

Modifiye Elektrotlara Genel Bir Bakış

Bengi ÖZKAN*, İnci BİRYOL*, Zühre ŞENTÜRK*

Özet : Bu çalışmada modifiye elektrotlar sınıflandırılarak bunların teorik temelleri ve farmasötik, klinik ve çevre çalışmalarındaki uygulamalarına ait örnekler verilmiştir.

Geliş tarihi : 17.9.1992

Kabul tarihi : 19.4.1993

Anahtar sözcükler : Modifiye elektrotlar, Oksit elektrotlar, Polimer elektrotlar, Biyosensörler, Enzim elektrotları, Doku elektrotları, Bakteri elektrotları.

General Approach to Modified Electrodes

Summary : In this paper, modified electrodes have been classified and the theoretical basis of them and the examples concerning their pharmaceutical, clinical, environmental applications have been given.

Keywords : Modified electrodes, Oxide electrodes, Polymer electrodes, Biosensors, Enzyme electrodes, Tissue electrodes, Bacterial electrodes.

Giriş

Son yıllarda elektrokimyasal analiz teknikleri özellikle voltametri ve polarografi elektronik bilimindeki gelişmelere paralel olarak ve analizlerde sağladığı bazı üstünlükler nedeniyle giderek artan bir uygulama alanına yayılmıştır. Özellikle indirgenme olaylarına oranla az incelenmiş olan elektrokimyasal yükseltgenme olaylarının bu yöntemlerle incelenmesi, mekanizmalarının açıklanmasına olanak sağlaması bakımından ilgi çekmiştir. Bu alanda önemli bir engel katı elektrotların kullanılmasının gerekmesi ve bu elektrotlarda da bazı moleküllerin adsorblanması nedeniyle tekrar edilebilir sonuçların ancak yorucu ön işlemlerle sağlanmasıdır. Bu noktadan hareketle modifiye elektrotlar yani özellikleri değiştirilerek geliştirilmiş elektrotlar yapılmıştır. Böylece yeterli bir tekrar edilebilirlik sağlanabildiği gibi kantitatif analizlerde duyarlılık ve seçicilik artırılmış dolayısıyla klinik analizlerde ve çevre çalışmalarında yeni ufuklar açılmıştır.

Son yıllarda mikroelektronik, mikrobilgisayar alanındaki ilerlemeler nedeniyle elektrotlar (sensörler) konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Çok önemli diğer bir faktör de biyotek-

nolojide yapılan atılımlar olup bu alandaki araştırmalar yeni ve daha ileri analiz tekniklerini gerektirmektedir. Modifiye elektrotları genel olarak ve kabaca "elektrot yüzeyinde molekül ve iyonların toplanmalarını sağlayacak bir tabakanın yer alması ile oluşurlar" diye tanımlamak yanlış olmaz¹. Elektrodun modifikasyonunun anlamı hızlandırılmış elektron transferi tepkimeleri, elektrot yüzeyinin adsorbsiyon nedeniyle zehirlenmesinin önlenmiş olması, biyokataliz ve seçimli geçirgenliğin sağlanmış olması gibi konuları kapsar. Modifiye elektrotları şöyle sınıflandırabiliriz¹.

A) Kimyasal modifiye elektrotlar

I - Oksit kaplı elektrotlar

II - Polimer kaplı elektrotlar

B) Biyolojik modifiye elektrotlar (biyosensörler)

I - Enzim elektrotları

a - Doğal izole enzim elektrotları

b - Yapay enzim elektrotları

II - Doku elektrotları

a - Hayvan dokusu elektrotları

b - Bitki dokusu elektrotları

III - Bakteri elektrotları

(*) Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, 06100 Tandoğan/ANKARA

Kimyasal Modifiye Elektrotlar

Kimyasal modifiye elektrotlar konusunda özellikle son on yıldan bu yana oldukça ileri bir bilgi düzeyine ulaşılmıştır.

I - Oksit kaplı elektrotlar :

Elektrotların modifikasyonu için metal oksit kaplaması 1969 yılından beri başarıyla uygulanmakta olan bir yöntemdir. Bu alandaki yoğun çalışmaların önce metalik anotlar, değişik üniversitelerin araştırma enstitülerinde kullanılmıştır. Klor alkali endüstrisi de bu tip araştırmaların en yoğun olduğu alanı oluşturmuştur. Ayrıca oksit kaplı metalik elektrotların anot olarak kullanılmasıyla oksijen ve klor çıkışı tepkimelerinin katalizlendiği bulunmuştur².

