

Çevrimsel Voltametri Tabanlı Mikroakışkan Sistem Tasarımı ve Analizi

Çetin CANPOLAT^{*1}, ORCID 0000-0001-9700-6828

Yonca TOGAY¹, ORCID 0000-0003-0051-5111

¹Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş tarihi: 02.02.2023

Kabul tarihi: 28.03.2023

Atıf şekli/ How to cite: CANPOLAT, Ç., TOGAY, Y., (2023). Çevrimsel Voltametri Tabanlı Mikroakışkan Sistem Tasarımı ve Analizi. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi, 38(1), 185-194.

Öz

Bu çalışmada bir mikroakışkan sisteme entegre edilmiş biyosensörün üzerinde oluşan redoks tepkimeler çevrimsel voltametri yöntemiyle izlenerek akışkan içerisindeki glukozun tayini yapılmıştır. Mikrokanala entegre biyosensörün tasarımı ve sonlu elemanlar analizi için Comsol Multiphysics v3.5a kullanılmıştır. Bu bağlamda, yüksekliği 300 µm ve uzunluğu 1500 µm olan bir mikrokanal yüzeyine elektrot yerleştirilmiştir. Matematiksel modelleme öncelikli olarak mikrokanal boyunca sıvı akışı olmadan gerçekleştirilmiştir. Analizlere mikrokanal girişine laminar akış koşulları altında bir sıvı girişi tanımlanarak devam edilerek çevrimsel voltametri tabanlı bir mikroakışkan sistem tasarımı yapılmıştır. Biyosensörün etkinliği 0.25mM, 0.5mM, 1mM, 2mM, 4mM ve 8mM gibi farklı glukoz değerlerinde test edilmiştir. Mikrokanalın girişine tanımlanan laminar akışın debisinin biyosensörden alınan yanıt etkisinin belirlenmesi için 25 µl/dk, 50 µl/dk, 100 µl/dk ve 200 µl/dk gibi farklı debi değerlerinde çözümlenmeler yapılmıştır. Elektrot uzunluğunun çevrimsel voltametriden alınan cevaba etkisinin incelenmesi için elektrot uzunluğu 100µm, 200µm ve 300µm olarak değiştirilmiştir. Bu çalışmada laminar akış varlığında çevrimsel voltametriden elde edilen maksimum akımın yükseldiği gözlemlenmiştir. Simülasyonlar, sıvı akış debisinin artırılmasının biyosensörün etkinliğini arttırdığını göstermiştir. Sonuç olarak, bu çalışma ile çevrimsel voltametri tabanlı bir mikroakışkan sistem ile glukoz tayininin yapılabilirliği ortaya konulmuştur.

Keywords: Glukoz Tayini, Çevrimsel voltametri, Biyosensör, Sonlu elemanlar analizi

Cyclic Voltammetry Based Microfluidic System Design and Analysis

Abstract

In this study, the determination of glucose in the fluid was made by monitoring the redox reactions occurring on the biosensor integrated into a microfluidic system by cyclic voltammetry method. Comsol Multiphysics v3.5a was used for the design and finite element analysis of the microchannel integrated

*Sorumlu yazar (Corresponding Author): Çetin CANPOLAT, ccanpolat@cu.edu.tr

biosensor. In this context, an electrode was placed on a microchannel surface with a height of 300 μm and a length of 1500 μm . Mathematical modeling was primarily performed without fluid flow through the microchannel. A cyclic voltammetry-based microfluidic system was designed by continuing the analyzes by defining a liquid inlet to the microchannel inlet under laminar flow conditions. The efficiency of the biosensor was tested at different glucose values such as 0.25mM, 0.5mM, 1mM, 2mM, 4mM and 8mM. In order to determine the effect of the flow rate of the laminar flow defined at the entrance of the microchannel on the response from the biosensor, analyzes were made at different flow rates such as 25 $\mu\text{l}/\text{min}$, 50 $\mu\text{l}/\text{min}$, 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ and 200 $\mu\text{l}/\text{min}$. In order to examine the effect of electrode length on the response from cyclic voltammetry, the electrode lengths were changed to 100 μm , 200 μm and 300 μm . In this study, it was observed that the maximum current obtained from cyclic voltammetry increased in the presence of laminar flow. Simulations have shown that increasing the fluid flow rate increases the efficiency of the biosensor. As a result, the feasibility of glucose determination with a cyclic voltammetry-based microfluidic system has been demonstrated with this study.

Keywords: Glucose determination, Cyclic voltammetry, Biosensor, Finite element analysis

1. GİRİŞ

Diyabet hastalarının klinik tanısı açısından önemli bir metabolit olan glukozun hassas tayini oldukça önemlidir. Bunun için enzimatik ve kolorimetrik yöntemler gibi çeşitli analitik yöntemler kullanılmaktadır. Kolorimetrik yöntemler, oksidasyon-redüksiyon metodu ve ortotoluidin metodu olarak ikiye ayrılır. Oksidasyon redüksiyon yöntemi şekerlerin indirgenme niteliğinden faydalanılarak geliştirilmiştir, ortotoluidin metodunda renkli bir karışım elde edilir ve rengin şiddetine endeksli bir biçimde oluşturulmuş bir metottur. Enzimatik yöntemler ise Glukoz Oksidaz Metodu ve Hezkokinaz Metodu olarak iki çeşittir [1].

