]

Elektroanalitik yöntemler ilaç analizlerinde, biyolojik numunelerden analizlerde, biyoeşdeğerlik, biyoyararlanım çalışmalarında ve farmakokinetik bilgilerin değerlendirilmesinde, yorumlanmasında, bu etken maddelerin nitel, nicel analizlerinde çok sık kullanılan yöntemlerdir. Elektroanalitik yöntem validasyonu bir analizin doğru, duyarlı ve güvenilir bir şekilde yapılabildiğini kanıtlayan parametereler topluluğudur. Analizi yapılacak ilaç etken maddesinin analizi için geliştirilen yöntemler o çalışmaya ait analitik yöntem validasyonu parameterelerine ihtiyaç duyacaktır. Analitik validasyon testleri yöntemlerin kullanılan analiz için uygunluğunu gösteren işlemlerdir.

Validasyon kuralları, cihazların kalibre edilmesi, bu kalibrasyonun sürekliliği için gereklidir ve kullanım amacına göre düzenlenirler. Amerikan Farmakopesi (USP), Avrupa Farmakopesi (EP), Uluslararası Uyum Konferansı (International Conference on Harmonization = ICH) ve diğer kaynaklarda verilen bilgiler ışığında, iyi karakterize edilmiş bir analiz yöntemi geliştirilirken bulunması gereken tipik yöntem geçerlilik karakteristikleri: Doğruluk, kesinlik, seçicilik, teşhis sınırı, tayin alt sınırı, doğrusallık, aralık, kararlılık, gerçek kullanım koşullarında tekrar edilebilirlik ve sistem uygunluk testleri olarak sıralanabilir. [1-4]

Bu parametrelerden yararlanılan kaynak için (örn. USP, EP, ICH) bulunması zorunlu olanları hesaplanarak istenilen değerler arasında olup olmadıkları kontrol edilir ve böylece geliştirilen yöntemin uygunluğuna karar verilebilir. Geliştirilen yöntemlerin geçerlilik test sonuçları birbirinden bağımsızdır. Böylece, geliştirilen bir yöntemin performansı, geçerliği ve uygulanabilirliği gösterilebilir. Bunun için iyi tanımlanmış ve düzgün bir raporla sunulmuş analitik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. [1-4]

Anahtar Kelimeler: Elektroanaliz, ilaç, validasyon, nanosensörler.

Kaynaklar

1) S.A. Ozkan (Ed.), Electroanalytical Methods in Pharmaceutical Analysis and Their Validation, HNB Publishing, New York, NY, USA, 978-0-9664286-7-4, 2012.

2) S.A. Ozkan, J.-M. Kauffmann, P. Zuman (Eds.), Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences: Voltammetry, Amperometry, Biosensors, Applications, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 978-3-662-47137-1, 2015.

3) ICH Topic Q 2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, 1995.

4) J. Ermer, J.H.M. Miller, Method validation in pharmaceutical analysis: a guide to best practice, Wiley-VCH, 2005.

Elektrokimyasal Nükleik Asit Biyosensörleri ve Güncel Uygulamaları

K. Arzum ERDEM GÜRSAN

Ege Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Bornova, 35100 İzmir, arzum.erdem@ege.edu.tr

Özet

Nükleik asitlerin algılayıcı biyolojik molekül olarak kullanıldığı biyosensörlere Nükleik asit biyosensörleri adı verilmektedir. Elektrokimyasal tekniklerle nükleik asit analizlerinin yapıldığı biyosensörlere ise elektrokimyasal nükleik asit biyosensörleri denir. Nükleik asitlerin elektroaktivitesinin keşfi [1] ile birlikte elektrokimyasal DNA analizleri alanında pek çok çalışma yapılmıştır [2-6]. Elektrokimyasal analiz yöntemleri diğer yöntemlere kıyasla daha ucuz, pratik ve minyatürize edilmeye elverişli olduğundan son zamanlarda yapılan çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedirler.

Elektrokimyasal nükleik asit biyosensörleri, ilaç-DNA, protein-DNA etkileşimlerinin analizlerinin yanısıra, kalıtsal ve bulaşıcı hastalıklara yönelik dizi seçimli nükleik asit hibridizasyonu tayininde daha pratik, ucuz, daha duyarlı ve seçimli bir analiz imkanı sunarlar. Çalışmamızda, son 20 yıl içersinde geliştirdiğimiz elektrokimyasal nükleik asit biyosensörleri aktarılmış olup özellikle antikanser ilaç-DNA etkileşiminin ve hastalık teşhisine yönelik biyobelirteçlerin elektrokimyasal analizine yönelik güncel uygulamaları özetlenmiştir. Elektrokimyasal nükleik asit biyosensörlerinin mevcut sistemlere kıyasla avantajları tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal biyosensörler, DNA, miRNA, ilaç-DNA etkileşimi

Kaynaklar:

1) Paleček, E. (1960). Oscillographic polarography of highly polymerized deoxyribonucleic acid. Nature, 188(4751), 656-657.

2) Wang, J. (2005). Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. Electroanalysis, 17(1), 7-14.

3) Erdem, A., & Ozsoz, M. (2002). Electrochemical DNA biosensors based on DNA-drug interactions: A review. Electroanalysis,14(14), 965-974.

