

Elektrokataliz

İnci BİRYOL*°, Bengi USLU*

Elektrokataliz

Özet : Elektrokimyasal olayların katalizlenmesi, çözeltilerdeki bir katalizör veya elektrot yüzeyindeki katalizörle gerçekleşmektedir. Bu makalede, genellikle, elektrokataliz sözcüğünün ifade ettiği elektrot-elektroaktif madde etkileşimi sonucu oluşan elektrokataliz olayları göz önüne alınmış ve bunlara ait kinetik parametreler açıklanmıştır. Ayrıca elektrokatalizör tipleri özetlenmiş ve elektrokataliz olayları ile ilgili örnekler verilmiştir.

Anahtar kelimeler : Elektrokataliz, heterojen kataliz, kemisorbsiyon, modifiye elektrot.

Geliş : 18.6.1996

Düzeltilerek geliş : 30.9.1996

Kabul : 30.9.1996

Electrocatalysis

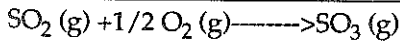
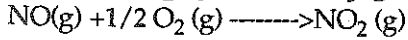
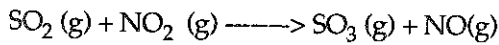
Summary : The catalysis of an electrochemical reaction occurs by means of a catalyst either being in solution or on the electrode surface. In this paper the electrocatalytic reactions, which as the word electrocatalysis generally expresses, taking place by the electrode-electroactive substance interaction were considered, and the kinetic parameters of these type of reactions were explained. In addition, the types of electrocatalysis were summarized and some examples about the electrocatalytic reactions were given.

Key words: Electrocatalysis, heterogeneous catalysis, chemisorption, modified electrode.

Giriş

Bir çok kimyasal reaksiyon termodinamik olarak mümkün olmasına karşın çok yavaş yürür, böyle reaksiyonların yararlı olabilmesi için hızlarının bir kaç kez artırılması gerekir. Hızı değiştiren maddelere "katalizör" denir. Katalizör sözcüğü genel olarak hız arttırıcı maddeler için kullanılır. Hızı azaltan maddelere "inhibitör" denir. Katalizörün bir özelliği de girdiği reaksiyondan değişmeden çıkmasıdır^{1,2}.

Homojen kataliz tek fazda oluşan reaksiyonları ilgilendirir. Örneğin, SO₂ ile O₂ arasındaki reaksiyona NO₂ konursa reaksiyon hızlanır.



Burada NO₂ katalizörü reaksiyona katılmış fakat değişikliğe uğramamıştır. Bir kimyasal reaksiyonun hızını etkileyen faktörler; etkin çarpışma sayısı, aktivasyon enerjisi, sıcaklık ve derişimdir. Sıcaklık arttığında reaksiyon hızı artar ve ortamdaki maddelerin termodinamik özelliklerine bağlı olarak denge konumu da değişir. Burada önemli olan nokta en uygun sıcaklıkta, en büyük verimle en kısa sürede reaksiyon ürünleri elde etmektir. Bunun için sabit sıcaklık ve derişimde reaksiyon hızını arttırmanın yolları araştırılmış ve tek yolun aktivasyon enerjisini düşürmek olduğu bulunmuştur¹.

Heterojen katalizde ise olay gözenekli maddelerin iç ve dış yüzeylerindeki aktif merkezlerde olur. Katı yüzeyde bulunan sivri uçlar, dar kanallar, yapı hataları veya çukurlarda reaksiyona giren madde molekülleri tutunurlar. Katı katalizörün adsorbilama yeteneği ne kadar fazla ise kataliz gücü de o kadar fazladır. Kataliz olaylarında önemli olan adsorbisyon

* Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 06100, Tandoğan-ANKARA

° Yazışma Adresi : Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 06100, Tandoğan-ANKARA

türü kemisorbsiyondur³. Moleküller arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri derecesinde bir bağ kuvvetine sahip olan fiziksel adsorbsiyondan farklı olarak, kemisorbsiyonda kimyasal bağlar derecesinde bir bağlanma söz konusudur. Kataliz olayında hiç olmazsa reaksiyona giren maddelerden biri kemisorbe olmuştur. Bazı katalitik olaylarda reaksiyona giren maddelerden birisi fiziksel adsorbe olmuştur ve bu madde yüzeyde kemisorbe olmuş başka bir molekülle reaksiyona girmektedir. Heterojen katalize ait bazı örnekler doymamış organik bileşiklerin nikel katalizör üzerinde hidrojenlenmesi, azot ile hidrojenin demir üzerinde amonyak oluşturması gibi reaksiyonlardır.

Bir heterojen kataliz şu basamaklar üzerinden yürümektedir:⁴

I-Reaksiyona giren maddeler katalizör yüzeyine difüzenir.