Kimyasal bileşiklere seçici ve tersinir olarak cevap veren ve konsantrasyona bağlı elektriksel sinyaller oluşturan küçük cihazlara biyosensör denir. Biyosensörlerin geliştirilmesindeki ilk çalışmalar 1962 yılında Lyons ve Clark tarafından oksijene duyarlı elektrotla glukoz oksidaz enzimini immobilize ederek hazırladığı glukoz biyosensörüyle başlamıştır [2]. Glukoz ölçümü için tasarlanan bu tip biyosensörlerde glukoz ve çözülmüş oksijen sıvı içerisinde elektrotun çevresindeki zarı geçerek elektrotun yüzeyine ulaşır ve glukozu O_2 ile oksitler. Ortamda bulunan glukoz bittiği zaman başlangıçtaki ve tepkime sonundaki çözülmüş oksijen O_2 elektroduyla ölçülür. Bulunan fark glukozun yükseltgenmesi

için harcanan oksijendir ve böylelikle ortamda bulunan sıvının glukoz derişimi hesaplanmış olur [3]. Sisteme biyosensör eklenmesiyle klasik elektrokimya mantığındaki anyon ve kation ölçümü dışında birçok madde tayini yapmak biyosensörlerin sistemlerdeki en önemli avantajlarından[4]. Biyosensörler biyoaktif tabaka, sinyal iletici sistem, kaydedici olarak 3 bileşenden oluşur. Biyoaktif tabaka seçici bir mekanizması ile maddeyi tanıır. Sinyal iletici sistemi biyoaktif tabaka ile araştırılan maddenin etkileşmesiyle meydana gelen sinyalleri elektronik sinyallere dönüştürür. Kaydedici ise oluşan sinyalleri kaydeden ölçüm cihazıdır [5].

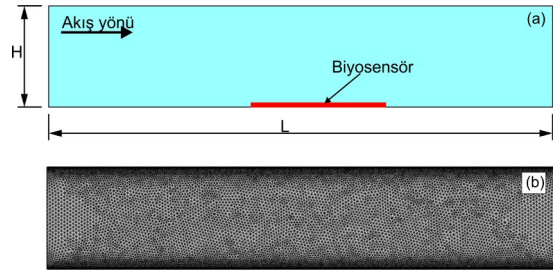
Biyokimyasal algılama cihazları içerisinde Çevrimsel Voltametri (CV) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tip bir ölçüm yönteminde elektrot üzerindeki tepkimeler ölçülürken ortamdaki sıvı hareketsizdir [6]. Fakat biyokimyasal algılama yöntemlerindeki hızlı gelişmeler bu tip biyosensörlerin akışkan olan ortamlara da entegre edilebileceğini göstermiştir [7]. CV'nin ortamda sıvı akışı varlığında çalışabilmesi onun yonga üstü çip (lab-on-chip) sistemlerine uygulanabilmesini ve ayrıca gerçek zamanlı ölçüm yapabilirliği mümkün hale getirmiştir [8]. Ek olarak, bu tip bir ölçüm sisteminin de değişken debi ve analit konsantrasyonu değerlerindeki hızlı değişimlere cevap verebilme yeteneği ile daha hızlı reaksiyonları izleyebilme kolaylığı sunmaktadır [9].

Deneyisel yöntemlere ulaşımın zor olduğu durumlarda sayısal modellemeler sistem tasarımı ve karakterizasyonu için kullanılabilir. Buradan hareketle çevrimsel voltammetriyi de karakterize edebilen matematiksel modeller bulunmaktadır [10]. Bu modellerdeki temel mantık çözünenin akış hızı ile tarama hızının ilişkilendirilmesi üzerine kurulmuştur. CV'nin elektrot kinetiği her zaman doğrusal olmadığından dolayı analitik çözümlerden çok sayısal çözümler tercih edilmektedir [11]. Ayrıca, deneyel yöntemler göstermiştir ki sayısal modellemeler analitik çözümlere göre daha hassas sonuçlar vermektedir [12]. CV sayısal modellemesi elektrik alanı, ohmik düşüş, elektrokimyasal reaksiyon sabitleri, transfer katsayıları gibi parametrelerin akış hızları ve dalga şekli üzerindeki etkilerini de incelemek için kullanılmıştır [13]. Bu durumda kimyasal türlerin adsorpsiyon ve reaksiyon mekanizmaları da anlaşılabilir. Sonuç olarak, deneyel verileri hassas bir şekilde modelleyebilen CV sayısal simülasyonları sensör morfolojisi ve sistem parametreleri arasındaki korelasyonları belirlemek için güçlü bir araç sunmaktadır [14,15].

Bu çalışmada, bir çevrimsel voltammetri biyosensörün mikroakışkan sistem içerisine entegre edilip karakterizasyonu yapılmıştır. Çevrimsel voltammetrinin klasik ölçüm yönteminde ortam sıvısı hareketsizdir. Yani, hedef kimyasal türün hareketi sadece difüzyona bağlıdır. Fakat bu çalışmada ise hedef türün hareketi hem difüzyondan hem de konveksiyondan etkilenmektedir. Böylelikle biyosensör tarama hızı büyük önem kazanmaktadır. Sonlu elemanlar analizi yapılan bu çalışmada sıvı akışı bulunmayan ortamda tipik çevrimsel voltammetri eğrisi eldesi yanında sıvı akışı sırasında da bu eğri elde edilmiştir. Biyosensör tarama hızını etkileyen denklemlerin modifiye edilmesi ile birlikte sıvı akışı varlığında ölçümler yapılabilmektedir. Böylelikle, tasarlanan sensörün labrotuvar-üstü-çip (lab-on-chip) uygulamalarında da kullanılabilir durumu değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, ucuz, tekrarlı kullanılabilir, hafif ve üretimi kolay bir cihazın tasarımı ve analizi yapılmıştır.