Bu tip elektrotlarda elektrot olarak seçilecek olan metalin üzerine kimyasal veya elektrokimyasal yolla oksit kaplama yapılmaktadır. Seçilecek metal, kullanılacak elektrokimyasal olayın niteliğine göre değişir. Örneğin, NaBr veya HBr çözeltilerinin hidrolizinde Ti, Ta, Nb gibi metaller üzerine RuO₂, TiO₂ kaplanmaktadır. Metallerin elektrokimyasal olarak saflaştırılmasında Ti, Pd alaşımı elektrot olarak kullanılmakta üzerine RuO₂+IrO₂, RuO₂+TiO₂, Ir+IrO₂ gibi katalizörler kaplanmaktadır. Günümüzde bu elektrotların kristallerinin belirli yüzeyleri üstte kalacak biçimde yönlendirilerek "yönlendirilmiş elektrot" denen şekilleri kullanılmaya başlanmıştır²⁻⁴.

II - Polimer kaplı elektrotlar :

Elektrot yüzeyini bir polimerle kaplayarak modifiye etmek voltametrik bir ölçümün seçimliliğini, duyarlılığını ve tekrar edilebilirliğini artırma amacına yöneliktir.

Elektrot iyonik bir polimerle kaplandığında⁵ redoks özelliği gösteren maddeler polimer filmdeki iyonik bölgelerle elektrostatik etkileşme sonucunda film üzerinde yoğunlaşırlar. Bu bakımdan bu teknikle sıyırma voltametri arasında bir benzerlik vardır. Bu yoğunlaşma sonucu tayin sınırı düşerek duyarlılık artar. Eğer bu tabakada incele-

nen madde yoğunlaşıyorsa bu aynı zamanda seçimliliğin de artması demektir. Yoğunlaşma işlemi metal iyonları için film içerisine bir kompleksleştirici madde yerleştirip metalle kompleksleştirmek yoluyla da yapılabilir. İyon değiştirici filmlerle elektrot kaplandığında elektrot yüzeyinde incelenecek maddenin yoğunlaştırılması iyon değiştirme prensibine göre olur. Bu tabaka aynı zamanda benzer iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunu engelleyerek seçimliliği de sağlar. Bu tip seçimlilik yüke göre olabildiği gibi moleküllerin hidrofilik ve hidrofobik oluşlarından dolayı da gerçekleşebilir. Aynı zamanda film tabakasındaki porların büyüklüğüne göre de seçimlilik olmaktadır. Bu prensiplerin her biri için elektrot yüzeyinin değişik materyalle kaplanması gerekir. Wang ve arkadaşları¹ katı elektrotları selüloz asetat ile kaplayarak tanecik büyüklüğüne göre bir seçimlilik, katyonik polivinil piridin ile kaplayarak katyonların elektrottan uzaklaşmasını sağlayan elektrostatik etkileşime dayanan seçimlilik ve kolesterol ile dope edilmiş fosfolipid tabakası oluşturan bir lipidik kaplama ile lipidik moleküllerin tepkimesi için bir seçimlilik sağlamışlardır. Elektrot yüzeyini kaplayan tabaka aynı zamanda yüzey aktif moleküller ve elektroliz ürünleri ve ara ürünleri tarafından elektrot yüzeyinin zehirlenmesini de önlemektedir.

Polimer kaplı elektrotlar kimyasal ve elektrokimyasal bakımdan aktif merkezler içerirler. Bu aktif merkezler bazı moleküllerin yüzeyde elektroaktif hale gelmesini yani indirgenme ve yükseltgenme özelliği kazanmasını sağlarken bazı sorunlar da yaratabilir. Çünkü kaplamanın hacmi ve polimer tabakasının kalınlığı dikkate alındığında bu aktif merkezlerin derişimleri son derece yüksek çıkmaktadır. Ayrıca polimer kaplı elektrotlarda adsorbsiyon sorunları da söz konusu olabilmektedir. Bu da biyolojik sistemlerde elektrodun yanıtının yavaş olmasına neden olmaktadır. Bu tip elektrotların bu sakıncalarına karşın sağladığı üstünlükleri yine de çok büyük olup pek çok alanda başarıyla kullanılmaktadırlar⁶.