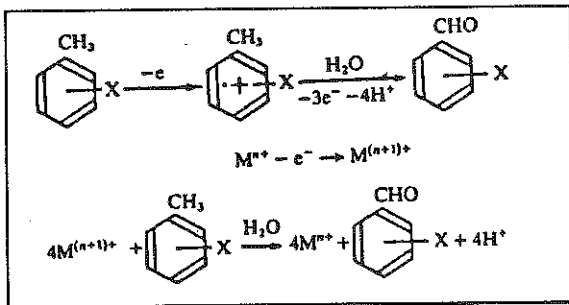
II-Katalizör yüzeyinde bu maddeler fiziksel veya kimyasal olarak adsorblanır.

III-Katalizör yüzeyinde reaksiyon olur.

IV-Reaksiyon ürünleri katalizör yüzeyinden ayrılır.

V-Katalizör yüzeyinden ayrılan ürünler reaksiyon ortamına difüzenir.

Bir elektrot reaksiyonunun katalizlenmesi elektrolit içerisinde çözülmüş bir madde yardımı ile de olabilir. Buna ait örnekler toluenlerin benzaldehite yükseltgenmesidir. Sulu çözeltide toluenlerden bir elektrotun ayrılması olayının yüksek aşırı gerilimle ve düşük hızla yürüdüğü bilinmektedir. Fakat çözeltide Ag^+ , Ce^{+3} , Mn^{+2} , Co^{+2} gibi bir metalin ilavesi reaksiyon mekanizmasını değiştirir (Şekil 1).



Şekil 1. Toluenlerin benzaldehite yükseltgenmesi.

Böylece reaksiyon $M^{n+} / M^{(n+1)}$ çiftinin potansiyelinde yürür. Bununla beraber elektrokataliz terimi genellikle yükseltgenme veya indirgenme olaylarının elektrot yüzeyi ile bağ oluşturarak yürüdüğü veya hiç olmazsa reaksiyona giren madde, ara ürünler

veya ürünlerin elektrotla kuvvetle etkileştiği sistemler için kullanılır. Bu tip olaylarda elektrot, elektrot reaksiyonunun oluşabileceği bir ortamdır ve elektrot, çözünme ve madde taşınması olayları dışında değişmeden kalır. O halde bir elektrot, yük aktarımı reaksiyonu için bir katalizördür. Yani elektrot bir "yük aktarımı" katalizörü veya elektrokatalizördür⁴.

Heterojen kimyasal reaksiyonun hızı (1) denklemi ile verilmiştir.

$$v = \frac{k \cdot T}{h} \cdot C \cdot e^{-\Delta G^{o*}/RT} \quad (1)$$

Elektrokatalitik hız ise aşağıdaki şekilde verilir.

$$v = \frac{i}{n \cdot F} = \left(C \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{o*}/RT} \right) \cdot e^{\vec{\alpha} \cdot F \cdot \Delta \phi / RT} \quad (2)$$

Burada v hızı, i akımı göstermektedir. Bir elektrokimyasal reaksiyonda hızın akımla orantılı olduğu görülüyor. ΔG^{o*} , aktivasyon serbest enerjisi, $\vec{\alpha}$, katodik olayın transfer katsayısı, $\Delta \phi$, potansiyeldir. Reaksiyon hızının potansiyele bağlı olması büyük avantaj sağlar. Ara yüzeydeki bu potansiyel farkını değiştirerek bazı hallerde reaksiyon hızını 10 kattan fazla arttırmak mümkün olur. Kimyasal bir reaksiyonda sıcaklığı değiştirerek bu kadar büyük bir artış sağlanamaz. Elektrokataliz ile heterojen kataliz arasındaki diğer bir fark da elektrokatalizde ara yüzeyde reaksiyona katılmayan iyon ve çözücü moleküllerinin bulunmasıdır. Genellikle reaksiyon hızını etkileyen bu maddeler ihmal edilemez ve etkileri aynı çözeltide, değişik elektrot maddelerinde değişik olur.

İki tip kataliz olayı aşağıdaki tabloda karşılaştırılmıştır:⁵

Tablo I: Kimyasal kataliz ve elektrokataliz olaylarının özelliklerinin karşılaştırılması.

	KİMYASAL KATALİZ	ELEKTROKATALİZ
Hızın bağlı olduğu faktörler	$e^{-\Delta G^{o*}/RT}$	$e^{-\Delta G^{o*}/RT} e^{\vec{\alpha} \Delta \phi / RT}$
Potansiyele bağlılık	Yok	Var
Sıcaklığa bağlılık	Var	Var
Aktivasyon enerjisi k cal/mol	10-100	5-35
Çalışma sıcaklık aralığı	Genellikle 150°C'nin üstü	Genellikle 150°C'nin altı

(2) denklemi

$$i = n \cdot F \left(C \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{o*}/RT} \right) \cdot e^{\vec{\alpha} \cdot F \cdot \Delta \phi / RT}$$

şekline getirilip $\vec{k} = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{o*}/RT}$ değeri yerine konursa (k , kimyasal hız sabiti)

$i = n \cdot F \cdot C \cdot \vec{k} \cdot e^{-\vec{\alpha}F \cdot \Delta\phi / RT}$ değeri bulunur.