2. SAYISAL MODELLEME

Bu çalışmada matematiksel modelleme bir sonlu elemanlar çözücüsü olan Comsol Multiphysics v5.3a programında yapılmıştır. Bu yazılımla temel denklemlerin elektriksel yükler, malzeme özellikleri, sınır koşulları gibi nicelikleri tanımlayarak çözümü mümkündür. Şekil 1a'da bu çalışma için tasarlanan mikrokanaal geometrisi ve temel parametreleri görülmektedir. İki boyutlu düzlemde çözüm alanı sonlu elemanlar yönteminin uygulanabilmesi için uygun bir ağ yapısı ile doldurulmuştur. Bu ağ yapısı şekil 1b'de görülmektedir.



Şekil 1. (a) Mikrokanaal geometrisi ve parametreler, (b) Çalışmada kullanılan sonlu elemanlar ağ yapısı

Bu çalışmada glukozun oksidasyon ve redüksiyon tepkimeleri incelenmiş ve tepkimeler kullanılarak bir mikro kanalda akış analizleri yapılmıştır. Öncelikle Comsol arayüzünde hesaplama geometrisi oluşturulmuştur. Mikrokanaal geometrisi dikdörtgen şekle sahip olup uzunluğu 1500 μm ve yüksekliği 300 μm dir. Kanal uzunluğuna göre hesaplanan Reynolds sayısı 0.15'tir. Mikro kanalın tabanına bir elektrot yerleştirilebilmesi için alt taraftaki çizgi iki noktadan bölünmüştür. Böylelikle çözümlenmede duvardan farklı sınır koşullarının verilebilmesi sağlanmıştır. Oluşturulan tasarımın geometrik büyüklükleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Model boyutları

Boyutlar	Değerler
Kanal yüksekliği(H)	300 μm
Kanal uzunluğu (L)	1500 μm
Elektrot uzunluğu	100 μm , 200 μm , 300 μm

Bu çalışmanın birinci bölümünde mikrokanalda herhangi bir akışın olmadığı, yani durgun sıvıda simülasyonlar yapılmıştır. İkinci kısmında ise mikro kanalın solundan sağına doğru laminar akış tanımlanmıştır. Laminar akış Navier-Stokes (1) süreklilik (2) ve Eşitlikleri ile modellenmiştir.

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) u \right) = -\nabla p + \nabla \cdot (\eta \nabla^2 u) + f \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (u) = 0 \quad (2)$$

Burada u ve ρ sırasıyla akışkanın hızı ve yoğunluğudur, p basınç, f harici kuvvettir. Viskoz kuvvetler ve atalet kuvvetleri, sırasıyla denklemin sağ ve sol tarafının ikinci terimi ile temsil edilir. Kalın karakterler vektörel nicelikleri göstermek için kullanılmıştır. Bu denklemler, sıvının sıkıştırılamazlığı nedeniyle modifiye edilir, yani sıvının yoğunluğu her koşul için mikro kanal üzerindeki her noktada sabit kalır. Kimyasal türlerin taşınımını tanımlamak için Nernst-Planck Eşitliği (3) kullanılmaktadır.

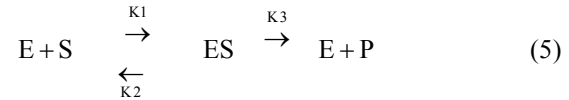
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + u \nabla c_i = 0 \quad (3)$$

Burada D_i ve c_i sırasıyla kimyasal türlerin difüzyon katsayısı ve ortamdaki konsantrasyonudur. Elektroanaliz için Butler-Volmer denkleminde faydalanılmıştır. Butler-Volmer denklemi ile elektrot üzerindeki anodik ve katodik reaksiyonlar meydana geldiğinde elektrik akımının elektrot potansiyeline bağlılığı açıklanmaktadır. Butler-Volmer Eşitliği (4) elektrot reaksiyonu olarak elektrot yüzeyine sonlu elemanlar çözücüsünde tanımlanmıştır.

$$i = A i_0 \left[c_{red} \exp \left(\frac{(n - \alpha_c) F \eta}{RT} \right) - c_{ox} \exp \left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right] \quad (4)$$

Burada i_0 değişim akım yoğunluğu, A elektrot alanı c_{red} redüksiyon konsantrasyonu, c_{ox} oksidasyon konsantrasyonu, η potansiyel sabiti, R gaz sabiti, T sıcaklık, n değiştirilen elektron sayısı, α_c katodik yük transfer katsayısı'dır. Enzim

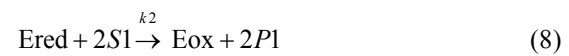
kinetiği enzimler tarafından katalizlenen kimyasal reaksiyon hızlarını inceler. Substratı enzime dönüştürürken öncelikle ara ürün olarak enzim substrat kompleksi oluşur sonrasında oluşan kompleks ürün ve enzime dönüşür. Bu dönüşüm Eşitlik (5)'te görülmektedir.