Elektrotların polimerlerle kaplanması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. 1975 yılında Oyama ve Anson⁷ elektrot üzerine 50-5000 Å kalınlığında çok

başarılı bir polielektrolit kaplaması yapmışlar ancak ilk yapılan çalışmalardan biri olan bu araştırmada ayrıntıları açıklamamışlardır. Sık rastlanan bir kaplama yöntemi polimerin seyreltik çözeltisinde elektrodu belli bir süre bırakarak elektrot yüzeyinde adsorbe bir polimer filmi oluşmasını sağlamaktır⁶. Bu tip elektrotların yanıt süreleri oluşan bazı adsorbsiyon sorunlarından dolayı uzundur. Rocheleau ve Purdy⁵ camı karbon elektrot üzerine polimer kaplamayı bu yöntemle gerçekleştirmiştir. Poli (trihekzil vinil benzil amonyum klorür) ve poli (trioktil vinil poliamonyum klorür)ün kloroform içerisindeki seyreltik çözeltilerine elektrot daldırılıp çözücü uçurulunca elektrot üzerinde 1 µm kalınlığında bir polimer filmi kalmıştır. Bu filmdeki kuaterner amonyum değiştirici bölgeler altın ve civa kompleksleri gibi inorganik komplekslere ilgi göstermektedir.

Polimer kaplama monomerden yola çıkılarak elektropolimerizasyon şeklinde de yapılabilmektedir. Bu yolla oluşan film tabakalarında tanecik büyüklüğüne göre seçicilik daha iyi gerçekleştirilebilmektedir. Bu tür filmlerde geçirgenlik, elektrottan anodik işlem sırasında geçen elektriksel yüke bağlıdır¹. Polipirol'un elektrokimyasal sentezi Genies ve arkadaşları tarafından⁸, polihalopiroollerinki de Audebert ve Bidan tarafından⁹ incelenmiş olup bu çalışmalarda elektrot yüzeyinde oluşan bu kaplamanın eczacılık bakımından önemli olan bazı yükseltgenme tepkimelerinde çok iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır.

Çoğu çalışmalar göstermektedir ki elektrotların polimerlerle modifikasyonunda genellikle organik polimer filmler kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda bu elektrotların özellikle elektroanalize uygulanabilmeleri için inorganik filmler üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan çıkan sonuçlara göre kontrollü çözünen inorganik filmlerle modifiye edilen elektrotlarda kararlılık sorunu daha da azalmaktadır¹⁰.

Elektrokimyasal olarak polimer-modifiye elektrotların hazırlanmasında kare dalga voltametri gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır¹¹. Bu elektrotların karakterizasyonu pek çok spektroskopik ve elektrokimyasal teknikle yapılmaktadır.

Sık kullanılan polimer kaplı elektrotlara kısaca değinelim:

Nafion kaplı elektrotlarla ilgili incelemeler günümüzde hâlâ devam etmektedir. Nafion hem hidrofobik (teflon ve fluorokarbon içerdiğinden dolayı) hem de hidrofilik (iyonik sülfonat gruplarından dolayı) karaktere sahiptir⁷. Farmasötik analizlerde sıklıkla kullanılan iyon seçici polimer membran elektrotlar alanında da önemli çalışmalar yapılmaktadır. Genellikle bu sensörler polivinil klorür (PVC) gibi destek matriksine ilave edilmiş çözücü mediatörleriyle oluşturulan iyon çifti kompleksini içermektedir. Kullanılabilen diğer polimerler, polimetil akrilat, poliamid, poliüretan, metil metakrilat ve poli (vinil 2-metil propileter)'dir. Ancak bunlar PVC gibi yaygın olarak kullanılmazlar. Etilen-vinil asetat kopolimeri kullanılarak bazı lokal anestetik bileşikler için de bu tip elektrotlar geliştirilmiştir¹². Selüloz asetat kaplı elektrotlar hidroliz olarak porları oluşturmaktadır. Bu porlar büyüklüğü ayırarak küçük moleküllerin elektroda ulaşmasını sağlarlar¹. Hidrojen peroksitin amperometrik tayininde proteinlerin etkilerinin azaltılması için selüloz asetat uygun olmaktadır¹³.