$\Delta\Phi - \Delta\Phi_e = \eta$ (η , aşırı gerilim; $\Delta\phi$, herhangi bir andaki potansiyel farkı, $\Delta\Phi_e$ denge potansiyeli) değeri eşitlikte yerine konduğunda,

$i = n \cdot F \cdot C \cdot \vec{k} \cdot e^{-\vec{\alpha}F \cdot (\Delta\Phi_e + \eta) / RT}$ bulunur.

$i_o = n \cdot F \cdot C \cdot \vec{k} \cdot e^{-\vec{\alpha}F \cdot \Delta\Phi_e / RT}$ olarak alınırsa (3)

$i = i_o \cdot e^{-\vec{\alpha}F \cdot \eta / RT}$ (4) denklemi elde edilir.

Burada i_o denge potansiyelindeki akım yoğunluğu olup "yük değişimi akım yoğunluğu" adını alır. (4) nolu denklemin logaritması alınarak,

$$\log i = \log i_o - \frac{\vec{\alpha} \cdot F \cdot \eta}{2.303R \cdot T} \quad (5) \text{ elde edilir.}$$

(3) nolu denklemden görüldüğü gibi reaksiyon hız sabiti yük değişimi akım yoğunluğu içerisinde yer alır.

O halde iki katalizörün bağıl etkinlikleri i_o değerlerini aynı koşullar altında karşılaştırarak bulunabilir. 4 nolu denklem 1 ve 2 nolu katalizörler için yazılıp oranlanırsa,

$$i_1 = (i_o)_1 \cdot e^{-\vec{\alpha}_1 \cdot F \cdot \eta / RT}$$

$$i_2 = (i_o)_2 \cdot e^{-\vec{\alpha}_2 \cdot F \cdot \eta / RT}$$

aynı koşullar altında $\vec{\alpha}_1 = \vec{\alpha}_2 =$ olacağından

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{(i_o)_1}{(i_o)_2}$$

elde edilir. Buna göre aynı aşırı gerilimde iki elektrokatalizörle elde edilmiş akım yoğunluklarının karşılaştırılması yük değişimi akım yoğunluklarının, dolayısıyla katalitik etkinin karşılaştırılması demektir.

Bu anlatılanlar özetlenirse elektrokatalizörün amacı, olayın;

I-Daha düşük aktivasyon enerjisinde,

II-Daha yüksek yük değişimi akım yoğunluğu veya daha yüksek akım yoğunluğu ile yani daha hızlı,

III-Denge potansiyeline yakın potansiyelerde yani düşük aşırı gerilimlerde başka bir deyişle yüksek elektriksel verimle ceryan etmesini sağlamaktır.

Bir hücrenin elektriksel verimi, kısmen anot ve katot olayları için gerekli olan aşırı gerilim tarafından tayin edildiği için elektrokataliz elektrokimyanın pek çok uygulamasında önemli yer almaktadır.(5) denklemi aşağıdaki şekilde yazıldığında,

$$\eta = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\vec{\alpha} \cdot n \cdot F} [\log I - \log I_o] \quad (6)$$

denklemi elde edilir. Bu denkleme Tafel denklemi denir.(6) nolu denklemden aşırı gerilimin Tafel eğimine ve akım yoğunluğundaki değişime bağlı olduğu görülmektedir.

Elektrokatalizörlerin sınıflandırılması:

Elektrokatalizörleri şu 3 grupta inceleyebiliriz:

I-Tek metaller: Pt, Ni, Pd gibi

II-İki bileşenli katalizörler: PtSn gibi. Burada iki metal farklı rol oynar. Örneğin Pt, CH_3COH 'ın parçalanmasını ve CO'nun adsorbsiyonunu katalizlerken, Sn organik kısımların yükseltgenmesini tamamlamak üzere oksit oluşumunu sağlar.

III-Geçiş metallerinden oluşan bileşikler veya kompleksler ve bazı alaşımlar: Burada diğer bileşenler esas katalitik atomların çevresinde değişiklik yaparlar. Her üç tipin de ayrıntılı incelenmesi bazı cevaplandırılmamış sorular olduğunu göstermektedir.

En basit olan I. grupta tek metallerin ucuz substratlar üzerinde biriktirilmesi ile katalizör elde edilir. Burada kaplamanın kalınlığı, katalizör merkezlerinin büyüklüğü ve şekli, destek materyalinin seçiminin aktivite üzerindeki etkileri de araştırılır⁴.

Au ve C üzerine kaplanmış Pt için ve Hg ve C üzerine kaplanmış Ru için bu etkiler incelenmiştir.

Fakat bu konuda daha çok çalışmanın yapılmasının şart olduğu da bir gerçektir. Örneğin bir metalin neden belli bir reaksiyon için en iyi katalizör olduğu

henüz bilinmemektedir. Özel şebeke bölgelerinin ve seçimli zehirlenme olasılıklarının rolleri de diğer ilgi çekici soruları oluşturmaktadır.

Tek kristal* elektrot yüzeylerinden elde edilecek bilgiler pek çok noktayı açıklayacaktır. Örneğin, Pt'nin tek kristal yüzeylerinin katalitik aktivitesi H_2 adsorbsiyonu ile formik asit yükseltgenmesi için çok farklıdır³.