Burada E, S, ES, P sırasıyla enzim, substrat, enzim-substrat kompleksi ve ürün konsantrasyonudur. Oluşan ES kompleksi E ve S'den K_1 hızıyla oluşmaktadır. ES'in ayrışması K_2 hızıyla geri reaksiyon ile ve K_3 hızıyla ürün ve enzime ayrışmasıyla olur. Michaelis-Menten Eşitliği (6) ise aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$V = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]} \quad (6)$$

Burada K_m , Michaelis-Menten sabitidir ve enzim reaksiyonunun hızının maksimum reaksiyon hızının yarısına eşit olduğu substrat konsantrasyonudur. Michaelis-Menten sabiti enzimin substratına özgü bir sabit değerdir ve enzimin substratına olan afinitesini belirler. K_m değeri ne kadar düşükse enzimin substrata afinitesi o kadar yüksektir. Enzimatik tepkimeler aşağıda verilen 7 ve 8 nolu Eşitlikler ile ifade edilmiştir.



E_{ox} oksidasyon enzimi, G glukoz (substrat konsantrasyonu), E_{red} redüksiyon enzimi, P ürün (Glukonolakton), S_1 medyatör (Ferrisyanid), P_1 medyatör (Ferrosiyamid), E glukoz dehidrogenaz. Öncelikle tek bir glukoz konsantrasyonunda mikrokanal içerisinde akışkan akışı olmadan analiz yapılmıştır. Ardından basınç tahrikli laminar akış ile çalışmaya devam edilmiştir. Basınç tahrikli akışın olmadığı simülasyonlarda Nernst-Planck denklemindeki konveksiyon terimi çıkarılmıştır.

Çalışmada kullanılan parametreler Çizelge 2’de ve reaksiyonların değişkenleri Çizelge 3’te görülmektedir.

Çizelge 2. Denklemlerde kullanılan parametreler

Değişken ismi	Değer	Açıklama
E0	0.03 mol/m ³	Başlangıç enzim konsantrasyonu
M0	12 mol/m ³	Başlangıç mediator konsantrasyonu
G0	1 mol/m ³	Başlangıç glukoz konsantrasyonu
k1	7,9 m ³ /(s.mol)	Hız sabiti
k2	1,4 m ³ /(s.mol)	Hız sabiti
k0	5,0119*10 ⁻¹⁰ m/s	Hız sabiti
DG	6,51*10 ⁻¹⁰ m ² /s	Glukozun difüzyon katsayısı
DMOx	7,2*10 ⁻¹⁰ m ² /s	Oksidasyonun difüzyon katsayısı
DMRed	6,4*10 ⁻¹⁰ m ² /s	Redüksiyonun difüzyon katsayısı
DE	3,9*10 ⁻¹¹ m ² /s	Redüksiyon enzimin difüzyon katsayısı
Nu	0,001 V/s	Sabit sayı
Beta	0,51	Sabit sayı

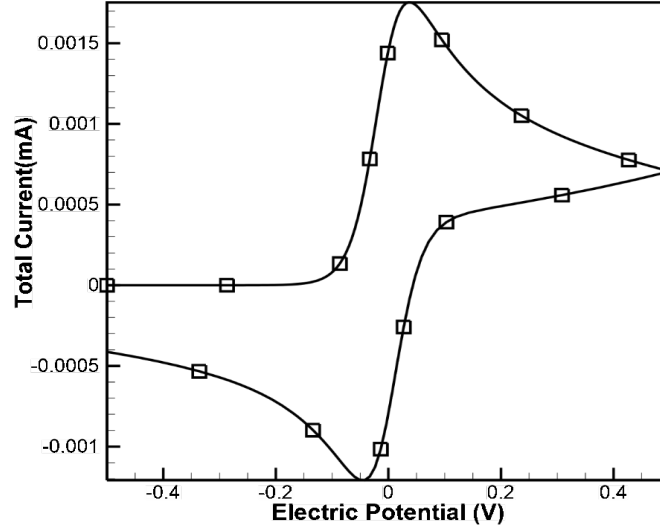
Çizelge 3. Reaksiyonların değişkenlerinin tanımlanması

Adı	Açıklama	Birimi
rEOX	-k1*EOX*G+k2*Ered*MOx	mol/(m ³ .s)
rG	-k1*EOX*G	mol/(m ³ .s)
rERED	k1*EOX*G-k2*Ered*MOx	mol/(m ³ .s)
rP	k1*EOX*G	mol/(m ³ .s)
rMOX	-2*k2*Ered*MOx	mol/(m ³ .s)
rMRED	2*k2*Ered*MOx	mol/(m ³ .s)