4) Erdem, A. (2007). Chapter 19: Genosensor technology for electrochemical sensing of nucleic acids by using different transducers. Comprehensive Analytical Chemistry: Electrochemical Sensor Analysis, Ed. S. Alegret and A. Merkoci, Elsevier, Vol. 49, 403–411.

5) Erdem, A., Eksin, E., & Congur, G. (2015). Indicator-free electrochemical biosensor for microRNA detection based on carbon nanofibers modified screen printed electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 755, 167-173.

6) Erdem, A., & Eksin, E. (2019). ZNA probe immobilized single-use electrodes for impedimetric detection of nucleic acid hybridization related to single nucleotide mutation. Analytica Chimica Acta, 1071, 78-85.

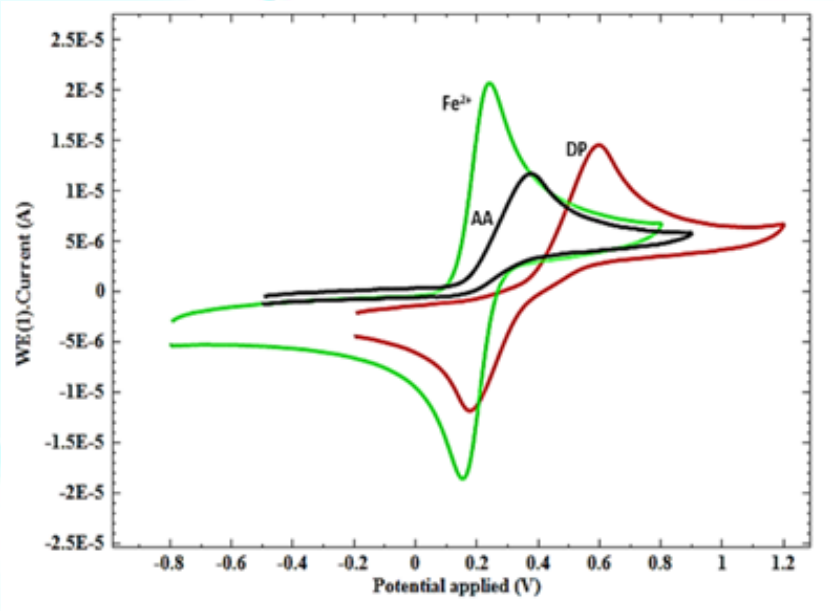
Voltammetri Tekniği İle Elektrot Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi

Şükriye KARABİBEROĞLU

Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Bornova İzmir,sukriye.karabiberoglu@ege.edu.tr