Biyosensör olarak genellikle polimerik mikroelektrotlar kullanılmaktadır¹⁴. Ancak bu elektrotların modifikasyonu oldukça zordur. Polimer elektrotların en önemli üstünlükleri bu filmler içinde enzim ve mediatörlerin sabitleştirilmesi ve kararlılıklarının artırılmasıdır. Böylece biyolojik sistemlerde çok popüler araştırmaların yapılmasına olanak sağlamaktadırlar¹⁵. Martin ve Adams¹⁶ in vivo nörotransmitterlerin ölçümünde nafionla kaplanmış mikrografit elektrot kullanmıştır. Transmitterler fizyolojik pH'da protonlanarak nafion film içerisinde ayrılırlar. Oysa bu pH'da anyon olan askorbik asit ve dihidroksi fenil asetik asit gibi belli başlı girişim yapan maddeler nafion film tarafından uzaklaştırılırlar. Elektroaktif olmayan katyonik ilaçların indirekt tayininde de nafion film kullanılabilir. Ayrıca Oyama ve arkadaşları⁷ glukoz tayini için glutraldehit enzimini porfirin film içerisinde sabitleştirmişler ve pirolitik grafit elektrot üzerine kaplamışlardır.

Biyolojik Modifiye Elektrotlar (Biyosensörler)

Bu tip elektrotlarla biyolojik ortam tepkimelerinin reaktant ve ürünleri ölçülerek biyolojik önemi olan bileşiklerin uygun seçicilik ve duyarlılıkta tayini yapılabilir. Çoğu zaman amperometrik veya potansiyometrik sistemler elektrokimyasal biyosensörlerle birlikte kullanılır¹⁷. Biyosensörler, biyokimyasal ve fiziksel iki sistem içeren ve bir analitin derişimini, ölçülebilen bir elektriksel sinyal haline getirebilen düzeneklerdir. Bu sayede terapötik ilaçların, antijenlerin, antikorların ve metabolitlerin tayini yapılabilir.

I - Enzim elektrotları :

1961 yılında ilk enzim elektrodun sunulduğundan sonra yüzden fazla değişik sensör klinikte çok sayıda ilgili bileşiklerin ölçülmesinde kullanılmıştır. Bu sensörlerin üstünlükleri, yapılarının basit olması, düşük fiyatlı cihazlar olmaları, çok hızlı yanıt verebilmeleri, çok az numuneye çalışmaya olanak tanımalarıdır.

Enzim elektrotlar, enzim tabakasını elektrodun tespiti ile hazırlanır. Enzim elektrotlarının büyük çoğunluğunda temel elektrot olarak amonyak gazına duyarlı elektrotlar bulunmakla birlikte son zamanlarda başka elektrot sistemleri de kullanılmaktadır. Enzim; adsorbsiyon, kovalent bağlanma, jel polimer veya çapraz bağlanma yollarından biriyle elektrot yüzeyinde sabitleştirilir¹⁵. Bu yöntemlerin her birinin bazı üstünlükleri ve sakıncaları vardır. Sabitleştirme tekniklerinin seçiminden önce aşağıdaki faktörler göz önünde bulundurulmalıdır:

Biyokomponent sabitleştirildiğinde maksimum aktiviteyi gösterebilmeli, geniş pH aralığında kullanılabilir, büyük bir kararlılığa sahip olmalı, yöntem değişik yüzeyler için uygulanabilir, biyokomponentin tamamını ve birden fazlasını yüzeyde tutabilmelidir.

Elektrot yüzeyinde biyokomponentin fiziksel adsorbsiyonu enzimin sabitleştirilmesinde çok kullanılan bir yöntemdir. Fiziksel adsorbsiyon bir belirsizlik göstermeyip minimum aktivasyon

ve tam temizlenme istemektedir. Ayrıca pH değişikliklerine, sıcaklığa, iyonik kuvvetlere ve substrata duyarlılığı vardır. Elektrot üzerinde enzimin fiziksel adsorbsiyonu, ilgilenilen enzimi içeren tampon çözeltisinin buharlaştırılmasıyla yapılır.