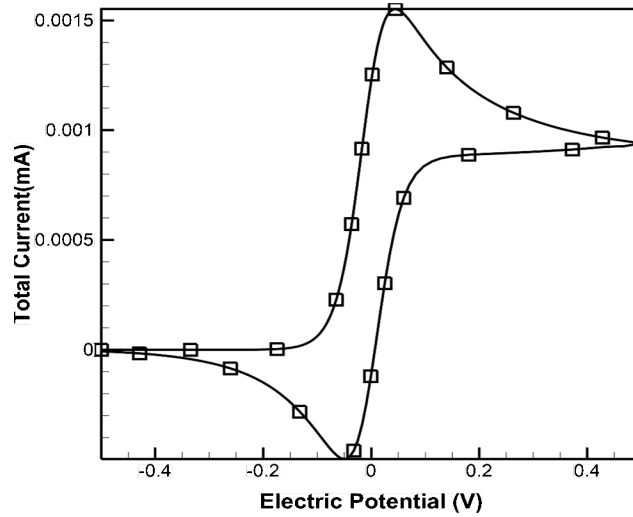
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın ilk aşamasında laminer akış yokluğunda çevrimsel voltametriden elde edilen elektrik akımı ve potansiyeli bir grafik üzerinde çizdirilerek tipik CV dalga formunun oluşup oluşmadığı araştırılmıştır. Şekil 2’de görüldüğü gibi laminer akış olmadığı durumda biyosensör tipik çevrimsel voltametri dalga biçimini oluşturmaktadır. Tipik bir çevrimsel voltametri grafiğinde başlangıçta, indirgeme potansiyellerinde oksidasyon reaksiyonu yürütülmez ve ihmal edilebilir bir akım çekilir. Potansiyel, redoks çiftinin indirgeme potansiyeline doğru hareket ettikçe oksidasyon reaksiyonu hızlanır ve böylece akım artar. Oksidasyon reaksiyonu, elektrot yüzeyindeki reaktanı tükettiğinde, akım, çalışma elektroduna doğru taşınma hızı ile sınırlanır. Bu nedenle, bir tepe akımı gözlemlenir ve daha yüksek potansiyellerde voltammetrik akım, potansiyelden bağımsız bir oranda düşer; bu bölge difüzyon kontrollü veya taşıma kontrollü olarak adlandırılmaktadır. Daha fazla indirgeme potansiyeline doğru süpürüldüğünde, ürünün orijinal reaktana yeniden dönüştürülmesi negatif (katodik, indirgeyici) bir akım verir. Reaksiyona giren türün tükenmesi, negatif bir tepe akımına neden olur ve ardından yeniden dönüşüm, difüzyon kontrollü bir hızda ilerler. İleri tepe noktasındaki akımın büyüklüğü, voltammetride yaygın bir teşhis değişkenidir.

Laminer akışın varlığı sırasında biyosensörün okuma yaptığı ve yine tipik bir CV dalga biçimi oluşturduğu Şekil 3’te elde edilen grafikten görülmektedir. Akış olmayan ortama göre laminer akış koşulları altında maksimum akıma daha hızlı ulaştığı görülmektedir. Ayrıca, akım sinyalinin azalma eğilimi gösterdiği bölgelerde ise daha hızlı azalma olduğu şekil 3’te görülebilmektedir. Laminer akış varlığında bu şekilde bir CV grafiğinin elde edilmesinin sebebi ortamda bulunan akışkanın konvektif etkilere de maruz kalmasıdır. Akış olmadığı durumda ortamda bulunan kimyasal türler difüzyon yardımı ile uzun sürelerde sensör yüzeyi ile etkileşime girerken akış bulunan ortamda ise bu etkileşim daha hızlı olmaktadır. Böylelikle sensörden alınan cevabın daha hızlı eldesi sağlanmaktadır.



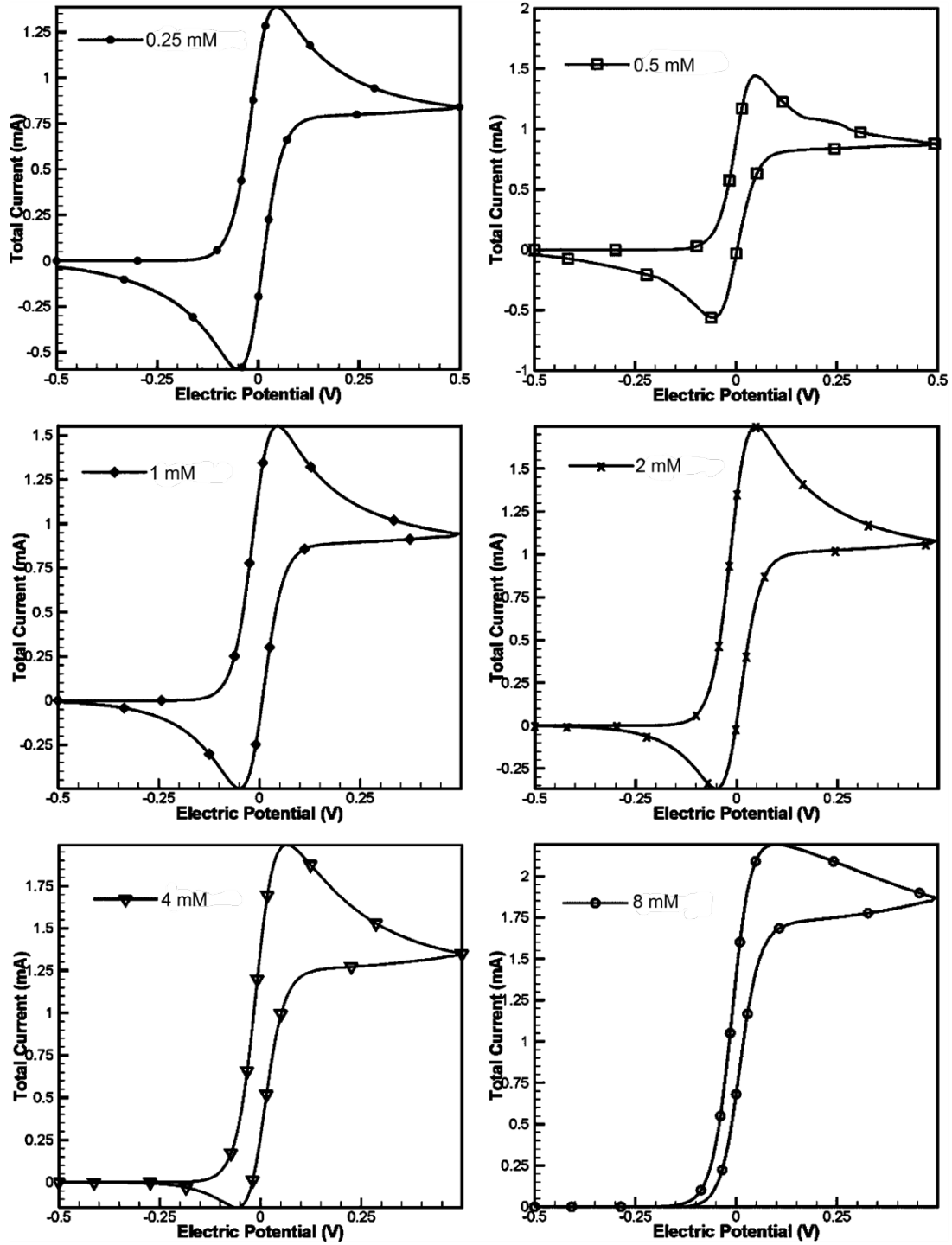
Şekil 2. Laminer akış olmadığı durumda çevrimsel voltametri (CV) grafiği