Elektrokatalizörlerin özellikleri:

Genel olarak bir elektrot materyalinin laboratuvar şartlarında iyi katalitik özellik göstermesi yeterli değildir. Pratikte katalizörün özellikle bir tek reaksiyonu katalizlemesi istenir. Örneğin, klor hücresinde anodun klorürü düşük aşırı potansiyelerde yükseltgenmesi istenir, ancak bu da O_2 çıkışı reaksiyonunu desteklememelidir. Ayrıca katalizör materyalinden bir elektrodun yapılması mümkün olmalıdır. Ölçülen akım yoğunluğu gerçek yüzey alanıyla orantılı olduğundan pratikteki elektrotlar mikroskopik pürüzler içeren yüzeylere sahip olacak tarzda yapılır.

Hız tayin edici basamağın yüzey reaksiyonu olduğu elektrokatalitik işlemlerde ölçülen akım yoğunluğu yüzeyin gerçek katalitik aktivitesine ve pürüzlülüğüne bağlıdır. Bundan dolayı katalitik elektrot yapımında yüzey, mümkün olan en yüksek akım yoğunluğunu verebilmek için mümkün olduğunca pürüzlü olmalıdır. Katalizör aynı zamanda ucuz da olmalıdır. Katalizör materyalinin en iyi kullanımı bunun ucuz bir destek üzerine dağılması veya ucuz bir materyal üzerine kaplanmasıdır. Katalizör bir metale geniş yüzey alanında toplanacak veya iletken bir destek üzerine dağıtılacaktır. Eğer bir metal değilse bunu inert bir iletkenle veya bağ materyali ile karıştırmak gerekebilir. Sonra bu karışım bir destek kafesinin üzerine ya basınçla yapıştırılır ya da inert metal üzerine kaplama tekniği geliştirilebilir.

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan elektrokatalizörler mekanik olarak sağlam olmalı ve elektrotla korozyona dayanıklı olmalıdır. Ayrıca katalitik aktivitesini uzun süre devam ettirmelidir. Katalitik etki ile geçiş metallerinin yapıları arasında bir ilişki vardır. Bir katalizörün yapılması sırasında

bir geçiş metal iyonu veya atomunu bunun elektronik dağılımı ve geometrisini optimum katalitik etki elde edecek şekilde yerleştirmek gerekir. Geçiş metalleri çiftleşmemiş d elektronları ve doymamış d orbitalleri içerirler ve böylece adsorblanan madde ile bağ yapma imkanına sahip olurlar. Adsorbsiyon serbest enerjisi çiftleşmemiş elektron sayısına ve bunların enerji seviyelerine bağlı olduğundan aktivitenin geçiş materyaline göre değişmesi pek şaşırtıcı değildir⁴.

Öyleyse metalin elektronik çevresi maksimum akım yoğunluğu ve serbest maksimum adsorbsiyon enerjisi elde edilecek şekilde düzenlenmelidir. Elektrokataliz konusunda değerli bilgiler hidrojen ve oksijen çıkışı reaksiyonları incelenerek elde edilmiştir⁵.

Uygulamalar

Katalizör olarak yükseltgenme basamağının kolayca değiştirilebileceği pek çok geçiş metali kullanılabilir. Fakat platinden daha düşük aşırı gerilime sahip geçiş metali sayısı da çok azdır. Platinin en iyi katalizör olma yolundaki mücaadesi sürmekle beraber, kullanımı giderek azalmaktadır. Fakat bugün küçük kristaller yapmak için kullanılan özel uygulamalar vardır ve grafit üzerine bir kaç mg/cm^2 lik kaplamalarla mükemmel katalizörler yapılabilmektedir. Ayrıca oksijenin elektrokatalitik indirgenmesine ait çalışmalar kobaltitler, delafositler ve perovskitler gibi çeşitli oksitler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çözültide ya da karbon yüzeyinde adsorblanmış Fe ve Co fitalosiyaniinler ve porfirinler de oksijen çıkışı için üzerinde çalışılan katalizörlerdir⁴.

Bunların dışında diğer geçiş metalleri de örneğin, alifatik alkollerin yükseltgenmesi için gerekli düşük potansiyeli sağladıklarından elektrokimyasal tayinlerde elektrot materyali olarak kullanılabilirler⁶⁻¹¹. Nikel, kobalt ve bakır, oksijen hidroksitlerinin oluşumundan dolayı elektrottaki yükseltgenme işlemlerini katalizlemektedir. Bundan dolayı Ni ve Co kullanılarak yapılan kimyasal modifiye elektrotlarla mono, di ve trisakkaritlerin numuneden tayini başarıyla yapılabilmektedir¹²⁻¹⁴.