Elektrot yüzeyine kovalent bağlanma, adsorbsiyondan daha zor olmasına karşın sabitleştirilmiş enzimin daha kararlı olmasını sağlar. Bağlanma; desteğin aktivasyonu, enzim çifti, hemen hemen enzim bağının kaldırılması şeklinde üç basamak içerir. Her bir basamak için desteğin ve biyokomponentin yapısına bağlı deneysel en iyi koşullar saptanmalıdır. Desteğin aktivasyonu kimyasal olarak sağlanır ve enzim aktifleşmiş yüzeye veya yüzey-enzim bağlantısını sağlayan iki fonksiyonlu bir maddeye bağlanır.

Jel polimer tekniği ise çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte çok çeşitli jel polimerler kullanılabilir. Polimer ve biyokomponentin birleşmesi diğer sabitleştirme işlemlerinin kullanımıyla artar. Ancak teknikte bazı sakıncalar vardır. Deneysel bazı faktörlerin kontrol edilmesi gerekir. Polimer oluşumu sırasında oluşan radikallerle biyokomponent deaktive olabilir. Ayrıca büyük difüzyonel engeller nedeniyle yanıt süresi de artar.

Fiziksel adsorbsiyon ve jel-polimerin yüzeye tesbiti sık sık çapraz bağlanma ile birlikte olur. Tek başına çapraz bağlanma da yüzeyin sabitleştirilmesi için kullanılabilir. Bu yöntemdeki zorluk membran oluşumu koşullarının kolay belirlenememesi ve çok dikkatli kontrol gerektirmesidir. pH, iyonik kuvvetler, sıcaklık, tepkime süresi kontrol edilmelidir.

Enzim elektrotlarda kullanılan enzimler, doğal olabileceği gibi yapay da olabilir. Doğal enzimler kullanılarak klinikte önemi olan pek çok bileşiğin ölçülebilmesi için elektrotlar geliştirilmiştir (Glukoz, galaktoz, üre elektrotları). Ayrıca yapay enzimlerden oluşan elektrokimyasal sensörlerin yeni tipleri üzerinde de Ho ve Rechnitz'in çalışmaları vardır¹⁷. Bu elektrotlarda yapay enzim doğal enzimin biyokatalitik aktivitesini taklit eder. Bu tip sensörlerin en önemli özelliği uzun süre kararlı

kalabilmeleri ve kofaktöre gerek duymamalarıdır. Ayrıca geniş pH aralığında da görev yapabilirler.

Günümüzde hayvan ve bitki doku parçalarının ve bakteri hücrelerinin kullanılması ile geliştirilen ve bildiğimiz enzim elektrotlara benzeyen sensörler de bulunmaktadır. Bu tip elektrotlarda dokuda veya bakteri hücresinde bulunan enzimden yararlanılır¹⁷.

II - Doku elektrotları :

Son yılların ilginç konuları arasında bulunan bu elektrotlarda bitki ve hayvan dokuları kullanılabilir. Genelde bitki dokuları hayvan dokularına göre daha düşük biyokatalitik aktiviteye sahiptirler. İzole enzim kökenlilerle kıyaslanırsa doku elektrotlarının sorunu seçiciliklerinin düşük olmasıdır. Bu olay diğer enzimlerin varlığında, çok basamaklı metabolik olayların sonucunda ortaya çıkmaktadır. İstenilmeyen enzimlerin aktivitesi uygun enzim inhibitörleri seçimiyle giderilir. Doku elektrotlarının üstün yanları yüksek kararlılık ve aktiviteye sahip ucuz cihazlar olmasıdır.

Çok seçici olan ilk doku elektrot, amonyak gazına duyarlı elektrot yüzeyine 0.5 mm kalınlığındaki domuz böbreği diliminin tutturulmasıyla yapılmıştır. Bu elektrot glutamine karşı çok iyi seçicilik gösterir. Son yıllarda çeşitli bitkilerin doku kısımları üre ve glutamin sensörleri olarak kullanılmaktadır. İlk elektrotlarda doku dilimi çalışma elektrodunun ucunda yer alıyordu ve yanıt süresi de uzundu. Ancak karbon pasta matrikse doğrudan dokunun birleştirilmesiyle oluşturulan daha kullanışlı ve duyarlı elektrotlarda yanıt süresi de kısalmıştır¹⁷.