Şekil 3. Laminer akış koşulları altında çevrimsel voltametri (CV) grafiği

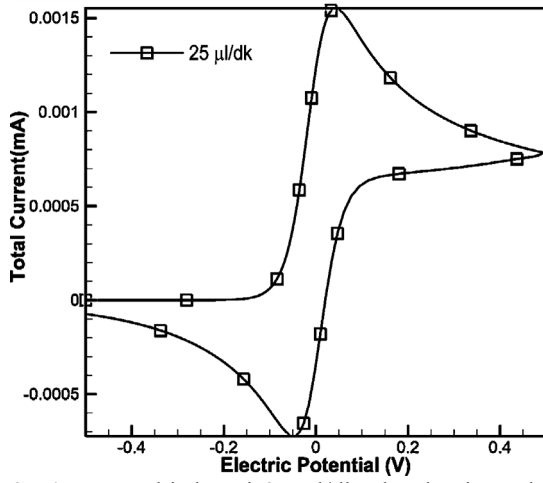
Şekil 4'te mikrokanal içerisinde bulunan çözeltideki glukoz konsantrasyonları artırılarak biyosensörün etkinliği değerlendirilmiştir. Başlangıç glukoz konsantrasyonları sırasıyla 0.25 mM, 0.5 mM, 1 mM, 2 mM, 4 mM ve 8mM olarak belirlenmiş olup glukoz konsantrasyonunun artırılmasıyla elde edilen akımın arttığı gözlemlenmiştir. Glukoz konsantrasyonunun artmasıyla elektrot yüzeyinde oluşan elektrokimyasal tepkime miktarında artış olmuştur ve bu durumda elde edilen akımın artmasını

sağlamıştır. Laminer akışın varlığında glukoz konsantrasyonunun artmasının da pik akım değerine ulaşmayı hızlandırdığı görülmüştür. Hem akışkan üzerinde bulunan konvektif etkiler hem de glukoz konsantrasyonunun artmasının sensörden elde edilen bilgiyi daha da hızlandırdığı görülmektedir. Fakat glukoz konsantrasyonunun 8mM üzerine çıkarılması sensörden elde edilen tipik çevrimsel voltametri grafiğinin bozulmaya başlamasına sebep olmaktadır.

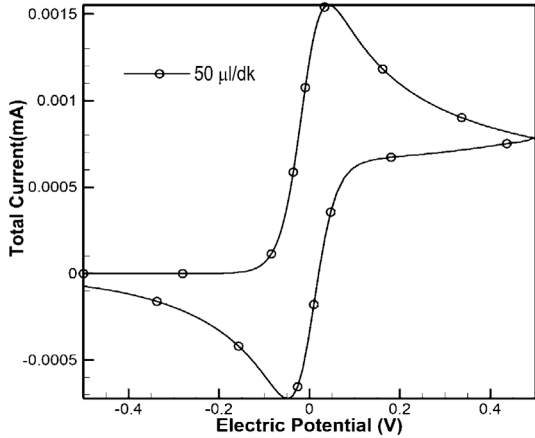


Şekil 4. Farklı glukoz değerlerindeki CV grafikleri

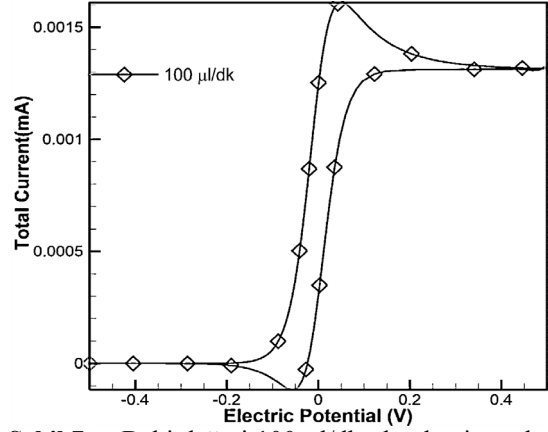
Şekiller 5, 6, 7 ve 8'de görüldüğü gibi laminar akış varlığında debinin sırasıyla 25 $\mu\text{l}/\text{dk}$, 50 $\mu\text{l}/\text{dk}$, 100 $\mu\text{l}/\text{dk}$, 200 $\mu\text{l}/\text{dk}$ olarak artırılmasıyla sensörden elde edilen elektriksel akımda artış gözlemlenmiştir. Akışkanın aktığı geometrideki birim zamanda geçen hacmin artırılması Nerst-Planck denklemindeki konveksiyon terimindeki debi değerinin artmasıyla elektrot ve akışkan arasındaki etkileşimde artış sağlamış ve böylelikle elde edilen elektriksel akımın artmasına neden olmuştur.