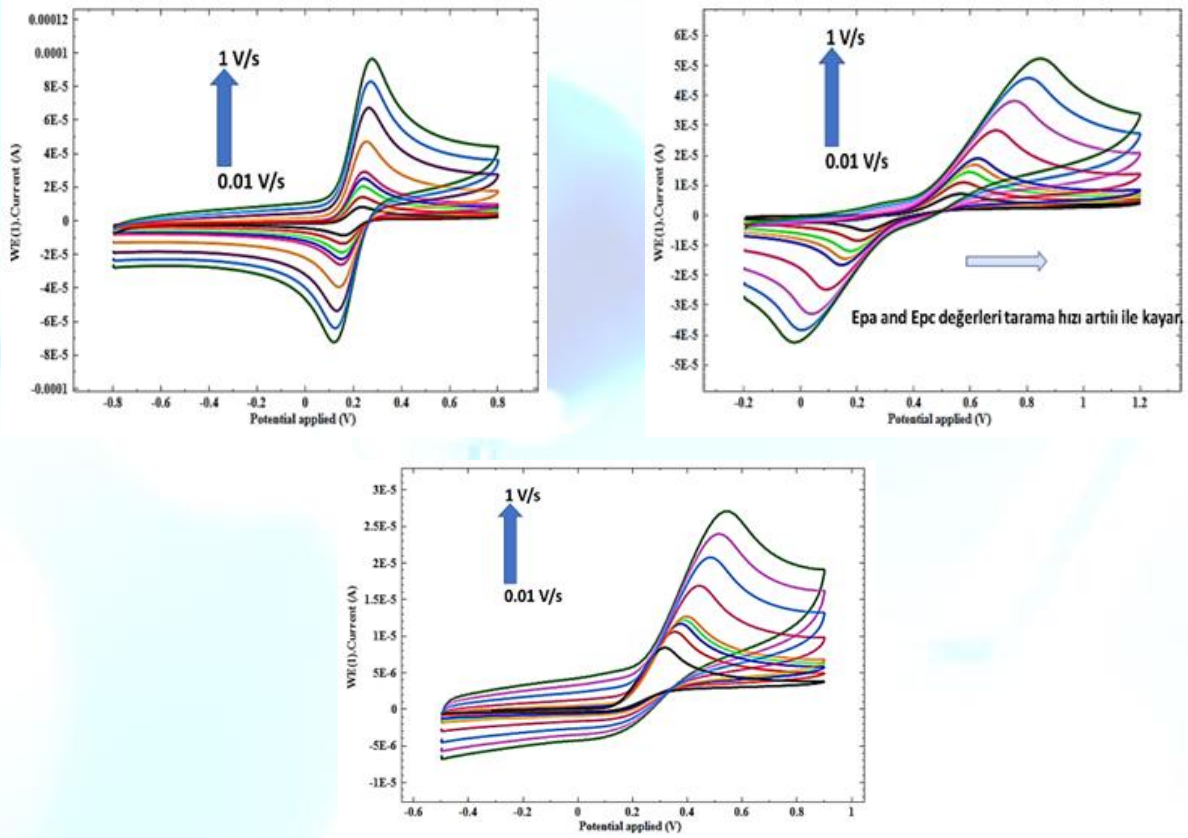
Özet

Elektrokimyasal tepkimelerin elektrot yüzeyinde gerçekleşmesinde, elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine taşınma şekli, elektron transfer hızı, tepkimenin tersinirliği ve elektrokimyasal tepkime öncesi ve sonrası gerçekleşen kimyasal tepkimeler önemli olmaktadır. Döngüsel voltammetri tekniği ile elektrotta gerçekleşen tepkime mekanizması hakkında detaylı bilgilere ulaşılabilmektedir[1-3]. Şekil 1'de, tersinir (Fe^{2+}), yarı tersinir (dopamin) ve tersinmez (askorbik asit) elektrot tepkimeleri sonucunda elde edilen voltammogramlar görülmektedir. Elektron aktarım hızının yüksek olduğu tepkimeler tersinir elektrot tepkimeleridir. Elektron aktarım hızı küçüldükçe tepkime tersinirlikten uzaklaşır. Tersinir tepkimelerde katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 0.059/n değerine eşit olması beklenmektedir. Anodik ve katodik pik akımları oranı ise tersinir tepkimelerde 1 olmalıdır.



Şekil 1. 0.1 M KCl destek elektrolit ortamında 1.0 mmol L^{-1} $K_4Fe(CN)_6$; pH:3 kloroasetik asit tamponunda, 1.0 mmol L^{-1} askorbik asit ve 1.0 mmol L^{-1} dopamine ilişkin döngüsel voltammogramları.

Elektrotta gerçekleşen tepkime kinetiğinin incelenmesi, giderek artan tarama hızlarında elde edilen voltammogramlardaki indirgenme ve/veya yükseltgenme pik akımlarına bakılarak gerçekleştirilir. Şekil 2'de, tersinir (Fe^{2+}), yarı tersinir (dopamin) ve tersinmez (askorbik asit) elektrot tepkimelerine ilişkin giderek artan tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltammogramları görülmektedir. Tersinir tepkimelerde, pik akımı tarama hızının karekökü ile doğrusal değişirken, yarı tersinir tepkimelerde artış orantılı olmamaktadır. Pik potansiyelleri de tarama hızı artışı ile tersinir tepkimelerde değişmezken, yarı tersinir tepkimelerde pozitif potansiyellere kaymaktadır. Tersinmez tepkimelerde tarama hızındaki 10 katlık artış ile Epa değeri 1.15RT/ αF (ya da 25^0C için 30/ α) mV pozitife kayar.



Şekil 2. Yalın camımsı karbon elektrotta farklı tarama hızlarında 1.0 mmol L^{-1} $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1 mol L^{-1} KCl ortamında; 1.0 mmol L^{-1} dopamin + 0.1 M pH:3 kloroasetik asit ve 1.0 mmol L^{-1} askorbik asit + 0.1 M pH: 3 kloroasetik asit tampon ortamında döngüsel voltammogramları.

Randles–Sevcik eşitliği elektro-aktif yüzey alanlarının hesaplanmasında oldukça sık kullanılan bir eşitliktir[1]. Burada kütle transferinin gerçekleştiği elektrotların gerçek yüzey alanları, difüzyon katsayısı ve elektrot tepkimesinde transfer edilen elektron sayısının bilindiği sistemler kullanılarak hesaplanabilmektedir. Randles–Sevcik eşitliği; aşağıdaki gibidir.

$$i_p = 0.4463\, n\, F\, A\, C \left(\frac{n\, F\, v\, D}{R\, T}\right)^{1/2} \qquad (1)$$

Bu eşitlik kullanılarak, belli derişimdeki prob molekülünü içeren çözeltide farklı tarama hızlarında potansiyel-akım eğrileri döngüsel voltammetri kullanılarak elde edilebilir. Elde edilecek olan voltammogramlardan yükseltgenme/indirgenme pik akımlarının tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilecek olan $v^{1/2}$-ip doğrusunun eğimini kullanarak aktif yüzey alanlarının hesabı yapılabilmektedir (n ve D nin bilinmesi koşulu ile).

Anahtar Kelimeler: Elektrot tepkime mekanizması, tersinirlik, potansiyel tarama hızı

Kaynaklar

1) Bard, A.J., Faulkner, L.R., (1980). Electrochemical Methods, Fundamental and Applications, John Wiley & Sons, New York .

2) Kissinger, P.T., Heineman, W.R., (1996). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2nd ed. Marcel Dekker Inc, New York.