Bu alandaki bir diğer gelişme de Ni ve Co dan oluş-

* Tek kristal yüzey (Single crystal face), kristallerin belli bir doğrultuda düzenlenerek belli bir yüzeyinin elektrot yüzeyini oluşturduğu yapılarıdır. Örneğin; 111,100 yüzeyleri gibi.

turulan kimyasal modifiye elektrotların elektrokatalitik davranışlarının elektrokimyasal tekniklerle, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve scanning elektron mikroskopisi ile incelenebilmesidir¹⁵. Ayrıca metal ve metal oksit katalizörleriyle, modifiye edilmiş camı karbon veya karbon tozlarının; karbonhidrat, aminoasit, desidril ve sülfidril bileşikleri gibi elektroaktif analitlerin sabit potansiyel amperometriyle tayinleri için kullanılması da bir diğer önemli noktayı oluşturmaktadır¹⁶⁻²⁰.

Son yıllarda katalitik osillopolarografide önemli ilerlemeler kaydedilmektedir²¹. Bir soy metal olan rutenyumun tayini için yüksek duyarlık ve seçicilikte osillopolarografik yöntem geliştirilmesi ise oldukça önemlidir²²⁻²⁴. Örneğin, Zhi-Liang ve ark. yaptıkları bir çalışmada asitli ortamdaki fast green reaktifinin yükseltgenmesini Ru(III)'ün katalizlediğini bulmuşlar ve bu reaktifin -0.56 V da (Doymuş Kalomel Elektroda göre (DKE)) osillopolarografik dalga verdiğini göstermişlerdir. Geliştirdikleri yöntemle 0.27 ng/L gibi düşük miktardaki rutenyumun tayinini yapabilmişlerdir²⁵.

Bir diğer çalışmalarında ise Zhi-Liang ve ark. eser miktarda molibden tayini için katalitik osillopolarografik yöntemi kullanmışlardır. Araştırmalarında asidik bölgedeki molibdenin -0.10 V da (DKE) oldukça keskin polarografik katalitik adsorbtif dalga verdiğini göstermişlerdir. Bu yöntemle insan saçından, cevher ve çelik numunelerinden molibden tayini yüksek duyarlıkla yapılabilmektedir²⁶.

Elektrokatalizin bir başka uygulamasını da Kulys ve ark.²⁷ karbon pasta elektrodu modifiye ederek göstermişlerdir. Araştırmacılar metilen mavisi, mendola mavisi mediatörleri ve diaphorase ile katılanmış karbon pasta elektrot üzerinde askorbik asit ve dihidronikotinamid adenin dinükleotit (NADH)'ın elektrokatalitik yükseltgenmesini incelemişler ve NADH'ın biyoelektrokatalitik yükseltgenmesinin kalomel elektroda göre 0-0.25 V da olduğunu göstermişlerdir. Mediatörlerle katılanmış karbon pasta elektrot üzerinde NADH ve askorbik asitin enzimatik olmayan elektrokatalitik yükseltgenmesi aynı potansiyellerde gözlenmiştir. Ayrıca NADH'ın elektrokatalitik yükseltgenmesi kinon, fenoksazol, fenotiyazin türevleri²⁸⁻³⁰, organik metal elektrotları ve 1-metoksi-N-metil fenazinyum katalizörünü içeren

grafit-redoks Reinecke tuzu boyalarıyla modifiye edilmiş grafit elektrotlarla da yapılabilmektedir.

Galal ve ark.'nın³¹ yaptıkları bir çalışmada ise farklı polimerik elektrotlar kullanılarak biyolojik önemi olan norepinefrin, L-dopa, epinefrin, dopamin gibi bazı moleküllerin voltametrik davranışları incelenmiştir. Poly(3-metil tiyofen), poly(N-metil piro), Poly(anilin) ve poly(furan)'ın kullanılmasıyla elektrokatalitik etki artmış ve 10^{-9} M gibi oldukça düşük tayin limitine inilebilmiştir.

Laboratuvarımızda polimerle modifiye elektrotlar, karbon pastası içerisine polimeri katarak yapılmış ve bu elektrotlarla pek çok elektrotta elektroaktif görünen amitriptilin'in duyarlı olarak miktar tayini yapılabilmektedir³². Ayrıca 5-hidroksitriptofol'ün elektroyükseltgenmesinde bu polimerle modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun bazı ortamlarda normal karbon pasta elektrottan daha iyi sonuç verdiği görülmüştür^{33,34}. Chen ve ark.³⁵ imidazol gruplarıyla modifiye edilmiş siklodekstrinin katalitik özelliklerinin analitik uygulamalarda kullanılması üzerine araştırma yapmışlar, Hou ve ark.³⁶ ise kobalt tetrafenil porfirin ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun hidrazinin elektro yükseltgenmesini katalizlemesi üzerinde inceleme yapmışlardır.

Camsı karbon elektroda yüzey yapısını tamamen değiştiren bir ön işlem uygulandığında pek çok olayda katalitik etki gözlenmiştir^{37,38}.