Şekil 5. Debi değeri 25 $\mu\text{l}/\text{dk}$ olan laminar akış koşulu altında 1mMol glukoz için CV grafiği

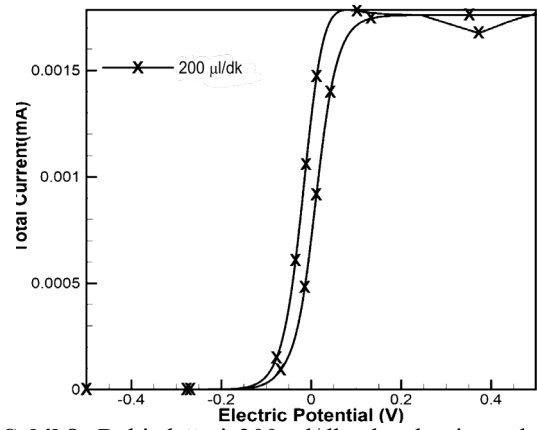


Şekil 6. Debi değeri 50 $\mu\text{l}/\text{dk}$ olan laminar akış koşulu altında 1mMol glukoz için CV grafiği



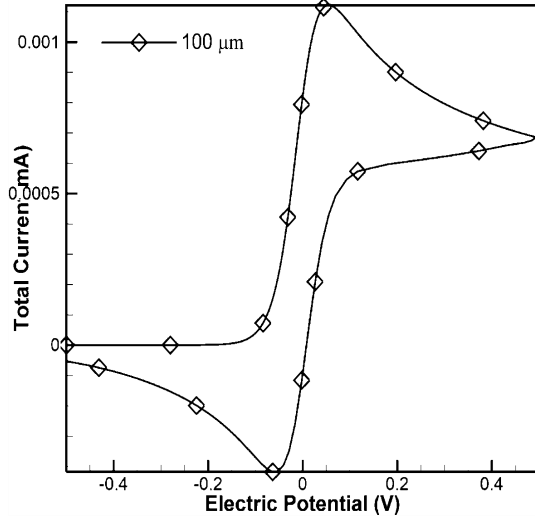
Şekil 7. Debi değeri 100 $\mu\text{l}/\text{dk}$ olan laminar akış koşulu altında 1mMol glukoz için CV grafiği

Çevrimsel voltametri simülasyonunda çalışan elektrot yüzeyine uygulanan potansiyel, zamanın bir fonksiyonu olduğundan doğrusal olarak değişmektedir. Farklı elektrot boyutlarında kaydedilen voltammetriler şekiller 9, 10 ve 11'de verilmiştir. Elektrot boyutu arttıkça, eğrilerin şekli, lineer difüzyonun meydana geldiğini gösteren tepe şeklindeki CV'ye aşamalı olarak hareket eder. Elektrot boyutu büyüdüğünde kimyasal türün etkileşebileceği yüzeyin arttığı ve konveksiyon ile difüzyondan kaynaklı tür bulutlarının üst üste gelerek daha yoğun madde taşımının oluştuğu düşünülerek açıklanabilir.

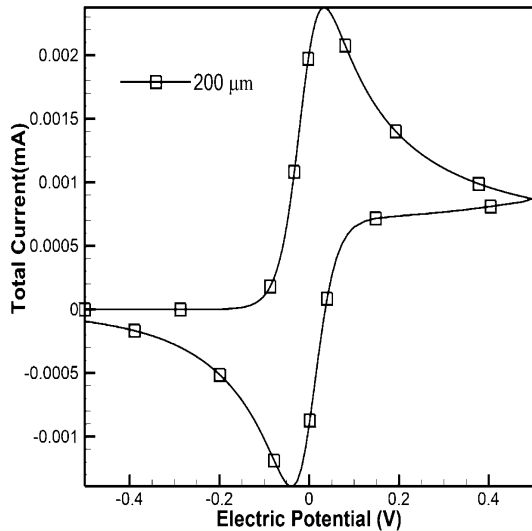


Şekil 8. Debi değeri 200 $\mu\text{l}/\text{dk}$ olan laminar akış koşulu altında 1mMol glukoz için CV grafiği

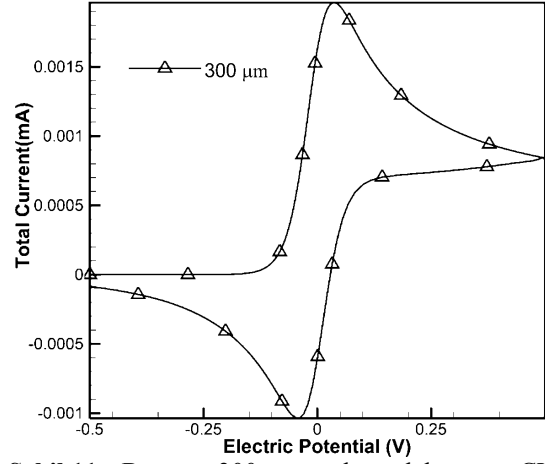
Bu tür bir üst üste bindirme, sonsuz büyük bir düzlemsel elektrodun sınır koşuluna yaklaşan elektrot yüzeyine neredeyse dikey olarak madde taşınımının oluşmasına olanak verir. Madde taşınımının artması doğal olarak sensörden elde edilen akımın artmasına da sebep olmuştur. Ayrıca, pozitif ve negatif tepe noktalarındaki akım değerlerine daha hızlı bir şekilde ulaşılmasına sebep olmuştur.