Ftolasyinlerle Modifiye Elektrot Geliştirilmesi

Ersin DEMİR

Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Afyonkarahisar, Türkiye, ersin.demir@afsu.edu.tr

Özet

Ftalosiyaninler, yüksek konjugeli 18-π elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 nitrojen) oldukça sağlam renkli makrosiklik bileşiklerdir [1]. Ftalosiyanin (Pc) kelimesi, Yunanca "nafta" (kaya yağı) ve "siyanin" (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyanin ilk olarak 19. yüzyılın başlarında tesadüfen sentezlenmiş. Daha sonra, 1927'de İskoçya'da demir merkezli yeni bir ftalosiyanin geliştirilmiş. Ftalosiyanin adı ve yapısı ilk kez 1929'dan 1933'e kadar Linstead ve grubunun çalışmaları sonucunda netleştirilmiş ve bu makrosiklik bileşikleri yeni bir organik bileşik sınıfı olarak adlandırmışlar. Eşsiz yapısal ve optik özelliklerinden dolayı ftalosiyaninler (Pcs) fotovoltaik güneş pillerinde, fotokataliz reaksiyonlarda, yarı iletken malzemelerde ve gaz sensörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Son yıllarda ise katalitik özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte ftalosiyaninler (Pcs) veya metalo ftalosiyaninler (MPcs) kullanılarak elektrokimyasal sensör çalışmaları hız kazanmıştır. Geniş potansiyel aralığında kullanılması sebebiyle birçok analitin tayinlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca hibrit sensörlerin geliştirilmesinde ve uygulanmasında büyük ilgi görmektedirler [2].

Üstün katalitik özelliklerinden dolayı analitik uygulamalarda tercih edilen ftalosiyaninler ve metalo ftalosiyaninler Co(II), Fe(II), Fe(III) Cu(II), Ni(II), Mn(II) gibi geçiş metalleri en yaygın olarak dönor atom olarak kullanılmış ve bağlayıcı rolünü üstlenmiştir (modifiye edici) [2]. Olağanüstü özelliklere sahip ve modifiye edici malzeme olarak kullanan Pc'lerin birçok farklı elektrokimyasal çalışma literatürde mevcuttur. Pc'nin tek dezavantajı, yarı iletken olarak kullanıldıklarında düşük iletkenliğe sahip olmalarıdır. Bundan dolayı doğrudan sensör bileşeni olarak kullanılması mümkün değildir. Sonuç olarak, Pc ile iletkenliği yüksek bir malzeme birleştirilerek yeni bir hibrit malzeme geliştirilmektedir. Burada Pc'lerin katalitik özelliklerinden dolayı sensör hassasiyetini artıracağı düşünülmektedir.

Pc's ve türevlerine dayalı modifiye elektrotların üretiminde esas olarak iki ana teknik kullanılmaktadır. Birincisi, DMF, DMSO veya uygun Pc çözücü içerisinde süspansiyonun elde edilmesidir. Daha sonra doğrudan elektrot yüzeyine uygulandığı ve Pc ile camsı karbon elektrot (GCE), karbon pasta elektrot (CPE) ve diğer ana elektrotlar arasında fiziksel bir etkileşimin olduğu damla-kurut ve elektrodepozition tekniklerdir. İkinci yöntem daha karmaşıktır ve kompozit sensör geliştirilmesinde kovalent bağ etkin rol oynar. Burada -COOH veya -NH2 gibi fonksiyonel gruplara sahip MWCNT veya SWCNT genellikle Pc ilk önce reaksiyona sokulur ve böylece Pcs-MWCNTP hibrid malzemesi elde edilir [3]. Daha sonra, bu hibrid malzemesi GCE, CPE ve MWCNTPE gibi ana elektrot yüzeylerine damla-kurut veya elektrodepozisyon tekniklerini kullanılarak yeni nesil elektrokimyasal sensörler geliştirilir. Ayrıca, nadir olarak görülen ve hibridizasyon (Hibritleşme) olarak bilinen π-π etkileşimi olarak kovalent olmayan bağa dayalı Pcs ve karbonlu malzemelerle kompozit sensörler üretimine de literatürde rastlamak mümkündür[4].

Anahtar Kelimeler: Ftolasyin, nanosensör, hibrit elektrot, elektrokimya

Kaynaklar

1) Mukherjee, D., Manjunatha, R., Sampath, S., Ray, A. K. (2016) Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. In Materials for Chemical Sensing; Springer: Cham, 165–226.

2) Demir, E., Silah, H., Uslu, B. (2020) Phthalocyanine Modified Electrodes in Electrochemical Analysis. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1-37.

3) Demir, E., Göktug, O., İnam, R., Doyduk, D. (2021) Development and characterization of iron (III) phthalocyanine modified carbon nanotube paste electrodes and application for determination of fluometuron herbicide as a electrochemical sensor. Journal of Electroanalytical Chemistry 895, 115389.

4) Neelgund, G. N., Oki, A., Luo, Z. (2014). ZnO and Cobalt Phthalocyanine Hybridized Graphene: Efficient Photocatalysts for Degradation of Rhodamine B. Journal of Colloid and Interface Science, 430, 257–264.

İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Polimerizayonu ile Sensör Hazırlanması

Fatma AĞIN*[a], Gökçe ÖZTÜRK[b]

*[a]*Karadeniz Teknik Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, fagin@ktu.edu.tr*

Özet

Son yıllarda elektrot modifikasyonunda dikkat çeken iletken polimerler, kararlılıkları, tekrarlanabilirlikleri, elektrot yüzeyine güçlü tutunma ve elektrokimyasal homojen birikme özelliklerinden dolayı elektrokimyasal sensörler için ideal bir destek materyal olarak düşünülmektedirler[1]. Modifiye elektrotların hazırlanmasında elektropolimerizasyon ile polimer oluşturma tekniği, elektrokimyasal parametrelerin ayarlanabilmesi bakımından (film kalınlığı kontrolü v.b. gibi) mükemmel bir tekniktir. Organik boyalardan, nötral kırmızısı[2], tolidin mavisi[3], alizarin kırmızısı[4], Nil mavisi[5] elektrokimyasal sensör hazırlamak için elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerleri elde edilen boyar madde grubu monomerlerinden bazılarıdır. Elektroaktif polimerlerle modifikasyon işlemi yapılmış elektrotların incelenip geliştirilmesi ve bu elektrotların karakterizasyonunun yapılması ile ilgili çalışmalar literatürde oldukça fazladır.

Azo boyar maddeler, fenazinler, fenoksazinler ve fenotiyazinler gibi boyar maddeler elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Polimer filmlerinin elektrot modifikasyonunda kullanımı, polimerin redoks ara yüzeyi olarak davranması nedeniyle elektrotun elektrokatalitik özelliklerinin artmasına yol açar. Bu nedenlerden dolayı iletken polimerler tek başına ya da kombine halde elektrot modifikasyonunda oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Poli (Nil mavisi)'nin elektropolimerizasyonu ile camsı karbon elektrotun modifikasyonu buna örnek bir çalışmadır. Poli(Nil mavisi) modifiye elektrot kullanılarak guaifenesinin elektro-oksidasyon yönündeki davranışları incelenmiş ve tayin çalışması yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektropolimerizasyon, iletken polimer, modifikasyon, sensör.

Kaynaklar

1) Doblhofer, K. (1980). Electrodes covered with thin, permeable polymer films. Electrochimica Acta, 25, 871-878.

2) Yogeswaran, U., Chen, S. M. (2007). Separation and concentration effect of f-MWCNTs on electrocatalytic responses of ascorbic acid, dopamine and uric acid at f-MWCNTs incorporated with poly (neutral red) composite films. Electrochimica Acta, 52, 5985-5996.

3) Zeng, J. X., Wei, W. Z., Wu, L., Liu, X. Y., Liu, K., Li, Y. (2006). Fabrication of poly(toluidine blue O)/carbon nanotube composite nanowires and its stable low-potential detection of NADH. Journal of Electroanalytical Chemistry, 595, 152-160.

4) Wu, K. B., Hu, S. S. (2004). Deposition of a thin film of carbon nanotubes onto a glassy carbon electrode by electropolymerization. Carbon, 42, 3237-3242.

5) Du, P., Zhou, B., Cai, C. X. (2008). Development of an amperometric biosensor for glucose based on electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at the single-walled carbon nanotube/nile blue A nanocomposite modified electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry, 614, 149-156.

Moleküler Baskılanmış Polimer Bazlı Elektrokimyasal Biyomimetik Sensörlerin Hazırlanması

Sevinç KURBANOĞLU[*a,b], Aysu YARMAN

[*a]*Ankara University, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, 06560, Ankara TURKEY*

[*b]*University of Potsdam, Institute of Biochemistry and Biology, Karl-Liebknecht-Strasse 24-25, 14476 Potsdam, Germany (Guest Lecturer), skurbanoglu@gmail.com*

Özet

Biyolojik olarak aktif maddeler ve biyolojik hedef arasındaki etkileşim, her iki partnerin yapısal tamamlayıcılığına dayanır. Hedef moleküllerin antikorlar ve enzimler tarafından moleküler olarak tanınması, nükleotidler, aptamerler, veya moleküler baskılanmış polimerlerin (MIP'ler) toplam sentezi temelinde yapay bağlayıcılar ve katalizörler tarafından taklit edilmiştir. Moleküler baskılama, ilgilenilen molekül için seçici tanıma bölgelerine sahip sentetik polimerler hazırlamak için kullanılan bir yöntemdir. Moleküler baskılamada, fonksiyonel monomerler, baskılı polimerin sentezi öncesinde ve sırasında tanınması gereken molekül ile spesifik olarak etkileşime girer. MIP, hedef molekül eşliğinde fonksiyonel monomer(ler)in polimerizasyonu ya da ilave bir çapraz bağlayıcı ile reaksiyon yoluyla oluşturulur. Hedef molekülün polimerden uzaklaştırılması, polimer yapısında hedef için "kimyasal ve topolojik bir "bellek" oluşturur. Hedef molekülün (analitin) varlığında fonksiyonel monomerlerin polimerize edilmesi ve bu hedef molekülün çıkarılmasının ardından, polimerik bir ağda, hedef molekülün boyutuna, şekline ve işlevselliğine karşılık gelen bağlanma boşlukları oluşturulur ve bu boşluklara yeniden analitin bağlanması sağlanır [1,2].