Enzim katalizini içeren elektrokimyasal analizler ise özellikle biyosensör araştırmalarında önemli yer tutmaktadır. Biyokimyasal olaylara katalizör olarak etki eden bu kompleks maddelerden yola çıkılarak geliştirilmiş olan enzim elektrotlarında enzim aktivatör veya inhibitörlerinin duyarlı olarak tayini için biyokatalizden yararlanılır. Biyokataliz özellikle redoks enzim katalizinin hız tayininde kullanılmakta olan bir yöntem olup, olay elektrotla enzim arasındaki elektron transferine dayanmaktadır. Smit ve ark.³⁹ benzoik asiti tayin edebilmek için tyrosinase enziminin kullanıldığı bir biyosensör geliştirmişlerdir. Burada tyrosinase'ın biyokimyasal fonksiyonlarından birinin aromatik diol ve oksijen arasındaki elektron transferini katalizlemek olduğu görülmüştür.

Kamin ve ark.⁴⁰ ise biyokataliz kinetik çalışmaları

için yeni döner halka disk enzim elektrotlar geliştirmişler ve sabitlemiş enzim tabakasının özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada platin ve karbon pasta elektrotların disk şeklindeki yüzeylerine glukoz oksidaz enzimi yerleştirilmiş ve reaksiyon derecesi tayini için H_2O_2 ölçümü yeterli olmuştur. Bunun yanı sıra disk yüzeyinin ve sabitleştirme işlemlerinin enzim elektrodunun özellikleri üzerine olan etkisi incelenmiş, enzimatik kataliz üzerine substratın kütle transportunun ve elektrodun dönme hızının etkileri araştırılmıştır. Örneğin yüksek dönme hızlarında reaksiyon, enzim kataliz kontrollü olmaktadır. Bu tip elektrotlar katalitik bir tabakaya kütle taşınmasının iyi incelenebilmiş olmasından dolayı yüksek kataliz çalışmaları için oldukça iyi avantajlar sağlayabilmektedir.

Yüzeyle sabitleştirilmiş redoks aktif grupları içeren amperometrik kimyasal modifiye elektrotlar oldukça geniş kullanım alanına sahip elektrotlardır. Bu konuda Staskeviciene ve ark.'nın⁴¹ geliştirdikleri flavositokrom b_2 'nin elektrokatalitik yükseltgenmesine dayanan bir laktat elektrot da mevcuttur. Bu elektrot askorbik asitten gelebilecek bozucu etkileri de engellemekte ve l-laktat'ın tayininde geniş ölçüde kullanılabilen bir amperometrik enzim elektrot olmaktadır. Geliştirilen elektrotla laktat'ın elektrokimyasal ölçümü insan kan plazmasında ve hücre kültür sıvısında yapılabilmektedir.

Küçük molekül ağırlığındaki bazı alkollerin kantitatif tayinleri özellikle bazı endüstri alanlarında önemli yer tutmaktadır. Örneğin etanol'ün klinik ve forensik önemi vardır. Bu alkollerin elektrokimyasal ölçümleri büyük aşırı gerilim nedeniyle oldukça sınırlandırılmış olup çalışmalar çoğunlukla platin ve altın elektrot gibi metal elektrotlar, ayrıca bir kaç enzim kökenli sistem üzerinde yoğunlaşmıştır. Fakat enzim sisteminin biyoaktivitesini büyük ölçüde kaybetmesinden dolayı yeni ölçüm sistemlerinin geliştirilmesi de şart olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalardan biri de Leech ve ark.'nın RuO_2 ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu geliştirmeleridir. RuO_2 'nin olayı katalizlemesi ile aşırı gerilim düşürülmüş ve alkol tayinine elverişli elektrokatalitik cevap alınabilmektedir. Son yıllarda bazı araştırmacılar oksijen rutenyum modifiye elektrotla benzil alkolün elektrokatalitik davranışını incelemişlerdir⁴². Ayrıca yine rutenyum dioksitle modifiye edilmiş karbon pasta elektrotla sabit potansiyel koşullarında

karbohidratların elektrokatalitik tayinleri de yapılmıştır⁴³. Ru elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak oluşturulan oksit tabakasının da bazı fenotiyazinlerin elektro yükseltgenmesini katalizlediği görülmüştür⁴⁴.

Elektrokataliz çalışmalarının avantajlarının çok iyi görülebildiği bir uygulamayı da Yokoi ve ark.⁴⁵ gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar bu yöntemle deniz suyunda çok düşük miktarlarda bulunabilen (2-300 pM) titanyumun tayinini yapmışlardır. Titanyum (IV) ile mandelik asitin oluşturduğu kompleks, asılı civa damla elektrot üzerinde adsorbsiyonla biriktirilmiş ve katodik stripping (=sıyırma) voltametriyle tayini yapılabilmektedir.

Kataliz olayı voltametrik yöntemlerde akım artmasına neden olduğundan çok düşük miktarlardaki platinin de yine bu yöntemle deniz suyunda tayini mümkün olabilmektedir. Bu teknikte platinin formazonla oluşturduğu adsorbe kompleksin indirgenmesi sonucunda oluşan katalitik hidrojen akımlarından yararlanılır⁴⁶. Benzer şekilde sudan molibden tayini de mandelik asit varlığında klorat ile akımın katalitik olarak artması prensibine dayanmaktadır⁴⁷.