III - Bakteri elektrotları :

Bu tip elektrotlarda ise deaminaz aktivitesinden yararlanılır. Örneğin, arjinin tayini için Rechnitz bir bakteri elektrodu tanımlamıştır. Amonyak gazına duyarlı elektrot yüzeyine kaplanan *Streptococcus faecalis*; L-arjinin'in, sitrullin ve amon-

yağa dönüşümünü katalizleyen arjinin deaminaz enzimini içermektedir¹⁷. Karube ve arkadaşları¹⁷ sefalosporin ölçümleri için mikrobiyal potansiyometrik araştırmalar da yapmışlardır. Sefalosporinaz ve *Citrobacter freundii* kullanarak sefalosporinin hidrojen iyonları oluşturma tepkimesi katalizlenip bir cam elektrotla ölçüm yapılmıştır.

Bakteri elektrotlarının izole enzim elektrotlarına üstünlükleri doku elektrotlarında olduğu gibi ön ayırma ve saflandırma işlemlerine gerek kalmadan doğrudan kullanılabilir olmalarıdır. Ayrıca bakterinin elektrot yüzeyinde üremeye devam etmesi nedeniyle enzim aktiviteleri sürekli olarak yenilenmektedir. Bu tip sensörlerin kullanımındaki sakıncalar doku elektrotları ile benzerlik gösterir¹⁷.

Günümüzde yukarıda sözü edilen biyosensörlerin dışında elektrokimyasal immun elektrotlar konusunda da çalışmalar yapılmaktadır. Bu tip sensörlerle antijen tayininde buna uyan antikor, membran üzerinde sabitleştirilir. Bu bölüme bağlanmak için örnek antijen ve enzime yapışmış antijen yarışır. Daha sonra membran yıkanarak araştırma, substrat içeren çözeltide enzim için yapılır. Aizawa ve arkadaşları¹⁸ antijen alfa-feto protein tümörünün elektrokimyasal tayini için enzim immun elektrotlar geliştirmişlerdir. Sandwich tipindeki enzim immun elektrotlar özellikle büyük antijenlerin ölçümleri için kullanılır.

Son yıllarda ortaya çıkan bir diğer kavram lipozomal immunoassay kökenli elektrokimyasal immün sensörlerdir. Lipozomlar konsantrik lipit çift tabakalarının birleştiği ufak kürelerdir. Lipozomların iç kısmı elektroaktif bir maddeyle yüklenir, dış kısmı ise tayini yapılacak antikorlar için antijenlerle kaplanır. Bu yöntemin üstünlüğü eser miktarda numune ölçümüne olanak tanınmasıdır¹⁷.

Modifiye Elektrotların Kullanım Alanları

Elektrotların modifikasyonu ile katı elektrotların kullanım alanları artmış, pek çok alana uygulanabilmeleri sağlanmıştır.

Oksit kaplı elektrotlar deniz suyu analizlerinde, klor alkali endüstrisinde, metallerin saflaştırıl-

masında ve organik elektrosentezlerde kullanılabilmektedir⁴. Yeni çalışmalarda karbon pasta elektrodun içerisine RuO₂ konularak küçük moleküllü alkollerin tayinine olanak sağlanmıştır¹⁹. Ayrıca platin ve camı karbon elektrotların modifikasyonu ile meyva sularında askorbik asit tayini de yapılabilmektedir²⁰. Bazı çalışmalar oksit kaplı elektrotların eczacılıkta da bazı alanlara uygulanabileceğini göstermektedir²¹.

Polimer kaplı elektrotlar da tetrakain, lidokain, prokain gibi bazı lokal anestetik bileşiklerin farmasötik preparatlarda doğrudan potansiyometrik tayini için kullanılır¹². İnce poli(tri hekzil vinil benzil amonyum klorür) filmi ile kaplanmış camı karbon elektrot ise ürik asite seçimli geçirgenlik gösterdiğinden in vivo çalışmalarda kullanılabilir⁵. Ayrıca polimer kaplı elektrotlarla bakır varlığında altın elementinin tayinini de yapmak olasıdır. Poli (4-vinil-piridin) aktif komponenti kullanılarak anyonik altın özellikleri anyonik bakır özelliklerinden daha baskın hale getirilir. Böylece çok yorucu olan ayırma basamaklarına da gereksinim duyulmamış olunur²².