Oluşan polimer, baskılanan molekülün geri bağlanmasında yüksek bir seçimlilik gösterir. Analitik kimyadaki en önemli nokta, özellikle girişim yapan maddelerin varlığında düşük analit konsantrasyonlarında seçiciliktir. MIP'lerin çok sayıda eser bileşiğin seçici ve hassas tayini, gıda endüstrisi, biyoteknoloji, çevre, ilaç endüstrisi ve hastalıkların teşhisi için sağlık hizmetleri gibi birçok alanda geniş uygulamaları bulmaktadır. MIP'ler, hazırlaması kolay, düşük maliyetli ve yeniden kullanılabilirler, ayrıca seçici tanıma kabiliyetine ve yüksek stabiliteye sahiptirler, analite özel biyomimetik yapılardır [1,2].

Fiziko/kimyasal sensörler, biyosensörler ve biyoçipler yeni nesil analitik araçlar olarak düşünülmektedir. Biyosensörler, enzimler, antikorlar ve nükleik asitler gibi biyolojik bir tanıma elemanının dönüştürücü entegrasyonu ile karakterize edilir. Bu tanıma elemanlarının biyolojik olarak esinlenilmiş veya biyolojik olarak türetilmiş katalizörler veya minienzimler, moleküler olarak baskılanmış polimerler gibi bağlayıcılarla yer değiştirmesi, biyomimetik sensörlerin temelidir. Dolayısıyla moleküler baskılı polimer bazlı sensörler biyosensör değildir, biyomimetik sensörlerdir [1,2].

Elektrokimyasal MIP sensörü hazırlama aşamaları, polimerizasyon, hedef molekülün uzaklaştırılması ve hedef molekülün tekrar bağlanması olarak sınıflandırılabilir. Elektropolimerizasyonun en büyük avantajı, elektrooksidasyon sırasında yükü basitçe ayarlayarak polimer kalınlığının kontrolüdür. o-Fenilendiamin (o-PD), çok sayıda substrat materyali üzerinde kolaylıkla elektropolimerize edilebilen, yüksek kimyasal ve mekanik stabiliteye sahip uygun bir film oluşturabilen bir monomerdir. Poli(o-fenilendiamin) yarı iletken bir polimerdir ve o-PD'nin asidik-sulu çözeltilerinden elektrokimyasal veya kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile kolayca elde edilebilir. Bu özellikler o-PD'yi MIP sensörlerin hazırlanması için yaygın olarak tercih edilen bir monomer haline getirir [3].

Yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Böylelikle elde edilen polimerik yapı, kalıp molekülün yani analitin üç boyutlu kimyasal yapısını tanıyan ve oldukça seçici özellik taşıyan bir akıllı malzeme elde edilir. Analitin üç boyutlu kimyasal yapısını tanıyan ve oldukça seçici özellik taşıyan yüzey ortamına hedef molekül ilave edilir ve bağlanması takip edilir [1,2].

Anahtar Kelimeler: moleküler baskılanmış polimer, nanosensör, biyomimetik sensör, elektrokimya

Kaynaklar

1) Yarman, A., Kurbanoglu, S., Zebger, I., & Scheller, F. W. (2021). Simple and robust: The claims of protein sensing by molecularly imprinted polymers. Sensors and Actuators B: Chemical, 330, 129369.

2) Yarman, A., Kurbanoglu, S., Jetzschmann, K. J., Ozkan, S. A., Wollenberger, U., & Scheller, F. W. (2018). Electrochemical MIP-sensors for drugs. Current medicinal chemistry, 25(33), 4007-4019.

3) Bozal-Palabiyik, B., Erkmen, C., & Uslu, B. (2020). Molecularly imprinted electrochemical sensors: Analytical and pharmaceutical applications based on ortho-phenylenediamine polymerization. Current Pharmaceutical Analysis, 16(4), 350-366.

Indiyum Kalay Oksit Temelli Immunosensörlerin Üretimi ve Örnek Uygulamaları

Elif BURCU AYDIN

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi NABİLTEM Merkezi Araştırma Laboratuvarı, ebbahadir@nku.edu.tr

Özet

Indiyum kalay oksit (ITO) sıklıkla kullanılan transparent iletken oksit ince filmdir ve farklı teknolojilerde iyi elektriksel iletkenlik ve optik tranparan özelliğinden dolayı kullanılmaktadır. Transparan iletken oksitleri (TCO) ilk kez Badeker isimli araştırmacı, iyi bir iletkenlik ve düşük ışığı absorblama yeteneğinden dolayı kullanmıştır. İlk kullanılan TCO, CdO'tir ve Cd metali kullanılarak hazırlanmıştır. Cd'un toksik özelliğinden dolayı şu an kullanılmamaktadır.