KAYNAKLAR

1. Sarıkaya, Y., *Fizikokimya ve Uygulamaları*, İstanbul, Oğul Matbaacılık San., s. 414-417, 1986.
2. Sienko, M.J., Plaine, R.A., *Temel Kimya*, Ankara, Savaş Yayınları, s. 205-211, 1983.
3. Cimino, A., Carra, S., *Chemisorption and catalysis on metal oxides*, Trasatti, S., (ed), *Electrodes of conductive metal oxides*, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, pp. 97-140, 1980.
4. Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., *Instrumental methods in electrochemistry*, New York, Ellis Harwood Limited, pp. 29-250, 1990.
5. Bockris, J.O., Reddy, A.K.N., *Modern electrochemistry*, New York, Plenum Press, Vol. 2, pp. 1141-1173, 1970.
6. Luo, P., Zhang, F., Baldwin, R.P., Comparison of metallic electrodes for constant-potential amperometric detection of carbohydrates, amino acids and related compounds in flow systems, *Anal. Chim. Acta*, 244, 169-178, 1991.
7. Reim, R.E., Van Effen, R.M., Determination of carbohydrates by liquid chromatography with oxidation at a nickel (III) oxide electrode, *Anal. Chem.*, 58, 3203-3207, 1986.

8. Yuan, C.J., Huber, C.O., Determination of proteins and denaturation studies by flow injection with a nickel oxide electrode, *Anal. Chem.*, 57, 180-185, 1985.
9. Morrison, T. N., Schick, K.G., Huber, C.O., Determination of ethanol by air-stream separation with flow injection and electrochemical detection at a nickel oxide electrode, *Anal. Chim. Acta*, 120, 75-80, 1980.
10. Neuburger, G.G., Johnson, D.C., Pulsed coulometric detection of carbohydrates at a constant detection potential at a gold electrodes in alkaline media, *Anal. Chim. Acta*, 192, 205-213, 1987.
11. Vassilyev, Yu B., Khazova, O.A., Nikolaeva, N., Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalyst. Part II. Effect of the nature of the electrode and the electrooxidation mechanism, *J. Electroanal. Chem.*, 196, 127-144, 1985.
12. Casella, I.G., Desimoni, E., Salvi, A.M., Chemically modified electrode for the detection of carbohydrates, *Anal. Chim. Acta*, 243, 61-63, 1991.
13. Casella, I.G., Desimoni, E., Cataldi, T.R.I., Study of a nickel-catalysed glassy carbon electrode for detection of carbohydrates in liquid chromatography and flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, 248, 117-125, 1991.
14. Cataldi, T.R.I., Casella, I.G., Desimoni, E., Rotunno, T., Cobalt-based glassy carbon chemically modified electrode for constant-potential amperometric detection of carbohydrates in flow-injection analysis and liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 270, 161-172, 1992.
15. Casella, I.G., Cataldi, T.R.I., Salvi, A.M., Desimoni, E., Electrocatalytic oxidation and liquid chromatographic detection of aliphatic alcohols at a nickel-based glassy carbon modified electrode, *Anal. Chem.*, 65, 3143-3150, 1993.
16. Prabhu, S.V., Baldwin, R.P., Constant potential amperometric detection of carbohydrates at a copper-based chemically modified electrode, *Anal. Chem.*, 61, 852-856, 1989.
17. Prabhu, S.V., Baldwin, R.P., Electrocatalysis and detection of amino sugars, alditols, and asidic sugars at a copper-containing chemically modified electrode, *Anal. Chem.*, 61, 2258-2263, 1989.
18. Albert, M.K., Baldwin, R.P., Electrocatalytic and analytical response of cobalt phthalocyanine containing carbon paste electrodes toward sulfhydryl compounds, *Anal. Chem.*, 57, 591-595, 1985.
19. Xie, Y., Huber, C.O., Electrocatalysis and amperometric detection using an electrode made of copper oxide and carbon paste, *Anal. Chem.*, 63, 1714-1719, 1991.
20. Cox, J.A., Dobek-Zlotorzynsko, E., High-performance liquid chromatography of sulfur-containing amino acids and related compounds with amperometric detection at a modified electrode, *J. Chromatogr.*, 543, 226-232, 1991.
21. Zhi-Liang, J., Aihuri, L., Polarographic determination of osmium with the osmium (VIII)-cerium (IV)-arsenic (III) system, *Talanta*, 37, 1077-1080, 1990.
22. Zhi-Liang, J., Catalytic determination of ultratrace amounts of ruthenium with oscillopolarographic detection, *Talanta*, 38, 621-625, 1991.
23. Zhi-Liang, J., A novel and highly sensitive single-sweep oscillopolarographic method for the determination of ultratrace amounts of ruthenium, *Electroanalysis*, 3, 823-826, 1991.
24. Zhi-Liang, J., Qingye, L., Catalytic method for the determination of trace amounts of manganese employing catalytic oxidation of fuchsin with oscillopolarographic detection, *Anal. Chim. Acta*, 260, 45-49, 1992.
25. Zhi-Liang, J., Chen-Zhen, Q., A new application of fast green in catalytic analysis-catalytic determination of ultratrace ruthenium with oscillopolarographic detection, *Electroanalysis*, 5, 535-537, 1993.
26. Zhi-Liang, J., Guo-Zhong, D., A highly sensitive and selective catalytic oscillopolarographic method for the determination of ultratrace amounts of molybdenum, *Electroanalysis*, 5, 349-353, 1993.
27. Kulys, J., Gleixner, G., Schubmann, W., Schmidt, H.L., Biocatalysis and electrocatalysis at carbon paste electrodes doped by diaphorase-methylene green and diaphorase-mendola blue, *Electroanalysis*, 5, 201-207, 1993.
28. Huck, H., Schelter-Graf, A., Danzer, J., Kirch, P., Schmidt, H.L., Bioelectrochemical detection system for substrates of dehydrogenases, *Analyst*, 109, 147-150, 1984.
29. Gorton, L., Torstensson, A., Jaegfeldt, H., Johansson, G., Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzymes by graphite electrodes modified with an adsorbed phenoxazinium salt, mendola blue, *J. Electroanal. Chem.*, 161, 103-120, 1984.
30. Cenos, N., Rozgite, J., Kulys, J., Lactate, pyruvate, ethanol and glucose-6-phosphate determination by enzyme electrode, *Biotechnol. Bioeng.*, 26, 551-553, 1984.
31. Galal, A., Atto, N.F., Rubinson, J.F., Zimmer, H., Mark, H.B., Electrochemistry and detection of some organic and biological molecules at conducting polymer electrodes II: Effect of nature of polymer electrode and substrate on electrochemical behavior and detection of some neurotransmitters, *Anal. Lett.*, 26(7), 1361-1381, 1993.