Polimer kaplı elektrotlarla fizyolojik önemi olan glukozun tayini yapılabileceği gibi bunun için geliştirilmiş enzim elektrotlardan da yararlanılabilir. Bu tip elektrotlarda tepkime sırasındaki oksijen tüketimi veya hidrojen peroksit oluşumu glukoz derişimiyle orantılı olmaktadır¹⁷. Galaktoz ölçümü ise galaktosemi ve diğer hastalıkların tanısında çok önemlidir. Bunun için kan, plazma, serum ve ürede galaktoz tayini için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir²³. Kan ve idrar numunelerindeki üre tayini için iyon seçici veya gaz seçici değişik enzim elektrotlar geliştirilmiştir²⁴. Kreatin seviyesinin ölçümü için amonyak gazına duyarlı elektrot, sabitleştirilmiş kreatininazla birlikte kullanılabilir. Serumda kreatin tayini için multi enzim membran elektrot sistemi de geliştirilmiştir. Tıbbi öneminden dolayı vücut sıvılarında kolesterol tayini de oldukça önemlidir. Bu nedenle serumda kolesterol tayini için amperometrik-enzimatik yöntemler geliştirilmiştir²⁵. Etanol tayini ise klinikte ve adli laboratuvarlarda çok önemlidir. Bu amaçla geliştirilen enzim elektrotlarda oksijen oranındaki azalma etanol derişimiyle doğrudan orantılı olmaktadır¹⁷. Bunların dışında aminoasit¹⁷, penisilin²⁶, pürin¹⁷, ürik asit¹⁷, okzalit¹⁷, laktat²⁷, adenozin²⁸, ksantin²⁹ ve salisilatlar³⁰ seçicilik gösteren enzim elektrotlar in vivo çalışmalarda kullanılabilir.

Son yıllarda amperometrik olarak dopaminin, hidrojen peroksitin, okzalit, etanol veya fenollerin; muz, yaban turpu kökü, pancar, domates veya mantar dokularıyla modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlarla tayini yapılabilmektedir¹. Karışık doku-karbon pasta konfigürasyonuna ek olarak hızlı elektrot yanıtı için poröz karbon elektrotlar kullanılır. Örneğin, ağı cam karbonun mikroporlarında patates, mantar veya patlıcan dokuları vasıtasıyla kateşölerin için etkili sensörler bulunmuştur. Ayrıca teofilinin tayini için yapılan çalışmalar sonucunda lipozomal immunoassay kökenli elektrokimyasal immün elektrotlar geliştirilmiştir¹.

Günümüzde telemetrik olarak veya lazer ışınları ile uzaktan kumanda ile çalışan sensörlerin yapılmasına da başlanmıştır³¹.

Kaynaklar

1. Wang, J., "Modified Electrodes for Electrochemical Sensors", *Electroanalysis*, 4, 255-259, 1991.
2. Hepel, T., Pollak, F. H., O'Grady, W.E., "Chlorine Evolution and Reduction Processes at Oriented Single-crystal RuO₂ Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 133, 69-75, 1986.
3. Hepel, T., Pollak, F. H., O'Grady, W. E., "Effect of Crystallographic Orientation of Single-crystal RuO₂ Electrodes on the Hydrogen Adsorption Reaction", *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2094-2100, 1984.
4. Nidola, A., "Technological Impact of Metallic Oxides as Anodes", Trasatti, S. ed., "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", New York, Elsevier Scientific Publishing Comp., 627, 1981.
5. Rocheleau, M., Purdy, W. C., "Voltammetric Studies with Quaternary Ammonium Functionalized Polymer Film-coated Electrodes" *Electroanalysis*, 3, 935-939, 1991.
6. Patriarche, G. J., "New Trends on Modified Electrodes Application to Drug Analysis", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 4, 789-797, 1986.