Kalay doplanmış indiyum oksit; diğer adıyla indiyum kalay oksit olarak bilinir ve üretimi indiyum elementinin varlığına bağlıdır. Kalay oksit ilk kez 1937 yılında ileri oksidasyon metodu ile depolanmıştır. ITO, indiyum (III) oksit (In2O3) ve kalay (SnO2)'nin 9:1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanır.[1] Dünya pazarında 2020 yılında ITO'nun market değeri 2759.25 milyon USD ve 2027'nin sonuna kadar 4.89% ile büyümesi bekleniyor.[2] Direk akım/radyo frekans magnetron püskürtme, iyon ışın püskürtme, elektron ışın buharlaştırma, kimyasal buhar depolama ve kimyasal solüsyon depolama yöntemleri hazırlanmasında kullanılır. Sıklıkla kimyasal depolama tekniği, daldırma veya döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanır. ITO, iyi optik transparanlık, geniş çalışma penceresi, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük maliyet, kararlı elektrokimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı biyosensör teknolojisinde kullanılmaktadır. Çok sayıda biyosensor polietilen tereftalat (PET) ve cam yüzeye kaplanarak hazırlanmıştır.[1]

ITO elektrotların modifikasyonunda 4 farklı stratejileri kullanılmaktadır; kendiliğinden oluşan tabakalar (SAM) ile modifikasyon, döndürerek kaplama (spin-coating), elektropolimerizasyon ve elektrodepolama. Kendiliğinden oluşan tabakalar (SAM) ile modifikasyon tekniğinde, biyotanıma elementlerinin immobilizasyonu için fonksiyonel ara yüzey tabakaları oluşturur. Çeşitli silanlayıcı ajanlar ve polimer çözeltileri elektrot modifikasyonunda kullanılır.[3] Döndürerek kaplama tekniğinde, az miktarda ara yüzey olarak kullanılacak materyalin elektrot üzerine damlatılıp yüksek hızda döndürülür. Merkezkaç kuvveti sayesinde substrat yüzeyinde ince film oluşur.[4] Elektropolimerizasyon tekniği, iletken monomerlerin (pirol, tiyofen, anilin) elektrot yüzeyinde polimerleştirilmesine dayanır. Elektrokimyasal depolama tekniği, nanopartiküllerin ve nanokompozitlerin ITO yüzeyinde direk elektrokimyasal depolanmasına dayanır.[1]

Anahtar Kelimeler: indiyum kalay oksit, döndürerek kaplama, elektropolimerizasyon

Kaynaklar

1) Aydın, E.B., Sezgintürk, M.K. (2017). Indium tin oxide (ITO): a promising material in biosensing technology, TrAC Trends in Analytical Chemistry 97, 309-315.

2)https://www.marketwatch.com/press-release/indium-tin-oxide-ito-market-at-489-of-cagr-research-with-detailed-insights-business-profiles-global-forecast-2021-2027-2021-10-20

3) Aydın, E.B., Aydın, M., Sezgintürk, M.K. (2017). A highly sensitive immunosensor based on ITO thin films covered by a new semi-conductive conjugated polymer for the determination of TNFα in human saliva and serum samples, Biosensors and Bioelectronics 97, 169-176.

4) Aydın, M., Aydın, E.B., Sezgintürk, M.K. (2017). A highly selective electrochemical immunosensor based on conductive carbon black and star PGMA polymer composite material for IL-8 biomarker detection in human serum and saliva, Biosensors and Bioelectronics 117, 720-728.