32. Biryol, İ., Uslu, B., Küçükyavuz, Z., Voltammetric determination of imipramine hydrochloride and amitriptyline hydrochloride using a polymer modified carbon paste electrode, *J.Pharm.Biomed.Anal.*, 15, 371-381, 1996.
33. Özkan, S.A., Bazı ilaçların elektroanalitik incelenmesi, Doktora tezi, A.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 1994.
34. Biryol, İ., Özkan, S., Kabasakaloğlu, M., Investigation of 5-hydroxytryptophol electrooxidation, *Portugalia Electrochim.Acta*, 12, 95-104, 1994.
35. Chen, E.T., Pordue, H.L., Analytical applications of catalytic properties of modified cyclodextrins, *Anal. Chem.*, 65, 2563-2567, 1993.
36. Hou, W., Ji, H., Wang, E., Amperometric flow-injection analysis of hydrazine by electrocatalytic oxidation at cobalt tetraphenyl porphyrin modified electrode with heat treatment *Talanta*, 39(1), 45-50, 1992.
37. Özkan, S., Biryol, İ., Şentürk, Z., An activation method for glassy carbon electrode, *Tr.J. Chemistry*, 18, 34-40, 1994.
38. Özkan, S., Biryol, İ., Determination of haloperidol in pharmaceutical dosage forms by reduction in a specially activated glassy carbon electrode, *STP Pharma Sci.*, 5(4), 347-350, 1995.
39. Smit, M.H., Rechnitz, G.A., Benzoic acid determination through competitive inhibition of mediated bioelectrocatalysis, *Electroanalysis*, 5, 747-751, 1993.
40. Kamin, R.A., Wilson, G.S., Rotating ring-disk enzyme electrode for biocatalysis kinetic studies and characterization of the immobilized enzyme layer, *Anal. Chem.*, 52, 1198-1205, 1980.
41. Staskeviciene, S.L., Cenos, N.K., Kulys, J.J., Reagentless lactate electrodes based on electrocatalytic oxidation of flavocytochrome b₂, *Anal.Chim.Acta*, 243, 167-171, 1991.
42. Leech, D., Wang, J., Smyth, M.R., Electrocatalysis and flow detection of alcohols at ruthenium dioxide modified electrodes, *Electroanalysis*, 3, 37-42, 1991.
43. Wang, J., Taha, Z., Catalytic oxidation and flow detection of carbohydrates at ruthenium dioxide modified electrodes, *Anal.Chem.*, 62, 1413-1416, 1990.
44. Biryol, İ., Dermiş, S., Electrochemical analysis of some phenothiazine derivatives I. Chlorpromazine HCl *J.Pharm.Biomed.Anal.*, 6, 725-735, 1988.
45. Yokoi, K., Constant, V.M.G., Determination of titanium in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry, *Anal.Chim.Acta*, 245, 167-176, 1991.
46. Constant, V.M.G., Jacinto, G.S., The determination of platinum in sea water by adsorptive cathodic stripping voltammetry, *Anal.Chim. Acta*, 211, 129-139, 1988.
47. Pelzer, J., Scholtz, F., Henrion, G., Heining, P., A reliable and ultrasensitive voltammetric method for the determination of molybdenum, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 334, 331-335, 1989.