7. Oyama, N., Anson, F. C., "Polymeric Ligands as a Choring Groups for the Attachment of Metal Complexes to Graphite Electrode Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 739-741, 1979; 101, 3455-3458, 1979.
8. Genies, E. M., Tsintavis, G., "Methanol Preparation by Hydrogenation of Carbon Monoxide in Presence of a Catalyst Comprising a Conductive Organic Polymer such as Polypyrrole", *J. Electroanal. Chem.*, 191, 111-126, 1985.
9. Audebert, J., Bidan, G., "Synthesis and Electrochemical Behavior of some Polymer Issued from Halogenated Derivatives of Pyrrole", *J. Electroanal. Chem.*, 190, 129-139, 1985.
10. Cox, J. A., Jaworski, R. K., Kulesza, P. J., "Electroanalysis with Electrodes Modified by Inorganic Films", *Electroanalysis*, 3, 869-877, 1991.
11. Takauchi, E. S., Osteryoung, J., "Preparation and Investigation of Polymer-modified Electrodes by Square Wave Voltammetry", *Anal. Chem.*, 57, 1768-1770, 1985.
12. Bouklouze, A. A., El-Jammal, A., Patriarche, G. J., Christian, G. D., "New Modified Polymeric Electrodes Selective to Local Anaesthetic Compounds", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 9, 393-399, 1991.
13. Sittampalam, G., Wilson, G. S., "Surface-modified Electrochemical Detector for Liquid Chromatography", *Anal. Chem.*, 55, 1608-1610, 1983.
14. Yacynych, A. M., "Microarray Electrodes as Biosensors", *Electroanalysis*, 3, 763-766, 1991.
15. Stoecker, P. W., Yacynych, A. M., "Chemically Modified Electrodes as Biosensor", *Selective Electrode Rev.*, 12, 137-160, 1990.
16. Mc Donnel, M. B., Vadgama, P. M., "Membranes: Separation Principles and Sensing", *Selective Electrode Rev.*, 11, 39-46, 1989.
17. Wang, J., "Electrochemical Biosensors", Wang, J. ed. *Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, New York, VCH Publishers, Inc., 79-105, 1988.
18. Aizawa, M., Marioka, A., Suzuki, S., "Solid-phase Luminescent Enzyme Immunoassay of IgG and Anti-IgG Using a Transparent and Nonporous Antibody-bound Plate", *Anal. Chim. Acta*, 115, 61, 1980.
19. Leech, D., Wang, J., Smyth, M. R., "Electrocatalysis and Flow Detection of Alcohols at Ruthenium Dioxide-modified Electrodes", *Electroanalysis*, 3, 37-42, 1991.
20. Kulys, J., Drungiliene, A., "Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid at Chemically Modified Electrodes", *Electroanalysis*, 3, 209-214, 1991.
21. Biryol, I., Dermiş, S., "Electrochemical Analysis of Some Phenothiazin Derivatives I: Chlorpromazine HCl", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 6, 725-735, 1988.
22. Riley, P. J., Wallace, G. G., "Determination of Gold Using Anion-Exchange-based Chemically Modified Electrodes", *Electroanalysis*, 3, 191-195, 1991.
23. Taylor, P. J., Kmetec, E., Johnson, J. M., "Design, Construction and Applications of a Galactose Selective Electrode", *Anal. Chem.*, 49, 789, 1977.
24. Guilbault, G. G., Montalvo, J. G., "Determination of Urea in Blood and Urine with a Urea-sensitive Electrode", *Anal. Chim. Acta.*, 52, 287, 1970.
25. Hahn, Y., Olson, C. L., "Amperometric Enzymatic Determination of Total Cholesterol in Human Serum with Tubular Carbon Electrodes", *Anal. Chem.*, 51, 444, 1979.
26. Papariello, G. J., Mukherji, A. K., Shearer, C. M., "A Penicillin Selective Enzyme Electrode", *Anal. Chem.*, 45, 790, 1973.
27. Bladel, W. J., Jenkins, R. A., "Study of a Reagentless Lactate Electrode", *Anal. Chem.*, 48, 1240, 1976.
28. Deng, I., Enke, C., "Adenosine-selective Electrode", *Anal. Chem.*, 52, 1937, 1980.
29. McKenna, K., Brajter-Toth, A., "Tetrathiafulvalene Tetracyano-quinodimethane Xanthine Oxidase Amperometric Electrode for the Determination of Biological Purines", *Anal. Chem.*, 59, 954, 1987.
30. Fonong, T., Rechnitz, G. A., "Enzyme Electrode for the Determination of Salicylate", *Anal. Chim. Acta*, 158, 357, 1984.
31. Rechnitz, G. A., "Biosensors into the 1990s", *Electroanalysis*, 3, 73-76, 1991.

Doğru olan şeyi gördüğün halde yapmamak, cesaretsizliktir.

Konfiçyüs