KATILIMCI LİSTESİ

ADI	SOYADI	KURUMU
Abdurrahman	AKDAĞ	Harran Üniversitesi
Adem	NECİP	Iğdır Üniversitesi
Adem	KAYA	Dumlupınar Üniversitesi
Ali Akbar	HUSSAİNİ	Selçuk Üniversitesi
Aleyna	YAVUZDOĞAN	Ege Üniversitesi
Ayşe Betül	ALTUN	Selçuk Üniversitesi
Ayşenur	ÖZTÜRK	Atatürk Üniversitesi
Aycan	BAŞ	Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi
Baha	ÖNDEŞ	Aksaray Üniversitesi
Barış	ŞENCEOL	Ankara Hacı Bayram Veli üniversitesi
Bekir	ÇOKSEVİM	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Bingül	KURT URHAN	Gebze Teknik Üniversitesi
Birol	IŞIK	Yıldız Teknik Üniversitesi
Burcu	TAN	Çanakkale 18 Mart Üniversitesi
Büşra	TORUN	Çanakkale 18 Mart Üniversitesi
Cemal	ERTAŞ	Aksaray Üniversitesi
Cem	ERKMEN	Ankara Üniversitesi
Çağan	TOMUR	Hacettepe Üniversitesi
Çağrı	TARTAN	Gazi Üniversitesi
Çiğdem	KANBEŞ DİNDAR	Ankara Üniversitesi
Dilhan	HACIOĞLU	Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Ebrar	DOKUR	Yıldız Teknik Üniversitesi
Ebru	YENİLMEZ	Çukurova üniversitesi
Elif	ÇALIK KAYIŞ	Gazi üniversitesi
Elif	ERÇARIKÇI	Atatürk Üniversitesi
Elif	ÖZTÜRK	Hacettepe Üniversitesi
Elif	TEMUR	Atatürk Üniversitesi
Elif	ULUKAN	Namık Kemal Üniversitesi
Emine	YILDIRIM	Gazi Üniversitesi
Erkut	YILMAZ	Aksaray Üniversitesi
Ertuğrul	CEYRAN	Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi
Esma	YILDIZ	Ege Üniversitesi
Esra	ATALAY MOLLAMEHMETOĞLU	Atatürk Üniversitesi
Esra	OĞUZ	Gazi Üniversitesi
Ezgi	TOPÇU	Atatürk Üniversitesi
Fatih	TOZOĞLU	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Feyza	TUBA EROĞLU	Selçuk Üniversitesi
Funda	ÖZTÜRK	Namık Kemal Üniversitesi
Gamze	EMİR	Çanakkale 18 Mart Üniversitesi
Gamze	SORKULU	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Gamzenur	ÖZSİN	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Gülcan	ÜNER	Gazi Üniversitesi
Gülşah	ÖZTÜRK	Selçuk Üniversitesi
Gülşen	SAĞLIKOĞLU	Çanakkale 18 Mart Üniversitesi
Gökçenur	ÇAKMAK	Süleyman Demirel Üniversitesi
Gökçe	ÖZTÜRK	Karadeniz Teknik Üniversitesi
Hanife	ÖZDEŞ	Kocaeli Üniversitesi
Hatice	DİNÇ	Selçuk Üniversitesi
Hossain Bakhsh	NAZARI	Atatürk Üniversitesi
Hülya	MERCAN(SİLAH)	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Hülya	ÖZTÜRK DOĞAN	Atatürk Üniversitesi
Hüseyin	ŞENTÜRK	Ege Üniversitesi
İbrahim	FİLAZİ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Kader	DAĞCI KIRANŞAN	Atatürk Üniversitesi
Kazim	KÖSE	Hitit Üniversitesi
Kezban	KARTLAŞMIŞ	Çukurova Üniversitesi
Kübra	ÖZDEMİR	Hacettepe Üniversitesi
Melisa	YILDIRIM	İzmir Katip Çelebi Üniversitesi
Mehmet	GÜNEŞ	Aksaray Milli Eğitim Müdürlüğü
Merve	AKTÜRK	Ege Üniversitesi
Merve	ÇALIMCI	Gazi Üniversitesi
Merve	TURĞUT	Selçuk Üniversitesi
Miray	KARAGÖZ	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi
Muhammet	FIRAT	Milli Eğitim Bakanlığı
Mustafa	DURAK	Gazi Üniversitesi
Mustafa Ali	GÜNGÖR	Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi
Mustafa Mert	ARSLAN	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Nagihan	BEBEK	Sakarya Üniversitesi
Nazife	ASLAN	Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi
Neriman Işıl	TURHAN	Selçuk Üniversitesi
Netice	KÜÇÜK	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Nida	AYDOĞDU	Afyonkarahisar Üniversitesi
Niran Öykü	ERDOĞAN	Ankara Üniversitesi
Oğuz	TANZER	Sağlık Bilimleri Üniversitesi
Okan	DEMİREL	Metrohm
Olgun	ÇIRAK	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Onur	İNAM	Gazi Üniversitesi
Onur Can	BODUR	Gazi Üniversitesi
Ozan	KARAKAYA	İstanbul Teknik Üniversitesi
Ömer Faruk	ÜNAL	Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi
Ömer Faruk	TUTAR	İstinye Üniversitesi
Özge	AKYAZI	Gazi Üniversitesi
Özge	GÖRDÜK	Yıldız Teknik Üniversitesi
Pakize Melek	BURDURLU	Selçuk Üniversitesi
Pınar	SEYİTDANLIOĞLU ŞİRİN	Hacettepe Üniversitesi

Pınar	UYAN	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Saliha	DİNÇ	Selçuk Üniversitesi
Seda	ÇINAR	Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi
Selçuk	POYRAZ	Adıyaman Üniversitesi
Selen	AYAZ	Çanakkale 18 Mart Üniversitesi
Selen	URUÇ	Yıldız Teknik Üniversitesi
Selenay	SADAK	Ankara Üniversitesi
Selin	ALTINAPA	Metrohm
Sema	TOPAL	İstanbul Teknik Üniversitesi
Sena Kardelen	DİNÇ	Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi
Serhat	TOPAL	İstanbul Teknik Üniversitesi
Sinem	EVLİ	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi
Songül	DUMAN	Erzurum Teknik Üniversitesi
Sude	ULUÇAY	Çanakkale 18 Mart Üniversitesi
Şevki Furkan	KÜÇÜKAYAR	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Şevval	KAYA	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Şeyda	ŞENTÜRK	Pamukkale Üniversitesi
Teslime	ERŞAN	Çanakkale 18 Mart Üniversitesi
Tuana	YILDIRIM	Hacettepe Üniversitesi
Tuğba Nur	KALAYCI	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Türkan	KIRAL	Gazi Üniversitesi
Uluç Yarkın	SİPAHİ	Ege Üniversitesi
Ulviye	KİLİMCİ	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi
Ümmühan Fulden	AYDIN	Çukurova Üniversitesi
Yakup	ŞİRİN	Karadeniz Teknik Üniversitesi
Yalçın	ALTUNKAYNAK	Batman Üniversitesi
Yaren	GÖKÇEL	Namık Kemal Üniversitesi
Yeliz	YAVUZ ÇELİK	Metrohm
Zehra	ÖZDEN ERDOĞAN	Yüksek İhtisas Üniversitesi
Zeriş	AKSU	Atatürk Üniversitesi
Zeynep	MURATHAN	Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu
Zeynep Aleyna	KAHRAMAN	Sağlık Bilimleri Üniversitesi
Züleyha	KUDAŞ	Atatürk Üniversitesi

ÇALIŞTAY SPONSORU

Metrohm