Şekil 9. Boyutu 100 µm olan elektrotun CV grafiği



Şekil 10. Boyutu 200 µm olan elektrotun CV grafiği



Şekil 11. Boyutu 300 µm olan elektrotun CV grafiği

5. SONUÇLAR

Elektrokimyasal biyosensörler birçok hastalığın teşhis, tedavi ve takibinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada mikrokanala entegre bir elektrokimyasal biyosensörden alınan sonuçların hızlı, doğru ve az maliyetli olarak eldesi amaçlanmıştır. Öncelikle tasarlanan mikrokanal içerisinde akışkan akışı olmadan analiz yapılmış ardından basınç tahrikli laminer akış ile çalışmaya devam edilmiştir. Glukoz konsantrasyonu, elektrot boyutu ve debi değiştirilerek çevrimsel voltammetride kullanılan potansiyel-akım değişimleri simülasyonlar aracılığı ile çizdirilmiştir. Elde edilen simülasyonlar, laminer akış debisinin artmasının biyosensörün etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Ayrıca, glukoz konsantrasyonunun artmasıyla sensörün etkinliğinin arttığı ve fakat belirli bir konsantrasyon değerinden itibaren tipik çevrimsel voltammetri grafiğinin bozulduğu görülmektedir. Elektrot uzunluğunun artması da laminer akış koşulları altında çalışan biyosensörün algılama etkinliğini arttırmıştır.

6. TEŞEKKÜR

Yazarlar çalışmaya verdiği desteklerden dolayı Öğr. Gör. Mehmet Melih TATLISÖZ'e teşekkür ederler.

7. KAYNAKLAR

1. Castillo, J., Gáspár, S., Leth, S., Niculescu, M., Mortari, A., Bontidean, I., Soukharev, V., Dorneanu, S.A., Ryabov, A.D., Csöregi, E., 2004. Biosensors for Life Quality: Design, Development and Applications, Sensors and Actuators B: Chemical, 102, 179-194.
2. Asav, E., Akyilmaz, E., 2009. Preparation and Optimization of a Bionzymic Biosensor Based on Self-Assembled Monolayer Modified Gold Electrode for Alcohol and Glucose Detection, Biosensors & Bioelectronics, 25, 1014-1018.
3. Altug, C., Mengulluoglu, U., Kurt, E., Kaya, S., Dinckaya, E., 2011. A Novel Biosensor Based on Glucose Oxidase for Activity Determination of Alpha-Amylase, Artif. Cells Blood Substit Immobil. Biotechnol., 39, 298-303.
4. De Salvo, D.J., Ly, T.T., Wadwa, R.P., Messer, L., Westfall, E., Gopisetty, D., Hanes, S., von Eyben, R., Maahs, D.M., Buckingham, B.A., 2016. Continuous Glucose Sensor Survival and Accuracy Over 14 Consecutive Days, Diabetes Care, 39, 112-113.
5. Meral, B., Öcal, C., Özbek, F., Öney, R.G., 2006. Kimya Mühendisliğine Giriş, Üçüncü Baskı. Ankara: Ankara Üniversitesi, 30-35.
6. Bagio, L., 2018. Finite Element Modeling of Electrochemical Biosensors, Doctoral Dissertation, California State University, Northridge, 50.
7. Chevion, S., Hofmann, M., Ziegler, R., Chevion, M., Nawroth, P.P., 1997. The Antioxidant Properties of Thiocetic Acid: Characterization by Cyclic Voltammetry, Biochem. Mol. Biol. Int., 41, 317-327.
8. Chevion, S., Roberts, M.A., Chevion, M., 2000. The Use of Cyclic Voltammetry for the Evaluation of Antioxidant Capacity, Free Radical Biol. Med., 28, 860-870.
9. Grieshaber, D., MacKenzie, R., Voros, J., Reimhult, E., 2008. Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures, Sensors, 8, 1400-1458.
10. Adesokan, B.J., Quan, X., Evgrafov, A., Heiskanen, A., Boisen, A., Sorensen, M.P., 2016. Experimentation and Numerical Modeling of Cyclic Voltammetry for Electrochemical Micro-Sized Sensors Under the Influence of Electrolyte Flow, Journal of Electroanalytical Chemistry, 763, 141-148.
11. Orlik, M., 2005. An Improved Algorithm for the Numerical Simulation of Cyclic Voltammetric Curves Affected by the Ohmic Potential Drops and its Application to the Kinetics of Bis (Biphenyl) Chromium (I) Electroreduction, J. Electroanal. Chem., 575, 281-286.
12. Deng, Z., Lin, X., 1999. Digital Simulation of Fast Cyclic Voltammogram by Integration of the Double Layer Charging Current, J. Electroanal. Chem., 464, 215-221.
13. Cho, H., Kim, T., Yoon, D., 2011. A Study on the Computational Simulation of Cyclic Voltammetry using Semi-Infinite Diffusion Model, J. Korean Electrochem. Soc., 14, 138-144.
14. Adesokan, B.J., Quan, X., Evgrafov, A., Heiskanen, A., Boisen, A., Sorensen, M.P., 2015. Hydrodynamics Studies of Cyclic Voltammetry for Electrochemical Micro Biosensors, J. Phys. Conf. Ser., 574, 12008.
15. Bidwell, M.J., Alden, J.A., Compton, R.G., 1996. Hydrodynamic Voltammetry with Channel Microband Electrodes: The Simulation of Voltammetric Waveshapes, J. Electroanal. Chem., 417, 119-128.